

1A11

ピコ秒時間分解分光による分子クラスターを用いた化学反応素過程への構造論的アプローチ

(東工大・化生研) 宮崎 充彦

A structure based approach to reaction mechanism utilizing picosecond time resolved spectroscopy on molecular clusters

(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology) Mitsuhiko Miyazaki

【序】 反応機構を分子論的に理解するためには、化学反応に関与する構成分子それぞれの挙動に基づいて議論できることが理想的である。しかし凝縮相における観測では多数の無関係の分子の存在や系の不均一性のため、基質周辺における反応を一分子、一分子、区別して構造変化やダイナミクスを追跡することは依然として困難な問題である。

超音速ジェット中に生成される分子クラスターは、構成分子の数やそれらの間の配向を明確に決定できるため、反応素過程を分子論的に研究するための最適の系であると期待が持たれてきた。特に溶媒和クラスターの構造に関しては、3 μm 領域の赤外分光と量子化学計算の融合により、比較的簡単に決定されるようになった[1]。しかし、OH、NH 伸縮振動は容易にブロードニングを起こすため、この領域の赤外分光だけではクラスター内反応について明確な情報を得ることは容易ではない。他方、時間分解分光では、Ti/Sapphire ベースのフェムト秒レーザーを用いたクラスター内ダイナミクスの研究が数多く行われている[2]。しかし、フェムト秒レーザーのエネルギー分解能は振動準位を明確に選択した測定を行うには十分ではなく、どの分子がどのような構造や配向で反応したかを明確に議論することは、やはり容易ではない。これは、凝縮相での測定と同様の状況であり、分子クラスターの利点を生かし切れていないと考えられる。

クラスター内反応を用いて反応素過程を構造的に明らかな形で研究するためには、やはりシャープな遷移を効果的に利用することが不可欠である。本研究では、単一振動準位の選択励起が可能であり、かつ分子運動を追跡できる時間分解能を両立する手段として、ピコ秒時間分解赤外分光によるクラスター内化学反応の実時間観測を進めてきた。

図 1 にイオン状態におけるダイナミクス測定に対するスキームを示す。まずピコ秒紫外レーザー (ν_{UV1} , ν_{UV2}) でクラスターをエネルギー制御して光イオン化して反応を開始させ、生成物を質量選別したイオン信号でモニターする。次にイオン化から遅延時間 Δt 後にピコ秒赤外レーザー (ν_{IR}) を照射し、波長掃引する。 ν_{IR} が反応中間体の振動に共鳴すると振動励起により中間体が解離し、生成物のイオン量が減少する。従って、反応過程の赤外スペクトルを生成物イオン量の減少により測定できる。同様に、励起状態の測定

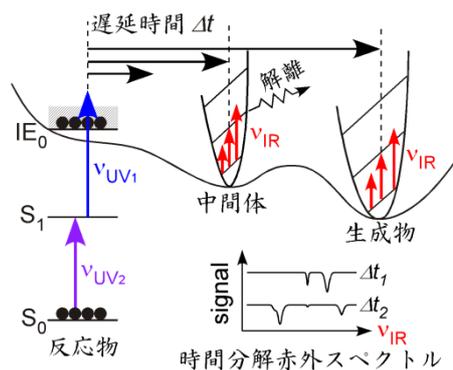
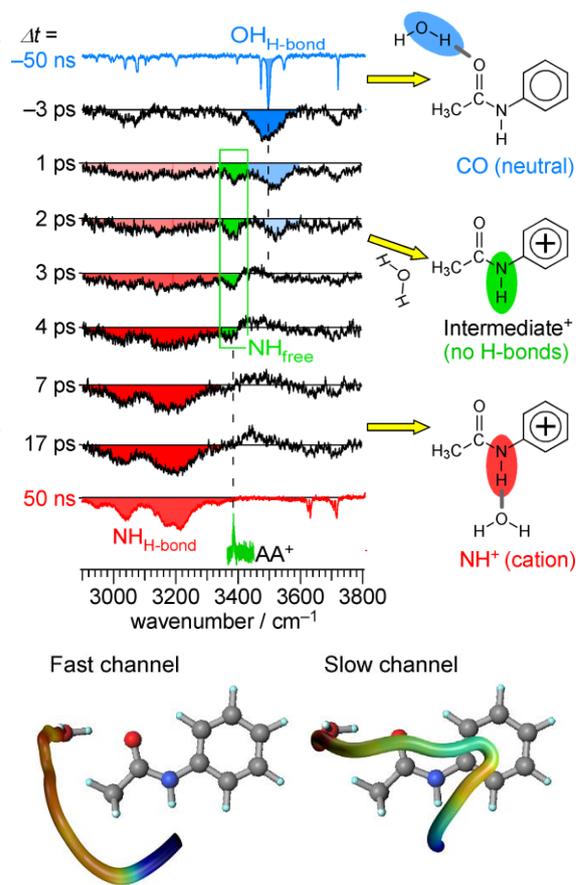


図 1 ピコ秒時間分解赤外分光法のスキーム

を目的とする場合には、赤外光を二つの紫外光の間に入射すればよい。本研究で使用しているピコ秒レーザーはエネルギー分解能がおよそ 15 cm^{-1} であり、クラスターの単一振動状態を識別するエネルギー分解能と構造変化を追跡する時間分解能が両立できる。

【結果】 1. 水和クラスターのイオン化誘起溶媒再配向ダイナミクスの実時間観測[3]

これまでに、アセトアニリド - 水クラスターや 4-アミノベンゾニトリル - 水クラスターにおいて、イオン化により誘起される単一水分子の再配向運動を実時間で観測することに成功している。図2にアセトアニリド - 水クラスターについての時間分解赤外分光の結果を示す。 $\Delta t = -50$ ns と 50 ns のスペクトルは中性の C=O 結合型および、カチオン状態の NH 結合型異性体の定常状態の赤外スペクトルである。イオン化前 ($\Delta t < 0$) のスペクトルは中性 C=O 結合型と一致し、始状態が C=O 結合型と確定できる。イオン化後、 3100 cm^{-1} 付近に徐々に幅の広い吸収が現われ、これは NH 結合型カチオンの水素結合 NH 伸縮振動と一致している。従って、イオン化後、水分子が C=O 基から NH 基へと移動したことがわかる。移動に要する時間は約 5 ps である。興味深い点は、 3400 cm^{-1} 付近に新たな吸収を検出したことである。これはアセトアニリドカチオンの NH 伸縮振動と一致し、水分子が C=O 基にも NH 基にも結合していない中間状態を捉えたことを意味している。さらに、DFT on-the-fly MD 計算との協



同研究により、この反応は中間体を形成しない Fast channel と中間体が観測される Slow channel の二つの MD シミュレーションによる反応経路の反応経路により構成されることが明らかになった。観測された中間体は、Slow channel に由来している。この手法は赤外分光と量子化学計算による静的構造決定に時間の次元を加えることに相当し、溶媒とクラスターを用いた動的過程の研究に新たな道を拓くものと期待する。

2. 光励起反応のダイナミクスの実時間観測[4]

分子クラスターの励起状態反応に対してもピコ秒時間分解分光は有効な手段となりえる。これまでにフェノール-アンモニアクラスターの励起状態水素移動反応やベンゼン二量体のエキシマー形成反応に対して適用した結果を公表している。フェノール-アンモニアクラスターでは近赤外分光と赤外分光により電子状態と振動状態の時間変化を独立に観測することで、励起状態水素移動の際に水素原子の電子とプロトンが異なる時間スケールで移動することを明らかにしている。その他にも、ベンゼン二量体のエキシマー形成反応では、励起状態における振動励起がエキシマー形成の時間に大きな影響を持つことを明らかにしている。

【参考文献】

- [1] T. S. Zwier, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 205 (1996); T. Ebata, et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 331 (1998); B. Brutschy, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000). [2] T. E. Dermota, et al., *Chem. Rev.* **104**, 1861 (2004); I. V. Hertel and W. Radloff, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 1897 (2006). [3] O. Dopfer and M. Fujii, *Chem. Rev.* **116**, 5432 (2016). [4] M. Miyazaki and M. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25989 (2015); M. Miyazaki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15089 (2015).

