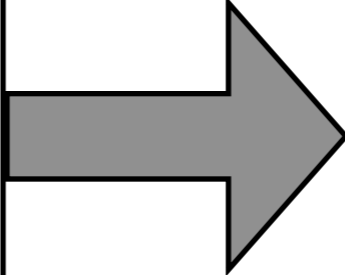
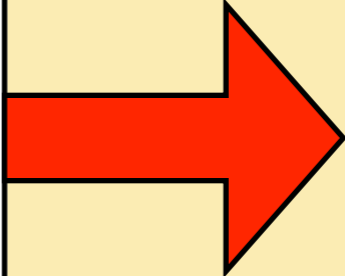
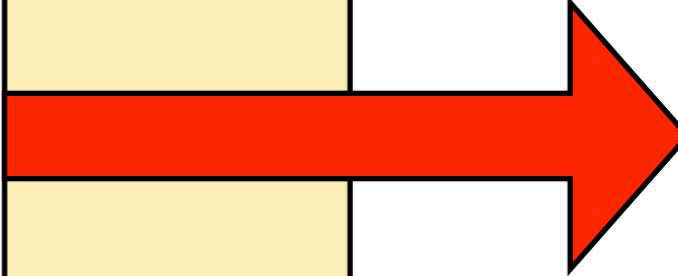


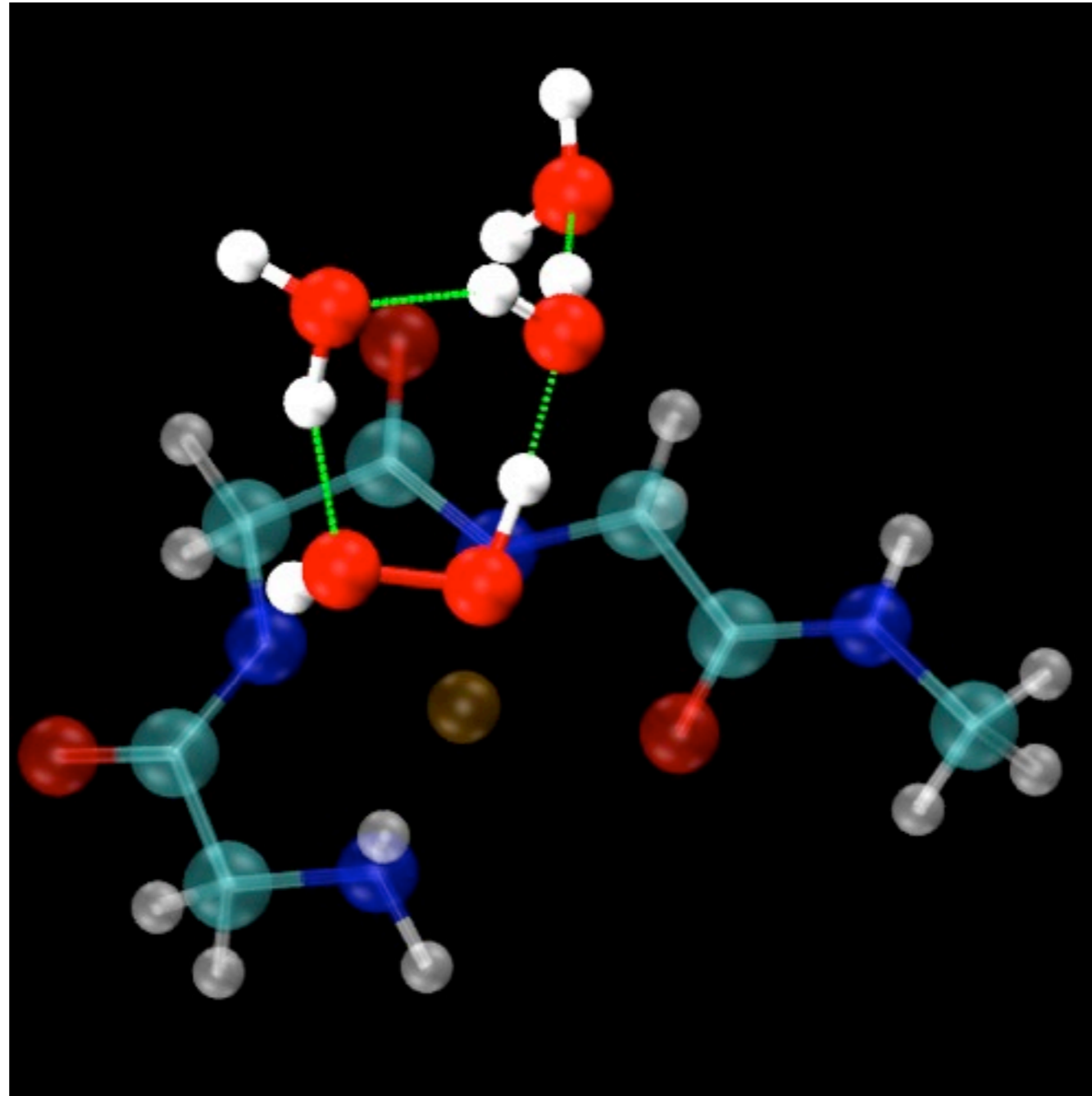
金属結合ペプチドの触媒反応： フェントン機構再考

山本典史 and 古賀伸明

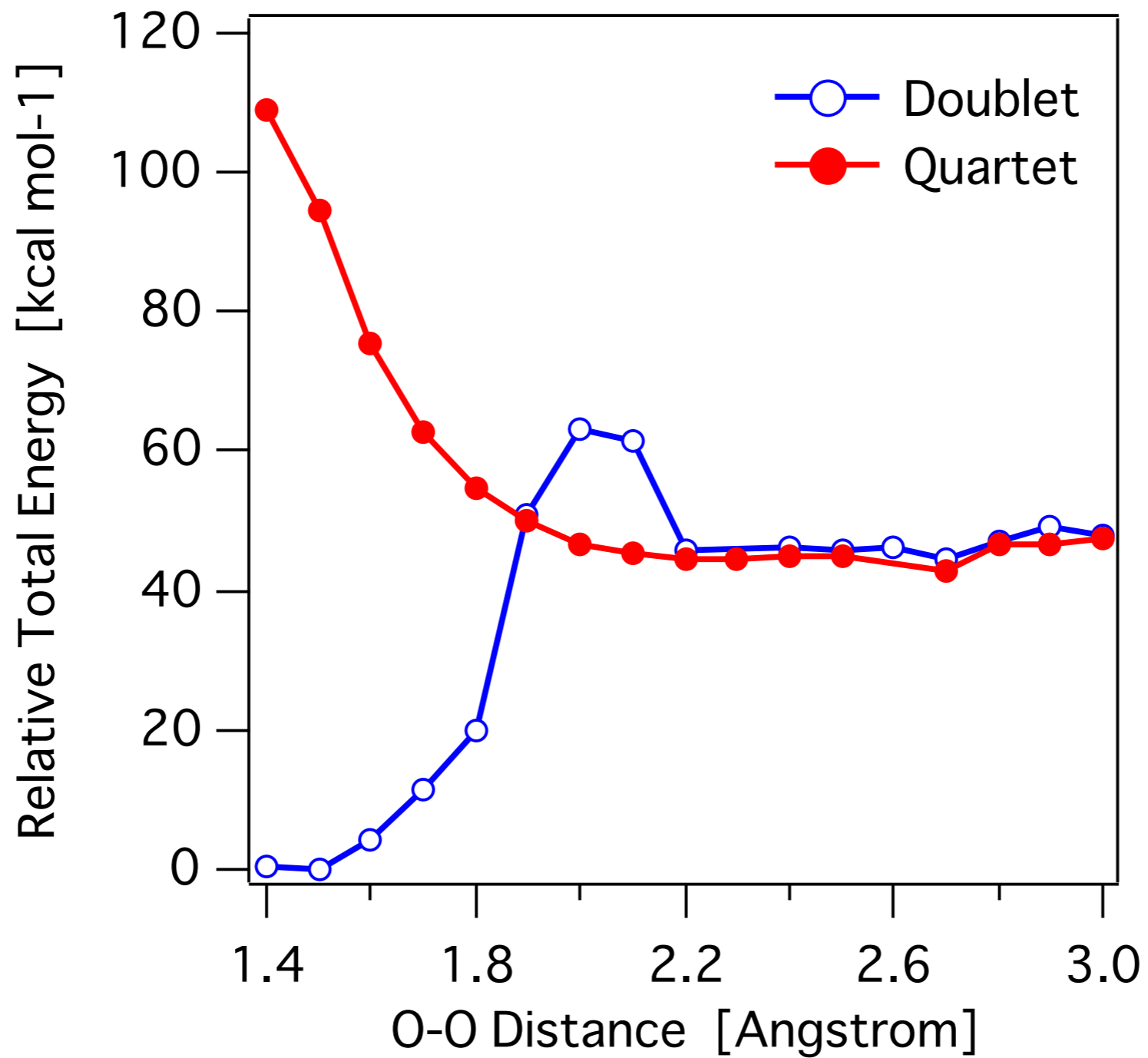
(名大院・情報科学)

	7~9	10~12	1~3
<p>QMによるATCUN触媒活性の解析： Lys 置換した ATCUN motif の酸化還元活性を網羅的に計算し比較する</p>			
<p>QMによるFenton反応機構の解析： 金属結合ペプチド上で起こる H₂O₂ 不均一解離過程を詳細に追跡する</p>			
<p>QMMM-MD法を用いた統合的解析： 溶媒分子を露わに含めた系でFenton反応の動的機序を明らかにする</p>			

Fenton Reaction on ATCUN



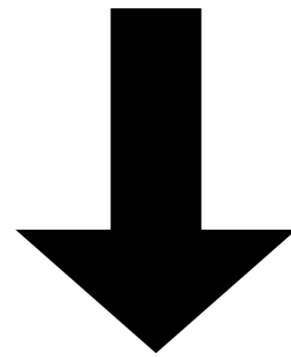
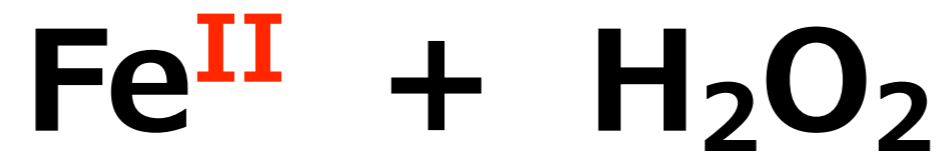
Potential Energy Surface



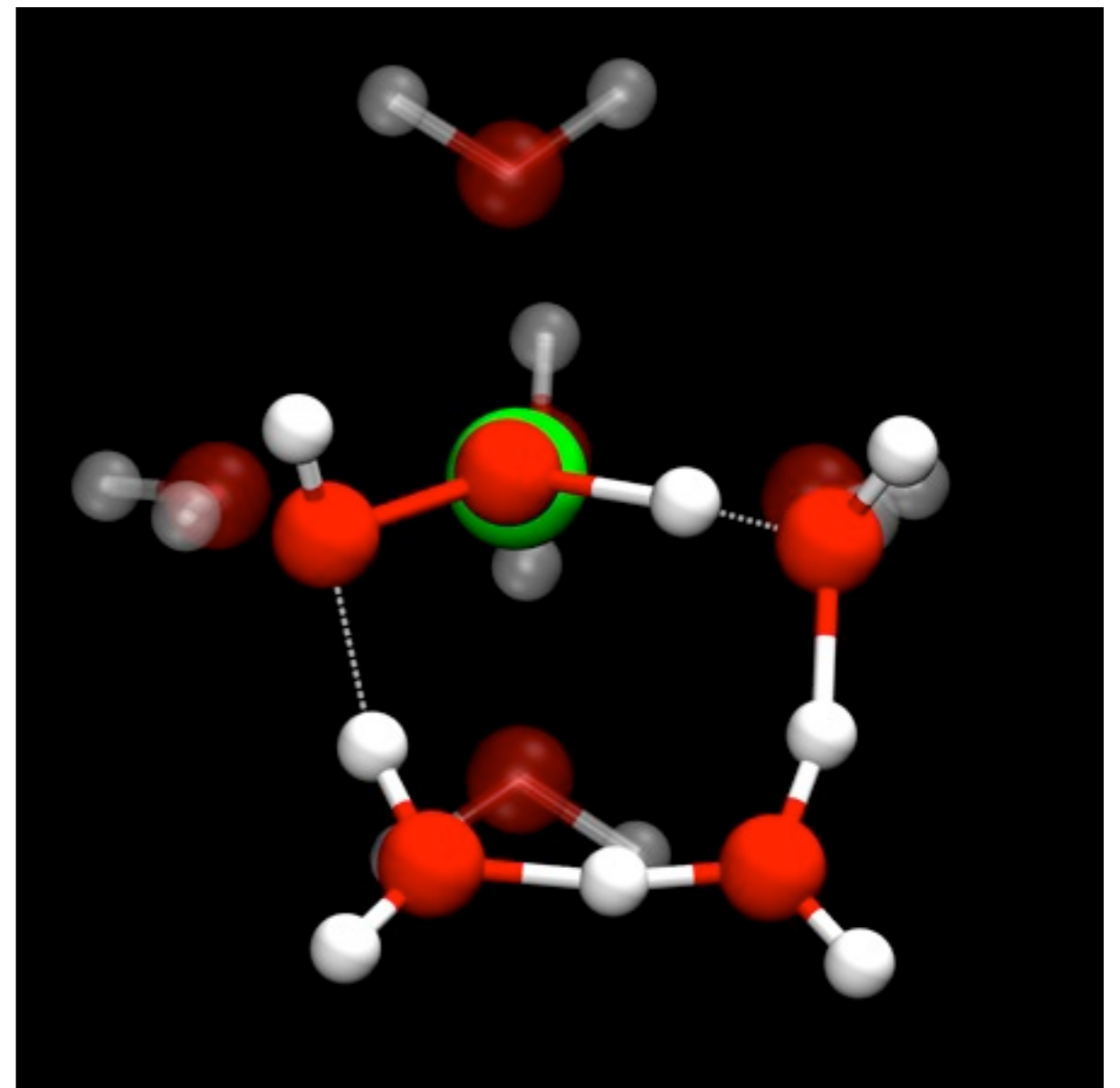
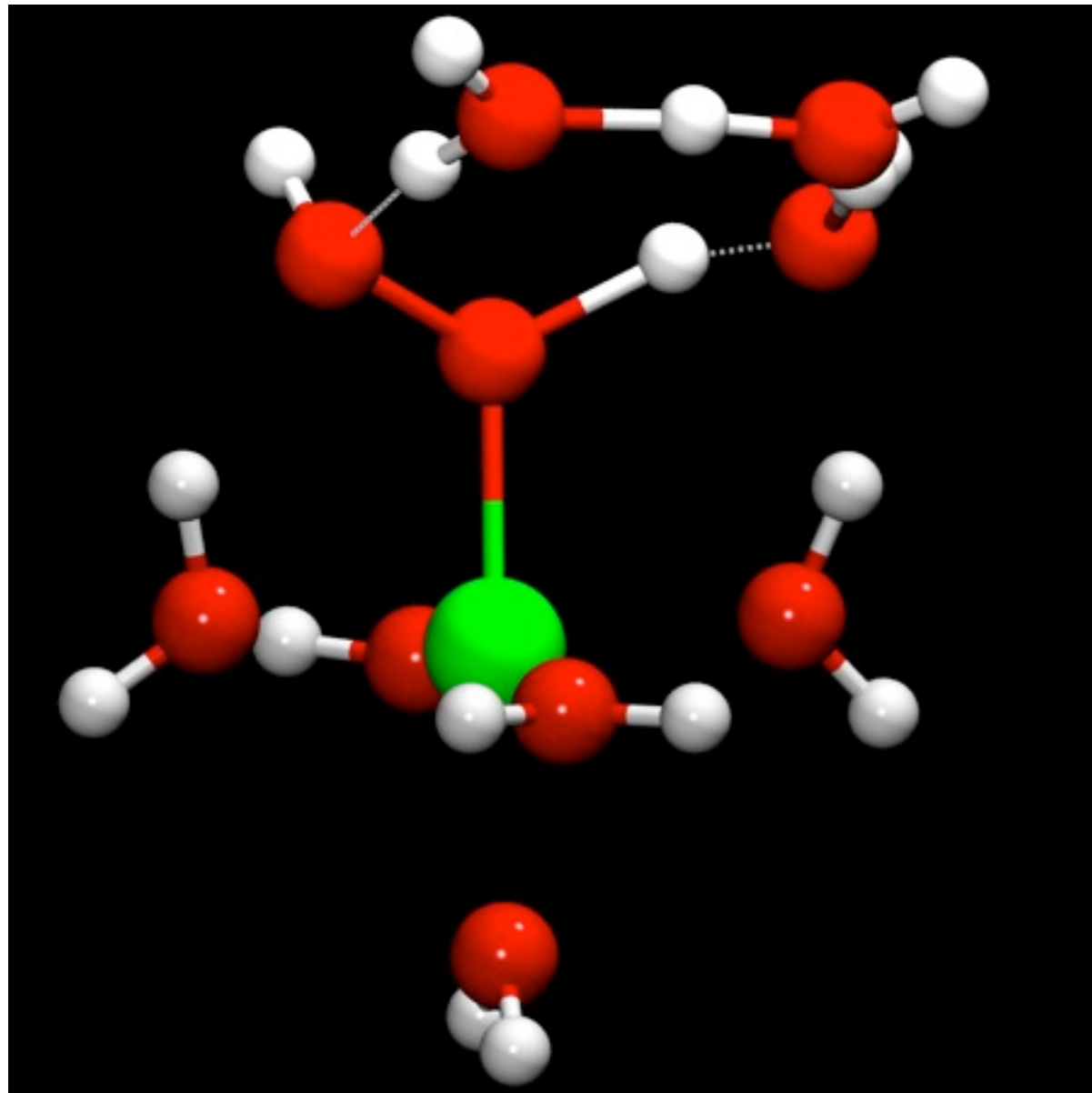
前回の課題

