

カルシウムイオンとマグネシウムイオンの水和構造と水和エネルギー

(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○菅原 貴弘, 相田 美砂子

Hydration energy and structures of calcium ion and magnesium ion

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

○Takahiro Sugahara, Misako Aida

【序】

金属イオンの水和は生体内などで重要な役割を果たしている。金属イオンの水和を研究することはそれらが生体内でどのような配位構造または働きをしているかの解明につながる。本研究では、カルシウムイオンとマグネシウムイオンに注目し、理論計算を用いてそれらの水和構造や水和エネルギーを求める。得られた結果からそれらの金属イオンが水和においてどのような違いがあるのかを明らかにする。

【計算手法】

・ QM/MM-opt, QM/MM-MD 法

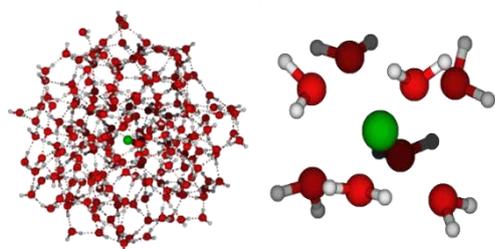
1. カルシウムイオン、マグネシウムイオンの Lennard-Jones parameter の決定
2. QM/MM-optは決定したパラメーターを用いてそれぞれの金属イオンの周りに216個の水分子を置き simulated annealing を数回行い、その構造全体で構造最適化を行う。これによってある一つの安定構造を得る。
3. 得られた構造を初期構造として 298 K において NVT アンサンブルで 10000 ステップの QM/MM-MD を行い、得られた構造の動径分布を求める。

・ *ab initio* MO 法

1. カルシウムイオンとマグネシウムイオンと水分子 1~8 個の複合体の初期構造を作り、それらの構造最適化と基準振動解析を行う。
2. それぞれの金属イオンと水分子間の二体項エネルギーを counterpoise 法により BSSE を補正して計算する。

【結果と考察】

・ QM/MM-opt, QM/MM-MD 法

Fig.1 $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{216}$ Fig.2 $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_8$

金属イオンの水溶液中における水和について QM/MM 法によって明らかにする。以下にはカルシウムイオンの計算結果について示す。Fig.1 は QM/MM-opt によって得られたカルシウムイオンと 216 個の水分子のある一つの安定構造である。Fig.2 は Fig.1 の構造のカルシウムイオンに最近接している水分子 8 個を抜き出した部分の構造である。カルシウムイオンから 2.39~2.42 Å に水分子があることがわかった。また QM/MM-MD によって得られた動径分布から、約 2.4 Å に最近接している水分子 8 個があることがわかった。

- ・ *ab initio* MO 計算 カルシウムイオンとマグネシウムイオンのクラスター水和構造を示す。

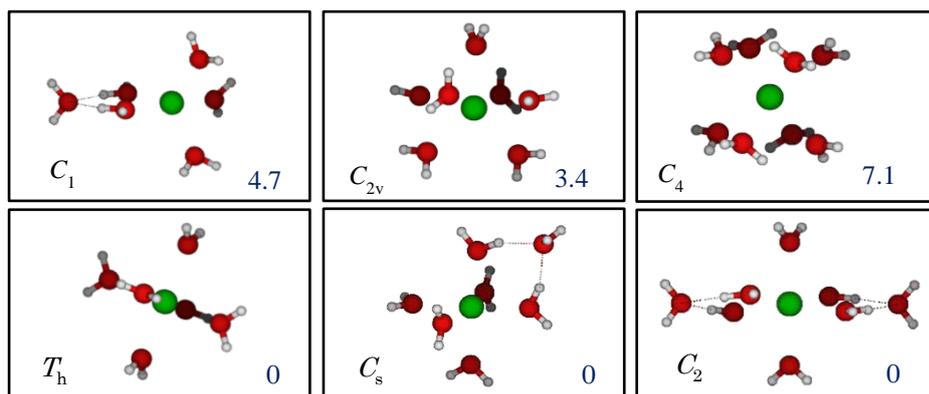


Fig.3 $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6\sim 8$)

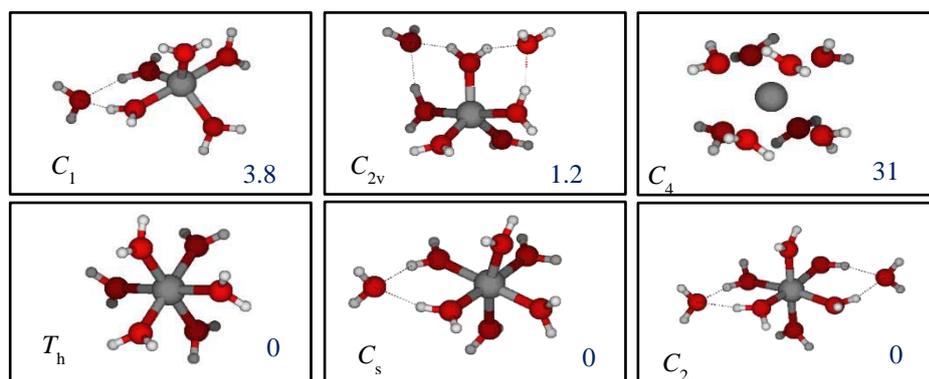


Fig.4 $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6\sim 8$)

接 8 個配位した構造では約-50 kcal/mol であった。マグネシウムイオンでは水分子が最大 8 個まで配位できるが、水分子間の相互作用によりその構造が保たれていると考えられる。水分子 7 個の場合ではその水分子すべてが直接マグネシウムイオンに配位することができないということがわかった。クラスター構造ではマグネシウムイオンもカルシウムイオンと同様、水分子が 6 個配位した時が最も安定であるということがわかった。また二体項エネルギーについては、水分子が直接 1~6 個配位した構造では約-83kcal/mol であり、水分子が直接 8 個配位した構造では約-70 kcal/mol であった。

【まとめ】

QM/MM-opt 法により、それぞれの金属イオンのある一つの安定構造を得た。また、QM/MM-MD 法によって得られた 10000 構造の動径分布を求めた。カルシウムイオンは水溶液中において 8 個の水分子が最近接していることがわかった。

ab initio MO 法により、それぞれの金属イオンのクラスターでの水和構造を得た。二つの金属イオンはともに最大 8 個の水分子が配位できるが、最も安定なものは 6 個の水分子が金属イオンに直接配位した構造であることがわかった。また、どちらの金属イオンも水分子が直接 1~6 個配位した構造ではとても強い二体項エネルギーによって水和している。カルシウムイオンについては水溶液中の水和構造とクラスター水和構造は異なっているということがわかった。クラスター水和構造において、カルシウムイオンとマグネシウムイオンでは同じ二価の金属イオンであるが、二体項エネルギーと金属イオンと酸素原子との距離に大きな違いがある。

枠内にはそれぞれの構造の対称性と相対エネルギー (kcal/mol) を示している。構造最適化の結果、カルシウムイオンでは水分子が最大 8 個まで配位できることがわかった。またクラスター構造では水分子が 6 個配位した時が最も安定であることがわかった。二体項エネルギーについては水分子が直接 1~6 個配位した構造では約-55 kcal/mol であり、水分子が直