

平成21年 4月10日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550020
 研究課題名（和文） 励起状態におけるプロトン移動の反応機構-近赤外から軟X線領域まで-
 研究課題名（英文） Mechanism of Excited-State Proton-Transfer
 - From Near-Infrared to Soft X-ray -
 研究代表者
 長岡 伸一 (NAGAOKA SHIN-ICHI)
 愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：30164403

研究成果の概要：励起状態における水素結合に沿ったプロトン移動は、正確な測定と定量的理論解析に適している。今回我々は、プロトン移動が重要な役割を示す生理活性物質に我々が提唱している理論モデルを適用できることを見いだした。また、さらに長波長領域の励起状態である一重項酸素消去における分子内水素結合を含む生体関連分子が示す役割を研究すると共に、逆に短波長領域である軟X線領域にも研究のウイングを広げた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：光物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：プロトン移動、ESIPT、節面モデル、一重項酸素、紫外線防御、内殻励起、アロエ、サリチルアルデヒド

1. 研究開始当初の背景

励起状態における水素結合に沿ったプロトン移動は、光に誘起されて水素が右から左に移動するという単純な化学反応であり、正確な測定と定量的理論解析に適している。また、プロトン移動は、それ自身興味深い反応であり、化学や生物学の領域で重要な役割を果たすことが知られている。

これまでに研究代表者は、紫外線領域の励起状態におけるプロトン移動に対して波動関数の節に基づいた光化学反応の理論的モデル（節面モデル）を提案し、それを一般の光

化学反応に拡張してきた。我々のモデルは単純ではあるが、光励起直後の分子構造の変化を予言することができる。フロンティア軌道やウッドワード・ホフマン則のような分子軌道に基づいた方法と異なり、大きな分子において分子軌道に関する情報が無くても大きな計算をすることなしに光化学反応過程を予言することができることは、我々のモデルの利点である。節面モデルは、ISIデータベースによれば、基幹をなす論文だけでも200回以上にわたって他の論文に引用されている。また、筆者が論文に書いた図が1999年度

ノーベル化学賞受賞のZewail教授の論文にもそのまま引用されている。

プロトン移動は多くの研究者によって研究されているが、節面モデルという手引きを確立して波動関数の性質とプロトン移動を結びつけようとしているのは研究代表者のグループのみである。こうした研究は微視的な電子の動きが結果として表れる反応にどのように影響するかを理解する上で興味深い。節面モデルの妥当性が検証されれば、それは光化学反応における一つの指導原理となり、分子設計のための重要な指標とすることができることに特色がある。

2. 研究の目的

今回我々は、従来は節面モデルが適用されていなかったプロトン移動が重要な役割を示す生理活性物質や長波長領域に吸収を持つ分子に節面モデルを適用できるかどうかを検討することを目的として研究を行った。また、さらに長波長領域の励起状態である一重項酸素の消去において分子内水素結合を含む生体関連分子が示す役割を研究すると共に、逆に短波長領域である軟X線領域にも研究のウイングを広げることを試みた。

3. 研究の方法

(1) アロエは長年にわたって化粧品やヒーリングに用いられてきている。伝説に依れば、アレキサンダー大王はアリストテレスの勧めでインド洋に浮かぶソコトラ島を占領して、遠征で傷ついた兵士たちを癒すためにアロエを採集したと言われている。又、アロエはクレオパトラの美しさの秘密の一つとも言われている。現在でもアロエは、皮膚炎からエイズに至るまで有効と言われ、スキンローション、日焼け止め、化粧品などにも用いられている。そこで、アロエに含まれる生理活性物質で分子内水素結合を含むアロエサポナリンIとその関連分子を合成した。また、4環であるナフタセン系の分子内水素結合を含む分子の中で分子内プロトン移動に関して興味深い分子として2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニルナフタセンの合成を試みた。