- **ポテンシャル曲面を正しく記述する必要がある**
 - ➡ スピン混合を回避するため制限法を用いる
- **マルチスケールな現象を解析したい**
 - ➡ 電子の動き, プロトンの動きを追跡する

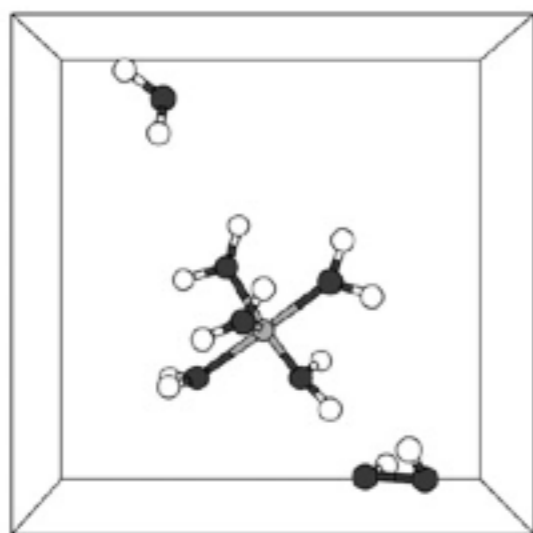
Fenton機構再考



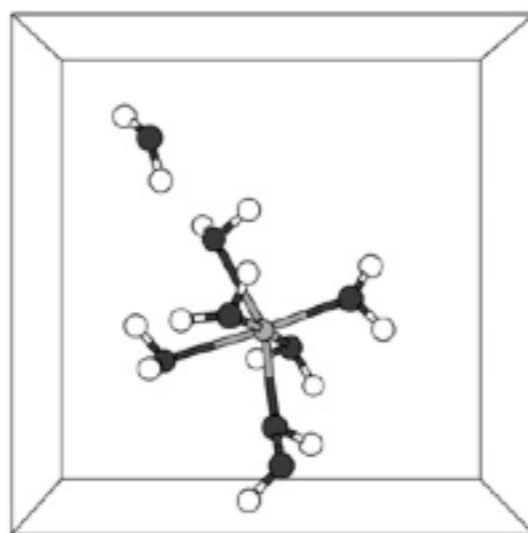
Fenton Reagent in Aqueous Solution



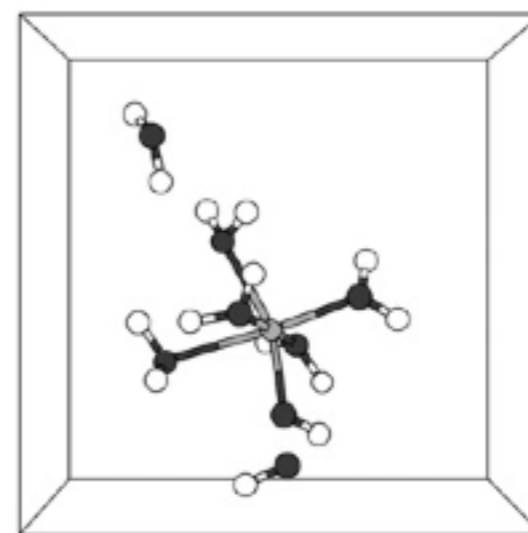
Dynamics of Fenton Reagent



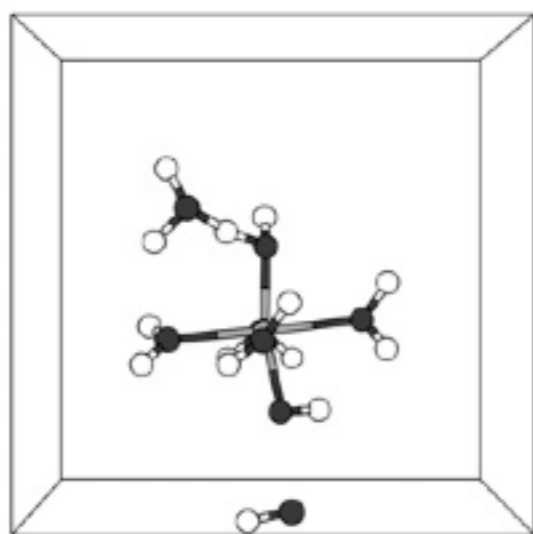
t=0 fs



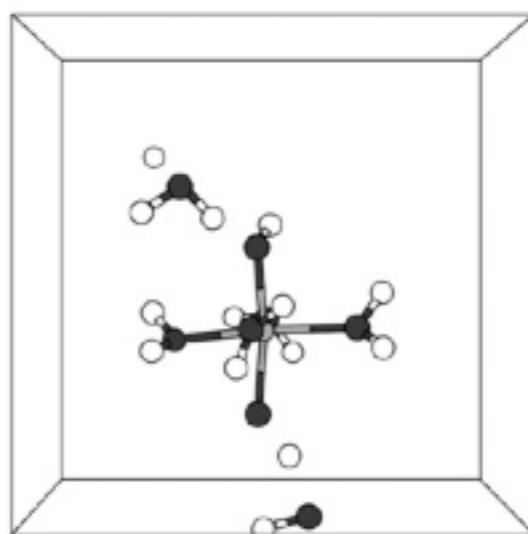
t=790 fs



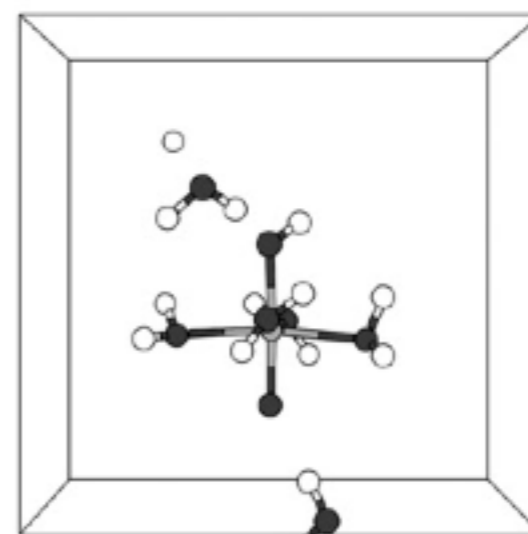
t=808 fs



t=1094 fs



t=1190 fs



t=1271 fs

Ensing et al., PCCP, 4, 3619 (2002)

Fenton機構再考

電子・スピン, プロトン, 原子核のそれぞれ
時間スケールの異なる現象がどのように絡み
合うのかを「量子化学的に」詳しく解析する

今回の目的

■ 制限法 (ROSCF, RODFT)

➡ スピン混合のふるまいを調べたい

■ 溶媒和分子のプロトン

➡ 反応過程 (H_2O_2 の O-O 解離) に追従してどのように変化するのか？

■ 電子・スピンの変化

➡ 電子対 ($\uparrow\downarrow$) が解離 ($\uparrow\dots\downarrow$) する様子を眺めたい

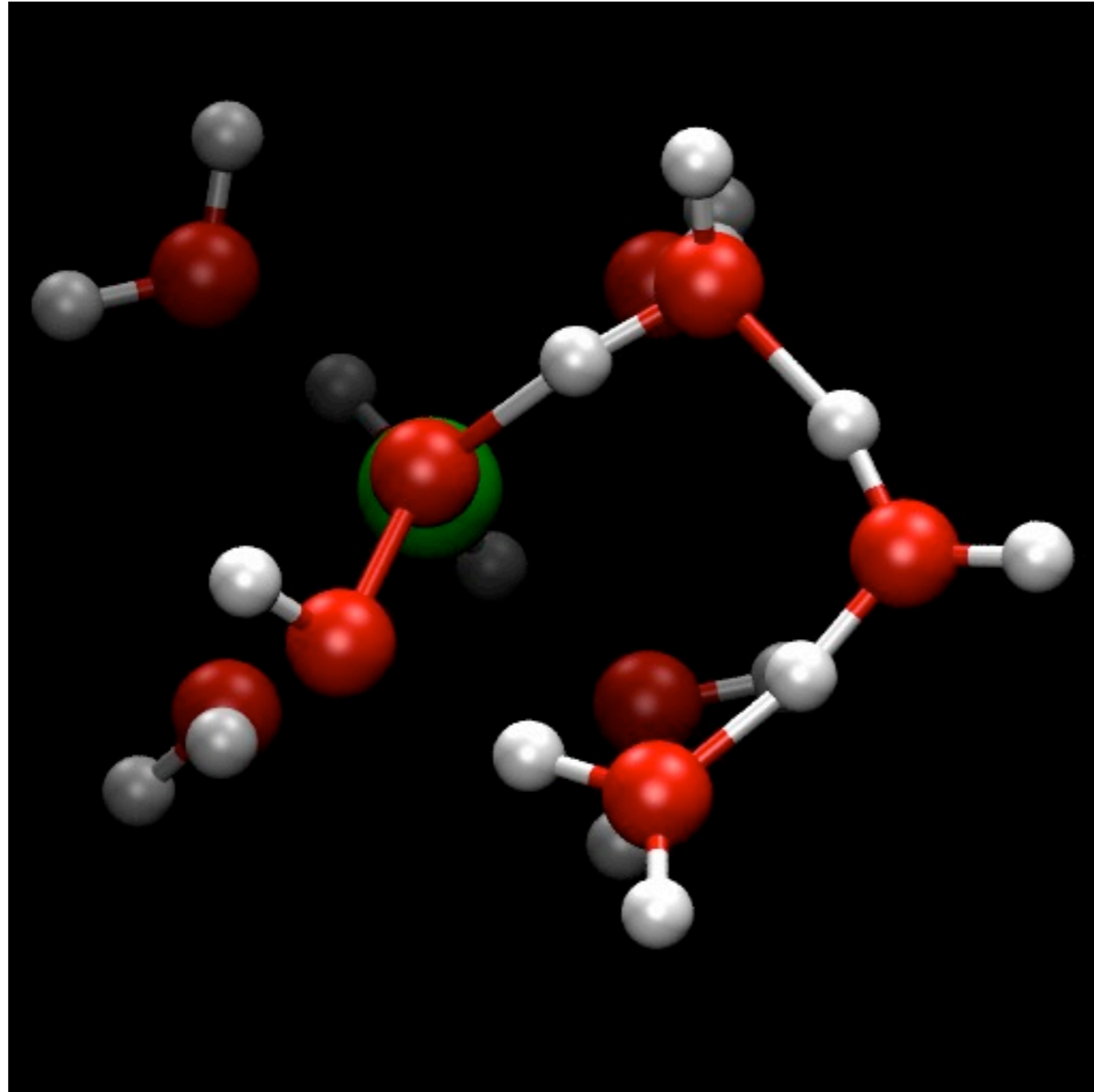
計算方法 ~ROHF~

- Gaussian 09 A.02
- ROHF / Huzinaga-Dunning & Hay-Wadt ECP
 - ➔ D95V | H [2s], O [3s2p]
 - ➔ LanL2DZ | Fe [3s3p2d]
- Using UHF Initial Guess & BiOrthogonalization
 - ➔ Guess=(BiOrth,Read)

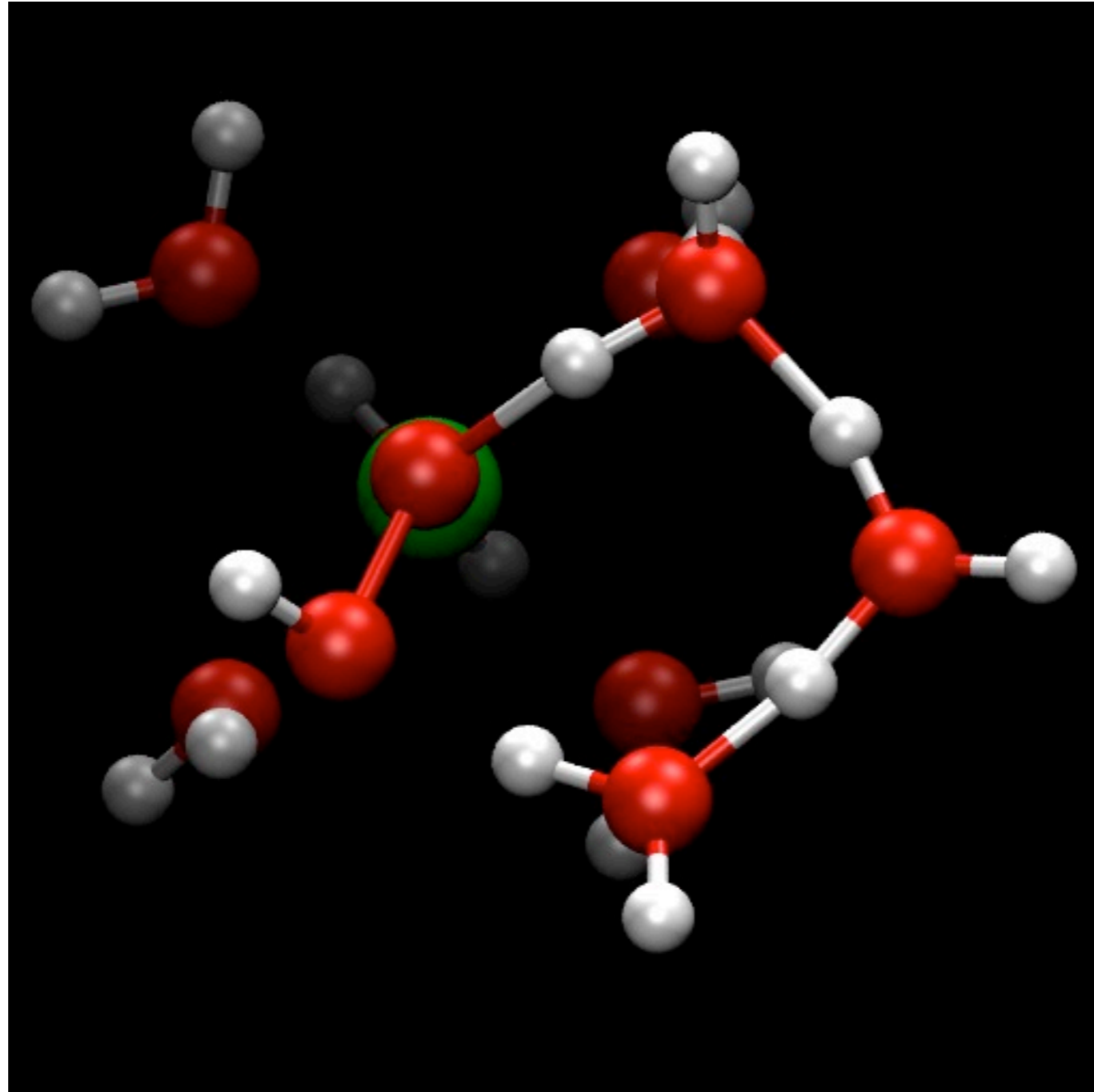
計算方法 ~NEB & CDFT~

- NWChem 6.0
- UB3LYP / Huzinaga-Dunning & Hay-Wadt ECP
 - ➔ D95V | H [2s], O [3s2p]
 - ➔ LanL2DZ | Fe [3s3p2d]
- Nudged-Elastic-Band (**NEB**) Optimization
 - ➔ 21 beads; 100 cycle
- Constrained DFT (**CDFT**) Analysis
 - ➔ Wu & Van Voorhis, PRA, 72, 024502 (2005)

