

## レチナール異性体の光異性化の理論的研究

(京都大・福井セ<sup>1</sup>、上智大・理工<sup>2</sup>、分子研<sup>3</sup>)○石田 俊正<sup>1</sup>・Wilfredo C. Chung<sup>1</sup>・南部 伸孝<sup>2</sup>・中村 宏樹<sup>3</sup>

視覚に関連するタンパク質ロドプシン中の Schiff 塩基レチナールは、光励起により、11-cis 型から all-trans 型へ変化する。この分子のモデル系について、ab initio 動力学計算を行い、光異性化の挙動を調べた[1]。トラジェクトリの解析を行った。用いたモデルは比較的小さい  $6\pi$  系の 2-cis-ペンタ-2,4-ジエンイミニウム陽イオンおよび生体中のレチナールに近い、11-cis レチナールのプロトン化 Schiff 塩基の 6 員環からメチル基を 2 つ取り除いたモデル分子イオンの 2 つであるが、ここでは後者のモデルについて述べる。計算は、タイムステップを 0.5fs とし、電子状態計算に CASSCF/6-31G を用い、励起状態から基底状態への遷移については、Zhu-Nakamura 公式[2,3]で見積もった。周囲のタンパク質の影響は考慮していない。トラジェクトリ数は約 30 である。周囲のタンパク質の影響は考慮していない。

すでに、基底状態への遷移後の 2 段階安定化を報告しているが、ここでは、骨格 CC および CN 結合の振れ角(二面角)の時間発展を報告する。図1にその典型的なトラジェクトリの時間発展を示した。上から、全 trans 型、9-cis 型、11-cis 型(反応物)が生じる場合の時間変化の代表例を示しているが、どの例でも赤線で示す C11=C12 角が反時計回りに振れる(振れ角の減少)につれて、青線で示す C9=C10 振れ角が時計回りに振れる(振れ角の増加)がわかる。これは Fruto ら、Weingart の指摘している「クランク軸運動」をしていることを示している。

Fruto らはこのクランク軸運動は、周囲のタンパク質の影響であるとしたが、今回の in vacuo の計算でも現れることから、Weingart の指摘ど

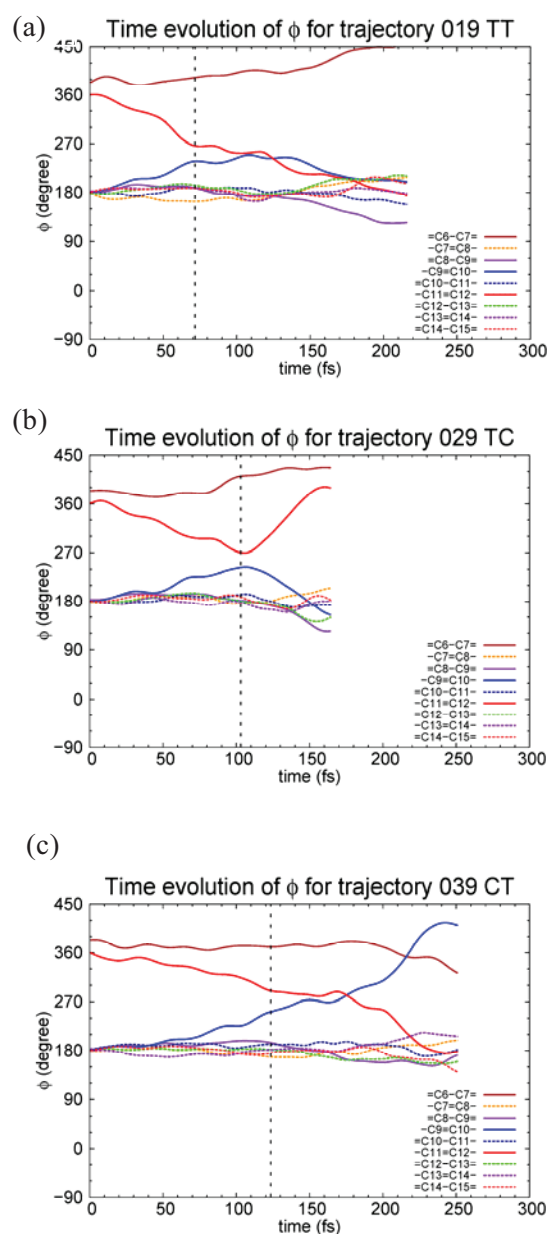


図 1 レチナール分子光励起後の骨格炭素原子結合の二面角の時間変化。(a) all-trans 型 (b) 9-cis 型 (c) 11-cis 型(反応物)が生じるトラジェクトリの時間変化を示した。垂直な点線は、励起状態から基底状態への遷移の起こった時刻を示している。

おり、retinal 固有の運動であることがわかった。また、C9=C10 振れがどのような場合でも起こることから、気相で 9-cis 型が生成する理由も理解できる。