(2) 合成した分子の吸収スペクトル、蛍光スペクトル、レーザー励起過渡吸収スペクトル、蛍光寿命を測定し、我々の節の考え方がプロトン移動における励起状態依存性などの性質を説明できるかどうかを研究した。それに基づいて、励起状態において波導関数の節がどこにできるかを検討した。

(3) サリチルアルデヒドやアロエサポナリンIとそれらの関連分子の励起状態における

分子内プロトン移動の高精度 ab initio 分子軌道計算を行い、節面モデルの予想が計算結果によってサポートされるかどうかを検討した。

(4) アロエサポナリン I もしくはその関連分子とローズベンガルを含む溶液に YAG レーザーの二倍波を照射し、選択的に励起したローズベンガルから酸素へのエネルギー移動によって一重項酸素を発生させ、アロエサポナリン I もしくはその関連分子の濃度によって一重項酸素の蛍光寿命がどのように変化するかを測定して、これらの分子の一重項酸素消去速度を決定した。

(5) 一重項酸素以外にも様々な活性酸素と生体内で抗酸化反応を起こすビタミン E、フラボノイド、カテキンについてもストップフロー分光法を用いて研究を行った。

(6) 軟X線分光を用いて有機珪素分子やトリフルオロ酢酸などのカルボン酸クラスターの内殻励起後のプロトン移動の研究を行った。

4. 研究成果

(1) 紫外線防御機能をもたらす励起状態分子内プロトン移動はアロエサポナリン I の2個の O-H...O 分子内水素結合の1個のみに沿って起こり(図1の8位のOH基から9位のC=O基)、このことは節面モデルで理論的に説明することができる。このプロトン移動に参加する官能基(図1の8位と9位)は一重項酸素消去機能でも重要な役割を果たす。アロエサポナリン I は、よく知られた一重項酸素消去剤であるビタミン E よりも高い消去活性を示し、紫外線・一重項酸素・フリーラジカルによる化学的劣化を受けにくいために長く活性を保つことができるという利点を持っている。

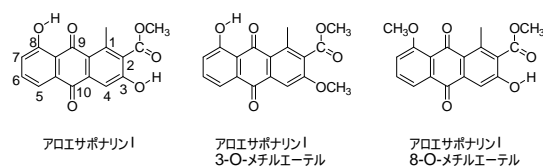


図1. 本研究で用いられたアロエサポナリン I と関連分子の構造

(2) 2-ヒドロキシ-3-メトキシカルボニルナフタセンの合成について収率が高くなるように数々の合成ルートを検索し、ほぼ最終方針が決まって、合成を続行中である。

(3) 各種のサリチルアルデヒド関連分子(図2)の基底状態(S_0)と励起状態(S_1)間の遷移エネルギーの計算結果は、蛍光量子収率の実験結果と矛盾せず、節面モデルをサポートした。カルボニル炭素に結合した置換基の電子

