

4P091

水溶液中におけるグリシンの中性-両性イオンの変換に伴う自由エネルギー変化

(広島大院理, QuLiS) ○宮本秀範, 相田美砂子

【序】グリシン(glycine)は水溶液中において中性型(neutral form : NF)ではなく、両性イオン型(zwitterionic form : ZF)であることが知られている。すなわち、グリシンの水への溶解は水素原子移動を伴う。

本研究では、水溶液中において中性型のグリシンが両性イオンに変化する際の安定性を議論するとともに、水素原子移動の経路を求めることを目的とする。

【手法】水素原子が直接移動する場合と水一分子を介して移動する場合の二つの経路を想定して計算を行った。水和の効果を考えるため、水分子をあらわに取り扱った。その際、非経験的分子軌道法を用いて系全体を計算することは困難であるため、QM/MM法を使用した。グリシン分子はQM、水分子はMMでそれぞれ取り扱った。(QM : quantum mechanics、MM : molecular mechanics)

$$E_{total} = E_{qm}^{①} + E_{qm/mm}^{②} + E_{mm/mm}^{③}$$

溶質分子のエネルギー (ab initio MO 法計算)

溶質-溶媒分子間の相互作用エネルギー

溶媒-溶媒分子間の相互作用エネルギー

溶媒には多数のコンフィグレーションが存在するため、自由エネルギーを求める必要がある。自由エネルギー摂動法を用いることで二つの構造間における自由エネルギーの差 (A_{ij}) を算出する。ここで、下式の $\langle \rangle$ は多数の溶媒構造での統計平均を意味する。

$$\Delta A_{ij} = A_j - A_i = -kT \ln \left\{ \frac{Q_j}{Q_i} \right\} = -kT \ln \left\{ \left\langle \exp \frac{-(E_j - E_i)}{kT} \right\rangle_i \right\}$$

A : ヘルムホルツの自由エネルギー

E_i : 系のエネルギー (溶媒 i + 溶質 i)

E_j : 系のエネルギー (溶媒 i はそのまま溶質を j に置き換える)

【操作】気相中でNFとZFの安定構造、および両構造をつなぐ水素原子移動のTSを求め、IRCを計算した。グリシン分子の周りに101個の水分子を配置し、MM計算でモンテカルロを行い2000万の溶媒和構造を発生させた。その溶媒和構造から2000構造をランダムで選び出し、QM/MM法を用いてエネルギー計算を行った。自由エネルギー摂動法を気相中で求めたIRCに沿って実行することで、水素原子移動に伴う自由エネルギー変化を求めた。(Fig. 2)

グリシンの周りに6個の水分子を配置したクラスターにおいて非経験分子軌道法を用いて水素原子移動のTSを求め、IRCを計算した。得られたIRCの各点において、クラスターの水分子を取り除き、上記と同様にTIP3P型の水分子を配置して自由エネルギー摂動法を実行した。(Fig. 3)

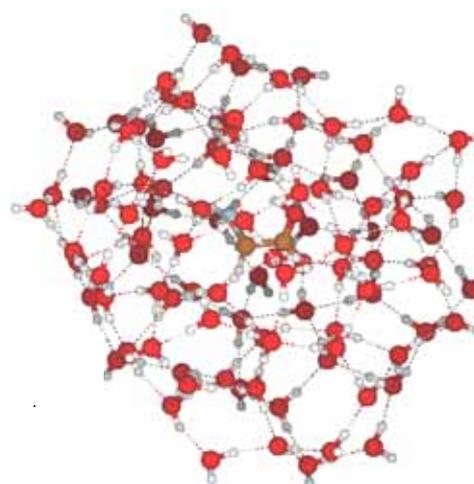


Fig.1 glycine(QM) + 101H₂O(MM)

QM/MM 法において、QM 部分は HF/6-31G*および MP2/6-31G*レベル、MM 部分は TIP3P モデルで取り扱った。計算プログラムは、HONDO、GAMESS、GAUSSIAN03 を使用した。

【結果・考察】 Fig. 2、Fig. 3 において赤のグラフは気相中のグリシン単体のエネルギー、青のグラフはグリシンに対する水和の自由エネルギー、黒のグラフは系全体の自由エネルギーを指す。

(水和の自由エネルギー = 系の自由エネルギー - グリシンのエネルギー)

自由エネルギーのグラフを、NF 領域、TS(水素移動)領域、ZF 領域の三領域に分割した。Fig. 2、Fig. 3 を比較する。NF 領域、TS 領域の自由エネルギー変化は同様の傾向を示したが ZF 領域における変化は異なり、Fig. 3 は Fig. 2 に比べ、比較的大きな安定化を得た。これは、Fig. 2 が気相中の IRC に由来するのに対し、Fig.3 はクラスター中の IRC に由来するため水和を受けやすい構造であるためである。このことより、グリシンの両性イオンの安定性は水素原子が移動した後の ZF の構造安定化によるものであることがわかる。

Fig. 2 の構造を用いて、エネルギー計算を MP2/6-31G*レベルで計算した結果を Fig. 4 に示す。電子相関を含めると、水和の効果によってグリシンの水素移動は容易に進行することが見出された。

