1A15

プロトン付加フェニルアラニン・セリン 2 量体の構造と光解離に対する水素結合ネットワークの影響

([1] 北大院理・[2] JST-CREST, [3] 北大院総合化学)

○山崎 馨 [1,2]・高木 牧人 [3]・原渕 祐 [1,2]・前田 理 [1,2]・武次 徹也 [1,2]

Effects of hydrogen bond network on the structure and photofragmentation of protonated phenylalanine serine dimers

([1]Hokkaido Univ., [2]JST-CREST)

○Kaoru Yamazaki[1,2], Makito Takagi[1], Yu Harabuchi[1,2] , Satoshi Maeda[1,2], Tetsuya Taketsugu[1,2]

【序論】タンパク質に強い紫外光 (UV) が照射されると構造変化が起き，髪の毛の脱色などの症状が生じる[1]．この様な症状の治療法を確立するには，タンパク質やその構成要素であるアミノ酸の光化学反応機構を解明することがその第一歩となる． Lorenz らは低温 (約 10 K) における IR-dip 分光法およびナノ秒 UV ポンプ・IR プローブ分光法を用いて，プロトン付加フェニルアラニン・セリン二量体 $PheH^+$/Ser の構造[2]と電子励起状態における光解離動力学[3]を調べた．その結果，$PheH^+$のベンジル基と Ser の OH 基の間に OH-π 結合を持つ構造では，最低一重項励起状態(S_1)から項間交差により最低三重項励起状態(T_1)に遷移し，その後解離が起きることを見いだした．さらに，Band-origin 励起の場合に 59 ns であった S_1 状態の寿命が余剰振動エネルギーE_{ex} = 532.6 cm^{-1} (= 66 meV) を加えた場合に 63 ns へと長くなるという，熱反応では見られない挙動を見いだした．しかしながら，$PheH^+$/Ser は水素結合可能な部位を複数持つ柔軟な系であるために，OH-π 結合を持つ構造のとその項間交差経路の完全決定には至っていない[2]．そこで本研究では，OH-π 結合を持つ $PheH^+$/Ser の構造と余剰振動エネルギーにより S_1 状態の寿命が長くなる理由を量子化学計算によって解明することを目指す.

【計算手法】まず, Lorentz らの実験で観測された OH-π 結合を持つ $PheH^+$/Ser の構造を決定した．人工力誘起反応法（SC-AFIR 法） [4] をもちいて OH-π 結合を持つ $PheH^+$/Ser の構造異性体を探索した. 得られた中で特に安定な構造に対して分散力を考慮した B3LYP-D3/6-31+G(*d*,*p*) 法による構造最適化計算と非調和振動解析を行い，実験スペクトルを帰属した.

次に, 同定された構造において, S_1状態からT_1状態までの非断熱項間交差経路の探索を行った．S_1 状態および T_n (n = 1-5) 状態の極小点 (min) と遷移状態，さらに状態間のポテンシャル交差の構造を TD-CAM-B3LYP/6-31G(*d*)法で最適化した．項間交差が起こる確率は S_1/T_n 状態間および S_0/T_1 状態間のポテンシャル交差におけるスピン軌道相互作用の大きさから見積もった.

【結果と考察】本計算において計算で得られた構造のうち，Lorentz らの実験による IR-dip スペクトルと最もよく一致するものを図 1a に示す．この構造では $PheH^+$の NH_3^+基と Ser の O 原子の間に水素結合が見られる．また Ser の OH 基は．Phe のベンジル基から見て *para* 位の炭素と OH-π 結合を形成することが分かった．この構造の S_1 min（図 1b） 付近の S_1 状態と T_n 状態との

ポテンシャル交差を探索したところ,図 1c と 1d にそれぞれ示す T_5 (n-π^*) および T_4 (π-π^*) 状態との交差が見つかった.