求引性が增大するほど、遷移エネルギーは減少した(図 3)。しかし、そうした置換はポテンシャル曲面を大きくゆがめるほどではなかった。

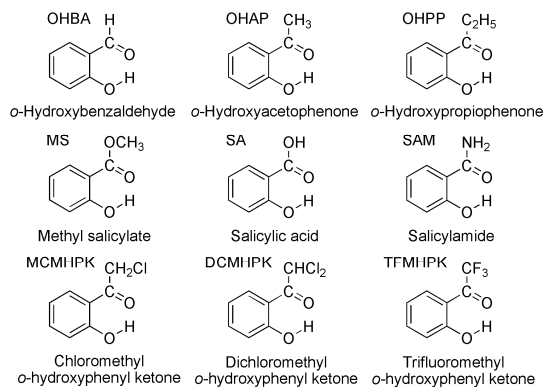


図 2. 本研究で用いられたサリチルアルデヒド関連分子

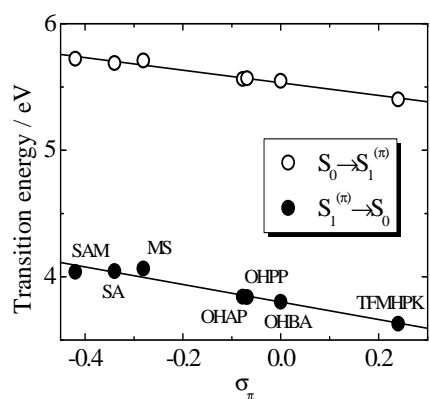


図 3. サリチルアルデヒド関連分子の遷移エネルギーとカルボニル炭素に結合した置換基の電子求引性の関係

(4) 図 4 に示した分子のプロトン移動であるビタミン E の再生反応では量子論的效果が重要な役割を果たしていることがわかった。ビタミン E はトンネル効果を利用して脂質過酸化を抑制している可能性がある。微視的な量子論的效果が巨視的な生体機能に現れ

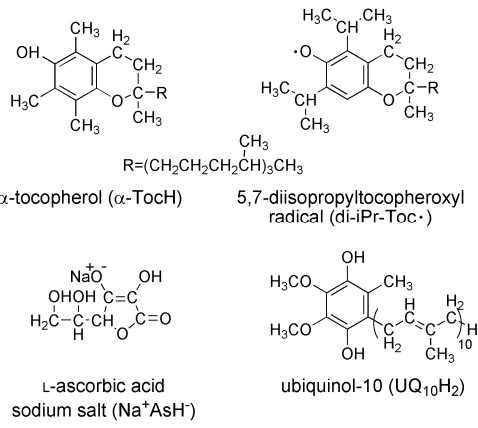


図 4. 本研究に用いた分子

ることは大変興味深い。それは一見我々の直感に反するが、実際には細胞は量子力学をよく知っていて、それを効果的に利用しているのかもしれない。他にもフラボノイド類やカテキン類のプロトン移動である抗酸化反応についても興味深い結果を得た。

(5) 軟 X 線を用いた有機珪素分子の内殻励起後のサイト選択的解離の研究に対して、財団法人高輝度光科学研究センターより SPring-8 Research Frontiers 2008 に選出された。図 5 に示すように、 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 気体の $\text{Si}2p$ 内殻イオン化において顕著なサイト選択的解離が観測された。また、トリフルオロ酢酸などのカルボン酸クラスターなどの内殻励起後のプロトン移動についても研究を継続中である。さらに、こうした研究の基礎となる原子・分子の X 線分光に関して、日本分光学会編集の教科書である分光測定入門シリーズの一部を執筆した。

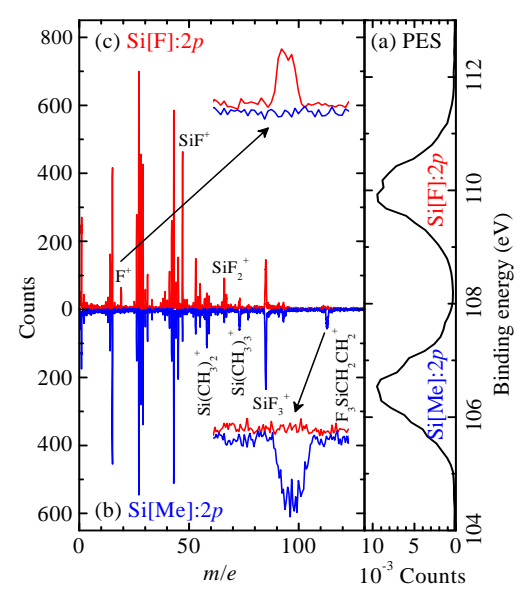


図 5. $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 気体の $\text{Si}2p$ 内殻イオン化によるサイト選択的解離

(6) ページ数の制限で書き入れなかった成果については下記の論文に記すとともに、各種学会で発表を行った。

5. 主な発表論文等
 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)
 ① S. Nagaoka, H. Teramae, and U. Nagashima, Computational Study of Excited-State Intramolecular-Proton-Transfer of *o*-Hydroxybenzaldehyde and