1A13

5-ヒドロキシインドール水和クラスターの時間分解赤外分光

—イオン化誘起異性化反応ダイナミクスの実時間観測—

(東工大・化生研¹, 大阪市大・院理², 九大・理³) 内藤あゆみ¹, 宮崎充彦¹, 迫田憲治²,
関谷博³, 藤井正明¹

Time-resolved IR spectroscopy of 5-hydroxyindole-water cluster

—Real-time observation of photoionization-induced water migration dynamics—

(Tokyo Inst. Tech¹, Osaka city Univ², Kyushu Univ³) Ayumi Naito¹, Mitsuhiro Miyazaki¹, Kenji Sakota², Hiroshi Sekiya³, Masaaki Fujii¹

【序】水溶液中の分子の状態や化学反応を理解するためには、溶質—溶媒間の分子間水素結合が反応に際し、如何に変化するかについて研究する必要がある。このような溶媒再配向の過程については理論と実験の両方向から長年、研究が行われている。溶液中での溶媒和構造の変化は、概ねピコ秒オーダーで生じるとされている[1]。このような報告の多くは溶液内に多数存在する溶媒分子の平均化されたダイナミクスに関する情報を与えている。水溶液中での化学反応についてより詳細に議論するためには、溶質近傍の溶媒分子の挙動を明らかにする必要がある。しかしながら、凝集相の実験から分子レベルでダイナミクスを追跡することは困難である。溶媒和分子クラスターは特定の数の溶質と溶媒分子から構成された分子集合体であり、溶媒和クラスターの反応素過程を研究するための良いモデル系である。我々は、アセトアニリド・水(1:1)クラスターや 4-アミノベンゾニトリル・水(1:1)クラスターにおいて、溶質分子のイオン化に伴って水分子の配向が変化することで生じるクラスターの異性化反応の実時間追跡に成功している。これらの例では、いずれも、異性化の反応時定数が<100 ps であることが明らかにされた。また、イオン化された全ての分子が異性化反応を起こす、つまり反応率が 100%であることが示された[2]。

一方、最近、5-ヒドロキシインドール・水(5HI-W)クラスターの光イオン化に伴う異性化反応率が 100%より小さいことが報告された。池田らは、5HI の NH 基に水分子が水素結合した、NH 型異性体(5HI(NH)-W)をイオン化した後の赤外スペクトルを測定し、NH 基から OH 基へ水分子が移動すると結論した(Fig.1)[3]。さらに、5HI ではイオン化後に NH 型と OH 型の、2 種類の異性体が共存していることが明らかになった。このような系における溶媒分子の挙動は、これまで報告された系で観測された異性化反応とは異なっており、水溶液中の溶媒のダイナミクスを研究する上で重要である。

これまでの 5HI-W の研究からは、水分子が具体的にどのような過程で移動しているのか、その反応機構は明らかになっていない。そこで我々は、この系にピコ秒時間分解赤外分光法を適用し、異性化反応の観測を試みたが、測定した 2.5 ns 以内には反応が観測されなかった[4]。そこで、本研究では、より遅い遅延時間において時間分解赤外分光法を行い、水分子の移動をリアルタイム観測することで、この反応の反応機構および反応速度を明らかにすることを目的とした。

【実験】紫外レーザーを 5HI-W の S₁-S₀ 遷移の 0-0 バンドに共鳴させてイオン化し、そのイオン

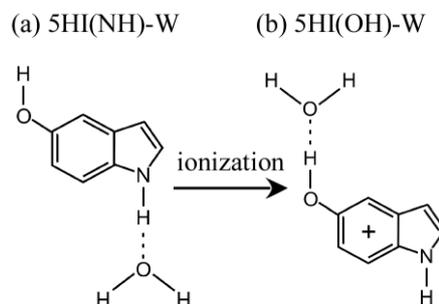


Fig.1 5HI-W の異性化反応

量をモニターする。イオン化後、適当な遅延時間において波長可変赤外レーザーを照射し OH、NH 伸縮振動領域を波長掃引する。赤外吸収が生じるとクラスター解離に伴いモニターしているイオン量が減少するため赤外吸収をイオン強度の減少として検出できる。遅延時間を変えた測定を行うことで光イオン化後のクラスターの構造変化を実時間で追跡することができる。

【結果・考察】 Fig.2 に NH 型異性体をイオン化した時間分解赤外スペクトルを示す。得られた振動バンドは池田らの報告[3]を基に帰属した。イオン化前 15 ns では 3437 cm^{-1} に水素結合した S_0 状態の NH 伸縮振動($\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$)と 3659 cm^{-1} に水素結合をしていない OH 伸縮振動($\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$)が現れている。したがって NH 型異性体を選択的にプローブできていることが確認できる。イオン化直後($\Delta t = 0\text{ ns}$)には 3589 cm^{-1} に NH 型異性体の特徴である $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ (D_0 状態)が現れている。 3389 cm^{-1} に現れた吸収は S_1 状態の $\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$ である。合わせて S_0 状態の $\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$ と $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ も現れているが、これはレーザーパルスの重なりが原因である。 $\Delta t = 5\text{ ns}$ では S_0, S_1 状態の吸収はほぼ消失し $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ のみが現れている。したがって、 $\Delta t = 5\text{ ns}$ までは異性化反応は起こっていない。ところが $\Delta t = 15\text{ ns}$ では 3463 cm^{-1} に新たなバンドが現れた。これは水素結合していない NH 伸縮振動($\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$)に帰属でき、クラスターが異性化したことを表す。このバンドは $\Delta t = 15 \sim 200\text{ ns}$ にかけて徐々に強度が増大し、イオン化に伴う水分子の移動がナノ秒オーダーであることを確認できた。

そこで、反応時定数を決定するために赤外光の波長を $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ と $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ に固定し、吸光度の時間発展を測定した結果を Fig.3 に示す。NH 型異性体をイオン化しているため $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ は $\Delta t = 0\text{ ns}$ で吸収が立ち上がりその後、一定である。一方、異性化反応が起こったことを裏付けるバンドである、 $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ の吸収は緩やかに立ち上がっていることが分かる。単一指関数によるフィッティングの結果より、この反応時定数は約 12 ns であることが分かった。これまでに報告されている光イオン化に伴うクラスターの異性化反応の反応時定数 $< 100\text{ ps}$ [2] と比べて、この系の反応時定数は 2 桁以上大きい。すなわち $[\text{5HI-W}]^+$ での水分子再配向反応の速度が著しく遅いことが明らかとなった。講演では何故このような遅い反応が起こるのかについて議論する予定である。 【参考文献】 [1] S. K. Pal and A. H. Zewail., *Chem. Rev.* **104**, (2004). [2] O. Dopfer and M. Fujii., *Chem. Rev.* **116**, (2016). [3] T. Ikeda et al., *J. Phys. Chem. A* **120**, (2016). [4] 内藤ら, 第 8 回分子科学討論会, 1A07(2015).

