

分子振動の不安定性と光化学反応

— ロドプシンの光異性化反応への応用 —

京大基研 垣谷俊昭
京大理 垣谷宏子

(11月2日受理)

§ 1. はじめに

分子振動を用いて反応性を調べる研究は、最近 Bader¹⁾ や Salem²⁾ 等によってなされている。その理論の骨子は次の通りである。図1のように始原状態から遷移状態を経て終状態に至る幾種類かの断熱ポテンシャルの山があるとすると、遷移状態の山の高さは始原状態におけるポテンシャルの曲率 (force constant) が小さいもの程低いと仮定する。従って、最も小さな force constant を与える変位の方向に反応は最も進みやすいと予想する。そして摂動論による簡単な計算から、基底状態が全対称であれば、最底励起状態の対称性と同じ対称性をもった変位の方向に反応が進みやすいと結論されている。その意味でこの理論は始原状態の分子又は分子系の挙動を遷移状態に迄外そうしたものである。

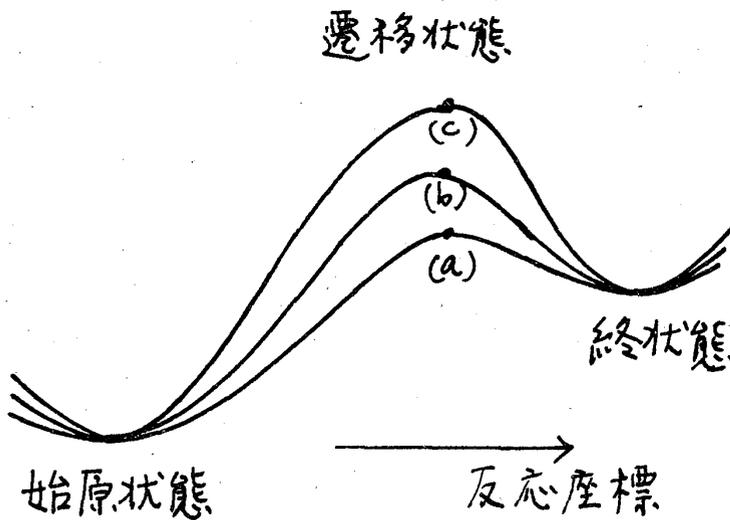


図 1. 化学反応の断熱ポテンシャル

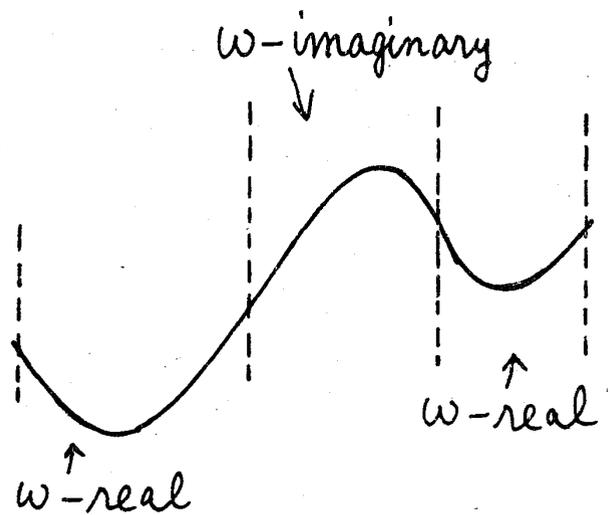


図 2. 化学反応の径路における分子振動の安定性と不安定性

ところで図2に示されるように、始原状態及び終状態近傍では、断熱ポテンシャルの曲率が正であり、従って反応座標の方向の分子振動の周波数 ω は real である。ところが遷移状態近傍では ω が imaginary になる。逆に言えば、ある方向の分子振動で ω が imaginary になれば、遷移状態に近く、その方向への反応が容易であることを意味している。こういった意味で振動の不安定性を調べることによって、反応の方向と反応速度の大きさを予測することがある程度可能なはずである。

以下で分子振動が不安定 (ω が imaginary) になるための電子状態レベルでの条件を調べ、そのことと反応性との関連を考えてゆくことにする。

§ 2. 直線状3原子分子における振動の不安定性

図3に示すように、直線状3原子分子の結合方向の振動を考える。簡単のため3原子の質量はすべて等しく m とする。2つのボンドののびの大きさを r_1, r_2 とし、それぞれに対する力定数を k_1, k_2 とする。2つのボンドののびの間の相互作用の係数を k_{12} とすると、全体のポテンシャルエネルギーは

