

GRRM 法による水溶液中ケージドルシフェリンの構造探索

薄倉 淳子¹, 樋山 みやび², 倉田 麻貴², 挾間 優治^{2,3}, Xingping Qiu⁴,

Francoise M. Winnik⁴, 古賀 伸明⁵, 秋山 英文^{2,3}

(東理大・理¹, 東大・物性研², オペランド-OIL³, モントリオール大⁴, 名大院・情報⁵)

miyabi@issp.u-tokyo.ac.jp

【背景】ケージド化合物は、光照射によりケージド部分が解離して化合物の元の活性を復活することのできる化合物である。このため、ケージド化合物は反応を開始する時刻と位置を光照射により制御することのできる化合物として知られており、触媒反応の分光学的研究の強力なツールとなることが期待される。

ホタル生物発光は、タンパク質酵素内で基質であるホタルルシフェリン (図1参照。以下、ルシフェリンとする) が酸化されることにより発光が起きる触媒反応の一種である。保護基としてDMNPEをもつ市販のケージドルシフェリン (図2(a)参照) は容易に加水分解するため、光照射によるルシフェリン生成には不適であることがわかっている[1]。この情報に基づき新しく設計されたケージドルシフェリン (図2(b)参照) は、光照射によるルシフェリン生成が確認された[2]。しかし、その構造はNMRで決定されているだけで、水溶液中の安定構造は不明である。そこで本研究では、このケージドルシフェリンの基底状態における安定構造の解明を目的とした。

【方法】GRRM14[3]プログラムにより、NMRから得られている構造を初期値にとり、安定構造の探索を行った。B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-31+G(d,p)による計算を試みた。溶媒は連続誘電体モデルにより近似した。GRRM14から得られた9個の安定構造それぞれに対して、さらにGaussian09を用いて、cam-B3LYP-D3/cc-pVTZで構造最適化および振動解析を行った。

【結果】図2(b)の新ケージドルシフェリンの9個の安定構造のうち、最安定な3個はエネルギー差が1kcal/mol以内であり、基底関数の違いによりこれらのエネルギー準位が入れ替わることがわかった。また、同様の計算条件から得られるルシフェリンの安定構造と比較すると、新ケージドルシフェリンはカルボキシ基部分においてルシフェリンとよく似ている特徴を持つことがわかった。

【参考文献】

[1] 倉田ら 第9回分子科学討論会, 3P023(2015).

[2] M. Kurata et al. to be submitted.

[3] 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).

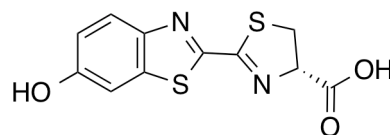
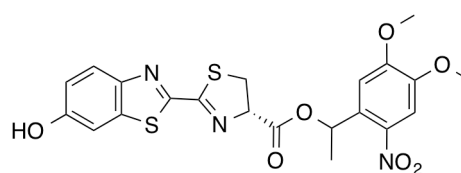
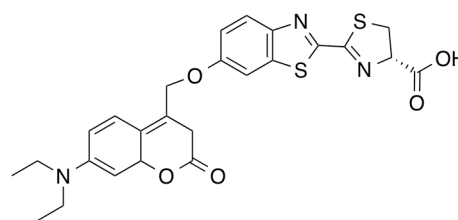


図1: ホタルルシフェリン



(a) DMNPE ルシフェリン



(b) 新ケージドルシフェリン

図2: ケージド化合物