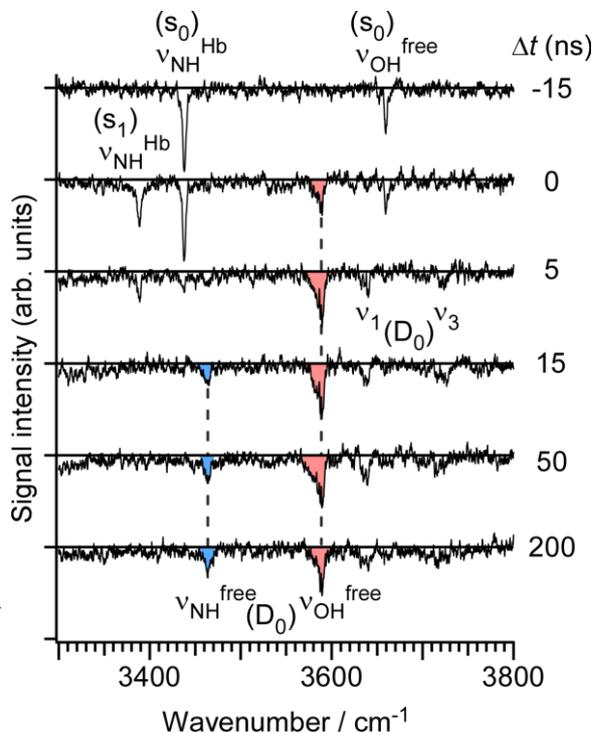


Fig.2 NH 型異性体の時間分解赤外スペクトル

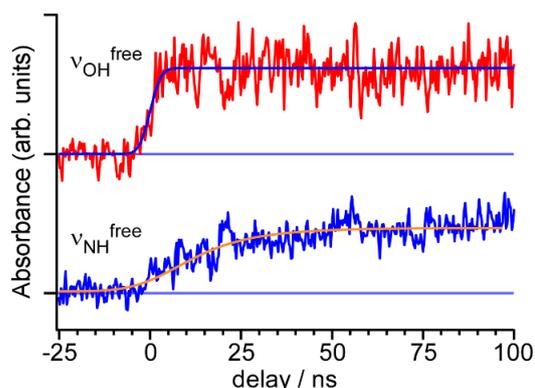


Fig.3 $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ と $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ の吸光度の時間発展

電子励起された Axial 体のみで発生する超大振幅運動

— イソインドリンの Puckering 運動について —

(日本大・工*, 東工大・理**) ○奥山 克彦*, 田中 誠一**

Extra-Large-Amplitude Puckering Motion occurring only in the Axial Conformer of Electronically Excited Isoindoline

(Nihon Univ.*, Tokyo Inst. of Tech.***) ○Katsuhiko Okuyama,* Sei-ichi Tanaka**

【序】電子励起されることにより、ある部分が柔らかくなる分子がある。 α -フルオロトルエンのメチル基内部回転運動¹⁾、1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの面外バタフライ運動²⁾、9,10-ジヒドロアントラセンの面外運動³⁾などが挙げられる。わたしは(第一著者)そのような分子を見つけるのが好きである。

イソインドリンは飽和5員環とベンゼン環が縮環したビスクロ化合物のひとつである。インダン Family と呼ばれているこの化合物群は、テキサス A&M 大学の Jaan Laane 教授とその共同研究者の方々が、精力的に分光研究やスペクトル解析を行ってきた。この分子群は Puckering と Flapping と呼ばれる二つの大振幅運動をもっている。5員環のメチレン炭素間で折れ曲がる運動と5員環とベンゼン環の間で折れ曲がる運動である。ともに同じ対称表現と同程度の低い振動数をもっている。大きな相互作用が予想され、難解なスペクトルを引き起こしている。現在まで多くの分子分光学者が解析に挑戦し、そして、それは今も続いている。わたしもその分光学者のひとりであった。12年前に1年間

Laane 先生の研究室で過ごした。

クマランと1,3-ベンゾジオキソールの仕事をまとめた^{4,5)}。日本に帰って、イソインドリンの研究を行った。

【実験】イソインドリンは東京化成から購入した。この分子は極めて扱いにくい。融点が17°C

と中途半端で精製しにくい。さらに光暴露により容易に重合体を作り濃緑色になってしまう。当時、Laane グループの方々が手を出さなかつ

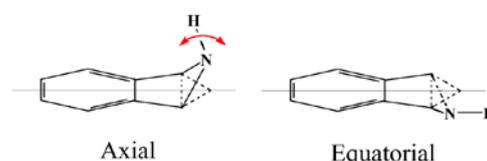


図1 イソインドリンの異性体

た訳が分かった気がした。本研究において対象がイソインドリン単体である証拠は、蛍光分光スペクトルに特性振動が現れたこと、イオン化スペクトルで質量数が一致したことである。紫外吸収スペクトルは270 nm 付近に第一吸収帯があり、常温気相で温度による強度交替を示す二つのコブが認められる。この領域で超音速分子流レーザー分光法により蛍光励起スペクトルおよび単一振電準位 (SVL: Single Vibronic Level) 蛍光分光スペクトルを測定した。

【結果と考察】イソインドリンには図1に示すように Axial 体と Equatorial 体の立体配座異性体がある。Puckering 運動または NH 反転運動で相互変換される。また、最低励起一重項電子状態

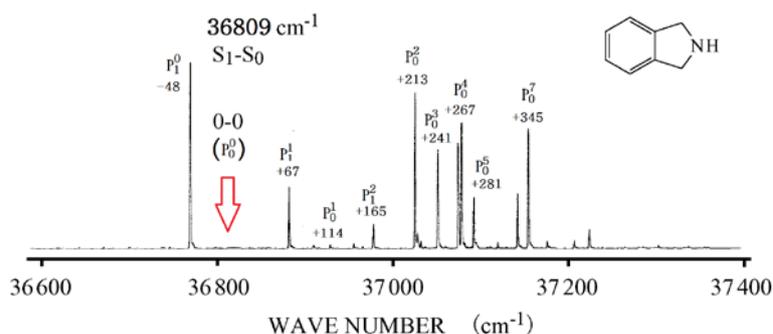


図2 超音速分子流蛍光分光スペクトル

(S_1) の対称表現は、偏光 2 光子励起スペクトルの強度比から、 B_2 (面内分子短軸方向) と帰属された。図 2 に He をキャリアー気体とした超音速分子流中で観測した蛍光励起スペクトルを示す。最も低エネルギー側に最も大きな振電遷移があり、一見すると典型的なベンゼン誘導体のスペクトルのように見えた。しかし、キャリアー気体を Ar に替えると、 $37\,000\text{ cm}^{-1}$ より低エネルギー側 (左側) の主なピークは消えた。さらに、振動数間隔 47.7 cm^{-1} の組が 5 つ見つかった。低エネルギー側のピークは消え、高エネルギー側は生き残っていた。それぞれの組は同一の SVL 蛍光分光スペクトルを与えた。励起位置は $48 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ずれ、消えたピークを励起したスペクトルでは励起位置から $48 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 高エネルギー側にピークが現れていた。これらの現象を説明すると図 3 のようになる。基底電子状態 (S_0) で 47.7 cm^{-1} エネルギー差のある異性体があり、 S_1 では二つの異性体に共通する準位が存在することである。消えたピークを励起した SVL 蛍光スペクトルには、Equatorial 体の特徴付ける振動が三つ、生き残ったピークからは Axial 体の振動が二つ観測された。以上をまとめると、 S_0 状態では Axial 体が安定で Equatorial 体とのエネルギー差は 47.7 cm^{-1} 。遷移エネルギーを考えると、 S_1 状態では Equatorial が安定でエネルギー差は 213.7 cm^{-1} ということになる⁶⁾。

次にこの蛍光励起スペクトルの解析である。これに多くの時間を要した。最終的に図 2 に現れている低振動数のピーク群はすべて Puckering 運動によることが分かった。図にはその遷移帰属を記している。上付き数字が S_1 状態の量子数、下付が S_0 状態である。Puckering 座標を考えると 2 つの異性体は非対称の二極小が

