

1P119

TMAO と水分子との相互作用に関する理論化学的研究

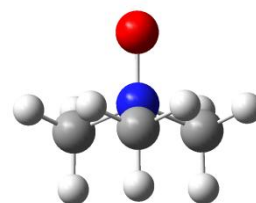
(広大院理, 広大 QuLiS) 渡部 雄大, 土居 英男, 相田 美砂子

A theoretical study on the interaction between TMAO and water molecules

(Graduate School of Science, Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima Univ.)

【序】

海洋生物は、浸透圧を調節するために細胞内液の中に浸透圧調整物質（オスモライト）を保持している。オスモライトがどのような機構でその役割を果たしているのかについてはまだ不明な点が多い。本研究は、オスモライトとしてよく知られている TMAO (trimethylamine oxide) と水分子との相互作用や水和構造の特徴を明らかにすることを目的としている。



【計算手法】

[1] Monte Carlo 法 (NVT アンサンブル) による, 溶媒 (水) 分子のサンプリング

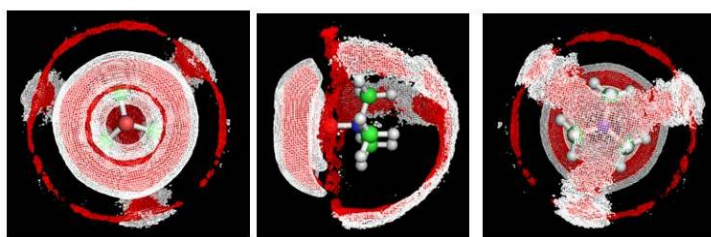
1. 溶質(TMAO を 1 個)と水分子 500 個を半径 15.323Å の球の cavity の中に置く (密度 1 g / cm³).
2. 溶媒 (水分子) のパラメータは TIP3P を使用し, 溶質の電荷は, MP2/6-31G*によって得た NPA 電荷を用いる。
3. 温度 300K において, 20 万ステップの平衡化計算の後に, 4000 万ステップを用いて解析する。
4. その結果の水分子の分布を可視化する。

[2] ab initio MO 法

1. MC 法によって得た TMAO の周りの水分子の分布を参考に, TMAO と水分子 n 個との複合体 ($n=3\sim 12$) の初期構造を構築し, 構造最適化し, 基準振動解析を行う。使用した計算レベルは MP2/6-31G*, MP2/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVTZ である。
2. TMAO と水分子の複合体における, BSSE を考慮に入れた, 相互作用エネルギーおよびクラスター相互作用エネルギーを求める。また, 相互作用の多体項を計算する。

【結果と考察】

[1] TMAO のまわりの水分子の分布 : MC 法によるサンプリングの解析結果



赤 : 酸素原子が存在する確率が高い領域 (密度 0.09atoms/Å³ 以上)

白 : 水素原子が存在する確率が高い領域 (密度 0.12atoms/Å³ 以上)

