

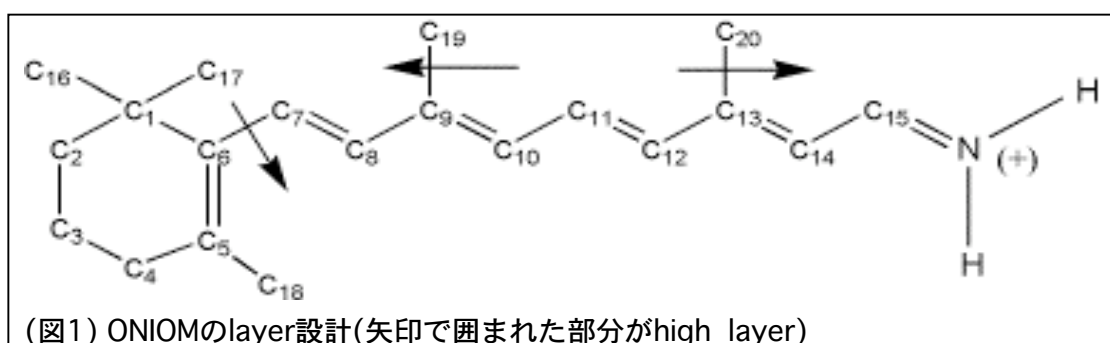
## 4P130 ONIOM法によるprotonated Schiff base of retinalの電子状態計算

(エモリー大化) ○大宮和浩、諸熊奎治

**【序】** bacteriorhodopsinやrhodopsin中にはprotonated Schiff base of retinal(PSBR)が存在する。この分子は、これらのタンパク質の光反応サイクルの初期過程において、光を吸収する色素分子として重要な役割を果たす。よって、この分子の電子状態を理解することが、これらのタンパク質の光反応サイクルを理解する上で重要である。

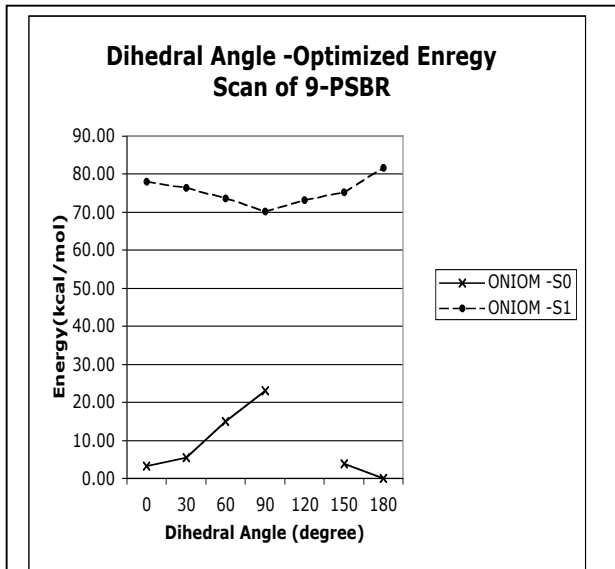
本研究ではONIOM法を用いて、基底状態( $S_0$ )と励起状態( $S_1$ )の9-PSBRと13-PSBRを、異性化反応の反応座標の一つである炭素・炭素二重結合のねじれ角にそって変化させ、ポテンシャル面の変化を調べた。

**【方法】** はじめに基底状態の*all-trans*-PSBRの構造をONIOM(sa-CAS(10,10)/6-31G\*:UHF)法で最適化した。High layerは二重結合を五つ含む部分を取り(termination atomを含めるとnona-2,4,6,8-tetraaminumcationになる)、Low layerには分子全体を選択した。その次に、下図1の $C_9=C_{10}$ 二重結合を30度ずつ回転させて9-PSBRを、 $C_{13}=C_{14}$ 二重結合を30度ずつ回転させて13-PSBRの初期構造を発生させ、それぞれの二重結合を含むねじれ角を固定し、 $S_0$ 面はONIOM(sa-CAS(10,10)/6-31G\*:UHF)法で、 $S_1$ 面はONIOM(sa-CAS(10,10)/6-31G\*:UHF<sup>TI</sup>)法にて構造最適化を行った。そして、ねじれ角に対するONIOM法によるエネルギーの振る舞いを調べた。