テンシャルの極小位置になる。Equatorial 体からの遷移はホットバンドになり、0-0 遷移は図で矢印を施した $36\,809\text{ cm}^{-1}$ ということになる。そこにはいかなるピークも認められない。クロス遷移による Franck-Condon 禁制である。さらに Equatorial 体の Puckering の振動数間隔は、 $+115\text{ cm}^{-1}$ 、 $+98\text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、Axial 体では、 $+28$ 、 $+26\text{ cm}^{-1}$ と驚くほどの低振動数である。ポテンシャル解析の結果、Axial 体では、ボトム準位でも極めて大きな角度範囲におよぶ大きな振幅であることが分かった。これほどまでの大振幅は他のインダン Family でも見られない。

解析過程において、特に大きな振幅が予想されたので、Puckering 運動の慣性質量として広い範囲で座標依存性を求めている。また、Flapping

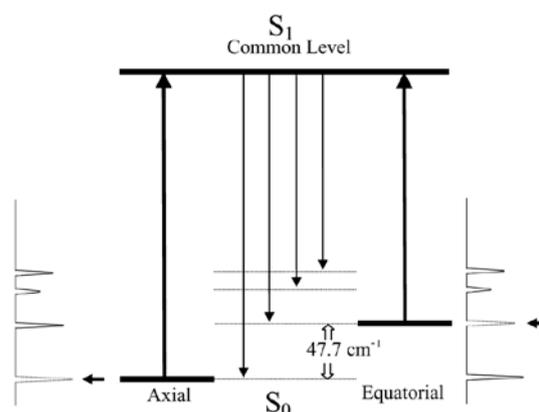


図 3 電子遷移の模式図

運動との二次元解析を考えたが、Puckering 運動のみの一次元解析で十分な振動数の再現が得られている。図 2 で Flapping 運動は 143 cm^{-1} に小さく現れている。電子励起による振動数の変化は小さい。それに対し Puckering 運動は大きく振動数を低くしており、振動数が離れたことにより相互作用が小さくなったものと考えられる。同様な現象はクマランでも観測されている。

【参考文献】

- 1) K. Okuyama, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **89**, 5617 (1985); S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem. Phys.* **134**, 084311 (2011).
- 2) K. Okuyama, T. Kakinuma, M. Fujii, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **90**, 3948 (1986).
- 3) M. Z. Zgierski, F. Zerbrtto, Y. Shin, and E. C. Lim, *J. Chem. Phys.* **96**, 7229 (1992).
- 4) J. Yang, K. Okuyama, K. Morris, Z. Arp, and J. Laane, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8290 (2005).
- 5) J. Yang, M. Wagner, K. Okuyama, K. Morris, Z. Arp, J. Choo, N. Meinander, O. Kwon, and J. Laane, *J. Chem. Phys.* **125**, 034308 (2006).
- 6) S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem. Phys.* **132**, 164309 (2010).

**紫外-遠紫外 pump-probe 法による
メチルシナメート誘導体の無輻射緩和ルートの解明**

(広島大院・理¹, 北海道大院・理², JST³, Institute for Molecular Science⁴) ○ 木下 真之介¹, 江幡 孝之¹, 宮崎 康典¹, 井口 佳哉¹, 住田 聖太¹, 鬼塚 侑樹¹, 高口 博志¹, 山崎 馨^{2,3}, 原渕 祐^{2,3}, 武次 徹也^{2,3}, 前田 理^{2,3}, 江原 正博⁴

**UV-DUV pump-probe spectroscopy studies on the nonradiative decay pathways
of Methylcinnamate derivatives**

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.², JST³, Institute for Molecular Science⁴) ○ Kinoshita Shin-nosuke¹, Ebata Takayuki¹, Miyazaki Yasunori¹, Inokuchi Yoshiya¹, Sumida Masataka¹, Onitsuka Yuki¹, Kohguchi Hiroshi¹, Yamazaki Kaoru^{2,3}, Harabuchi Yu^{2,3}, Taketsugu Tetsuya^{2,3}, Maeda Satoshi^{2,3}, Ehara Masahiro⁴

【序】 カルボニル基や窒素を含む分子の多くは $S_1(\pi\pi^*)$ に光励起した後、 $^1n\pi^*$ への内部転換を經由して様々な電子状態に遷移し、異性化や種々の化学反応へと進行する。しかし、 $^1n\pi^*$ は基底状態 (S_0) からの光による遷移が禁制な dark state なので直接観測が困難である。我々はメチルシナメート誘導体の光誘起 *trans* → *cis* 異性化の研究を行っているが、この異性化を含んだ無輻射過程には $^1n\pi^*$ の寄与が示唆されている (図 1)。そこで、我々は紫外-遠紫外 pump-probe 法を開発し、異性化反応の中間体として生成する dark state をイオン化して検出することで、これまで困難とされた dark state の直接観測と異性化に至る無輻射緩和ルートの解明を試みた。

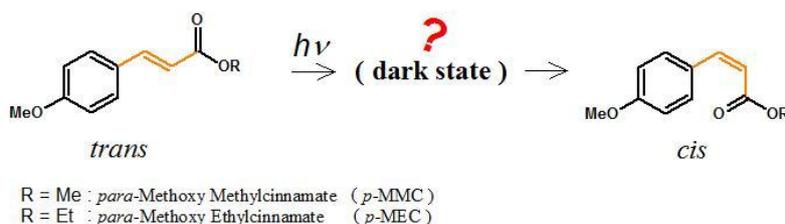


図 1 メチルシナメート誘導体の光誘起 *trans* → *cis* 異性化反応

【実験】 図 1 に示した *p*-MMC と *p*-MEC を対象に実験を行った。紫外-遠紫外 pump-probe 法の概略を図 2 に示す。超音速分子線中の *p*-MMC (または *p*-MEC) をナノ秒 UV レーザー光で $S_1(\pi\pi^*)$ に光励起すると、サブナノ秒以下で dark state へ緩和する。数ナノ～100 ナノ秒の遅延時間において deep UV 光を入射して dark state をイオン化させて観測した。dark state のエネルギー準位を求めるために deep UV 光の波長を変えて dark state のイオン化しきい値を

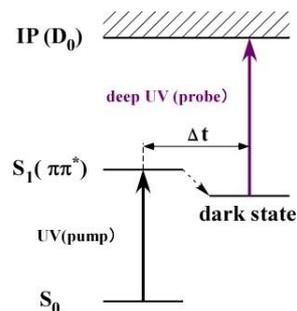


図 2 紫外-遠紫外 pump-probe 法

測定した。求めたイオン化しきい値とエネルギーダイアグラムから dark state のエネルギー準位を算出し、理論計算と比較して電子状態を帰属した。また、UV 光と deep UV 光の遅延時間を変えながらイオン強度を観測し、dark state の時間変化を調べた。

【結果と考察】 紫外-遠紫外 pump-probe 法によって観測した *p*-MMC の dark state のイオン化効率曲線を図 3-a に示す。この結果よりイオン化しきい値を 46850 cm^{-1} と求め、図 3-b に示したエネルギーダイアグラムから dark state のエネルギー準位を 16577 cm^{-1} と算出した。理論計算との比較から、観測した dark state の電子状態を $T_1(\pi\pi^*)$ と帰属した。 $T_1(\pi\pi^*)$ の時間変化を図 4 に示す。コンボリューション法で $T_1(\pi\pi^*)$ の寿命を 25 ns と求めた。また、*p*-MEC についても同様の実験を行い、dark state のエネルギー準位と寿命をそれぞれ 17024 cm^{-1} 、27 ns と求め、*p*-MMC と同様の結果を得た。

