

励起子理論とモンテカルロ法を用いたマルチポルフィリン系の構造推定

○森 貴治、田口知孝、山村剛士
 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻
 (〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3)

【緒言】

光合成反応中心や光捕集蛋白質複合体などは、自然界の光エネルギー変換において重要な役割を果たしている。これらの中ではクロロフィル（ポルフィリン誘導体）が規則正しく配向し、また、ある特定の近接した状態をとることにより、効率の良い光エネルギー移動や初発電荷分離を行っていると考えられる。現在、ポルフィリンを用いてこれらの構造や機能を模倣した人工光合成モデルの研究が盛んに行われているが、このような研究では、合成されたマルチポルフィリン系内でポルフィリン同士が実際にどのように配向しているかを知る必要がある。

【方法】

本研究では、UV-vis. と CD スペクトルからオリゴマー内でのポルフィリン間の配向を求めるプログラムの開発を目指した。これは、ある与えられたポルフィリンの配置から、励起子理論を用いてスペクトルを計算し、これが実測スペクトルと最小二乗フィットするように構造を最適化していくというものである。最適化の手法としては、1) ポルフィリンの相互配置をランダムに発生させ、準ニュートン法を用いて構造の探索を行う (Random μ 法)。また2) AMBER 力場に拘束条件として上記のように計算されたスペクトルの二乗差を組み込み、モンテカルロ (MC) 法を用いて原子を動かす、という2種類の方法を採用した。

【結果・考察】

本研究室で合成されたアンテナクロロフィルモデルの構造解析を行った。このモデルは側鎖にポルフィリンを持つアミノ酸のオリゴマー ($\text{Boc}-(\text{Por}^{\text{Zn,S}})_n\text{-OBU}^t$) で、2, 4, 8 量体まで合成されている。解析を行った結果、Random μ 法、MC 法ともに、2 量体においてポルフィリン同士が π - π スタック構造 (Fig.1) をとっている可能性を示唆し、この構造から予測されるスペクトルも実測と良い一致を示した (Fig.2)。また、4 量体中では上記の2 量体がユニットとして存在し、ペプチド鎖と色素が螺旋状に配向していることが分かった。さらに8 量体では明瞭な螺旋構造が見られた。

今回開発したモンテカルロ法ではペプチド鎖型の化合物しか扱えないため、現在、分子動力学法 (AMBER3.0a 使用) との組み合わせを検討している。

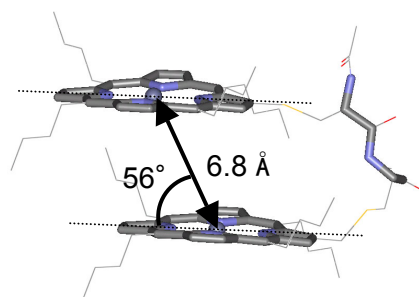


FIG1. MC法により求めた構造

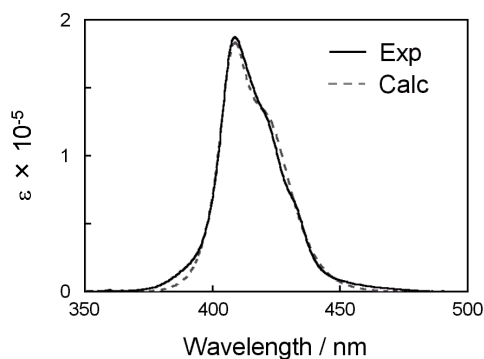


FIG2. 予測されるスペクトル