

菌類(キノコ)の放射性セシウム濃縮機構解明に向けた  
分子シミュレーション技術の研究開発  
- 量子化学計算によるキノコ色素分子の  
錯体形成におけるセシウム選択性の定量的評価 -  
Development of molecular simulation technology for  
elucidating radiation concentration mechanism in fungi and lichens  
- Quantitative evaluation of complexation selectivity of  
secondary metabolites using quantum chemical calculations -

日本原子力研究開発機構 (JAEA)  
数納 広哉、町田 昌彦

キーワード：福島第一原子力発電所事故、放射性セシウム、キノコ色素分子、地衣類二次代謝物、アルカリ金属錯体、量子化学計算、分子構造探索

原子力発電所事故により環境中に放出され陸域に降着した放射性セシウムは、森林内において、地衣類や菌類等に蓄積・保持されることが知られている。特にキノコにおいては、その傘部分に放射性セシウムの濃縮が観察され、セシウムイオンは傘の色素分子と錯体を形成すると考えられている。本研究では、キノコ色素分子の代表例としてノルバジオンA分子に着目し、最新の量子化学計算手法を用いて、水溶液中でのアルカリ金属イオン錯体の分子構造と錯体形成におけるセシウムイオンに対する選択性（他のアルカリイオンとの錯体形成自由エネルギーの差）を評価した。その結果、アルカリ性の水溶液中で、ノルバジオンAはセシウムイオンと選択的に錯体を形成することが分かった。この計算結果は、キノコにおける放射性セシウム濃縮の謎を解く鍵になると考えられる。

## 1. はじめに

2011年に発生した東京電力福島第一原子力発電所事故により、放射性セシウムが環境中に放出され、その一部は陸地へと降着した。降着した放射性セシウムは、土壌表層に留まる性質があるため、降着量の多い地域では高い放射線量が維持され、多くの住民が避難する事態となった。このような事態を打開し、住民の被ばくを低減するため、国・自治体の主導により、除染が実施され、放射線量は低減したが、除染のコストや労力の問題から、その実施は平地等に限定された。こうして、福島県の凡そ7割を占める山林の多くは、除

染未実施のまま残されている。

福島の実地において、放射性セシウムの多くは土壌表層に存在しているが、その一部は、菌類や地衣類、樹皮などに保持・蓄積されているのが観察されている（図1）。特に、野生のキノコに放射性セシウムの濃縮が見られ、これらの一部は食用に供される他、野生動物等も頻りにキノコを食することから、キノコを介した近隣住民の内部被曝が懸念されている。また、放射性セシウムの保持・蓄積は樹木表面に生育する地衣類においても観察されており、地衣類を初期のセシウム降着のモニタリング生物として活用する可能性が指

摘されている [1]。地衣類は、元来、様々な有毒金属を保持・蓄積することから、環境モニタリング等に活用されてきたが、放射性セシウムについても、同様の役割が期待されている。

以上、菌類や地衣類を始めとして、森林内生態系における放射性セシウムの保持・蓄積機構の解明は重要な研究課題であり、放射性セシウムの挙動を理解する上でも、重要な課題の一つに該当する。

キノコにおける放射性セシウムの濃縮は、核実験時代からチェルノブイリ原子力発電所事故を通じて、世界中で指摘されてきた。特に、イグチ目イグチ科のキノコ、ニセイログワリ (Bay boletus) における放射性セシウムの濃縮は顕著であり、これまでに様々な研究が精力的に行われてきた。その結果、キノコの傘部分にある色素への濃縮が判明している (図2)。この事実から、放射性セシウムの濃縮には色素分子とセシウムイオンとの錯体形成という過程が重要な役割を果たすと考えられてきた。キノコに含まれる色素分子の代表例としては、ノルバジオン A (Norbadione

A;  $C_{35}H_{18}O_{15}$ ) があるが、これはヨーロッパで生息する上記ニセイログワリや日本ではマツ林に発生するコツブタケ等に含まれる主要色素分子であり、乾燥重量の10%以上と大きなウエイトを占めることもある有名な分子である。このノルバジオン A はセシウムイオンと選択的に錯体形成をすると考えられ [2-4]、これまで、実験研究が行われると同時に、古典分子動力学シミュレーションを用いた理論研究も行われてきた [5-9]。しかし、セシウムイオンの選択性を示す明白な結果は実験事実のみであり、その機構の解明が切望されてきた。なぜなら、機構が解明されれば、どのような色素分子がセシウム濃縮の鍵となっているのか、そして、それらの色素分子を豊富に有するキノコがセシウムをより選択的に保持・蓄積すると予測できるからである。

本記事では、この機構の解明を目指し、最新の計算手法を用いてノルバジオン A のアルカリ金属イオン錯形成の機構を明らかにした研究の成果を解説する。計算では、水溶液中

