

3B14 機能性分子の超音速ジェット分光 –新たな機能の発見を目指して– 広島大院理 江幡孝之

超音速ジェットレーザー分光が開発されてほぼ30年が過ぎた。超音速ジェットの極低温によるスペクトルの単純化と様々な非線形レーザー分光の開発を背景として、現在まで芳香族分子を中心とした多くの分子の電子状態や構造が明らかにされてきた。また、極低温化に伴って生成した分子クラスターのレーザー分光や時間分解分光により、我々は凝集系における分子間相互作用や反応・緩和ダイナミクスを分子レベルで理解できるようになってきた。さて、我々は今後超音速ジェットレーザー分光をどのような新しい研究テーマに方向性を持たせることができるであろうか。そのいくつかを挙げると、(1) 巨大クラスター、(2) 発色団を持たない分子、(3) 生体関連分子をはじめとした機能性をもつ分子、のレーザー分光の開拓が考えられる。現在それぞれのテーマで新しい展開が繰り広げられているが、本講演では我々が取り組んでいる(3)について最近の成果を述べる。機能性分子の特徴は、その分子が他の分子と相互作用する際に機能(特異性)を発することである。本講演では、芳香族アミノ酸(L-フェニルアラニン(L-Phe)、L-チロシン(L-Tyr))や包接化合物(カリックスアレン(CA)、ベンゾクラウンエーテル(BCE))とそれらの分子クラスターの超音速ジェットレーザー分光について紹介する。機能性分子の超音速ジェットは、パルスノズルの先端に取り付けたポリイミド試料室に試料を装填後高温(90-140°C)に熱し、He気体とともに真空チャンバー中に噴出することで得た。ジェット下流でレーザーと交差し、レーザー誘起蛍光スペクトル、UV-UVホールバーニングスペクトル、赤外-紫外二重共鳴スペクトルを観測した。並行して密度汎関数計算によりクラスターの安定構造や赤外スペクトルの予測を行った。

[アミノ酸]アミノ酸やペプチドはフレキシブルな分子であり、様々なコンフォメーションの中からあるコンフォーマーが特異的な機能を発現する。そこで、超音速ジェット中にアミノ酸およびその水和クラスターを生成させ、二重共鳴赤外分光法と量子化学計算を用いてコン

