

理論計算による酵素触媒反応機構の解析

(筑波大計算セ¹・産総研 触媒化学融合研究セ²) ○堀 優太^{1,2}

Theoretical studies of homogeneous and enzymatic reaction mechanisms

(¹Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, ²Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Yuta Hori^{1,2}

Enzymes catalyze many industrially challenging reactions, achieving high selectivity at ambient temperatures and pressures. Elucidating the catalytic mechanisms is expected to lead to the development of innovative, environmentally friendly, and highly efficient catalysts. To understand enzyme catalysis, it is important to investigate the structure, electronic state, and reaction mechanism of the catalytically active species in detail. Quantum chemical calculations can reveal the structures and energies of the stable and transition states in any elementary reaction, thus providing a useful tool for reaction analysis. As computational power increases, quantum chemical calculations have been applied directly to large molecular systems, and the knowledge gained from these calculations can guide experimental chemists in the design of new catalysts.

In this presentation, we will outline the analysis of enzyme-catalyzed reaction mechanisms using quantum chemical calculations, focusing on enzymes and homogeneous catalysts that oxidize hydrogen and methane. Examples of catalytic reactions predicted before the experiments will also be presented.

Keywords : *Quantum Chemistry; Enzymatic Reaction; Reaction Mechanism; Hydrogen; Methane*

生体内の酵素反応は、工業的に困難とされる多くの反応を常温常圧で高い選択性を持って触媒している。この触媒作用の発現機構が解明されれば、環境に優しく高効率な革新的触媒の開発につながると期待される。酵素触媒作用の理解においては、触媒活性種の構造や電子状態、反応機構を詳細に調べることが重要である。量子化学計算は、各素反応における安定状態および遷移状態の構造とエネルギーを明らかにすることが可能であり、反応解析における有用な手段となる。計算機の性能向上に伴い、実在系の量子化学計算が可能となりつつあり、この計算から得られる知見は、実験化学者にフィードバックされ、新規触媒の設計に向けた指針を与えることができる。

本発表では、水素やメタンを酸化する酵素や錯体を取り上げ、量子化学計算による酵素触媒反応機構の解析について紹介する。また、実験に先駆けて触媒反応を予測した事例について紹介する。

1) Catalytic Performance of a Dicopper-Oxo Complex for Methane Hydroxylation. Y. Hori, Y. Shiota, T. Tsuji, M. Kodera, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 8.

2) New insights into the oxidation process from neutron and X-ray crystal structures of an O₂-sensitive [NiFe]-hydrogenase. T. Hiromoto, K. Nishikawa, S. Inoue, H. Ogata, Y. Hori, K. Kusaka, Y. Hirano, K. Kurihara, Y. Shigeta, T. Tamada, Y. Higuchi, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 9306.