

Z-ペンタ-2,4-ジエニミニウムの hydrogen-out-of-plane motion 先導による 光異性化反応経路

(筑波大・院数理¹, 物材機構 WPI-MANA², JST さきがけ³)

○隅田 真人^{1,2}, 齋藤 一弥¹, 館山 佳尚^{2,3}

【序論】レチナールプロトン化シッフ塩基 (RPSB) はロドプシン中の発色団である。11-*cis* RPSB から all-*trans* RPSB への光異性化は視覚の初期段階で重要な役割をはたすことが知られている (Scheme1). ロドプシン中での RPSB の 11-*cis* → all-*trans* 光異性化の量子収率は 0.67 で, 最初の基底状態上の生成物 (photorhodopsin) は 200 fs の間で生成される[1,2]. 一方, 溶液中での 11-*cis* から all-*trans* への光異性化は量子収率 0.15 であり, 効率的な光反応ではない[2]. このことからタンパク質中においては, なんらかの効果によって RPSB の光反応が促進されていると考えられる. RPSB の C11-C12 に直接結合する水素の面外振動 (hydrogen out-of-plane motion; HOOP)

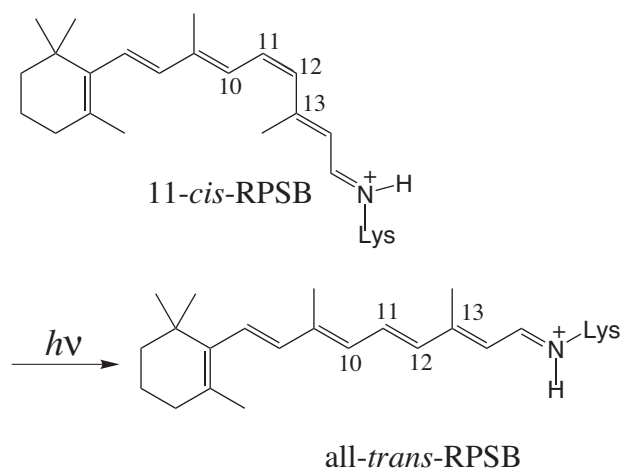
は, 溶液中よりタンパク質中の方が強くなっている事が知られており, 異性化反応を促進する要因の一つであると期待できる. 近年, Kukura ら[3]はロドプシン中の 11-*cis* → all-*trans* RPSB の光異性化過程を解析し, 第一励起状態 (S_1) 上では, HOOP によって, S_1/S_0 円錐型交差 (CI) に到達しており, 励起状態上では炭素骨格の大きな変化は起きないと主張した. しかし, この結果を裏付ける理論計算は無い.

本研究では, 11-*cis* → all-*trans* RPSB の光異性化反応過程に HOOP がどのような影響を与えるかを調べることを目的とした. そこで, RPSB のモデル系としてペンタ-2,4-ジエニミニウム (PDI, Scheme2) の HOOP に注目し, PDI の S_1 ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の計算を行った.

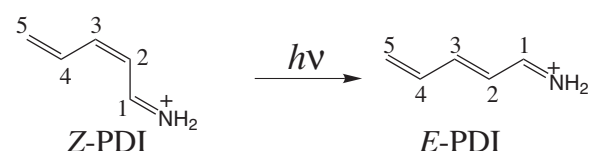
【計算】構造最適化, 反応経路の計算は Gaussian 03 に含まれる CASSCF 法を用いて行った. active space は, PDI の π 電子全ての相関を考慮して, 6 電子 6 軌道とした. 基底関数には 6-31G*を用いた. CASSCF の電子相関の不足を補うために, GAMESS に含まれる MRMP2 計算を行い, CASSCF のエネルギーを補正した (MRMP2//CASSCF/6-31G*). MRMP2 計算に用いた参照軌道は三状態平均 CASSCF (各状態に平等な重み) を用いた.

【結果】RPSB とそのモデル分子 (Z-PDI を含む) の光異性化反応は, two-mode two-state モデルで表される事が知られている[4]. つまり, 反応に関わる状態は S_1 と S_0 状態であり, S_1 状態に励起後, 二重結合性の結合と単結合性の結合の交換 (bond alternation) がある程度起きてから, C2-C3 まわりの回転が起こる [4].

Scheme 1



Scheme 2



MRMP2//CAS/6-31G*レベルで求めた S_1 minimum-energy-path (MEP) 計算はこのモデルを良く再現している (図1).

図1に示すように $C1-C2-C3-C4$ の二面角 (θ_1) が 60 度以上回転してようやく S_1/S_0 の CI に到達する. このとき $H-C2-C3-H$ の二面角 (θ_2 : HOOP に相当する) は 110° 程度である. trajectory 計算においてもこの MEP 計算を反映する結果が得られている [4]. しかし, 励起状態上で, 炭素骨格の大きな変化が必要であり, この反応経路は Kukura ら[3]によって提案されている反応経路とは異なる. しかし, bond alternation が終了した点 (Z-PDI*: 図1の $1.8 \text{ Bohr amu}^{1/2}$ の点に相当) から, θ_1 の関数として, 構造緩和した S_1 PES を描くと S_1 MEP とは異なる反応経路が見えてくる.

