

共同利用研究ハイライト

実験と理論の共同研究による桂皮酸メチル誘導体の光誘起異性化の解明

江幡 孝之 広島大学大学院理学研究科 教授

1. はじめに

近年の実験技術の進化や計算手法の開発、コンピュータの計算能力の著しい向上、ソフトウェア開発のおかげで、簡単な分子から複雑な生体分子にわたり、構造や反応に関する研究が格段の進歩を遂げている。実験研究者は、スペクトルや信号の時間変化といった実験だけではなく、自ら理論計算を行い実験結果の解析や、構造をvisual化することが当たり前になってきている。しかしながら、電子励起状態の構造変化や反応については、まだまだ実験、理論ともにそれぞれの領域で困難が伴い、全体を理解するには実験化学者と理論化学者のエキスパートの協力が不可欠である。本研究で対象としている桂皮酸メチル誘導体は、紅色光合成細菌中に存在する走光性の光受容蛋白質 photoactive yellow protein (PYP) の発

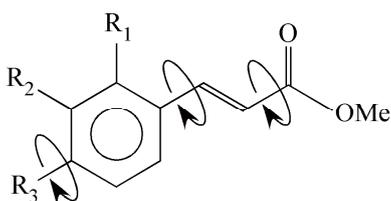
色団であるクマル酸のモデル分子として、また様々な置換基を付けた分子は日焼け止めなどの化粧品の候補として、研究がされてきた。この分子は、電子基底状態ではトランス体が安定であるが、光励起するとプロペニル基のC=C二重結合回りの回転でシス体へと異性化し、その後いくつかの中間状態を経た後、分子は最終的にトランス体基底状態に戻る。PYPでは、クマル酸の光異性化が紅色光合成細菌の負の走光性の引き金になっている。

光誘起初期過程や異性化がどの状態で進むかについては不明な点が多い。電子励起状態の光異性化はスチルベンやアゾベンゼンについてこれまでよく研究されているが、今回対象とした分子はカルボニル基を持つため、 $S_1(\pi\pi^*)$ 状態に近接する $^1n\pi^*$ 電子状態との相互作用や、水素結合などの環境の効果を考慮する必要

があるためにより複雑である。この協力研究は計算科学研究センターの江原教授と行っており、平成24年に広島大学で江原先生が集中講義をされたときの全体講演で、ちょうど私が始めようと準備をしていた桂皮酸メチル誘導体の異性化過程の理論計算結果を紹介され、是非共同研究をやりましょうということが始まりだった。

2. 協力研究の内容

実験は広島大学において、超音速分子線と波長可変レーザーを組み合わせ、気相極低温条件分子に対してレーザー誘起蛍光法や共鳴イオン化法による電子状態分光、ピコ秒レーザーによるポンププローブ法による $S_1(\pi\pi^*)$ 電子状態の寿命測定を中心に行った。また、水1分子を付けた水素結合錯体についても同様の研究を行い、水素結合が無輻射過程に及ぼす効果を調べた。計算は、電子基底状態については、PBE0/cc-pVDZレベルの密度汎関数法、電子励起状態は、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow ^1n\pi^*$ 電子状態の交叉についてはTD-PBE0/cc-pVDZを用い、 $S_1(\pi\pi^*)$ 状態内でのトランス→シス異性化の初期過程についてはCIS(D)/aug-cc-pVDZで計算を行った。超音速分子線による気相極低温分子生成の利点は、極低温になることでスペクトルがシャープになるとともにコンフォーマーを選別して個別に研究できることにある。図1に示すようにpMMC(para-Methoxy Methyl Cinnamate)では、トランス体だけでも4つのコンフォーマーが存在可能である。更に、表1に示すようにoMMCやmMMCではそれぞれ



	R ₁	R ₂	R ₃
pMMC(OMpCA)	H	H	OMe (OH)
mMMC(OMmCA)	H	OMe (OH)	H
oMMC(OMoCA)	OMe (OH)	H	H

表1 *o*-, *m*-, *p*-MMC(ortho-, meta-, para-Methoxy Methyl Cinnamate) および OM*o*-, *m*-, *p*-CA(Methyl ortho-, meta-, para-hydroxyl Cinnamate).

