

銅二核錯体によるメタン活性化に関する理論的研究

○塩田淑仁、吉澤一成

九州大学先導研（福岡市西区元岡744）

【緒言】メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)は不活性なメタンをメタノールに転換する酵素で、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 は X 線構造解析から鉄活性中心の構造が明らかにされ、その反応メカニズムは明らかにされつつある。それに対して、pMMO に関する研究例は少なく、pMMO の X 線構造解析から二核銅及び単核銅を活性点に有する多核の金属活性点を持つことが明らかとなったものの (図 1 (a)), その活性化の仕組みや反応機構は分子レベルでは未だによく分かっていない。我々は、X 線構造のモデル計算の結果から二核銅酸素錯体の電子状態が+1 価と+2 価の混合原子価のときにメタンと効率よく反応することを明らかにした。最近の分光学的研究からも二核銅錯体が反応の活性部位であることが明らかになり、その反応機構や膜タンパク中での挙動に注目が集まっている。

【計算方法】密度汎関数法の一つである B3LYP 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。基底関数は銅の基底関数には Wachters-Hay 基底、銅以外には D95**基底を用いた。スピン多重度は一重項と三重項を考慮した。計算プログラムは Gaussian09 を用いた。活性点の銅錯体は Cu^ICu^I を初期状態として計算した。計算モデルは図 1 (c) に示す。X 線結晶構造をもとに作成し、主鎖の α 炭素を固定してそれ以外の部分を構造最適化した。

【結果及び考察】図 2 に示すように、最初に Cu^ICu^I の還元状態 (RED) に酸素が挿入されての $\text{Cu}^II\text{Cu}^{II}$ パーオキシ錯体 (PO) が生成し、次いで水素の移動により $\text{Cu}^I\text{Cu}^{II}$ ヒドロパーオキシ錯体 (HPO)、最後に酸素の解裂により $\text{Cu}^II\text{Cu}^{III}$ オキシ錯体 (OXO) を生成する。エネルギー解析の結果、OXO はチロシルラジカルを含むが HPO や BMO よりも安定に存在できることが明らかとなった。さらに、OXO は bis(μ -オキシ) $\text{Cu}^II\text{Cu}^{III}$ 錯体と同様にメタンと容易に反応しメタノールを生じることが明らかとなった。

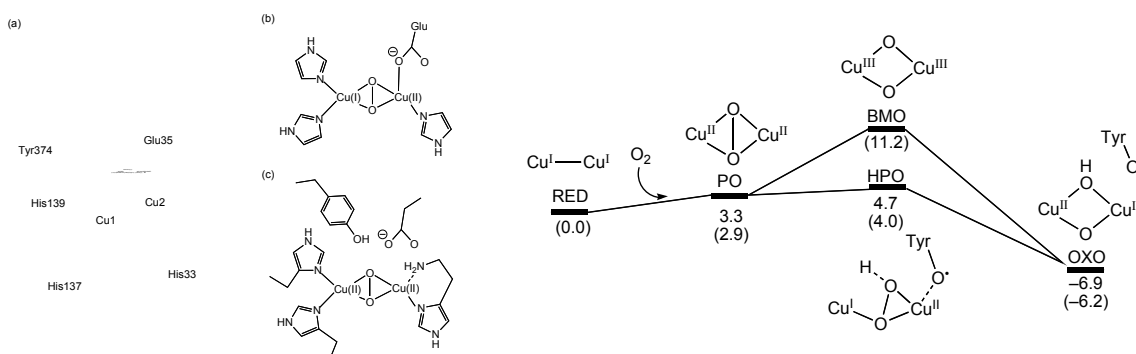


図 1. pMMO 活性点構造 (a) と 2 つの計算モデル (b) $\text{Cu}^I\text{Cu}^{II}$ (c) $\text{Cu}^II\text{Cu}^{II}$ パーオキシ錯体

図 2. エネルギーダイアグラム (単位は kcal/mol)

【参考文献】 Y. Shiota, G. Juhasz, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7907.