

遠紫外分光法—新しい σ 化学の世界を切り開く

尾崎 幸洋*

Far-ultraviolet Spectroscopy — Opening Up New σ Chemistry

Yukihiro OZAKI*



*尾崎 幸洋 客員フェロー

This review is concerned with the recent progress of ATR-far-ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy. ATR-FUV spectroscopy was established about 15 years ago by our group and has been used extensively in various fields of chemistry. In this review I discuss ATR-FUV and quantum chemical calculation studies of electronic structures of cyclic alkanes such as cyclohexane, methyl- and dimethyl cyclohexane, and decalin. Methyl cyclohexane shows a stronger ATR spectrum than cyclohexane. ATR-FUV spectra of equatorial and axial conformations of methyl cyclohexane are significantly different from each other probably because its HOMO-2 orbit destabilizes by 0.16 eV in the axial conformation. ATR-FUV spectroscopy and ultraviolet-resonance Raman spectroscopy have been used to explore the electronic structure and structure of four kinds of saccharides. It was found that amide I, II, and III bands of *N*-acetyl-D-glucosamine and *N*-acetyl-D-galactosamine are strongly resonance enhanced with their amide π - π^* transitions.

この報告はATR-遠紫外 (far-ultraviolet) (ATR-FUV) 分光法の最近の進歩に関するものである。ATR-FUV 分光法は筆者らのグループによって確立され、今では多くの化学の分野で用いられている。今報告では筆者らが最近行った二つの研究について述べる。最初の研究は環状アルカンに関するものである。この研究ではシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンの電子構造、遷移、配座依存性などについて調べた。equatorialとaxial配座のmethyl cyclohexaneのスペクトルはかなり異なる。これはおそらくaxial配座でHOMO-2軌道が0.16 eV不安定化するためであろう。ATR-FUV分光法と紫外共鳴ラマン分光法を用いて4種類の糖の電子状態や構造の研究が行われた。*N*-acetyl-D-glucosamineと*N*-acetyl-D-galactosamineのアミドI, II, IIIバンドはアミド基の π - π^* 遷移と強く共鳴することが分かった。

1. はじめに

これまで非常に難しかった凝集相の遠紫外 (Far-ultraviolet, FUV) 領域 (120–200 nm, 6–10 eV) の吸収スペクトルの測定が、全反射吸収法 (Attenuated Total Reflection: ATR) を導入することにより、化学の広範囲な分野で行われるようになった¹⁻⁷⁾。FUV光は、その波長領域からもわかるように、ほかの光と比較して非常に大きい光子エネルギーをもつ光である (Fig. 1)¹⁾。このFUV光は、 π 電子や σ 電子を含む多様な電子の遷移や分子結合の開裂エネルギーに対応しており、ほぼすべての物質はFUV光を強く吸収する^{1,3)}。しかし、これまで凝集相におけるFUV領域の吸収スペクトルの測定はあまり行われなかった。その理由には、固体や液体がこの領域にきわめて強い吸収帯を示すこと、分光器を真空に

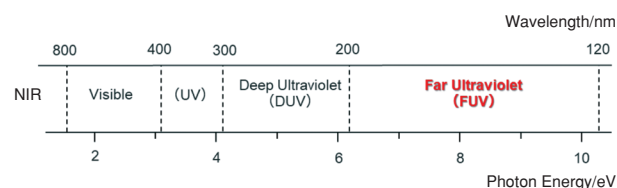


Fig. 1 The wavelength or photon energy region of visible, ultraviolet (UV), deep-ultraviolet (DUV), and far-ultraviolet (FUV) light.

引く必要があること、目立った実用的応用が見当たらないこと、などがあった¹⁻⁷⁾。

そこで筆者らは、上記の問題点を解決するためにATR法をFUV領域に導入した (ATR-FUVの装置についてはおもに文献1-3に詳しく解説)¹⁻³⁾。ATR法を用いると、プリズム表面から数十ナノメートルの深さに滲みだした光を観測することになるので、非常に薄いセルを用いた吸収スペクトルの測定と等価になる。このATR-FUV法を用いることで、大方の物質の固体、液体状態のFUV域における電子スペクトルを測定することができる。このようにして筆者らは全く新しい電子分光学的分

2023年2月19日 受理

* 豊田理化学研究所客員フェロー

関西学院大学名誉教授、大学フェロー、理学博士

専門分野: 分子分光学—基礎とその物理化学、分析化学への応用

野を切り開いた¹⁻¹⁹⁾。そしてATR-FUV法は、アルカン、環状アルカン、アルコール、アミドなどの凝縮相中での電子遷移や電子状態の研究^{10, 11, 18)}のみならず、水^{8, 9)}、水溶液^{8, 9)}、表面吸着水^{9c)}、イオン液体¹³⁾、電解液^{13, 17)}、液体界面^{9c)}の研究や金属ナノ粒子修飾に伴う酸化チタンの電子状態および光触媒活性の研究¹²⁾、ポリマー^{11b, 14a, 17)}、カーボンナノ材料¹⁴⁾、生体物質¹⁹⁾など広範囲な化学の分野に用いられつつある¹⁻¹⁹⁾。まさに新しい σ 化学の世界を切り開きつつあると言っても過言でない。ATR-FUV分光法の特徴・利点を以下にまとめる¹⁻⁷⁾。

- ①水やアルカンのような、200–380 nmの紫外領域にはまったく吸収を示さない多くの物質がFUV領域には強い吸収を示す。したがって、FUV領域は、電子遷移、電子状態について非常に多くのユニークな知見を与える。
- ②水素結合や分子間相互作用の変化は電子状態の変化に敏感に反映されるため、FUV分光法は水、水溶液、有機、無機、生体物質の水素結合や分子間相互作用の研究に適する。
- ③水は155 nm付近にきわめて強いピーク（このピークの吸光度は赤外域に観測されるOH伸縮振動によるピークの吸光度より大きい）を与える。しかもこのピークが水の温度、pH、水和などにきわめて敏感なため、水や水溶液の構造解析、分析、界面化学、溶液化学の研究に向いている。実際、FUV分光法は、水分子の電子状態やカチオン、アニオンの水分子の第一電子遷移($\bar{A} \leftarrow \bar{X}$)への影響の研究、さらには半導体洗浄液やミネラルウォーター、湧き水の分析など幅広く用いられている。
- ④ATR-FUV分光法は数十nmの領域の極表面分光法として有効である。

例えば多角入射ATR-FUV法による界面水の水素結合の研究、タンパク質の吸着の研究、ポリマーの極表面の研究、電気化学界面の研究などが行われている。

本稿では筆者が豊田理化学研究所客員フェローとして行ったATR-FUV分光法を用いた環状アルカンの電子状態の研究とATR-FUV分光法と紫外共鳴ラマン散乱分光法を用いた糖の電子状態、構造の研究について述べる。

2. ATR-FUV分光法を用いた液体環状アルカンの電子状態の研究

森澤と筆者らはATR-FUV分光法と量子化学計算法を用いて液相のn-アルカン、枝分かれアルカンの電子スペクトル、電子遷移、電子状態の研究を行ってきた¹⁰⁾。n-アルカンの電子スペクトルは150 nm付近に σ -Rydberg遷移によるバンドを示す。このバンドの強度は鎖状アルカンの長さが長くなるとともに強くなり、また長波長シ

フトする。これらの強度増大、長波長シフトの結果は、量子化学計算によって説明された¹⁰⁾。

森澤らはTD-DFTやSAC-CI法を用いて液相でn-アルカン、枝分かれのアルカンの電子構造や遷移を詳しく調べた¹⁵⁻¹⁹⁾。n-アルカンの150 nm付近のバンドはHOMO-2からRydberg 3p_yのものであると分かった¹⁰⁾。被占及び非占軌道のエネルギー差は炭素原子の数が増えるにつれだんだん小さくなっていった。それにより、150 nmのバンドの長波長シフトはHOMO-1の不安定化とRydberg 3p_yの安定化によるものであると分かった。

