

## ホタルオキシルシフェリン吸収スペクトルにおける 水分子鎖の構造ゆらぎの影響

<sup>1</sup>東大物性研, <sup>2</sup>原子力機構, <sup>3</sup>オペランド-OIL, <sup>4</sup>名大院情報  
○樋山みやび<sup>1</sup>, 野口良史<sup>1</sup>, 志賀基之<sup>2</sup>, 杉野修<sup>1</sup>, 秋山英文<sup>1,3</sup>, 古賀伸明<sup>4</sup>

### Inhomogeneous fluctuation of the hydration structure surrounding oxyluciferin anion

○Miyabi Hiyama<sup>1</sup>, Yoshifumi Noguchi<sup>1</sup>, Motoyuki Shiga<sup>2</sup>, Osamu Sugino<sup>1</sup>, Hidefumi  
Akiyama<sup>1,3</sup>, Nobuaki Koga<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan*

<sup>2</sup> *Center for Computational Science & e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Japan*

<sup>3</sup> *AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology*

*Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), Japan*

<sup>4</sup> *Graduate School of Information Science, Nagoya University, Japan*

**【Abstract】** The spectroscopic characteristics of oxyluciferin and its conjugate bases, the emitters of firefly bioluminescence, are critical for understanding firefly bioluminescence. In our previous studies, the energies of the excited states for the firefly oxyluciferin and its conjugate bases were calculated using the time-dependent density functional theory with the polarized continuum model. The calculated spectral shapes well reproduce the experimental shapes except for the keto-type anion of which theoretical spectra peak is very sharp, different from the experimental broad shape. In our studies, the effects of hydrogen bonding interactions for oxyluciferin anions were clarified through a theoretical study on the stability of these anions with explicit water molecules using the first-principles molecular dynamics simulations. Next, the absorption spectra of aqueous oxyluciferin anions were derived using the structures obtained from these simulations, in order to account for the effects of vibrations of oxyluciferin anions and dynamical fluctuations of their hydration structures.

**【序】** ホタルオキシルシフェリン (オキシルシフェリン) はホタル生物発光の発光体として知られている。ホタル生物発光は分子イメージングなどに用いられており、その重要性からオキシルシフェリンそのものの分光研究も盛んに行われている。オキシルシフェリンにはケト型とエノール型が存在することから、生物発光に互変異性が何らかの影響を与える可能性があると考えられている。しかし、オキシルシフェリンは不安定な化合物であるため、水溶液中における吸収・蛍光実験スペクトルの研究は限られていた。最近、これまでのオキシルシフェリンの吸収・蛍光スペクトルとオキシルシフェリン類似体に対する吸収・蛍光スペクトル測定との比較により、水溶液中に存在するオキシルシフェリンの共役酸・塩基ごとの吸収・蛍光スペクトル形状が報告された[1]。また、フランク・コンドン近似 (FCA)を用いた計算により、オキシルシフェリンの吸収・蛍光スペクトルにおける振電相互作用の解析が行われ、ケト型のみ何らかの特異な水和の影響があることがわかった[2]。しかし、どのような水和の影響であるかについては不明である。そこで、本研究では、水分子を露に取り入れた構造計算を行うことにより、水溶液中のオキシルシフェリンアニオン吸収スペクトルにおける、水和構造の影響を明らかにすることを目的とする。

**【方法 (実験・理論)】** Fig.1 にオキシルシフェリンアニオンの構造を示す。我々はオキシルシフェリンアニオンと 64 個の水分子の系に対して 1ns (200 日)を超える第一原理分子動力学 (FPMD)計算を実行した[3]。FPMD 計算には CPMD を用いて、水和エネルギーの計算には QUANTUM ESPRESSO を使用した。

