

時間分解共鳴ラマン分光を用いた放射線化学の展開



研究ノート

藤 塚 守*

Recent Development of Radiation Chemistry based on
Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy

Key Words : Pulse Radiolysis, Vibration Spectroscopy, Radical Ion

はじめに

ラジカルイオン等の反応中間体が種々の化学反応において重要な役割を果たしていることは広く認識されており、その反応性の評価が化学反応の制御ならびに最適化にきわめて重要である。反応中間体の反応性の評価において、パルスラジオリシスやガンマ線照射などの放射線化学的手法は非常に有用である。とくに、放射線化学的手法を用いることにより多くの化学物質の酸化還元が可能であり、化学的または電気化学的酸化還元が不可能な場合にもラジカルイオン種を生成することができること、ラジカルイオン以外にも励起状態や種々のラジカルなどの反応中間体を自在に生成することができること、さらに、時間分解分光を適用することにより、反応過程を実時間で評価することができることは、反応中間体の反応性の本質的な理解において放射線化学的手法の重要な利点となっている。¹⁾ 現在、パルスラジオリシスの測定可能な施設は多くはないが、それぞれ装置の高性能化が進められており、電子線パルスの短パルス化によるサブフェムト秒領域の時間分解分光などの成果が報告されている。

パルスラジオリシスによる反応中間体の検出は多くの場合、紫外から近赤外領域の吸収または発光測定による。この波長領域の吸収および発光は主に電子遷移に起因するため、基本的に高感度な測定が可

能である。その一方、反応中間体の構造のわずかな変化には敏感でない場合もあり、特に、反応中間体またはその生成物が未知である場合には同定に困難が生じることがある。そのような場合に複数の分光を組み合わせて、多角的に反応中間体を評価することが望まれ、そのような分光法として構造に敏感な振動構造の適用が有用と考えられる。振動分光のうち赤外吸収分光は、米国 Brookhaven 国立研究所の Wishart 教授らによって精力的に進められている。²⁾ Wishart 教授らは近年開発された量子カスケードレーザーをプローブ光として使うことで高感度な時間分解分光を実現している。難点としては広範囲のスペクトルを測定するためには高価なレーザーを複数用意する必要があることと、CN などの強度の強い振動を有する分子以外の測定が難しいことなどがあげられる。

一方、時間分解共鳴ラマン (time-resolved resonance Raman: TR³) 分光は、米国 Notre Dame 大学においてパルスラジオリシスに適用されたことがあるが、³⁾ 近年では報告例は見られなくなった。TR³ 分光は赤外吸収と同様に分子振動に関する情報を与えてくれるが、プローブ光が可視光であれば検出する散乱光も可視であり、光ファイバー等による取り回しが楽であること、溶媒による影響が少なく、測定できる範囲が広いこと、共鳴効果を使えば、吸収帯に対する選択性が得られること、さらに、時間分解能はプローブ光のパルス幅によって支配されるので、高い時間分解能を達成することが赤外分光より容易であることなど、種々の利点が期待できる。また、従来、共鳴ラマンスペクトルの理論計算は困難であったが、近年、開殻系の分子の共鳴ラマンスペクトルの計算手法も提案されたことなど、TR³ 測定にはさまざまな利点があることより、われわれの研究グループは TR³ をパルスラジオリシスに適用す



* Mamoru FUJITSUKA

1966年11月生まれ
京都大学大学院 工学研究科 分子工学
専攻 博士後期過程 (1994年)
現在、大阪大学産業科学研究所 准教授
博士 (工学)
TEL : 06-6879-8496
FAX : 06-6879-8499
E-mail : fuji@sanken.osaka-u.ac.jp

ることを試み、種々の分子系の測定を行うことで新たな知見を得た。本稿では、その結果を紹介するとともに、今後の展望についてまとめる。

パルスラジオリシスへの時間分解共鳴ラマン測定法の適用とその応用

パルスラジオリシスへの TR^3 の適用は大阪大学産業科学研究所の L バンド LINAC (28 MeV, 8 ns, 0.7 kGy per pulse, 1 Hz) にナノ秒 Nd:YAG レーザー (4 ns) を同期させることで行った。ナノ秒 Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) および第三高調波 (355 nm) に加え、ラマンシフターを使用することで種々の波長 (683, 416 nm など) の光をプローブ光として使用することが可能である。電子線パルスに対

するプローブ光の遅延時間を遅延信号発生器で制御することで、一連の TR^3 スペクトルを取得した。われわれは本測定法を、スチルベン等の小分子から共役系高分子のオリゴマー、さらにはタンパク等の生体分子までに適用し、それぞれの酸化還元にとまなう構造変化について検討した。その例を以下に示す。