- Its Derivatives, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press、査読有
- ② 長岡伸一、藤井亜紀子、日野めぐみ、竹本真唯、保田三沙貴、三島麻里子、小原敬士、榎本茜、宇野英満、長嶋雲兵、アロエサポナリンIの紫外線防御と一重項酸素消去機能、ビタミン、印刷中、査読有
- ③ 長岡伸一、気相における内殻励起と電子分光、分光研究、印刷中、査読有
- ④ 長岡伸一、大内綾、垣内拓大、小原敬士、向井和男、ビタミンEの再生反応における量子論的効果、ビタミン、印刷中、査読有
- ⑤ T. Kakiuchi, K. Mukai, K. Ohara, and S. Nagaoka, Tunneling Effect in Antioxidant Reaction of Flavonoid, Bull. Chem. Soc. Jpn. 82, 216-218 (2009)、査読有
- ⑥ A. Ouchi, M. Nakano, S. Nagaoka, and K. Mukai, Kinetic Study of the Antioxidant Activity of Pyrroloquinolinequinol (PQQH₂, a Reduced Form of Pyrroloquinoline-quinone) in Micellar Solution, J. Agric. Food Chem. 57, 450-456 (2009)、査読有
- ⑦ K. Mukai, A. Tokunaga, S. Itoh, Y. Kanesaki, A. Ouchi, K. Ohara, S. Nagaoka, and K. Abe, Comparison between the Free-Radical-Scavenging Activities with Vitamin E and Ubiquinol in Biological Systems Based on their Reaction Rates: A Research Account, BioFactors 32, 49-58 (2008)、査読有
- ⑧ K. Ohara, Y. Hashimoto, C. Hamada, and S. Nagaoka, Time-Resolved EPR Investigation on the Photoreactions of Vitamin K with Antioxidant Vitamins in Micelle Systems, J. Photochem. Photobiol. A 200, 239-245 (2008)、査読有
- ⑨ S. Nagaoka, M. Takemoto, G. Prümper, H. Fukuzawa, Y. Tamenori, I. H. Suzuki, and K. Ueda, Site-Specific Fragmentation Caused by Core-Level Photoionization in F₃SiCH₂CH₂-Si(CH₃)₃ Vapor: Comparison between Si 1s and 2p Photoionizations by Means of Photoelectron-Photoion-Photoion Triple-Coincidence Spectroscopy, J. Chem. Phys. 129, 204309 (7 pages) (2008)、査読有
- ⑩ S. Mitani, A. Ouchi, E. Watanabe, Y. Kanesaki, S. Nagaoka, and K. Mukai, Stopped-Flow Kinetic Study of the Aroxyl Radical-Scavenging Action of Catechins and Vitamin C in Ethanol and Micellar Solutions, J. Agric. Food Chem. 56, 4406-4417 (2008)、査読有
- ⑪ K. Ohara, T. Origuchi, K. Kawanishi, and S. Nagaoka, Behavior of Singlet Oxygen in Vitamin E Emulsion, Bull. Chem. Soc. Jpn. 81, 345-347 (2008)、査読有
- ⑫ S. Itoh, S. Nagaoka, and K. Mukai, Kinetic Study of the Tocopherol Regeneration Reaction by Biological Hydroquinones in Micellar Solution, J. Phys. Chem. A 112, 448-456 (2008)、査読有
- ⑬ G. Prümper, X. J. Liu, H. Fukuzawa, K. Ueda, J. Harries, Y. Tamenori, and S. Nagaoka, High-Resolution Electron-Momentum Resolved Ion Coincidence Spectroscopy, J. Phys.: Conf. Ser. 88, 012008 (8 pages) (2007)、査読有
- ⑭ S. Nagaoka, A. Fujii, M. Hino, M. Takemoto, M. Yasuda, M. Mishima, K. Ohara, A. Masumoto, H. Uno, and U. Nagashima, UV Protection and Singlet Oxygen Quenching Activity of Aloesaponarin I, J. Phys. Chem. B 111, 13116-13123 (2007)、査読有
- ⑮ K. Mukai, T. Isozaki, and S. Nagaoka, Kinetics of Vitamin E Regeneration by Water-Soluble Antioxidants in Micellar Dispersions, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80, 1331-1334 (2007)、査読有
- ⑯ S. Nagaoka, A Short History of Three Chemical Shifts, J. Chem. Educ. 84, 801-802 (2007)、査読有
- [学会発表] (計35件)
- ① 折口孝、小原敬士、長岡伸一、ビタミンEエマルジョンにおける一重項酸素発光寿命の油滴サイズ依存性、日本化学会第89春季年会、2009年3月27-30日、船橋、4D2-08
- ② 田原雅士、垣内拓大、山崎貴彦、橋本章吾、田中正俊、間瀬一彦、長岡伸一、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いたSi₃N₄/Si(111)-8×8界面表面のサイト選択的オージェ電子スペクトル測定による局所価電子状態の研究、日本化学会第89春季年会、2009年3月27-30日、船橋、1E4-54
- ③ 岡田和正、寺島妙美、池本真理子、為則雄祐、鈴木功、田林清彦、長岡伸一、イオン同時計測法によるパーフルオロシクロブタンの炭素K端での解離、日本化学会第89春季年会、2009年3月27-30日、船橋、1E6-47
- ④ 池田昭広、小原敬士、長岡伸一、AOT逆