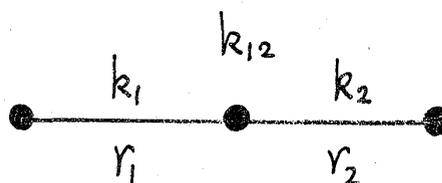


図3. 一次元3原子分子

$$V = \frac{1}{2} k_1 r_1^2 + \frac{1}{2} k_2 r_2^2 + k_{12} r_1 r_2 + \text{const.} \quad (1)$$

と書ける。

(i) $k_1 = k_2 = k$ のとき

基準振動数と基準座標は次のように求まる。

基準振動数	基準座標
$\omega_S = \sqrt{\frac{(k+k_{12})}{m}}$	$Q_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2)$
$\omega_A = \sqrt{\frac{3(k-k_{12})}{m}}$	$Q_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$

上の表から、 $k_{12} > k$ のとき ω_A が imaginary になり、antisymmetric な変位の方向の分子振動が不安定になる。従って、2 原子分子と 1 原子分子に解離する反応がおこる。又、 $k_{12} < -k$ のとき、 ω_S が imaginary になり、symmetric な変位の方向の分子振動が不安定になる。従って、3 原子がばらばらに解離する反応がおこる。

(ii) $k_1 \neq k_2$ のとき

基準振動数と基準座標は次のように書ける。

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{m} \{ k_1 + k_2 - k_{12} \pm \sqrt{(k_1 + k_2 - k_{12})^2 - 3(k_1 k_2 - k_{12}^2)} \}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} Q_+ &= C_{+S} Q_S + C_{+A} Q_A \\ Q_- &= C_{-S} Q_S + C_{-A} Q_A \end{aligned} \quad (3)$$

ここで C は係数である。これから $|k_{12}| > \sqrt{k_1 k_2}$ のとき ω_- は imaginary になることがわかる。従って Q_- の方向の分子振動が不安定になり、その方向への反応が進む。係数 C は k_{12} , k_1 , k_2 の函数であり、反応の方向は力定数の大きさと符号により決められる。

以上の結果から、ボンド・ボンド相互作用の大きさがある critical な値を越えると分子振動に不安定性が生じることがわかる。多原子分子に於ては、上における程議論が簡単にはならないが、定性的な結果は同じである。すなわち、ボンド・ボンド相互作用、ボンド・ボンドアングル相互作用、ボンド・ねじれ相互作用、ねじれ・ねじれ相互作用等の大きさがある critical な値を越えると分子振動が不安定になる。

§ 3. 反応における delocalizable electron, proton の役割

実際問題に於て、振動周波数が imaginary になるためにはボンド・ボンド間、ボンド・ねじれ間等に long-range の強い相互作用がなければならない。そのためには、delocalized electron や delocalized proton の存在が重要になる。図 4 に electron transfer 反応と proton transfer 反応の模式図が書かれているが、それぞれ遷移状態近傍で electron 及び proton が delocalize している。そしてこの delocalize した electron 又は proton の作用で、断熱ポテンシャルの曲率が負に

