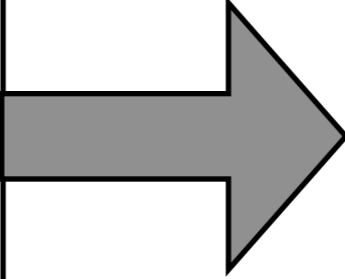
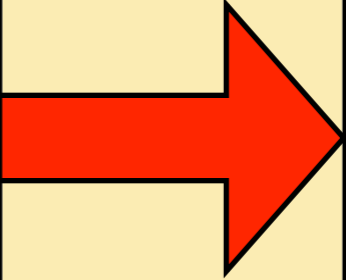
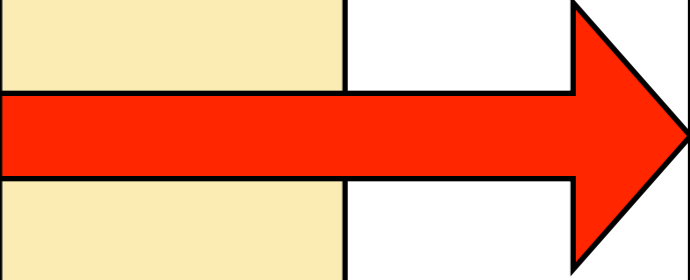


金属結合ペプチドの触媒反応： フェントン機構の反応経路

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>			

進捗状況

■ 溶媒構造の再考

- ➡ 水分子を追加することで反応系を安定化