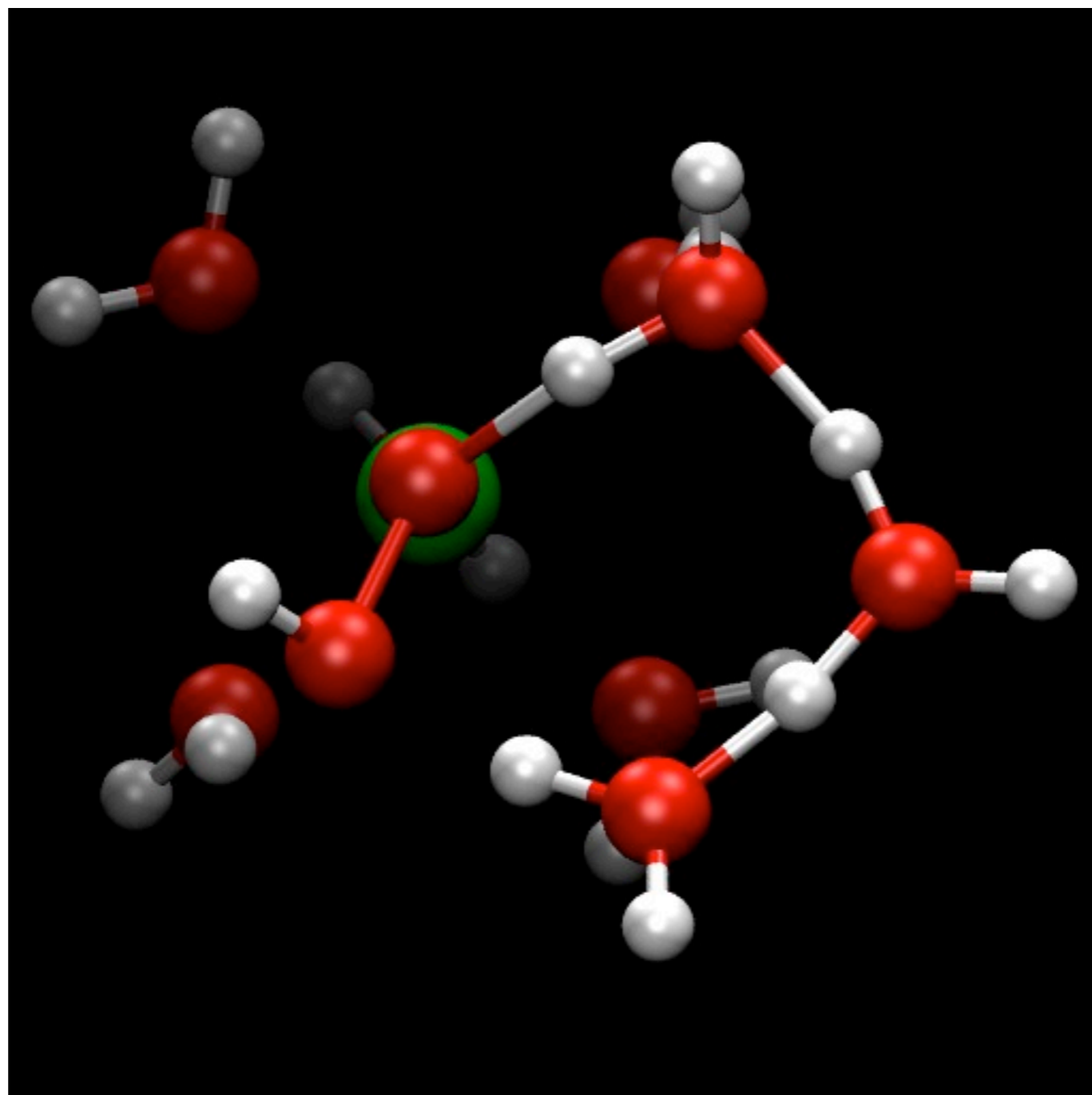
プロトンのふるまい (NEBを使った解析)