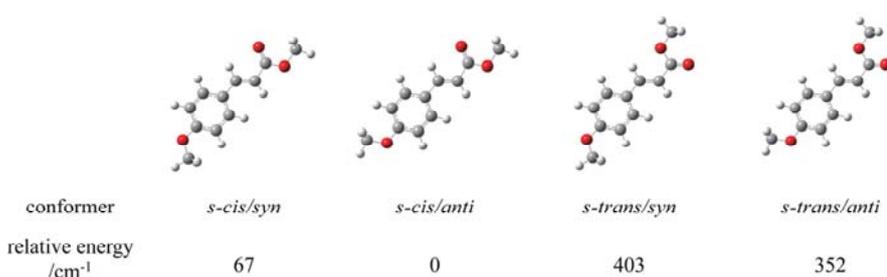


図1 トランス *p*-MMCの4つのコンフォメーション

8つのコンフォーマーが存在可能である。*p*MMCでは実際に3つのコンフォーマーが観測された。

まず置換基の位置に対する効果を調べたところ、*o*MMCや*m*MMCではともに $S_1(\pi\pi^*)$ ゼロ点準位から 1000 cm^{-1} ぐらいまでは、 $S_1(\pi\pi^*)$ 電子励起状態は27~7 nsの寿命を示し、コンフォーマーの違いや励起エネルギー依存はあまりみられない。一方、*p*MMCでは*s-cis/syn*, *s-trans/syn*, *s-cis/anti*の各 S_1 ゼロ点準位の寿命が、それぞれ280 ps, 108 ps, 80 psとコンフォーマーによって異なることと、さらに励起エネルギー増大に従い著しく短くなることが明らかになった(図2)。励起状態寿命がコンフォーマーによって大きく異なることは、我々にとって意外な結果で、対象とする分子の励起状態無輻射過程研究の難しさが分かる。また、*p*MMCのカルボニル基に水分子が付いた*p*MMC-H₂Oは、 S_1 ゼロ点準位の寿命が21 psと*p*MMC単体に比べ短くなるという結果を得た。

これらの実験結果に対して、電子励起状態のエネルギー計算を行った結果

を図3、図4に示す。図3は*p*MMC および*p*MMC-H₂O水素結合体における $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ 電子状態間の無輻射緩和、図4は、 $S_1(\pi\pi^*)$ 状態でトランス→シス異性化反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線である。両者の過程で大きく異なるのは、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ の無輻射緩和では、*p*MMC-H₂O水素結合体では*p*MMC単体よりも交叉のエネルギー障壁が大きくなっている。これは、non-bonding軌道が水素結合により安定化し、結果として ${}^1n\pi^*$ のエネルギーが上がるためである。異性化に沿った反応座標では、比較的初期の部分(二面角 150° の辺り)において障壁が現れており、その障壁の大きさが*p*MMC-H₂O水素結合体の方が単体よりも低くなっている。

実験結果は、*p*MMC-H₂Oの方が*p*MMCと比べて無輻射過程へのエネルギー障壁が小さくなることを示唆しており、これら実験と理論計算の結果を総合して、我々は*p*MMCの電子励起状態は、トランス→シス異性化座標に沿って無輻射緩和が進むと結論した。この

結果は最終結論ではなく、まだ実験的には異性化途中の中間体、特にシス体の捕捉が不可欠である。また、異性化座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の全貌や ${}^1n\pi^*$ 電子状態との交叉が及ぼす効果等、まだまだ解明しなくてはならない問題点が多いチャレンジングな系である。実際、アムステルダム大学のBuma等は、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ 内部転換が、 S_1 状態の主な緩和経路であると主張しており、このことから電子励起状態反応の研究が単純でないことが分かる。光異性化を含めた無輻射過程の完全な理解に向け、今後とも江原先生のグループと協力研究を続けていきたいと考えている。最後に、この研究は私の研究室の博士課程3年の宮崎康典君の多大な努力によるところが大きいことを述べておきたい。