森澤と筆者らはこのアルカンの研究をシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン、アダマンタンの研究へと発展させた¹⁸⁾。 σ 電子の電子状態を解明することは、反応解析への足掛かりとなる。また環状アルカンの電子状態の解明は、薬理活性の研究へとつながる可能性がある。

2.1. ATR-FUV分光法と量子化学計算法を用いたシクロヘキサンのメチル化による σ 電子状態の変化についての研究

シクロヘキサンについては、 σ 結合の超共役や配座の安定性、Axial, Equatorialの位置や環のCH₂基のヘテロ原子、ヘテロ置換基への置換についての研究がこれまでに行われてきている²⁰⁻²²⁾。本研究ではシクロヘキサンの置換、電子構造、遷移、配座依存性やメチルシクロヘキサンの2つの異性体(EquatorialとAxial)及びジメチルシクロヘキサンの6つの異性体、*cis*-及び*trans*-デカリンをATR-FUV分光と量子化学計算から調べた。

Fig. 2(a)に液体シクロヘキサンのATR-FUVスペクトルを示す。それをKK変換して得た ϵ スペクトル、その二次微分スペクトルをFig. 2(b), (c)にそれぞれ示す¹⁸⁾。二次微分スペクトルから、154と162 nmに吸収が確認される。Fig. 3(a), (b)はシクロヘキサンの最安定構造である椅子形配座に対するTD-DFT計算によるシミュレーションスペクトルとシクロヘキサンのHOMOおよびHOMO-2の等密度電子分布である。このスペクトルから電子遷移の帰属を行った。振動子強度の大きな順に帰属を行うと、短波長側の吸収ピークがHOMO-2軌道からRydberg 3p_y軌道への電子遷移、長波長側のシヨルダーがHOMO軌道からRydberg 3p_x軌道またはRydberg 3p_y軌道への電子遷移に起因する吸収であることが分かった¹⁸⁾。また、長波長側の遷移をT1、短波長側の遷移をT2と命名した。ATRスペクトルについてT1と帰属した162 nmの吸収は、シミュレーションスペクトルで151.4 nmに計算される遷移に比べて非常に小さな強度である。

2.2. 液体のメチルシクロヘキサンのAxial及びequatorial配座とATRスペクトル

メチルシクロヘキサンの構造のエネルギー計算から、Equatorial配座はAxial配座よりも1.6 kcal/mol安定であ

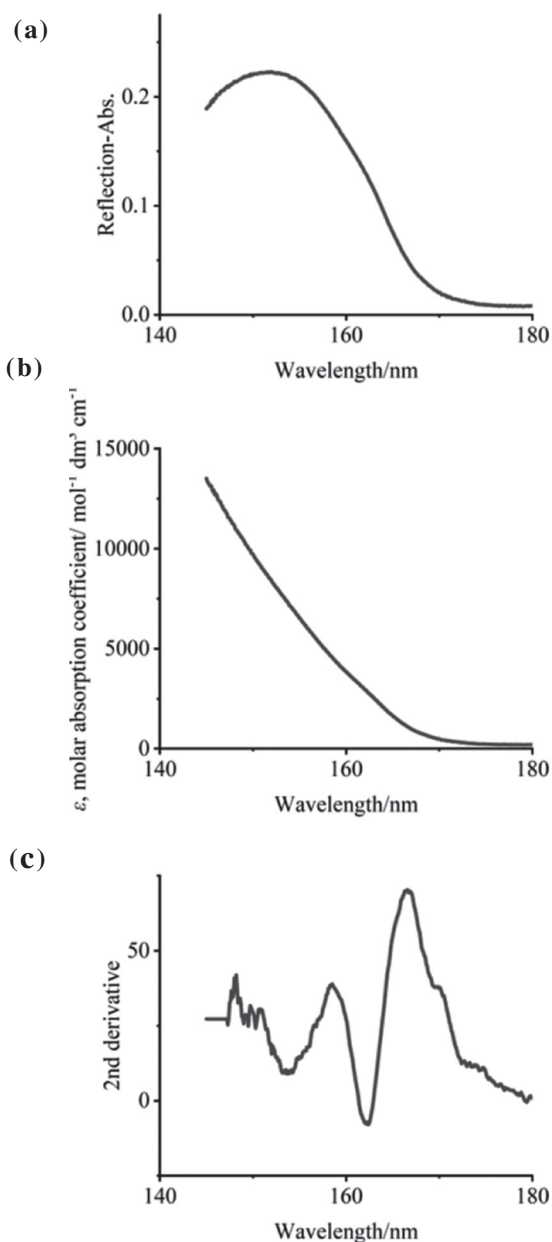


Fig. 2 (a) An ATR spectrum, (b) an ϵ spectrum, and a second derivative spectrum of the ϵ spectrum of cyclohexane.

ることが報告されている²³⁾. それに従い本研究では帰属はEquatorialのみから行った. TD-DFT法の振動計算により算出した各配座における熱補正加味の自由エネルギー (ΔG) の値をeq.1に代入して298.15 Kでの存在率を求めると,

$$\exp\left(-\frac{\Delta G(\text{Axial}) - \Delta G(\text{Equatorial})}{RT}\right) \quad (\text{eq.1})$$

Axial配座は全体の1/1000であった. このAxial配座の不安定性の原因として, これまでは, メチル基がAxial位に置換するとC3, C5位のAxial水素と反発するため, メチル基自体が不安定となるからという立体構造の視点からの説明がなされていた. 本研究ではATR-FUVスペクトルと量子化学計算を用いて, Axial配座の不安定化の原因について調べた. Fig. 4(a), (b), (c)は, 液体のメチルシクロヘキサンのATRスペクトル, ϵ スペクトル, その二次微分スペクトルをシクロヘキサンのそれらと比較したものである¹⁸⁾. 両者のスペクトルは, いずれも互いによく似ていた. メチルシクロヘキサンのスペクトルをシクロヘキサンのスペクトルと比べると, 短波長側の吸収ピークは僅かに長波長シフトしたが, 長波長側のショルダーは殆ど変化しなかった (Fig. 4(c)). Fig. 5(a), (b)はそれぞれメチルシクロヘキサンのAxial配座とEquatorial配座のシミュレーションスペクトルである¹⁸⁾. シミュレーションスペクトルから帰属すると, シクロヘキサン同様, 短波長側の吸収はT2, 長波長側の吸収はT1の遷移に起因するものとわかった¹⁸⁾. また, Axial配座のシミュレーションスペクトル (Fig. 5(a))は, Equatorial配座 (Fig. 5(b))及びシクロヘキサンのもの (Fig. 3(a))とは形が大きく異なっていることが注目される. この原因について, HOMO付近の被占軌道のエネルギー及び電子の分布 (Fig. 6)から, 置換基がAxial位に入ることによってHOMO-2軌道が0.16 kcal/mol不安定化するためであると結論付けた¹⁸⁾.

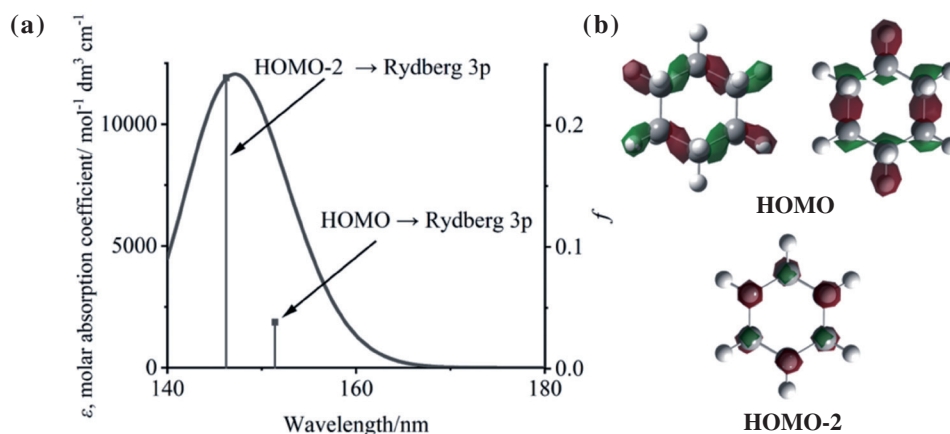


Fig. 3 (a) A simulation spectrum of cyclohexane by TD-DFT calculation. (b) Isodensity surfaces of HOMO and HOMO-2 of cyclohexane.