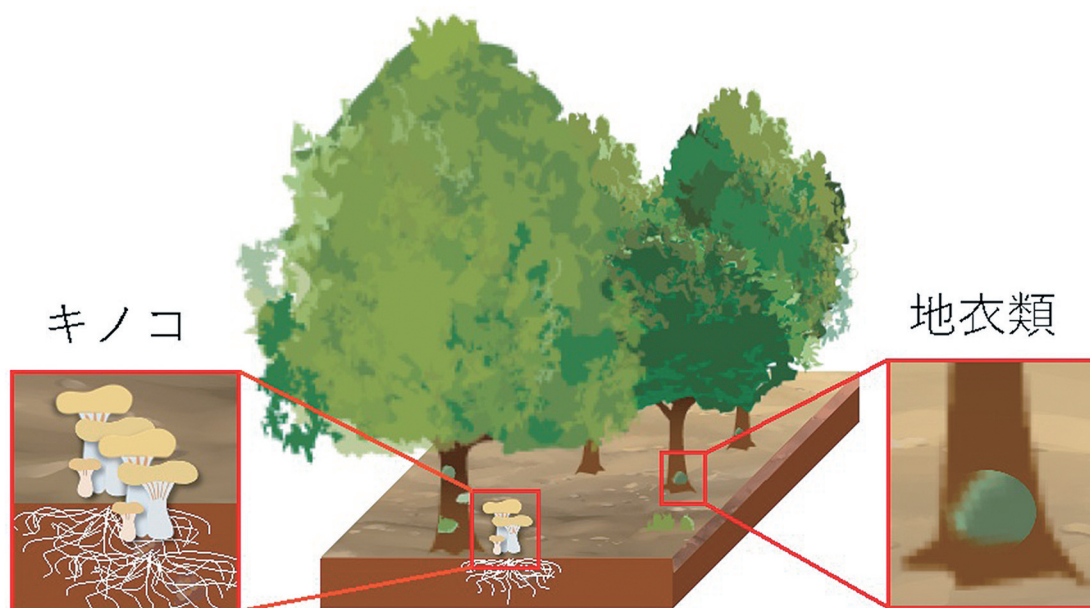


図1 森林内での菌類 (キノコ) や地衣類の分布

におけるノルバジオン A の中性状態  $NBA^0$  と二重及び四重の脱プロトン状態  $NBA^{2-}$ 、 $NBA^{4-}$  のアルカリ金属イオン錯体の構造を探索し、その安定性を調べることにした。上記の脱プロトン状態を探索する目的は、脱プロトン化することで、よりアルカリイオンを吸着しやすくなるためであり、脱プロトン化は、高い pH 状態、即ちアルカリ性の状態で実現する。一般に、生物は弱アルカリ性の状態にあるが、菌類は種や環境の違いにより、酸性からアルカリ性に至る様々な条件下で生育することが知られており、 $NBA^0$ 、 $NBA^{2-}$ 、 $NBA^{4-}$  は、各々、pH が 8 程度以下、10.5 程度、12.5 程度以上で支配的となることが実験から確かめられているが、その存在は広い pH に及んで分布しており、詳細に調べる必要性がある [9]。

生体内でのセシウム錯形成における選択性を計算により推定するには、水中での計算が目標となるが、そのためには、アルカリ金属イオンの交換反応自由エネルギーを計算することが必須となる。尚、用いる計算手法は、RIST の太田ら [10, 11] によって開発されたものを利用する。この方法は、段階的な手法であり、第一段階では PM6 (Parametric Model 6) 力場と GRRM に実装されている MC-AFIR (MultiComponent-Artificial Force Induced Reaction) 法を組み合わせ、錯体構造を高速にスクリーニングし、次の段階で、連続誘電体モデル (PCM, Polarizable Continuum Model) を利用し、密度汎関数理論 (DFT) 計算により、スクリーニングで得られた構造を水溶液内で最適化する。

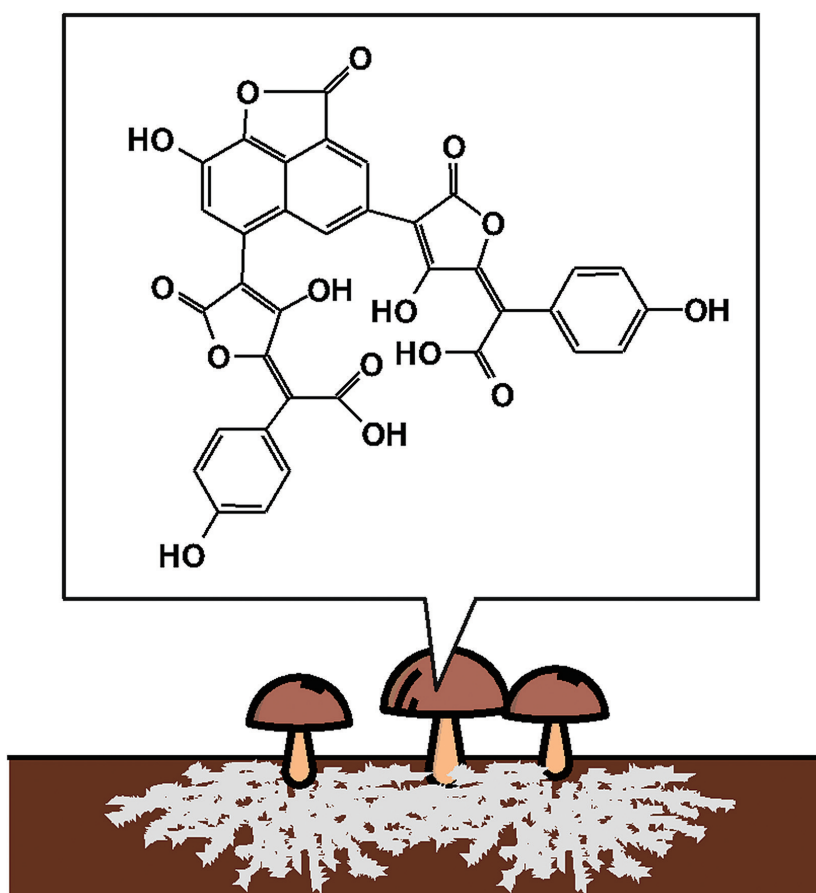


図2 キノコニセイロガワリの傘部分に分布する茶色い色素ノルバジオン A

## 2. 計算手法（構造のスクリーニングと最適化計算）

太田らによって開発された計算手法の概略を述べる（本手法の詳細は文献 [10, 11] で紹介されている）。まず、MOPAC（半経験的分軌道計算）のPM6 (Parametric Model 6) 力場 [12] とGRRM14 [13, 14] に実装されているMC-AFIR (MultiComponent-Artificial Force Induced Reaction) 法 [15] を組み合わせて、安定及び準安定錯体構造のスクリーニングテストを行う。その際、太田ら [10, 11] によって開発されたGRRM14-MOPAC2016間のインターフェースプログラ

ムgr2mocを用いる。これはMOPACからの標準出力データを、GRRMから読み込み可能なデータに変換する一方、その逆への変換も行ってくれるプログラムである。MC-AFIR法は、ランダムに生成された反応物原子配置から、複数の結合反応経路を見つけ出してくれる方法であり、反応物内部および反応物間には複数の人工力が加えられ、様々な反応が追跡可能となる。尚、錯形成前の単体のリガンドの構造はB3LYP [16, 17]/6-31G (d, p) レベルの密度汎関数理論計算により計算される。尚、計算により安定（準安定）な錯体構造を計算する手順を図3に示す。



図3 計算手法の概略

本研究での人工力は、アルカリ金属イオンと色素分子側の酸素原子間に適用されるが、これは酸素原子の電気陰性度が分子内で最も大きいという理由による。尚、MC-AFIR法にあるイオンと酸素間のモデル衝突エネルギーは100kJ/molと設定した。こうしたスクリーニングテストの実行により、系のポテンシャルエネルギー曲面上にある安定構造や準安定構造を見つけることが可能となる。その結果、得られた分子構造はエネルギーの低い方から高い順にラベル付けされ、各々、Gaussian16を用いたB3LYP/LANL2DZレベルのDFTにより最適化される。こうして得られた精度の高い分子構造は最終的に最も低いエネルギーから再ラベル付けされる。なぜなら、DFTにより安定性の順序が変わることがあるからである。分子構造の相対的な安定性は、最安定分子構造 ( $s = 1$ ) のエネルギーとの差  $E^{(s)} - E^{(s=1)}$  により評価することができる。ここで、 $s$ は構造のラベル、 $E^{(s)}$ はその構造が有するエネルギーを表す。