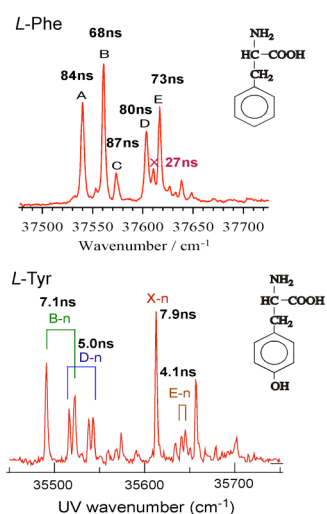


図1 ジェット冷却したL-Phe, L-Tyr のLIFスペクトル

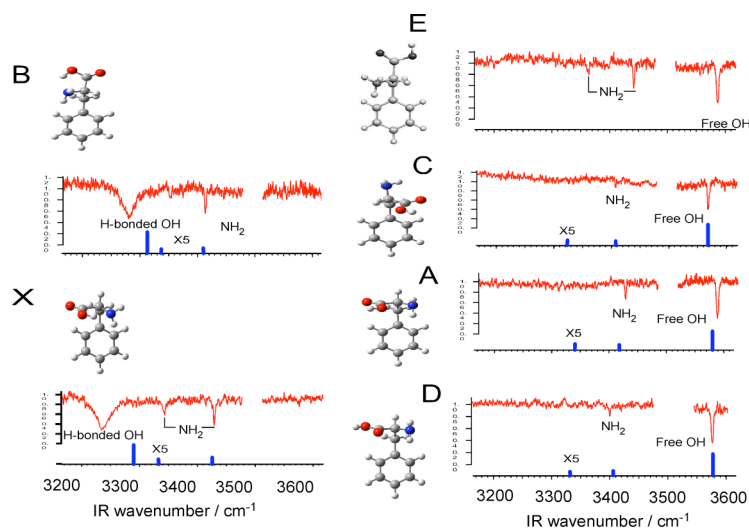


図2 L-Pheの6つのコンフォーマーのOH, NH伸縮振動領域の赤外スペクトルと構造

フォマーの同定や水和構造の決定を行った。図1にジェット冷却したL-Phe, L-TyrのLIFスペクトルを示す。L-Pheでは6種類, L-Tyrでは10種類のコンフォーマーを識別できた。赤外分光(図2)の結果, これらアミノ酸は分子内水素結合を形成する構造とオープン構造の2種類に大きく分類できる。L-Pheの S_1 状態寿命は27-87ナノ秒で, コンフォーマーで大きく異なることからベンゼン環の $\pi\pi^*$ と主鎖側の $n\pi^*$ 状態との相互作用がコンフォーマーで異なると結論される。一方, L-Tyrの場合, S_1 状態は3-8ナノ秒と短く, 寿命は水酸基との相互作用で支配されていることが分かる。さらに, アミノ酸が水分子と水素結合(水和)を形成する際, 水分子はオープン構造のコンフォーマーに選択的に水和することが明らかになった。

[カリックスアレン] 図3にジェット冷却したカリックス[4]アレン(C4A)のLIFスペクトル

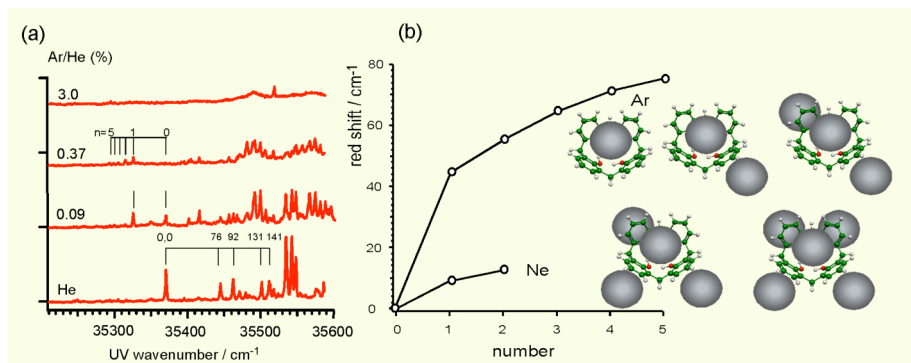


図3. (a) C4A-Ar_nのLIFスペクトル、(b) C4A-Ar(Ne)_nのred-shiftと構造

トルを示す。親電バンドの特徴としては, 35357 cm⁻¹の0,0バンドの高波数側に76,92cm⁻¹および131,141cm⁻¹の振動が対になって現れることである。さらに

160cm⁻¹あたりに3本の強いピークが現れ, 高波数側はそれらの結合音として帰属できる。同様のスペクトル構造は, カリックス[5]アレンでも観測された。C4A-(Ar)_n vdW クラスターの構造について研究を行った結果, 電子スペクトルのred-shiftの解析から1番目のAr原子がカリックス[4]アレンの内側に内包され, 2個以上は外側に付着していくことが分かった。

[ベンゾクラウンエーテル]ベンゾ-18-クラウン-6-エーテル(B18C6)およびジベンゾ-18-

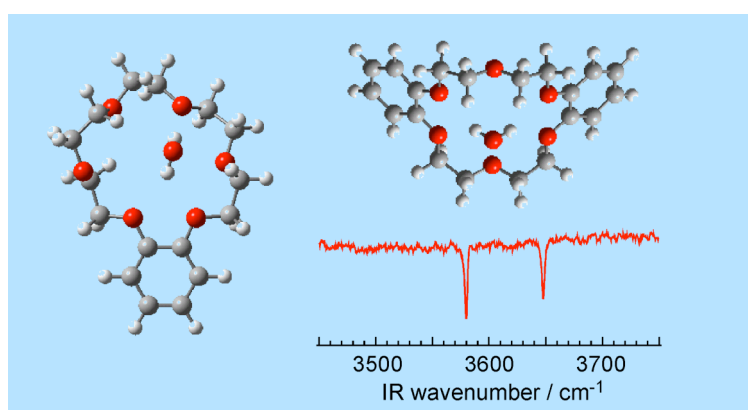


図4. B18C6E-H₂OおよびDB18C6E-H₂Oの構造と赤外スペクトル

クラウン-6-エーテル(DB18C6)について実験を行った。UV-UVホールバーニング分光の結果, B18C6には3種類, DB18C6には2種類のコンフォーマーがジェット中に存在することがわかった。つぎに水分子をゲスト分子として内包構造を検討した。電子スペクトルと水分子側のOH振動の赤外スペクトル

の観測から, まず1個目の水分子は一方または両方のOH基がベンゼンに直結した酸素に水素結合したダブルドナー(バイデンテート)型で水素結合を形成しクラウンエーテルに内包された構造である, ことがわかった。講演ではさらに大きなサイズの水和クラスターの構造についても述べる。