

## 業績紹介：チオアニソールの分子構造および電子構造

鈴木 正 (東工大院理工・A01 班)

論文題目："Molecular structure of jet-cooled thioanisole studied by laser-induced fluorescence spectroscopy and ab initio calculations: Planar and/or perpendicular conformation?"

著者：Mariko Nagasaka-Hoshino, Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki, Teijiro Ichimura, Susumu Kawauchi

雑誌巻号：Chem. Phys. Lett. **457**, 58–61 (2007)

フレキシブルな置換基を有する芳香族分子には安定ないくつかのコンフォーマーが考えられるが、その構造の安定性は置換基のかさ高さや静電的な特性等に大きく依存することが知られている[1-3]。基本的な芳香族分子としてアニソールを取り上げ、その構造は基底および励起状態ともに平面型であることをすでに報告した[4]。アニソールの O を S 原子に置換したチオアニソール ( $C_6H_5-SCH_3$ ) では、 $C(sp^2)-S$  結合の内部回転により垂直型と平面型の 2 つの回転異性体の存在が示唆されている。しかし様々な実験、理論計算を用いて広く研究されているにもかかわらず、最安定構造および準安定状態の存在については議論が続いている。そこで我々は、超音速ジェット条件下におけるレーザー誘起蛍光分光法と量子化学計算を用いてチオアニソールの分子構造および電子構造について研究を行った。超音速ジェット条件下でレーザー誘起蛍光励起スペクトルおよび分散蛍光 (DF) スペクトルを測定した。オリジンバンドを励起して得られた DF スペクトル (図 1) 中には、0-0 遷移に対応する強度の強いバンドやベンゼン骨格振動に対応するバンドの他に、低波数領域に比較的強い特徴的なバンド ( $191, 330\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。アニソールの結果と比較すると、チオアニソールも平面型であることを強く示唆している。

量子化学計算を用いてチオアニソールの構造最適化を行ったところ、B3LYP/cc-pVTZ および MP2/cc-pVTZ では、 $C_s$  対称に属する平面型の構造がエネルギー的に最も安定であるのに対し、MP2/6-311G(d,p) では垂直型が最安定となった (図 2)。それぞれの最適化構造を用いて振動数計算を行ったところ、低波数領域にあらわれる  $SCH_3$  基に由来する振動 ( $15$  と  $\delta(CSC)$ 、図 2) の波数が構造によって異なることが明らかとなった。これらの低波数振動は、分子構造の違いを敏感に反映し

ていると考えられる。DF スペクトルと計算結果を比較検討したところ、平面型でのみスペクトルの振動構造を正確に再現できることがわかった (図 1(b)(c))。したがって、チオアニソールの最安定構造は平面型であると結論した。また、種々の計算方法を用いて量子化学計算を行った結果、MP2 計算においても 6-311G(2df,2pd), 6-311G(2d,2p), aug-cc-pVTZ のような高いレベルの基底関数が必要であることがわかった。

以上の結果およびジェット条件を様々変えた実験においてスペクトルの変化が見られなかったことから、気相中では準安定状態 (垂直型) は存在しない、もしくは非常に浅いポテンシャルでしかないと考えられる。

引用文献

- [1] T. Isozaki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126**, 214304-11 (2007).
- [2] H. Iga *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5981-5987 (2007).
- [3] T. Isozaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **449**, 63-66 (2007).
- [4] R. Matsumoto *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **735-736**, 153 (2005).

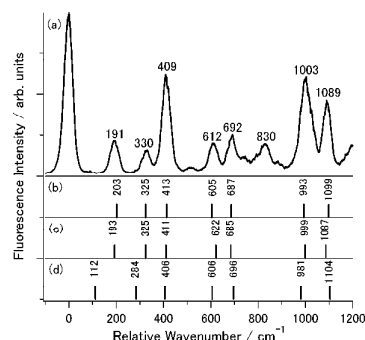


図 1. (a) DF スペクトルと量子化学計算の結果 (平面型(b) MP2/cc-pVTZ, (c) B3LYP/cc-pVTZ と垂直型(d) MP2/6-311G(d,p))。