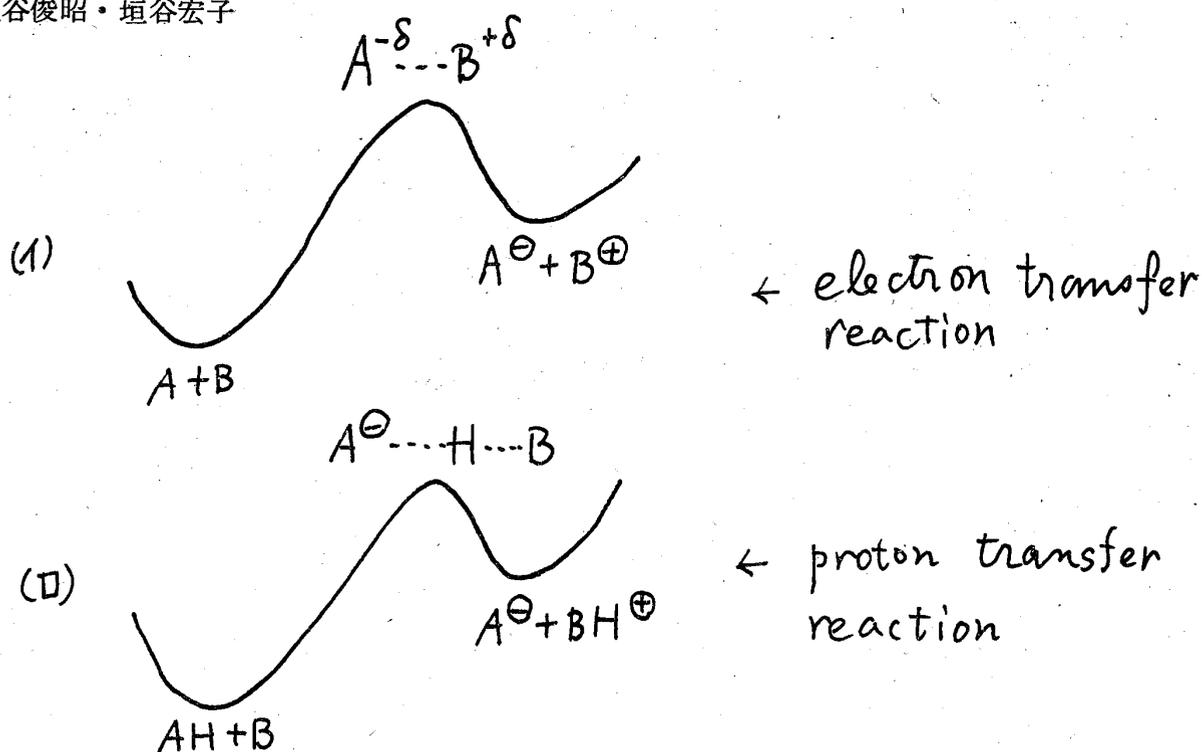


図4. electron transfer reaction と proton transfer reaction の遷移状態の構造

なり，分子振動が不安定になっている。後に述べるように共役分子では π -electron が delocalized electron の役割をしており，異性化反応に本質的に重要な役割を果している。

§ 4. 振動の不安定性と光化学反応

振動の不安定性を反応の議論と結びつける上で最も適した例は光化学反応である。図5に基底状態及び励起状態における断熱ポテンシャルの模式図が書かれている。基底状態から光を吸収して励起状態に上り，そのとき図のように振動が不安定になっていけば，反応がただちに進行する。基底状態の基準振動数と基準座

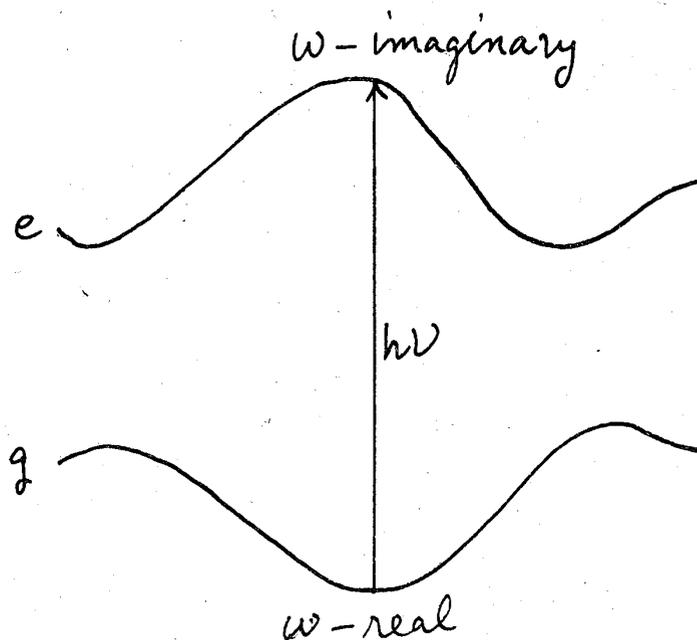


図5. 光化学反応における振動の不安定性。
g と e はそれぞれ基底状態，励起状態の断熱ポテンシャルを現わす。

標をそれぞれ ω_j , Q_j とすると、基底状態のポテンシャルエネルギーは

$$V_G = \sum_j \frac{1}{2} \omega_j^2 Q_j^2 \quad (4)$$

と書ける。励起状態になると、電子の波動関数が変わり、それが各種力定数や相互作用定数を変える。このことから振動モード間に相互作用がおこる。励起状態のポテンシャルエネルギーは

$$V_E = \sum_j \frac{1}{2} \omega_j^2 Q_j^2 + \sum_{j > j'} \Omega_{jj'} Q_j Q_{j'} + \text{const.} \quad (5)$$

になる。ここで $\Omega_{jj'}$ はモード・モード相互作用の係数である。(5)式を対角化して励起状態の振動周波数を求めると、ある種の $\Omega_{jj'}$ が大きい場合には、特定のモードの振動周波数が imaginary になる。従って、その場合、そのモードの基準座標の方向に励起状態の反応がおこることになる。どのような種類の $\Omega_{jj'}$ が大きくなり、又そのためどのような振動モードが不安定になるかは、ボンド・ボンド相互作用、ボンド・ねじれ相互作用等の性質の詳しい解析からある程度整理して理解することができる。³⁾ 以下で、ロドプシンの光異性化反応を例にして調べて行くことにする。

