

量子化学計算を用いた活性酸素種と膜構成分子の反応挙動解析

Investigation of reaction behavior between reactive oxygen active species and membrane constituent molecules using quantum chemical calculation

首都大院システムデザイン¹, 東北大流体科学研究所²○戸田和希¹, 内田諭¹, 朽久保文嘉¹, 佐藤岳彦²Tokyo Metropolitan Univ.¹, Tohoku Univ.²○Kazuki Toda¹, Satoshi Uchida¹, Fumiyoshi Tochikubo¹, Takehiko Sato²

E-mail: toda-kazuki@ed.tmu.ac.jp

1. はじめに

近年、安定生成技術の確立した大気圧非平衡プラズマが注目されており、その応用としてプラズマ医療が急速に発展している⁽¹⁾。現在では、医療効果に関する臨床試験も多く行われており、その有効性が確認されている⁽²⁾。これらは、プラズマによって生じたラジカルやイオンの細胞や組織表面への衝突による影響であると考えられている。しかしながら、プラズマ照射における生体との相互作用は複雑な反応過程を経て生じるため、未解明な点が多い。特に分子レベルの反応を定量的に把握するためには数値シミュレーションによる解析が必須である。そこで本研究では量子化学計算に基づいてヒト細胞における細胞膜1分子と活性酸素種との反応挙動を明らかにすることを目的としている。本報告では、膜分子における炭化水素鎖の一部をより短い炭化水素で近似し、液中で支配的であるOH分子との反応におけるポテンシャルエネルギー曲面の導出を行った。

2. 計算原理及び解析方法

本解析では反応挙動の解析にあたり密度汎関数理論(DFT)に着目した。DFTではコーン・シャム方程式を解くことにより分子軌道やエネルギーを求める。コーン・シャム方程式は各点における $v_{eff}(r)$ を電子密度の汎関数により式(1)で表現される。

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad \cdots(1)$$

$v_{eff}(r)$, φ_i , ε_i はそれぞれ外場有効ポテンシャル、分子軌道及びそのエネルギーである。

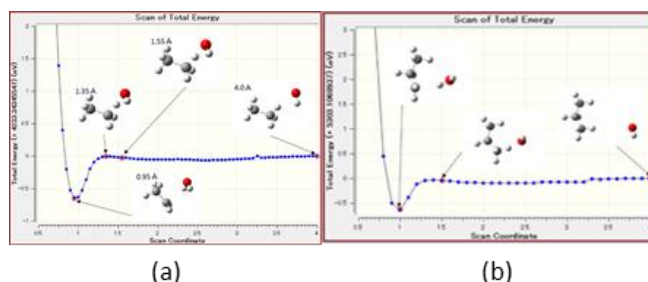
DFT法は実験結果と十分な一致を得られることができ、シュレディンガー方程式を解く他の計算より計算コストが小さい。そのため数十～数百程度の分子系の反応挙動を解析するのに適している。

本解析では炭化水素とOHの原子間距離を4 Åから0.1 Å及び0.05 Åずつ近づけた時のポテンシ

ヤルエネルギー曲線と構造変化をDFT法により調査した。汎関数にはB3LYPを、基底関数には6-31G(d,p)を用いて解析を行った。

3. 解析結果及び考察

Fig.1(a)にエタンとOHの反応におけるポテンシャルエネルギー曲線を示す。最も安定な構造をとっているのはO-H間が0.95 Åの時である。エタンから離れたH原子はOH分子と結合し水分子を形成している。Fig.1(b)に示すプロパンとOH場合、最も安定なのはH原子とOHの原子間距離が1.0 Åの時である。この時エタンの場合と同様に水分子を形成している。よって、炭化水素鎖とOHにおいて系全体が安定となるのはH原子が引き抜かれ、水分子を形成するときであると推察される。これはラジカル反応における超共役により、プロパンラジカルがOHラジカルよりも安定であることが影響している⁽³⁾。

Fig.1. Potential curve of C₂H₆-OH (a) and C₃H₈-OH (b)

謝辞

本研究の一部は東北大学流体科学研究所・一般公募共同研究(CP11APR19)の援助により実施された。

文献

- (1) M. G. Kong, et al, New J. Phys. **11**, 115012 (2009)
- (2) C. C. W. Verlaack, et al, J. Phys. Chem. C **121**, 5787-5799 (2017)
- (3) 眞鍋敬, 「求核置換反応」 化学と教育. 56, **10**, 454-457 (2008)