Z-PDI*から始めて, θ_1 の関数として計算した S_1/S_0 縮退空間を含む S_1 PES を計算した結果を図2に示す. 図2の PES に沿った主要な二面角の変化を図3に示す. 図2から, $\theta_1 = 40^\circ$ で S_1/S_0 縮退空間に到達することがわかる. このとき, 図3から $\theta_2 = 127.6^\circ$ であり, θ_1 に対して, HOOP を表す θ_2 は大きく平面からずれている. このことから, 確かに, 先行した HOOP の動きによって CI に到達可能であり, HOOP が異性化反応を促進しているといえる[5].

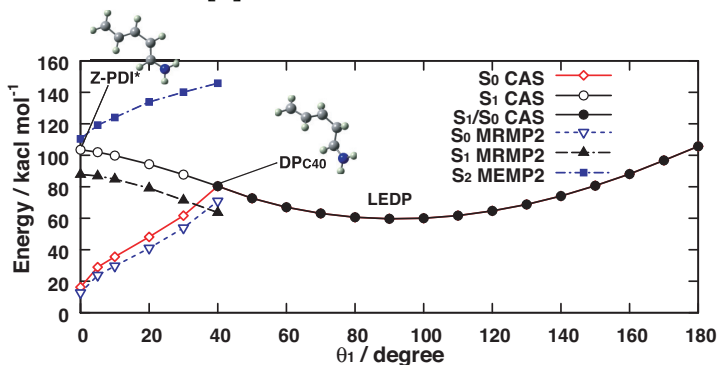


図2 : 構造緩和させた θ_1 の関数として描いた PES. $\theta_1=40^\circ$ で縮退点(DP_{C40})に到達する.

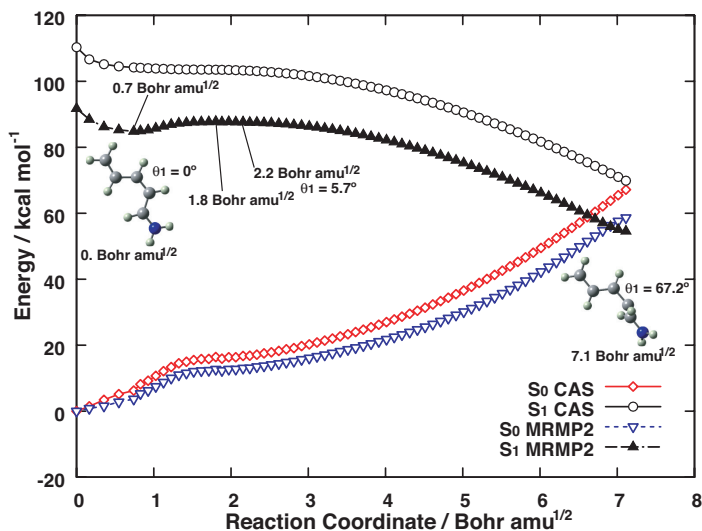


図1 : MRMP2//CAS/6-31G*による S_1 minimum-energy-path (MEP). $0.7 \text{ Bohr amu}^{1/2}$ 付近に極小. $1.8 \text{ Bohr amu}^{1/2}$ 付近で bond alternation が完結し回転が始まる. $\theta_1=67^\circ$ で S_1/S_0 縮退空間に到達.

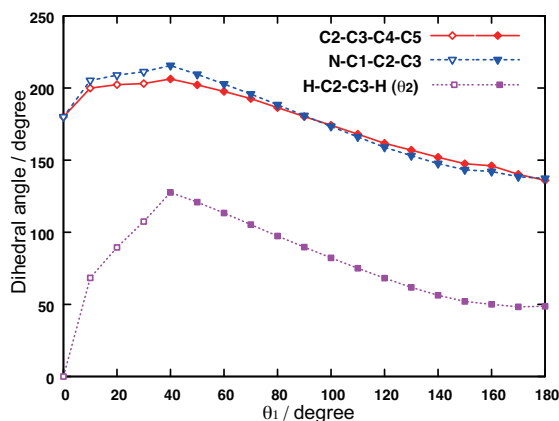


図3 : 図2の PES にそった二面角の構造変化 HOOP は $H-C2-C3-H$ (θ_2) に相当する.

- [1] H. Kandori, Y. Shichida, T. Yoshizawa, *Biochemistry Moscow* **66**, 1197 (2001).
- [2] J. Lugtenburg, R. Mathies, in: D.G. Stavenga, W.J. Grip, E.N. Pugh (Eds) *Handbook of biological physics* vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 55.
- [3] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, R. A. Mathies, *Science*, **310**, 1006 (2005).
- [4] O. Weingart, A. Migani, M. Olivucci, M. A. Robb, V. Buss, P. Hunt, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4685 (2004). L. M. Frutos, T. Andruniów, F. Santoro, N. Ferré, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 7764 (2007).
- [5] M. Sumita, M. N. Ryazantsev, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6406 (2009).