

クマリン・ケージドルシフェリンの電子励起状態の理論的研究

¹東理大・理, ²東大・物性研, ³オペランド-OIL, ⁴モントリオール大, ⁵名大院・情報
 ○¹薄倉 淳子, ²樋山 みやび, ²倉田 麻貴, ^{2,3}挾間 優治, ⁴Xingping Qiu,
⁴Francoise M. Winnik, ⁵古賀 伸明, ^{2,3}秋山 英文

Theoretical study for electronic excited states of coumarin-caged luciferin

○Junko Usukura¹, Miyabi Hiyama², Maki Kurata², Yuji Hazama^{2,3}, Xingping Qiu⁴,
 Francoise M. Winnik⁴, Nobuaki Koga⁵, Hidefumi Akiyama^{2,3}
¹Department of Physics, Tokyo University of Science, Japan
²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Japan
³AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology
 Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), Japan
⁴University of Montreal, Canada
⁵Graduate School of Informatics, Nagoya University

【Abstract】 Caged compounds, which have photoremovable protecting group, are useful molecules to control spatially and temporally initiation of biological reactions. To study the firefly bioluminescence reaction, we have explored the possibility of utilization of caged luciferins, which release luciferins by irradiation. Aiming at fast and selective dissociation by light trigger, recently we newly designed a caged luciferin, named coumarin D-luciferin, from which we confirmed bioluminescence after UV irradiation. Here we theoretically investigated properties of the coumarin D-luciferin. One global and eight local equilibrium geometries were found by searching reaction path and the energies of the three lowest states of them lie within a narrow range much less than one kcal/mol. The predicted absorption spectra of equilibrium states were classified to two types corresponding to geometries of the carboxyl group in the luciferin moiety.

【序】 光照射によって保護基を解離して反応を活性化するケージド化合物は、反応開始を時間的・空間的に制御するのに有用な分子である。我々のグループではホタルの生物発光の反応過程の解明のために、光照射でルシフェリンを生成するケージドルシフェリンの利用の可能性を探っている[1]。光トリガーによる高速かつ選択的な解離をねらい、我々は Fig.1 のようなクマリン・ケージドルシフェリン（以下, caged-LH）を設計し、合成した。この caged-LH は、UV 照射後ルシフェラーゼと混合することにより生物発光を確認することができた[2]。本研究では、この新しく設計された caged-LH の安定構造を調べ、光学的性質を明らかにすることを目的とする。

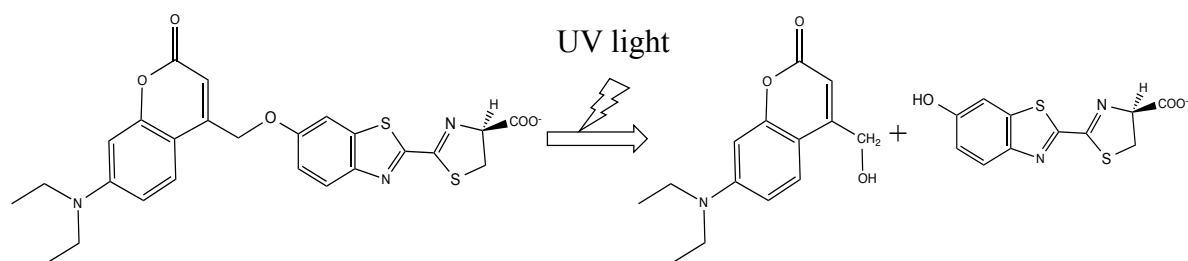


Fig. 1. Photolysis process of coumarin caged D-luciferin.

【理論】 GLOBAL REACTION ROUTE MAPPING (GRRM) [3]を用いた安定構造の探索により, caged-LHの水溶液中での最安定構造と幾つかの局所安定構造を得た. これら安定構造について CAM-B3LYP-D3/cc-pVTZ を用いて構造最適化をし, 振動解析により, 1 気圧, 298.15K における Gibbs 自由エネルギーを得た. また, それぞれの安定構造について時間依存密度汎関数法(TDDFT)計算を行い, 振動子強度と励起エネルギーを求めた. 電子状態計算には Gaussian09 を用い, 溶媒効果は連続誘電体モデル(PCM)により取り入れた.