また、全 trans 型と 11-cis 型の間、9-cis 型と 11-cis 型の間、円錐交差および 9-cis 型と 11-cis 型の間、円錐交差のいずれもが、11-cis 型励起状態から到達可能であることがわかっており、その事実とも整合的である。

図 2(a) は、 $\phi(-C9=C10-)$  と  $\phi(-C11=C12-)$  を縦軸、横軸に取り、極小点、円錐交差 (CI)、各トラジエクトリの遷移の起こった点をプロットしたダイアグラムである。中心が、11-cis 型、上下左右の四隅が 9-cis 型、3 時と 9 時の方向が all-trans 型に対応している。

この図において、遷移の起こる点が左上および右下に偏っており、右上・左下ではまったく遷移が起こっていないことがわかる。これは、図 1 で見た、レチナール分子固有のクランク軸運動に対応している。つまり、図 2(b) で灰色で示した領域はレチナール固有の運動により禁じられており、赤矢印で示される all-trans 型への変化および青矢印で示されている 9-cis 型への変化が許されていることがわかる。

さらに、タンパク質中での先行研究の計算結果と比較すると、タンパク質中では右下方向への変化および 9-cis 型への変化が抑制され、all-trans 型のみが生じることがわかる。

## 参考文献

- [1] T. Ishida, S. Nanbu, and H. Nakamura, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 4356. [2] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions, Concepts, Basic Theories and Applications*, World Scientific, Singapore, 2002. [3] P. Oloyede et al., *J. Chem. Phys.* **124**, 144110 (2006)

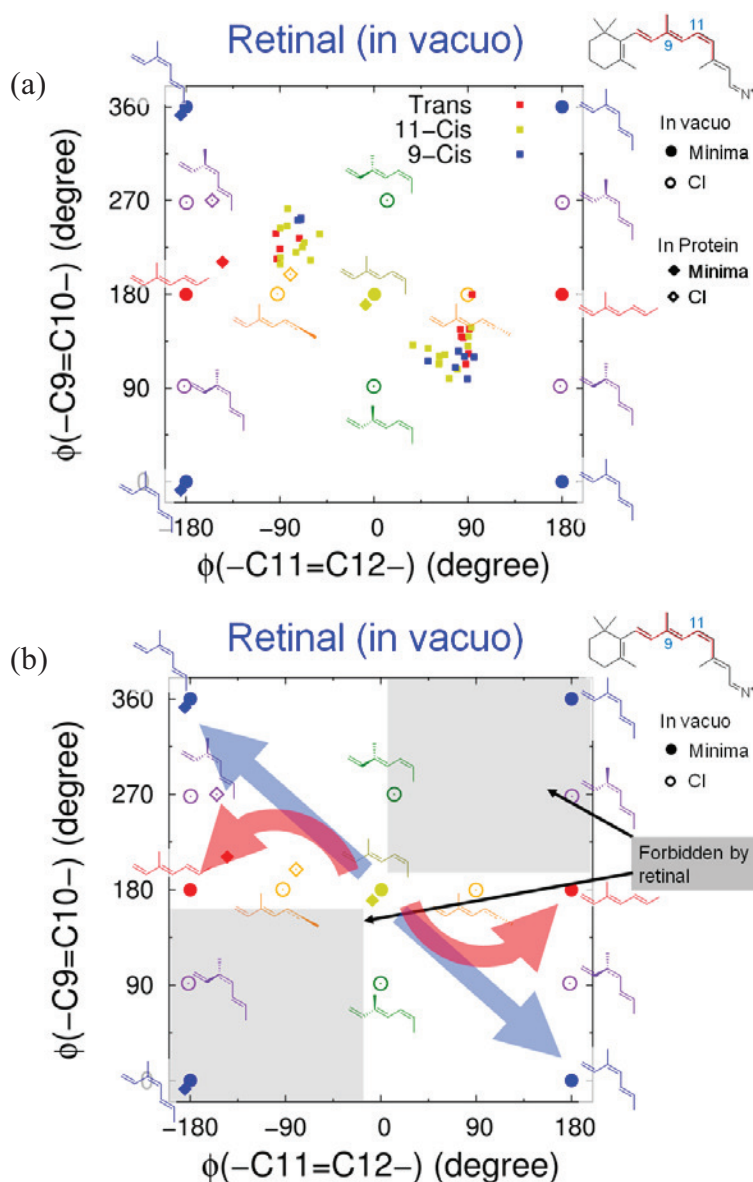


図 2  $\phi(-C9=C10-)$  と  $\phi(-C11=C12-)$  を縦軸、横軸に取り、極小点、円錐交差 (CI) などをプロットしたダイアグラム。(a) 各生成物への遷移が生じる点をプロットした図。(b) 光励起後の構造変化を矢印で模式的に示した。図中の構造式は、右上のレチナールの構造の C7 から C13 の部分を取り出した部分構造 (赤色) である。