

実験と理論計算からのホタル生物発光機構へのアプローチ

Approach for understanding firefly bioluminescence mechanism using experimental- and theoretical methods

樋山みやび（群馬大学 大学院理工学府 環境創生部門）

夏の始まりを告げるホタルは、酵素中の化学反応により光る発光生物の一種である。ホタル生物発光は他の生物発光に比べて高効率で、様々な発光色を持つという特徴がある。この発光は基質であるルシフェリンが ATP を補酵素とし、ルシフェラーゼタンパク質中で酸化反応を起こす化学発光である。しかし、反応の詳細は不明である。

近年、反応を追跡する方法の一つとして、光照射により活性を持つ化合物（ケージド化合物）の利用を利用した実験が知られている[1-3]。caged-ATP とケージドルシフェリン (caged-LH₂) が反応機構解明に用いることができると考えられるが、caged-ATP の研究[2]によると、光照射による ATP 生成は発光時間に比べて遅い可能性が高い。そこで、我々は caged-LH₂ に着目した研究を行ってきた。本講演では、最近の caged-LH₂ 研究について紹介する[3-6]。

これまでのケージド化合物研究を参考にし、我々は新たな caged-LH₂ を設計した。作製した caged-LH₂ について、光照射後の生物発光・HPLC スペクトル測定により、D-ルシフェリンの生成を確認した[3]。今後、D-ルシフェリンを効果的に生成する光照射の条件を調べるためには、caged-LH₂ の電子状態についての情報が必要不可欠である。しかし、caged-LH₂ は 57 原子からなるため、その最安定構造を求めることは容易ではない。そこで、GRRM を用いて安定構造を探索し、得られた構造を分類することで、最安定構造を得た。この最安定構造に基づき吸収スペクトルを見積もり、電子状態の詳細を明らかにした[4-5]。

【参考文献】

- [1] Shao et al. Chem. Comm. 4028 (2009), Li et al. Chem. Soc. Rev. 42, 662, (2013)
- [2] Yanagisawa et al. Photochem. Photobiol. 89, 1490 (2013)
- [3] 倉田ら 第9回分子科学討論会 (2015)
- [4] Kurata et al. to be submitted
- [5] 薄倉ら シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2017」
- [6] 薄倉ら 第11回, 第12回分子科学討論会 (2017, 2018)