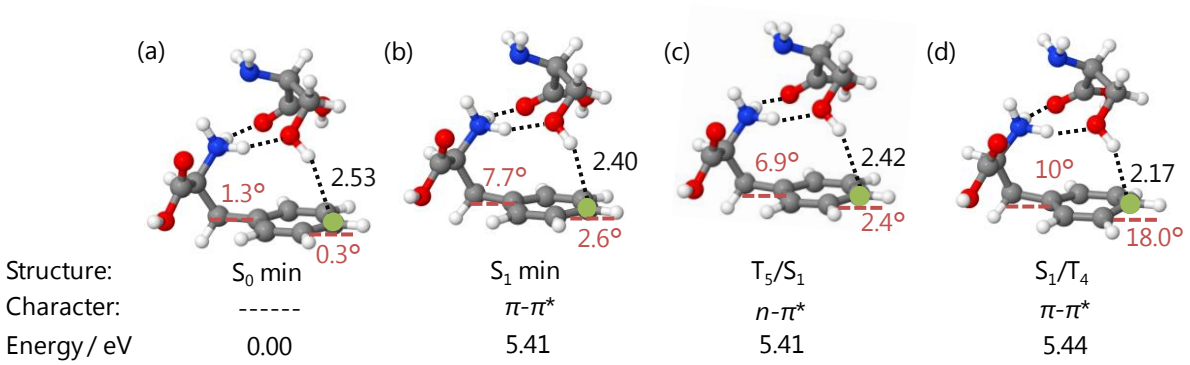

図 1：OH-π 結合を持つ $PheH^+$/Ser の項間交差過程に関与する構造とそのエネルギー. TD-CAM-B3LYP/6-31G(d) 法による結果. (a) S_a 状態の極小点 (min.), (b) S_1 min, (c) T_5 状態と S_1 状態のポテンシャル交差の極小点 T_5/S_1. (d) S_1 状態と T_4 状態のポテンシャル交差の極小点 S_1/T_4.

図 2 に示す様に，Band-origin 励起の場合は，励起分子は S_1 状態の振動基底状態付近に分布しており，S_1 min とほぼ等しく 5.41 eV の相対エネルギーΔE (基準は S_0 min)を持つ T_5 状態と S_1 状態のポテンシャル交差 (T_5/S_1) のみに直接アクセス可能である．T_5/S_1 交差におけるスピン軌道相互作用の大きさは 0.53 cm^{-1} と見積もられ，数十から数百ナノ秒で項間交差が起こることを示唆している．一方，E_{ex} = 532.6 cm^{-1} (= 66 meV) が注入されると振動励起により振動基底状態付近の分布が減少し，項間交差速度が遅くなって S_1 状態の寿命が延びる．なお，E_{ex} を用いてアクセス可能になる S_1/T_4 ポテンシャル交差 (ΔE = 5.44 eV) は，スピン軌道相互作用が T_5/S_1 交差の 6 % 程度の大きさ (0.03 cm^{-1}) しかないため項間交差にはほとんど寄与しない．以上より，余剰振動エネルギーによる振動励起が振動基底状態付近の分布を減少させ，T_5/S_1 交差からの系間交差速度を遅くすることが明らかになった．T_1 状態までの非断熱遷移経路は当日報告する．

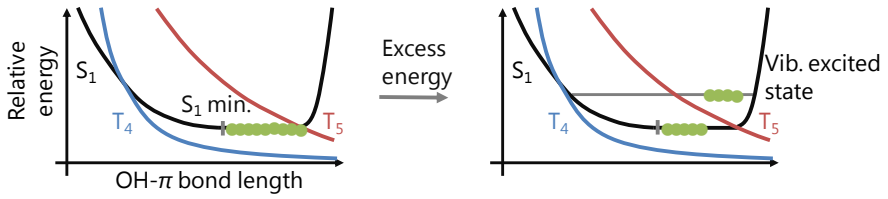

図 2：S_1 状態の極小点 (S_1 min.) 付近のポテンシャルエネルギー曲面の模式図．Band-origin 励起では, 励起分子は S_1 状態の振動基底状態付近に分布しており, スピン軌道相互作用が大きな T_5/S_1 交差のみにアクセスできる．一方，余剰振動エネルギー532.6 cm^{-1} (= 66 meV) が注入されると振動励起により振動基底状態付近の分布が減少し, 項間交差速度が遅くなって S_1 状態の寿命が延びる.

参考文献：[1] A. Nogueira *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. B* **2004**, *74*, 179; [2] U. J. Lorenz *et. al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11054; [3] U. J. Lorenz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14974; [4] S. Maeda *et al.*, *J. Comp. Chem.* **2014**, *35*, 166.