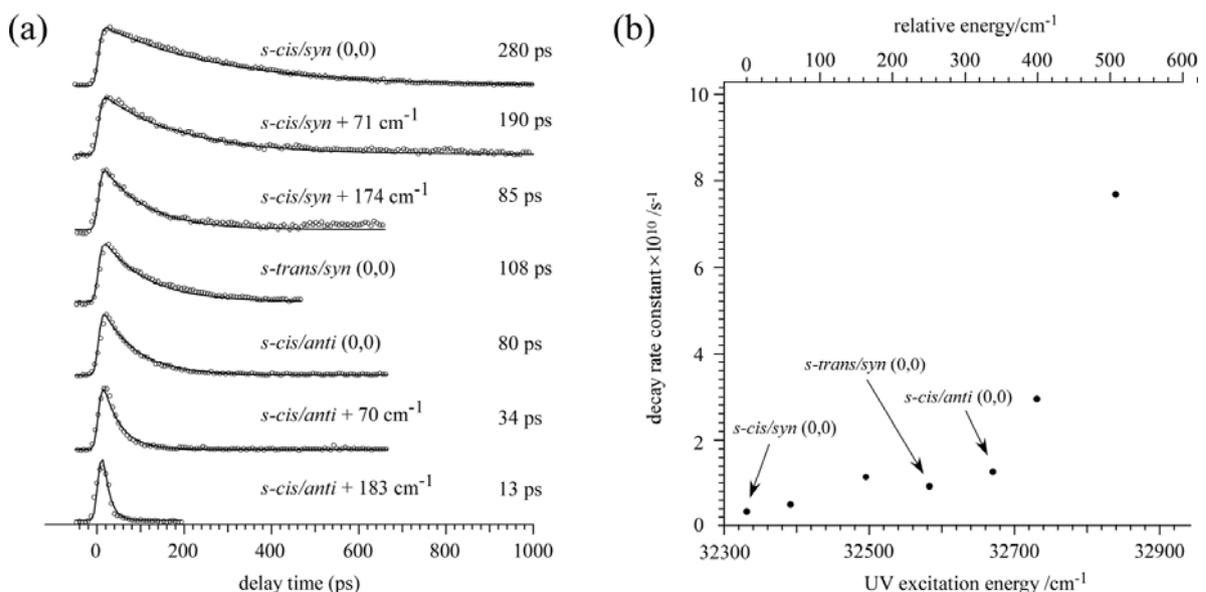


図2 (左) *p*-MMCの各コンフォーマーの S_1 状態の時間減衰の様子(それぞれ、一次の指数関数で減衰している)
(右) *p*-MMCの S_1 状態の減衰定数の励起エネルギー依存

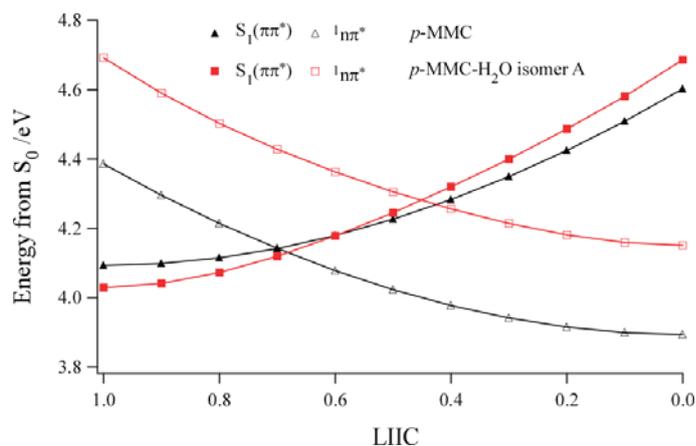


図3 pMMC (黒) および pMMC-H₂O (赤) における S₁(ππ*) と ¹nπ* 状態の交叉

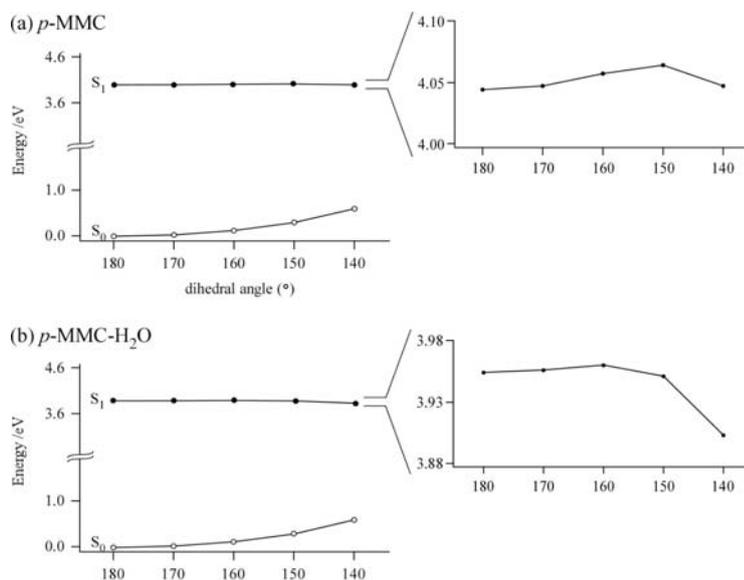


図4 pMMC (上) および pMMC-H₂O (下) の S₁(ππ*) 状態のトランス→シス異性化初期部分のポテンシャルエネルギー曲線



えばた・たかゆき

1981年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士(理学)取得、同年東北大学理学部化学科助手、1993年東北大学理学部化学科助教授、1996年東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授、2004年より現職。
 専門：物理化学、機能性分子のレーザー分光
 趣味：テニス(学生時代から約40年、今でも楽しんでいます)

参考文献

- [1] D. Shimada, R. Kusaka, Y. Inokuchi, M. Ehara, T. Ebata, "Nonradiative decay dynamics of methyl-4-hydroxycinnamate and its hydrated complex revealed by picosecond pump-probe spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 8999 (2012)
- [2] Y. Miyazaki, K. Yamamoto, J. Aoki, T. Ikeda, Y. Inokuchi, M. Ehara, T. Ebata, "Experimental and theoretical study on the excited-state dynamics of *ortho*-, *meta*-, and *para*-methoxy methylcinnamate", *J. Chem. Phys.*, 141, 244313 (2014)
- [3] E. M. M. Tan, S. Amirjalayer, B. H. Bakker, W. J. Buma, "Excited State Dynamics of Photoactive Yellow Protein Chromophores Elucidated by High-Resolution Spectroscopy and Ab Initio Calculations". *Faraday Discuss.* 163, 321(2013)