スチルベン (St) は基本的な有機分子の一つであるとともに、cis-trans 異性化などの反応を示すことや、poly(*p*-phenylenevinylene) の基本骨格であることなどから、多くの研究者が関心を持つ化合物である。われわれもラジカルイオン状態での反応性に興味を持ち、多くの St 誘導体 (StD) のラジカルイオン種の検討を行ってきた。本研究では酸化還元にとまなう StD の構造変化について TR^3 測定より検討した。⁴⁾ St をパルスラジオリシスで還元することで得られた TR^3 スペクトルを Fig. 1 に示す。中性状態の St に比べ還元にとまなうピークシフトが観測されている。通常ラマンピークの同定には密度汎関数 (DFT) 計算が用いられ、実際、中性状態の St のスペクトルは Gaussian 09 で得られた計算結果とよい一致を示している。一方、 $\text{St}^{\bullet-}$ のスペクトルと Gaussian 09 の計算結果の一致は不十分である。これは Gaussian 09 が共鳴条件を考慮していないためである。近年、Aquino と Schatz により開殻系の共鳴ラマンを計算するための時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法が発表されたことより、⁵⁾ われわれも本手法を用い $\text{St}^{\bullet-}$ の共鳴ラマンスペクトルを計算したところ、良好に実験結果を再現することを確認した。

さらに、一連の $\text{StD}^{\bullet+}$ および $\text{StD}^{\bullet-}$ についても同様に TR^3 スペクトルを測定することに成功し、計算に基づくピークの同定を行ったところ、いずれの場合にも中心のエチレンの伸縮振動が著しく低波数シフトを示すことを確認した。この低波数シフトは酸化還元にとまなうエチレンの伸張を示すもので、置換基の電子的性質によりシフト量が変化することを見出した。実際、シフト量は Hammett σ と直線関係にあり、結合性の変化をラマンスペクトル測定により明確に評価できることを確認した。

酸化還元にとまなう結合様式の変化は biphenyl 誘導体ならびに Fig. 2 に示した共役系高分子オリゴマー (TFn および ITFn) でも確認された。^{6,7)} Biphenyl および TFn と ITFn では酸化還元により phenyl 環間または fluorene 環間の結合が短縮しキノイド性

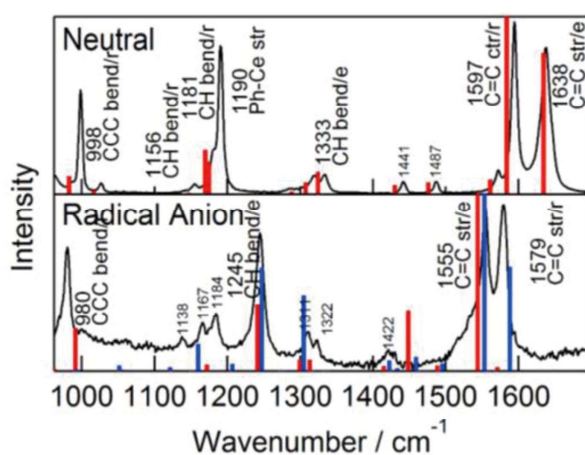


Fig. 1. St および $\text{St}^{\bullet-}$ の Raman スペクトル。赤および青のバーは Gaussian 09 で計算した非共鳴状態 Raman および TDDFT による共鳴 Raman スペクトル。Reprinted with permission from ref. 4. Copyright (2015) American Chemical Society.

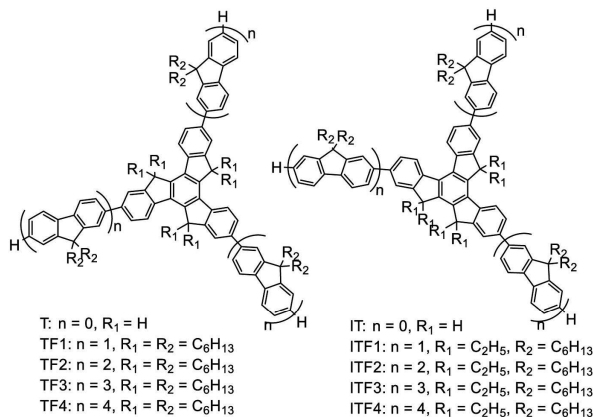


Fig. 2. TFn および ITFn の分子構造。Reprinted with permission from ref. 7. Copyright (2014) American Chemical Society.

