

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 生体内量子多体系における特異的化学反应の機構解明

2. 個人研究者名

庄司 光男 (筑波大学 計算科学研究センター 助教)

3. 事後評価結果

本研究では、光合成光化学系 II 酸素発生中心(PSII-OEC)とニトロゲナーゼ(NG)における生体内量子系(水分解、窒素固定)の量子状態および量子状態固有の反応機構の解明を飛躍的に進展させるため、独自のアプローチとプログラム開発により、量子スピン状態決定と広域な反応経路探索を行うことで、酵素反応における効率的反応機構を解き明かす理論研究を推進した。

[どのような量子性をどのように扱ったのか]

・量子スピン解析、反応経路探索、構造異性体探索、円二色性吸収(CD)スペクトル計算

[達成状況とインパクト]

庄司研究者は、生体内で重要な以下の酵素反応について電子状態計算に基づいた理論的解析を進め、酵素活性中心の量子電子状態の解析法および反応経路探索法を考案し、適用と改善を行った。

当初の予定では、未解決である光化学系 II 酸素発生中心の Mn 酸化数、ニトロゲナーゼ(NG)の休止状態の基底スピン状態と電荷状態の帰属を進める予定であったが難易度が高く、研究計画の変更を余儀なくされた。しかしながら、(1)光合成光化学系 II 酸素発生中心の解析では、人工光合成としての理論モデル構築の視点から、二核金属クラスターモデルを提案した。酸素生成機構の金属中心である Mn を変更して比較検討を重ね、Mn 原子が反応中心に選ばれた理由について、Mn 原子の反応特異性を示す理論計算結果が得られている。(2)動植物や微生物に広く存在している銅含有アミノ酸化酵素(CAO)については、その生理活性アミン類の酸化的脱アミ反応機構に着目し、これまで不明であった非古典的な酵素反応の仕組みについて、量子古典混合(QM/MM)計算による反応機構の解明に成功した。(3)サルコシン(N-methylglycine)やアミノ酸を酸化的に分解し、微生物の代謝作用を支えているサルコシンオキシダーゼ(MSOX)の反応機構では、これまで最有力説とされていたラジカル機構ではなく、非ラジカル機構(polar mechanism)であることを独自の反応経路探索により明らかにした。(4)また、分子物性の観点からアミノ酸のホモキラリティー問題について取り組み、構造異性体間の相対安定性は、アラニン前駆体で最安定となることを高精度量子化学計算レベル(CCSD(T))で示すに至っている。円二色性吸収(CD)スペクトル計算では、実測が十分でなかった高エネルギー領域で、光学特性を明らかにすることに成功している。このように、酵素反応という複雑な生体反応系に適用できる実用的な方法について開発に取り組んだ姿勢は一定の評価ができる。スピン自由度を取り込めるように量子化学計算手法を拡張したこと、分子動力学法と組み合わせることで光合成反応中心の錯体依存性の実験結果の再現を試みたことは評価できる。さらに、隕石中のアミノ酸のホモキラリティー起源を量子物性からひも解くことが可能になった成果は大変興味深い。しかしながら、当初の提案との位置づけが分かりにくかった。また、当初の目標に向かって取り組むにあたり何が障害だったのか、その解決に向けた見通しについて、より分かりやすく示すことが望ましい。

本研究からどのような生命現象の量子現象にアプローチできる手法もしくは理論につながるかの方向性について、庄司研究者は、生命の地球外起源の根拠を示すホモキラリティー問題の解決を挙げている。ホモキラリティー起源の解明など新しい発展的な挑戦に期待したい。また、当初目指していた、ニトロゲナーゼの量子状態解析と反応機構解明も継続されることを望んでいる。新しい研究領域の創生に向けての連携について、片山研究者(1期生)、溝端研究者(1期生)、小西研究者(2期生)との議論が進んでいることも楽しみである。