

1P008

プロトン付加フェニルアラニン・セリン 2 量体の 多段階項間交差経路と光異性化反応

(¹ 北大院理・² JST-CREST)

○山崎 馨^{1,2}・原渕 祐^{1,2}・前田 理^{1,2}・武次 徹也^{1,2}

Multi-step intersystem crossing and subsequent photoisomerizations of protonated phenylalanine serine dimers

(¹Hokkaido Univ., ²JST-CREST)

○Kaoru Yamazaki^{1,2}, 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、電子励起状態を経由した異性化・解離反応が起きる。このような構造変形が繰り返し起きることで、皮膚がんや皮膚の老化などが引き起こされると考えられている[1]。複雑な構造を持つタンパク質の光化学を解明するうえで、タンパク質と同様の柔軟な水素結合ネットワークを持つアミノ酸二量体は良いモデル系となる。そこで 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 (S_1) 状態から項間交差して解離することを見いだした[3]。そこで我々は 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、 T_1 状態への項間交差が T_3/S_1 交差を経由する多段階過程で起きることを解明した[4]。本発表では T_1 状態に項間交差した後の異性化・解離反応について議論する。

【計算手法】 図 1 に示す OH- π 結合を持つ PheH⁺/Ser 構造において、 S_1 状態から T_1 状態までの項間交差経路を探索した[5-7]。 S_1, S_0 状態および T_n ($n = 1-5$) 状態の極小点 (min) と遷移状態、そして状態間のポテンシャル交差の構造を時間依存 (TD-) CAM-B3LYP/6-31G(d)法で最適化した。項間交差が起きる確率は TD-CAM-B3LYP/6-31G(d)法を用いて計算した 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[8,9]。

【結果と考察】 まず、項間交差により誘起される PheH⁺/Ser の解離反応が T_1 状態及び S_0 状態のいずれかでより起こりやすいかを明らかにするために、PheH⁺/Ser の解離エネルギーを T_1 状態及び S_0 状態において計算した。図 1 に解離エネルギーが低い 2 つの解離チャンネルへの解離エネルギーを示す。最も解離エネルギーが低いチャンネルは PheH⁺と Ser に S_0 状態で解離するチャンネルであり、2 番目に解離エネルギーが低いのは Phe と Ser H⁺に S_0 状態で解離するチャンネルである。この結果は UV ポンプ光照射後に PheH⁺が主要解離生成種として、Ser H⁺ が副解離生成種として生成したという Lorentz らの実験と結果と一致する。なお、 T_1 状態における解離経路は、 T_1 状態への多段階項間交差によって系に注入される余剰エネルギーとほぼ同じかそれ以上のエネルギーを必要とするため、熱力学的に非常に不利である。

そこで、 T_1 状態から S_0 状態に至る項間交差経路を明らかにするために T_1 min 1 付近の T_1/S_0 状態間のポテンシャル交差を探索した。その結果、項間交差直後の構造から 1 eV 以内に 161 個の交差が見つかった。このことから、 S_1 状態から T_1 状態に項間交差した PheH^+/Ser は T_1 状態において異性化するとともに、 T_1/S_0 などのスピン軌道相互作用が比較的大きい低エネルギーな交差を経由して S_0 状態へとさらに項間交差し、それによって注入された余剰エネルギーによって解離反応が誘起されると考えられる。反応経路の詳細については当日報告する。

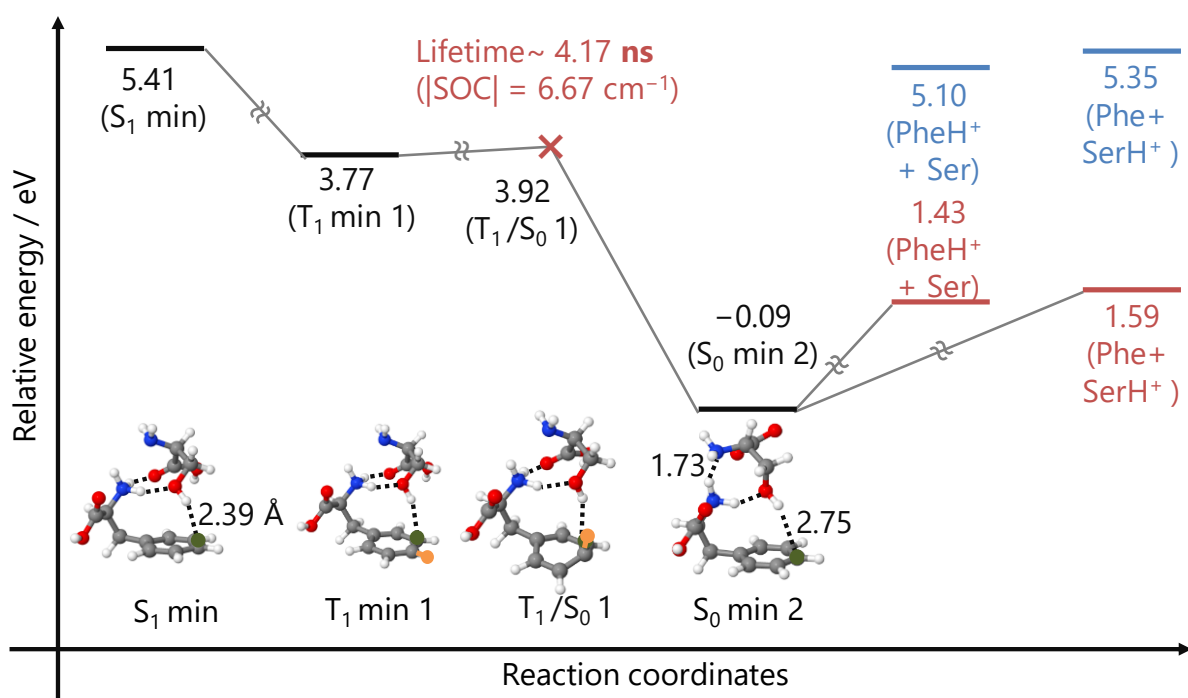


図 1: OH- π 結合をもつ PheH^+/Ser 二量体の多段階項間交差過程及びそれによって誘起される解離反応のポテンシャルエネルギープロファイル (概略). (TD-)CAM-B3LYP/6-31G(d)法による結果.

参考文献:

- [1] G. J. Fisher *et al.*, *Nature* **1996**, 379, 335.
- [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] K. Yamazaki *et al.*, 第9回分子科学討論会(1A15), 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京都, 2015年9月16-19日.
- [5] S. Maeda *et al.*, *J. Comp. Chem.* **2014**, 35, 166.
- [6] S. Maeda *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 12050.
- [7] S. Maeda *et al.*, *Chem. Rec.* **2016**, in-press, DOI:10.1002/tcr.201600043.
- [8] C. M. Marian, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 187.
- [9] O. Vahtras *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9178.