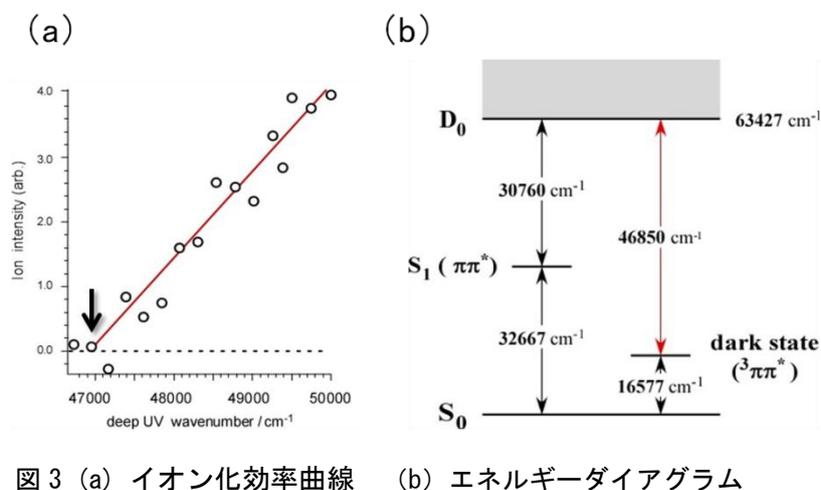


図 3 (a) イオン化効率曲線 (b) エネルギーダイアグラム

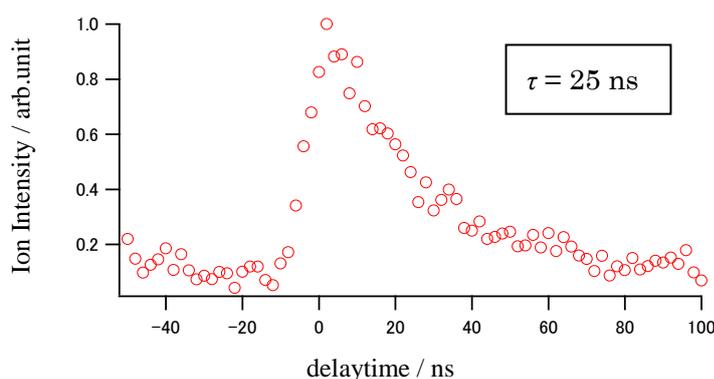


図 4 $T_1(\pi\pi^*)$ の時間変化

この結果から *p*-MMC および *p*-MEC は $S_1(\pi\pi^*)$ へ光励起した後、ナノ秒よりも早いタイムスケールで T_1 に緩和していることが分かった。

次に、どのような経路をたどって T_1 が生成するのかを Global Reaction Route Mapping, TD-DFT 計算により調べた。その結果から $S_1(\pi\pi^*)$ へ光励起した *p*-MMC は $S_1 \rightarrow {}^1n\pi^*$ (IC) $\rightarrow T_2$ (ISC) $\rightarrow T_1$ (IC) と $S_1 \rightarrow T_2$ (ISC) $\rightarrow T_1$ (IC) の 2 つの経路で $T_1(\pi\pi^*)$ へ緩和することが分かった。また、 $T_1(\pi\pi^*)$ の安定構造は光異性化反応に参与する *p*-MMC の C=C の二面角が 96° にねじれた構造であることが分かった。したがって、異性化は $T_1(\pi\pi^*)$ を経由して進行すると考えられる。以上より無輻射緩和は図 5 のように進行すると結論した。

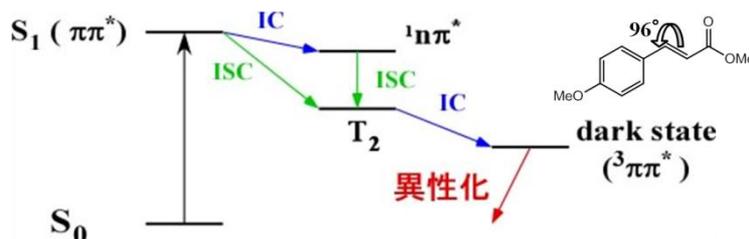


図 5 メチルシナメート誘導体の無輻射緩和ルート

1A16

気相生体分子イオンのプロトン移動反応の時間および温度依存性

(横浜市大院生命ナノ)○野々瀬 真司, 秋山 寛貴, 谷村 大樹, 宮澤 雅人, 笹岡映也人, 臼井優

Time and temperature dependence of proton transfer reaction of biomolecular ion in the gas phase

(Yokohama City University) ○Shinji Nonose, Hiroki Akiyama, Taiju Tanimura, Masato Miyazawa,

Hayato Sasaoka and Yu Usui

【序】 気相中で孤立状態にある lysozyme (Lys) の多電荷イオンと、1,4-butanediamine (Bda) との衝突反応に関して研究した。lysozyme とは、真正細菌の細胞壁を構成する多糖類を加水分解する小型の酵素タンパク質であり、分子量の割にジスルフィド結合が多いことが特徴である。本研究では、気相中での気体分子との衝突による H^+ 移動の反応速度をひとつの指標として、反応の温度および時間を変化させることによって、Lys イオンの立体構造と反応に関して詳細に検討した。

【実験方法】 研究の遂行には、自作のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた二重質量分析・衝突反応装置を用いた。ESI 法によって Lys の多電荷イオン、 $[M + zH]^{z+}$ 、を生成させた。イオンをイオンファネル中にトラップした後、パルス状に噴出させた。四重極質量分析計 (QMASS) において、特定の電荷数のイオンを選別した後、滞在時間および温度が可変の衝突反応セルに導いた。衝突反応セルに Bda を He とともに導入した。イオンと Bda とを衝突させ、 H^+ 移動反応を誘起した。飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) において、 H^+ 移動反応によって生成したイオン種を質量分析し、検出した。得られた質量スペクトルのイオン強度から、 H^+ 移動の絶対反応速度を算出した。特に反応時間を 1 ms から 87 ms までの範囲で変化させながら、 H^+ 移動反応を観測し、反応の時間依存性について調べた。また、衝突反応セルの温度を 280 K から 460 K までの範囲で変

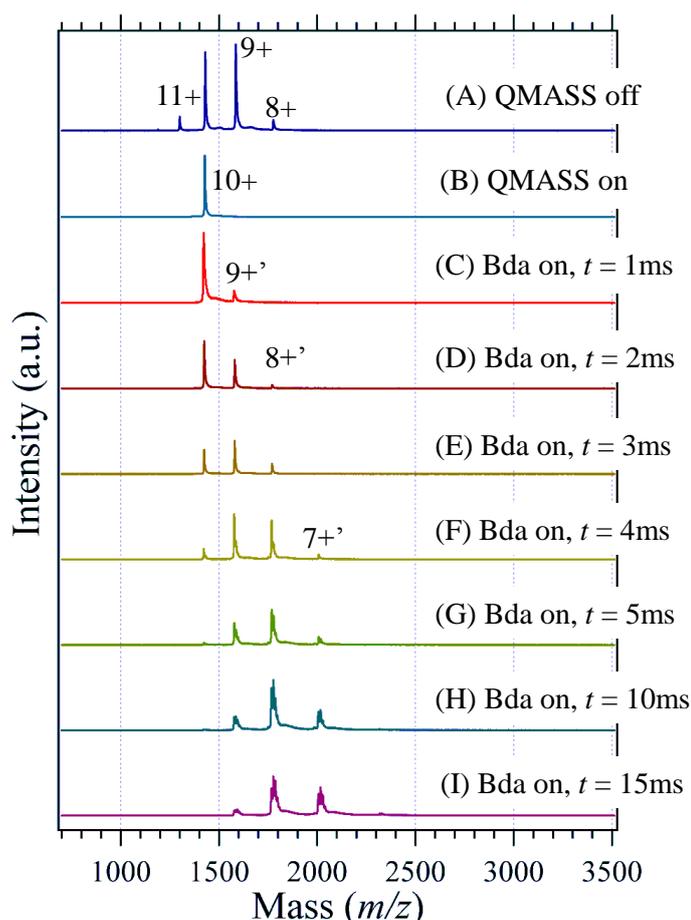


Figure 1. Mass spectra of proton transfer on $[M + 10H]^{10+}$ reacted with Bda in various reaction times.

