

量子化学計算 第2報：8-NH₂-ルミフラビンの電子 スペクトルについての研究

(分子研・岡山理科大) ○崔隆基・永瀬茂・西本吉助

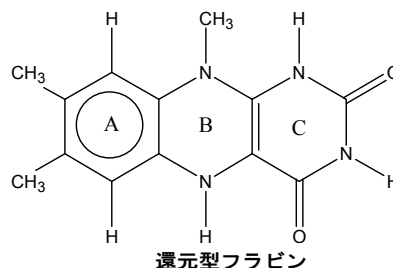
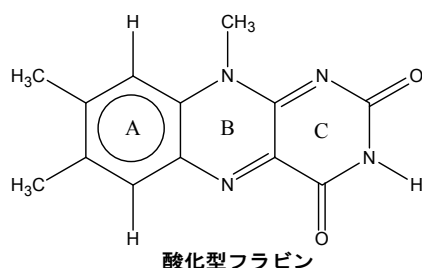
【序】 ビタミン B2 (リボフラビン) が欠乏すると、生体は正常に機能しなくなる。生体内では NAD は2電子還元、チトクロム C は1電子還元的能力しかもたないが、フラビンは2電子還元と1電子還元の両方の能力をもっている。そのため、ATP 合成にかかわる酸化還元系では、この能力を生かして酸化還元反応を円滑に進める触媒として働き、極めて重要な役割を果たしている。したがって、フラビンが欠乏すると、ATP 合成が阻害され、生体は危険な状態に陥る。

フラビンはヤドカリのように、蛋白の中にもぐりこみフラビン酵素となって活躍する。もぐりこむ蛋白の種類によって、異なる基質特異性と反応特異性を示すので、フラビン酵素の種類は300種以上にのぼる。多くのフラビン酵素は440 nm から455 nm の領域に吸収極大をもつので、美しい黄色を示す。したがって、フラビン酵素の色の変化と量子化学計算の結果を比較すれば、酵素の活性センターの様子をうがい知ることができるであろう。

われわれは、フラビン酵素についての高精度の QM/MM 計算を目指しているが、それと平行して活性センターでのフラビン分子の色の変化を理論的に研究している。

前報では、酸化型と還元型のルミフラビンの電子スペクトルについての高精度量子化学計算の結果を報告したが、本報では、抗菌性を示す8-NH₂-フラビンの電子スペクトルについて、種々のレベルの量子化学計算を行い、電子スペクトルの特性を考察した。

【計算】 量子化学計算は定量的計算として信頼度の高い MRMP(10,8)で行った。比較のため TDDFT 計算も行った。また、電子スペクトルや励起状態の特性は半定量的理論である PPP 法で理解するのがわかり易いので PPP-CI 法の計算も行った。汎関数は B3P86 を用いた。フラビンの活性部位は、イソアロキサジン骨格であるので本研究では、次の構造式で表されるルミフラビンを基準にして、その誘導体である8-NH₂-ルミフラビンについて計算をおこなった。



フラビンの構造としては、最も安定な酸化型（黄色）とセミキノン型（赤色、青色の二種）、および還元型（無色）があるが、本報では、これらの中で最も重要な酸化型と還元型の 8-NH₂-ルミフラビンについて *ab initio* 計算を行った。TDDFT 及び MRMP の計算には TZVP+P 基底関数を用いた。構造は B3LYP/6-31G*法で最適化した。その構造について上に述べた計算を行った。PPP-CI 計算は西本が提案した PPP-k 法で行った。

【結果】 電子スペクトルについての計算結果をまとめると次の表のようになる。

表 1. 酸化型 8-NH₂-ルミフラビンの電子スペクトルについての種々のレベルの計算結果:
遷移エネルギー ΔE は eV, 振動子強度 f は括弧内。

PPP- k	PPP-NM	TDDFT/B3P86	MRMP(10,8)	Exp.
ΔE (f)	ΔE (f)	ΔE (f)	ΔE (f)	ΔE (f)
2.68(0.92)	2.97(0.89)	3.03(0.20)	**** (****)	2.63(4.67)
3.25(0.08)	3.66(0.03)	3.84(0.15)	****(****)	4.12(3.90)
4.52(1.67)	4.63(1.78)	4.90(0.63)	****(****)	4.49(4.95))

表 2. 還元型 8-NH₂-ルミフラビンの電子スペクトルについての種々のレベルの計算結果:
遷移エネルギー ΔE は eV, 振動子強度 f は括弧内。

PPP- k	PPP-NM	TDDFT/B3P86	MRMP(10,8)	Exp.
ΔE (f)	ΔE (f)	ΔE (f)	ΔE (f)	ΔE (log ϵ)
3.22(0.06)	3.08(0.05)	2.98(0.02)	****(****)	
3.99(0.25)	4.31(0.25)	3.60(0.09)	****(****)	
4.67(0.61)	4.95(0.57)	4.21(0.12)	****(****)	

注：還元型は無色であるから、 ΔE は 3eV 以上である。

PPP-k 法 は動的分極を考慮した方法で、可視部に吸収をもつ、いわゆる、色のついた分子の計算のために用意したものである。一般に、PPP-k 法で計算した ΔE は PPP-NM 法で計算した ΔE より値が小さくなり、 $\lambda_{\max}$ は長波長になる。しかし、フラビンについては、第 1 吸収帯だけは、意外にも ΔE (PPP-k 法)の値は ΔE (PPP-NM 法) よりも大きくなる。これは、HOMO のエネルギーがあまり変化しないからであることが分かった。