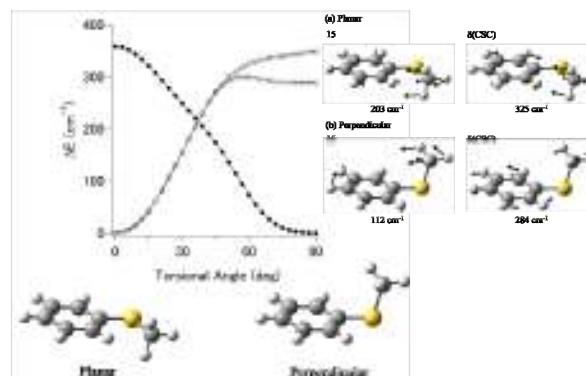


図 2. 量子化学計算による結果 (MP2/cc-pVTZ  $\circ-\circ-$ , B3LYP/cc-pVTZ  $\square-\square-$ , MP2/6-311G(d,p)  $\bullet-\bullet-$ )。

## 業績紹介：ヘテロダイン検出電子和周波発生分光法を開発

山口祥一 (理研・計画研究分担者)  
田原太平 (理研・計画研究代表者)

論文題目: "Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation: 'Up' versus 'Down' Alignment of Interfacial Molecules"

著者: Shoichi Yamaguchi and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Chem. Phys.* **129**, 101102 (2008)

界面研究の様々な実験手段の中で、偶数次非線形レーザー分光法は非常にユニークな位置を占めている。この方法の界面選択性は、偶数次の非線形感受率 $\chi^{(2n)}$ が等方的でキラルでないバルクにおいてゼロになるのに対して、界面においてはゼロでない値を取り得る、という原理に基づいている。偶数次非線形分光は界面の電子構造・分子構造の決定に不可欠な情報を与え、界面化学種の帰属や界面の機能の考察にとって極めて有用である。中でも、第二高調波発生 (SHG) と赤外可視振動和周波発生 (VSFG) は、界面の分光測定に広く利用されている。四年前に我々は、SHG を遙かに凌ぐ信号雑音比と波長点数で界面の電子スペクトルを与える電子和周波発生 (ESFG) 分光法を報告した。

ESFG と SHG の信号強度は共に $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。絶対値の自乗になるのは、発生する信号光の強度をそのまま測定する、いわゆるホモダイン検出であるためである。このとき測定にかからない $\chi^{(2)}$ の複素位相は、分子配向についての情報を含んでいる。分子の上下の向きを $|\chi^{(2)}|^2$ の測定だけから判定することは不可能であり、 $\chi^{(2)}$ の複素位相の測定が必須である。界面において分子が上下どちらを向いているかということは、界面の化学的機能を決定する重要な因子であるが、その情報は通常の ESFG と SHG では得ることができなかった。今回の論文で我々は、界面分子の向きを一目瞭然に示す $\chi^{(2)}$ の実部と虚部の電子スペクトルを与える初めての方法、ヘテロダイン検出 ESFG (HD-ESFG) を新たに開発し、空気/ガラス界面の分子の上下の向きの決定に応用した。

試料として溶融石英ガラス基板にスピコートした *p*-nitroaniline (PNA) の単分子層以下の薄膜を用いたときの $\chi^{(2)}$ スペクトルの実部と虚部を図 1(a)に示す。実部は分散型、虚部は対称型のバンド形を示し、一光子非共鳴・二光子共鳴の二次非線形光学過程と整

合した結果となっている。図 1(b)は、同様にして得られた石英ガラス基板の *N,N*-diethyl-*p*-nitroaniline (DEPNA) の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。図 1(a)と(b)を比較すると、電子共鳴のピーク波長の違いは別にして、PNA と DEPNA の $\chi^{(2)}$ はその符号が反対である。これは、ガラス基板での PNA と DEPNA の配向が逆向きであるためである。偏光 SHG 測定の結果と、分子超分極率の DFT 計算の結果を合わせて利用することによって、ガラス基板での分子配向について図 1(c)に描くような結論を得ることが出来る。

