

クマル酸誘導体の無輻射過程経路の機構とダイナミクス

広島大学[†]、分子科学研究所[‡] ○宮崎康典[†]、島田大樹[†]、井口佳哉[†]、江幡孝之[†]、江原正博[‡]

A nonradiative decay pathway and dynamics of coumaric acid derivatives

(Hiroshima Univ.[†], Institute for Molecular Science[‡])○Yasunori Miyazaki[†], Daki Shimada[†], Yoshiya Inokuchi[†], Takayuki Ebata[†], Masahiro Ehara[‡]

【緒言】 紅色光合成細菌などのバクテリアは特定の波長の光を避ける行動をとることが知られている。この習性は「負の走光性」と呼ばれ、細胞内の情報伝達はPYP (Photoactive Yellow Protein) というタンパク質の光サイクルに起因している。そして、そのトリガーはPYPの発色団であるクマル酸の光吸収 ($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$) によるトランス体からシス体への異性化であると考えられている。しかし、発色団はタンパク質内のアミノ酸残基との相互作用から複雑なポテンシャル曲面になっており、異性化を含めた電子励起状態のダイナミクスを完全に理解するには至っていない。近年、発色団のモデル分子であるOMpCA (Oxyester Methylp-Coumaric Acid, 図1) を使い、*ab initio* 計算から3つの電子励起状態 $S_1(\pi\pi^*)$ 、 $S_2(\pi\pi^*)$ 、 $S_3(n\pi^*)$ がダイナミクスに関与していることが示唆され¹、特に $n\pi^*$ の役割が議論されてきた(図2)。さらに、気相でジェット冷却したOMpCA及び水和コンプレックスの電子スペクトルが観測され、バンド巾から寿命が推定された²。我々も同様にジェット冷却したOMpCAとその水素結合コンプレックスについてピコ秒時間分解分光法で S_1 の寿命を直接測定し、並行してSAC-CI計算で異性化メカニズムを探ってきた³。今回、異性化に加え $\pi\pi^*$ から $n\pi^*$ の内部転換を経由した緩和経路⁴ についても理論計算で検証したので、一連の水素結合効果とあわせて報告する。

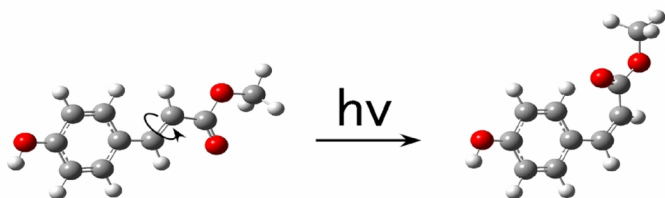


図1: OMpCAの分子構造と光異性化

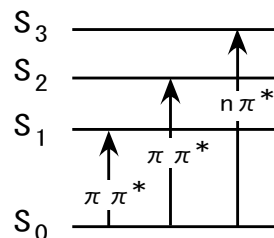


図2: OMpCAのエネルギー準位

【研究手法】 ジェット冷却したOMpCA及び水素結合コンプレックスを共鳴2光子イオン化(R2PI)法でイオン化し、質量分析で選択的にモニターすることで以下のスペクトルを得た。まず、R2PI法で電子スペクトルを測定した。赤外-紫外二重共鳴分光法でOH伸縮振動領域を測定し、実験値とDFT計算の比較から最安定構造とのマッチングを行った。さらに、紫外-紫外ホールバーニング分光法によりR2PIスペクトルから可能なコンフォーマーを区別し、TD-DFT計算の結果と照らし合わせてそれぞれ帰属した。最後にナノ秒及びピコ秒レーザーを用いて時間分解ポンププローブ分光法で電子励起状態の寿命を測定した。電子励起状態の理論計算は高精度に電子相関を取り込んでいるSAC-CIを用いた。

【結果と考察】

1. 寿命測定の結果

図3にOMpCAとH₂Oコンプレックスの電子スペクトルを同じ波数領域で並べた。OMpCAはH₂Oとの水素結合によって0-0バンドが約630 cm⁻¹ レッドシフトした。S₁-S₀遷移の各バンドに合わせてポンププローブ実験を行ったところ、OMpCA単体の0-0バンドは8~9 psと短い寿命であることが明らかになった。対してH₂Oコンプレックスの0-0バンドの寿命は単体より約100倍延びた930 psと見積もられ、緩和速度定数と余剰エネルギー