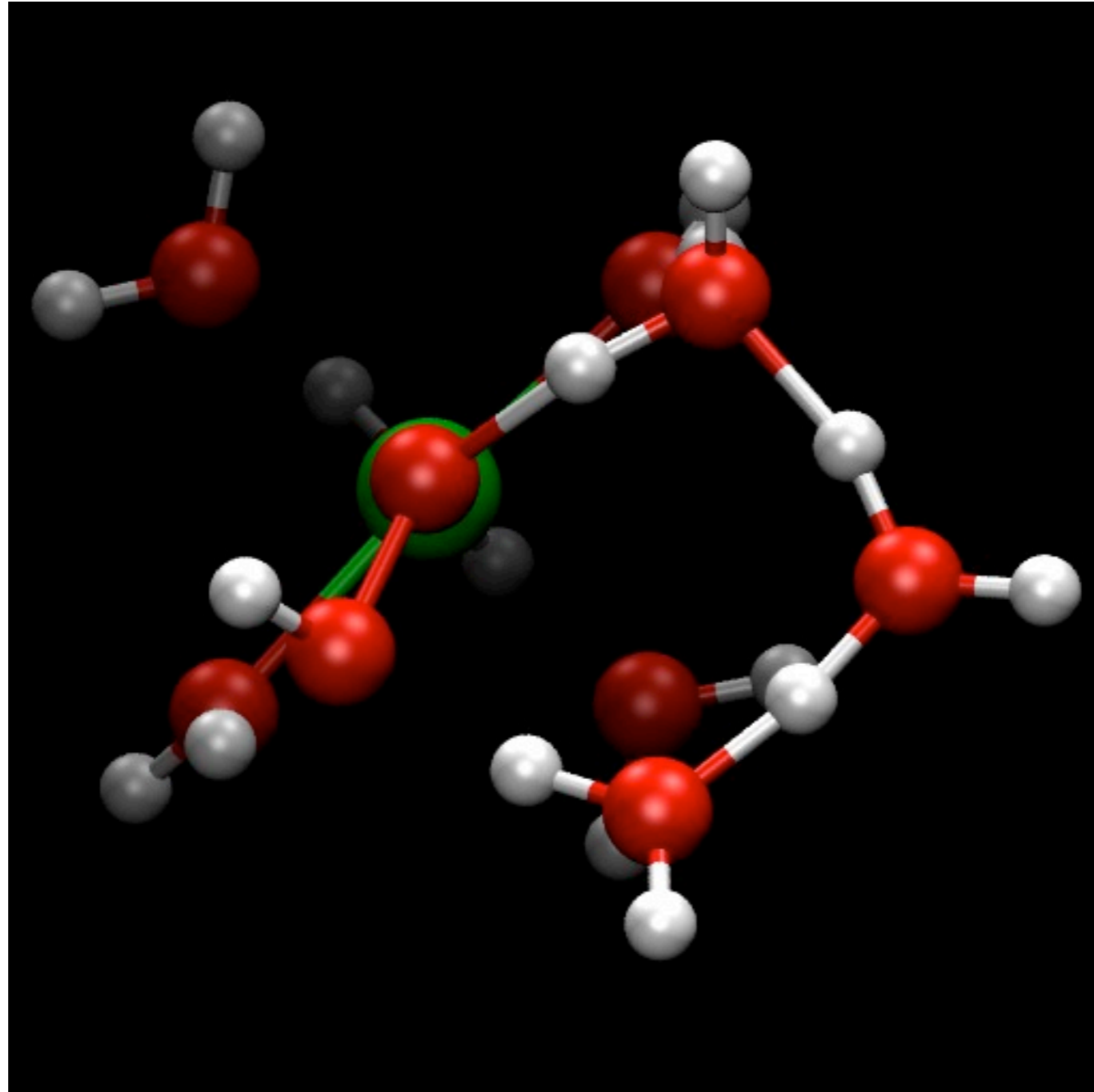
step: 0



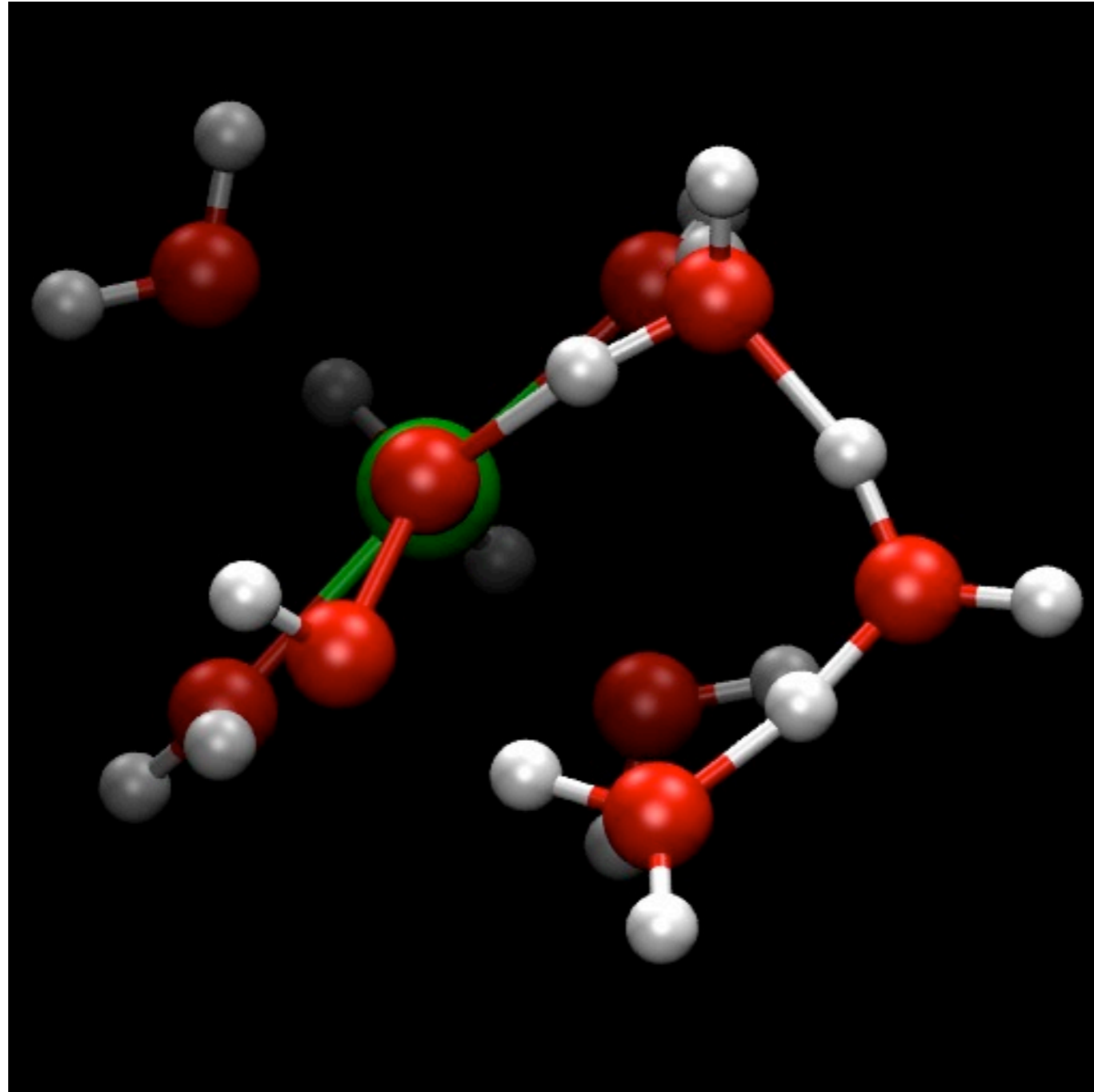
step: 1



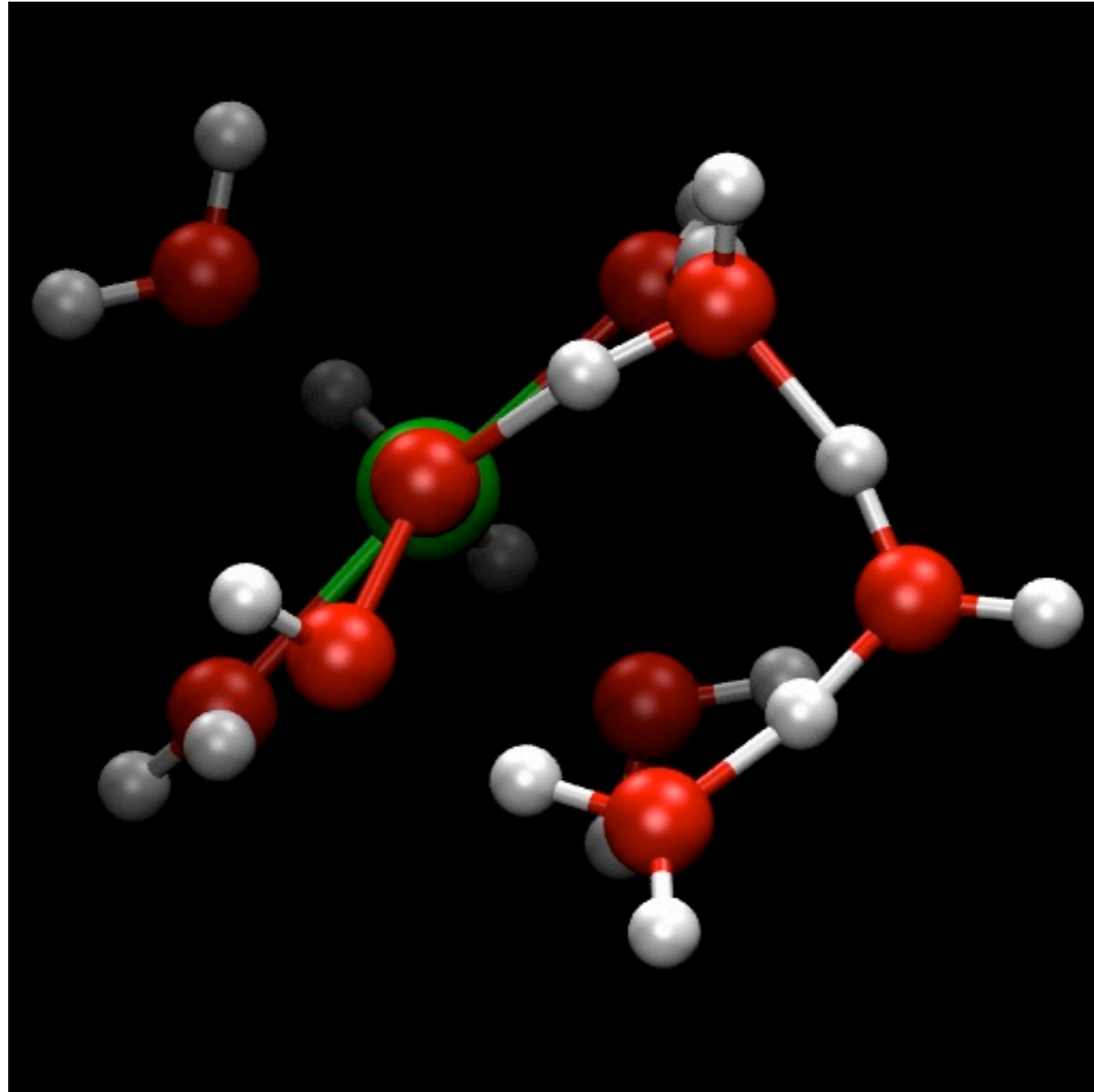
step: 2



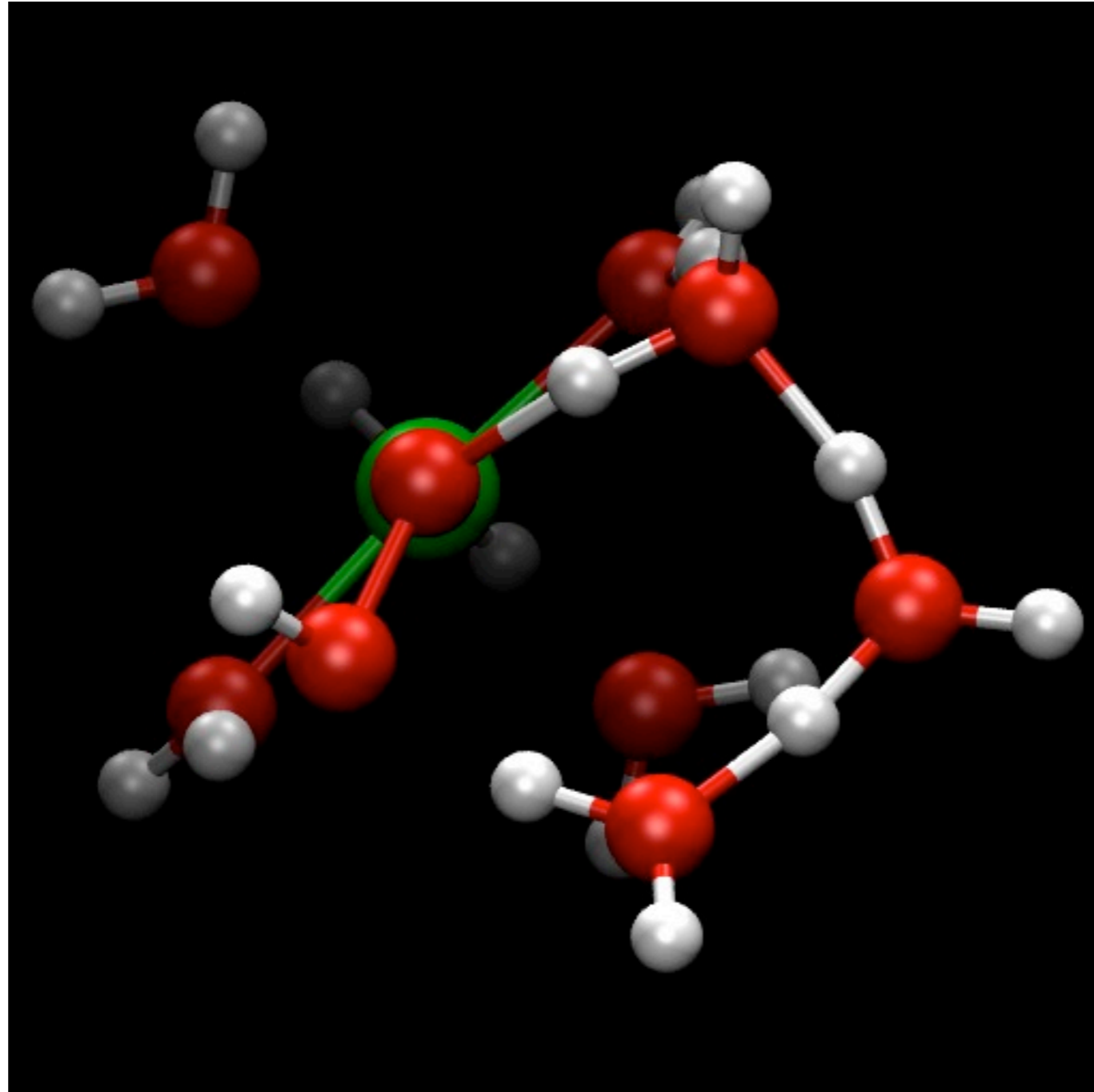
step: 3



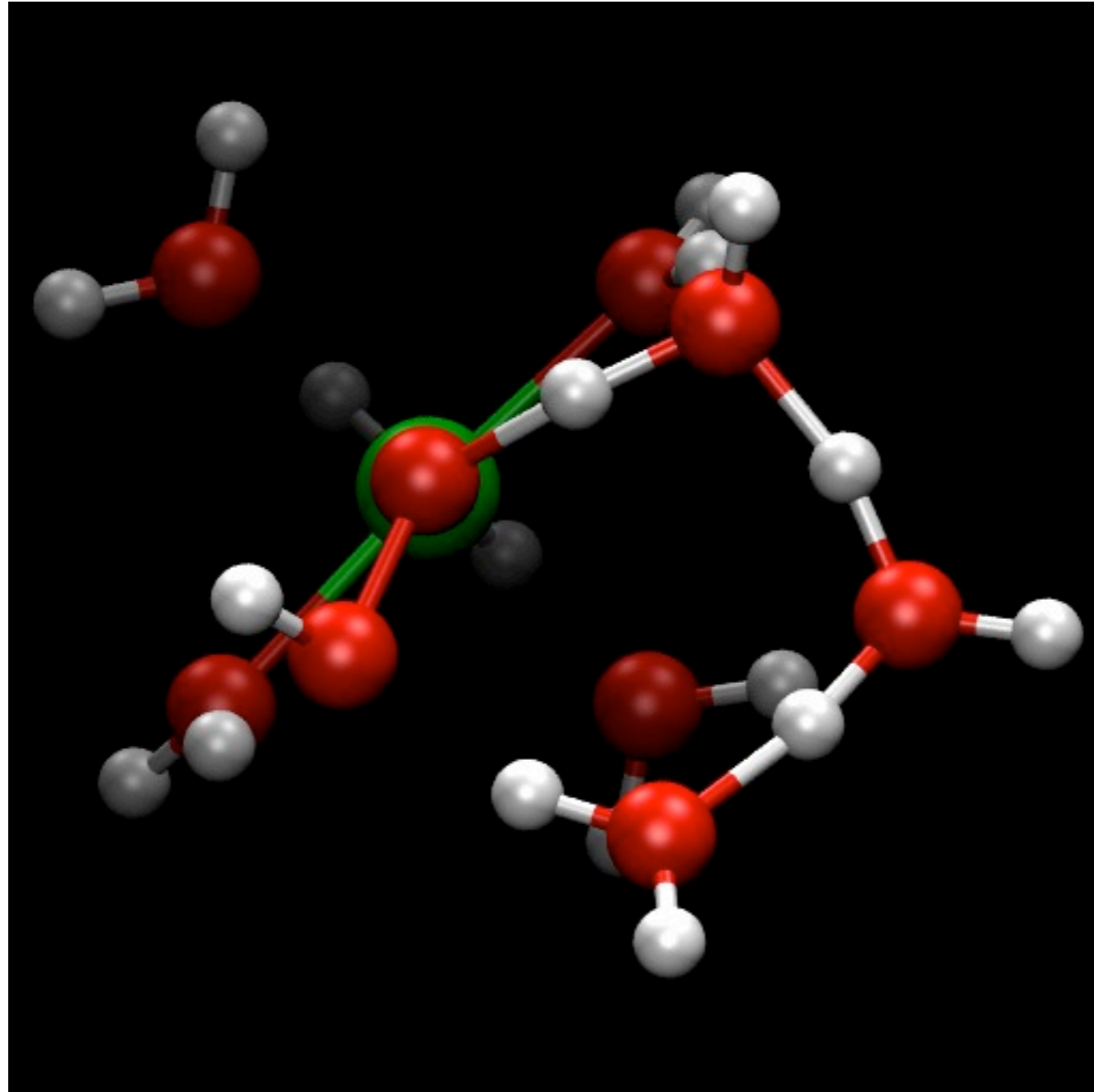
step: 4