色素分子とイオンの錯体形成に関する実験は典型的には水中(水溶液中)や他の溶媒(例:メタノール)–水の混合溶液中等で行われるため、分子–イオン結合に対する溶媒効果を考慮する必要がある。これは、実際の生体内での錯体形成においても同様と考えられ、その効果は、連続誘電体モデル (PCM, Polarizable Continuum Model) [18, 19] を採用することで考慮される。こうして、溶液中の安定・準安定分子構造は、PCMを用いたB3LYP/LANL2DZレベルのDFT計算により求められる。また、温度 $T$ における溶液中の統計力学的性質は、安定構造・準安定構造のエネルギー値を基に、カノニカル・アンサンブルを用いて調べることが可能であり、その際の分配関数は次の式で与えられる、

$$Z_{PCM} = \sum_s e^{-\frac{E_{PCM}^{(s)}}{k_B T}} \quad (1)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、和のインデックス $s$ は全ての異なる平衡構造に渡る。分子中の全ての原子間距離が $0.1 \text{ \AA}$ 以下の差で同じ場合には同一構造と判定され、そうでない場合には異なる構造と判定される。 $s \cong 10$ までの分子構造の和を取るにより $Z_{PCM}$ の収束が見られた。こうして、各々の構造を見出す確率、特に最安定構造を見出す確率は  $p_1 = Z_{PCM}^{-1} e^{-E_{PCM}^{(1)}/k_B T}$  となる (次3章にて計算例が示される)。また、分配関数を用いて自由エネルギーは  $A_{PCM} = -k_B T \ln Z_{PCM}$  と表され、溶液中での異なる錯体構造の出現を考慮すると、エントロピーは  $S_{PCM} = \partial_T A_{PCM}$  と表現され、溶液中の錯体構造の統計力学的分布を定量的に表すことが可能となる。

本計算手法の利点は、他の量子化学計算手法と比較し、GRRMを用いることで自動的にポテンシャルエネルギー曲面上の安定構造や準安定構造を得られることである。これにより自由エネルギーが計算可能となり、イオン交換自由エネルギー等のイオン交換に関する観測量も計算により推定することができる。また、GRRMをMOPACと組み合わせることで、エネルギーで順序付けされた多数の分子構造を極めて低計算コストで且つ高速に予測できることも指摘したい。尚、もし、良い初期構造がスクリーニング過程で得られる場合、その後のDFT最適化計算も十分低計算コストとなる。

### 3. 計算結果と議論

本記事で取り上げるノルバジオンA (NBA) は、コンフォメーション自由度の大きい分子であり、その中性状態 ( $\text{NBA}^0$ )、二重脱プロトン状態 ( $\text{NBA}^{2-}$ ) や四重脱プロトン状態 ( $\text{NBA}^{4-}$ ) の安定構造の決定は容易ではない。ここでは、本研究でB3LYP/6-31G (d, p) レベルのDFT計算によって得られた分子構造を図4に示す。これらの構造は最も安定であることがわかっている  $E/E$  異性体である

[7]。NBA<sup>0</sup>、NBA<sup>2-</sup>およびNBA<sup>4-</sup>の構造は顕著に異なっており、その脱プロトン数に強く依存することを示している。特にNBA<sup>2-</sup>の翼状の2つのプルビン酸基は、それぞれのカルボン酸基に属するO原子とH原子の間に働く水素結合(点線で表示)により近接する。これに対し、NBA<sup>4-</sup>ではそれぞれのプルビン酸基に属するO原子に集まる負電荷のため、この2つの翼は反発している。図中に示す酸素原子間の距離は、 $d_{O-O'} = 7.71\text{\AA}$  (NBA<sup>0</sup>)、 $2.75\text{\AA}$  (NBA<sup>2-</sup>)、 $10.81\text{\AA}$  (NBA<sup>4-</sup>)である。これらの色素分子とアルカリイオンとの錯

体の安定構造の探索過程の一例を図5に示す。これはNBA<sup>4-</sup>Cs<sup>+</sup>の場合である。最終段階であるPCMの下、DFTで得られた最安定構造はGRRM/MOPACのスクリーニングテストで得られた最安定構造とは異なるが、第二段階での気相中DFTで得られた最安定構造とおよそ同じものである。このように、段階的構造探索では安定性の順序が変わることがある。また、第一段階と第二段階では分子構造は僅かに変化しているが、第二段階と第三段階ではほとんど変化が見られない。このような段階による違いが現れることもある。

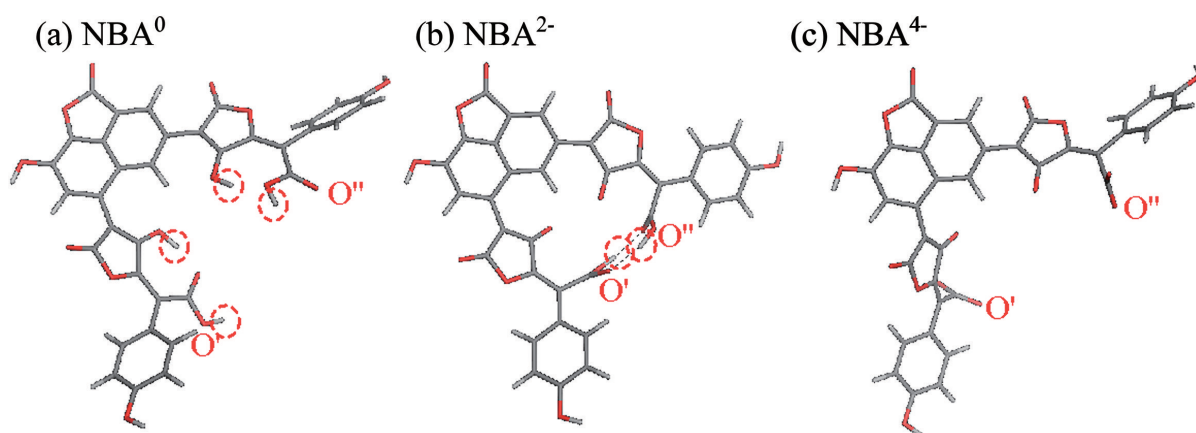


図4 ノルバジオンAの (a) 中性状態 (NBA<sup>0</sup>)、(b) 二重脱プロトン状態、(c) 四重脱プロトン状態。脱プロトン化により解離する水素を点線赤丸で囲んだ。O' とO'' については本文を参照のこと。

