

FMOを用いた水溶性ナノキューブの安定性に関する理論的研究

¹京セラ株式会社, ²九大院理学研究院

○増子貴子¹, 吉田紀生², 中田浩弥¹

The study of stability for water-soluble nanocube based on the FMO

○Takako Mashiko¹, Norio Yoshida², Hiroya Nakata¹

¹ KYOCERA Corporation

² Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Hiraoka *et al.* synthesized a water-soluble gear-shaped amphiphile molecule (**1**), six of which self-assemble into a hexameric cubic-shaped structure, nanocube (**1₆**), in aqueous solution (Figure 1)[1]. Previous experimental works reported that these nanocubes have high thermal stability, and the stability changes by a slight difference in substituents[2]. In order to elucidate the mechanism formed to hexameric capsule, we analyzed the stability for **1₆** based on the fragment molecule orbital (FMO) method[3] implemented in GAMESS-US[4]. Solvent effect was considered with PCM, SMD, and 3D-RISM.

【序】 歯車状両親媒性分子からなる水溶性のナノキューブは三重πスタッキングにより一義的に立方体に自己集合することが実験的に示されている[1]。図1に示す通り、この歯車状両親媒性分子はヘキサフェニルベンゼンの1, 3, 5位にピリジニウム、2, 4, 6位にメチル基が導入されている構造から、1位のピリジニウムを一か所だけベンゼン、あるいはピリジンに置換した分子（それぞれ順にBM、PMと示す）、更に1位にピリジンを導入した上で全てのメチル基を三か所とも脱メチル化させた分子（BDとする）では安定性が異なることが実験的に分かっている。[2]（BMとPMに比べてBDの安定性が低い。）しかしながら、このナノキューブは分子量が大きいため、通常の量子化学計算手法では計算コストが高く、最安定構造の決定が難しい。そこで、我々はFragment Molecular Orbital (FMO)法[3]を用いて、構造最適化を行い、構造エネルギー、溶媒和自由エネルギーおよび相互作用エネルギーを量子化学的に算出した。

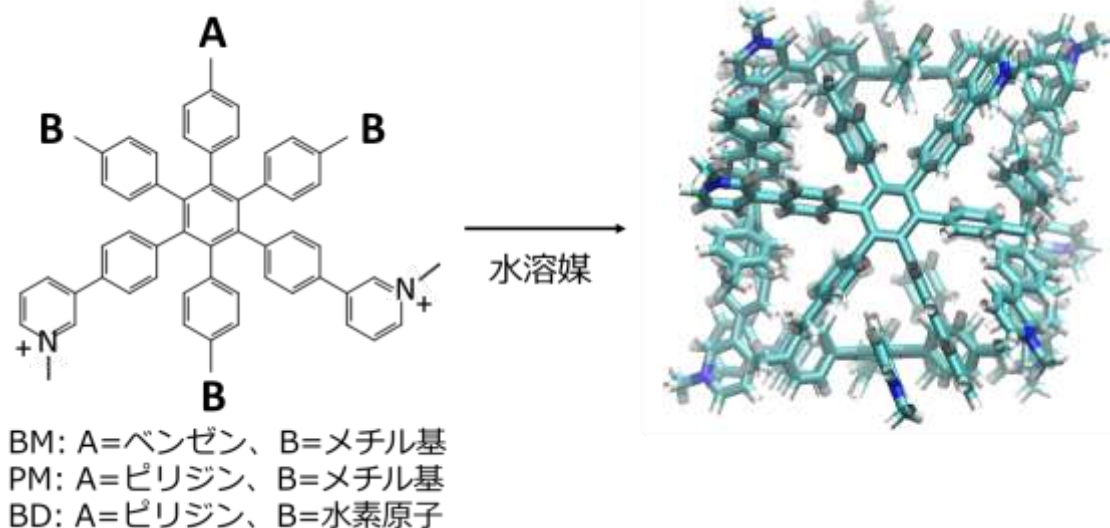


Fig. 1. Hexameric capsule formed six water-soluble gear-shaped amphiphile molecules.