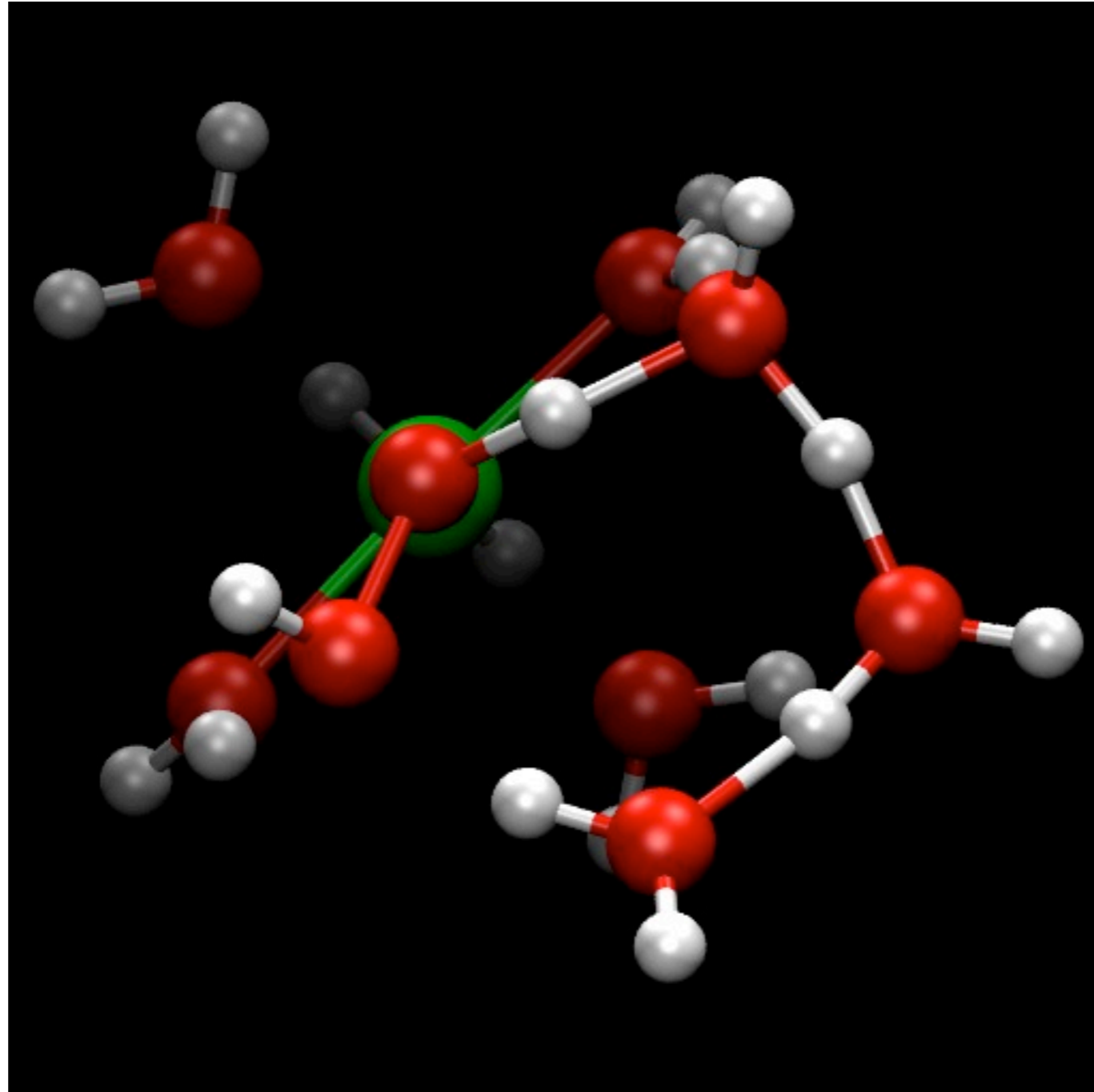
step: 5



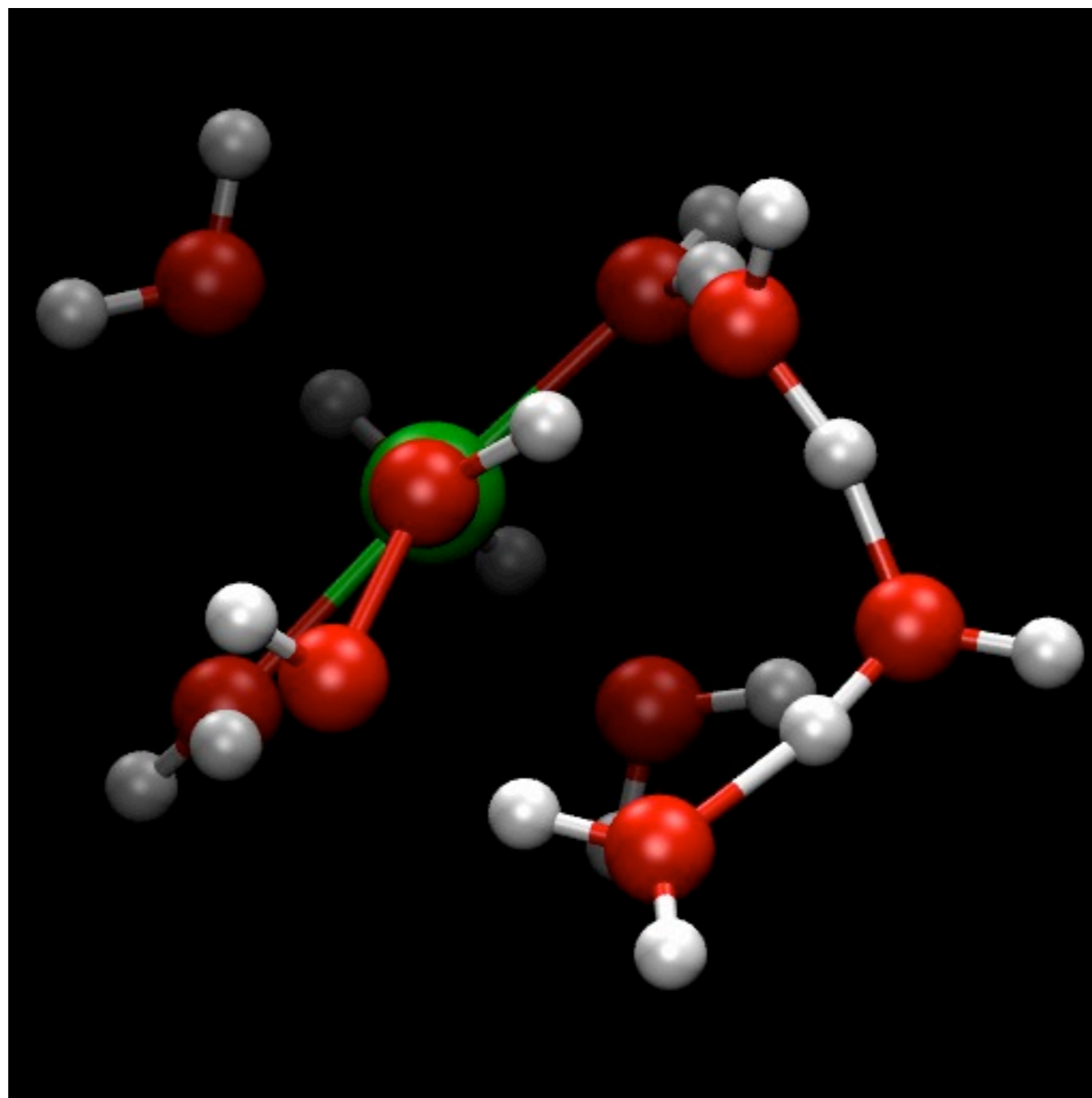
step: 6



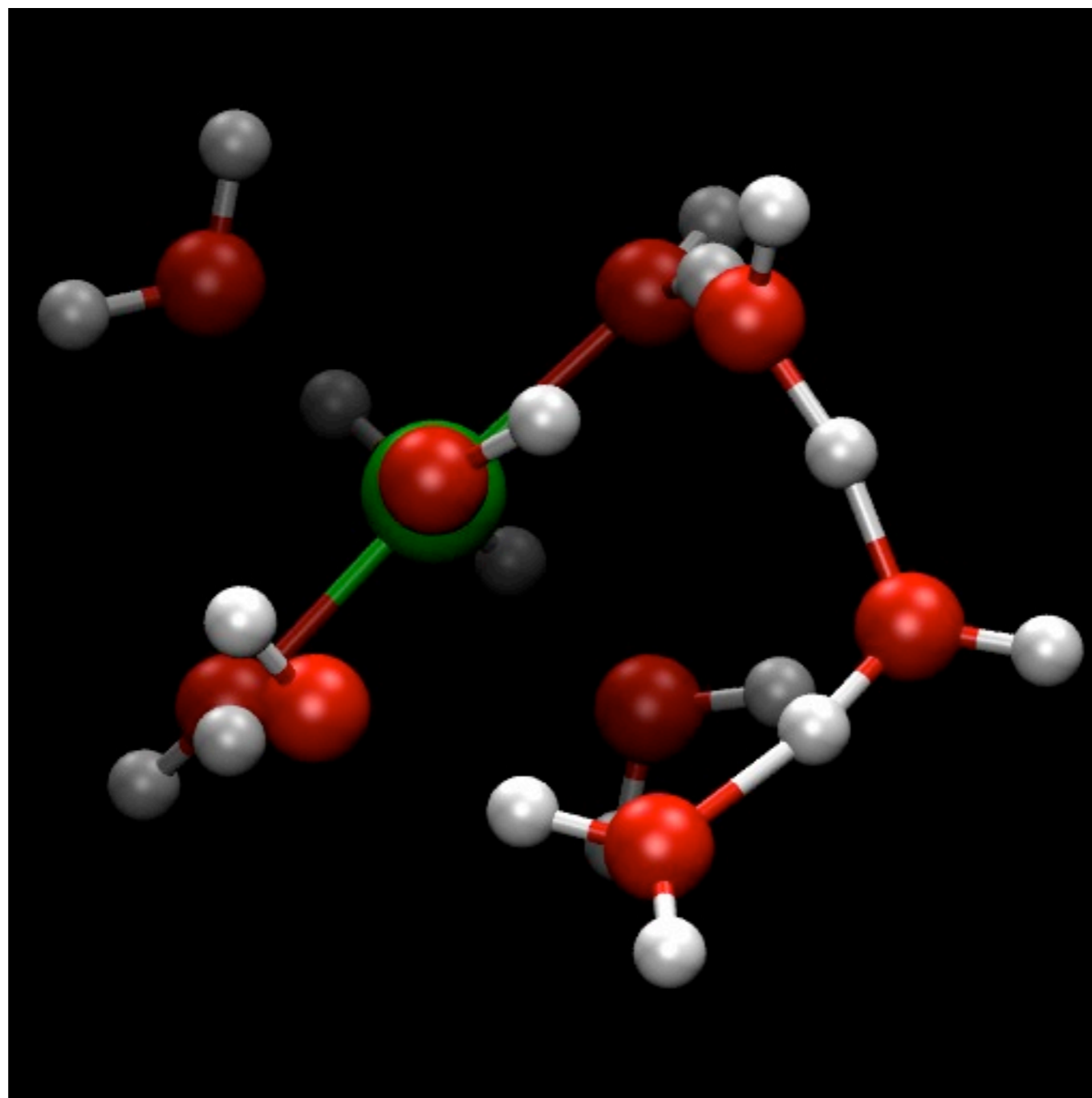
step: 7



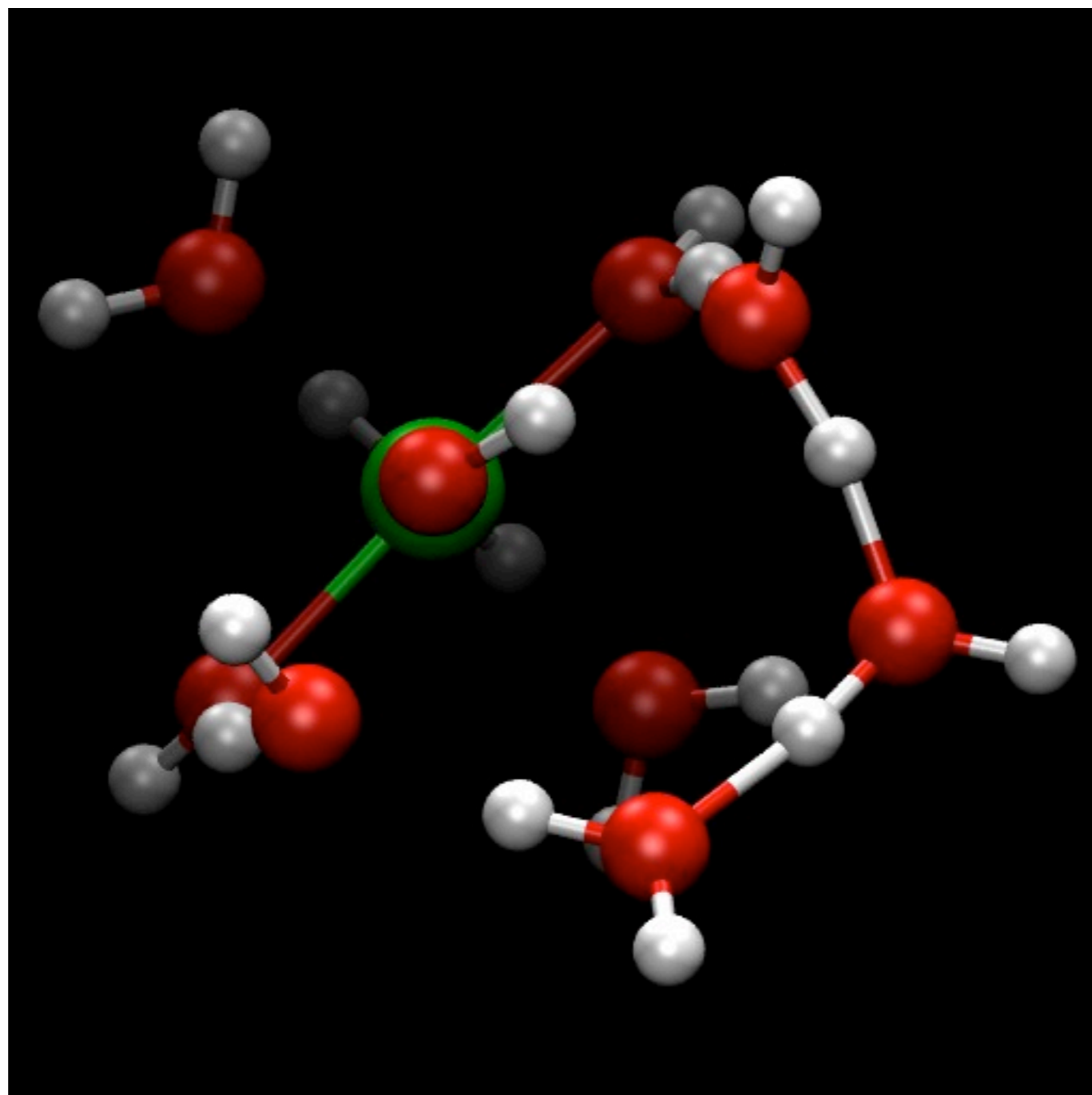
step: 8



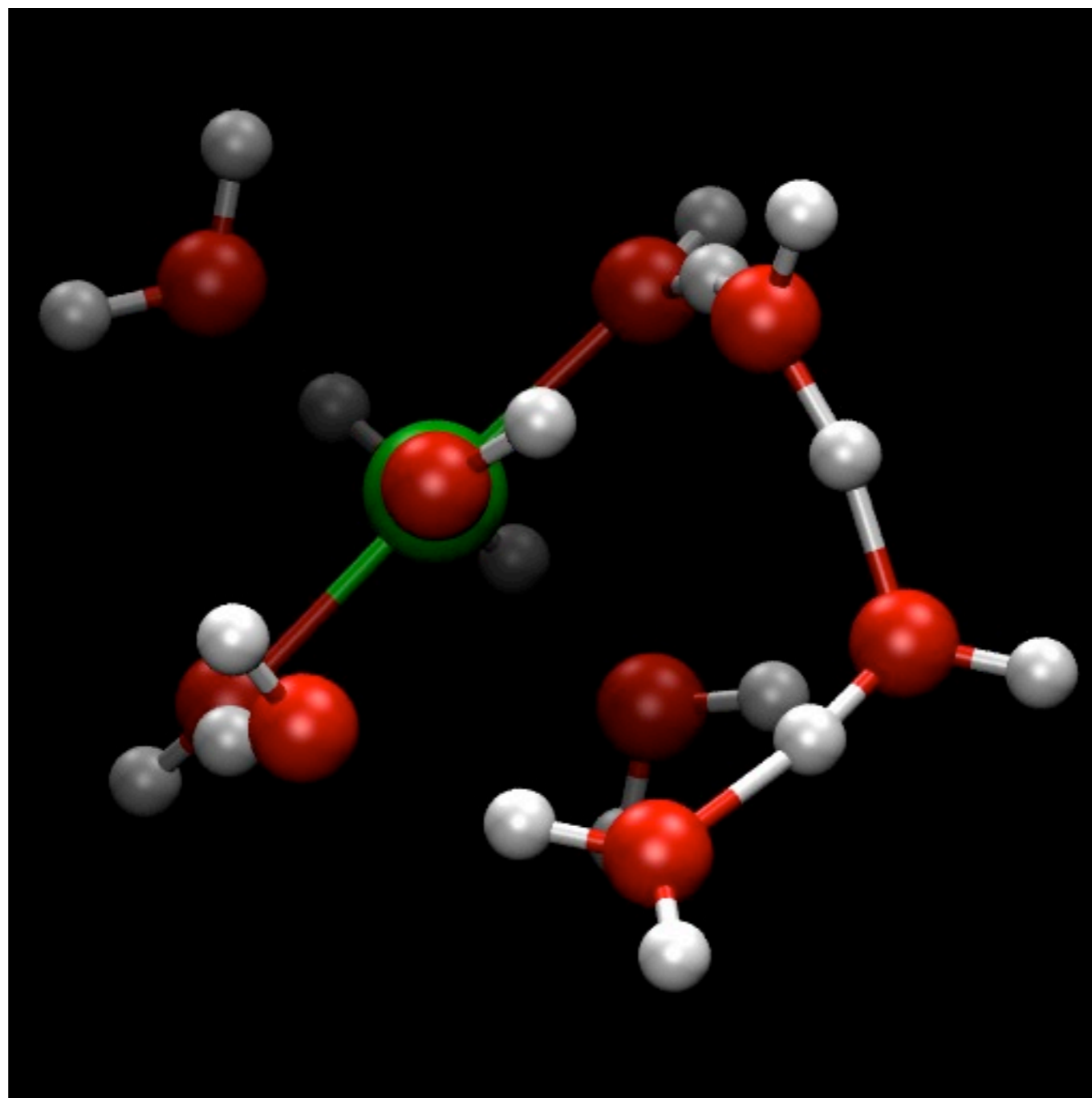
step: 9



