

歯車状両親媒性分子の自己集合に関する理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合文化**, FOCUS***)

○増子貴子*, 平岡秀一**, 長嶋雲兵***, 立川仁典*

歯車状両親媒性分子(**1**: R=CH₃)が一義的に立方体のナノキューブ(**1₆**)に自己集合する一方で, CH₃基を全てH原子に置換した分子(**2**: R=H)は自己集合しないこと(Fig. 1), また, 分子**1**は25%含水メタノール溶媒では自己集合するが, メタノール純溶媒での分子**1**や**2**は自己集合しないことを平岡らは実験的に見出した[1, 2].

そこで我々は, 水およびメタノールの純溶媒中のナノキューブの安定性を, MD計算によりそれぞれ議論してきた[3, 4]. その結果, 水溶媒中のナノキューブでは, 3-ピリジル基の三重スタッキングと置換基の揺らぎが**1₆**よりも**2₆**の方が大きいこと[3], メタノール溶媒中ではメタノール溶媒分子がナノキューブに溶媒和することでナノキューブ**2₆**が崩壊することを報告した[4]. そこで本研究では, MD計算を用いて, 実験と同一条件である25%含水メタノール溶媒におけるナノキューブ**1₆**の安定性に関する研究を行った.

ナノキューブ**1₆**に対するMD力場にはGeneral AMBER force field (GAFF)を, 電荷はRESP電荷を使用した. 気相中で最適化した**1₆**の周囲にSPC/E水溶媒とff99SBメタノール溶媒からなる25%含水メタノール溶媒を配置し, 溶媒のみ構造最適化を行った. 次に, 周期境界条件下で溶媒密度を実験値に合わせるようNPT計算を行った. その後, 本計算として, 300 Kにて2フェムト秒刻みで1,000,000ステップ(2ナノ秒)のNVT計算をAMBER9で実行した. 以上の本計算を, 全ての溶媒種において初期構造を変えて10本実行した.

25%含水メタノール混合溶媒の成分であるメタノール分子の炭素原子と酸素原子、水分子の酸素原子の分子**1**に対する溶媒の空間分布関数(SDF)から, メタノール分子は分子**1**の疎水面に対してメタノール分子の疎水基が囲い, 分子全体が親水性を得ることで, 水分子に溶解するということが分かった. 水溶媒のみでは実験的に溶解できず測定が困難であったが, このようにメタノール溶媒と混合することにより, 溶解度の問題を克服することが出来たと考えられる. また, **1₆**と**2₆**を各種溶媒中での計算し比較すると, 10本中**1₆**は全溶媒で構造を維持するが, **2₆**では大きく揺らぎ, 水, 混合, メタノール溶媒でそれぞれ1, 7, 10本のトラジェクトリが崩壊に至った.

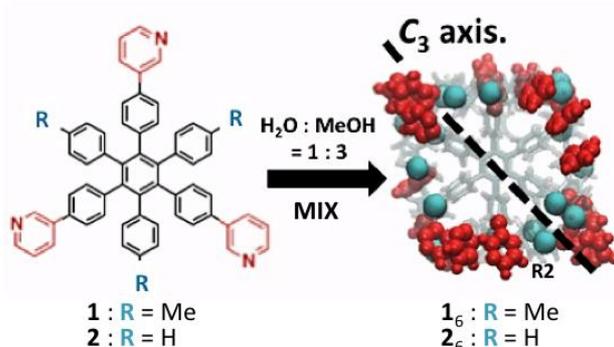


Fig. 1 メチル基をもつ歯車状両親媒性分子(**1**)の25%含水メタノール溶媒中にてC₃対称軸を持つナノキューブ(**1₆**)に自己集合する. ここで, 赤で示したのが3-ピリジル基, シアンで示したのが置換基Rである.

[1] S. Hiraoka, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14368 (2008). [2] S. Hiraoka, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7006 (2009). [3] T. Mashiko, et al., *Chem. Lett.*, 43(3), 366 (2014). [4] T. Mashiko, et al., *Mol. Sim.*, 10, 845 (2015).