- ➡ H_2O_2 解離反応後の構造緩和が減少した

■ 反応経路の再考

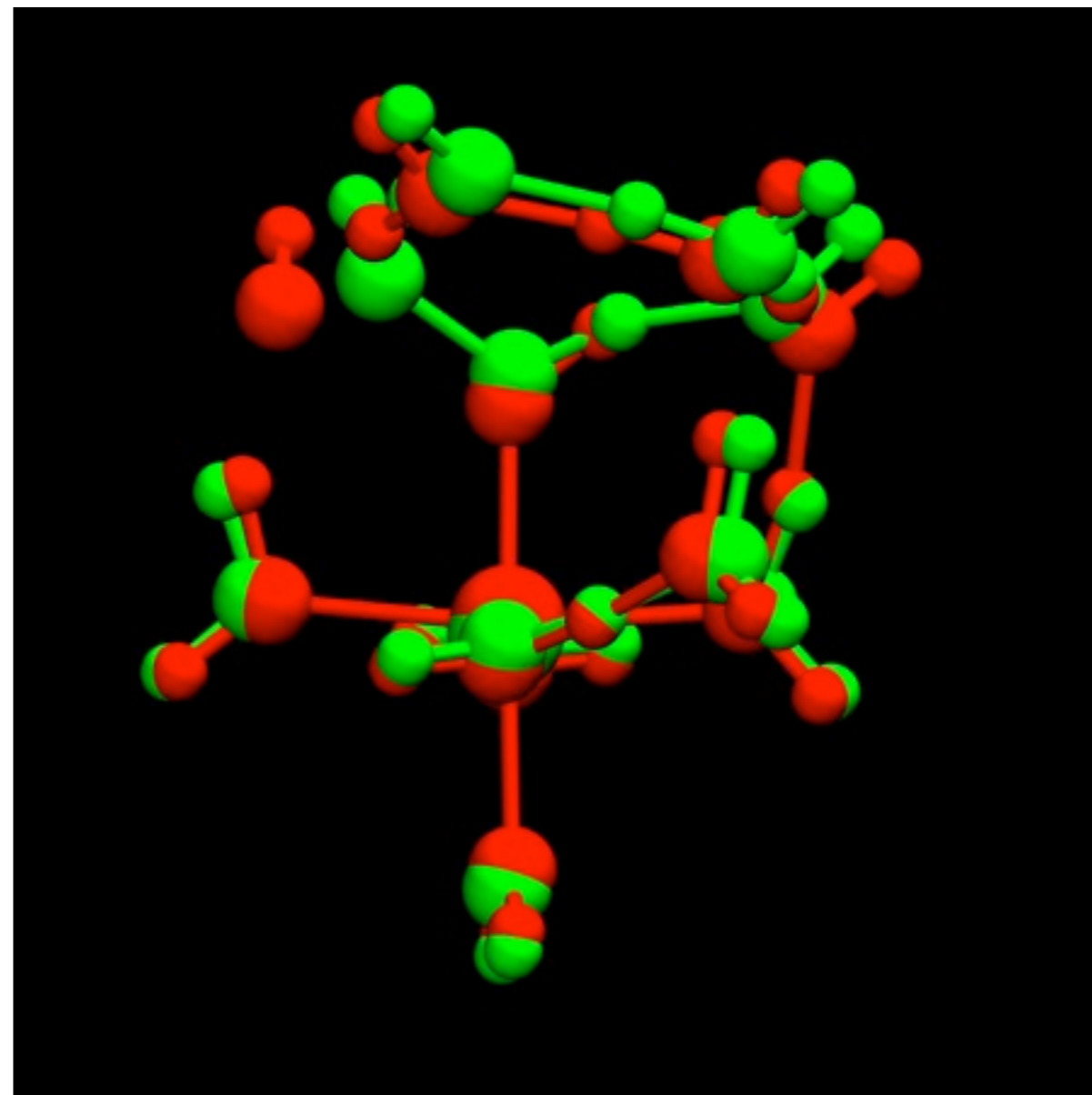
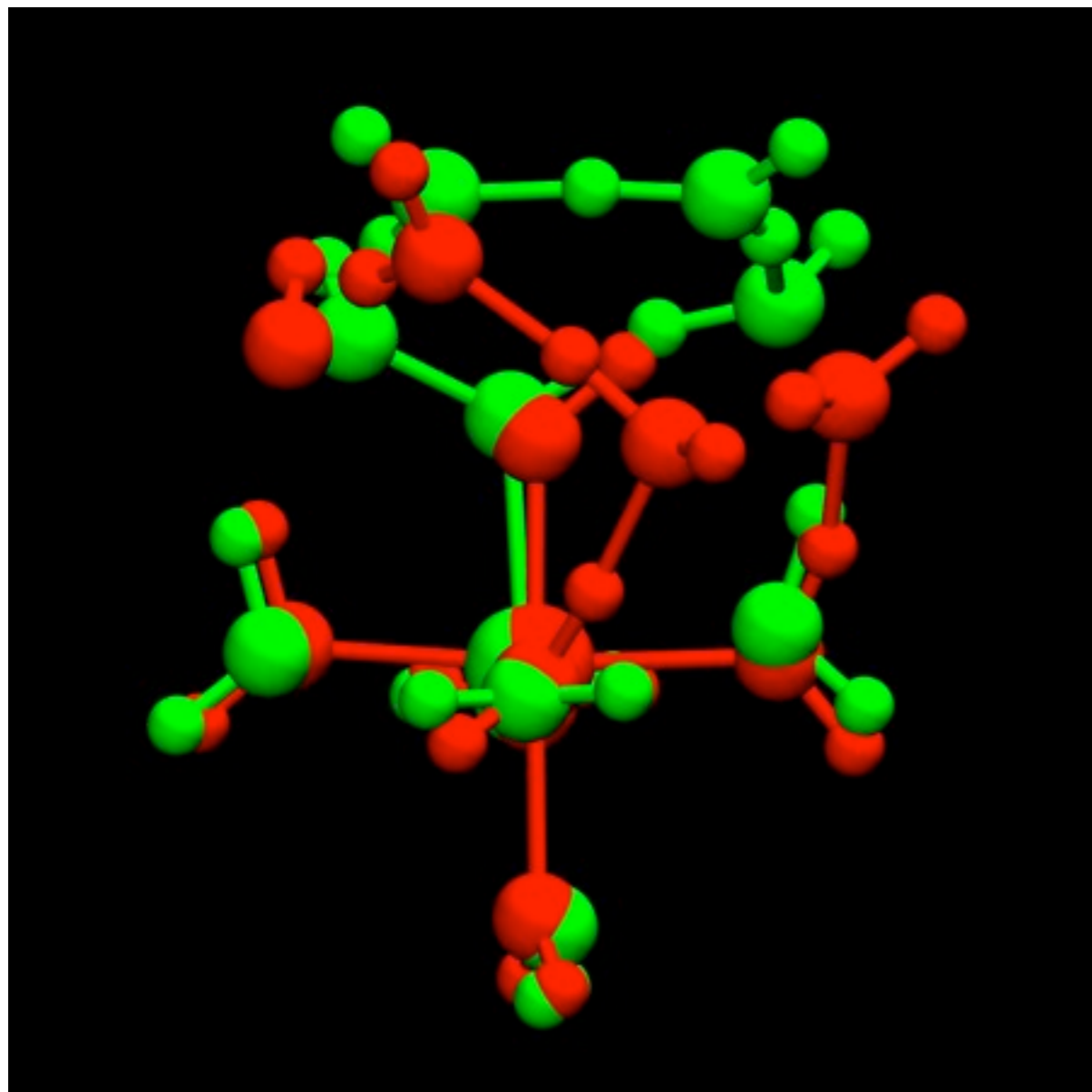
- ➡ $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- ➡ $\text{Fe}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}-\text{OH} + \text{OH}\cdot$

