

## 二価金属ハロゲン化物の水和構造に関する理論化学的研究

(広大院理, 広大 QuLiS) ○菅原 貴弘, 相田 美砂子

## Theoretical study on hydration structures of divalent metal halide

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

○Takahiro Sugahara, Misako Aida

## 【序】

金属イオンはタンパク質の機能発現など様々な面において非常に重要な役割を果たしている。金属イオンの水和について研究することは、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繋がる。本研究では二価金属イオンのハロゲン化物である塩化カルシウムに注目する。QM/MM-MD を用いて塩化カルシウムの水溶液中における平均構造と水分子の平均的分布を求め、QM/MM-optimization を行い、ある一つの安定構造を求める。また、ab initio MO 法計算を用いて、QM/MM-optimization によって得られたある一つの安定構造の MM 水分子を QM 水分子に置き換え、静電ポテンシャルマップを描く。Ca-Cl 間の距離、Cl-Ca-Cl の角度、カルシウムイオンと塩化物イオンが共有している水分子の数、水和している水分子表面の電荷分布に注目し、塩化物イオンが水和構造や水和している水分子に与える影響を明らかにする。

## 【計算手法】

## 1. QM/MM 計算

CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> において、QM 部分を CaCl<sub>2</sub>、MM 部分を(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> とし、NVT アンサンブルで 40000step (time step=0.2fs) の QM/MM-MD を行った。得られた構造からカルシウムイオンと塩化物イオンの周りの水分子の動径分布を求め、水溶液中における塩化カルシウムの平均的構造を求めた。また、QM/MM-optimization においては、simulated annealing を 3 回行った後、系全体を構造最適化するという手順を 3 回繰り返し、ある一つの安定構造を求めた。また、Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> において、QM 部分を Ca、MM 部分を(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> とし、上記と同様の操作を行った。Figure 1 は QM/MM-optimization によって得られた CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> のある一つの安定構造である。計算レベルは、QM 部分は HF/6-31G\*、MM 部分は TIP3P を使用した。プログラムは HONDO である。

## 2. ab initio MO 法計算

CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>、Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> において、QM/MM-optimization によって得られたある一つの安定構造の 200 個の MM 水分子の内、Figure 2 に示している A~F 層の領域の MM 水分子を QM 水分子に置き換え QM/MM(pc)計算を行った。CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> と Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> の A~F 層における QM 部分の静電ポテンシャルマップを描いた。計算レベルは HF/6-31G\*を使用し、プログラムは Gaussian09 である。

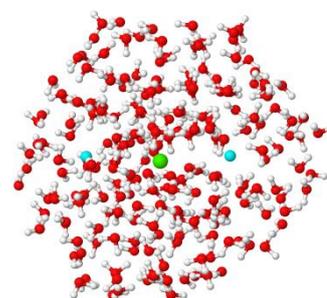
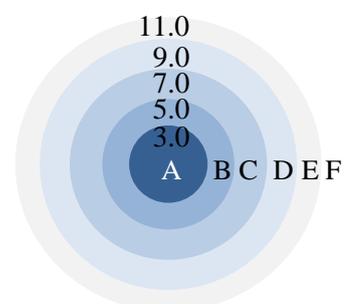
Figure 1. QM/MM optimized structure of CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>

