

バクテリオロドプシンの光サイクルにおけるレチナル分子の  
カラー・チューニング：SAC-CI 法による研究

(<sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>QCRI) 浅井康太<sup>1</sup>、長谷川淳也<sup>1,2</sup>、藤本和宏<sup>1</sup>、中辻博<sup>1,2</sup>  
asai@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

【序】

バクテリオロドプシンは最小のプロトン輸送タンパク質である。光によるレチナル色素の構造異性化の後、能動的にプロトン輸送する。この機構において、光サイクル中の M 中間体が重要な役割担っているが、そのレチナル周辺の構造は未解明である。また、図 1 に示すようにバクテリオロドプシンの光サイクルにおいては各中間体の光吸収ピークが大きく変化することが知られている。本研究では QM/MM 法による構造最適化および、SAC-CI 法による励起エネルギーにより光サイクルにおける L, M, N 中間体の分子構造を決定し、各中間体におけるカラーチューニングメカニズムを解明することを目的としている。

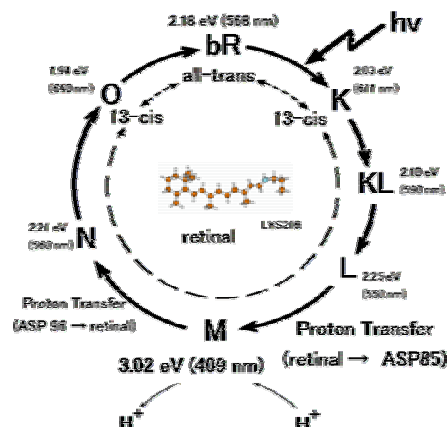


図 1 . バクテリオロドプシンの光サイクル

【計算方法】 X 線構造より得られた構造を初期構造とし、QM/MM 法による構造最適化を行った。QM 領域を図 2 のように (retinal+ASP85+ASP212+ 3 HOH) 決め、それ以外の蛋白質を MM 領域として扱った。QM 領域は B3LYP/6-31g(d)、MM 領域は Amber96 の force field を用いた。SAC-CI 法を用い計算では Retinal,ASP85,HOH402 を QM 領域とし、他を MM 領域として計算を行った。基底関数は DZP レベルを用いた。

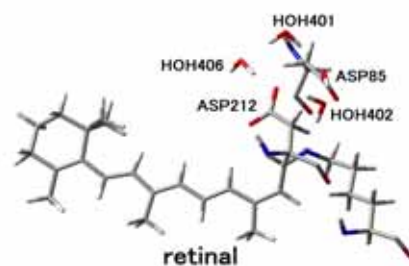


図 2 . レチナル色素と周辺の QM 領域 (M state)

【結果】本研究により、M state におけるレチナル色素の脱プロトン化 SB 周辺の水素結合ネットワークが明らかになった。図 2 に M state レチナル色素周辺の構造を示す。M state では Schiff base (SB) が脱プロトン化し、プロトンがレチナルの SB から ASP85 へ移動する。このプロトンの移動によって、レチナルの SB 周辺に ASP85,HOH402,SB を含む水素結合ネットワーク (ASP85 と HOH402,SB と HOH402) が水素結合ネットワークを形成する。

次に表 1 に SAC-CI 法による bR state と M state の励起エネルギーの計算結果をまとめた。SAC-CI 法による励起エネルギーと実験値の差は 0.14eV であった。M state の吸収エネルギーは bR state と比較して、0.84eV もの blue shift を示している。この原因を以下の 3 つの効果から検討した。その結果、M state ではレチナル色素の SB が脱プロトン化することで 1.67eV の blue shift、蛋白質の静電的な効果によって 0.79eV の red shift、カウンターアミノ酸の量子的な効果によって 0.23eV の red shift することがわかった。つまり、M state における blue shift はレチナル色素自体の励起エネルギーの変化によることが明らかになった。また、M state では蛋白質の静電的な効果、カウンターアミノ酸の量子的な効果が bR state と比べて小さい。励起に伴う差電子密度を解析すると、SB の脱プロトン化により、レチナル色素の電子状態が変化し、分子内 CT 性が小さくなったことが原因であった。

表 1 . bR,M state の励起エネルギーの SAC-CI 法による計算

Protein	色素環境	QM 領域	SAC-CI	
			E <sub>ex</sub> (eV)	Exptl.(eV)
bR state	蛋白質中	AS *	2.23	2.18**
		レチナル	1.88	
	真空中	レチナル	1.30	
M state	蛋白質中	AS *	2.88	3.02**
		レチナル	2.76	
	真空中	レチナル	2.97	

\* AS:QM 領域を retinal,HOH,ASP85 とした。

\*\*Csilla Gergely Laszlo Zimanyi and Gyorgy Varo  
J.Phys.Chem.B 1997 101 9390-9395