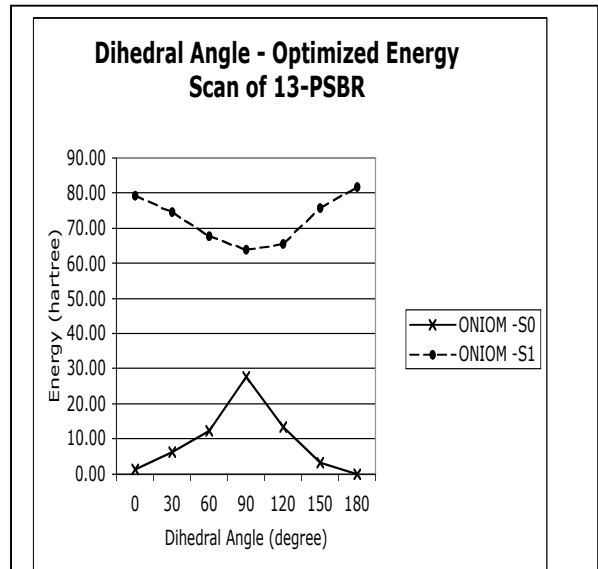


**【結果】** 次ページの図2,3に示されるとおり、9-PSBRと13-PSBRの両方の場合において、 $S_0$ 面は90度付近を頂点とする上に凸な曲線、 $S_1$ 面は90度付近を底にする下に凸な曲線となった。これはONIOM法による電子状態計算が、PSBRの光異性化反応の反応面の基本的な特性を正しく再現していることを意味する。次ページの図4に示した $S_0$ 状態と $S_1$ 状態のPSBRの結合長からは、 $\pi$ 共役系に期待される結合長の交換を読み取ることができる。また、次ページの図5からは、13-PSBRの $S_0$ 状態と $S_1$ 状態では $\beta$ -ionine環と $\pi$ 共役系とのなす角が平面構造をとったときで約20度違い、反応の進行とともにその差が縮まり、90度付近で最小になることがわかった。これは、 $\beta$ -ionine環もPSBRの $\pi$ 共役に影響を及ぼす可能性を示唆している。

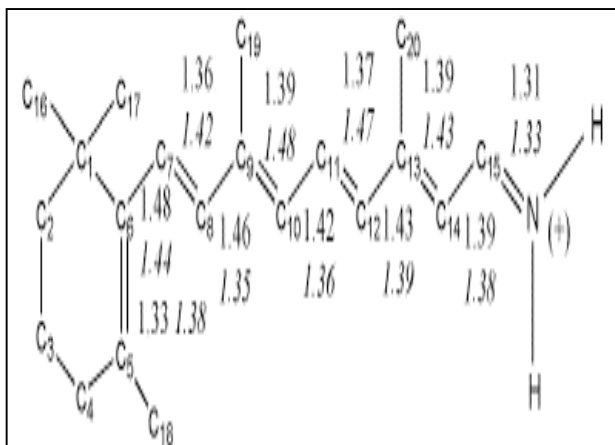
以上のことから、ONIOM法によりPSBRの光異性化反応を記述することは可能であり、ONIOM法によるPSBRやbacteriorhodopsinの動力学計算も可能であることがわかった。



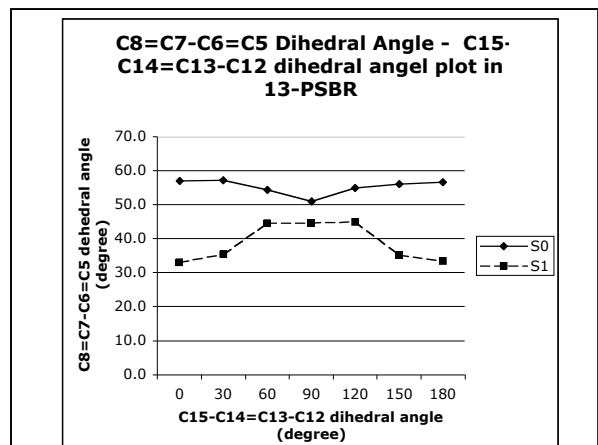
(図2)  $C_7-C_8=C_9-C_{10}$  ねじれ角とONIOM法による9-PSBRのエネルギー。実線が $S_0$ 状態、破線が $S_1$ 状態のもの。



(図3)  $C_{11}-C_{12}=C_{13}-C_{14}$  ねじれ角とONIOM法による13-PSBRのエネルギー。実線が $S_0$ 状態、破線が $S_1$ 状態のもの。



(図4)  $S_0$ 状態と $S_1$ 状態のall-trans-PSBRの $\pi$ 共役系部分の結合長。長さの単位は、オングストローム。普通字体が $S_0$ 状態に、斜体が $S_1$ 状態に、それぞれ対応する。



(図5) 13-PSBRにおける $C_8=C_7-C_6=C_5$ ねじれ角と $C_{15}-C_{14}=C_{13}-C_{12}$ ねじれ角の関係。実線が $S_0$ 状態、破線が $S_1$ 状態のもの。