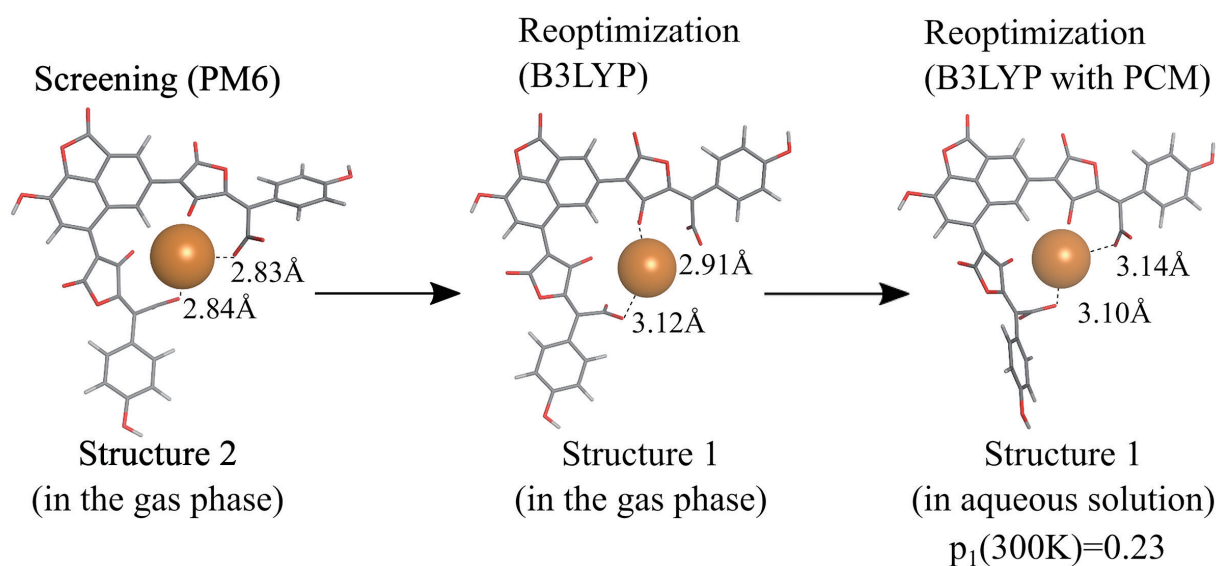


図5 NBA<sup>4-</sup>Cs<sup>+</sup>の安定構造の探索過程を示す。セシウムイオンと最近接する2つの酸素原子の距離、および300Kにおける状態出現確率も示す。

このような段階的構造の最適化により、水溶液中におけるNBA<sup>0</sup>、NBA<sup>2-</sup>、NBA<sup>4-</sup>のアルカリ金属イオン錯体の最安定構造を図6に示す。NBA<sup>0</sup>K<sup>+</sup>を除いて全ての錯体の最安定構造では、アルカリ金属イオンは翼状の2つのプルビン酸基の間に位置し、より詳細に見ると、2つの翼にある酸素原子の間に収まっていることが分かる。アルカリイオンと最近接酸素原子の間の距離は図6に示す通りであり、凡そ2.5Åから3.2Åの値の範囲に収まっている。図には、各々の錯体種について、常温での最安定構造の出現確率 ( $p_1(300\text{K})$ ) も示している。その出現確率を見比べると、NBA<sup>2-</sup>アルカリイオン錯体では確率が殆ど1となり、極めて安定な錯体であることが分かる(それ以外の構造が出現する確率は殆どない)。しかし、その他の錯体種では、最安定構造の出現確率は低く、その周辺にエネルギー的に近い準安定構造が存在していることを示唆している。確率  $p_1$  が1から離れている場合、その錯体は最安定構造と次に安定な準安定構造の間を熱平衡により容易に遷移することができる。

次に、私たちが最も知りたい、複数のアルカリ金属イオン種が共存する際の選択性を計算により推定する。ここでは、カリウムイオン(K<sup>+</sup>)との錯体を出発点とし、着目するイオンがカリウムイオンと交換する過程(次式)が進行するかどうかにより判定する。



ここで、M<sup>+</sup>はアルカリイオンを、 $x$ は脱プロトンの度数を表す。ここでは交換反応前後の(自由)エネルギーの変化(気相では交換反応エネルギー、水溶液中では交換反応自由エネルギー)が形成するアルカリイオン錯体に関する選択性を定量的に示す指標となる。気相では最安定構造のエネルギーのみを用い次式で表される

$$\Delta E_{\text{gas}}^{\text{exc}} = [E^{(s=1)}(\text{NBA}^{x-}\text{M}^+) + E(\text{K}^+)] - [E^{(s=1)}(\text{NBA}^{x-}\text{K}^+) + E(\text{M}^+)] \quad (3)$$

ここで、 $E^{(s=1)}(\text{NBA}^{x-}\text{M}^+)$  は錯体の最安定構造のエネルギー、 $E(\text{M}^+)$  はアルカリイオンのエネルギーを表す。生体分子における実験や観察されるデータと比較しうるのは水溶液中での交換反応自由エネルギーとなり、次式で表される：

$$\Delta G_{\text{aq}}^{\text{exc}} = [A_{\text{PCM}}(\text{NBA}^{x-}\text{M}^+) + A_{\text{PCM}}(\text{K}^+)] - [A_{\text{PCM}}(\text{NBA}^{x-}\text{K}^+) + A_{\text{PCM}}(\text{M}^+)] \quad (4)$$