【結果・考察】 caged-LHの9個の安定構造の最適化後のエネルギー準位を Fig.2 に示す. EQ5 が最安定構造であるが, EQ2 と EQ6 も, EQ5 と比べて 0.03~0.32kcal/mol だけしか不安定でない. 自由エネルギーによる補正後, 準位の順序は入れ替わり EQ6 が最安定構造となる. これは実際の水溶液中では3つの安定構造が共存する可能性を示唆する.

caged-LHの安定構造は5つの平面型と4つのねじれ型に分類できるが, ルシフェリン部分に注目すると, カルボキシ基 (-COO) の向きで2つに分類できる (Fig.2 で赤線と青線で分類した). それぞれの安定構造で TDDFT により励起状態を計算すると, どの構造でも第一励起は保護基の電子励起によるもの, 第二, 第三励起はルシフェリン部によるものと分かった. 各安定構造で吸収スペクトルを求めると, スペクトルの形状が2種類に分類でき, これはカルボキシ基による構造分類と対応する.

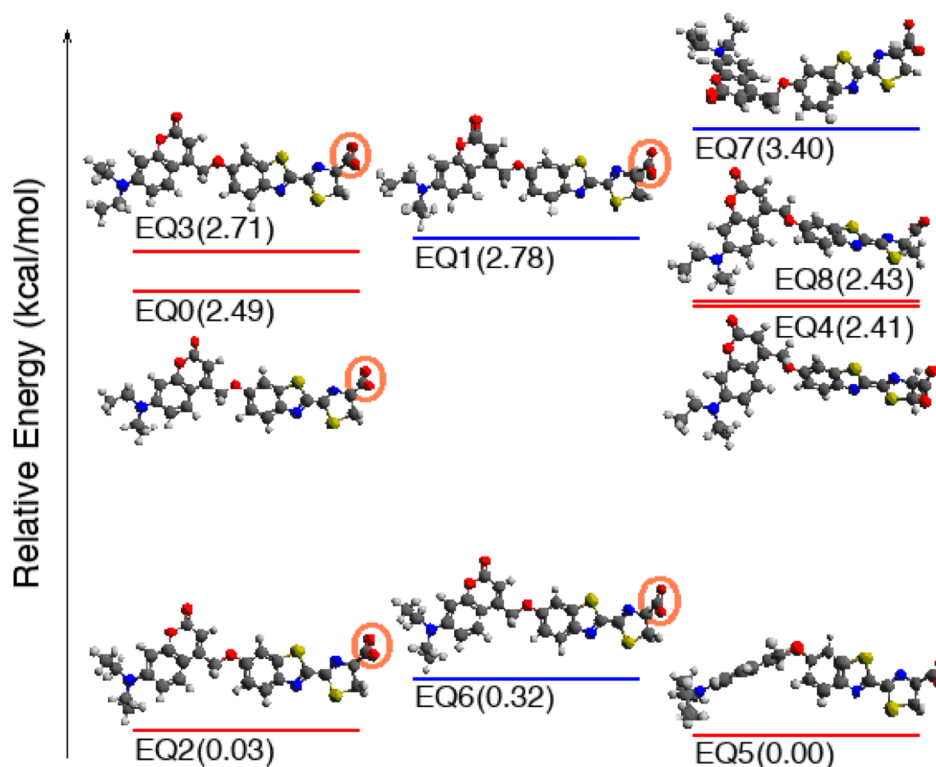


Fig. 2. Geometries and relative energies of equilibrium states of the coumarin D-luciferin

【参考文献】

- [1] 倉田, 樋山, 挟間, 東, 吉田, 望月, 秋山, 第9回分子科学討論会, 3P023(2015).
 [2] M. Kurata, M. Hiyama, T. Narimatsu, T. Ito, Y. Hayamizu, X. Qiu, F. M. Winnik, H. Akiyama, to be submitted.
 [3] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006).