- ミセル中のビタミンE光分解系でのビタミンCの抗酸化挙動、日本化学会第89春季年会、2009年3月27-30日、船橋、1PA074
- ⑤ 間瀬一彦、間宮、森本、小林英一、瀬戸山、奥平幸司、張、大岩、笠井、小笹、片岡、解良聡、小野、永松、塩野入、深川、末吉、藤井、浦、角田、中川、細海、満尾、青木、足立、加藤、鈴木、西、根橋、田中正俊、大野、藤田斉彦、橋本章吾、山崎貴彦、奥沢、小山田、岡田、飯島、長岡伸一、垣内拓大、田原雅士、コインシデンス分光による内殻励起、オージェ緩和、イオン脱離の研究、第26回PFシンポジウム、2009年3月24-25日、つくば、2006S2-002
- ⑥ 大内綾、長岡伸一、向井和男、ユビキノールによるビタミンEラジカル再生反応におけるトンネル効果、第20回ビタミンE研究会、2009年1月24-25日、奈良、0-1
- ⑦ 大内綾、長岡伸一、阿部皓一、向井和男、ビタミンEのラジカル消去反応に及ぼすアルカリ及びアルカリ土類金属塩の効果、第20回ビタミンE研究会、2009年1月24-25日、奈良、0-12
- ⑧ 垣内拓大、田原雅士、山崎貴彦、橋本章吾、田中正俊、間瀬一彦、長岡伸一、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いた $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)-8\times 8$ 界面表面のサイト選択的オージェ電子スペクトル測定による局所価電子状態の研究、第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2009年1月9-12日、東京、11P136
- ⑨ 寺島妙美、岡田和正、池本真理子、為則雄祐、清水亜由美、新田晃子、長岡伸一、鈴木功、田林清彦、イオン同時計測法によるフッ素内殻励起パーフルオロシクロブタンの解離過程の研究、2008年日本化学会西日本大会、2008年11月15-16日、長崎、2F-05
- ⑩ 橋本章吾、藤田斉彦、垣内拓大、間瀬一彦、大下浄治、田中正俊、長岡伸一、コインシデンス分光法による凝縮 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CD}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択的オージェ過程およびイオン脱離の研究、第49回真空に関する連合講演会、2008年10月28-31日、松江
- ⑪ 寺前裕之、藤田若菜、長岡伸一、長嶋雲兵、分子内プロトン移動反応に関する理論的研究(2)、日本コンピュータ化学会2008年秋季年会、2008年9月27-28日、高知、2P03