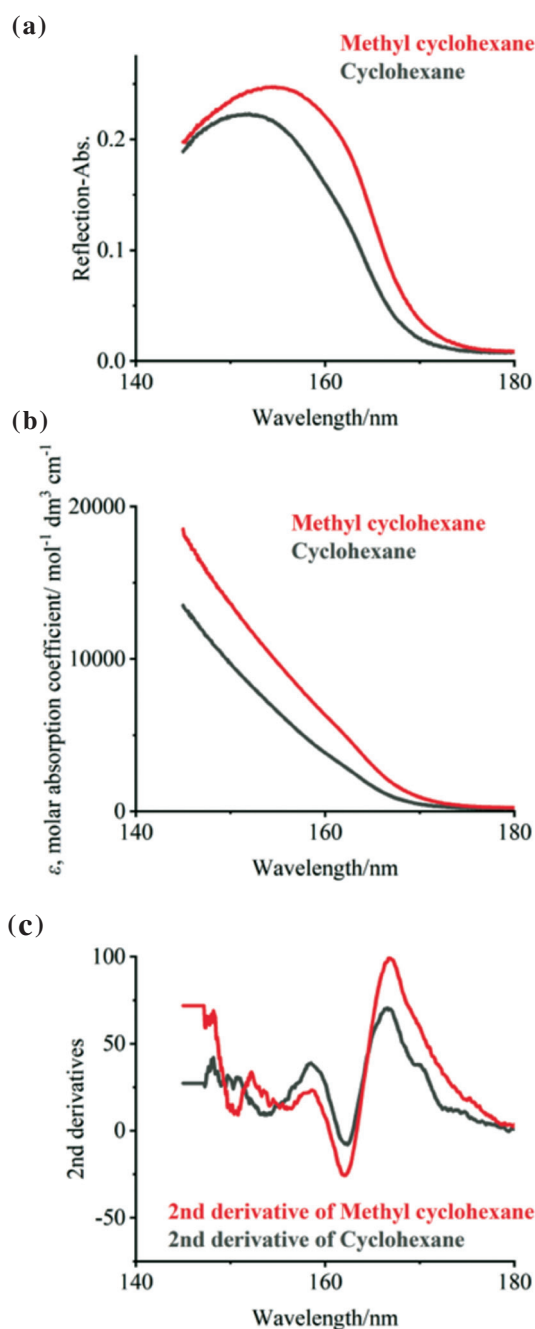


Fig. 4 Comparison of (a) ATR spectra, (b) ϵ spectra, and second derivative spectra of the ϵ spectra between cyclohexane and methyl cyclohexane.

2.3. ジメチルシクロヘキサンとデカヒドロナフタレン (デカリン) によるC-H σ 軌道のエネルギー変化の実証

環反転では、Axial配座とEquatorial配座の変換が起こるが、*cis*体と*trans*体の変換は起こらない。また、メチルシクロヘキサンのAxial-Equatorialのエネルギー差から、ジメチルシクロヘキサンにおいて各メチル基はEquatorial-Equatorial、またはAxial-Equatorialの配座で存在すると結論付けた¹⁸⁾。ジメチルシクロヘキサンの6

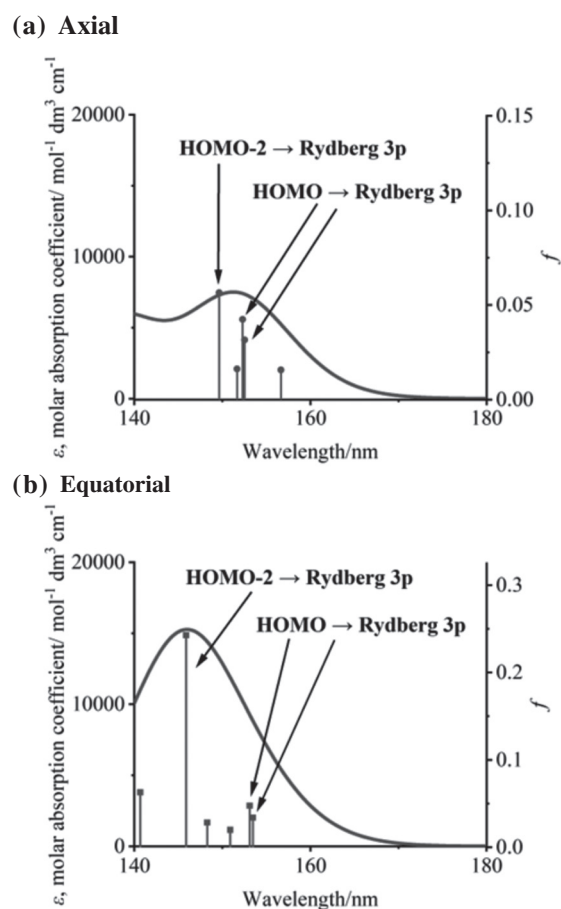


Fig. 5 Simulation spectra of axial (a) and equatorial (b) positions of methyl cyclohexane by TD-DFT calculation.

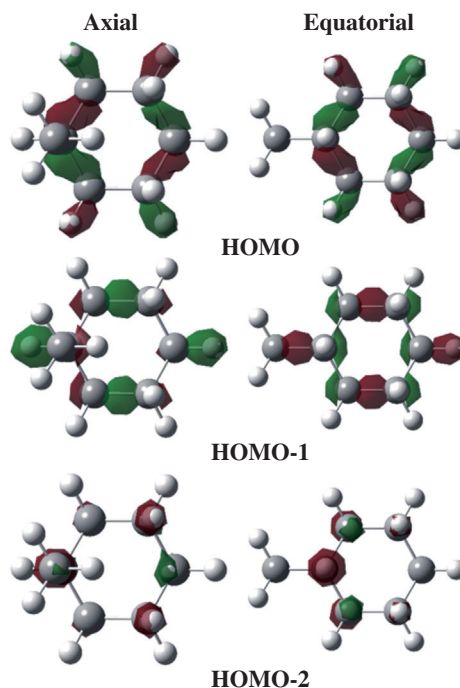


Fig. 6 Isodensity surfaces of HOMO, HOMO-1, and HOMO-2 of axial and equatorial positions of methyl cyclohexane.

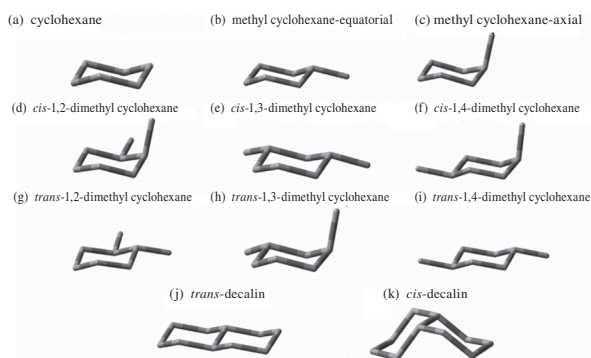


Fig. 7 Structure of cyclohexane, methyl cyclohexane (axial and equatorial positions), dimethyl cyclohexane (*cis*-1,2-, 1,3-, and 1,4-, *trans*-1,2-, 1,3-, and 1,4-) and *cis*- and *trans*-decalin.