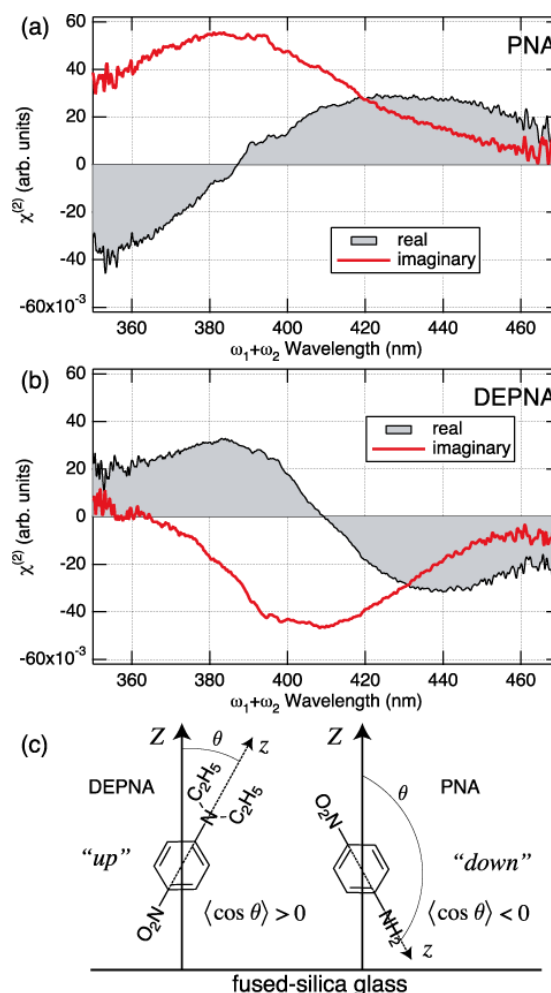


図 1. (a) PNA と(b) DEPNA の $\chi^{(2)}$ スペクトル。黒線は実部で、赤線は虚部を表す。(c) ガラス基板での PNA と DEPNA の絶対配向の模式図。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの正負の符号は、分子の上下の向きを表している。

## 業績紹介：ハロロドプシン光異性化反応におけるハロゲンイオン依存性を観測

中村 巧 (理研)  
竹内佐年 (理研・A02 計画研究分担者)  
田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)  
神取秀樹 (名工大院工・A03 公募研究代表者)

論文題目: "Ultrafast Pump-Probe Study of Primary Photoreaction Dynamics in *pharaonis* Halorhodopsin: Halide-Ion Dependence and Isomerization Dynamics"

著者: Takumi Nakamura, Satoshi Takeuchi, Mikihiro Shibata, Makoto Demura, Hideki Kandori, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12795-12800 (2008)

光駆動塩素イオンポンプとして機能するハロロドプシン(HR)は、発色団であるレチナール部位に Cl<sup>-</sup>をバインドした構造を持ち、光励起によるレチナールの all-*trans* 体から 13-*cis* 体への異性化反応がトリガーとなり Cl<sup>-</sup>をポンプする。この光異性化反応は、これまで図 1(a)に示したポテンシャルモデルにより理解されてきた。このモデルによれば、光照射により Franck-Condon 状態へと励起された後、 $\tau_1 \sim 0.3$  ps で反応性 S<sub>1</sub> 状態と非反応性 S<sub>1</sub> 状態が生成する。反応性 S<sub>1</sub> 状態からは  $\tau_2 \sim 1.5$  ps で基底状態の all-*trans* 体と 13-*cis* 体が生成するが、非反応性 S<sub>1</sub> 状態は内部転換により  $\tau_3 \sim 7$  ps で all-*trans* 体の基底状態へと失活する。

また、HR は Cl<sup>-</sup>だけではなく Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>もポンプすることが知られている。プロトン付加したシッフ塩基の N 原子とハロゲンイオン間の相互作用は、all-*trans* 体において塩素型(pHR-Cl<sup>-</sup>)、臭素型(pHR-Br<sup>-</sup>)、ヨウ素型(pHR-I<sup>-</sup>)の順に強くなることで低温赤外吸収の結果から示唆されている [3]。よって光異性化ダイナミクスに対してこのハロゲンイオンの違いがどのように影響を与えるかに興味を持たれる。今回我々は、pHR-Cl<sup>-</sup>、pHR-Br<sup>-</sup>、pHR-I<sup>-</sup>について時間分解能 30fs のポンプ・プローブ分光を行い、光異性化反応ダイナミクスのハロゲンイオン依存性を調べ、その結果に基づいて光異性化初期過程のポテンシャルモデルについて議論した。