ここで、 $A_{\text{PCM}}(\text{NBA}^{x-}\text{M}^+)$  は錯体の水溶液中での水和自由エネルギー、 $A_{\text{PCM}}(\text{M}^+)$  はアルカリイオンの水和自由エネルギーを表す。交換反応における平衡定数  $K$  は交換反応自由エネルギーから式  $\Delta G_{\text{aq}}^{\text{exc}} = -RT \ln K$  により直接計算される。図7(a)、(b)に、各々、計算により求めた気相交換反応エネルギー  $\Delta E_{\text{gas}}^{\text{exc}}$ 、水溶液中交換反応自由エネルギー  $\Delta G_{\text{aq}}^{\text{exc}}$  を示す。図7(c)には生成された錯体のエントロピーを示す。これらの結果から、全てのリガンド種NBA<sup>0</sup>、NBA<sup>2-</sup>およびNBA<sup>4-</sup>について気相での錯体はNa<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>の順となっており、Na<sup>+</sup>との錯体が最も安定であり、Na<sup>+</sup>錯体の形成が進行することが分かる。この選択性は、水溶液中のNBA<sup>0</sup>とNBA<sup>4-</sup>の錯体でも同様であり、Na<sup>+</sup>との錯体が優位に顕われることが分かる。この順序は、よりイオン半径の小さいイオンの方が、電荷密度が大きく、分子との間に働く静電的相互作用が強く働くためであり、特別な事情がない限り、その順序は保持される。しかし、水溶液中のNBA<sup>2-</sup>に関してはCs<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>錯体の順で安定であり、水溶液中ではCs<sup>+</sup>との錯体が優位となることがわかった。これらの結果に関してBSSE (Basis Set Superposition Error) 補正、6-31+G (d, p) 基底、水分子を配位させる計算により検証を

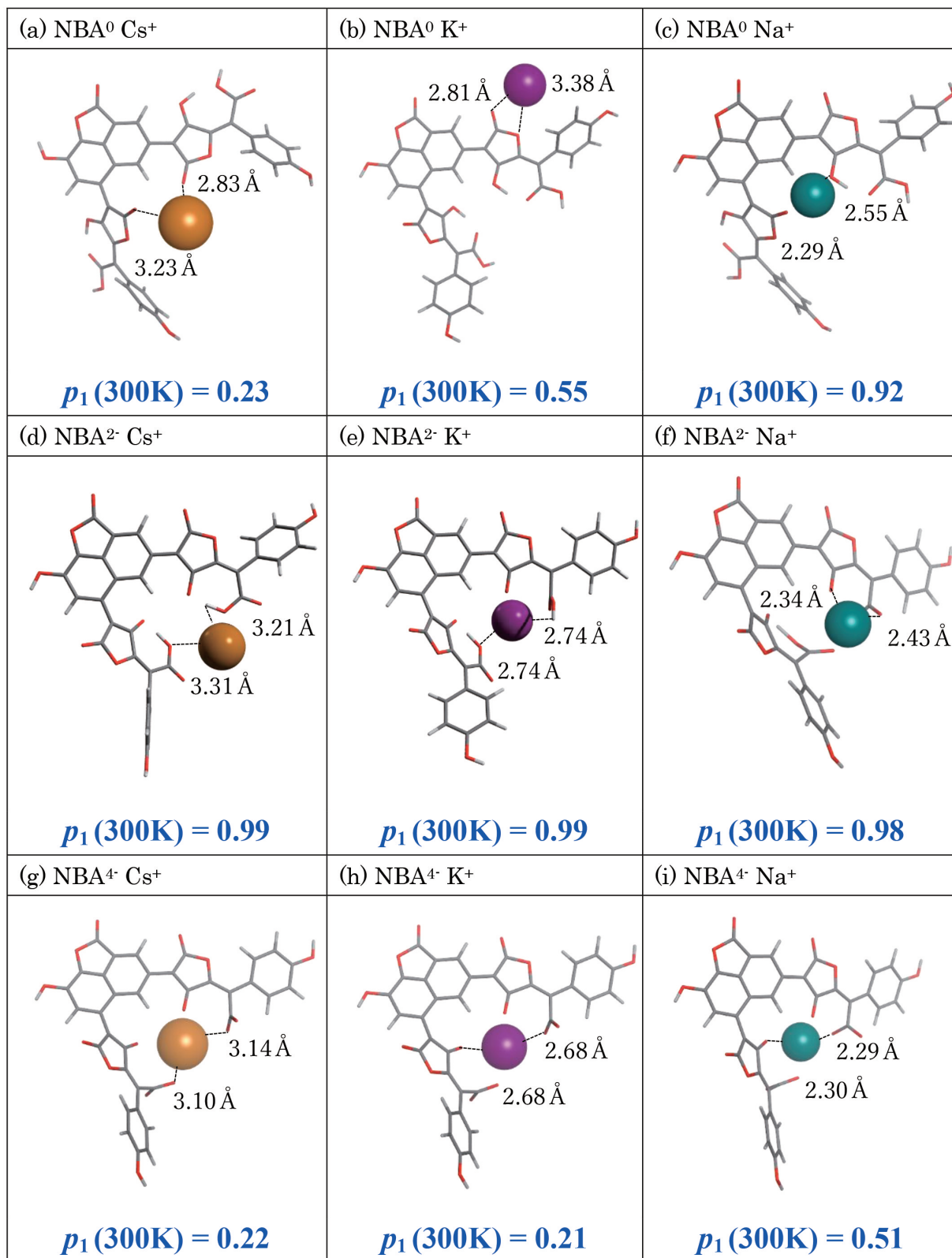


図6 水溶液中における $\text{NBA}^0$ 、 $\text{NBA}^{2-}$ 、 $\text{NBA}^{4-}$ のアルカリ金属イオン錯体の最安定構造。それぞれの錯体についてイオンと2つの最近接O原子との距離および300Kにおける最安定構造状態の出現確率 $p_1$ を示す。