- ⑫ 新田晃子、清水亜由美、長岡伸一、為則雄祐、福澤宏宣、上田潔、鈴木功、有機ケイ素分子の内殻光電子、オージェ電子スペクトルにおける原子サイト依存性、第2回分子科学討論会、2008年9月24-27日、福岡、2P047
- ⑬ 岡田和正、寺島妙美、池本真理子、為則雄祐、清水亜由美、新田晃子、鈴木功、田林清彦、長岡伸一、解離イオン対の相関スペクトルでみるF 1s励起パーフルオロシクロブタンの解離、第2回分子科学討論会、2008年9月24-27日、福岡、4P045
- ⑭ 垣内拓大、藤田斉彦、橋本章吾、間瀬一彦、大下浄治、長岡伸一、田中正俊、改良型電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の開発とサイト選択的イオン脱離研究への応用日本物理学会秋季大会、2009年9月20-23日、盛岡、22pPSA-21
- ⑮ K. Okada, A. Suemitsu, Y. Iwasaki, I. H. Suzuki, S. Nagaoka, T. Gejo, Y. Tamenori, K. Tabayashi, and K. Ohno, Anisotropic Fragmentation following the K-shell Excitation of Perfluorocyclobutane, X08 (21st International Conference of X-Ray and Inner-Shell Processes), 2008年6月22-27日、Paris, Poster II-29
- ⑯ 長岡伸一、藤井亜紀子、日野めぐみ、竹本真唯、保田三沙貴、三島麻里子、小原敬士、榎本茜、宇野英満、長嶋雲兵、アロエサポナリンIの紫外線防御と一重項酸素消去の機能、第61回日本酸化ストレス学会学術集会、2008年6月19-20日、京都、P085
- ⑰ 大内綾、橋本悠、長岡伸一、阿部皓一、向井和男、ビタミンEの抗酸化活性に及ぼす生体金属イオンの効果、第61回日本酸化ストレス学会学術集会、2008年6月19-20日、京都、一般講演29
- ⑱ 末光篤、岡田和正、為則雄祐、鈴木功、長岡伸一、田林清彦、パーフルオロシクロブタンのF 1s励起と解離、第24回化学反応討論会、2008年6月2-4日、札幌
- ⑲ 寺前裕之、橋詰大志郎、長岡伸一、長嶋雲兵、分子内プロトン移動反応に関する理論的研究、日本コンピュータ化学会2008春季年会、2008年5月22-23日、東京、1P17
- ⑳ 折口孝、菊地香織里、小原敬士、長岡伸一、ビタミンEを含むミセル系における一重項酸素発光寿命、日本化学会第88春季年会、2008年3月26-30日、東京、3L4-12
- 21 吉本摩耶、小原敬士、長岡伸一、ビタミンEの不均一系での抗酸化反応の速度論的研究、日本化学会第88春季年会、2008年3月26-30日、東京、4PC-063