図 2 にハロロドプシンの S<sub>1</sub>→S<sub>n</sub> 吸収由来のポンプ・プローブ信号を示した。信号は、 $\tau_1 \sim 50$  fs の立ち上がり成分と、 $\tau_2$ 、 $\tau_3$  の二つの減衰成分からなる時間変化を示した。異性化の時定数  $\tau_2$  は pHR-Cl<sup>-</sup>(1.4 ps)、pHR-Br<sup>-</sup>(1.6 ps)、pHR-I<sup>-</sup>(2.2 ps)の順に大きくなること

が確認された。これは、シッフ塩基とハロゲンイオン間の相互作用が強いと異性化速度が遅いことを示唆している。また、13-*cis* 体の生成は退色の回復信号の長寿命成分として観測されたが、この成分の強度の解析から異性化収率は pHR-Cl<sup>-</sup>、pHR-Br<sup>-</sup>、pHR-I<sup>-</sup>の順に大きくなることを確認された。実験から得られた異性化速度と収率のハロゲンイオン依存性を図 1(a)のモデルに基づいて説明することは難しい。なぜなら、Landau-Zener の式より異性化速度が速いものほど 13-*cis* 体の生成収率が高くなると予想されるが、実験結果は最も異性化の遅い pHR-I<sup>-</sup>で最も異性化収率が高くなることを示唆しているからである。そこで我々は、バクテリオロドプシンの光異性化反応で提案されている三準位モデルを参考に図 1(b)のモデルを提案した。異性化速度はポテンシャル障壁、異性化収率は円錐交差での分岐比によってそれぞれ決まるので、今回の実験結果を矛盾無く解釈できる。

本研究は A02 班の田原グループと A03 班の神取グループの共同研究で得られたものである。

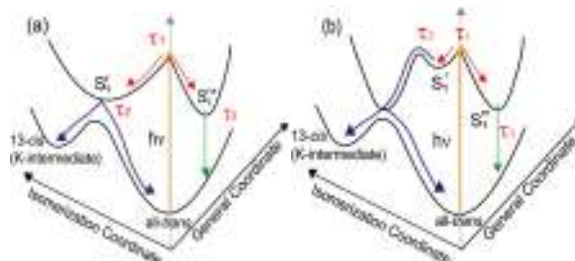


図1. ハロロドプシン光異性化初期過程のポテンシャルモデル。(a)これまでのモデル。(b)今回提案したモデル。

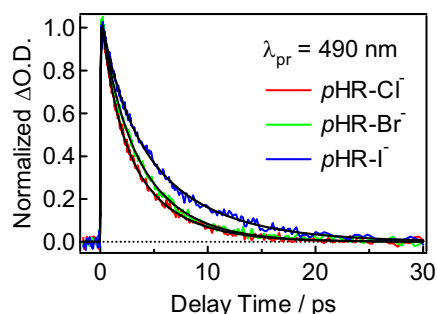


図2. ハロロドプシンの S<sub>1</sub>→S<sub>n</sub> 吸収由来のポンプ・プローブ信号。

### 引用文献

- [1] T. Arlt et al, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 559-565 (1995).
- [2] F. Peters et al, *Chem. Phys.* **323**, 109-116 (2006).
- [3] M. Shibata et al, *Biochemistry*. **44**, 12279-12286 (2005).

## 業績紹介：蛋白質間の光情報伝達を考える一活性型中間体での変化

須藤雄気 (名大院理・公募研究代表者)

論文題目: "A long-lived M-like state of phoborhodopsin that mimics the active state"

著者: Yuki Sudo, Tatsuya Nishihori, Masayuki Iwamoto, Kazumi Shimono, and Naoki Kamo

雑誌巻号: *Biophys. J.* **95**, 753-760 (2008)

論文題目: "Structural changes in the O-decay accelerated mutants of pharaonis phoborhodopsin"

著者: Yuki Sudo, Yuji Furutani, Masayuki Iwamoto, Naoki Kamo, and Hideki Kandori

雑誌巻号: *Biochemistry* **47**, 2866-2874 (2008)

生物は、有害な紫外線を避けるための蛋白質を保持している。ある種の細菌は紫外線センサー蛋白質、センサーロドプシン II (SRII、もしくはフォボロドプシン、*ppR* と呼ばれる) を持ち、これらが 2 回膜貫通型蛋白質、*pHtrII* と膜中で複合体を形成している。センサー蛋白質が受けた光情報は、*pHtrII* に伝達される。その後、下流のリン酸化カスケードを通して、べん毛モーターの回転方向を制御する。これにより DNA 障害を与える紫外線を回避する「負の走光性」が実現する [1]。光により SRII (*ppR*) - *pHtrII* は活性化されるわけであるが、活性化状態の実体は、「M」と呼ばれる 390nm に極大吸収を持つ中間体と、「O」と呼ばれる 560nm に極大吸収を持つ中間体であると考えられている [2]。