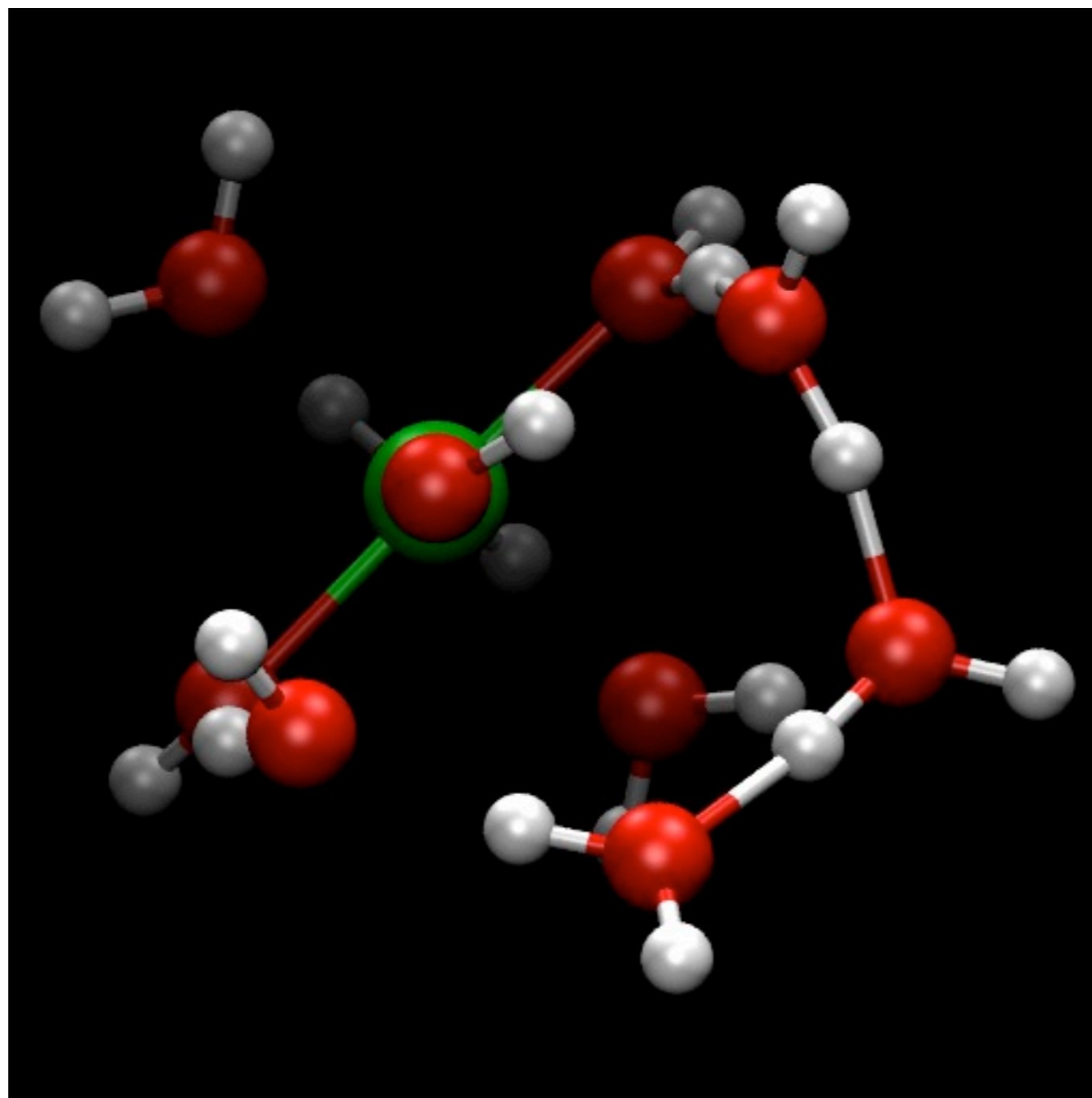
step: 10



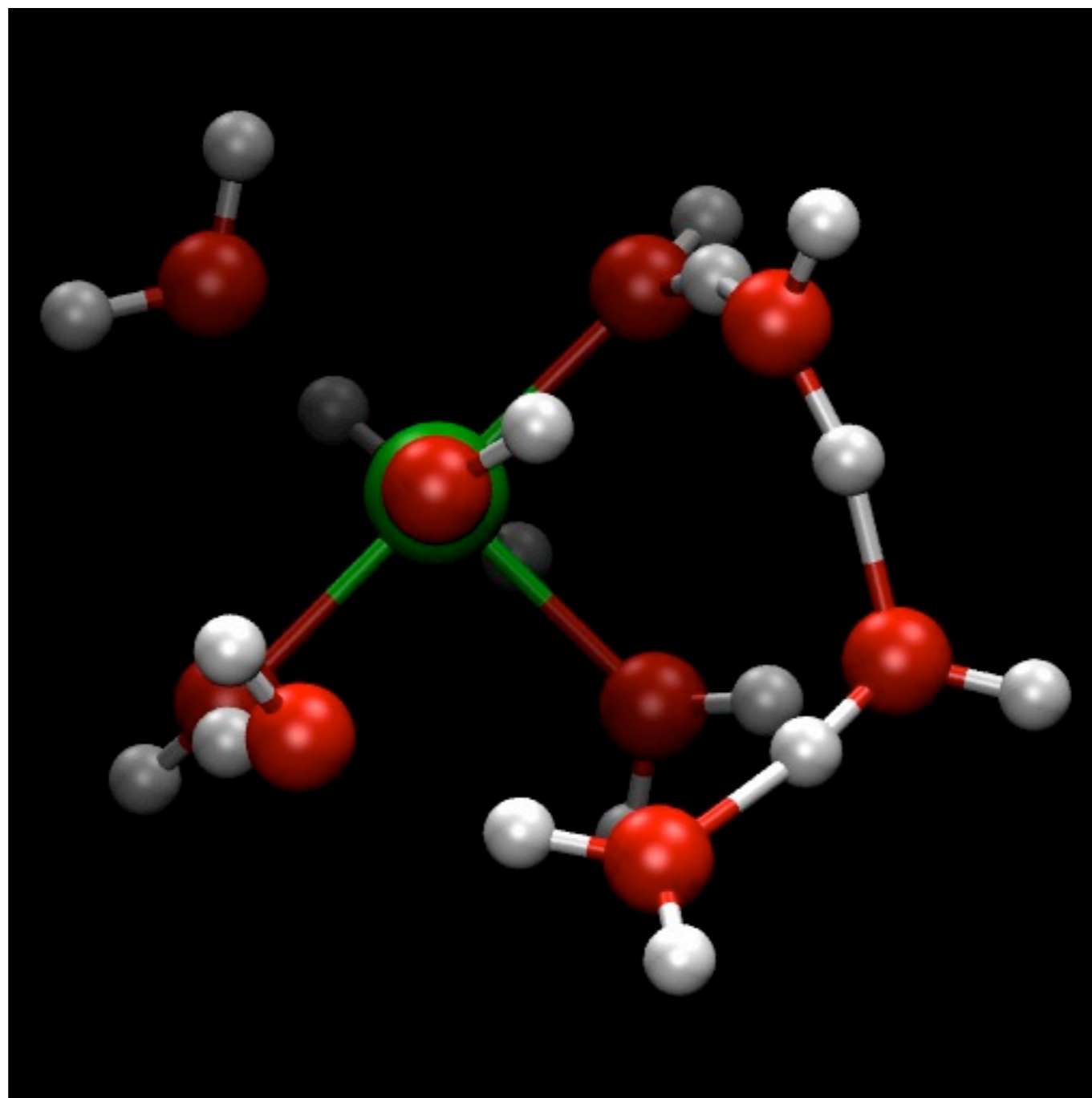
step: 11



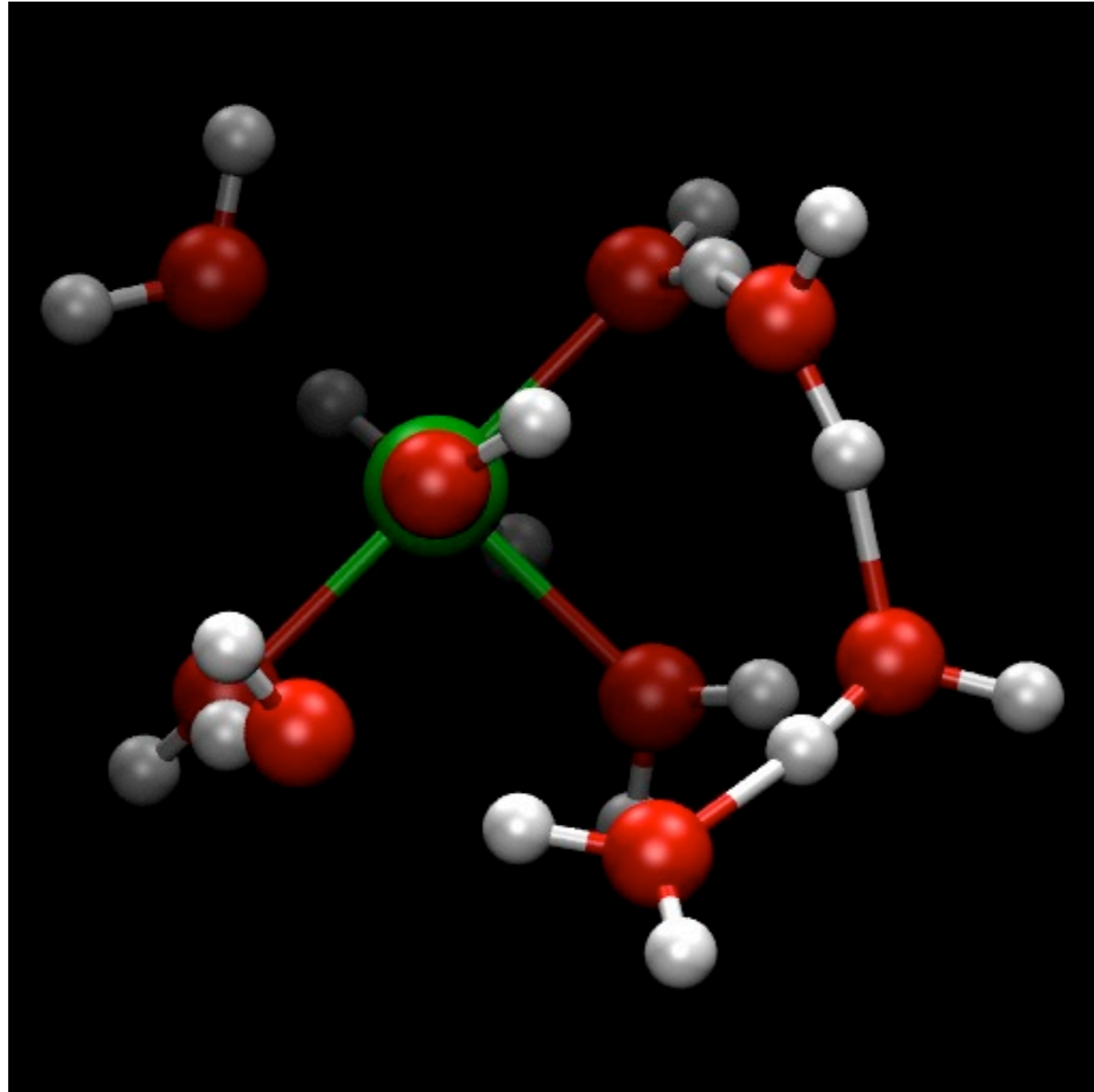
step: 12



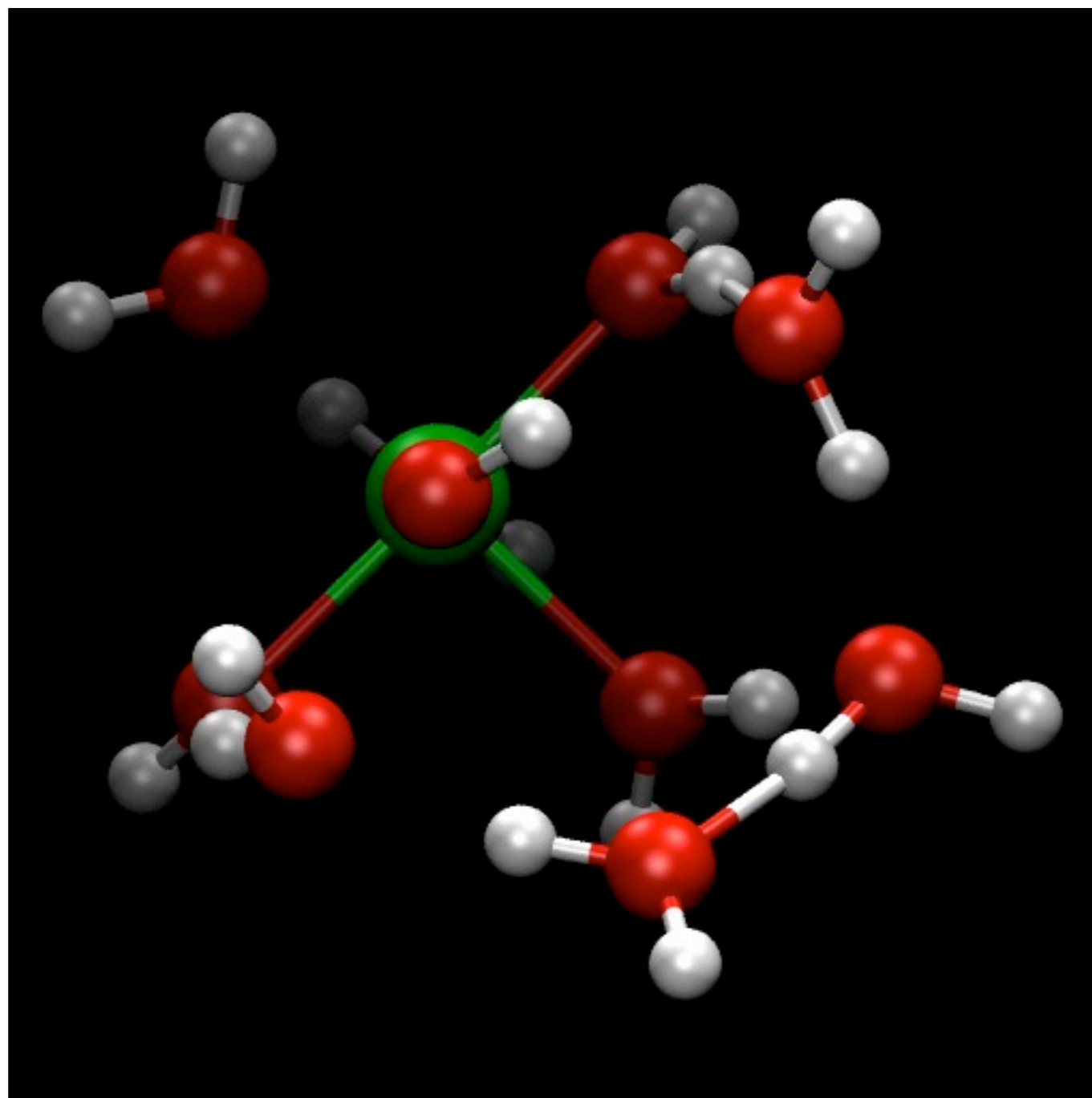
step: 13



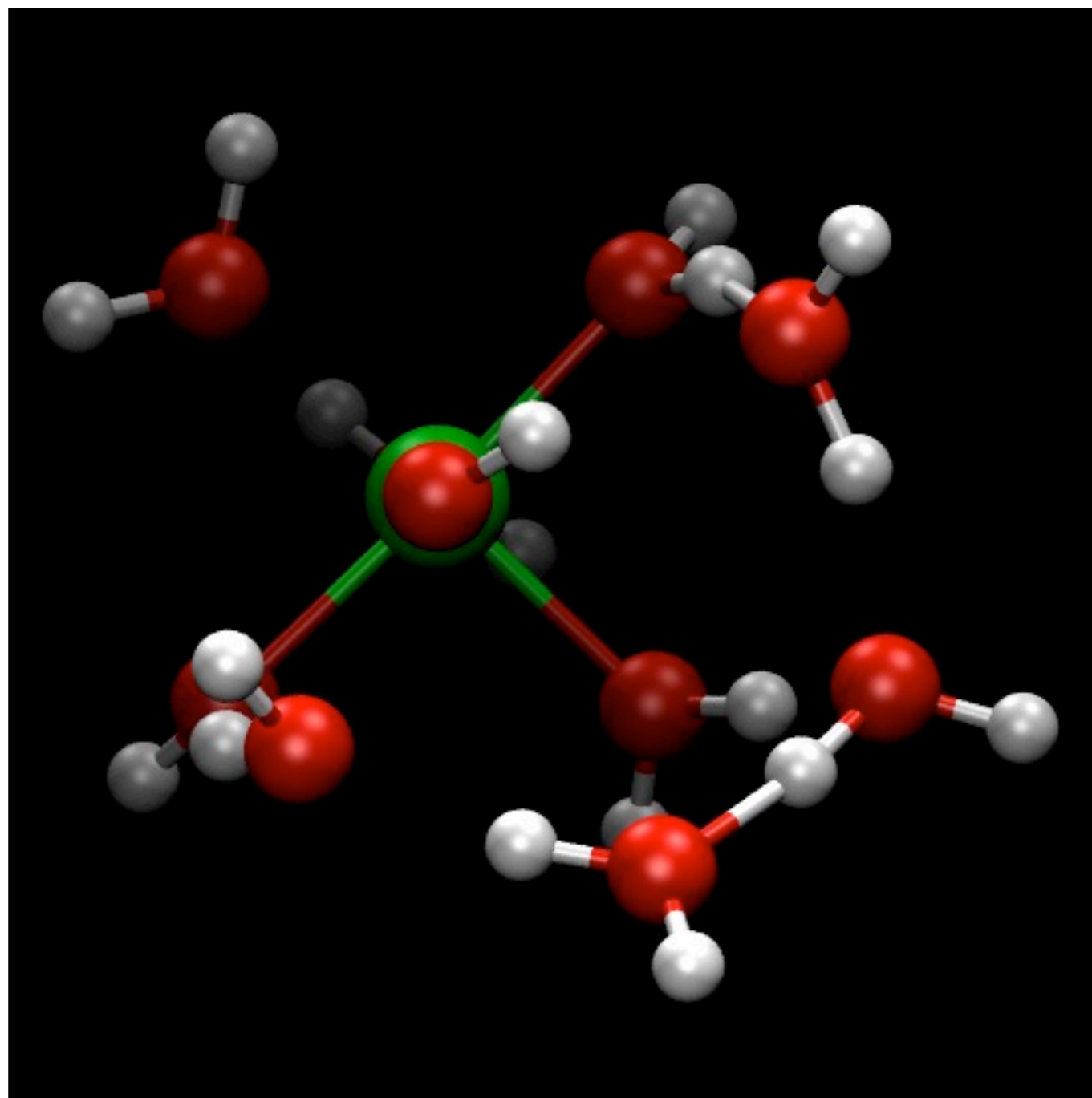
