

学位審査報告書

(ふりがな) 氏名	じょうつか たつや 城塚 達也
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Proton/Electron Transfer and Vibrational Relaxation in Solution and Protein (溶液とタンパク中のプロトン・電子移動と振動緩和)	
論文調査委員	(主査) 安藤 耕司 准教授 谷村 吉隆 教授 鈴木 俊法 教授

理学研究科

京都大学	博士 (理 学)	氏名	城塚 達也
論文題目	Proton/Electron Transfer and Vibrational Relaxation in Solution and Protein (溶液とタンパク中のプロトン・電子移動と振動緩和)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>希釈フッ化水素酸は以下に上げる2つの特異な物性を持つことで有名である:(1)希釈フッ化水素酸は弱酸だが他のハロゲン化水素酸や濃フッ化水素酸は強酸。(2)温度が下がると酸性度が上がる。また、安藤らはHFを赤外光で励起するとプロトン移動が起こりやすくなると示唆した。これは凝縮相中の基底状態コヒーレントコントロールの応用例としても興味深い。以上の背景から、本研究では多状態経験的原子価結合法(MS-EVB)を用いて希釈フッ化水素酸中の弱酸性の原因となる水素結合ネットワークと赤外励起プロトン移動のダイナミクスの解明を目的とする。</p> <p>希釈フッ化水素酸中の弱酸性の原因は反応エントロピーの減少であることが知られているが、それを表す指標の一つとして四面体・並進オーダーパラメーター$Q \cdot t^*$に着目した。プロトン移動の反応物から生成物までにF原子付近のQが増加しO原子付近のQが減少し、$t^*(F)$は増加するのに対し$t^*(O)$ほとんど変化しないことが分かった。これは四面体性が移動しF原子周りの秩序が大きくなったことを示し、これらのオーダーパラメーターがHFの酸解離におけるエントロピー変化の指標となりうる可能性を秘めていることを示唆している。</p> <p>さらに、非平衡分子動力学シミュレーションを行った結果、振動緩和が溶媒の再配置に比べて十分に遅くないことが分かった。この結果からHFを振動励起した後、遷移状態で反応物と生成物が半分ずつに振り分けられる描像ではなく、振動緩和と溶媒の再配置が競争的に進行する。</p> <p>次に、赤外(IR)スペクトルを実験とシミュレーションを比較する際に半古典近似(SA)がしばしば用いられてきたがこの近似の溶液中における妥当性は検証されることがなかった。更に、従来の古典分子動力学(MD)シミュレーションには計算コストは低いが振動周波数を過大評価するという問題がある。以上の研究背景に基づいて、本研究の目的は半古典近似とスペクトルの効率的かつ正確な計算方法の検証である。このためモース振動子というシンプルなモデルを用いて手法の比較を行い、ガウス波束法は少し低波数に出てしまうが良いピークの位置を出すことが分かった。</p> <p>最後に、チトクロム<i>f</i>(C<i>f</i>)からプラストシアニン(Pc)への電子移動の反応メカニズムを量子化学計算と分子動力学計算を用いて解析する。青色銅タンパク質は素早く電子移動を起こす金属酵素である。その一種であるプラストシアニン(Pc)はチトクロム<i>f</i>(C<i>f</i>)からP700⁺へと電子を伝達する、光合成の中で重要な役割を果たすタンパク質である。X線結晶構造解析からPcの構造は酸化状態と還元状態でかなり似ていることが分かっている。この小さな構造変化は活性部位が再配置エネルギーを減少させることで電子移動(ET)を促進している。C<i>f</i>からPcへと電子が流れるとき、これらは過渡複合体(C<i>f</i>/Pc)を形成するが、これはETの遷移状態付近に対応する。以上の背景から、本研究の目的はチトクロム<i>f</i>からプラストシアニンへの電子移動の第一原理量子化学的手法を用いた解析である。特に、Pcの活性部位に存在する残基の役割に着目する。解析の結果、銅とメチオニンの距離が縮み、拡散と構造の再配置と電子移動の熱的励起のいずれも反応に重要な寄与を果たしていることが分かった。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

溶液中やタンパク質中におけるプロトン移動や電子移動は、生化学機能を決定し得る中心的な素過程である。しかしながら、媒質の影響も含めた微視的機構は十分に理解されておらず、理論的にも実験的にも解析手法は未確立の段階にある。困難の一つの要因は、これらが共に量子性の高い粒子の移動である点にある。加えて、これらは荷電粒子の移動であるために、周囲の媒質と静電的に強く結合し、環境の影響が機構や速度を支配し得る点も、問題を複雑にしている。本論文では、これらの量子移動過程および競合し得る振動緩和過程について、分子軌道法や分子動力学法を駆使することにより、微視的機構を理論的に解析している。本論文は三部からなる。第一部では、水中に希釈されたフッ化水素酸の電離過程について、弱酸性の起源および赤外励起に誘起された非平衡解離動力学について解析した。前者については、局所的四面体構造の秩序変数を解析し、プロトン受容体側からプロトン供与体側に構造秩序が移動することに伴い、局所エントロピーが減少することが弱酸性に寄与していることが示唆された。後者においては、前駆的局所溶媒と構造の形成が酸電離を誘導すること、赤外励起後の振動緩和は環境緩和と競合し得ることが示された。第二部では、振動緩和と環境緩和、およびそれらのスペクトル形状への影響について、正確な量子計算との比較が可能となるような単純化されたモデルについて詳細に調べている。特に、ガウス波束法と周波数揺動相関の半古典近似を量子マスター方程式の結果と比較し、両者の長所と短所を解析した。第三部では、光合成における電子伝達系である、プラスチックアニンとチトクロム f の間の電子移動過程について、量子力学/分子力学(QM/MM) 計算による構造解析と、一般化 Mulliken-Hush 解析による電子的結合エネルギーの解析を行い、実験的知見と組み合わせながら、拡散による分子間の出会い、会合体形成後の構造緩和、および電子移動過程の相対的寄与について考察した。以上のように、本論文は、媒質と結合した量子移動過程の解析を基幹としながら、溶液からタンパク質へと対象を広げつつ、複合的観点からの解析を遂行し、一定の成果を挙げている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として相応の価値を有するものと認める。また、平成 24 年 1 月 18 日の公聴会において、論文内容の口頭発表と試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降