化させ、反応の温度依存性について調べた。

【結果と考察】 図1に電荷数10のLysイオン、 $[M + 10H]^{10+}$ 、とBdaとの H^+ 移動反応の反応時間依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は全てのイオンがQMASSを透過した場合、(B)は電荷数が10+のイオンのみをQMASSにおいて選別した場合、(C)～(I)は衝突反応セルにBdaを導入して、 H^+ 移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C)から(I)への順で、イオンの衝突反応セル中の滞在時間すなわち反応時間 t ($t = 1 - 15$ ms)が増加している。衝突反応セルの温度は289 K、セル中でのBdaの分子密度は 5.9×10^{11} (molecule cm^{-3})であった。反応時間の増加に伴って、親イオンである10+の強度は指数関数的に減少し、 $t = 15$ ms付近では0に漸近した。10+の強度減少に伴って H^+ 移動反応の生成物である $9+$ 、 $8+$ 、 $7+$ の強度が増加した。

図2に電荷数8のLysイオン、 $[M + 8H]^{8+}$ 、とBdaとの H^+ 移動反応の反応時間依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は全てのイオンがQMASSを透過した場合、(B)は電荷数が8+のイオンのみをQMASSにおいて選別した場合、(C)～(I)は衝突反応セルにBdaを導入して、 H^+ 移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C)から(I)への順で、イオンの衝突反応セル中の滞在時間すなわち反応時間 t ($t = 1 - 80$ ms)が増加している。図1の場合と同様に、反応時間の増加に伴って、親イオンである8+の強度が減少し、それに伴って生成物である $7+$ 、 $6+$ の強度が増加した。ところが、10+の場合とは異なって、8+の強度は指数関数的には減少せず、 $t = 80$ ms付近においても0には漸近しなかった。この結果より、289 K付近の温度領域において、8+には反応速度の大きいものと小さいものことからなる、複数の異性体が存在することが考えられる。

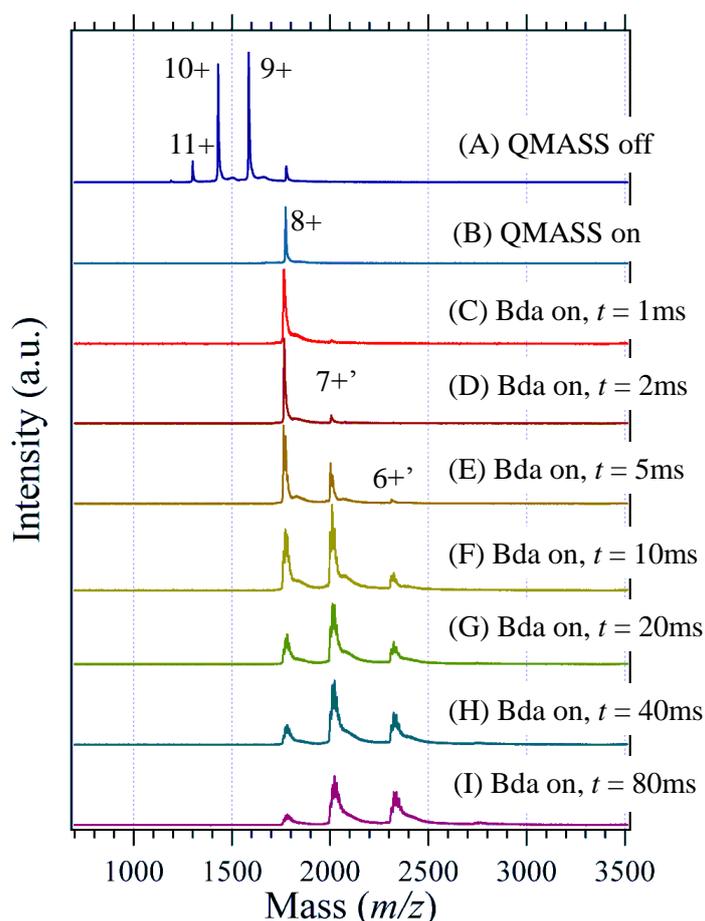


Figure 2. Mass spectra of proton transfer on $[M + 8H]^{8+}$ reacted with Bda in various reaction times.

References

- [1]. S. Nonose, T. Okamura, K. Yamashita and A. Sudo, *Chem. Phys.*, **419** 237-245 (2013).
- [2]. S. Nonose, K. Yamashita, A. Sudo, and M. Kawashima, *Chem. Phys.*, **423** 182-191 (2013).
- [3]. S. Nonose, K. Yamashita, T. Okamura, S. Fukase, M. Kawashima, A. Sudo and H. Isono, *J. Phys. Chem. B*, **118** 9651-9661 (2014).

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による
アドレナリン-受容体部分ペプチド (SIVSF) の錯合体の赤外分光

(東工大・化生研¹, 東理大・理²)

○関口翼¹, 輪胡宏学¹, 窪田知弥², 山口佳祐², 石内俊一¹, 築山光一², 藤井正明¹

IR spectroscopy of an adrenaline – receptor partial peptide (SIVSF) complex
by electrospray / cold ion trap technique

(CLS, Tokyo Tech.¹, Faculty of science, Tokyo University of Science²)

○Tsubasa Sekiguchi¹, Hiromichi Wako¹, Kazuya Tsuruta², Keisuke Yamaguchi²,

Shun-ichi Ishiuchi¹, Koichi Tsukiyama², Masaaki Fujii¹

【序】神経伝達物質は受容体タンパク質に分子選択的に結合し、神経シグナルを伝達する。この分子認識機構を分子レベルで理解するにはそれらの結合構造を解明する事が必須である。神経伝達物質であるアドレナリンの受容体タンパク質β₂-アドレナリンレセプターはこれまで多くの研究報告があり¹⁾、point mutation の実験から2つのSer残基のOH基がアドレナリンのカテコールOH基と水素結合すると考えられてきた²⁾。最近、アドレナリンが結合した複合体のX線結晶構造が解かれ、2つのSer残基がカテコールOH基と水素結合する事が確認された³⁾。β₂-アドレナリンレセプターにはSerは29個含まれており、なぜ上述の2つのSerだけが結合部位としてはたらくのであろうか？

すぐに思いつく理由は、binding pocket にアドレナリンが嵌ったとき、ちょうど都合のよいところにこれらのSerが位置しているから、という事である。もちろんこれは主たる原因の1つであると考えられるが、アドレナリンの側鎖を持たないカテコール単体でもこれらのSerと結合する事が示唆されており⁴⁾、受容体全体でbinding pocketを形成していなくてもこれらのSerはカテコールOH基との結合部位として機能する可能性がある。すなわち、これらSerを含む部分構造そのものがアドレナリンのカテコールOH基との結合に適している可能性がある。もしそれが正しいならば、これらSerを含む部分ペプチドでもアドレナリンのカテコールOH基と選択的な水素結合を形成するはずである。そこで、本研究では、これらの2つのSerを含む部分ペプチド Ac-SIVSF-NHMe (図1) とアドレナリンとの水素結合クラスター (錯合体) を生成させ、気相分光の手法を用いて錯合体の水素結合構造を明らかにする事を目的とした。

【実験】錯合体の極低温孤立気相状態を得るためにエレクトロスプレー・冷却イオントラップ法を用いた。アドレナリンと Fmoc 法により固相合成した Ac-SIVSF-NHMe をそれぞれ 10⁻⁵ M の濃度で 0.5% 蟻酸-メタノール溶媒に溶解し、エレクトロスプレーによりプロトン付加錯合体を得た。アドレナリンは塩基であるため、アドレナリンにプロトンが付加していると考えられる。冷却イオントラップに錯合体イオンを捕捉し、ここに紫外レーザーを導入した。紫外光吸収によって生じた光解離フラグメントを飛行時間型質量分析器で検出し、紫外光を波長掃引し、紫外光解離スペクトルを測定した。コンフォメーションにより電子遷移エネルギーが異なるため、紫外光解離スペクトルに観測