計算方法

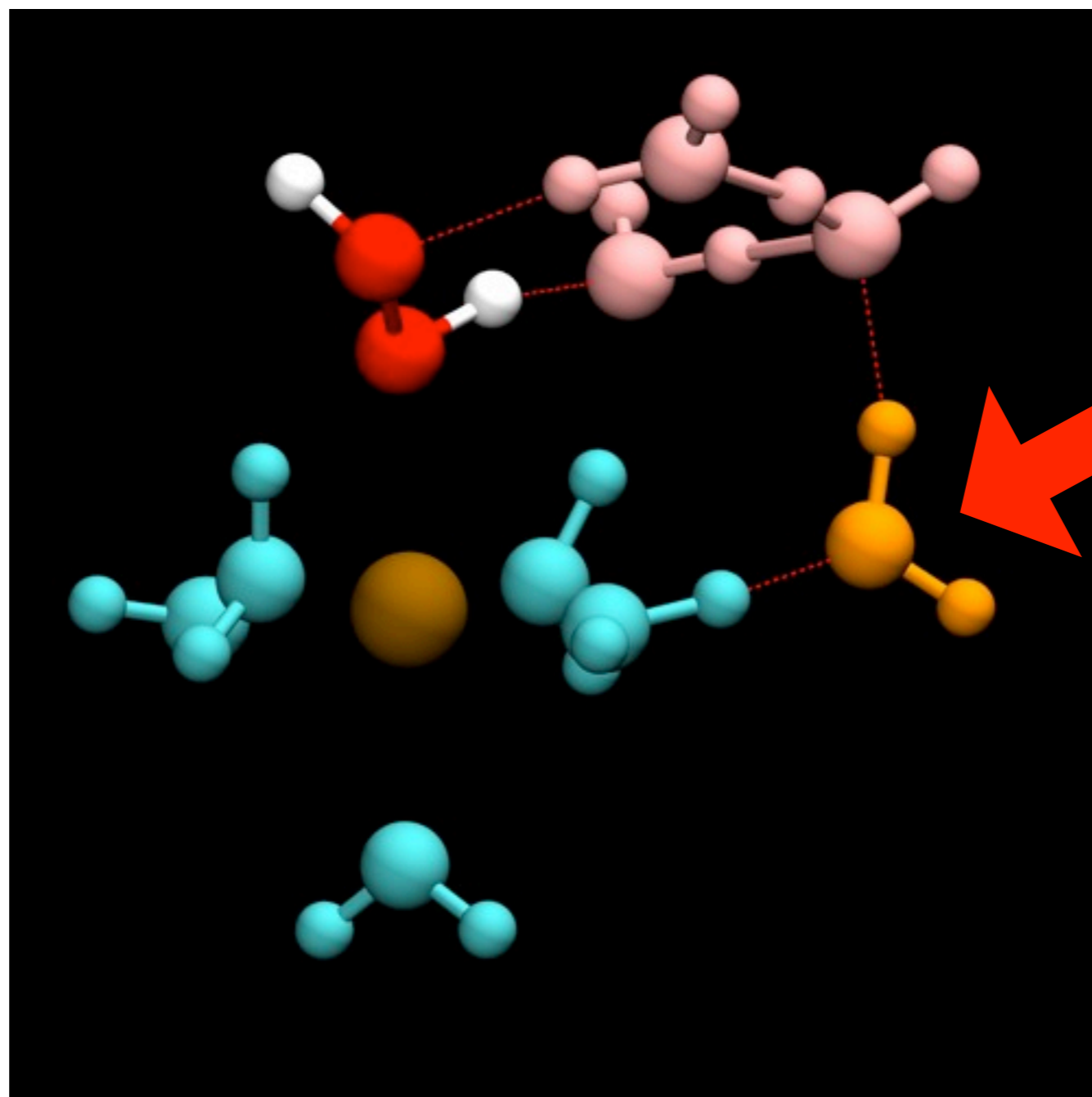
- NWChem 6.0 (& Gaussian 09)
- UB3LYP / Huzinaga-Dunning & Hay-Wadt ECP
 - ➔ D95V | H [2s], O [3s2p]
 - ➔ LanL2DZ | Fe [3s3p2d]
- Nudged-Elastic-Band (NEB) Optimization
 - ➔ 21 beads; 100 cycle
 - ➔ 注意：ビーズの力の定数を設定するモジュールが少しおかしい（→修正は簡単だけど、一応注意）