Figure 2. The definition of hydration layers

## 【結果と考察】

QM/MM-MD から得た 40000 構造からカルシウムイオンと塩化物イオンの周りの水分子の動径分布とそれを積算して水分子の数を求めた。カルシウムイオンの周りには約 2.4Å に 8 個の水分子が配位していることが分かった。塩化物イオンについては、塩化物イオンから約 3.2Å の距離に 6~7 個の水分子が配位していることが分かった。また、カルシウムイオンと塩化物イオンの平均距離は 5.02 Å, 5.36 Å であった。これらの結果は、LAXS(Large Angle X-ray Scattering)から得られた値<sup>[1]</sup>と一致していた。Figure 3 はカルシウムイオンとそれぞれの塩化物イオンが共有している水分子の数と Cl-Ca-Cl の角度をプロットしたグラフである。Cl-Ca-Cl の角度は約 120°~180°の間で変化しており、それぞれの塩化物イオンはカルシウムイオンと 1~2 個の水分子を共有している。また、塩化物イオンとカルシウムイオンに共有されている水分子は頻りに交換されるのではなく、平均 1ps 程度留まっている。QM/MM-optimization によって得られた  $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{200}$  のある一つの安定構造では Cl-Ca-Cl の角度は約 180°であり、カルシウムイオンはそれぞれの塩化物イオンと水分子を一つずつ共有していた。Figure 4 の I は  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{200}$ 、II は  $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{200}$  における A~C 層の QM 水分子の静電ポテンシャルマップである。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{200}$  においては、A, B 層の QM 部分の水分子が通常の水分子とは大きく異なっていることがわかる。一方、 $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{200}$  においては、A 層の水分子はわずかに通常の水分子とは異なるが、B, C 層では通常の水分子と同じような電荷分布を持つ水分子が多い。

## 【まとめ】

QM/MM-MD から得られた結果は実験値と一致しており、Cl-Ca-Cl の角度は 120°~180°の間で変化している。水溶液中における塩化カルシウムは、カルシウムイオンと塩化物イオンが遠く離れているのではなく、1~2 個の水分子を共有して、約 5 Å 程度離れて存在している。 $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{200}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{200}$  の静電ポテンシャルマップから、塩化物イオンが存在することにより、カルシウムイオンから B 層までの水分子の電子構造が大きく異なることがわかった。

## 【参考文献】

[1] Jalilehvand, F.; Spangberg, D.; Lindqvist-Reis, P.; Hermansson, K.; Persson, I.; Sandstrom, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 431-441 (2001).

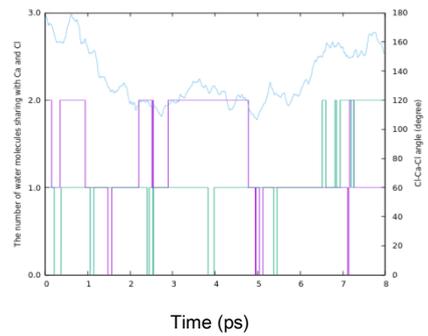


Figure 3. (left axis) The number of water molecules shared with Ca and Cl; (right axis) Cl-Ca-Cl angle (degree)

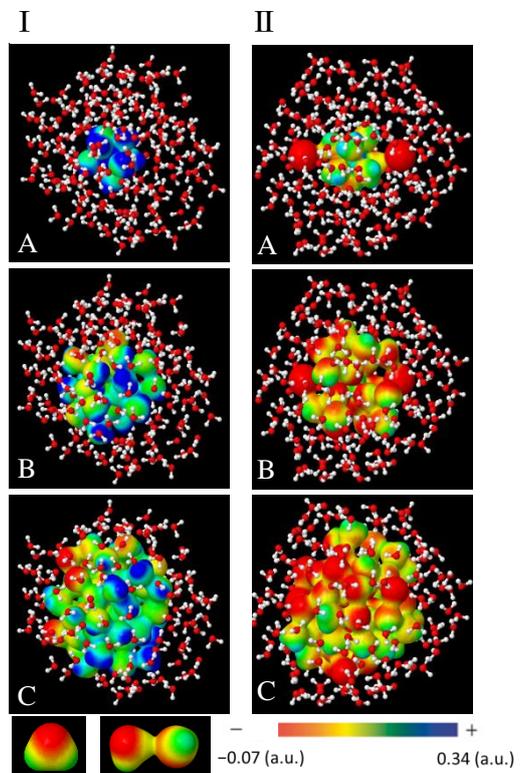


Figure 4. The electro static potential map of QM water molecules in A~C layers

I:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{200}$  II:  $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{200}$