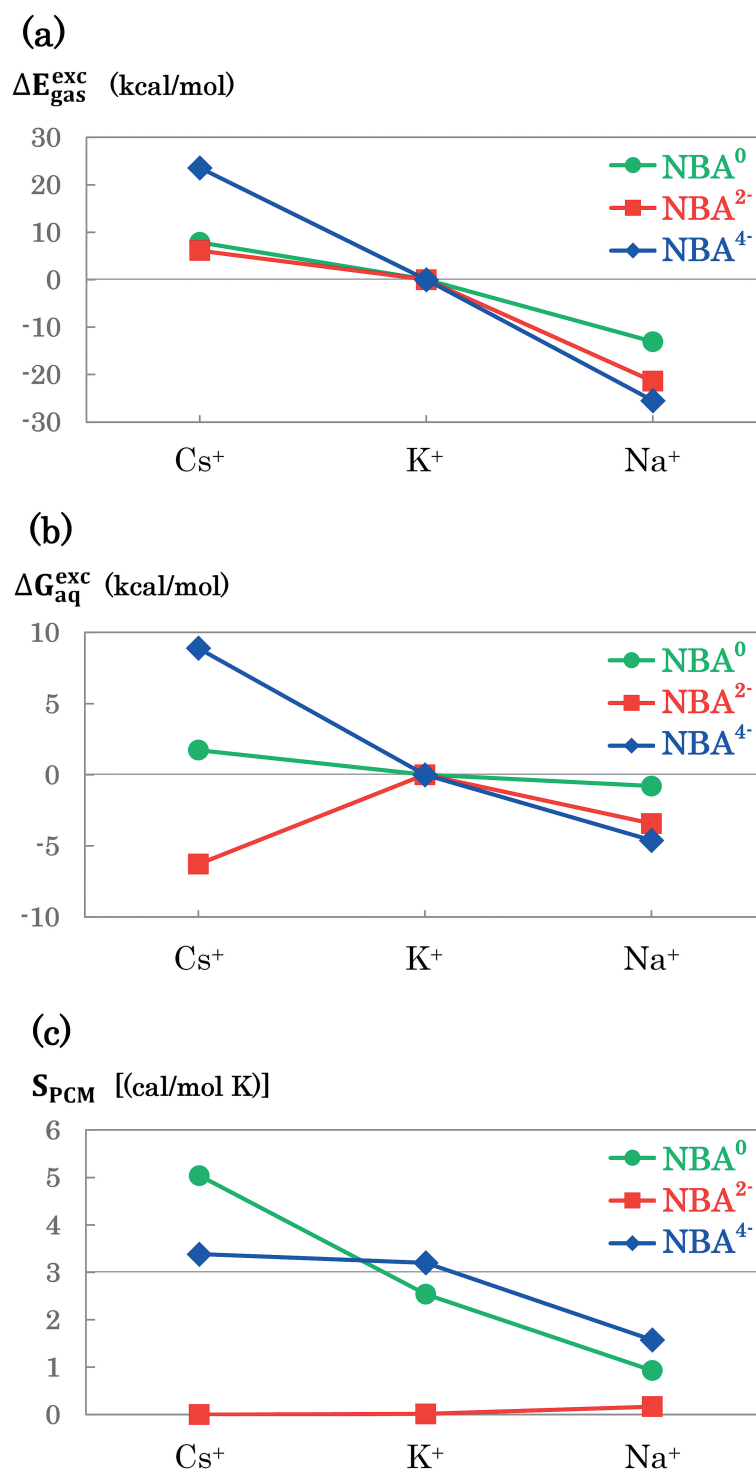


図7 (a) 気相におけるイオン交換過程反応エネルギー、  
(b) 水溶液中でのイオン交換反応自由エネルギー、(c) 各錯体のエントロピー

行なったが、定性的には結果が変わらないことを確認している。

ここで、水溶液中でのNBA<sup>2-</sup>がCs<sup>+</sup>への選択性を示す理由を考えてみたい。まず、図7

(b) の水溶液中での交換反応自由エネルギーは、図7 (a) の気相中での交換反応エネルギーの順序と違うことが分かるが、これは、水溶液中の錯体と孤立アルカリイオンに対す

る水和エネルギーの両方を計算により考慮したことが主な原因である (式 (4) 参照)。錯体の水和エネルギーに主に寄与しているのは静電エネルギーであり、これは非静電相互作用エネルギーよりも支配的である。また、エントロピーからの寄与は図 7 (c) から分かるようにとても小さい。従って、水溶液中のアルカリイオンのみが異なる錯体の自由エネルギーは凡そ同じオーダーであることが分かる。他方、孤立イオンに対する水和の自由エネルギーは軽いアルカリ金属イオンほど大き

く、これが式 (4) を見て分かるようにCs+錯体の安定化に有利に働くのである。しかし、それだけでは、異常な順序を未だ説明できていない。つまり、Cs+錯体形成がエネルギー的に有利になる何等かの機構が必要となる (通常は、気相中錯体形成エネルギーは、水和エネルギーより優勢となり、Na+ > K+ > Cs+の順番自体は変わらない。従って、気相中錯体形成エネルギーの段階で、Cs+が有利になる要因が必ず必要となる)。