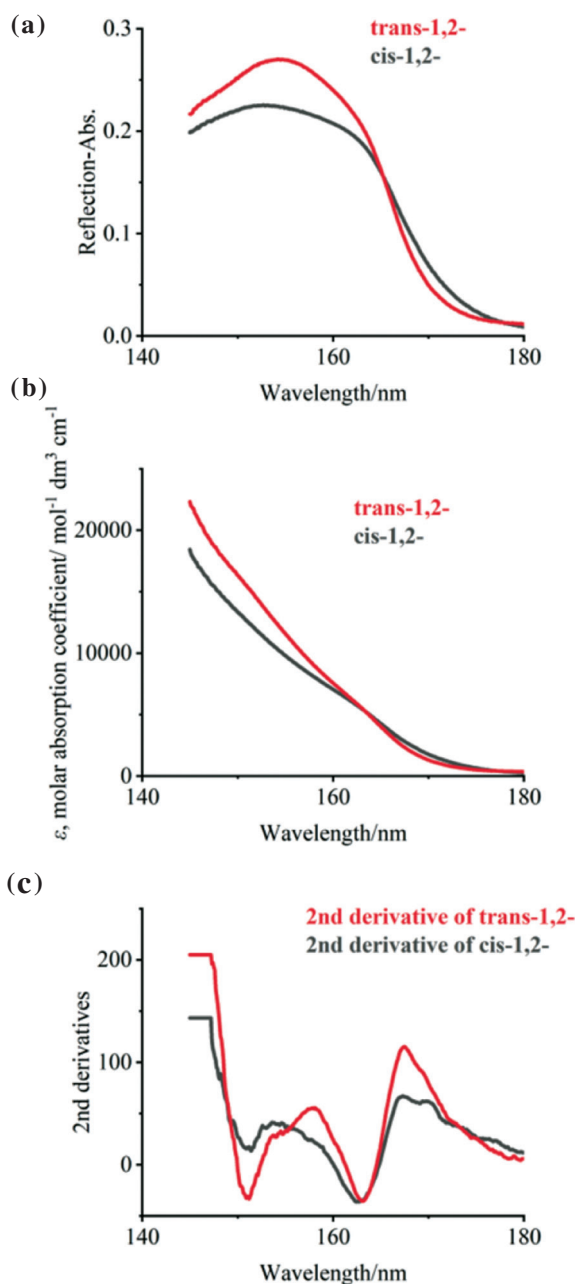


Fig. 8 (a) ATR spectra, (b) ϵ spectra, and second derivative spectra of the ϵ spectra of *trans*-1,2 and *cis*-1,2 dimethyl cyclohexane.

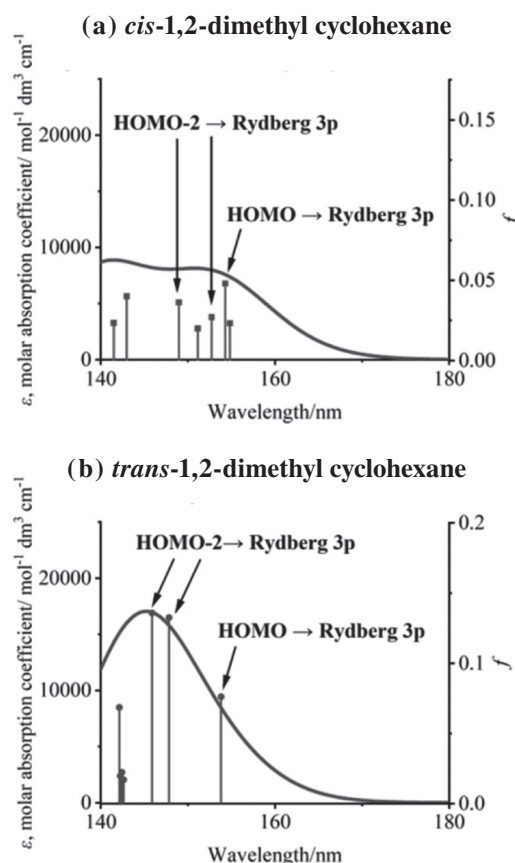


Fig. 9 Simulation spectra of *cis*-1,2- and *trans*-1,2-dimethyl cyclohexane by TD-DFT calculation.

種類の異性体を Fig. 7 に示す。Fig. 8(a)–(c) はそれぞれ *cis*-1,2- 及び *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンの ATR スペクトル、 ϵ スペクトルとその二次微分スペクトルを示す。*cis*-1,3- 及び *trans*-1,3-, *cis*-1,4- 及び *trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンに関しては ref.18 を参照のこと。Fig. 9 は *cis*-1,2- 及び *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンのシミュレーションスペクトルである¹⁸⁾。それらから帰属すると、*cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサンでは T1 (153 nm)、*trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンでは T2 (148 nm) 及び T1 (154 nm) 遷移であると帰属された。*cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサンにおける T2 遷移は、*trans* 体のものに比べて 5 nm ほど長波長側に計算されており、ATR スペクトルでは長波長側の遷移に重なって観測されたと思われる。この原因に関して分子構造の観点から、メチルシクロヘキサン同様、Axial 位に置換基が入ったことによるものだと結論付けた¹⁸⁾。

デカヒドロナフタレン (以下、デカリン) はシクロヘキサン環 2 つから構成される多環式アルカンである (Fig. 7)。デカリンには 4α 及び 8α 位の水素の方向について *cis* 体と *trans* 体が存在する (それぞれ、*endo* 体、*exo* 体とも呼ばれる)。Fig. 10(a)–(c) はデカリンの ATR スペクトル、 ϵ スペクトルとその二次微分スペクトルを示す。*trans*-デ

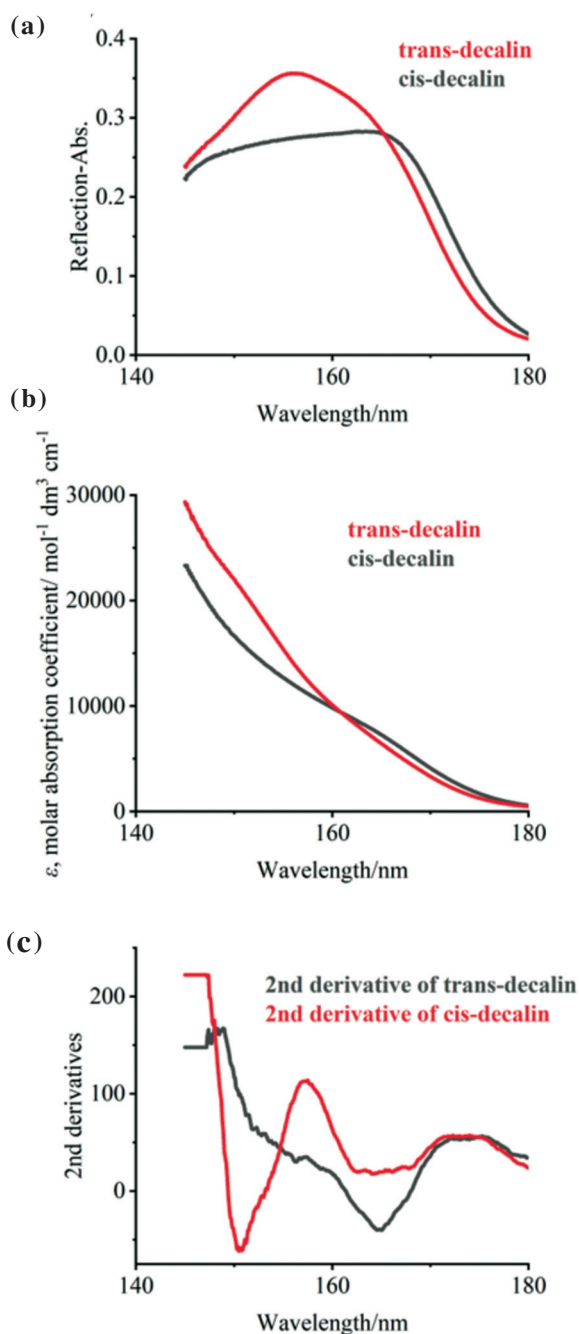


Fig. 10 (a) ATR spectra, (b) ϵ spectra, and second derivative spectra of the ϵ spectra of *trans*- and *cis*-decalin.