§ 5. ロドプシンにおける光化学反応

ロドプシンは視物質としての最小単位の生体高分子で、11-シス・レチナールとオプシンの結合したものである。11-シス・レチナールの分子構造を図6に示す。ロドプシンが可視光を吸収すると11-シス・レチナールはボンド $C_{11}-C_{12}$ のまわりに回転し(異性化し)オール・トランス・レチナールになり、オプシンと解離する。この光異性化反応が視覚の引き金になっている。ところでこの光異性化反応の量子効率(異性化した分子数/光を吸収した分子数)は異常に高く、0.5~0.7の値をもつ。レチナール自身の光異性化反応の量子効率ははるかに低い値をもつと考えられているので、レチナールとオプシンの結合に特殊な仕掛が仕組まれていると想像される。(分子軌道法を使った理論的計算によると、励起状態で11-シスからオール・トランスへ異性化するためには約1 eVのポテンシャルの山を越えなければならない。⁴⁾)

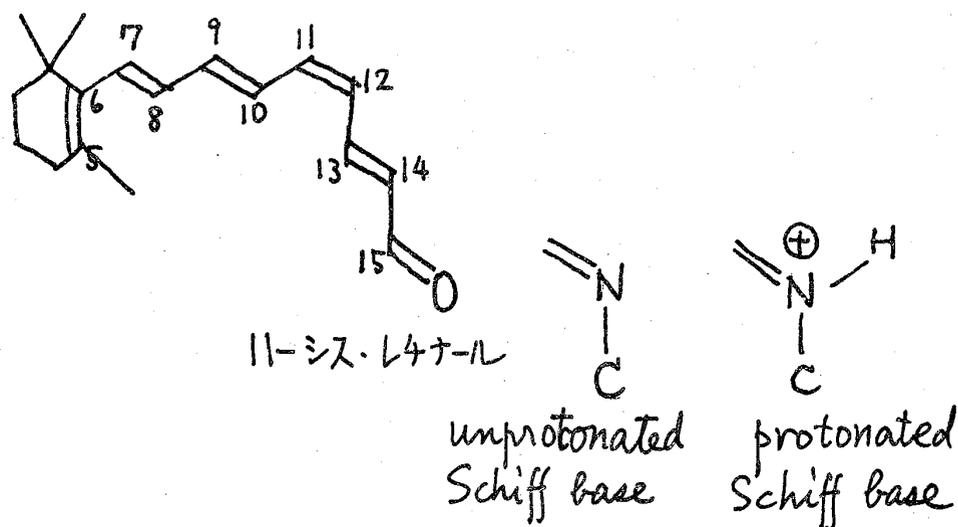


図6. 11-シス・レチナール, unprotonated Schiff base, protonated Schiff base の分子構造

オプシンとレチナールの結合は、まずオプシン側のアミノ基とレチナールのアルデヒド基の間で Schiff 塩基結合をしていることが知られている。又、レチナールのピラノース環はオプシンと疎水結合をしていることが想像されている。更に、オール・トランス・レチナールはオプシンと結合できないので、結合 site は立体特異性の強いことがわかる。ところで、11-シス・レチナールがオプシンと結合する場合にはかなりねじられなければならないと想像させる実験事実がいくつかある。まず、11-シス・レチナールとオプシンの結合速度定数は約 $40 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であり、これは酵素と基質の結合速度定数が $10^5 \sim 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ となることと比較して、非常に小さな値である。⁵⁾ すなわち、結合が容易でなく、無理してねじこむ必要があることを意味しているのであろう。又、竹崎、鬼頭の円偏光二色性の実験で、ロドプシンではシス・ピークが強く見られるのに対し、オプシンと解離したレチナールでは、シス・ピークがほとんどなくなることがわかったが、これもオプシンと結合したレチナールが強くなじられていることを想像させる。⁵⁾

我々は次に 11-シス・レチナールがねじれた状態にある時の分子振動を考え、励起状態である種のモードが不安定になるかどうかを調べてみる。それが実現されれば、非常に量子効率の高い光異性反応が可能になる。

全エネルギー E^T は HMO の理論により、次のように書ける。

$$E^T = \sum_a q_a \alpha_a + 2 \sum_{(a,b)} p_{ab} \beta_{ab} + \sum_{(a,b)} V^{\text{core}}(R_{ab}) + \frac{1}{2} \sum_{(abc)} \lambda \varphi_{abc}^2 + V^H \quad (6)$$

