

水溶液中のクマリン・ケージドルシフェリンの 吸収スペクトルの理論的研究

¹東大物性研, ²群馬大院理工, ³OPERANDO-OIL, ⁴モントリオール大,
⁵ヘルシンキ大, ⁶名大院情報⁶

○薄倉 淳子¹, 樋山 みやび², 倉田 麻貴¹, 挾間 優治^{1,3}, Xingping Qiu⁴,
Francoise M. Winnik^{5,4}, 古賀 伸明⁶, 秋山 英文^{1,3}

Theoretical study for absorption spectrum of coumarin-caged luciferin

○Junko Usukura¹, Miyabi Hiyama², Maki Kurata¹, Yuji Hazama^{1,3}, Xingping Qiu⁴,
Francoise M. Winnik^{5,4}, Nobuaki Koga⁶, Hidefumi Akiyama^{1,3}

¹ Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Japan

² Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan

³ AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology
Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), Japan

⁴ Universite de Montreal, Departement de Chimie, Canada

⁵ Department of Chemistry, University of Helsinki, Finland

⁶ Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

【Abstract】 We investigated theoretically equilibrium structures and optical properties of coumarin-caged luciferin, which is a new photolyze caged luciferin designed and synthesized aiming at fast and selective dissociation by light trigger. We determined structures of 40 coumarin-caged luciferin conformers present in neutral aqueous solution by calculating potential energy surface with respect to rotations around single bonds. The conformers were classified based on structures of methyleneoxy linker group, diethylamino group and carboxylate group. Despite difference of structures, the conformers exhibited similar properties for the first three excitations; the first excited state is attributed to electric excitation on the caged group and second and third excitations on the luciferin moiety. The absorption spectrum for coumarin-caged luciferin was obtained from average of oscillator strengths of the 40 conformers weighted according to their molar concentrations.

【序】 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はホタルの生物発光の反応過程解明のために有用であると期待される。近年我々はクマリン・ケージドルシフェリン (Fig.1 参照) を設計, 合成し, 吸収スペクトルなど分光学的測定を行った[1]. 並行した理論研究において, これまでに化学反応経路自動探索プログラム (GRRM) [2] を用いて9つの安定構造を特定した[3]. 本研究では, さらに網羅的に理論計算を行い, 水溶液中で存在可能な全てのクマリン・ケージドルシフェリンの配座異性体の構造を決定し, それらの振動子強度から計算される吸収スペクトルを報告する。

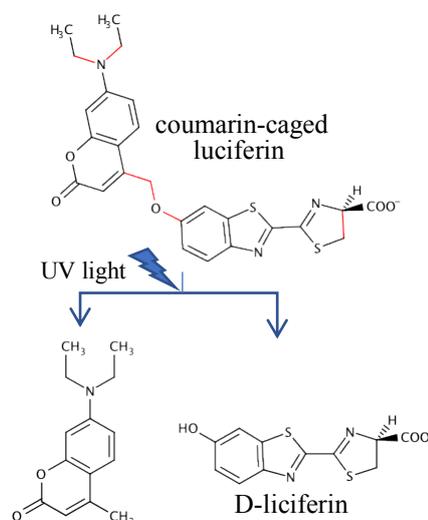


Fig.1 Photolysis process of coumarin-caged luciferin, or DEACM-caged D-luciferin.

【計算方法】 Fig. 1 の赤色で示した各単結合を回転させた時のポテンシャルエネルギーを CAM-B3LYP-D3/cc-pVTZ を用いた密度汎関数法 (DFT) により計算した. 得られたポテンシャル面の極小点について同レベルの DFT により構造最適化を行い, 配座異性体の安定構造を得た. これらそれぞれの配座異性体について, 振動解析 (1 気圧, 298.15 K) によりギブズ自由エネルギーを, また, CAM-B3LYP-D3/AUG-cc-pVTZ を用いた時間依存 DFT により電子励起のエネルギーと対応する振動子強度を計算した. 次に, クマリン・ケージドルシフェリンのそれぞれの配座異性体の振動子強度にギブズ自由エネルギーから決めたモル濃度の重みをつけて平均化して, 水溶液中のクマリン・ケージドルシフェリンの吸収スペクトルを求めた. ここで, 最安定配座異性体のモル濃度に対して 1%未満のモル濃度となる配座異性体は無視した. 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】 水溶液中で存在する 40 のクマリン・ケージドルシフェリンの配座異性体を特定した. これらはメチレンオキシリンカー基の配座の違いによって 10 種類に, ジエチルアミノ基の配座の違いによって 2 種類に, カルボキシラート基の配座の違いによって 2 種類に分類できる.

Fig. 2 に, カルボキシラート基の立体配座が異なる 2 つの異性体の MO を示す. ここでは例として, ある特定のメチレンオキシリンカー基とジエチルアミノ基の立体配座をもつ場合の MO を示したが, 別の配座であっても MO は類似であることが分かった. TD-DFT 計算より, すべての配座異性体の第一励起状態は HOMO から LUMO+1 への励起, 第二励起状態は HOMO-1 から LUMO への励起, 第三励起状態は HOMO-2 から LUMO への励起を主成分とする状態であることが分かった. 第一励起状態がケージド部における電子励起であり, 第二, 第三励起状態はルシフェリン部における電子励起である. (Fig. 2 参照)

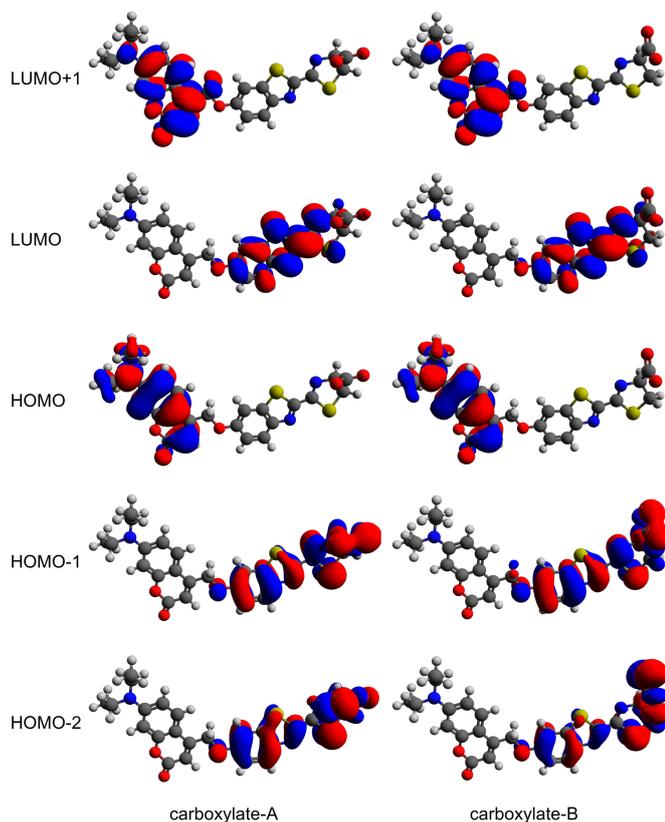


Fig. 2 MOs for conformers in different classification of carboxylate group, named as carboxylate-A and carboxylate-B.

【参考文献】

- [1] M. Kurata, M. Hiyama, T. Narimatsu, Y. Hazama, T. Ito, Y. Hayamizu, X. Qiu, F. M. Winnik, H. Akiyama, submitted.
- [2] 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).
- [3] 薄倉, 倉田, 樋山, 挟間, X. Qui, F. M. Winnik, 古賀, 秋山, 第 1 1 回分子科学討論会, 1P072(2017).