

「多様な天然炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術」
平成27年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

吉澤 一成

国立大学法人九州大学 先導物質科学研究所
教授

計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

§ 1. 研究実施体制

(1) 吉澤グループ

- ① 研究代表者: 吉澤 一成 (国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、計算化学を駆使してメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成を行う。研究を開始した本年度、メタン酸化酵素の一つである膜結合型メタンモノオキシゲナーゼ (pMMO) の銅二核サイトにおける重要な中間体である酸素付加体について考察し、次年度以降に展開する金属ゼオライト触媒や金属酸化物触媒の基盤となる銅二核活性構造に関する知見を得た。

メタンモノオキシゲナーゼ (MMO) はメタンをメタノールに転換する酵素であり、可溶性の sMMO と膜結合型の pMMO の2つの型が知られている。sMMO の構造は鉄二核の活性中心を持ち、その反応性については多くの研究がなされている。今回は、量子力学 QM と分子力学 MM を組み合わせた QM/MM 法を用いて、より活性の高い pMMO の構造について休止状態の計算を行い、その構造をもとにして重要な中間体である銅二核ペルオキシ状態の構造解析を行った。

具体的には、pMMO の X 線結晶構造をもとに QM/MM 計算の初期構造を構築した。QM/MM 計算のインターフェイスとして Chemshell を使い、QM 領域に TURBOMOLE、MM 領域に DL-POLY をそれぞれ用いた。QM 領域の計算において、4つの汎関数を用い、基底関数に TZVP を用いた。MM 領域の計算において CHARMM 力場を用いた。QM 領域には二核の銅および周辺のアミノ酸残基を含めた。

まず、pMMO の休止状態について、 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ 状態と $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ 状態を考慮した。各状態について最適化した構造を X 線結晶構造と比較した。その結果、pMMO の休止状態は $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ 状態と考えられ、これは電子スピン共鳴測定の結果を支持している。この休止状態構造に酸素分子を加えて pMMO のペルオキシ状態を計算した。得られたペルオキシ状態の構造を図 1 に示す。このペルオキシ状態の構造について時間依存 DFT 計算を行ったところ、実験的に得られている紫外可視スペクトルと非常に近いスペクトルが得られた。これらの結果については、米国化学会誌 *Inorganic Chemistry* に報告している。

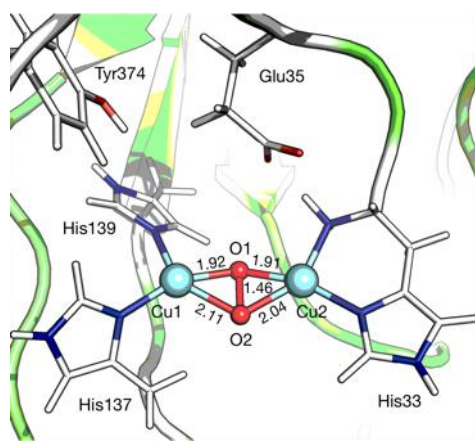


図 1. pMMO の銅二核ペルオキシ種

(平成27年度 原著論文)

1) S. Itoyama, K. Doitomi, T. Kamachi, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, "Possible Peroxo State of the Dicopper Site of Particulate Methane Monooxygenase from Combined Quantum Mechanics and Molecular Mechanics Calculations", *Inorganic Chemistry*, vol. 55, No. 6, pp. 2771-2775, 2016.