ここで右辺の初めの二項は π -電子によるもので α_a , β_{ab} , q_a , p_{ab} はそれぞれクーロン積分, 共鳴積分, π -電子密度, ボンド・オーダーである。第三項は σ -電子を含んだ分子の骨格によるもので, ボンドレングス R_{ab} のみに依存するとした。第四項はボンド・アングルのゆがみ φ_{abc} による弾性エネルギー, 第五項はオプシンから与えられる立体障害のポテンシャルエネルギーである。(もう少し厳密に言うと, 11-シス・レチナルでは C_{13} に結合したメチル基と C_{10} に結合した水素とが立体障害の位置にある。その為, オプシンと結合しなくても立体障害により $C_{11} - C_{12}$ のまわりに少し回転している。従ってこの内部的な立体障害の効果も(6)式に含まれていると考えなければならない。)ここで次の仮定をおく。

$$\beta_{ab} = \beta(R_{ab}) |\cos \theta_{ab}| \quad (7)$$

$$V^H = \sum_{(ab)} V^H(\theta_{ab}) \quad (8)$$

ただし θ_{ab} は11-シス型の平面構造から測られるとする。(7)式は共鳴積分をボンドの長さに依存する部分と回転角による部分に分けたのであるが, この仮定は $2p_\pi$ 軌道の性質から鑑みて妥当である。(8)式ではsteric hindranceの効果は各ボンドのねじれ θ_{ab} に独立して与えられており, 実際はこのように簡単化されないかもしれない。しかし, オプシンの構造すら明らかにされていない現在では, できるだけ簡単なモデルを採用せざるを得ない。 θ_{ab} , R_{ab} の平衡点は

$$\left. \frac{\partial E^T}{\partial \theta_a} \right|_0 = 2 p_{ab}^0 \beta(R_{ab}^0) \cdot \left. \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \right|_0 + \left. \frac{\partial V^H(\theta_{ab})}{\partial \theta_{ab}} \right|_0 = 0, \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial E^T}{\partial R_{ab}} \right|_0 = 2 p_{ab}^0 \left. \frac{\partial \beta(R_{ab})}{\partial R_{ab}} \right|_0 \cdot |\cos \theta_{ab}^0| + \left. \frac{\partial V^{\text{core}}(R_{ab})}{\partial R_{ab}} \right|_0 = 0 \quad (10)$$

の連立方程式を解いて求まる。力定数は

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E^T}{\partial \theta_{ab}^2} \right|_0 &= 2 \pi_{ab,ab} \beta^2(R_{ab}^0) \left\{ \left. \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \right|_0 \right\}^2 + \\ &+ 2 p_{ab}^0 \beta(R_{ab}^0) \cdot \left. \frac{\partial^2 |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}^2} \right|_0 + \left. \frac{\partial^2 V^H(\theta_{ab})}{\partial \theta_{ab}^2} \right|_0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E^T}{\partial \theta_{ab} \partial \theta_{cd}} \right|_0 = 2 \pi_{ab,cd} \beta(R_{ab}^0) \beta(R_{cd}^0) \cdot \left. \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \right|_0 \cdot \left. \frac{\partial |\cos \theta_{cd}|}{\partial \theta_{cd}} \right|_0, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E^T}{\partial \theta_{ab} \partial R_{ab}} \right|_0 &= -2 \pi_{ab,ab} \left. \frac{\partial \beta(R_{ab})}{\partial R_{ab}} \right|_0 \cdot \beta(R_{ab}^0) \left. \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \right|_0 \cdot |\cos \theta_{ab}^0| \\ &- 2 p_{ab}^0 \left. \frac{\partial \beta(R_{ab})}{\partial R_{ab}} \right|_0 \cdot \left. \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \right|_0, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E^T}{\partial \theta_{ab} \partial R_{cd}} \right|_0 = -2 \pi_{ab,cd} \beta(R_{ab}^0) \left. \frac{\partial \beta(R_{cd})}{\partial R_{cd}} \right|_0 \cdot \left. \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \right|_0 \cdot |\cos \theta_{cd}^0|, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E^T}{\partial R_{ab}^2} \right|_0 &= 2 \pi_{ab,ab} \left\{ \left. \frac{\partial \beta(R_{ab})}{\partial R_{ab}} \right|_0 \right\}^2 \cos^2(\theta_{ab}^0) \\ &+ 2 p_{ab}^0 \left. \frac{\partial^2 \beta(R_{ab})}{\partial R_{ab}^2} \right|_0 \cdot |\cos \theta_{ab}^0| + \left. \frac{\partial^2 V^{core}(R_{ab})}{\partial R_{ab}^2} \right|_0, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E^T}{\partial R_{ab} \partial R_{cd}} \right|_0 = 2 \pi_{ab,cd} \left. \frac{\partial \beta(R_{ab})}{\partial R_{ab}} \right|_0 \left. \frac{\partial \beta(R_{cd})}{\partial R_{cd}} \right|_0 \cdot |\cos \theta_{ab}^0| \cdot |\cos \theta_{cd}^0| \quad (16)$$

