

経路積分分子動力学法を用いた Curcumin の分子内水素結合構造に関する理論的研究

(岐阜大学¹・横浜市立大²) ○田中 輝¹・藪下 ひなた¹・桑畑 和明²・立川 仁典²・宇田川 太郎¹

Path integral molecular dynamics study of the intramolecular hydrogen bond structure in curcumin (¹Gifu University, ²Yokohama City University) ○Hikaru Tanaka¹, Hinata Yabushita¹, Kazuaki Kuwahata², Masanori Tachikawa², Taro Udagawa¹

Curcumin, a type of β -dicarbonyl compound, possesses intramolecular low-barrier hydrogen bond (LBHB), which is hydrogen bond with a very low-energy barrier for proton transfer. Kong reported the characteristic ¹H NMR chemical shift of LBHB for curcumin. However, the hydrogen-bonded structure of curcumin is still controversial. To analyze the structure of LBHB compound theoretically, quantum natures of light nuclei, such as proton, have to be considered in calculations.

In this study, we analyzed the intramolecular LBHB structure of curcumin in detail using path integral molecular dynamics (PIMD) simulation, which can take into account nuclear quantum and thermal effects. Our PIMD simulations demonstrated that the hydrogen-bonded proton is not localized around either oxygen atom but is delocalized around the center of oxygen atoms. Furthermore, our PIMD simulations revealed that although the proton migration and the reorganization of the π -delocalization of the OCCCO skeletal structure showed weak positive correlation, they were not always linked with each other.

Keywords : Nuclear Quantum effect; Hydrogen Bond; Path Integral Molecular Dynamics

β -ジカルボニル化合物の一種である curcumin は、プロトン転移に関するエネルギー障壁が低い分子内低障壁水素結合 (LBHB) を有する化合物である。この LBHB の詳細な水素結合構造は未だ明らかになっていない¹⁾。これは LBHB の構造を正しく解析するために必要な、質量の軽いプロトン自身の量子性を考慮した理論計算が curcumin に対してこれまで行われていなかったためである。

そこで本研究では、原子核の量子効果および温度効果を考慮できる経路積分分子動力学法を用いて、curcumin の分子内水素結合構造について理論的に解析を行った。PIMD シミュレーションから、水素結合プロトンはどちらかの酸素に共有結合して局在化した状態ではなく、2つの酸素原子の中央付近に非局在化して分布していることが明らかになった。また、プロトン転移と骨格部分の結合交代の相関について解析した結果についても当日発表する。

Scheme 1. Proton Transfer reaction