本研究では、M、O 中間体それぞれに対して、以下の問題意識のもとに蛋白質間の情報伝達機構を考えることとした。

1) 光照射前の SRII (*ppR*) - *pHtrII* 複合体は、約 0.1  $\mu\text{M}$  の解離定数で結合しているが [3]、活性型時にその結合はどうなっているのか?

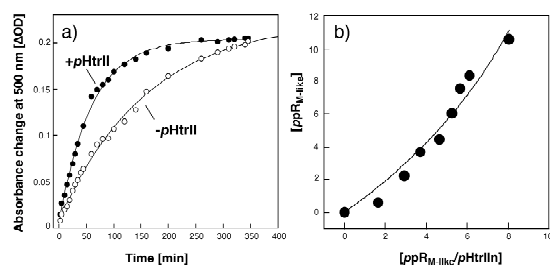


図 1. 長寿命 M 中間体を形成させ、*pHtrII* 依存的変化 (a) を指標に、解離定数を 5 $\mu\text{M}$  と求める事に成功した (b)。

—1% Octyl- $\beta$ -D-glucoside 存在下で、M 中間体の寿命が秒 (Sec) から時間 (hr) へと大きく延長することを利用し、直接 SRII (*ppR*) の M 中間体と *pHtrII* の相互作用パラメーターを算出したところ、化学両論比 1 を保ったまま解離定数が約 5  $\mu\text{M}$  へと、結合親和性が 50 倍以上も大きく低下した。また、pH 滴定によって、中間状態でのシッフ塩基の pKa を 1.5 と直接求める事に成功した (図 1)。

2) イオンポンプ型ロドプシンと比べて、SRII の M $\cdot$ O 中間体の寿命は 100 倍以上も長いがその理由は何か? —M 中間体の遅い崩壊は、プロトン取り込みに重要な Asp 残基や水素結合残基の欠失によることがわかっており、O 中間体においても重要な残基が絞り込まれている [4]。本研究では O 中間体の崩壊が遅い理由を、低温赤外分光法 (FTIR) を用いて検討した。その結果、O 崩壊が早くなるほど、歪んだヘリックスに対応する 1673 $\text{cm}^{-1}$  のバンド強度が増加し、速度とバンド強度には正の相関があることがわかった。また、Cys204 の S-H 伸縮振動が通常とは逆方向に変化することがわかった (図 2)。光を使って原子レベルでの相互作用・構造変化の解析を行えるロドプシン蛋白質の特性を最大限生かし、今後も情報伝達を詳細に解析していきたい。

### 引用文献

- [1] 須藤雄気, *生物物理* **46**, 330-336 (2006).
- [2] B. Yan, T. Takahashi, R. Johnson and J. L. Spudich, *Biochemistry* **30**, 10686-10692 (1991).
- [3] Y. Sudo, M. Yamabi, S. Kato, C. Hasegawa, M. Iwamoto, K. Shimono and N. Kamo, *J. Mol. Biol.* **357**, 1274-1282 (2006).
- [4] M. Iwamoto, Y. Sudo, K. Shimono, T. Arais and N. Kamo, *Biophys. J.* **88**, 1215-1223 (2005).

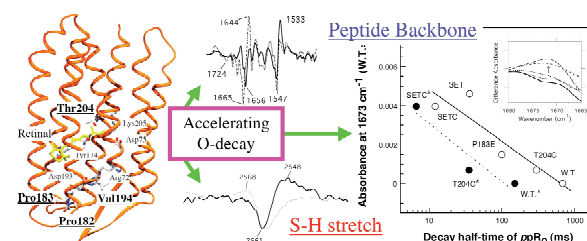


図 2. 崩壊速度と構造変化の関係。歪んだヘリックスを意味する 1673 $\text{cm}^{-1}$  のバンド強度と、O 崩壊速度に正の相関がある。

## 田原グループの竹内佐年専任研究員が

## 平成 20 年度分子科学研究奨励森野基金の受給者に選ばれる

田原太平 (理研・A02 計画班)