カリンは *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンと、*cis*-デカリンは *cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサンとスペクトルが似ている。Fig. 11 に示すシミュレーションスペクトルでは、*cis*-デカリンの T2 遷移は *trans*-デカリンのそれと比較して、長波長シフトしていることが分かる。このことは ATR スペクトルにおいて、*trans*-デカリンでは 154 nm に確認された吸収が *cis*-デカリンでは確認されず、代わりに 164 nm の吸収が僅かながら増大していることが観測される。

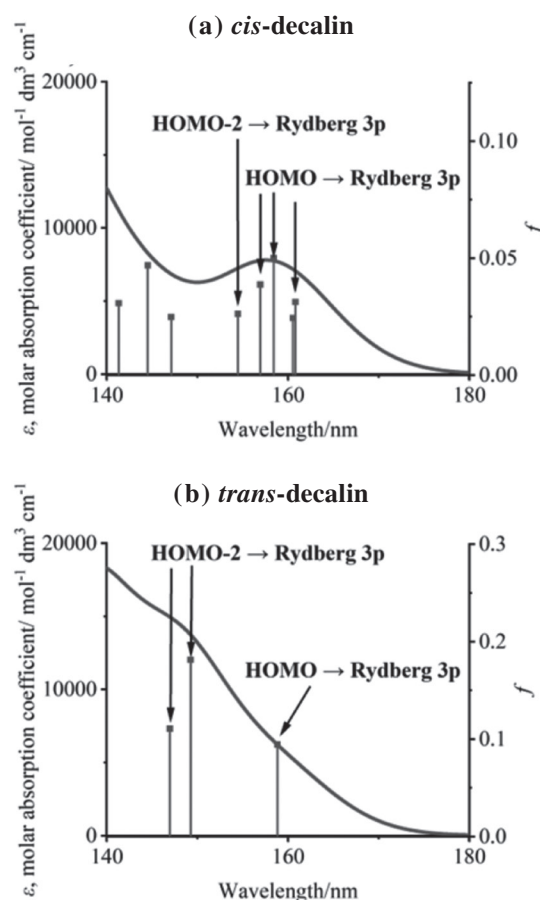


Fig. 11 Simulation spectra of *cis*- and *trans*-decalin by TD-DFT calculation.

まとめると、シクロヘキサンでは 154 nm に吸収ピーク、162 nm にショルダーが確認された (Fig. 3(a)). 量子化学計算の結果から、154 nm のピークが T2、162 nm のショルダーが T1 遷移に帰属されることが分かった。メチルシクロヘキサンでは、各吸収バンドに関してシクロヘキサンより強度の強い ATR スペクトルが得られた。また、コンフォマーの観点から、equatorial 配座と axial 配座ではスペクトルが大きく異なることが、量子化学計算からも明らかとなった。この原因は、HOMO-2 軌道が 0.16 eV 不安定化したためであると考えられる。NBO 解析から、置換基が Axial 位に入ることによって全体の Vicinal な相互作用が 1.30 kcal/mol 減少することを見つけた。このことを、ジメチルシクロヘキサン及びデカヒドロナフタレンの *cis* 体及び *trans* 体を用いて実験的に観測することに成功した。

3. FUV 分光法と紫外共鳴ラマン散乱分光法を用いた糖の電子状態、構造の研究

筆者らは最近、イタリア Elettra のシンクロトロンラマングループ (Rossi *et al.*) と波長可変紫外光源を用いて種々の生体物質の紫外共鳴ラマンスペクトルの研究を

行っている。この研究の目的は、ATR-FUV分光法と紫外共鳴ラマン分光法を組み合わせ、糖、脂質、タンパク質、糖タンパク質などの生体分子の電子状態、分子構造の研究を行うことである。ATR-FUV分光法を用いることにより、生体分子の145–300 nmの領域の電子スペクトルの測定が可能になり、電子状態、電子遷移の研究ができる。またこの情報を用いて紫外共鳴ラマン散乱測定に適した励起波長を選択することができる。一方、紫外共鳴ラマン散乱を測定することにより、生体分子の発色団部分（例えばタンパク質のアミド基やチロシン、トリプトファン残基など）の構造、電子状態を調べることができる。また、タンパク質の二次構造やタンパク質–核酸相互作用なども調べることができる。紫外共鳴ラマン散乱の励起波長依存性の研究から、電子遷移に関する知見やATR-FUVスペクトルのバンドの帰属に関する情報を得ることも可能である。このように二つの分光法を用いると生体分子の電子状態、電子遷移、構造、相互作用に関して包括的に研究ができる可能性がある。

紫外共鳴ラマン分光法は1970年代からその研究は行われているが、これまでは主にレーザー光源を用いて、ペプチド、タンパク質、核酸などの生体分子の構造の研究に用いられてきた^{24, 25)}。糖や脂質の共鳴ラマン散乱の測定例はない。本研究の新規性は、i) ATR-FUV分光法と紫外共鳴ラマン分光法を組み合わせ、生体分子の構造や電子状態を研究すること、ii) 波長可変のシンクロトロン放射光を用いること、iii) 始めて糖の共鳴ラマンスペクトルを測定すること、である²⁵⁾。この日本–イタリア共同研究は、FUV測定は近畿大学理工学部の森澤

研究室で、紫外共鳴ラマンの測定はイタリアのElettraのRossiらのグループの研究室で行われた。Fig. 12はElettraのEBL10.2-IUVSのビームラインの連続放射光紫外共鳴ラマン散乱測定システムを示す^{24, 25)}。200–280 nmの励起光が使用可能である。

本研究では4種類の糖のATR-FUVスペクトルと紫外共鳴ラマンの励起波長依存性を測定し、糖の構造や190 nm付近のバンドの帰属を明らかにすることを目的とした²⁶⁾。Fig. 13(a)はD-glucose, D-galactose, *N*-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc), D-galactose, *N*-acetyl-D-galactosamine (GalNAc)のFUV-DUV (deep ultraviolet) 吸収スペクトルを示す²⁶⁾。主なバンドの帰属は、 ~ 140 nm; σ -Rydberg (CH_2 , CH_3), ~ 170 nm; n-Rydberg (エーテル結合), ~ 190 nm; π - π^* amideである。Fig. 13(a)の挿図を見ると、galactoseは205 nm付近に弱いバンドを示すことが分かる。GlcNAcとGalNAcは195 nm付近にアミド基の π - π^* 遷移による吸収を示す。この π - π^* 遷移によるバンドのバンド幅は、GalNAcの方がGlcNAcより広い。Fig. 13(b)にFig. 13(a)の二次微分スペクトルを示す。GalNAc, GlcNAcいずれも188と193 nmにバンドを示すが、GalNAcはさらに199 nmにもバンドを示す。森澤らは量子化学計算を行った。その結果、GalNAcとGlcNAcでよく似た電子遷移、電子スペクトルになっているものの、アミド基とピラン環の混ざり方が異なる結果が得られた。これについてさらに考察を深める必要がある。

Fig. 14(a), (b), (c), (d)は、それぞれglucose, galactose, GlcNAc, GalNAcの可視励起(785 nm)のラマン

