

球状錯体超分子  $M_{12}L_{24}$  の自発形成シミュレーション(1 産総研, 2 東北大, 3 東大) ○米谷慎<sup>1</sup>, 山口智彦<sup>1</sup>, 佐藤宗太<sup>2</sup>, 藤田誠<sup>3</sup>

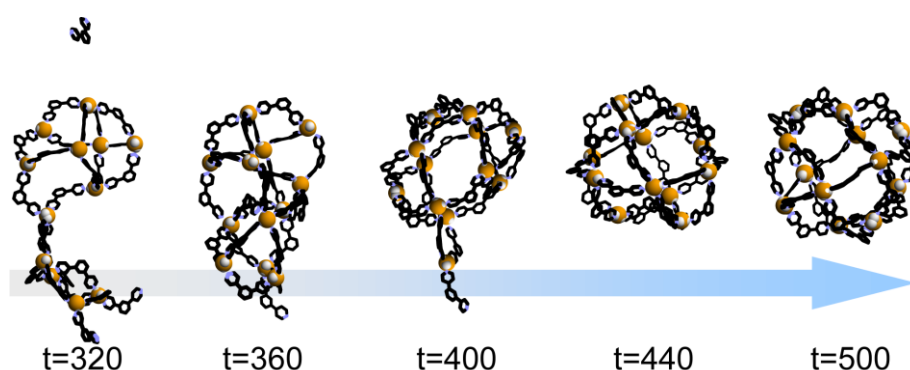
## 【はじめに】

近年、金属イオンと単純なリガンド分子から、100 成分に迫る球状錯体超分子の自発形成が報告され、生体系における高度な自己組織化の理解の足がかりとして期待されている。本研究では、分子シミュレーションを用いて、配位子・金属錯体系における自発形成過程の解明を目指しており、最も単純な球状錯体として知られる、Pd(II) と三座リガンドから極性溶媒中で自己集合形成される  $M_6L_8$  錯体系に適用した結果を報告している<sup>1)</sup>。今回は、より構成要素数の大きな、二座リガンド分子による  $M_{12}L_{24}$  錯体系<sup>2)</sup>に適用した結果を報告する。

## 【結果と考察】

リガンド分子モデルは、AMBER 力場による united-atom モデルを用い、電荷分布は B3LYP/6-31G(d) レベルによる RESP 電荷を用いた。Pd(II) とリガンド分子間の配位結合は Cationic Dummy Atom Method<sup>3)</sup>を用いてモデル化した。この方法では、配位結合を、その立体対称性 (Pd(II) の場合は平面四配位) に対応して配置した dummy atom 上に分配した点電荷によるクーロン相互作用でモデル化する。配位結合による錯体自発形成プロセスを加速するための手法として、Langevin Dynamics (LD) 計算、generalized reaction field、effective ポテンシャルの 3 つを組み合わせた粗視化溶媒モデルを用いた。generalized reaction field における遠距離比誘電率は DMSO を想定して 47.0 とした。effective ポテンシャルとしては、Lennard-Jones (LJ) 型を truncated and shifted して soft repulsive とした、Weeks-Chandler-Andersen (WCA) 型ポテンシャルを用いた。LD 計算は、上記の WCA ポテンシャルで Lennard-Jones ルーチンを書き変えた汎用プログラム GROMACS-4.0.7 を用いて行った。

上記のモデルを用い、Pd(II) を 48 分子、二座リガンド分子を 96 分子 ( $M_{12}L_{24}$  4 超分子分) ランダムに配置した構造を初期構造として LD 計算を設定温度 343K (70°C) で行ったところ、下図の様に球状錯体  $M_{12}L_{24}$  の自発形成が確認できた。形成過程を Pd(II) の配位数の変化から解析すると、実験的に示唆されている<sup>4)</sup>、自己集合、構造進化(下図)、構造捕捉の、3つのステージから成ることが示された。



## 【参考文献】

- (1) M. Yoneya, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14401 (2012).
- (2) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5739 (2004).
- (3) Y. Pang, *J. of Mol. Modeling*, 3, 196 (1999).
- (4) S. Sato, Y. Ishido, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6064 (2009).