

文献セミナー(2015. 8. 22. 実施) 質問に対する回答

清水 裕介 (M2)

文献セミナーで頂いた質問のうち回答できるものに関して回答させていただきました。せっかくご質問頂いたにも関わらずお答えできなかったものもあり申し訳ないです。

Q. DNA photolyase の機能、PCET の役割(スライド 15)

A. フトリアーゼの機能は紫外線による DNA の損傷(代表的なものとしてピリミジン塩基同士がシクロブタン架橋される 2 量体形成)の修復を担う酵素です。スライドにもありますように FADH が電子供与体として働いてこの 2 量体を分解します。この酵素中、FAD は基本的には 1 電子還元された FAD^{•-}として存在しています。活性体である 2 電子還元体への 1 電子還元は 3 つのトリプトファンによるラジカルチェーンによって行われます。このラジカルチェーンは溶媒と接触している W₃₀₆ がプロトンを放出することで比較的安定な Trp^{•-}を形成し、逆反応の進行を抑えることで FADH の寿命を DNA 修復を行うのに十分な長さに延ばしているものと考えられます。ラジカルチェーンなしでは 10ms ほどで charge recombination が起こってしまうようです。

Q. Pacman による酸化が PT-ET で進行していることの根拠 (スライド 21)

A. スライド中のテーブルに示してあるように、反応速度 k_{ox} とイオン化エネルギー (IE) の間に強い相関があることがわかります。著者らはこの事実を反応の律速段階が PT であることの根拠としており、さらにそれを支持する事実として、KIE が HAT の場合に想定される値よりも小さいことを述べています。

Q. Pacman が酸素によって μ -oxo 鉄錯体に再生する機構 (スライド 21)

A. Pacman に限らず単純なポルフィリンも μ -oxo 錯体を作ることができ、その反応機構に関する論文が 1980 年の JACS において報告されております。Peroxo bridge の形成と酸化力の強い 4 価鉄への開裂 ($PFe^{III}-O_2^{-III}Fe \rightarrow 2PFe^{IV}O$) が重要であるようです。詳細は論文を参照していただきたく思います。

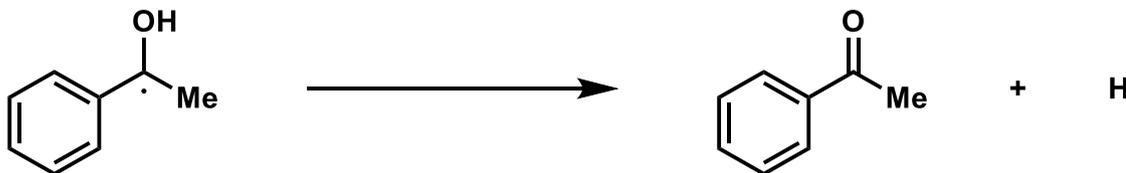
(ref: Balch, A. L. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4344)

Q. MS-EPT で使える酸の pKa はどのくらいまでなのか、強酸を使えばより低い 'BDFE' を達成できるのではないか。(スライド 28)

A. 論文中に直接的な言及はありませんが、現在アセトフェノンケチルの発生を可能としている条件はアセトンなどのジアルキルケトンには適用できず、chemically compatible なブレンステッド酸-触媒ペアを検討中である。との記述があるので、計算上の 'BDFE' は強酸を用いれば当然小さくできるのですが、触媒サイクルが回らない、基質がもたないなどの理由から用いることのできる酸や触媒には限りがあるのではないかと思います。

Q. BDFE の算出方法・effective BDFE ('BDFE') の実際の計算例を示して欲しい

A. BDFE の計算は量子化学計算によってなされます。Knowles の論文の SI よりアセトフェノンケチルの O-H BDFE の計算例を示します。



$$\text{O-H BDFE} = \Delta G^\circ(\text{ketyl}) - (\Delta G^\circ(\text{ketone}) + \Delta G^\circ(\text{hydrogen}))$$

BDFE はその定義に従って反応系と生成系のエネルギーの差によって与えられます。量子化学計算によってそれぞれの項の値が算出され、式に従って、この場合ですと O-H BDFE = -25.7 kcal/mol という値が得られます。

みなしの BDFE('BDFE')の計算はスライドにもありますが以下の式で与えられます。

$$\text{'BDFE'} \text{ (kcal/mol)} = 2.3RTpK_a + 23.06E + 54.9$$

ここにおいて 54.9 という値はアセトニトリルが溶媒の場合です。例として Ru^{II}(bpy)と PTSA のペアによって反応を行う場合の 'BDFE' を計算してみましょう。ただし反応に関与する活性種は HEH などにより還元された Ru^I(bpy) ですのでその値を用います。アセトニトリル中、PTSA の pK_a は 8.6、Ru^I(bpy) の酸化電位 E_{ox}(vs Fc) は -1.71 です。これらの値を式にあてはめると、2.3RT = 1.37 として、

$$\text{'BDFE'} = 1.37 \times 8.6 + 23.06 \times (-1.71) + 54.9 = 27.25$$

となりアセトフェノンの O-H BDFE に近い値をとることから PCET によるケチル生成が進行しうる値であると判断できます。