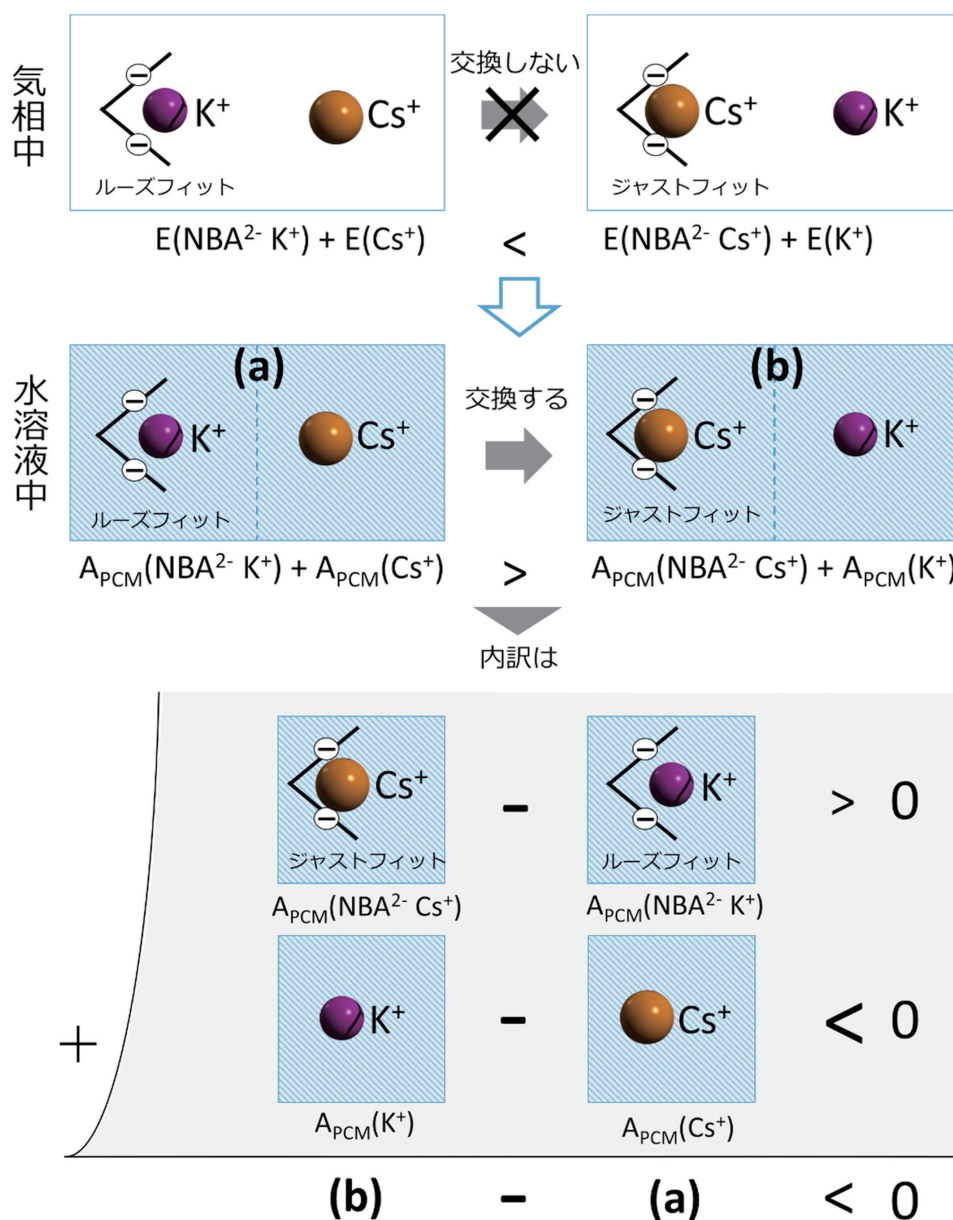


図 8 水溶液中で特異な選択性  $\Delta G$  ( $NBA^{2-}K^+ \rightarrow NBA^{2-}Cs^+$ ) が出現するメカニズム (模式図)

この原因は、図6で示した錯体構造を詳細に観察することにより、 $\text{NBA}^{2-}$ が $\text{Cs}^+$ との錯体形成を好む理由が解る。最も優位にある結合スポットはプルビン酸基から由来する2つのカルボン酸基の間にあり、実は、 $\text{Cs}^+$ イオンのサイズはこの2つの翼の距離と最も整合性が高いことが分かる(図8参照: 模式図として説明)。この構造は $\text{NBA}^{2-}$ 錯体に固有のものであり、 $\text{NBA}^+$ 錯体は、翼が更に2倍、負に帯電し反発するため、そのような翼で包み込むような性質(キレート性)は持てないことが分かる。また、 $\text{NBA}^0$ 錯体はプルビン酸基が2つとも中性であるため $\text{NBA}^{2-}$ にあるような強いキレートの性質が得られないことも分かる。こうして、 $A_{\text{PCM}}(\text{NBA}^{2-}\text{M}^+)$ は他のアルカリイオン錯体種よりも、 $\text{Cs}^+$ との錯形成力が強くなり、結果的に他のアルカリイオンとの錯体形成エネルギーとの差が比較的軽減することで、アルカリイオンの水和自由エネルギー $A_{\text{PCM}}(\text{M}^+)$ の違いがイオン選択性を決定し、特異な $\text{Cs}^+$ 選択性を生み出すと考えられる(図8参照)。

このメカニズムは、大変興味深いものである。というのも、 $\text{Cs}^+$ 選択性を生み出すために、菌類(キノコ)は、イオンの水和自由エネルギーの違いも利用しているからである。こうしたイオン選択性の交替はカリウムイオンチャンネルなどの生体でも見られる(ナトリウムよりカリウムを選択的に通過させ、細胞内にカリウムを取り込むチャンネル分子)。カリウムイオンチャンネルでも、アルカリイオンとチャンネル間との相互作用において、チャンネルはカリウムイオンを包み込むようにチャンネルの酸素で配位し、カリウムを可能な限り優位に安定化しようとするが、それだけでは不十分で、アルカリイオン間の水和自由エネルギーの差を利用して、最終的にカリウムの選択性を得ている[20]。

次に、何故、菌類(キノコ)はそのような特殊な選択性を取得したのだろうか?という

問いについて考えてみよう。上記のカリウムイオンチャンネルは、明らかに細胞がカリウムを必要とするためと考え、その機能が進化の過程で発達したことは理解できる。しかし、菌類(キノコ)には、それになぞらえるような理由があるのだろうか?セシウムが菌類(キノコ)の必須元素であるとは考え難く、この謎は未だ未解明である。セシウム選択性を持ったことで、何か生存する上で有利な点があるのかもしれない。例えば、ノルバジオンAは、そもそも色素分子であり、 $\text{Cs}$ 錯体を形成することで、色素としての働きが変化するのはのかもしれないが、これは未だ仮説に過ぎない。

尚、本記事では対象をノルバジオンAとその脱プロトン分子に限ったが、菌類(キノコ)には、バジオンAやアウラントリコロンなどの別の色素分子も産生することも知られており、これらは類似した翼状の構造を有しており、 $\text{Cs}^+$ 選択性を示す可能性がある。類似分子の選択性は、興味深い今後の研究対象と言えよう。

以上、本記事を終えるに当たり、これらの結果を基に、重要な放射性セシウムの森林内動態について考察しよう。まず、菌類(キノコ)は図1に模式的に示したように、菌糸が広く森林内表層土壤に張り巡らされ、土壤表層のセシウムを集めることが知られている。この際、菌糸が本来求めるイオンは、カリウムであるが、セシウムも同類のイオンとして区別なく収集されると考えられる。従って、セシウムの濃度は比較的高くなるが、セシウムを選択的に保持・蓄積できるかは、本記事で推定した選択性が重要な役割を果たす。これは、セシウムとの交換反応自由エネルギーが負となるため、自然にセシウムとの交換が進行するためである。この事実を基に考えると、少なくとも、放射性セシウムを特に保持・蓄積する種は、上記の選択性を持つ色素分子を有する菌類(キノコ)の可能性が高い。但

し、菌類（キノコ）の色素分子も含め、代謝物分子の全てを私たちは知り尽くしているわけではなく、且つ、上記のような特異な色素分子が産生するには、様々な生理的条件が必要であることを忘れてはならない（自然は極めて複雑である）。しかし、私たちは、キノコ内に現れる一つの色素分子が確かに選択的にセシウムと錯体形成することを確かめた。この知見は重要な一歩と考えている。