ここで、suffix の 0 は平衡点を表わし、 $\pi_{ab,cd}$ は $\partial p_{ab} / \partial \beta_{cd} \big|_0$ で、

bond polarizability と呼ばれる。(11)～(16)式はそれぞれ、ねじれの力定数、ねじれ・ねじれ相互作用定数、ねじれ・ボンド相互作用定数、ボンドののびの力定数、ボンド・ボンド相互作用定数を表わす。

今簡単のため、 $0 \leq \theta_{ab} \leq \pi$ に対して $V^H(\theta_{ab})$ を次の形に仮定する。

$$V^H(\theta_{ab}) = -C_{ab}(\theta_{ab} - \pi) \quad (17)$$

ここで C_{ab} は正の定数である、 θ_{ab} は strain のかかる方向を正にとってある。

$\beta(R_{ab})$ 及び $V^{\text{core}}(R_{ab})$ は既に我々が精密に求めた次の式を用いる。³⁾

$$\beta(R_{ab}) = -3.05 - 2.59 \Delta R_{ab} - 5.41 (\Delta R_{ab})^2 - 8.48 (\Delta R_{ab})^3, \quad (\text{eV}) \quad (18)$$

$$V^{\text{core}}(R_{ab}) = 13.7 (\Delta R_{ab})^2 + 20.7 (\Delta R_{ab})^3 + 109 (\Delta R_{ab})^4, \quad (\text{eV}) \quad (19)$$

ここで $\Delta R_{ab} = 1.536 - R_{ab}(\text{\AA})$ である。この式を用い(9)、(10)式及びボンド・

オーダーに関する連立方程式を self consistently に解くと、 $C_{ab} < -2 p_{ab}^0$

$\beta(R_{ab}^0)$ のとき2種類の R_{ab}^0 が求まる。(それぞれ R_{ab}^{0I} , R_{ab}^{0II} とする。)そして各々の R_{ab}^0 に対して θ_{ab}^0 が次のように求まる。

$$\theta_{ab}^0(I) = \sin^{-1} \left\{ -\frac{C_{ab}}{2 p_{ab}^0 \beta(R_{ab}^{0I})} \right\}, \quad (20)$$

$$\theta_{ab}^0(II) = \sin^{-1} \left\{ -\frac{C_{ab}}{2 p_{ab}^0 \beta(R_{ab}^{0II})} \right\}. \quad (21)$$

R_{ab}^{0II} は $C_{ab} = 0$ のとき一重結合のボンド・レングスとなる解で $C_{ab} \neq 0$ のときも一重結合に近いボンド・レングスとなり、 $E^T - \theta_{ab}$ 曲線の maximum に相当するボンド・レングスを与える。 R_{ab}^{0I} は逆に $E^T - \theta_{ab}$ 曲線の minimum に相当するボンド・レングスを与える。図7に各 θ_{ab}^0 の位置を示す。我々に必要なのは $\theta_{ab}^0(I)$ である。(20)式より、 $0 \leq \theta_{ab}^0(I) \leq \frac{\pi}{2}$ であるので