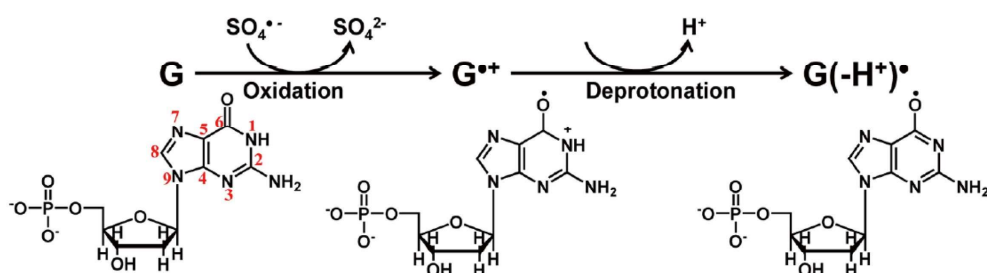


Fig. 3. パルスラジオリシスによるGの酸化および脱プロトン化過程。Reprinted with permission from ref. 8. Copyright (2015) American Chemical Society.

を増加することで、より平面に近い構造をとることが理論計算より予測されていたが、TR³スペクトル測定より、構造変化を確認することに成功した。とくに、電荷の非局在状況が構造変化に反映されることを見出した。

生体分子では酸化還元過程がプロトン移動などをも引き起こすことが知られている。DNAの酸化還元過程はその一例であり、われわれはGuanine (G)の酸化過程とそれともなう脱プロトン化過程をTR³測定により検討した。⁸⁾ Fig. 3に示したように ammonium persulfate を含む水溶液にパルスラジオリシスを適用することでGの酸化を行った。過渡吸収測定より30 ns以内の脱プロトン化過程とG^{•+}(-H⁺)の再プロトン化によるGラジカルカチオン((G^{•+})⁺)生成が確認された。TR³スペクトルを測定すると、電子線パルス照射後30 nsから3 μsまでほぼ同等のスペクトルが得られたこと、さらに1688 cm⁻¹付近のC6=Oの伸縮振動強度が著しく低下していること、さらに理論計算よりN7位のプロトン化が優位に起こることが報告されていることより、Fig. 4の構造を(G^{•+})⁺として提案した。

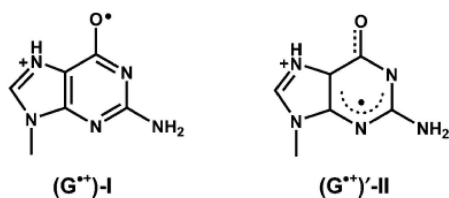


Fig. 4. 予想される(G^{•+})⁺の分子構造。Reprinted with permission from ref. 8. Copyright (2015) American Chemical Society.

さらにわれわれはミオグロビンにTR³を適用し、ヘムの還元ともなう配位構造の変化を測定することに成功している。⁹⁾

おわりに

本稿ではTR³測定をパルスラジオリシスに適用することで得られた最近の成果をまとめた。ここに示したように、本測定法は、基本的な小分子から、共役系オリゴマー、核酸塩基、さらにはタンパクなど、広い分野に適用可能である。¹⁰⁾ 振動分光により得られる知見は分子構造に直接的であるため、今後においても広く使われる分光法になると期待している。これらの研究では、従来の過渡吸収測定を含む他の分光法を組み合わせることが必須であり、複数の相補的なデータを総合的に判断することが今後ますます必要になると考えられる。また、本稿に述べたように、振動分光は理論計算の発展にも支えられていることを考慮する必要がある。このような、多角的な検討により、今後ますます多くの分野の研究の発展が期待され、より精密な反応化学研究が展開するものと期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究は大阪大学産業科学研究所励起分子化学研究分野の成果であり、真嶋哲朗教授ならびに研究室のメンバー、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設のメンバーに深く感謝いたします。これらの研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(25220806など)の援助により行われました。

参考文献

- 1) M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2965 (2011).
- 2) D. C. Grills, J. A. Farrington, B. H. Layne, J. M. Preses, H. J. Bernstein, J. F. Wishart, *Rev. Sci. Instrum.*, **86**, 044102 (2015).

- 3) G. N. R. Tripathi, *J. Chem. Phys.*, 74, 6044 (1981).
- 4) M. Fujitsuka, D. W. Cho, J. Choi, S. Tojo, T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 119, 6816 (2015).
- 5) F. W. Aquino, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A*, 118, 517 (2014).
- 6) J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 119, 851 (2015).
- 7) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, J. Choi, H.-H. Huang, J.-S. Yang, T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 118, 2307 (2014).
- 8) J. Choi, C. Yang, M. Fujitsuka, S. Tojo, H. Ihee, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 5045 (2015).
- 9) J. Choi, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Int. J. Radiat. Biol.*, 90, 459 (2014).
- 10) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *RCS Advances*, 6, 109334 (2016).

