

3P100

カロテノイド 3'-hydroxyechinenone の一重項励起状態に関する量子化学計算
(お茶大院・人間文化創成科学¹、お茶大・理²)

○大塚 美穂¹、森 幸恵²、鷹野 景子¹

Quantum chemical study on low-lying singlet excited states of a carotenoid
3'-hydroxyechinenone

(Ochanomizu Univ., Graduate School of Humanities and Sciences¹, Faculty of
Science²) ○Miho OTSUKA¹, Yukie MORI², Keiko TAKANO¹

【背景】 Orange Carotenoid Protein (OCP) は藍藻において、光合成装置の光捕集系が集めた過剰の光エネルギーを熱として放出する光防護機構に関わるタンパク質である。OCP のクロモフォアである 3'-hydroxyechinenone (3'-hECN) (図 1) は、S₁ のエネルギーが 1.73 eV と低く、寿命が < 10 ps と短いため効率的な quencher とし

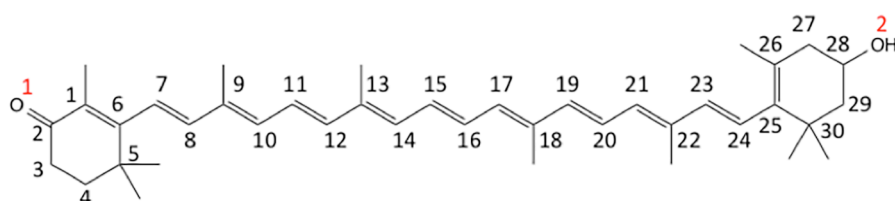


図 1 3'hECN (トランス体) の化学構造と原子のナンバリング

て作用する [1]。3'-hECN は、C6-C7 結合に対して、溶液中では s-シス体、OCP 中では s-トランス体をとる。また、3'-hECN のカルボニル酸素 (O1) と OCP のトリプトファン残基およびチロシン残基との水素結合が、励起状態に影響を及ぼすと考えられている [2]。一般にカルボニル基を持つカロテノイドは、分子内電荷分離 (ICT) 状態が失活に関与することが知られているが、3'-hECN の失活過程の詳細は未解明である。本研究では、溶液中と OCP 中における 3'-hECN の一重項励起状態のエネルギーおよび電子状態について、量子化学計算を用いて明らかにすることを目的とする。

【計算方法】 3'-hECN のシス体 (Cis1) とトランス体 (Trans1) および、それぞれについて、C5 と C30 に結合している 4 つの Me 基を水素原子で置換したモデル (Cis2, Trans2) を計算対象とした。基底状態 ($1^1A_g^-$) と S₂ ($1^1B_u^+$) 状態の構造最適化は、B3LYP/6-31G* および TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) レベルで行った。OCP 中における水素結合を考慮するため、インドール、フェノールと Trans1 の複合体 (Trans1_Hbond) についても励起エネルギーを見積もった。Cis2 と Trans2 について、MS-RASPT2/SA5-RASSCF(16,16)/6-31G* レベルで計算を行った。

【結果と考察】3'-hECN の可視部の吸収は、HOMO→LUMO の 1 電子励起の寄与が大きい $S_2(1^1B_u^+)$ への遷移である。TD-DFT で求めた $S_0 \rightarrow S_2$ 垂直遷移エネルギーは、Cis1 (2.55 eV) と Trans1 (2.56 eV) では変わらないが、Trans1_Hbond (2.49 eV) では Trans1 に比べて 0.07 eV のレッドシフトを示した。実測の吸収ピークはヘキサソル媒中 (s-シス) で 2.58 eV、OCP 中 (s-トランス) で 2.49 eV と報告されている [1]。したがって、OCP 中における 0.09 eV のレッドシフトは、s-シス・s-トランスの差ではなく、主に水素結合に起因すると考えられる。HOMO と LUMO の node の位置の違いを反映して、 $1^1B_u^+$ の平衡構造では共役鎖中央部の bond length alternation (BLA) が弱くなっている (図 2 点線)。

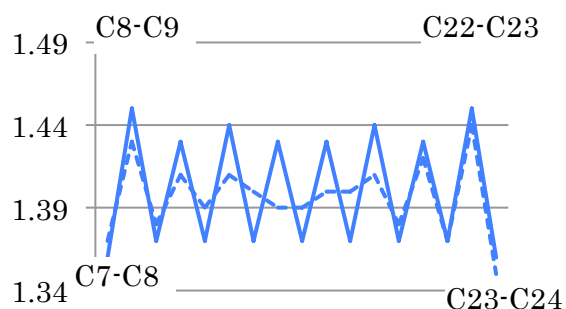


図 2 Trans1 について、横軸は C7-C8 から C23-C24 までの各結合を、縦軸は結合長 (Å) を表す。実線: $1^1A_g^-$ 、点線: $1^1B_u^+$

HOMO→LUMO の 2 電子励起の寄与が大きい $S_1(2^1A_g^-)$ 状態は TD-DFT で扱うことは難しい。Cis2 と Trans2 および Trans2_Hbond にインドールとフェノールの静電ポテンシャルを考慮したモデル (Trans2_Hbond) について、MS-RASPT2 レベルでの計算結果を表 1 に示す。Trans2_Hbond では S_1 のエネルギーが低下し、振動子強度が増大している。 $S_2(1^1B_u^+)$ 状態は、大きな双極子モーメントを持ち、ICT 状態に寄与すると予想される。C15-C16 結合をねじっていくと、MS-RASPT2 レベルで S_1 状態は、 $2^1A_g^-$ に $1^1B_u^+$ 配置が少し混ざることがわかった。溶媒効果についても検討中である。

表 1 Cis2, Trans2, Trans2_Hbond の基底状態 ($1^1A_g^-$) および $S_2(1^1B_u^+)$ 平衡構造における励起エネルギー E、振動子強度 f、双極子モーメント μ (MS-RASPT2 レベル)

構造	Cis2			Trans2			Trans2_Hbond			
	E (eV)	f	μ (D)	E (eV)	f	μ (D)	E (eV)	f	μ (D)	
$1^1A_g^-$	S_0	0.00	--	3.21	0.00	--	5.75	0.00	--	6.95
	S_1	2.96	0.053	3.21	3.02	0.001	5.68	2.94	0.409	6.75
	S_2	3.05	2.797	5.72	3.07	2.503	10.1	3.03	2.770	12.8
$1^1B_u^+$	S_0	0.00	--	3.26	0.00	--	5.98	0.00	--	10.1
	S_1	2.33	0.027	3.16	2.33	0.020	5.84	2.37	0.056	10.1
	S_2	2.52	2.662	5.62	2.77	2.583	13.1	2.52	2.775	14.7

【参考文献】 [1] Niedzwiedzki, D. M. et al. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6141. [2] Polivka, T. et al. *Biochim. Biophys. Acta-Bioenergetics* **2013**, *1827*, 248.

【謝辞】 すべての計算は分子科学研究所計算科学研究センターにおいて実行した。