溶媒構造の再考

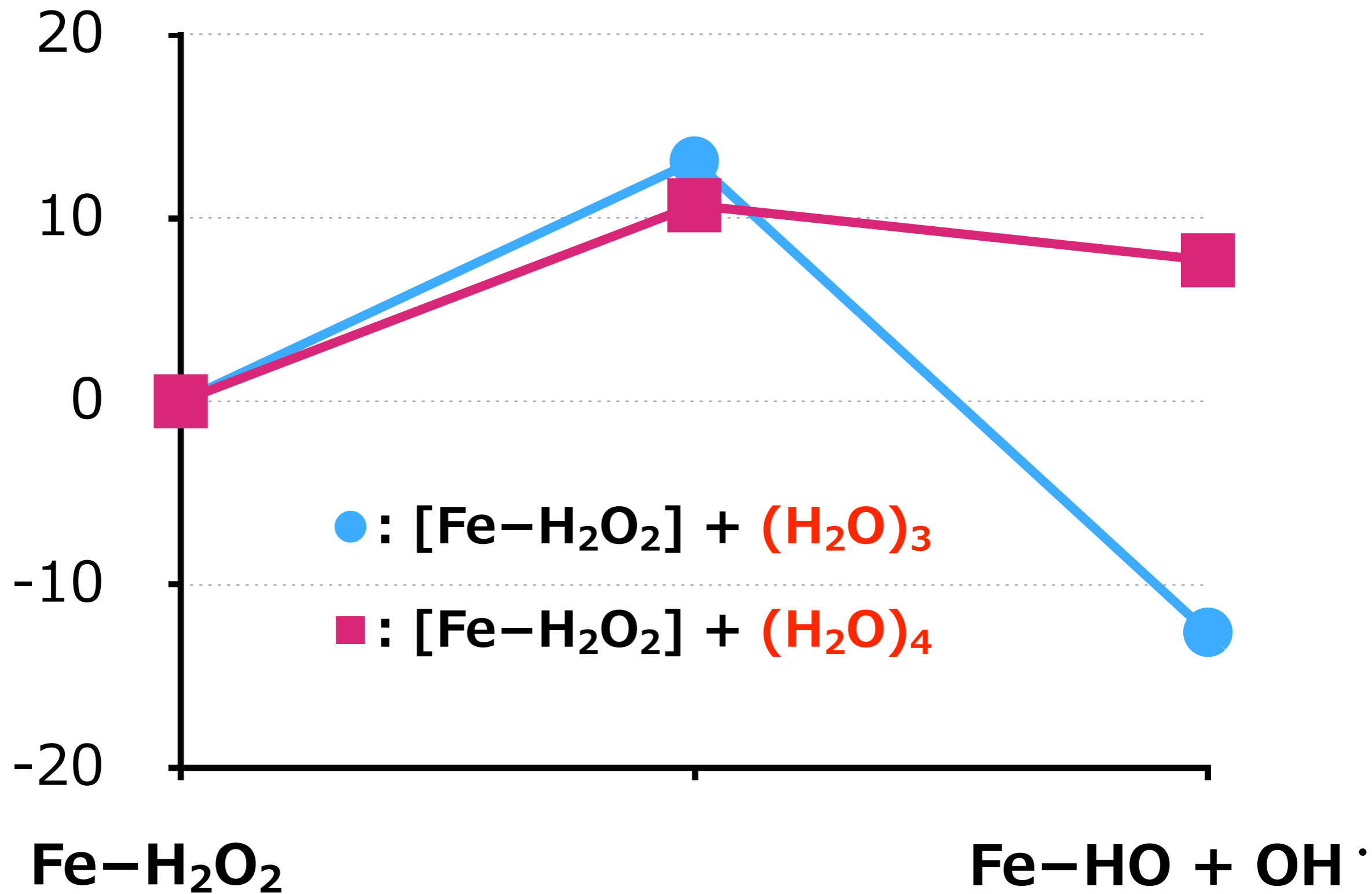
溶媒構造の再考



溶媒構造の再考



溶媒構造の再考



溶媒構造の再考

■ 旧系では反応後の構造緩和が大き過ぎた

➡ eg: $\Delta E = -25.7$ kcal/mol

➡ 少なくとも「反応系内部」では構造緩和が小さいことが望ましい (×_×)

■ 新系では反応後の構造緩和が顕著に減少

➡ eg: $\Delta E = -3$ kcal/mol

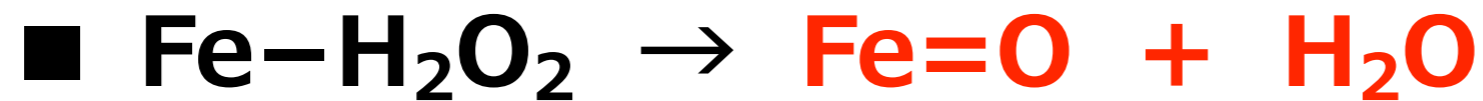
➡ 良い傾向 (^_^)