水和構造は FPMD 計算により得られるスナップショットに現れるため、スナップショットごとのオキシルシフェリンアニオンの励起状態を計算することで、水和構造を取り入れた吸収スペクトルを得ることができる。そこで、FPMD 計算の結果から 1000 個のスナップショットを取り出し、スナップショットごとの水分子に対して、Natural Population Analysis (NPA)により各原子の電荷を求めた。周囲の水分子を得られた点電荷で近似し、オキシルシフェリンアニオンの励起エネルギーおよび振動子強度を、時間依存 DFT 計算 cam-B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算により求めた。NPA 計算および電子励起状態計算には Gaussian09 を用いた。振動幅に影響を与えない程度に、振動子強度のラインに人為的な線幅をつけて、積算することにより、理論吸収スペクトルを得た[4]。

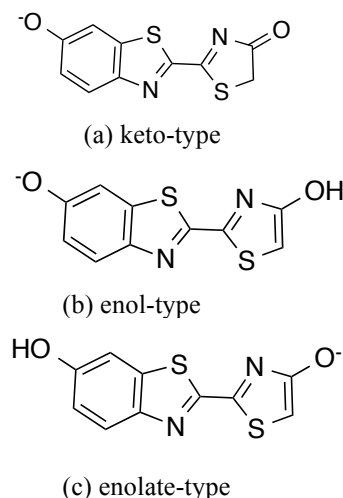


Fig. 1. oxyluciferin anions

**【結果・考察】** 水分子を含む FPMD 計算から、オキシルシフェリンアニオンのエノール型やエノレート型は、周囲の水分子によりベンゾチアゾール環とチアゾリン環からなる面の左右に水分子鎖が生成するため、エネルギー的に安定化し、一方、ケト型は一部にしか水分子鎖が生成されないという疎水的な水和構造になるため、エネルギー的に不安定化することがわかった。Fig.2 に吸収スペクトルを示す。Fig.2(b)に示すように FCA を用いたエノール型とエノレート型の吸収スペクトルの幅は、Fig.2(a)の実験値に近い値になるが、ケト型の場合は明らかに実験値よりも小さくなる。Fig.2(c)の水分子を露に取り入れた構造を用いた吸収スペクトルでは、エノール型とエノレート型だけでなく、ケト型の吸収スペクトル幅も実験値とよく一致した。水分子を露に取り入れた構造を用いることで、ケト型の水和構造が再現されたため、このような一致が得られたと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] M. Rebarz, B-M. Kukovec, O. V. Maltsev, C. Ruckebusch, L. Hintermann, P. Naumov, M. Silwa., *Chemical Science*, 4, 3803 (2013)  
 [2] M. Hiyama, Y. Noguchi, H. Akiyama, K. Yamada, N. Koga, *Photochem. Photobiol.* **91**, 819 (2015)  
 [3] Y. Noguchi, M. Hiyama, M. Shiga, O. Sugino, H. Akiyama, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 8776 (2016)  
 [4] M. Hiyama, M. Shiga, N. Koga, O. Sugino, H. Akiyama, Y. Noguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 10028 (2017)

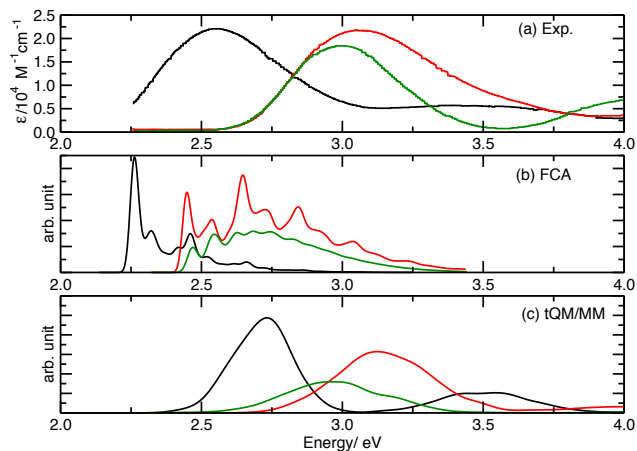


Fig. 2. Experimental (a) [1] and theoretical absorption spectra with Franck-Condon approximation (b) [2] and this work (c) for keto- (black), enol- (red) and enolate-type (green) of oxyluciferin anions [4].