

氏名(本籍)	まさむらまさお 正村真佐雄(岡山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第1611号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Ab Initio Molecular Orbital Study of the Geometries of Biologically Important Ions in Water Clusters (生物学的に重要なイオンの水和クラスターの構造に関する ab initio 分子軌道法による研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 菊池修
副査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本健一
副査	筑波大学教授 理学博士 新井達郎

論文の内容の要旨

アミノ酸やペプチドなどの生物学的に重要な化合物は、生体内でイオン型で存在する。そのため、水溶液中におけるそれらのイオンの構造を決定することは、生体内での化学現象を研究する上で重要である。しかしながら、水溶液中におけるイオンの幾何構造を精度良く予測することは困難である。本論文は、アミノ酸双性イオンの部分構造であるカルボキシレート陰イオンおよびアンモニウム陽イオンを含む9種のモデルイオンについて、その水クラスターの構造を高レベルの分子軌道計算により求め、それらイオンの水溶液中における幾何構造を予測した。また、水溶液中における構造と気相中における構造との違いを共鳴理論に基づいて解析した。

第1章では、 RCOO^- イオン及び CH_3O^- イオンの構造を計算し、 RCOOH 及び CH_3OH と比較することにより、R-C結合距離およびC-O結合距離の違いを共鳴理論により解析した。各共鳴構造の寄与率を非経験的方法で見積もることにより、 RCOO^- のR-C結合距離が RCOOH のR-C結合距離より長くなる原因は、 $\text{R}^-\dots\text{COO}$ の共鳴構造が寄与するためであり、一方 CH_3O^- のC-O結合距離が CH_3OH のC-O結合距離より短くなる原因は、 $\text{H}^-\dots\text{CH}_2=\text{O}$ が重要な共鳴構造であるためと解析した。

第2章では、 RCOO^- として HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 FCOO^- の3種のカルボキシレート陰イオンの水和クラスターの構造をHF/6-31++G(d)およびB3LYP/6-311G(2d,p)法により計算し、水溶液中におけるこれらのイオンの幾何構造を予測した。まず水分子が1個から6個配位したクラスターの構造を最適化し、第一水和圏の水分子がR-C結合に与える効果を調べた。 HCOO^- では、水和数が増加するにつれてH-C結合距離は減少し、6水和クラスターでは0.017 Å短くなり、C-O距離はわずかに0.004 Å長くなった。この構造変化は、水溶液中において $\text{H}^-\dots\text{COO}$ の共鳴構造の寄与が減少するためであると解析した。第一水和圏の周りに更に水分子を配位させて計算を行ったが、その影響は小さかった。 CH_3COO^- の水クラスターは HCOO^- の場合と類似した結果を与えた。 FCOO^- の場合には、酸素原子に配位した水分子の影響は特に大きく、また、F原子周りに配位した水の影響も大きかった。水溶液中ではF-C結合は気相中に比べて極めて短い(-0.09 Å)と予測した。

第3章では CH_3O^- イオンについては6水和物までの水和クラスターを、 CH_3S^- イオンについては3水和クラスターまでの水和クラスターに対してMP2/aug-cc-pVDZ法などで計算した。 CH_3O^- イオンに配位できる水分子は最

大5個で水溶液中のC-O結合は気相中に比べて0.05 Å程度長くなると予測した。一方、 CH_3S^- のC-S結合距離は水分子の影響をほとんど受けないことが示された。電子分布の解析により CH_3S^- ではイオンから水分子への電子移動がほとんど起こらないことがこの違いの原因である。

第4章では CH_3NH_3^+ イオンと CH_3PH_3^+ イオンの水和クラスターについて調べた。 CH_3NH_3^+ イオンについては1~6水和物、9水和物、21水和物について調べ、 CH_3PH_3^+ イオンの水和クラスターについては3水和クラスターまでに対してMP2/6-31 + G (d,p)法で計算した。 CH_3NH_3^+ イオンのC-N結合は水溶液中では0.03 Å短くなり、N-H結合は0.02 Å長くなると予測した。一方、 CH_3PH_3^+ イオンのC-P結合距離は水分子の影響をほとんど受けないことが示された。電子分布の解析より、 CH_3PH_3^+ はイオンから水分子への電子移動が小さいことがこの違いの原因であることが分かった。

第5章では CH_3OH_2^+ イオンと CH_3SH_2^+ イオンの水和クラスターの構造をMP2/6-31 + G (d,p)法により調べた。水溶液中の CH_3OH_2^+ イオンは気相中に比べC-O結合距離は短く、O-H結合距離は長く、OCH結合角は大きく、OCO結合角は小さくなることが示された。一方、 CH_3SH_2^+ イオンの幾何構造は気相中と水溶液中でほとんど変わらないと結論した。

審査の結果の要旨

本論文で取り上げた各種イオンは生体内で見られるイオン種のモデルとして重要であり、その水溶液中の幾何構造を系統的に調べてまとめた研究成果は計算化学の分野に貴重な知見と資料を提供する。 RCOO^- イオンの第一水和圏には6個の水分子が配位できること、 CH_3O^- イオンに配位する水分子は最大5個であること、また、第2周期の原子を含むイオンと第3周期の原子を含むイオンに大きな違いが見られたことなどは特に興味深い結果である。ここで示された研究成果は、将来分子シミュレーションで決定されると期待される幾何構造と比較する際にも有用であり、高く評価できる。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。