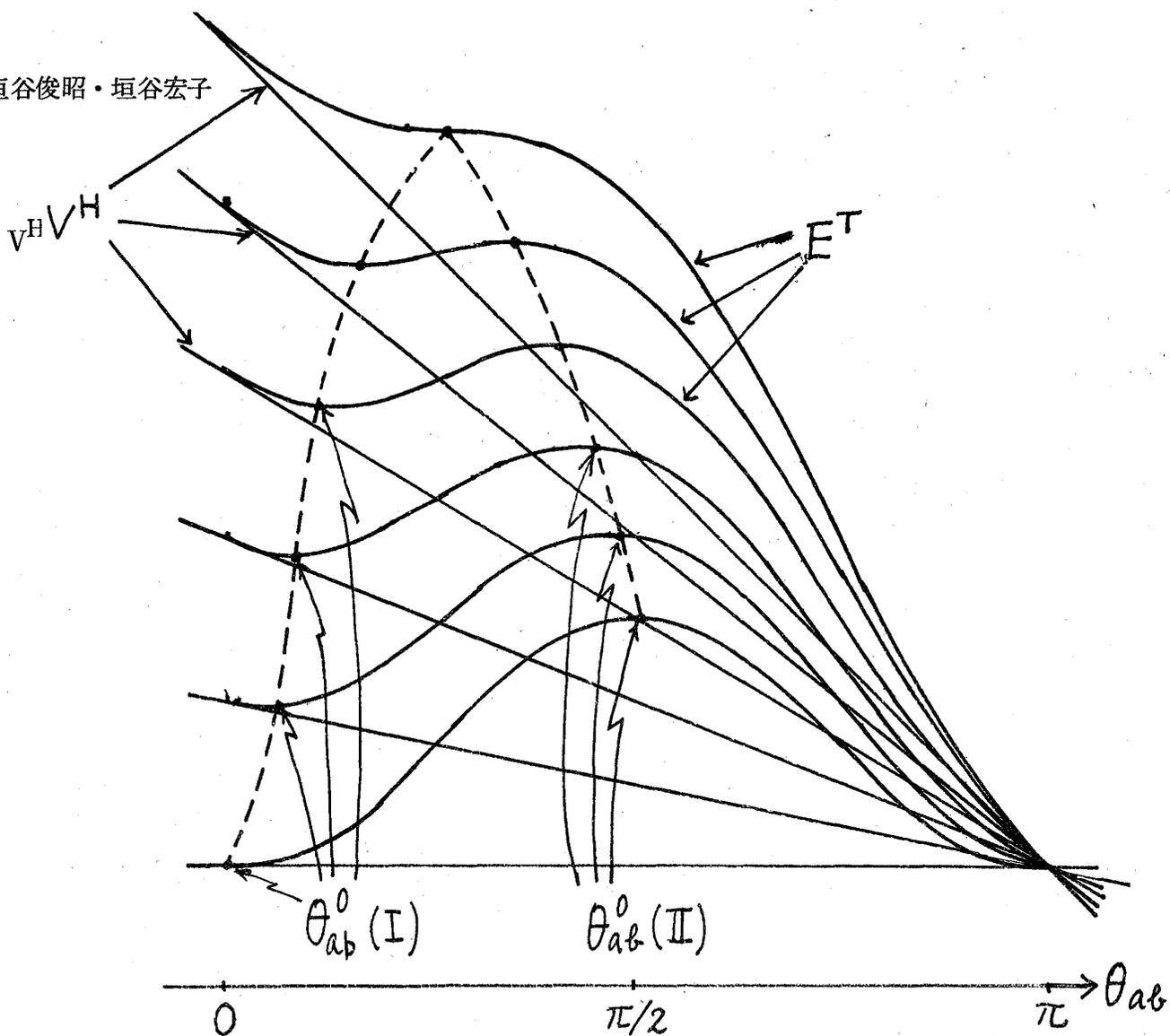


図7. 種々の C_{ab} の値における V^H と E^T . $\theta_{ab}^0(I)$ は断熱ポテンシャルの極小の位置, $\theta_{ab}^0(II)$ は断熱ポテンシャルの極小の位置を与える。

$$\left. \begin{aligned} |\cos \theta_{ab}^0(I)|_{0I} &= \cos \theta_{ab}^0(I), & \frac{\partial |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}} \Big|_{0I} &= -\sin \theta_{ab}^0(I), \\ \frac{\partial^2 |\cos \theta_{ab}|}{\partial \theta_{ab}^2} \Big|_{0I} &= -\cos \theta_{ab}^0(I) \end{aligned} \right\} (22)$$

が成り立つ。(17)式を(11)~(16)式に代入すると次の重要な性質が見つけれられる。

- (i) ねじれの力定数は平衡点におけるねじれの増加と共に減少する。(∵ $\pi_{ab, ab} < 0$)。90°ねじれたとき, ねじれの力定数は0になる。

(ii) ねじれ・ボンド相互作用は平衡点におけるねじれの増加と共に大きくなり、ほぼ 45° を越えるところから逆に小さくなる。

(iii) ボンドののびの力定数は平衡点におけるねじれの増加と共に減少する。

この三つの性質から、平衡点のねじれを増加してゆくと、ねじれ運動とボンド・ストレッチングのまぎりが急激に増加することがわかる。平衡点のねじれがある値より大きくなったとき、特定の振動モードが不安定になる可能性がある。各々のボンドでいろいろな平衡点のねじれを与えることができるので、それに応じて不安定になる振動モードがいくつか出てくることが考えられる。以下でオプシンと結合したレチナールの構造に対して、適当なねじれを与えたときの振動の不安定性を調べた結果を記す。