【方法】構造最適化計算には、GAMESS-US[4]に実装されている FMO-DFTB3 を用いた。DFTB 法では電子間相互作用の積分部分をパラメータ化するため、計算コストを抑えることができる。また、FMO 法[3]では対象系をフラグメントにわけ、フラグメント単体およびフラグメントペアの計算のみから、全体のプロパティを算出するため、小さな計算を複数回実行するだけでよく、計算コストを大きく減らすことが可能となる。したがって、FMO-DFTB3 法を用いることで、精度よく大規模系の最適化計算が可能となる。今回の計算では DFTB3 を用い、パラメータには 3ob パラメータセット [5]を用いた。その時、H-X dumping 関数の dumping 指数[6]は 4.0 とした。また、FMO 法では歯車状両親媒性分子一分子を一つのフラグメントとした。溶媒効果には PCM 法を用いた。

以上の最適化計算で得られた構造を用いて、DFT 計算での一点計算を実行した。この時、基底関数には 6-31G(d)を、溶媒効果として PCM 法、SMD 法、3D-RISM 法を用いた。これらの結果から凝集エネルギー、フラグメント間相互作用および溶媒和自由エネルギーを算出した。

【結果・考察】

FMO-DFTB3 法にて構造最適化計算し、凝集エネルギー（(六量体のエネルギー) - (単量体のエネルギー) × 6）を算出した（図 2）。Grimme の dispersion[7]の有無で最適化計算した結果をそれぞれ DFTB と DFTB+D と示し、DFTB+D での最適化構造からエネルギーを算出する際 dispersion が入っていないものには(nodisp)、入っているものには(dis)と示している。dispersion の効果を入れないと構造のエネルギーは不安定化し、いれると PM, BM, BD の順で構造が安定化することが分かった。更に、BM と PM

よりも BD がより不安定化することも分かった。これらの傾向は実験値を定性的に再現している。これらの結果からこの六量体構造の安定化には dispersion の効果が重要であり、それがなければ凝集しにくい可能性があることが分かった。

当日はこれら構造に関する詳細の議論や、他の計算手法・溶媒条件で行った結果の詳細の報告を行う。

【参考文献】

[1] S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13223-13225 (2010). [2] Y.-Y. Zhan, K. Ogata, T. Kojima, T. Koide, K. Ishii, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Uchiyama, and S. Hiraoka*Commun. Chem. **1**, 14 (2018). [3] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, *Chem. Phys. Lett.*, **313** 701-706 (1999). [4] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [5] M. Gaus, A. Goez, and M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 338 (2013). [6] M. Suenaga, *J. Comput. Chem. Jpn.* **7**, 33 (2008). [7] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 2006, **27**, 1787-1799. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. J. Krieg, *Chem. Phys.* 2010, **132**, 154104.

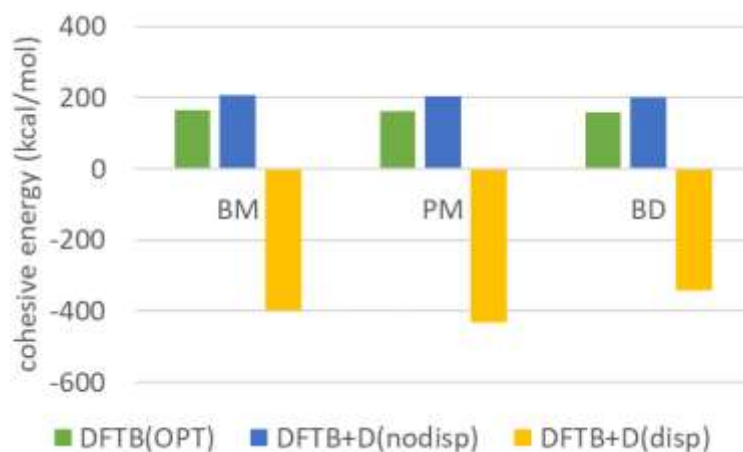


Fig. 2. Cohesive energy (kcal/mol) from monomer to hexamer. DFTB(OPT) energy is the optimized structure by DFTB without dispersion effect. DFTB+D energy is the optimized structure by DFTB with Grimme's dispersion[7]. The "nodisp" and "dis" mean the energy evaluation without the dispersion and with the dispersion for DFTB+D optimized structure.