step: 14



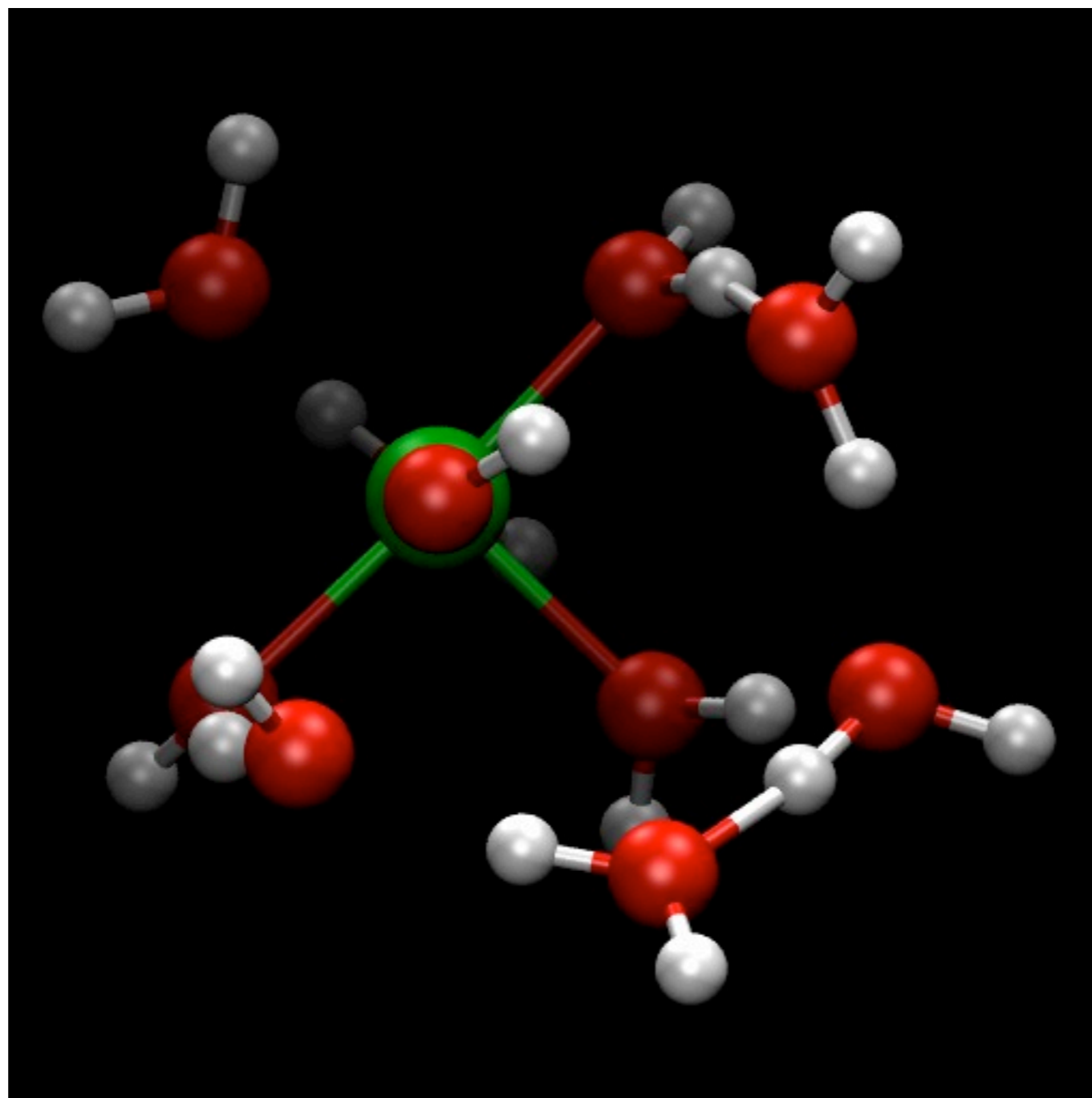
step: 15



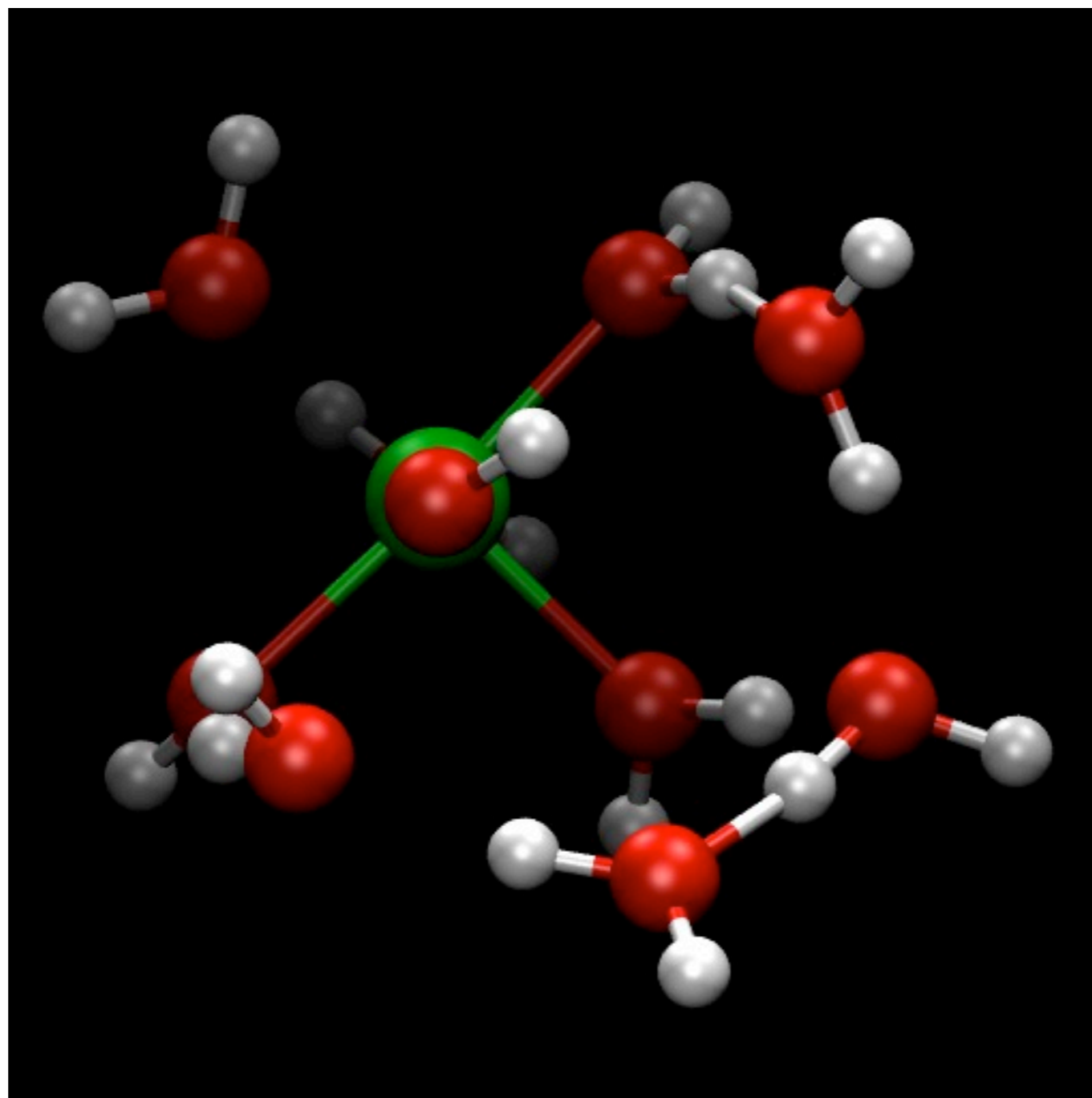
step: 16



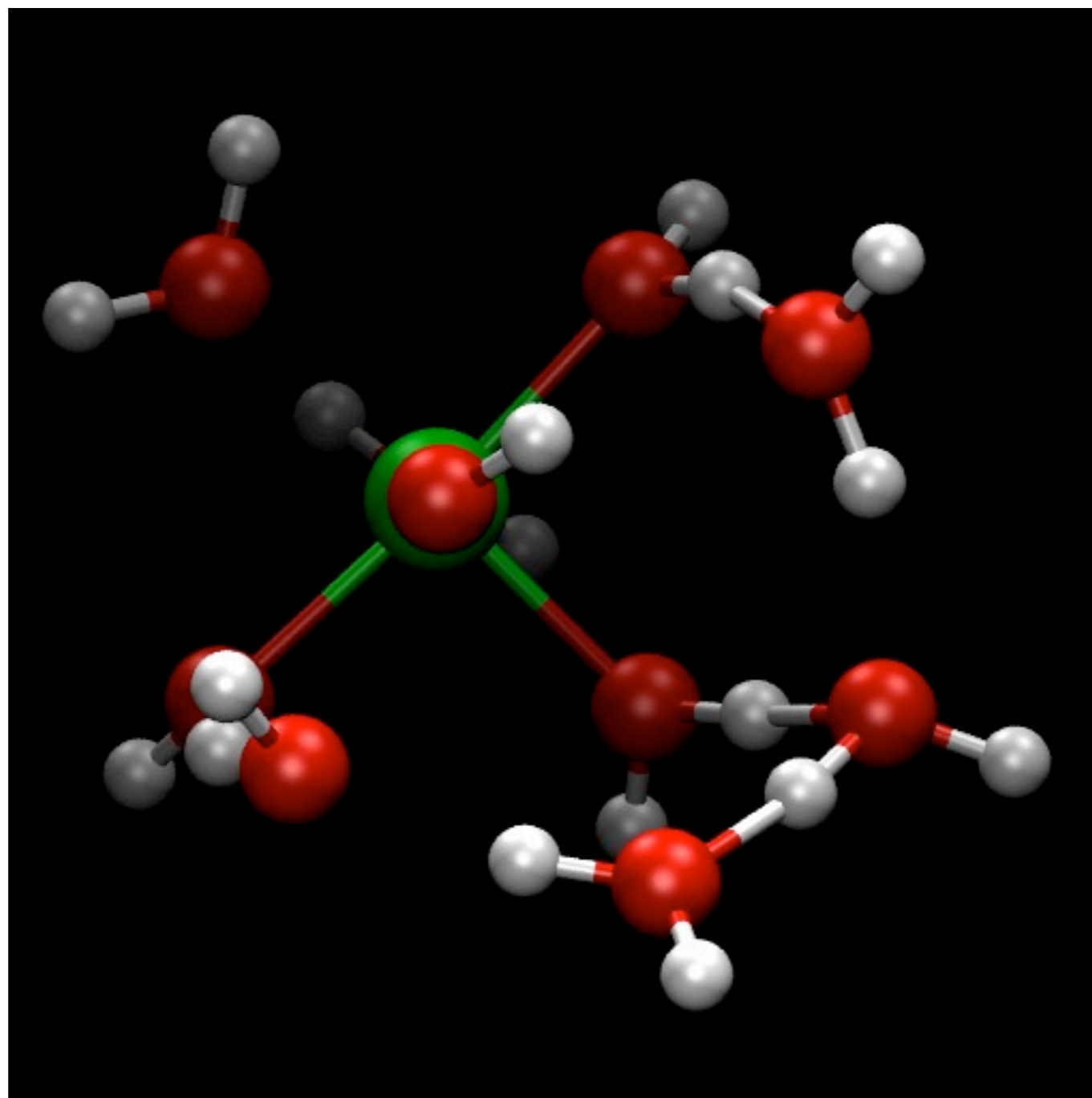
step: 17



step: 18

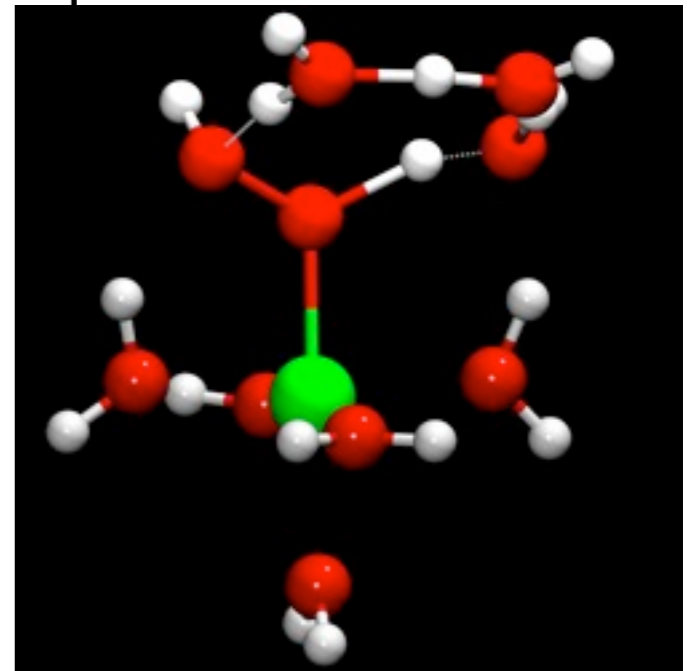
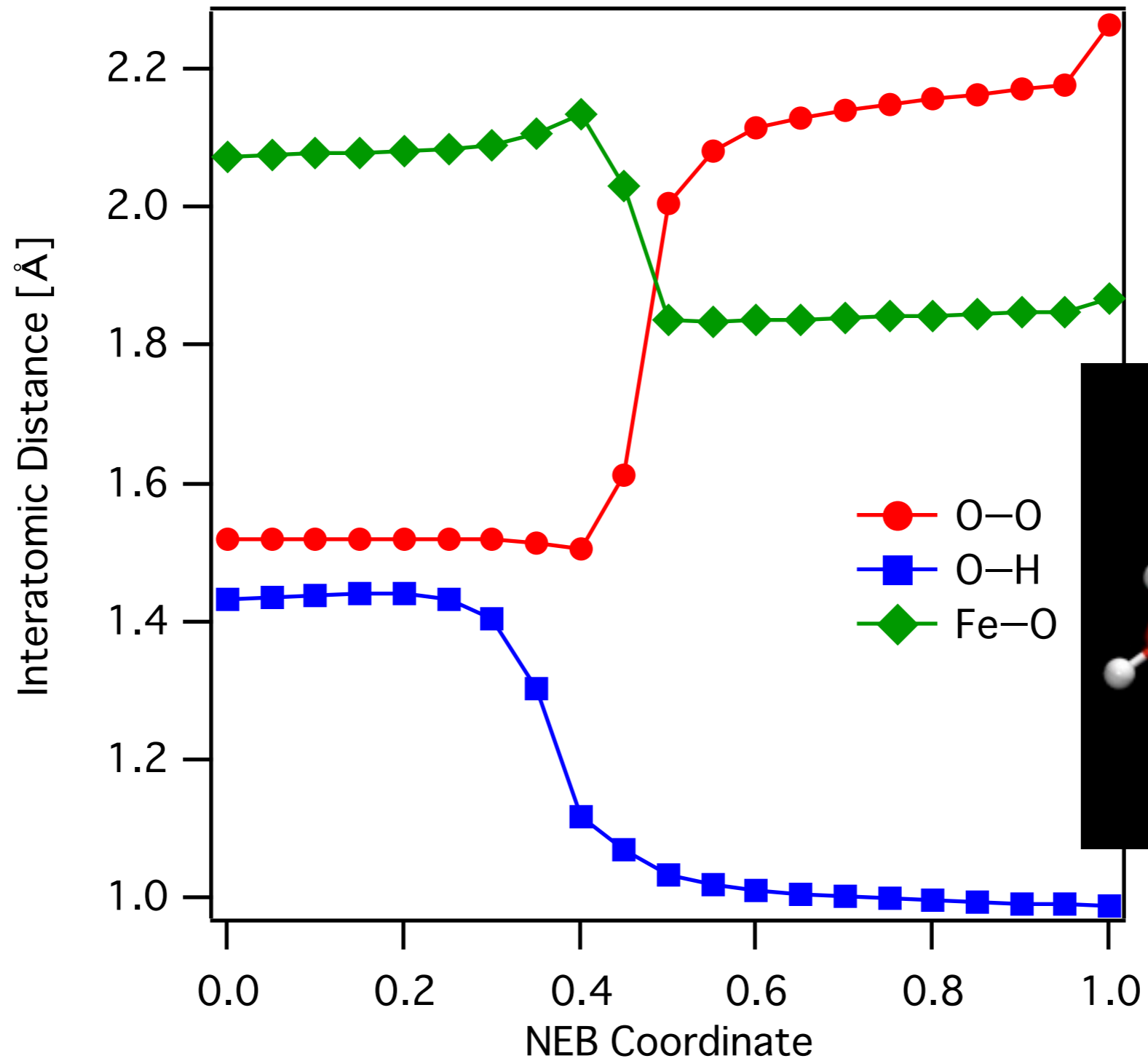