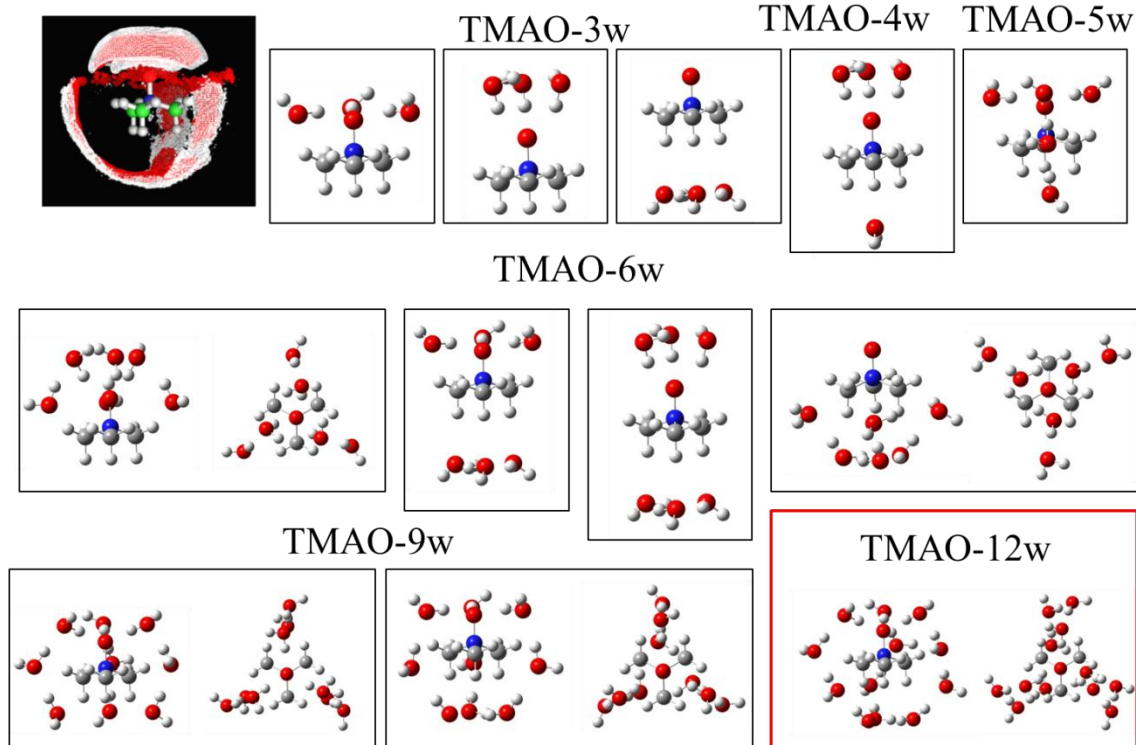
TMAO 分子の周りの第一直接水和圏には酸素原子近辺に 3.2 個, メ

チル基近辺に 8.6 個, 合計約 12 個の水分子が存在することが分かった。

[2] *ab initio* MO 計算 : MC 計算結果から得られた, TMAO の周りの水分子の存在確率が高い領域と合致するような, 水和クラスターモデルを構築した。構造最適化後, 基準振動解析を行い, 安定構造であることを確認した。

TMAO水和クラスターモデル

(MCの結果の水分子の分布)



これまで, TMAO の周りの水和構造として, オキシド部分に 2 個または 3 個の水分子が配位したモデルが提案されていた。今回の計算の結果, メチル基側の水も無視できないほどの安定性があることが明らかとなった。この結果は, TMAO 分子のまわりには強く結合している水分子と, 運動が阻害された水分子がある, という実験結果を裏付けるものである。

TMAO-12w の系の水和クラスターは, オキシド側からメチル基側にかけて, 4 層 (1 層に 3 つずつ) のサブクラスターから構成されているとみなすことができる。TMAO と, 1 層目のサブクラスターとの 2 体相互作用エネルギーは -31.8 kcal/mol と非常に強い。TMAO と 2 層目のサブクラスターとの 2 体相互作用エネルギーは, -9.5 kcal/mol である。一方, TMAO, 1 層目のサブクラスター, および, 2 層目のサブクラスターの 3 体相互作用エネルギーは, -10.4 kcal/mol である。すなわち, 水-TMAO-水の多体による安定化がある。

【まとめ】

MC 法により, 希薄水溶液中における TMAO の周囲の水分子の数密度分布を求めた。水分子の数密度は, TMAO の周りでは, バルクの水と比べると非常に高いことがわかった。

ab initio MO 法計算により, MC 計算の結果の水分子の分布と合致するような TMAO と水の複合体構造が見出された。TMAO のオキシドと水分子の間に生じる相互作用は水分子同士の間で生じる相互作用よりも大きい。TMAO と水分子の複合体においては二体項が支配的であるが, TMAO を介した多体項も無視できないほどの大きさがあることがわかった。