田原グループ (A02 計画班) の研究分担者である竹内佐年専任研究員が、「極限的時間分解分光による凝縮相反応分子の構造ダイナミクス研究」によって、平成 20 年度分子科学研究奨励森野基金の受給者に選ばれた。森野基金は、日本の物理化学・分子科学の創成期において、分子構造の精密決定の分野にきわめて大きな足跡を残された故森野米三先生の寄付によって始められた基金であり、毎年、分子科学で最も将来が囑望されている若手研究者を選んで研究奨励金を授与している。

竹内氏はこれまで極限的短パルスレーザーを用いた時間分解分光によって、溶液中の分子の励起ダイナミクス、構造変化、および反応機構に関する基礎的研究を行ってきた。竹内氏の主たる業績の概要は以下のとおりである。

7-アザインドール二量体は DNA 塩基対モデルとして知られ、その光誘起二重水素移動は多くの興味を集めてきた。竹内氏は紫外・可視全領域でのフェムト秒蛍光分光を行い、反応前駆体の蛍光をはじめて時間分解観測することに成功した。さらに蛍光状態のエネルギー、振動子強度、遷移モーメントに関する定量的解析の結果、この二量体が光励起後、励起一重項内での電子緩和を経て約 1 ピコ秒で二重プロトン移動を起こす、と結論した。この研究が引き金となり、この基本反応について 2 つのプロトンの移動が同時か、(1 つずつ) 段階的か、反応機構に関する世界的な激しい論争が繰り広げられた。竹内氏は蛍光ダイナミクスの励起波長依存性に着目した精緻な実験を行うことによって、反応前駆体が消滅する時間と生成物が生じる時間がともに約 1 ピコ秒と一致することを示し、この論争に決着をつけた。

10 フェムト秒級の極短パルス光は広いエネルギー帯域をもつため、光励起の際に複数の振動固有状態をコヒーレントに励起し、その時間発展を観測できる。これはいわば核の動き (振動) を実時間で観測することに相当し、「核波束運動の観測」と呼ばれる。竹内氏は 10 フェムト秒パルスを発生させる 2 台の非同軸光パラメトリック増幅器を自作し、世界的にトップレベルの時間分解能 (30 fs) と検出感度 ( $10^{-5}$  OD) を実現した紫外励起二色波長可変ポンプ・プローブ分光によって、電子励起状態分子の核波束

運動観測の研究を展開した。

液相分子の振動位相緩和時間はおおよそ数ピコ秒であるため、これより短いフェムト秒領域で進行する超高速反応に関しては、光励起によって誘起された核波束運動と反応の関係を直接調べることが出来る。そこで、竹内氏はコヒーレントな核の動きと反応に伴う分子の構造変化 (反応座標) との連関を調べるために、基本的な超高速反応における核波束運動の観測を行った。10-ヒドロキシベンゾキノリンの分子内プロトン移動では低波数領域 ( $200 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ) の複数のコヒーレント振動が反応後も明瞭に観測されることを見いだした。これと量子化学計算結果との比較から、プロトンの供与基と受容基との距離を大きく変化させる面内骨格変形振動がプロトン移動を補助する形で反応が進行することを示した。一方、シス-スチルベン光異性化では異性化時間 (1.2 ps) に比べて大幅に短い 0.2 ps 程度で核波束運動が消滅することを実験的に示し、振動のコヒーレンスが消えた後にシススチルベンは異性化することを明らかにした。さらには最近、この光異性化において遅延時間を変えながら  $S_1$  状態の核波束運動を誘起、観測することによって、光励起後に励起状態分子が徐々に構造を変えていく様子の観測にも成功している。

森野基金の受給者に選ばれることは、分子科学分野の若手研究者にとってはきわめて名誉なことである。竹内氏が森野基金の受給者に選ばれたことは、氏の傑出した能力と、今後のさらなる活躍への高い期待を示すものである。竹内氏にとっては、昨年の第一回分子科学奨励賞受賞に続くうれしい受賞になった。共同して研究を行って来た私からも心からのお祝いを申し上げたい。



## 第 102 回触媒討論会「注目の発表」

大西洋 (神戸大院理・A02 班)

