

平成 21 年 5 月 13 日現在

研究種目：特定領域研究
研究期間：2006 ~ 2009
課題番号：18066008
研究課題名（和文）溶液内素過程の化学反応ダイナミクス

研究課題名（英文）Theoretical studies of chemical reaction dynamics in solution

研究代表者 加藤 重樹 (KATO Shigeki)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20113425

研究分野：基礎科学
科研費の分科・細目：物理化学一般
キーワード：化学反応、ダイナミクス、溶液、励起状態、酵素反応

1. 研究計画の概要

溶液内での化学反応やタンパク質場における反応のダイナミクスを解明することは、現在の理論化学研究の最も重要な課題の一つである。これら凝集系における化学反応を取り扱うためには、反応場としての溶媒やタンパク質の熱揺らぎの効果を取り入れた反応の自由エネルギー面の構築が不可欠であり、更に、溶質分子や反応部位に対する反応場の揺らぎに起因するダイナミックな応答を記述する動力学的方法の確立が不可欠である。本研究では、複雑な溶液、生体内反応の動力学に対して見通しの良い描像を与える反応経路ハミルトニアンを *ab initio* 電子状態計算に基づいて構築する理論的方法を進展させ、溶液内光化学反応や生体内反応、特にプロトン移動や電子移動反応のダイナミクスを明らかにすることを目的としている。

2. 研究の進捗状況

具体的な溶液内反応としては、(1) RISM-MP2 法によるエチルエーテル中での Grignard 反応の機構、(2) フェノールとフェノキシラジカル間の proton coupled electron transfer (PCET) 反応と hydrogen atom transfer (HAT) 反応のポテンシャル面とそれらに対する溶媒効果の研究を行った。また、charge response kernel (CRK) 法に基づく電荷分極可能な力場に基づく溶液、タンパク質ダイナミクスの研究では、(3) イオン液体の拡散過程に対する電荷分極の影響及び (4) タン

パク質に対する分極可能力場の開発を行った。更に、新しい課題として、(5) 反応座標が露わに定義しにくいタンパク質中での基質の拡散過程などの自由エネルギー面を求めるためメタダイナミクス・シミュレーション法の改良を行い、ミオグロビン内でのキセノンサイト (Xe1-Xe4) 間の一酸化炭素の移動の自由エネルギー面と拡散経路を求めた。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。本研究課題を開始するに当たって掲げた具体的な課題については、順調に進展しており、その中で今後の課題とすべき問題も幾つか明らかになってきている。

4. 今後の研究の推進方策

平成 20 年度までに開始した研究計画は着実に進行しており、今年度は、本研究の最終年度に当たり、現在行っている研究の取りまとめを行うと共に、得られた研究成果を国際会議等で発表する。今年度は、(1) アザインドール 2 量体の基底、励起状態の解析的ポテンシャル関数を構築し、励起状態における量子ダイナミクスを調べる。(2) 核酸 2 量体の基底、励起状態のポテンシャル関数を構築し、そのダイナミクスを調べる準備を始める。(3) 線形応答自由エネルギーに基づく生体内酵素反応の反応経路ハミルトニアンを構

築する方法の開発を行い、プロトン移動反応に適用する。

(4) MS-CASPT2 法に基づく円錐交差の最適化法を開発し、溶液内光化学過程に適用する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1 Mori, T., Kato, S., Grignard reagents in solution: Theoretical study of the equilibria and the reaction with a carbonyl compound in diethyl ether solvent. (2009) *Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 査読有

2 Nishihara, Y., Hayashi, S., Kato, S., A search for ligand diffusion pathway in myoglobin using a metadynamics simulation. (2008) *Chemical Physics Letters*, **464**, 220-225, 査読有

[学会発表](計1件)

1 Kato, S.: Free Energy Surfaces and Dynamics of Chemical Reactions in Solution and Biological Systems, Theory and Applications of Computational Chemistry 2008, September 29, 上海 (中国). 招待講演