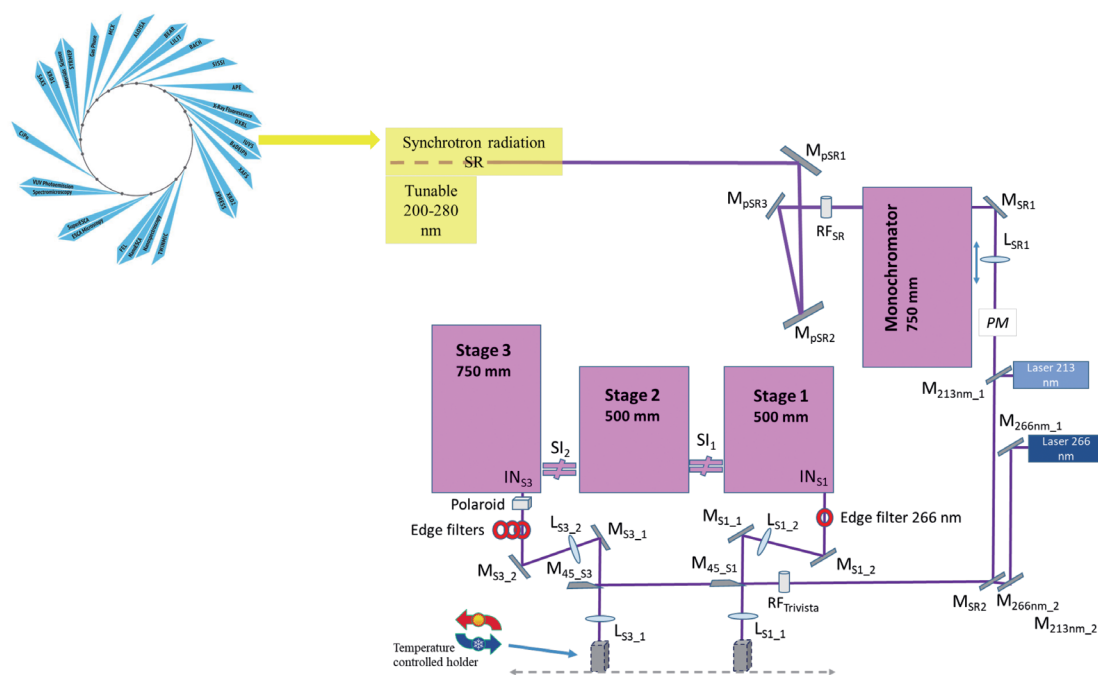


Fig. 12 Synchrotron-based ultraviolet resonance Raman spectra measurement system at Elettra, Italy (EBL10.2-IUVS beam line).

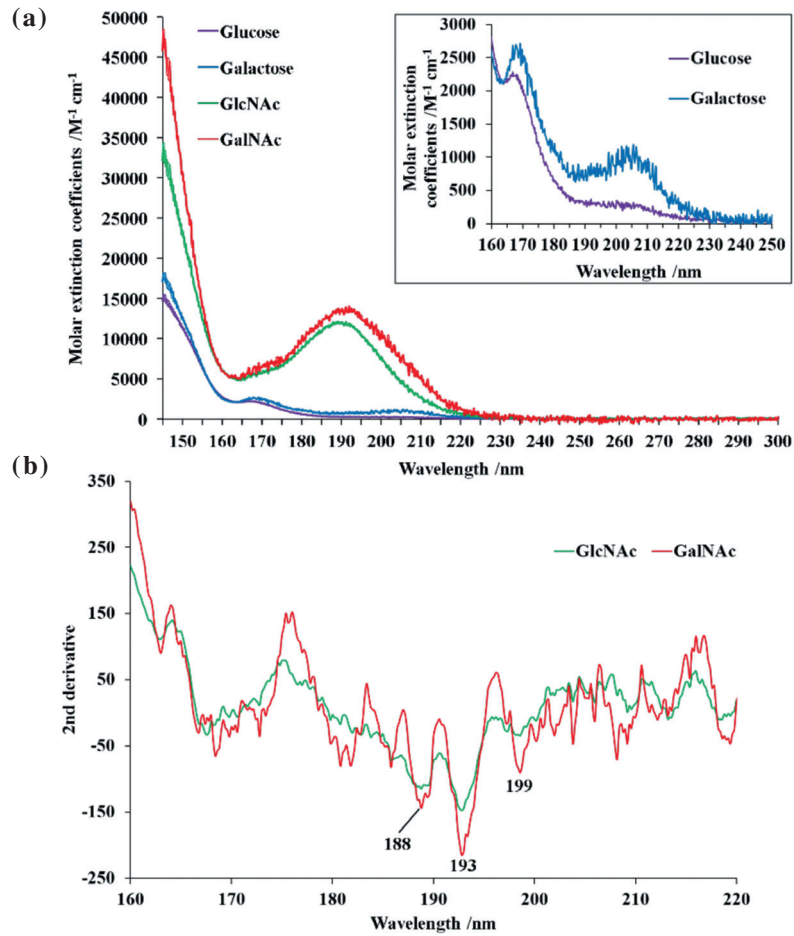


Fig. 13 (a) ATR-FUV spectra in the 145–300 nm region of glucose, galactose, GlcNAc and GalNAc. Inset, Enlargement of the 160–250 nm region of the ATR-FUV spectra of glucose and galactose. (b) Second derivative spectra of GlcNAc and GalNAc.

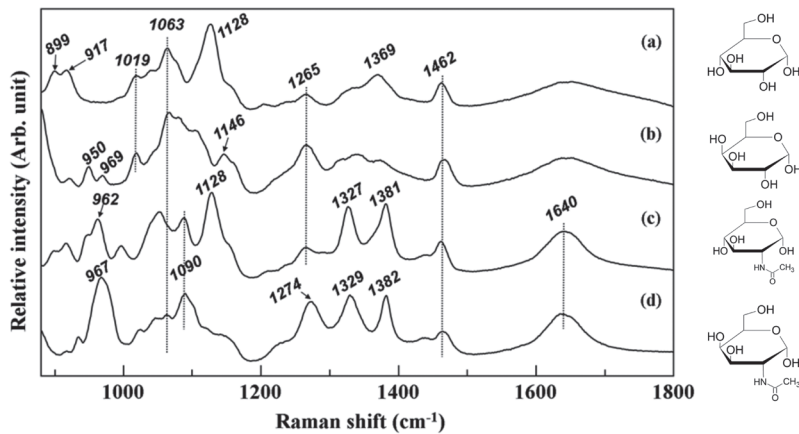


Fig. 14 The 785-nm excited Raman spectra of the saccharides aqueous solutions. (a) glucose, (b) galactose, (c) GlcNAc, and (d) GalNAc.

スペクトルである²⁶⁾。これらのスペクトルは非共鳴のラマンスペクトルである。Glucoseとgalactoseのスペクトルは全体的によく似ているが、1063 cm^{-1} に共通して観測されるバンドは、C-O伸縮振動によるものである。1500–1200 cm^{-1} に観測されるバンドは CH_2 と CH_2OH 変角振動によるものである。1650 cm^{-1} のプロードなバン

ドは、水の変角振動である。1200–900 cm^{-1} の領域はGlucoseとgalactoseでかなり異なっている。この領域にはC-O、C-C伸縮振動が数多く観測される。この領域が両者のスペクトルで大きく異なるのは、C-4 OH基の配向が異なることによる。GlcNAcとGalNAcのスペクトルは1200–900 cm^{-1} の領域のC-O、C-C伸縮振動による

