

PYP とその類似化合物に関する理論的研究

(阪大院理) ○浜本智大、庄司光男、北河康隆、山口兆

1. 序論

Photoactive Yellow Protein(PYP)の発色団であるクマル酸は PYP 中ではアニオンとして存在しており、隣接するアミノ酸と水素結合のネットワークを形成し安定した構造を保っている。ひとたび光異性化が始まると、クマル酸の構造は歪められ水素結合のネットワークは時々刻々と変化する。このプロセスはプロトン化—脱プロトン化をくり返し新たな水素結合ネットワークを形成しながら異性化をすすめていく。PYP の光異性化において、このような水素結合の変遷過程が大きな役割を担っていると考えられる。

本研究ではまず、ポリエン鎖がのびることによる異性化反応への影響を、エチレン、1,3-ブタジエン、1,3,5-ヘキサトリエンをとりあげ、考察した。次に水素結合の変化が異性化に与える効果を、クマル酸、クマル酸チオエステルモデルを用い、回転障壁と電子状態に着目して考察した。

2. 方法

2-1 ポリエン鎖の長さによる影響について

エチレンの二重結合、1,3-ブタジエンの 1-2 二重結合、1,3,5-ヘキサトリエンの 3-4 二重結合についてそれぞれ、二重結合を挟んで片側の原子団ともう一方の原子団の二面角を変化させていき、ポテンシャル曲線を求めた。1,3,5-ヘキサトリエンでは、cis 体を 0 度に、trans 体を 180 度にとっている。一重項基底状態、三重項状態それぞれ計算した。計算手法については DFT 法、UNO-CASCI 法などを用いた。

2-2 水素結合の変化の影響について

クマル酸 (図1)、クマル酸チオエステルアニオンモデル (図2) の C2-C3 二重結合について 2-1 と同様に二面角を変化させていきポテンシャル曲線を求めた。cis 体を 0 度に、trans 体を 180 度にとっている。計算手法は DFT 法を用いた。一重項基底状態と三重項状態それぞれ計算している。

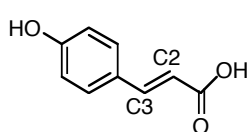


図1.クマル酸

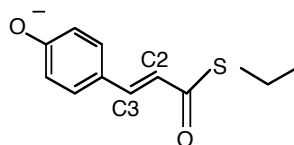


図2.クマル酸チオエステルアニオンモデル

3. 結果と考察

3-1 ポリエン長による影響

図3にポリエンの回転ポテンシャル曲線を示した。計算手法は UB3LYP を用いている。ポリエン鎖が長くなるにつれ、回転ポテンシャルの遷移エネルギーが小さくなっている。ヘキサトリエンの三重項ではトランス体で極小値をとる。これに関し、UNO-CASCI で 90~180 度までのポテンシャル曲線を計算した結果が図4である。活性空間を8電子8軌道までとるとトランス体での極小値は消えた。

3-2 水素結合による影響

図5にクマル酸の、図6にクマル酸チオエステルアニオンモデルの回転ポテンシャル曲線を示した。クマル酸では一重項基底状態と三重項状態のポテンシャルが交差型の曲線を示しているが、クマル酸チオエステルアニオンモデルでは逆に非交差型の曲線を示した。

その他の詳細は当日発表する。

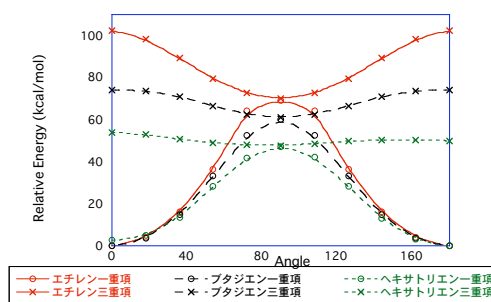


図2.ポリエン長による影響

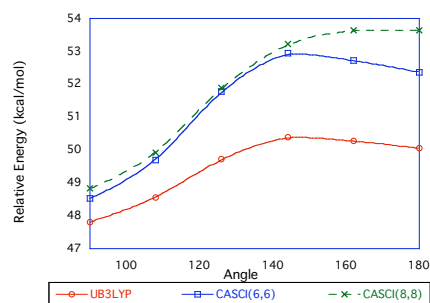


図4.ヘキサトリエンについて

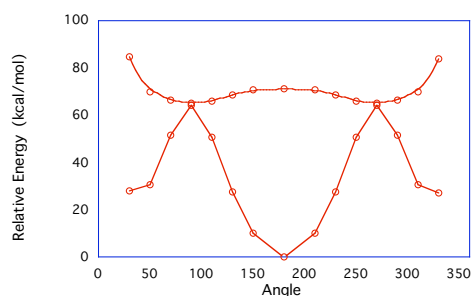


図5.クマル酸

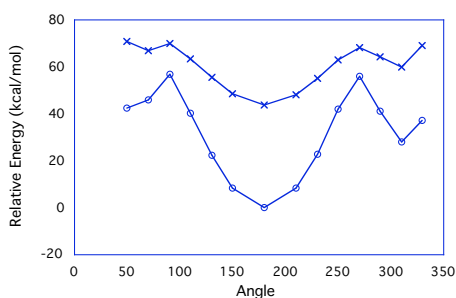


図5.クマル酸チオエステルアニオンモデル