

コンピュータで化学する ―水と溶媒効果―

○相田 美砂子

広島大学大学院理学研究科化学専攻(〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1)

広島大学量子生命科学プロジェクト研究センター (〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1)

【緒言】

量子化学の手法および計算機能力の向上は目覚ましい。中程度の大きさの分子ならば、孤立状態の分子の安定構造やそのエネルギー、また振動モードや振動エネルギー、NMR 遮蔽定数、等々を正確に得ることが、高いレベルの理論計算の実行により、ルーチンの可能となっている。しかし、溶液中あるいは凝集相における分子の場合、孤立状態のように「予測に用いる」ことができるようなレベルの計算をルーチン的に実行可能、とは、まだなっていない。

とくに溶媒が水分子の場合には、困難が大きい。水分子は水素結合のネットワークを水分子間、及び、水分子と他の分子間に形成する。液体の「水」は、孤立状態の「水分子」が単に「多数存在」するだけ、ではない。水分子間に水素結合のネットワークを形成することにより、「水分子」は変わる。さらには、そのネットワークの違いにより、その「変わり方」が変わる。水による「溶媒和」を受けている分子も、孤立状態とは変わる。このように互いに単独の状態とは変わる、という性質が、「水」を、単に「溶媒」という言葉では片づけられない、特別なものとしている。

ここでは、水素結合のネットワークに焦点をあて、それが「水」及び生体でさまざまな働きをする分子にどのような影響を与えるのか、に注目する。コンピュータを利用した理論計算だからこそ、の解析によって、水分子がもつ特異性を明らかにする。

【方法】

水クラスター、及び、いくつかの生理活性分子をとりあげ、孤立状態における分子の構造、および、水の中における分子の構造、さらに、分子のまわりの水和構造を得るための理論化学計算を実行する。計算には、主として非経験的分子軌道法を用い、必要に応じ、QM/MM法を用いる。また、さまざまな環境における構造の時間変化や平均構造、自由エネルギー変化等を求めるために、非経験的分子軌道法、分子力場法、QM/MM法と分子動力学法やモンテカルロ法を組み合わせた計算手法を用いる。

【結果】

水クラスターを構成する水分子の、それが存在するネットワークの違いによる、性質の違いについて、次のようにして明らかにした。①まず、いくつかの大きさの水クラスターについて、MCシミュレーションを実行する。②発生した構造のそれぞれに対して、水素結合パターンや水素結合のネットワークを計算する。③それぞれの水分子の双極子モーメントを計算する。これらの解析の結果、クラスターを構成している水分子は、それが関与している水素結合のネットワークの違いにより、双極子モーメントが異なることを見出した。異なるネットワークごとの平均値は、水素結合の本数が多くなるにつれ、バルクの水の平均的な双極子モーメントの値に近づく。

生理活性分子には非常に多種類のものが存在する。構造に関する分類として、[1]環境の変化により、構造があまり変化しないと予想されるものと、[2]環境により、構造が大きく変化することが予想されるものに分けることができる。[1]の代表例として、浸透圧調整物質としてよく知られている、トリメチルアミンオキシド (TMAO) がある。TMAO は水溶液中において構造は変わらないが、双極子モーメントが大きくなる、とされている。なぜ、そうなるのかを明らかにした。

(1) M. Aida and D. Akase, "Hydrogen-bond pattern to characterize water network," *Pure and Applied Chemistry*, **91**, 301-316 (2019). (2) T. Miyake and M. Aida, "Enumeration of topology-distinct structures of hydrogen bonded water clusters," *Chemical Physics Letters*, **363**, 106-110 (2002). (3) Y. Sasaki, Y. Horikawa, T. Tokushima, K. Okada, M. Oura and M. Aida, "Hydration structure of trimethylamine *N*-oxide in aqueous solutions revealed by soft X-ray emission spectroscopy and chemometric analysis," *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 27648, (2016). (4) H. Doi, Y. Watanabe and M. Aida, "Influence of Trimethylamine *N*-Oxide (TMAO) on the Three-dimensional Distribution and Alignment of Solvent Molecules in Aqueous Solution," *Chemistry Letters*, **43**, 865 (2014).