- 22 間瀬一彦、間宮、森本、垣内拓大、小林英一、瀬戸山、奥平幸司、張、大岩、笠井、小笹、片岡、解良聡、小野、永松、塩野入、深川、末吉、藤井、浦、角田、中川、細海、満尾、田中正俊、大野、藤田齊彦、橋本章吾、奥沢、小山田、岡田、飯島、長岡伸一、コインシデンス分光による内殻励起、オージェ緩和、イオン脱離の研究、第25回P F シンポジウム、2008年3月18-19日、つくば、2006S2-002
- 23 岡田和正、末光篤、岩崎義己、田林清彦、鈴木功、長岡伸一、下條竜夫、為則雄祐、大野啓一、第21回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、2008年1月12-14日、草津、14P056
- 24 末光篤、岡田和正、長岡伸一、清水亜由美、新田晃子、鈴木功、田林清彦、為則雄祐、パーフルオロシクロブタンのフッ素内殻励起・解離、2007年日本化学会西日本大会、2007年11月10-11日、岡山、2C1-18
- 25 K. Mukai, A. Tokunaga, S. Itoh, Y. Kanesaki, K. Ohara, S. Nagaoka, and K. Abe, Comparison between the Free-Radical-Scavenging Activities with Vitamin E and Ubiquinol in Biological Systems Based on the Reaction Rates, 5th Conference of the International Coenzyme Q10 Association, 2007年11月9-12日、神戸
- 26 K. Ohara, A. Shimizu, Y. Wada, and S. Nagaoka, Photoinitiated Radical Reaction in the Vitamin E Emulsion, 電子スピンスイエンズ国際会議、第46回電子スピンスイエンズ学会年会合同討論会 (ISESS-SEST2007)、2007年11月6-9日、静岡、P16
- 27 長岡伸一、招待講演:有機ケイ素分子の内殻励起によって誘起されるサイト選択的解離、軟X線実験技術研究会 原子・分子の内殻励起研究会 合同研究会-BL27SU の現状と今後の展開、2007年10月27-28日、佐用
- 28 新田晃子、長岡伸一、小原敬士、向井和男、カテキン類によるビタミンE再生作用の速度論的研究、第1回分子科学討論会、2007年9月17-20日、仙台、1P136
- 29 清水亜由美、和田有紀、小原敬士、長岡伸一、不均一系におけるビタミンEの光化学反応の研究、第1回分子科学討論会、2007年9月17-20日、仙台、3P100
- 30 岡田和正、末光篤、長岡伸一、清水亜由美、新田晃子、鈴木功、田林清彦、為則雄祐、パーフルオロシクロブタンのフッ素K殻領域における吸収と解離過程第1回分子科学討論会、2007年9月17-20日、仙台、1P139
- 31 福澤宏宣、G. Prümper、X.-J. Liu、T. Lischke、上田潔、J. Harries、為則雄祐、大下 浄治、長岡伸一、有機ケイ素分子のサイト選択的解離へのサイト間結合距離依存性、第1回分子科学討論会、2007年9月17-20日、仙台、3P128
- 32 福澤宏宣、G. Prümper、劉小井、T. Lischke、上田潔、J. Harries、為則雄祐、大下浄治、長岡伸一、電子-イオン-イオン3重同時計測法で探る内殻イオン化分子のサイト選択的解離、原子衝突研究協会第32回研究会、2007年8月22-24日、東京、P09
- 33 H. Fukuzawa, G. Prümper, X.-J. Liu, T. Lischke, K. Ueda, J. R. Harries, Y. Tamenori, J. Ohshita, and S. Nagaoka, Site-specific fragmentation following Si:2p photoionization of organosilicon molecules studied by photoelectron-ion-ion triple coincidence spectroscopy, International Symposium on (e, 2e), Double Photoionization and Related Topics, 2007年8月1-4日、Königstein
- 34 吉本摩耶、小原敬士、長岡伸一、 α -Tocopherol 懸濁系での抗酸化反応の速度、第29回日本フリーラジカル学会/日本過酸化脂質・フリーラジカル学会第31回大会合同学会、2007年6月9-10日、名古屋、P26
- 35 折口孝、小原敬士、長岡伸一、Vitamin E Emulsion 系での一重項酸素寿命、第29回日本フリーラジカル学会/日本過酸化脂質・フリーラジカル学会第31回大会合同学会、2007年6月9-10日、名古屋、P27
- [図書] (計1件)
- ① 長岡伸一、原子・分子のX線分光 in X線・放射光の分光(日本分光学会編)、印刷中
- [その他]
ホームページ
<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~struct1/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
長岡 伸一 (NAGAOKA SHIN-ICHI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：30164403
- (2) 研究分担者
小原 敬士 (OHARA KEISHI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：10284390