まず、unprotonated Schiff base に対して計算を行った。すなわち与えられた C_{ab} のもとで、HMO 理論で self consistently に平衡状態のボンドの長さとなじれを計算し、その値を使って、基底状態及び励起状態の力定数等を求め、振動問題を解いた。その結果、 $C_{11} - C_{12}$ のまわりにのみ回転して行った場合、その回転角がほぼ 40° を越えると、基底状態の振動モードに不安定なものは現われなかったが、励起状態で不安定な振動モードが一つ現われた。その振動モードの基準座標の約 90% は $C_{11} - C_{12}$ のまわりのねじれ運動である。 $C_{11} - C_{12}$ 以外のボンドのまわりにねじれを少しずつ増していっても、そのねじれ角が約 15° 以内では上の結果に変更はなかった。しかし多くのボンドで 20° 以上のひずみを与えると、基底状態でも不安定な振動モードが現われるし、励起状態で2つ以上のモードで不安定になった。次に $C_6 - C_7$ のまわりに回転してゆくと、 60° 以上で基底状態の一つのモードが不安定になり、($C_6 - C_7$ のまわりのねじれ運動が大部分である。) 励起状態ではすべてのモードで不安定性が現われなかった。

上の結果は、もしオプシンと結合したレチナールが $C_{11} - C_{12}$ のまわりにのみ強いねじれを生じていると、光吸収の後に $C_{11} - C_{12}$ のまわりの異性化反応を非常に容易に行うことを示している。従って、この光異性化反応の量子効率ほぼ 1 になる。励起状態で $C_{11} - C_{12}$ のまわりに約 40° まわした平衡状態では、すべての bond stretching の力定数、ねじれの力定数は正であるので、それらの間の相互作用が強くなることによって、 $C_{11} - C_{12}$ のまわりの回転を主とした振動モードが不安定となっていることがわかる。 $C_{11} - C_{12}$ のまわりに強いねじれを与えると励起状態でのみ不安定性が現われ、

他方 $C_6 - C_7$ のまわりに強いねじれを与えると基底状態に於てのみ不安定性が現われることの原因は次のように考えられる。 $C_{11} - C_{12}$ は double bond 的であり、基底状態に比し、励起状態のボンド・オーダーは小さくなり、励起状態でねじれが大きくなる。このことが励起状態のねじれの力定数を小さくし、励起状態の振動を不安定になりやすくしている。他方 $C_6 - C_7$ は single bond 的であり、励起状態に比し、基底状態は bond order が小さい。故に、前と同様の理由で、基底状態の振動をより不安定になりやすくしている。

protonated Schiff base について同様の計算を行ったが、定性的な結果は unprotonated Schiff base の場合と同じであった。両者の性質の定量的な比較は今後進めたいと思っている。

我々の上の計算における発想はリゾチームとオリゴサッカライドの反応における巧妙なしくみとつながっている。すなわち、リゾチームと結合したオリゴサッカライドの反応基はゆがめられ(約 10Kcal のエネルギー損失がある。), グリコシド結合の切断反応の遷移状態に近い形をとる。これはいわゆる“ひずみ効果”と言われ、結合エネルギーを犠牲にして、反応に必要なエネルギーを減少させようとするものである。反応部位での結合エネルギーの損失は、反応部位以外の多くの結合 site における結合エネルギーによって補償される。ロドプシンに於ては、 $C_{11} - C_{12}$ のまわりにねじるためのエネルギーを Schiff 塩基結合と疎水結合によるエネルギーで補償していると考えられる。そしてねじれた状態は光異性化反応を非常に容易にしている。今後、定量的な計算を進めて行くと同時に、 $C_{11} - C_{12}$ のまわりのねじれを直接に観測できる実験を見つけることが重要であろう。実験家からの示唆を強く希望する。

参 考 文 献

- 1) R.F.W.Bader, Mol. Phys. 3 (1960), 137; Can. J.Chem. 40 (1962), 1164.
- 2) L.Salem, Chem. Phys. Letters 3 (1969), 99.
- 3) T.Kakitani, Prog. Theor. Phys. to be published.
- 4) J.Langlet, B.Pullman, H.Berthod, J.Chem. Phys. 66 (1969), 1616.
- 5) 垣谷俊昭, 多田宏子, 生物物理, 12 (1972), 95.