反応経路の再考

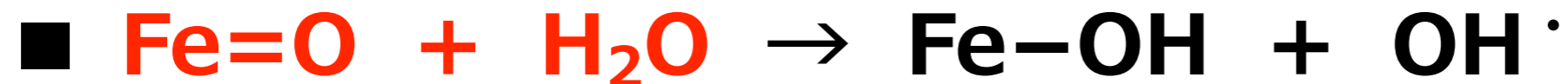
反応経路の再考



➡ H_2O_2 が直接解離してラジカルを生成する

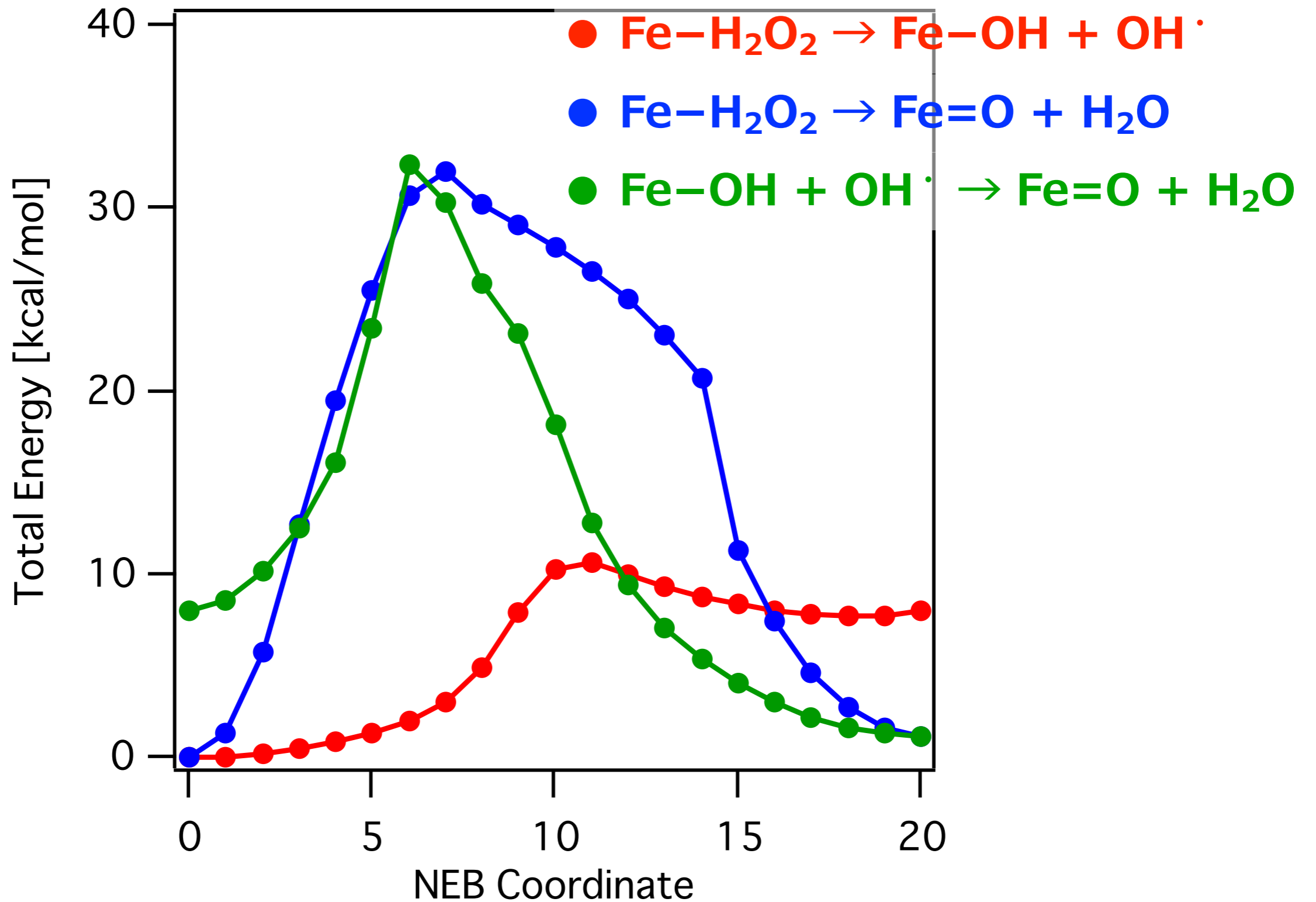


➡ O-O が解離して ferryl-oxo 錯体ができる

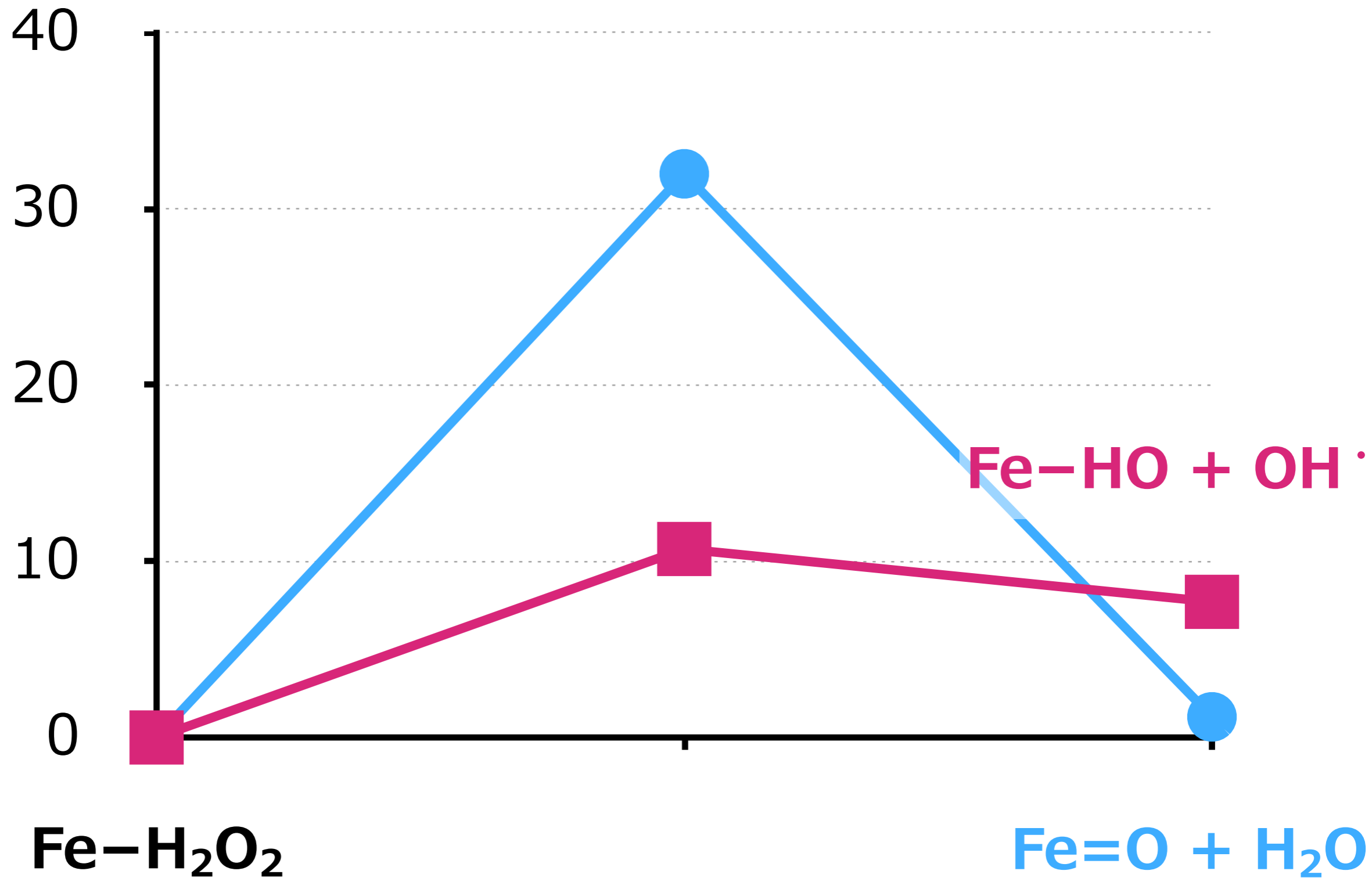