二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は太陽光で動作する光触媒であり、環境汚染物質の分解に広く利用されている。光触媒の動作メカニズムを図 1 に示す。光を吸収した  $\text{TiO}_2$  内部に励起電子と正孔が発生し (ステップ 1)、両者が  $\text{TiO}_2$  表面まで移動して (ステップ 2)、表面に吸着している分子に付着して化学変化を引き起こす (ステップ 3)。ナノメートルサイズの白金粒子を  $\text{TiO}_2$  光触媒に付着させると、光触媒反応の効率が著しく向上する。白金の役割は、励起電子を表面に誘導し正孔との再結合を抑制すること (ステップ 2 の高効率化) および、光励起電子を白金表面に吸着した分子へ効率よく付着させること (ステップ 3 の高効率化) である。 $\text{TiO}_2$  光触媒の表面は凹凸が多く、さまざまな構造が混在している。同じ白金ナノ粒子であっても、付着する場所が違えば働きが異なるはずである。光触媒をより一層高効率化するためには、どのような場所にナノ粒子を付着させればよいのか? そしてそれはなぜなのか? 我々は本特定領域研究の一環として、これらの間に答えようとしている。

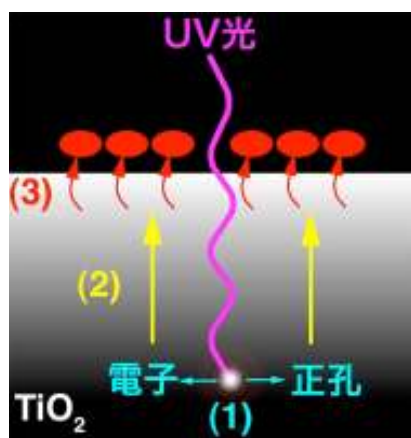


図 1 光触媒の動作メカニズム。

研究の進め方としては、現実の光触媒を模擬したモデル触媒を作成して、最先端の走査プローブ顕微鏡で計測することに力点を置く。これまで世界中で行われてきた同種研究は、 $\text{TiO}_2$  表面に白金を真空蒸着して計測するものであった。実際に利用する光触媒は何らか

の溶液反応を用いて白金を付着して作成する。真空蒸着によって作成することはない。本研究では、一般的な光触媒作成法である光電着法を用いて  $\text{TiO}_2$  表面に形成した白金ナノ粒子をプローブ顕微鏡で計測した。真空蒸着を経ない触媒モデルの作成と顕微鏡計測は、触媒研究者から好意的に迎えられている。まだ始めたばかりの研究だというのに、片岡涼美 (博士前期 1 年生)・木村建次郎 (研究分担者)・大西洋 (研究代表者) が第 102 回触媒討論会 (2008 年 9 月 23-26 日に名古屋大学で開催) で口頭発表した「光電着法により白金を担持した二酸化チタンモデル触媒の AFM 観察」が予稿審査で「注目の発表」に選ばれた。

図 2 に原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて計測した凹凸像を示そう。 $\text{TiO}_2$  表面のステップ (階段状の構造) に沿って多数の白金ナノ粒子 (粒径数十 nm) が集積している。これは真空蒸着で作成したモデル触媒とはまったく異なる結果であり、実触媒を模擬した試料作成の重要性を明瞭に示している。

今後の発展として、白金- $\text{TiO}_2$  間で期待される電子移動をケルビンプローブ顕微鏡や走査型容量原子間力顕微鏡などを用いて計測する予定である。さらに、触媒基礎研究に注力している自動車関連会社とのあいだで研究協力を進める。探針-試料間にはたらく力を利用したナノプローブ計測において我が国は世界最高の技術力を有している。最先端の走査プローブ技術を触媒研究に応用することで、個々の白金ナノ粒子の物性計測を進めることが大いに期待できる。

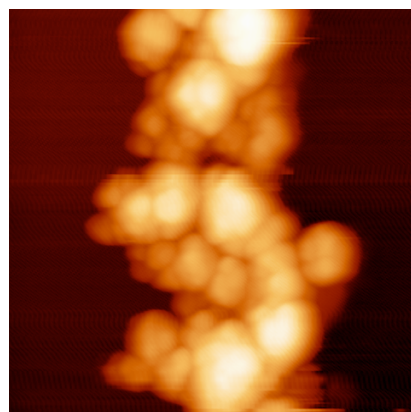


図 2 白金ナノ粒子を光電着した  $\text{TiO}_2$  単結晶面の原子間力顕微鏡画像。画像サイズ:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 。