#### 4. まとめ

本記事では、量子化学計算（DFT）レベルで菌類（キノコ）が有する色素分子ノルバジオンA（NBA）のアルカリ金属イオン錯形成における選択性の定量的評価を行った結果を報告した。中性分子 $\text{NBA}^0$ および二重、四重脱プロトンイオン分子 $\text{NBA}^{2-}$ 、 $\text{NBA}^{4-}$ を対象とし、水溶液中でのアルカリ金属イオン選択性の変化を調べた。計算では、GRRM/MOPACプログラムによる（準）安定構造の高速スクリーニングを利用しながら、DFT/PCM手法による高精度な量子化学計算を行い、気相中および水溶液中のアルカリ金属イオン錯体の（準）安定構造を求めた。この計算は著者らが知る限りでは、ノルバジオンAのアルカリ金属イオン錯体に関する最初の高精度な量子力学計算である。計算によると、 $\text{NBA}^0$ 、 $\text{NBA}^{2-}$ および $\text{NBA}^{4-}$ に対する気相での錯体や、水溶液中の $\text{NBA}^0$ と $\text{NBA}^{4-}$ の錯体は、 $\text{Na}^+$ 錯形成が優位にあるという自然な結果が得られたが、水溶液中の $\text{NBA}^{2-}$ に関しては、 $\text{Cs}^+$ との錯形成が優位であることが判明し、実験室での結果と良い一致を示すことがわかった。また、得られた結果を基に、なぜ、そのような異常な選択性が現れたかを考察した結果、 $\text{NBA}^{2-}$ が $\text{Cs}^+$ との錯形成が有利となるキレート型構造を取りうると共に、アルカリイオンの水和自由エネルギーの差を利用し、選択性を得ていることが分かった。最後に、この異常な選択性の取得の原因を議論したが、未だ、謎に

つつまれていることを指摘した一方、この結果から推測される結論についても記した。

#### 謝辞

本研究に当たり、国立科学博物館の大村嘉人氏、原子力機構・福島研究開発部門の土肥輝美氏、北村哲浩氏、RISTの太田幸宏氏から、多くのご教示を頂きました。また、慶応大の大橋洋士氏、原子力機構・先端基礎研究センターの香西直文氏、福島大の二瓶直登氏および株式会社モルシスの森健人氏、藤原敦志氏からは、研究上の重要な示唆を賜りました。ここに深く感謝致します。尚、本研究は科研費「16K12627」および「16H04624」、「16H02450」、「16H02437」の助成を受けたものです。また、本研究の成果は、原子力機構のスーパーコンピュータ「ICE X」を利用して得られました。原子力機構・システム計算科学センターの武宮博センター長を始めとするスタッフの皆様に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] V. Shukla, D.K. Upreti, R. Bajpai, Lichens to biomonitor the environment (Springer, 2014)
- [2] B. Steffan, W. Steglich, Pigments from the Cap Cuticle of the Bay Boletus (*Xerocomus badius*), *Angew. Chem. Int. Ed. English* 23 (6) (1984) 445-447, DOI:10.1002/anie.198404451.
- [3] D.C. Aumann, G. Clooth, B. Steffan, W. Steglich, Complexation of Cesium 137 by the Cap Pigments of the Bay Boletus (*Xerocomus badius*), *Angew. Chem. Int. Ed. English* 28 (4) (1989) 453-454, DOI:10.1002/anie.198904531.
- [4] K. Dobashi, T. Yasutake, S. Fukuda, M. Hattori, Isolation of natural

- pigment nor-badione a from a gastromycete fungus in japanese pine woods-possible applications to the environmental decontamination of radioactive cesium, *Int. J. Biomass Renew.* 3 (2) (2014) 12-16.
- [ 5 ] S. Garaudée, M. Elhabiri, D. Kalny, C. Robiolle, J.-M. Trendel, R. Hueber, A. Van Dorsselaer, P. Albrecht, A.-M. Albrecht-Gary, Allosteric effects in norbadione A: A clue for the accumulation process of  $^{137}\text{Cs}$  in mushrooms? *Chem. Commun.* (2002) 944-945, DOI:10.1039/B201929A.
- [ 6 ] M. Desage-El Murr, S. Nowaczyk, T. Le Gall, C. Mioskowski, B. Amekraz, C. Moulin, Norbadione A: synthetic approach to the bis(pulvinic acid) moiety and cesium-complexation studies, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (11) (2003) 1289-1293, DOI:10.1002/anie.200390332.
- [ 7 ] P. Kuad, R. Schurhammer, C. Maechling, C. Antheaume, C. Mioskowski, G. Wipff, B. Spiess, Complexation of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  by norbadione A triggered by the release of a strong hydrogen bond: nature and stability of the complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10299-10310, DOI:10.1039/B912518C.
- [ 8 ] R. Schurhammer, R. Diss, B. Spiess, G. Wipff, Conformational and  $\text{Cs}^+$  complexation properties of norbadione-A: a molecular modeling study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 495-505, DOI:10.1039/B712836C.
- [ 9 ] P. Kuad, M. Borkovec, M. Desage-El Murr, T. Le Gall, C. Mioskowski, B. Spiess, Inframolecular protonation process of norbadione a: influence of the ionic environment and stereochemical consequences, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (4) (2005) 1323-1333, DOI:10.1021/ja0483185.
- [10] Ota, Y., Ruiz-Barragan, S., Machida, M., Shiga M., A screened automated structural search with semiempirical methods, *Chem. Phys. Lett.* 648 (2016) 119-123, DOI:10.1016/j.cplett.2016.02.013.
- [11] 太田幸宏, 計算化学を利用した分子構造のスクリーニング, RISTニュース No.62 (2017) 11-20.
- [12] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods. V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J. Mol. Model.* 13 (12) (2007) 1173-1213, DOI:10.1007/s00894-007-0233-4.
- [13] S. Maeda, K. Morokuma, Communications: a systematic method for locating transition structures of  $\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{X}$  type reactions, *J. Chem. Phys.* 132 (24) (2010) 241102, DOI:10.1063/1.3457903.
- [14] S. Maeda, K. Morokuma, Finding reaction pathways of Type  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{X}$ : toward systematic prediction of reaction mechanisms, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (8) (2011) 2335-2345, DOI:10.1021/ct200290m.
- [15] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Systematic exploration of the

- mechanism of chemical reactions: the global reaction route mapping (GRRM) strategy using the ADDF and AFIR methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3683-3701, DOI:10.1039/C3CP44063J.
- [16] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (7) (1993) 5648-5652, DOI:10.1063/1.464913.
- [17] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.* 98 (45) (1994) 11623-11627, DOI:10.1021/j100096a001.
- [18] J. Tomasi, M. Persico, Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027-2094, DOI:10.1021/cr00031a013.
- [19] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.* 105 (8) (2005) 2999-3094, DOI:10.1021/cr9904009.
- [20] H. Suno, M. Machida, Quantum chemical calculations for the norbadiene A complexes with Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and Na<sup>+</sup> in gas and aqueous phases, *Chem. Phys. Lett.* 730 (2019) 26-31, DOI:10.1016/j.cplett.2019.05.012.