➡ プロトン移動によってラジカルが生成する

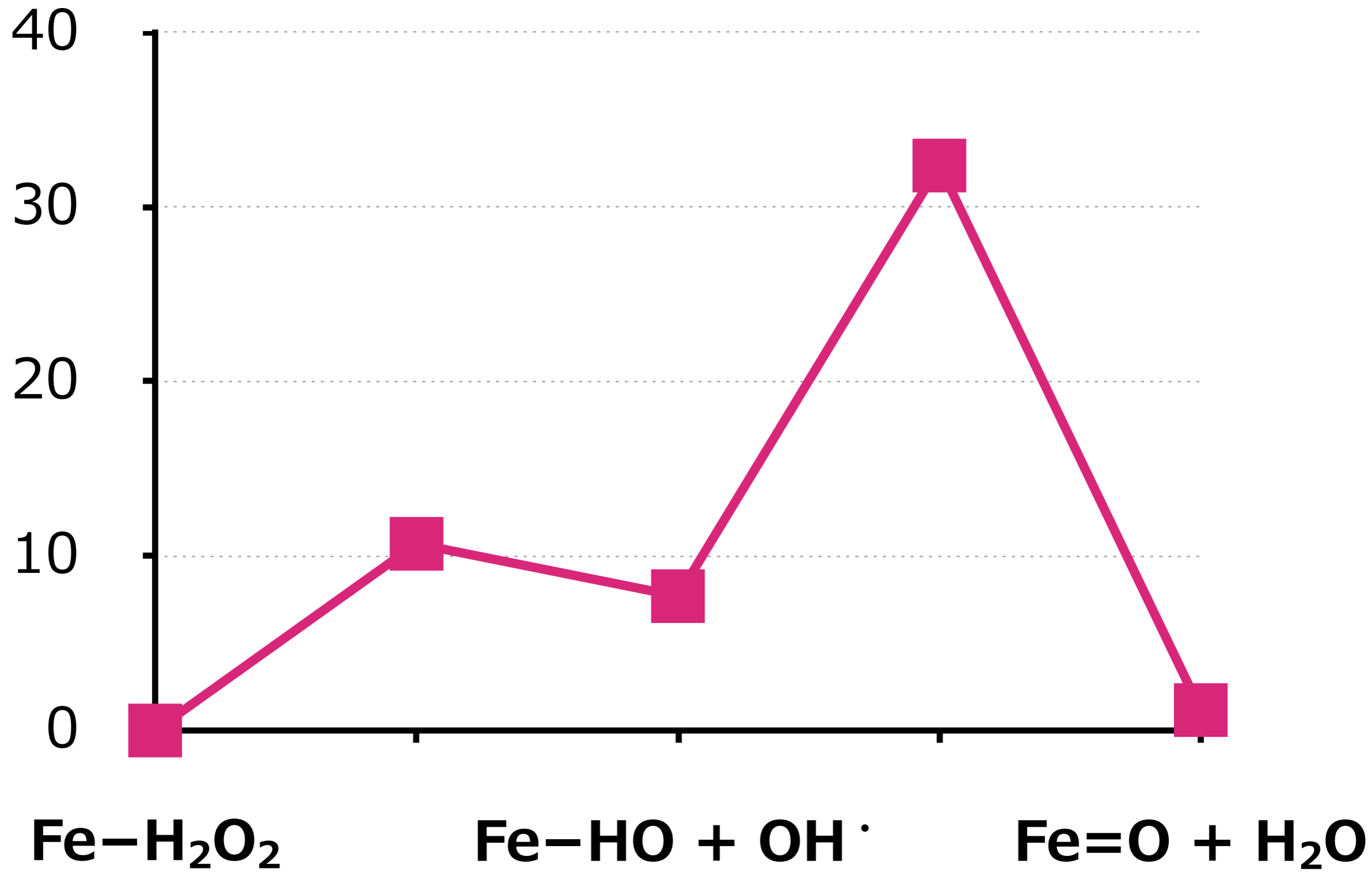
反応経路の再考

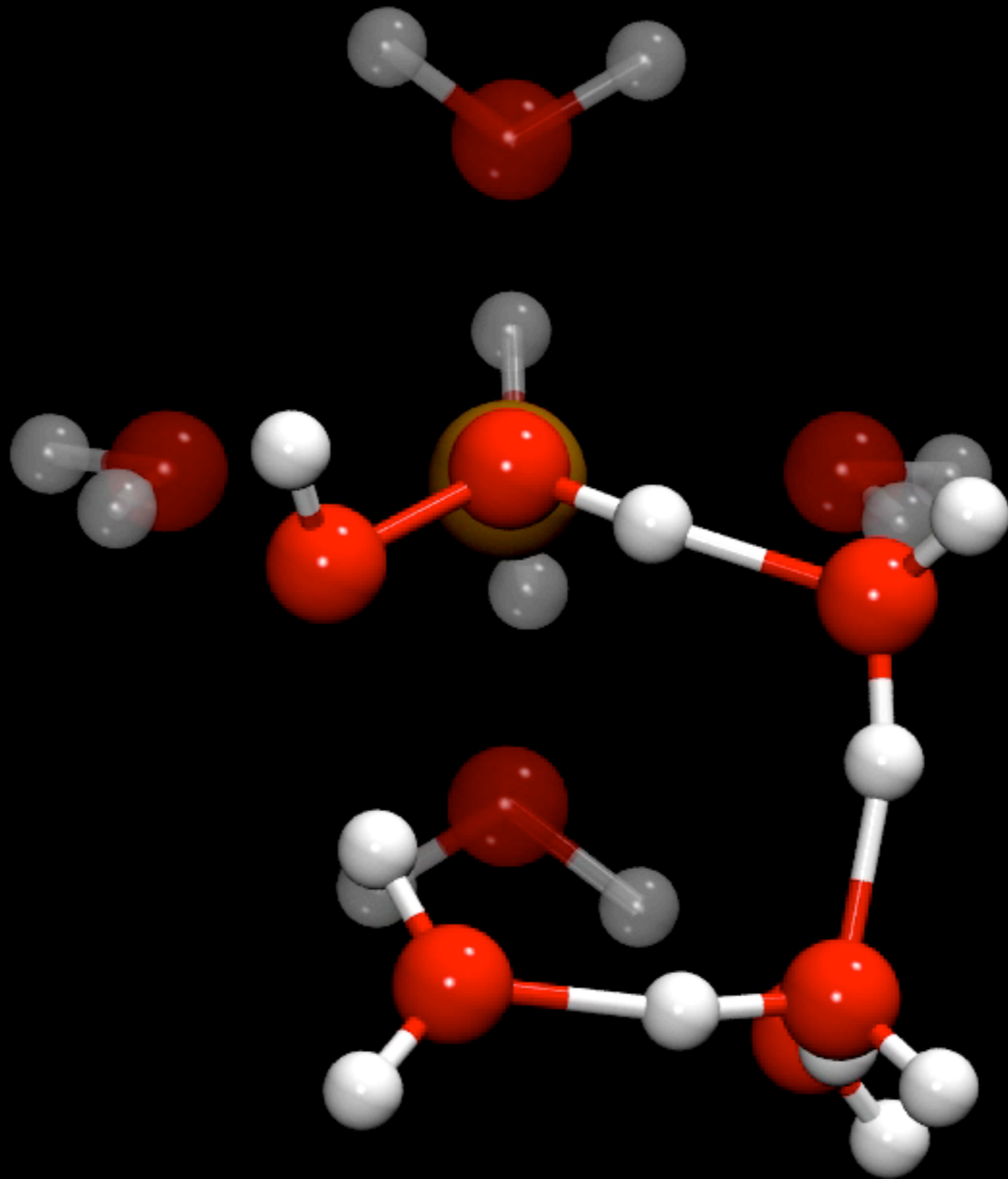


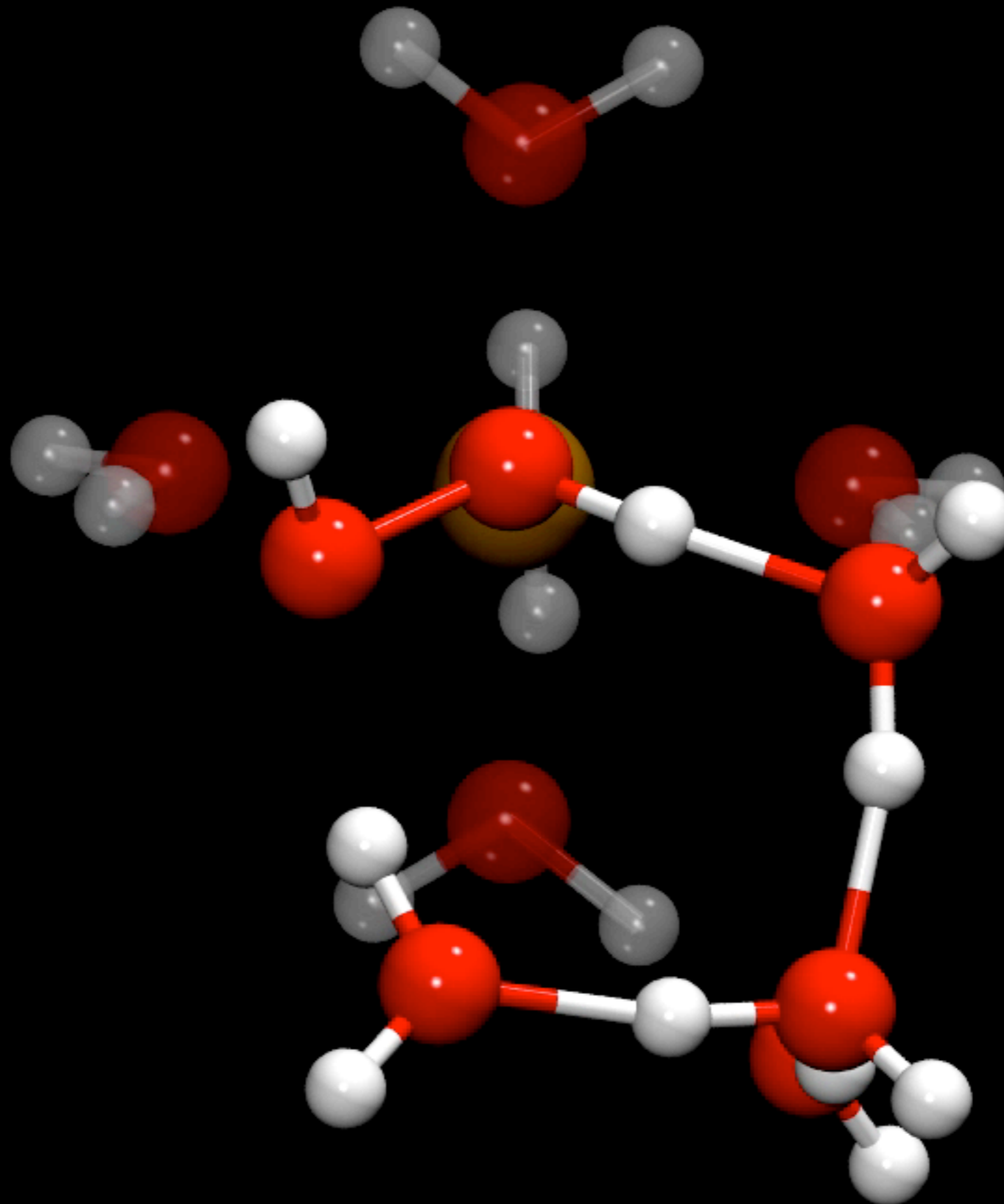
反応経路の再考

