

## TMAO (Trimethylamine N-oxide) の水和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, 赤瀬 大, 相田 美砂子

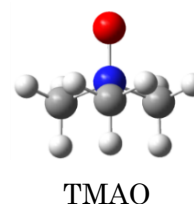
## A theoretical study on the hydration interaction of Trimethylamine N-oxide

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

Yudai Watanabe, Dai Akase, Misako Aida

## 【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メカニズム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。本研究では、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する。TMAO が水和することによって電子状態がどのように変化しているかを明らかにする。



## 【計算手法】

1. TMAO の水和クラスターモデルとして、 $C_3$  の対称性を入れた、TMAO と水 12 分子との複合体<sup>[1]</sup> (Fig1) を構造最適化し、基準振動解析を行う。使用した計算手法と基底関数は MP2/aug-cc-pVDZ である。
2. TMAO と水 12 分子との複合体から取り出した TMAO のみの dipole moment (1)、水クラスターのみの dipole moment (2) を計算する。TMAO のみの dipole moment と水クラスターのみの dipole moment の和の dipole moment (3) と複合体の dipole moment (4) との差をとり、induced dipole moment (5) を定義する。また、TMAO、水のトリマーの単体と複合体の静電ポテンシャルマップを描く。
3. Locally projected MO Perturbation Theory (LPMO PT)<sup>[2],[3]</sup> を用いて、TMAO-水分子、水分子-水分子間の charge-transfer energy と dispersion energy を計算する。



Fig1

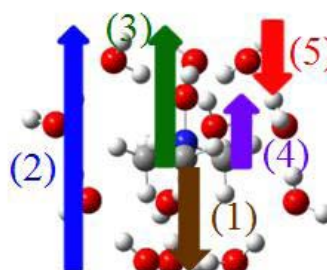


Fig2

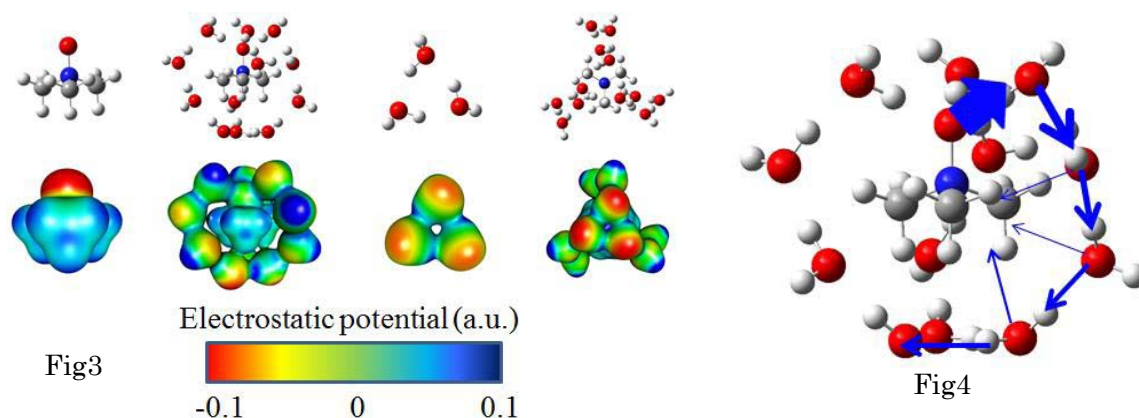
## 【結果と考察】

実際の計算値を基にそれぞれの dipole moment をベクトルで Fig2 に示す。TMAO と水クラスターの複合体の dipole moment が、TMAO のみの dipole moment と水クラスターのみの dipole moment

の和が等しくならないことが分かった。TMAO と水クラスターの複合体と TMAO、水トリマーのそれぞれの静電ポテンシャルマップを Fig3 に示す。TMAO の酸素原子の電子密度が減少し、メチル基の下の水トリマーの電子密度が水トリマー単体より増加していることが分かる。すなわち、TMAO が水和することで生じる相互作用によって TMAO も水クラスターもお互いに影響を及ぼしあい、電子状態が変化していることが分かる。

LPMO PT を用いて計算した charge-transfer energy の値を基に charge transfer の大きさと向きを Fig4 に示す。charge transfer energy の中でも TMAO の酸素原子と水分子の水素結合間の charge transfer energy は-14.76 kJ/mol と大きい。また、メチル基の下の水トリマーと TMAO 間の charge transfer energy は-2.35kJ/mol であり、メチル基の下の水トリマーから TMAO のメチル基へ charge transfer することがわかった。すなわち、TMAO の酸素原子と水分子間の水素結合と水クラスターの水分子間の水素結合を介して、メチル基の下の水トリマーへ charge-transfer し、TMAO のメチル基に戻ってくる。TMAO と水クラスターの複合体では、TMAO の酸素原子から水クラスターを介して TMAO のメチル基へと charge transfer が循環する描像が得られた。

TMAO の酸素原子から水分子への charge transfer によって TMAO の酸素原子から水分子の方向へ電子分布が広がる。このことが induced dipole moment の原因だと考えられる。



## 【まとめ】

TMAO と水分子との間には特異な相互作用が生じる。TMAO の酸素原子は水分子と強く水素結合すると同時に、水素結合している水分子へ電子分布を広げる。TMAO の酸素原子と水素結合している水分子はバルクの水とは異なった電子状態になることで、TMAO や別の水分子の電子状態に影響を及ぼす。

TMAO が水分子の電子状態を変化させることが、TMAO のオスモライトとしての特異な性質に関与していると考えられる。

## 参考文献

- [1] Doi H, Watanabe Y, Aida M. *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 865–867.
- [2] Iwata, S. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 8697–8704.
- [3] Iwata, S.; Bandyopadhyay, P.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 6641–6651.
- [4] J Hunger, K-J Tielrooij, R Buchner, M Bonn, H J. Bakker, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 4783–4795.