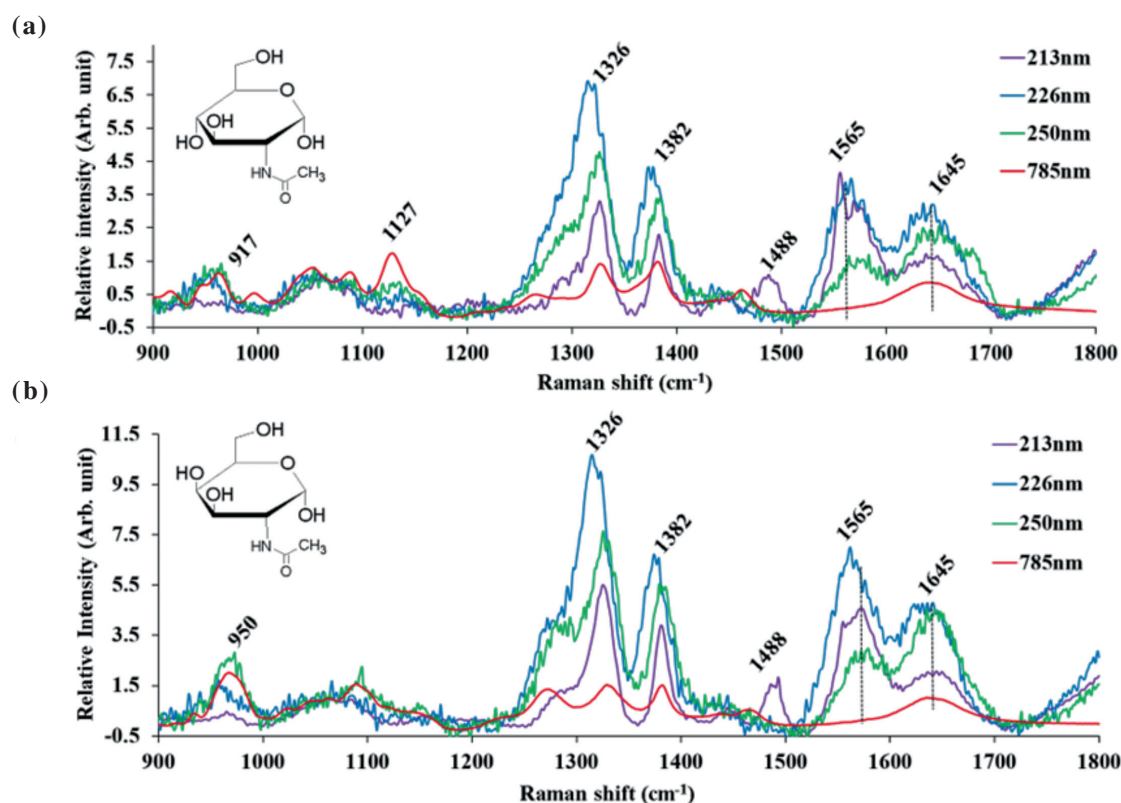


Fig. 15 Raman spectra of (a) GlcNAc and (b) GalNAc aqueous solutions excited with 213, 226, 250, and 785 nm.

バンドの他に、アミド基によるバンドが 1640 cm^{-1} (アミド I) と $1400\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (アミド III) に観測される。

Fig. 15(a), (b) は、それぞれGlcNAcとGalNAcのラマンスペクトルの励起波長依存性 (213, 226, 250, 785 nm) を示す²⁶⁾。両者のスペクトルは明確な励起波長依存性を示す。例えば、 1565 cm^{-1} のバンドは、785 nm励起ではほとんど観測されないが、213, 226 nm励起で非常に強くなる。このバンドはアミドIIに帰属され、アミド基の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に共鳴しているものと思われる。アミド

I による 1645 cm^{-1} のバンドは226 nm励起でかなり強くなり、213 nm励起ではかなり弱くなる。アミド I とアミド II の相対強度は213と250 nmで逆転する。同じアミド基によるバンドでも励起波長超依存性ははっきりと異なるという点は興味深い。共鳴の仕方に違いがあることを示している。950 cm^{-1} のバンドは、励起波長が短くなるにつれ、その強度が弱くなった。950 cm^{-1} のバンドは、アミドVによるものと考えられる。Fig. 16はGlcNAcとGalNAcの1652, 1565, 1488, 1382, 1326 cm^{-1}

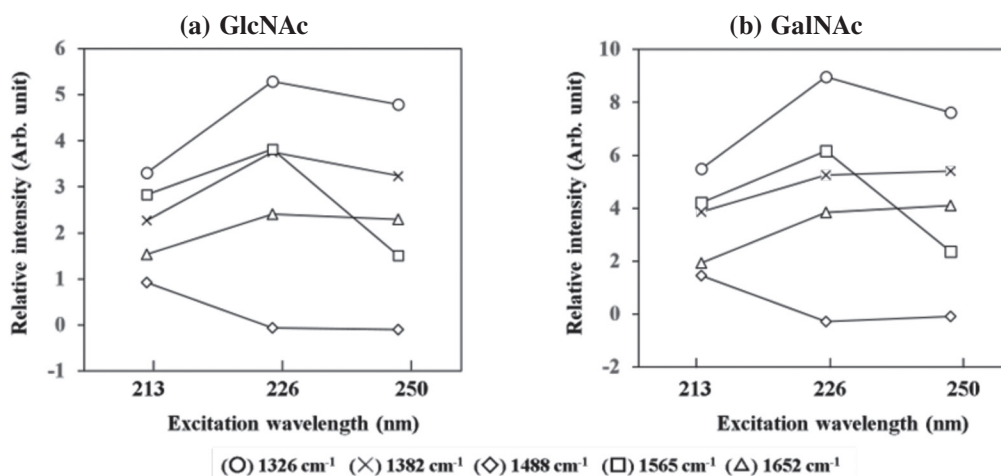


Fig. 16 Relative intensities of the bands at (\circ) 1326 cm^{-1} , (\times) 1382 cm^{-1} , (\diamond) 1488 cm^{-1} , (\square) 1565 cm^{-1} , and (\triangle) 1652 cm^{-1} with excitation wavelengths of 213, 226, and 250 nm for (a) GlcNAc aqueous solution and (b) GalNAc aqueous solution.

のバンドの励起波長依存性を示す²⁶⁾。多くのバンドが226 nm励起で最も強くなったが、1488 cm^{-1} のバンドは213 nm励起で最も強くなった。Fig. 15とFig. 16の結果は、180–210 nmの領域に対称性の異なる何本かの電子遷移が存在し、これらの遷移の前期共鳴に対する感受性が異なるものと考えられる。共鳴のメカニズムについては励起波長依存性のさらなる解析や量子化学計算のさらなる進歩が必要である。

Fig. 17(a), (b) はそれぞれGlucoseとGalactose水溶液(1M)のラマンスペクトルの励起波長依存性(213, 226, 250, 785 nm)を示す²⁶⁾。主にC-O, C-C伸縮振動のバンドが観測される1300–1000 cm^{-1} の領域のバンドの強度は励起波長によってほとんど変化しない。一方、 CH_2 変角振動によるバンドが観測される1500–1300 cm^{-1} の領域のバンドの強度ははっきりと変化する。Glucose, Galactoseいずれも226 nm励起で強度が最も強くなり、はっきりした励起波長依存性が見られるが、Glucoseで特に顕著である(Fig. 17(a))。Fig. 13(a)の挿図から明らかかなように、180–230 nmの領域にはGlucose, Galactoseいずれも弱いバンドが観測される。1500–1300 cm^{-1} のバンドが213, 226, 250 nmの励起で強くなるのは、 CH_2 のバンドがこれらの遷移に共鳴するからであると考えられる。

以上のように、今回の4種類の糖のATR-FUVスペクトル、紫外励起ラマンスペクトルの励起波長依存性の研究から、以下のような興味深い研究結果が得られた²⁶⁾。i) GlcNAcとGalNAcは195 nm付近にアミド基の $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収を示す。この $\pi-\pi^*$ 遷移によるバンドのバンド幅は、GalNAcの方がGlcNAcより広い。ii) 森澤らは量子化学計算を行ってGalNAcとGlcNAcはよく似た電子遷移、電子スペクトルを示すが、アミド基とピラン環の混ざり方が両者で異なることを明らかにした。iii) アミドI, アミドII, アミドIIIは異なる励起波長依存性を示した。これらのアミドのバンドの励起波長依存性の結果は、おそらく180–210 nmの領域に対称性の異なる何本かの電子遷移が存在し、これらの遷移の前期共鳴に対する感受性が異なるものと考えられる。特に興味深いのは、アミドIとアミドIIの相対強度が226 nm励起を境に逆転することである。iv) GlucoseとGalactoseの CH_2 変角振動によるバンドが観測される1500–1300 cm^{-1} の領域のバンドの強度が明確な励起波長依存性を示した。励起波長依存性は、Glucoseで特に顕著である。180–230 nmの領域にはGlucose, Galactoseいずれも弱いバンドが観測される。1500–1300 cm^{-1} のバンドが213, 226, 250 nmの励起で強くなるのは、 CH_2 のバンドがこれらの遷移に共鳴するからであると考えられる。

