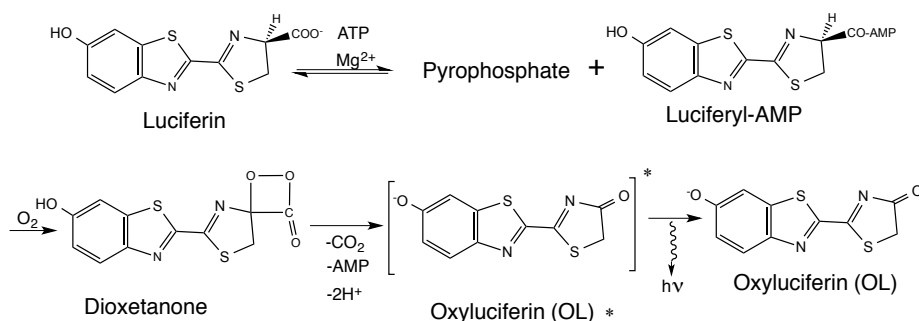


ホタル生物発光の量子化学計算と反応機構

(東大物性研) 樋山 みやび

miyabi@issp.u-tokyo.ac.jp

ホタル生物発光はホタルルシフェリン (以下、単にルシフェリンと呼ぶ) にルシフェラーゼタンパク質を混ぜると起きるため、発光反応は「ルシフェリン-ルシフェラーゼ反応」と呼ばれる[1]。ルシフェリン-ルシフェラーゼ反応では、ルシフェラーゼの活性中心において図に示すような酸化反応がおき、発光体であるオキシルシフェリンが生成する。ホタル生物発光の理解のためには、このルシフェリン-ルシフェラーゼ反応による発光機構の解明が鍵となる。しかし、発光におけるタンパク質の役割・発光体の生成過程と発光色の関係・溶媒の影響など不明な点が多く、発光機構は依然として謎である。オキシルシフェリンの励起状態から発光が起きることを考えると、反応を理解する上でまず必要なことは、反応物であるルシフェリンと生成物であるオキシルシフェリンの分光的性質を知ることである。我々はまず、水溶液中で安定なルシフェリンの光ルミネセンス過程の解析を行うことで、ルシフェリンそのものの分光的性質を調べ、次に同じ理論的手法を用いて、pH に依存して変化する水溶液中のオキシルシフェリン吸収スペクトルの解析を行った[2]。ほぼ同時期に報告された実験[3]と我々の結果との一致が確認された。



図：ホタル生物発光におけるルシフェリン-ルシフェラーゼ反応

参考文献

1. O. Shimomura, Bioluminescence: Chemical Principles and Methods, (World Scientific, Hackensack, 2006)
2. M. Hiyama et al. Photochem. Photobio. 88, 889 (2012); 89, 571 (2013); 90, 35 (2014); 90, 820 (2014); Chem. Phys. Lett. 577, 121 (2013); Photochem. Photobiol. 91, 74-83 (2015); Photochem. Photobiol. 91, 819-827 (2015).
3. M. Rebarz et al. Chemical Science 4, 3803 (2013). Ghose et al. J. Phys. Chem. B119, 2638 (2015).