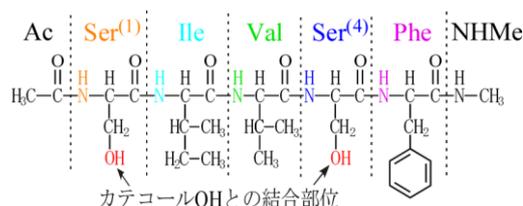


図1. 受容体部分ペプチド Ac-SIVSF-NHMe

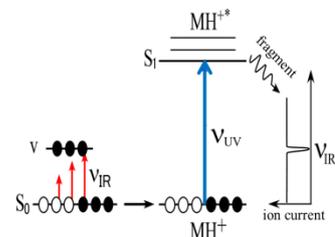


図2. IR dip 分光法の原理

した。コンフォメーションにより電子遷移エネルギーが異なるため、紫外光解離スペクトルに観測

された特定のバンドに紫外レーザーの波長を固定し、赤外レーザーを波長掃引することでコンフォーマーごとの赤外スペクトルを測定した (図2)。

【結果・考察】図3に錯合体イオン並びに構成する分子単体の紫外スペクトルを示す。錯合体ではプロトン付加アドレナリンと同じ波長領域でのみ光解離生成物 (中性アドレナリンが脱離) が観測された。次に紫外スペクトル中の矢印で示したバンド α , β に紫外レーザーの波長を固定し赤外スペクトルを測定した (図4)。両者は異なる赤外スペクトルを与える事から、異なるコンフォーマーに由来する事が分かった。

錯合体の赤外スペクトルを帰属するために、単量体の赤外スペクトルと比較した (図4)。プロトン付加アドレナリンでは3つのコンフォーマーconf a, b, cが観測され、共通して3595, 3660 cm^{-1} 付近にシャープなバンドが観測される。これらは、カテコール分子の赤外スペクトル⁵⁾との比較により、それぞれ分子内水素結合OH及びfree OH伸縮振動と帰属した。またconf bでは3648 cm^{-1} にもバンドが観測され、これは側鎖のOH伸縮振動に帰属できる。一方、中性のペプチド単体Ac-SIVSF-NHMeでは2つのコンフォーマーが観測され、3598 (conf x), 3564 (conf y) cm^{-1} のバンドは共にPhe残基と π 型の水素結合したSer⁽⁴⁾のOH伸縮振動であると帰属されている⁶⁾。

これらの結果を基に錯合体のOH伸縮振動領域の帰属を議論する。conf α , β で共通して観測される3571 cm^{-1} のバンドは振動数から水素結合したSerのOH伸縮振動と帰属できる。conf α では他にも3593, 3598, 3674 cm^{-1} にバンドが観測され、プロトン付加アドレナリンとの比較から3593, 3598 cm^{-1} のバンドをそれぞれカテコールの分子内水素結合OHと側鎖OHの伸縮振動と帰属した。また、3674 cm^{-1} のバンドはアドレナリンのカテコールfree OHよりも高波数であるため、アドレナリン由来のバンドとは考え難く、Serのfree OH伸縮振動に帰属した。以上の帰属から、conf α , β 共にカテコールのfree OHのバンドが消失し、さらにconf β ではカテコールの分子内水素結合のバンドも消失している事が分かった。これは、これらOH基が強い水素結合を形成し、レッドシフトしたためと考えられる。従って、conf α ではカテコールの分子内水素結合を保持したままfree OHが新たに水素結合を形成し、一方conf β ではカテコールOHの配向が変化して分子内水素結合が消滅し、両方のカテコールOHが新たに強い水素結合を形成したと考えられる。ペプチドの構造を議論するためにはNH伸縮振動領域の帰属が不可欠であるが、水素結合OHなどが同じ領域に観測されるため、ペプチド単体との比較だけでは帰属は困難である。そこでアミノ酸の同位体置換(¹⁵N)により、どのバンドがどのアミノ酸NH伸縮振動に由来するかを実験的に帰属した。講演ではその結果に基づき、錯合体中のペプチドの主鎖構造とアドレナリンとの水素結合構造について議論する。

【参考文献】1) B.Kobilka. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 6380. 2) A.D.Strosberg, *Protein Sci.*1993, **2**, 1198.

3) A.M.Ring. et. al., *Nature*. 2013, **502**, 575. 4) G. Swaminath. et. al., *JBC*, 2005, **280**, 22165.

5) M.Gerhards. et. al., *PCCP*. 2000, **2**, 7812. 6) 大場妃香里. 第8回分子科学討論会 要旨. 講演番号 3P010. 2014.

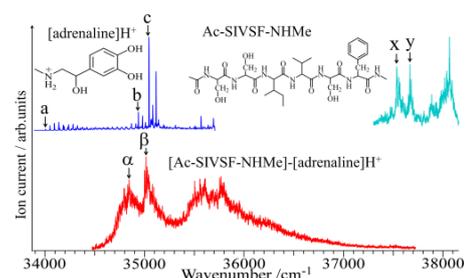


図3 錯合体および構成分子の紫外スペクトル

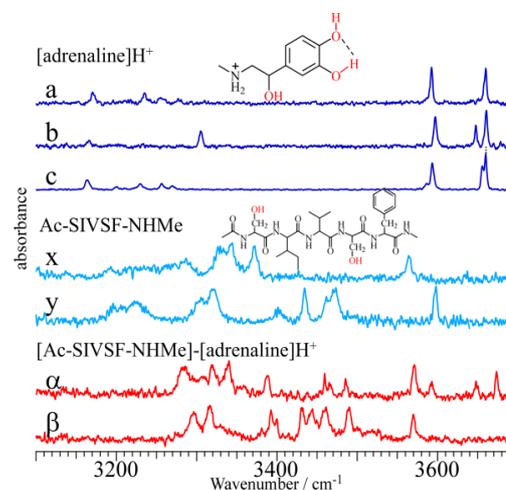


図4 錯合体および構成分子の赤外スペクトル

1A18

エレクトロスプレー・冷却イオントラップレーザー分光法によるノルアドレナリンアルカリ金属クラスターイオンの
気相分光 —アルカリ金属によるコンフォメーション変換—

(東工大・化生研¹、東理大・理²) ○輪胡 宏学¹、窪田 知弥²、山口 佳祐²、石内 俊一¹、
築山 光一²、藤井 正明¹

Gas phase spectroscopy of alkali metal–noradrenaline clusters by electrospray ionization /
cold ion trap laser spectroscopy –conformational conversion by alkali metals–

(Tokyo Institute of Technology¹, Tokyo University of Science²) ○Hiromichi Wako¹, Kazuya
Tsuruta², Keisuke Yamaguchi², Shun-ichi Ishiuchi¹, Koichi Tsukiyama², Masaaki Fujii¹

【序】神経伝達物質を始めとする生体分子の多くは単結合を豊富に含んだ分子であり、生体内においては多様なコンフォメーションを取りうる。神経伝達物質は受容体タンパク質と結合することによってシグナル伝達が達成されるが、結合する際には特定の構造を形成しており、多数のコンフォメーションを取る分子をどのように認識しているのかに興味をもたれる。

神経伝達物質の一種であるノルアドレナリン(NA)は、生理条件下では9割がプロトン付加体(NA-H⁺)として存在しており¹、NMR²や理論計算¹を用いて、溶液内のコンフォメーションが研究されている。その結果、NA-H⁺には3種類の安定なコンフォマーが存在し(fold-1型、extend型、fold-2型: 図1)、溶液内では主にextend型が観測されることが報告されている。一方、気相中ではfold-1型が最安定