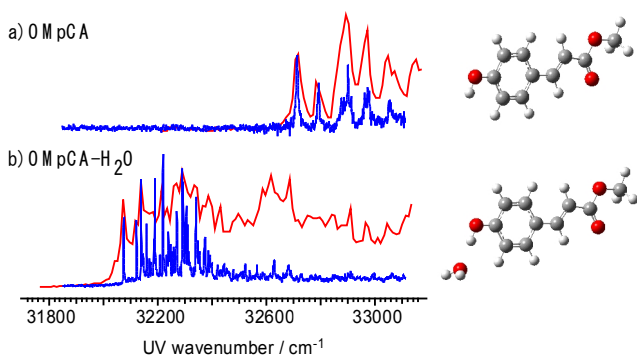


図 3 a) 0 M pCA と b) 0 M pCA-H₂O の R2PI スペクトル

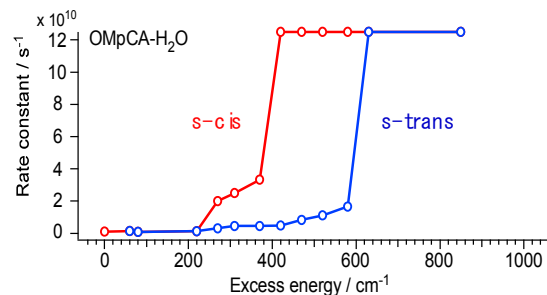


図 4 0 M pCA-H₂O の余剰エネルギーに対する緩和速度定数のプロット

一の間に関連が見られた (図 4)。そして寿命が 400 - 600 cm⁻¹ あたりに急激に短くなることも判明した。このしきい値が何に対応しているかは後述する。発表では NH₃ や N(CH₃)₃ のように H₂O よりプロトン親和性の高い溶媒分子との水素結合コンプレックスの S₁ 状態の寿命測定の結果についても報告する。

2 余剰エネルギー依存の理論解析

これまでの研究から我々は失活経路を C=C 二重結合の回転による直接異性化であると結論した³。その理由は部分最適化を行った理論計算で C=C 二重結合周りを回転させた 0 M pCA と H₂O コンプレックスの S₁ 電子状態のポテンシャルエネルギーをプロットしていくと、0 M pCA 単体ではバリアのないポテンシャルが描かれるのに対して H₂O コンプレックスでは角度が 165° のときにバリアが見出されたことによる (図 5a)。このバリアが寿命測定で見られたしきい値と対応していると考えた。一方、Bumara は失活経路を ππ* から nπ* へのポテンシャルの内部転換を介すると論じている⁴。彼らは ππ* と nπ* の断熱計算で得られた二つの準位エネルギー差から光吸収後にポテンシャルの乗り移りが可能であると示した。実際にナノ秒ポンプ-プローブ実験で S₁ に励起した後、

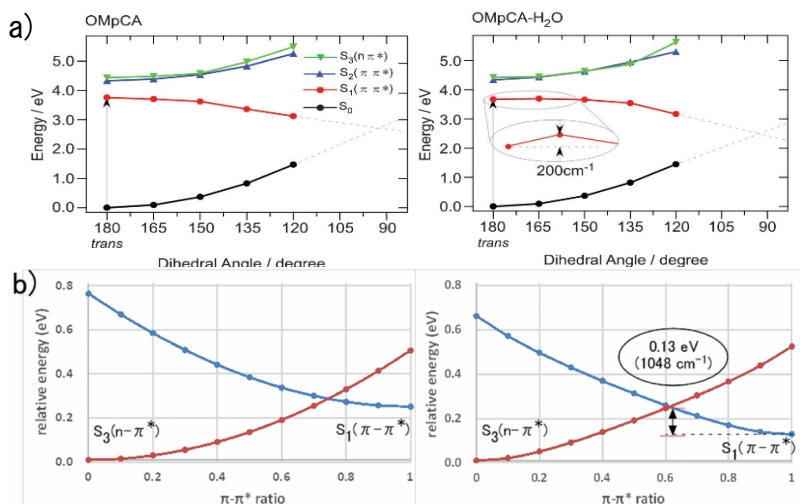


図 5: 0 M pCA (左) と 0 M pCA-H₂O (右) の a) 二重結合周りの回転に沿ったポテンシャルエネルギーと b) ππ* と nπ* のポテンシャルエネルギー曲線

29 ns の寿命を持つ未知の電子状態を観測し、彼らはこの状態が nπ* ではないかと提案している。この結果を基に我々は理論計算で ππ* と nπ* のポテンシャル交差の再現を試みた (図 5b)。0 M pCA 単体の場合は光吸収後にポテンシャル交差の間でバリアは見られないが、H₂O コンプレックスでは約 0.13 eV のバリアができることがわかった。このバリアが寿命測定で見られたしきい値に対応している可能性があり、現在はこの二つの緩和経路を含めて実験・理論解析を行っている。

【参考文献】

1. E. V. Gromov *et al* *J. Phys. Chem. A* **109**, 4623 (2005)
2. M. Groot *et al* *J. Phys. Chem. B* **112**, 4427 (2008)
3. Daki Shimada *et al* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8999 (2012)
4. E. M. M. Tan *et al* *Faraday Discussion*, DOI: 10.1039/c2fd20139a