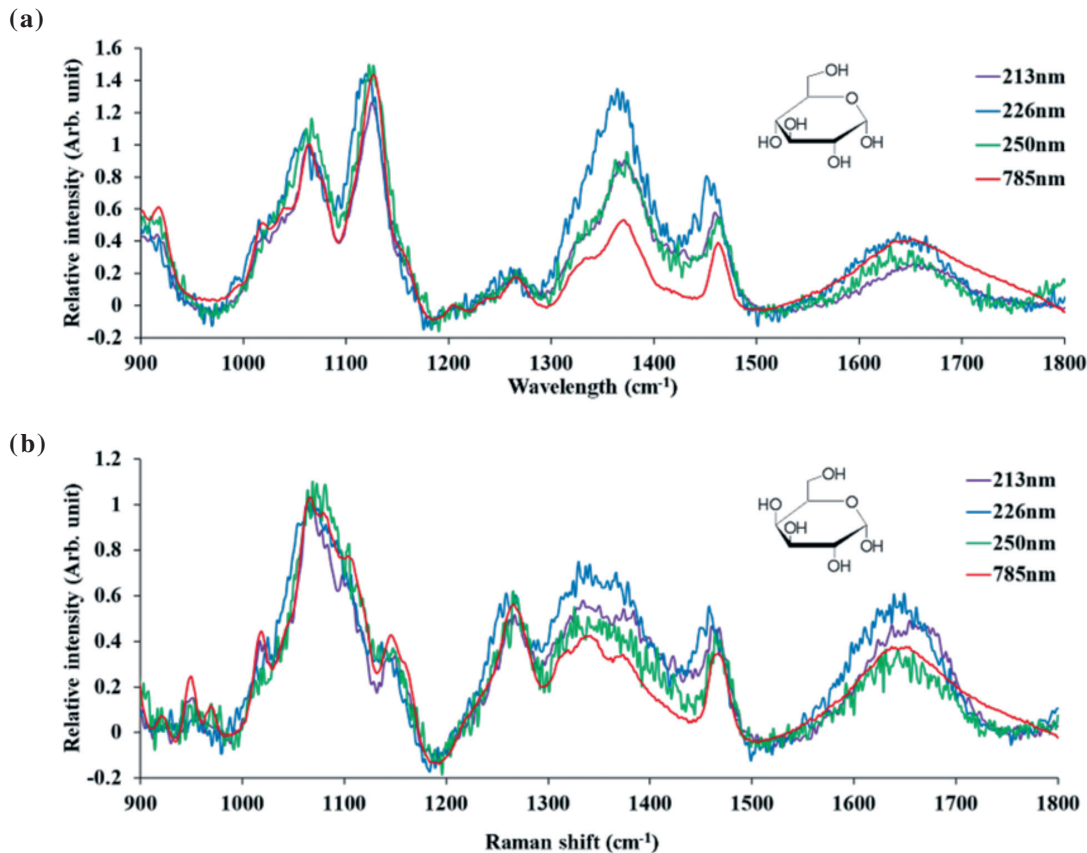


Fig. 17 Raman spectra of (a) glucose and (b) galactose aqueous solutions excited with 213, 226, 250, and 785 nm.

さらに研究を進めるために、より詳細な励起波長依存性の研究、量子化学計算のさらなる進展が望まれる。

謝 辞

本報告のうちATR-FUV法による環状アルカンの研究は、近畿大学の森澤勇介准教授と檜垣優吾院生との共同研究である。ATR-FUV法と紫外共鳴ラマン分光法を用いた糖の研究は関西学院大学の佐藤英俊教授、橋本剛佑助教、近畿大学の森澤勇介准教授、イタリアElettraのBarbara Rossi博士との共同研究である。共同研究者に感謝する。

参 考 文 献

- 1) Y. Ozaki and S. Kawata, eds., “*Far- and Deep Ultraviolet Spectroscopy*,” Springer (2015).
- 2) **a)** Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66** (2012) 1; **b)** N. Higashi, A. Ikehata and Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instruments.*, **78** (2012) 103107.
- 3) Y. Morisawa, I. Tanabe and Y. Ozaki, *Advances in Far-Ultraviolet Spectroscopy in the Solid and Liquid States*, in “*Frontiers and Advances in Molecular Spectroscopy*,” (ed J. Laane), Elsevier, pp. 251-286.
- 4) Y. Ozaki and I. Tanabe, *Analyst*, **141**, 3692 (2016).
- 5) **a)** Y. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92** (2019) 629; **b)** 尾崎幸洋, *Mol. Sci.*, **14** (2020) A0114.
- 6) Y. Ozaki, K. B. Bec, Y. Morisawa, S. Yamamoto, I. Tanabe, C. W. Huck and T. S. Hofer, *Chem. Soc. Rev.*, **50** (2021) 10917.
- 7) Y. Ozaki, Y. Morisawa, I. Tanabe and K. B. Bec, *Spectrochim. Acta A*, **253** (2021) 119549.
- 8) **a)** A. Ikehata, N. Higashi and Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008), 234510; **b)** A. Ikehata, M. Mitsuoka, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 8319.
- 9) **a)** T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **117** (2013) 2517; **b)** T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (2015) 1022; **c)** T. Goto, K. B. Bec and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 21490.
- 10) **a)** Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 562; **b)** Y. Morisawa, S. Tachibana, M. Ehara and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 11957; **c)** Y. Morisawa, S. Tachibana, A. Ikehata, Fukuda, M. Ehara and Y. Ozaki, *ACS Omega*, **2** (2017) 618.
- 11) **a)** Y. Morisawa, M. Yasunaga, R. Fukuda, M. Ehara and Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.*, **139** (2013) 154301; **b)** Y. Morisawa, M. Yasunaga, H. Sato, R. Fukuda, M. Ehara and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B*, **118** (2014) 11855.
- 12) **a)** I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 2117; **b)** I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 7749; **c)** I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *RSC Adv.*, **5** (2015) 13648.
- 13) **a)** I. Tanabe, A. Suyama, T. Sato and K. Fukui, *Analyst*, **143** (2018) 2539; **b)** I. Tanabe, A. Suyama, T. Sato and K. Fukui, *Anal. Chem.*, **91** (2019) 3436; **c)** M. Imai, I. Tanabe, A. Ikehata, Y. Ozaki and K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 21768.
- 14) **a)** K. B. Bec, Y. Morisawa, K. Kobashi, J. Grabska, I. Tanabe, E. Tanimura, H. Sato, M. J. Wojcik and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 8859; **b)** K. B. Bec, Y. Morisawa, K. Kobashi, J. Grabska, I. Tanabe and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 28998.
- 15) **a)** N. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato and Y. Morisawa, *J. Phys. Chem. A*, **123** (2019) 10746.
- 16) Y. Morisawa, E. Tanimura, M. Ehara and H. Sato, *Appl. Spectrosc.*, **75** (2021) 971.
- 17) N. Ueno, M. Takegoshi, A. Zaitceva, Y. Ozaki and Y. Morisawa, *J. Chem. Phys.*, **156** (2022) 704705.
- 18) Y. Morisawa, Y. Higaki and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **125** (2021). DOI: 10.1039/d0cs01602k
- 19) K. Hashimoto, Y. Morisawa, M. Tortora, B. Rossi, Y. Ozaki and H. Sato, *Appl. Spectrosc.* (2022). DOI: 10.1177/00037028211070835
- 20) I. V. Alabugin, *J. Org. Chem.*, **65** (2000) 3910.
- 21) D. S. Ribeiro and R. Rittner, *J. Org. Chem.*, **268** (2003) 6780.
- 22) I. V. Alabugin, G. dos Passos Gomes and M. A. Abdo, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, **9** (2019) e1389.
- 23) F. A. L. Anet, C. H. Bradley and G. W. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 258.
- 24) B. Rossi, C. Bottari, S. Catalini, F. D’Amico, A. Gessini and C. Masciovecchio, *Synchrotron based UV Resonant Raman scattering for material science*, in “*Molecular and Laser Spectroscopy*”, Vol. 2 (eds. V. P. Gupta and Y. Ozaki), Elsevier, (2020) pp. 447-478.
- 25) B. Rossi, *et al.*, *Synchrotron based UV Resonance Raman Spectroscopy for Polymer Characterization*, in “*Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization. Methods, Instrumentation, Applications*”, (eds. Y. Ozaki and H. Sato), Wiley-VCH, (2021) pp. 183-225.
- 26) K. Hashimoto, F. Matroodi, B. Rossi, Y. Morisawa, Y. Ozaki and H. Sato, *to be submitted*.