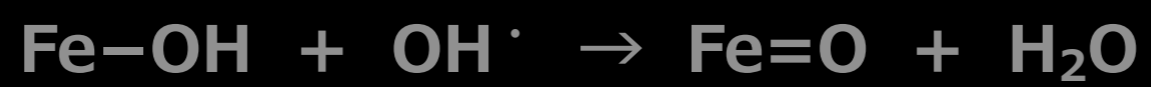
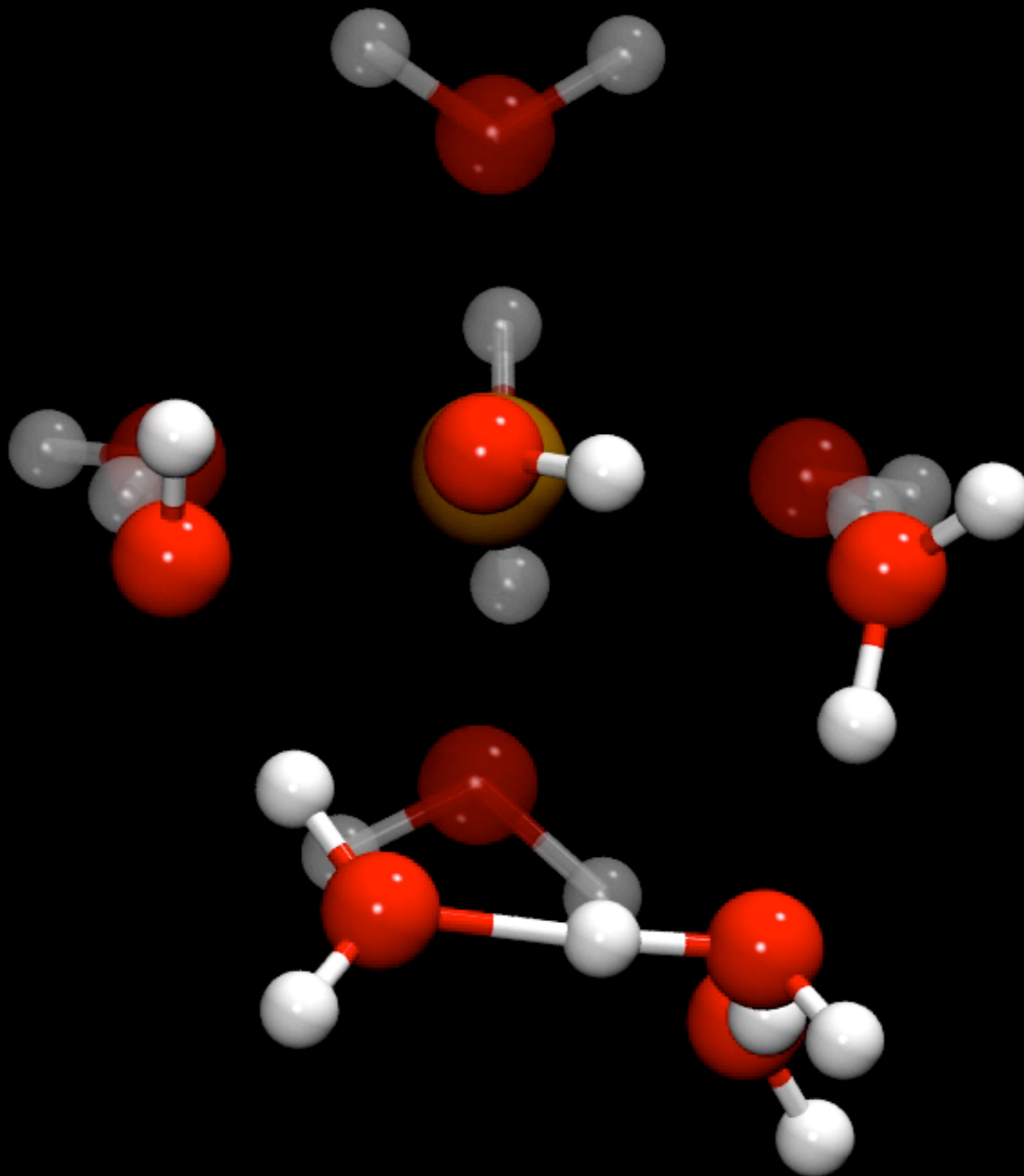


反応経路の再考









0

今回のまとめ

■ 溶媒構造の再考

- ➡ 反応系の過大な構造緩和が気になっていた
- ➡ 溶媒分子を付加することで解決できた

■ 反応経路の再考

- ➡ 既報で示唆されていた経路を考慮できた
- ➡ product 間を繋ぐ新しい経路を発見できた

今後の課題

■ プロトン移動の「正しい」取り扱い

- ➡ プロトン移動の「量子力学的」な振る舞い
- ➡ 経路積分モンテカルロ

■ 凝集系としての「正しい」取り扱い

- ➡ 大域的な溶媒分子を「統計的」に考慮する
- ➡ QM/MM; Free Energy