step: 19



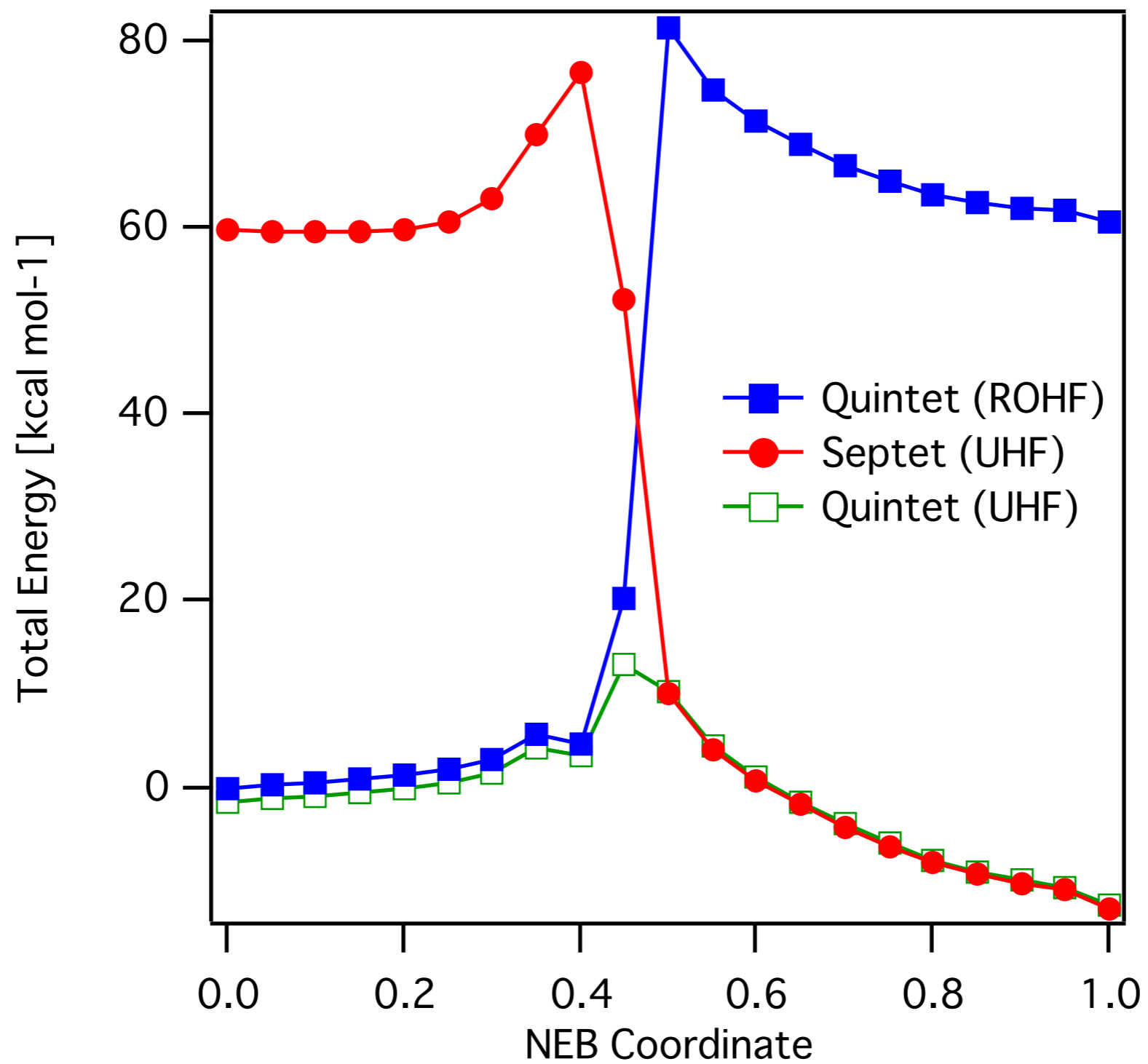
step: 20

Conformational Change



スピンのふるまい (CDFTを使った解析)

Potential Energy Surface



Constrained DFT

■ 方法論の概略

➡ ある原子集団の電荷・スピン密度が特定の値になるように拘束 (constrain) する

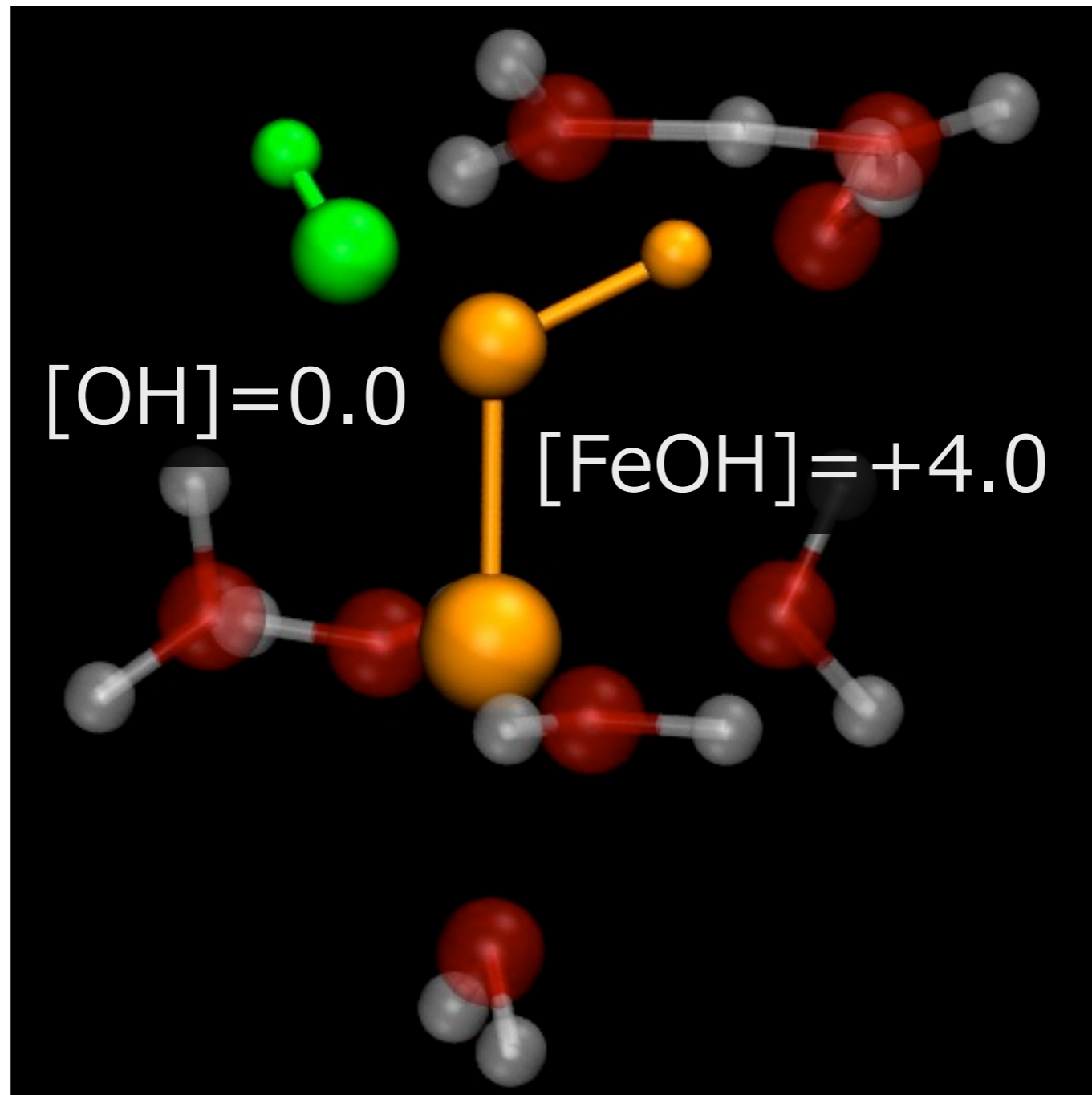
■ なぜ使う？ どう使う？

➡ 電子対 ($\uparrow\downarrow$) が解離 ($\uparrow\dots\downarrow$) する様子を眺めたい

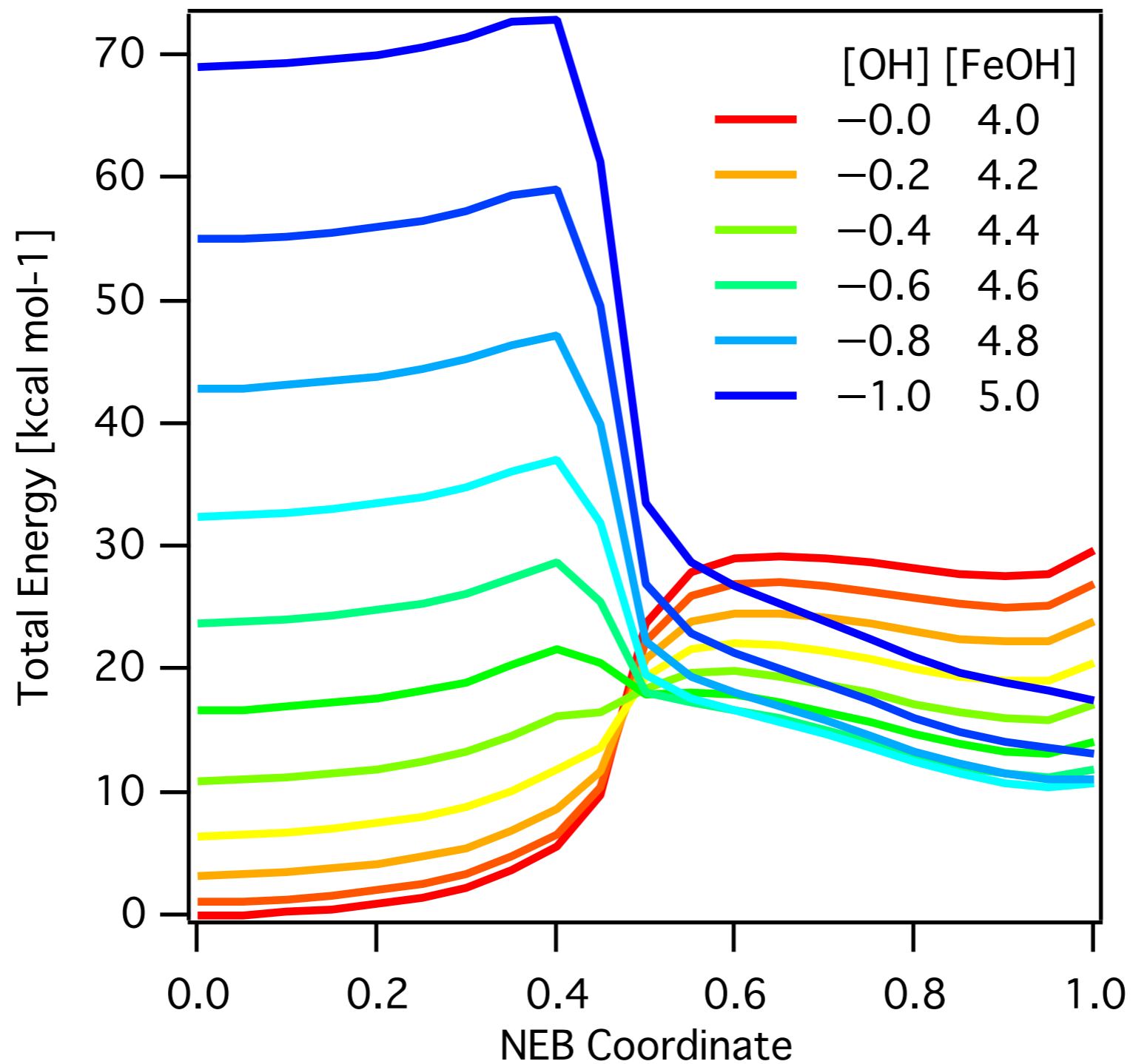
■ 具体的な設定

➡ 反応部位 (Fe-H₂O₂) のスピン密度を拘束

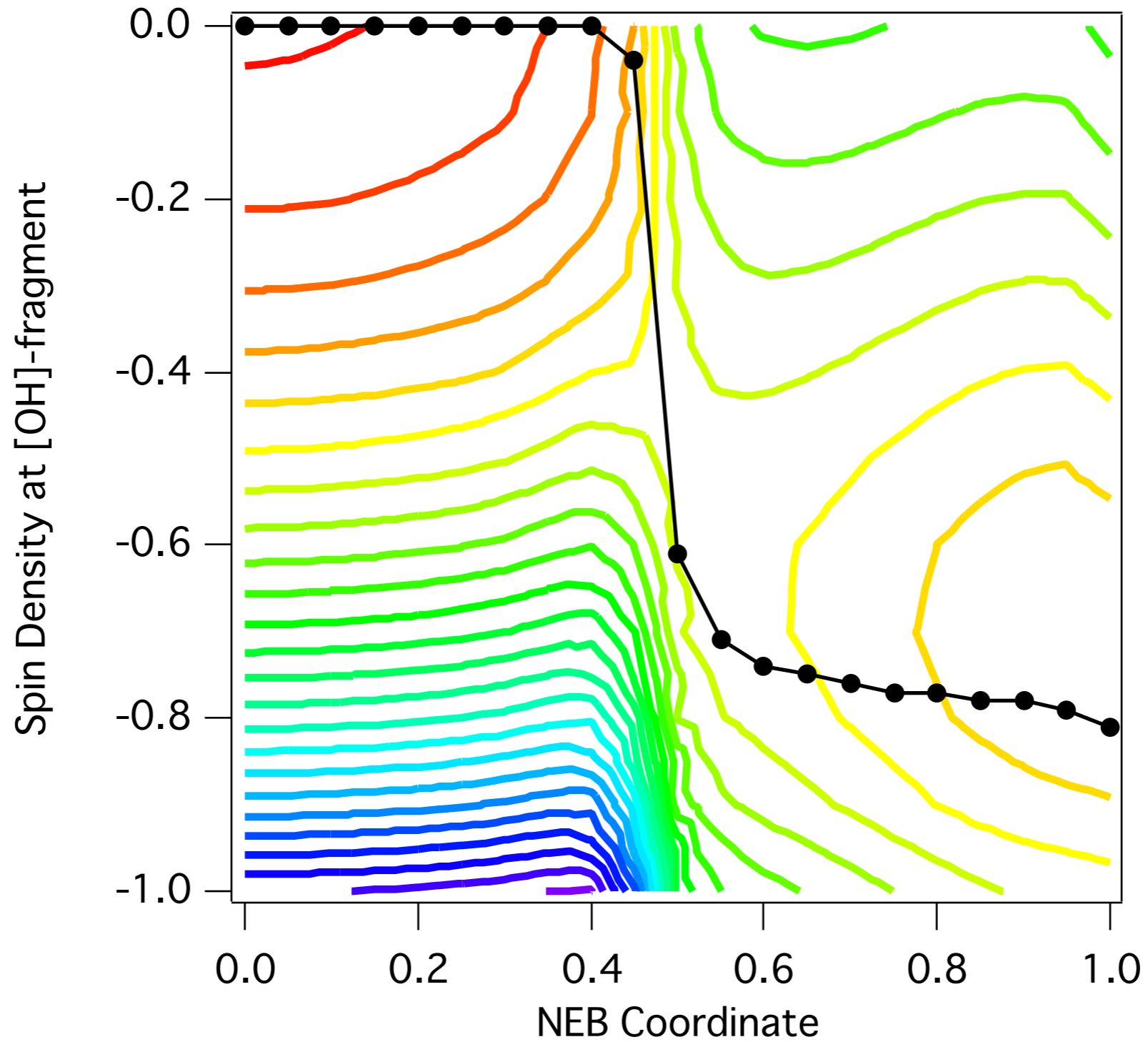
Constrained DFT



Constrained DFT



Spin Density Change



今回のまとめ

■ 制限法 (ROSCF, RODFT)

➡ 初期 MO Vector に注意する

■ 溶媒和分子のプロトン

➡ 溶質・溶媒間のプロトンの授受が大事！

➡ 反応経路 (→ HO• or HO⁻) を制御する？

■ 電子・スピンの変化

➡ 系間交差点 (↑...↑) で劇的に変化する

今後の課題

■ 凝集系としての「正しい」取り扱い

➡ 大域的な溶媒分子の静的・動的ふるまいを考慮する (→ QM/MM; Free Energy)

■ マルチスケール現象の「正しい」取り扱い

➡ 電子の動きとプロトンの動きの「動的」な相互作用を考慮する (ab initio MD)

■ 系間交差の「正しい」取り扱い

➡ スピン軌道相互作用を考慮する