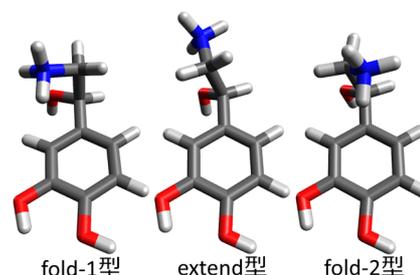


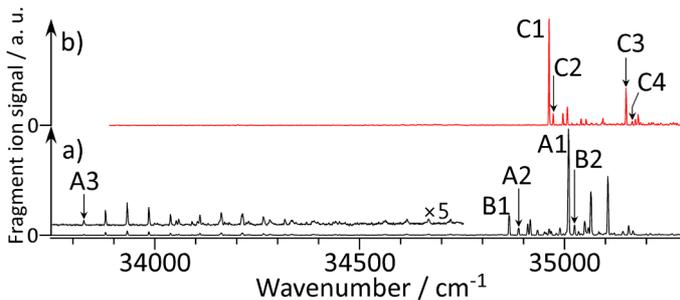
図1 NA-H⁺の安定コンフォマー

であると理論予測されており、溶媒和によりコンフォマーの安定性が変化することが示唆されている。

また、生体中にはNa⁺やK⁺などのアルカリ金属イオンも多く存在しており、これらの共存下でコンフォマーの安定性がどの様に変化するかも興味深い。実際に、最古の抗うつ剤である炭酸リチウムはノルアドレナリンの分泌量に影響することが知られ、例えばNAがLi⁺と相互作用した金属クラスター(NA-Li⁺クラスター)がプロトン付加体や他のアルカリ金属イオンクラスターとは異なるコンフォメーションを形成するためにNAの分子認識過程に影響を及ぼしている可能性がある。溶液内における金属クラスターのコンフォマー安定性は、金属イオンによる安定化と溶媒和による安定化の2つの要因で決まるが、どちらの要因がコンフォマーの安定性により寄与するのかを区別することは困難である。金属クラスターを気相中に取り出し溶媒効果を排除すれば、金属イオンの正味の効果を知ることが出来る。そこで、NA-H⁺、NA-Li⁺クラスターに対してエレクトロスプレーイオン化(ESI)・冷却イオントラップレーザー分光法を適用し、金属イオンとの結合により安定コンフォメーションがどの様に変化するかを明らかにすることを試みた。

【実験】ESI法によりNAと金属塩化物のメタノール溶液からクラスターイオンを取り出し、真空中に導入した。四重極質量分析器で目的のイオンのみを質量選別し、それらを極低温に冷却された四重極イオントラップ内に輸送・保持しイオンを冷却した。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、生成した光解離フラグメントイオンを飛行時間型質量選別器で検出した。紫外光を波長掃引することで、紫外光解離(UVPD)スペクトルを得た。UVPDスペクトル上には複数のコンフォマーに由来する電子遷移が観測されるので、これらを区別するためにUV-UVホールバーニング(HB)分光法を適用した。また、IR dip分光法によりコンフォマー選別した赤外スペクトルを測定した。量子化学計算にはTURBOMOLEを用い、計算レベルはRI-CC2/aug-cc-pVDZを用いた。scaling factorはOH伸縮振動で0.973、それ以外の振動には0.951を適用した。

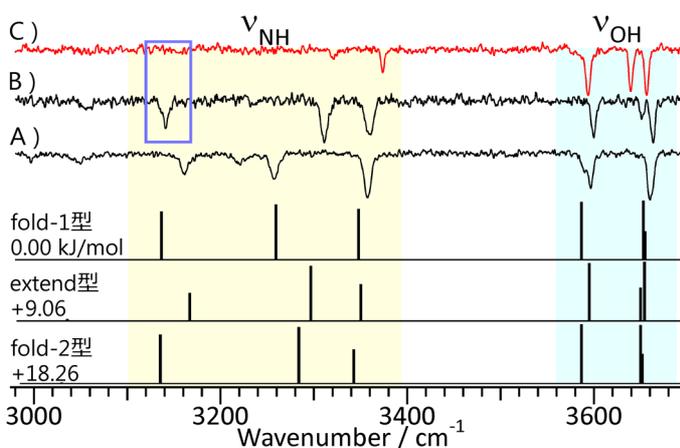
【結果・考察】図 2a に NA-H⁺の UVPD スペクトルを示す。UV-UV HB スペクトルを測定した結果、5 種類のコンフォーマーが共存していることが分かった。各コンフォーマーの赤外スペクトルを測定すると、2 種類の異なる形状のスペクトルが得られた(図 3 A, B)。両者は OH 伸縮振動を示すバンドの数が異なることや、



低波数側の 2 本の NH 伸縮振動バンドの振動数が異なっていることから、側鎖の構造は 2 種類存在し、カテコール OH 基の配向により 5 種類のコンフォーマーが生成したと考えられる。

図 2 a) NA-H⁺, b) NA-Li⁺の UVPD スペクトル(図中ラベルしたバンドは各コンフォーマーの 0-0 バンドで、同じアルファベツトは類似した形状の赤外スペクトルを与える)

実測のスペクトルを量子化学計算の結果(図 3a)と比較すると、3250-3310 cm⁻¹に観測される NH 伸縮振動の違いが理論赤外スペクトルにも現れており、ここから A は fold-1 型、B は extend 型であると帰属した。fold-2 型のコンフォーマーは安定化エネルギーが最安定のものより 18 kJ / mol 以上不安定なため存在していないものと推察される。



次に NA-Li⁺クラスターの UVPD スペクトルを図 2b に示す。UV-UV HB 分光法により 4 個のコンフォーマーが共存することが分かった。この赤外スペクトルは全て類似した形状をし

図 3 下図) NA-H⁺の理論赤外スペクトル及び実測の赤外スペクトル A, B) NA-H⁺, C) NA-Li⁺

ており、単一の側鎖構造を形成していると考えられる。この赤外スペクトル(図 3C)と NA-H⁺の赤外スペクトルと比較すると、NA-H⁺では 3 本観測されていた NH 伸縮振動のバンドが NA-Li⁺クラスターでは 2 本しか観測されないことから、NH₃⁺の 3 つの H の内 1 つの H が Li と置換された構造を形成していることを示している。観測された 2 本の NH 伸縮振動は B と類似していることから、NA-Li⁺クラスターでは extend 型のコンフォーマーのみが観測されていると帰属した。消失した一番低波数側の NH 振動バンド(図中青枠)は、側鎖の OH 基の O 原子と水素結合している NH 振動に帰属される。この H 原子が Li に置換されたことで生じる O 原子と Li⁺との相互作用が extend 型の構造安定化に寄与していると推察される。また、3640 cm⁻¹に観測されるバンドは側鎖 OH 伸縮振動と帰属でき、NA-H⁺では 3651 cm⁻¹に同様のバンドが観測されている。このバンドの red-shift も側鎖 OH 基の O 原子と Li⁺との相互作用を裏付けている。

以上の結果から、気相中の NA-H⁺では最安定ではない extend 型の構造が Li⁺によって安定化されることが分かった。比較のため NA-Na⁺でも同様の測定を行うと extend 型と fold 型が共存していることが判明し、Li⁺のみがこの様な特異的な性質を有することが見出された。講演では NA-Na⁺クラスターの構造帰属や NA-Li⁺クラスターのコンフォメーションの特異性について議論する。

【参考文献】

1. P. I. Nagy, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**(9), 2770-2785 (2003).
2. P. Šolmajer, et al., *Z. Naturforsch.* **38c**(9-10), 758-762 (1983).