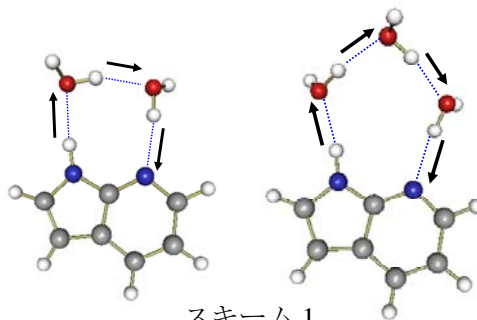


孤立気相中における 7-アザインドール・水クラスターの励起状態ダイナミクス

(九大院理) ○木村 賢二, 小牟禮 典之, 迫田 憲治, 関谷 博

【序】 生体分子においては, プロトン/水素原子移動や電荷移動などの複数の素過程が複雑に連動して反応が進行する例が知られている. タンパク質の折りたたみ機構や酵素反応のような複雑な反応のダイナミクスを詳細に議論するためには, 全反応過程を各素反応に分解し, それぞれの素反応を分子レベルで理解することが重要である. しかしながら, 現段階では, 各素反応を分子レベルで完全に理解できていない. そのため, 簡単なモデル系を用いて複雑な反応を構成する各素反応を詳細に調査することによって, 複雑な系の反応を分子レベルで理解するための基礎的な知見を得ることが重要となる.

最近, 当研究室において, 孤立気相中の 7-アザインドール(7AI)・水クラスターにおける励起状態多重プロトン/水素原子移動(ESMPT/HT)に関する研究が行われた. その結果, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$, 及び $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ において, ESMPT/HTが生じていることが分かった(スキーム 1). さらに, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ においては, ESMPT/HTによって生成する $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ の互変異性体からの発光よりも短波長領域に蛍光が観測された.



スキーム 1

そこで本研究では, 孤立気相中に生成した $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2,3$) の分散蛍光スペクトル, 及び電子励起状態におけるUV-IR蛍光ディップスペクトルを測定することによって, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の励起状態ダイナミクスに関して詳細に調査した.

【実験】 超音速ジェット冷却された $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2,3$) の蛍光励起(FE)スペクトル, 分散蛍光(DF)スペクトル, 及びUV-IR蛍光ディップスペクトルを測定した.

【結果と考察】 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ において, FEスペクトルにおいて観測された各振電バンドを励起した際に観測されたDFスペクトルをそれぞれ図 1(a),(b)に示す. $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ では, 今回観測したエネルギー領域において, DFスペクトルの発光極大の位置に励起エネルギー依存性がみられなかった. 一方, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ では, 0-0 遷移を励起した際のDFスペクトルと比較して, 0-0 遷移から $+162\text{cm}^{-1}$ 以上のエネルギー領域に観測された振電バンドを励起した際のDFスペクトルにおいて, 発光極大の位置が約 20nm レッドシフトした蛍光が観測された. 7AI 溶媒和クラスターでは ESMPT/HT が生じると, 互変異性体からのブロードな可視蛍光が 500nm 付近に観測されることが知られている. しかしながら, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ で観測されたレッドシフトした蛍光は, 互変異性体からの発光としてはシフトが小さすぎる. よって, 図 1(b) に示された $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の DF スペクトルにおける発光極大のレッドシフトは, ESMPT/HT が原因ではないと考えられる.

次に $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$, $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ において, FE スペクトルで観測された各振電バンドに紫外光を

固定した際に得られたUV-IR蛍光ディップスペクトルをそれぞれ図3, 図4に示す. $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ では, 今回観測したエネルギー領域において, スペクトルの振動構造に大きな変化は観測されなかった. この結果は, DFスペクトルにおいて発光極大のレッドシフトが観測されなかった結果と一致している. 一方, $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では, 0-0 遷移から $+162\text{ cm}^{-1}$ 以上のエネルギー領域において, スペクトルの振動構造に顕著な変化が観測された. 今回, UV-IR蛍光ディップスペクトルを観測した波数領域は, クラスターの水素結合構造を鋭敏に反映する $2400\text{ cm}^{-1}\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ の領域であることから, $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では 0-0 遷移から $+162\text{ cm}^{-1}$ 以上のエネルギー領域において, クラスターの水素結合構造に変化を引き起こす何らかの反応が進行していることが分かった. また, この結果は, $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ のDFスペクトルで観測された発光極大のレッドシフトが, 7Al の分子構造の変化に加え, クラスターの水素結合構造の変化に起因することを強く示唆している. 一方,

$7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ では, 今回観測したエネルギー領域において DFスペクトルの発光極大の位置, 及びUV-IR蛍光ディップスペクトルの振動構造に顕著な変化は観測されなかった. このことは, $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ で観測された水素結合構造の変化を伴う反応が, $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ では非常に遅いか全く進行しないことを意味する.

以上の結果から, $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では, 0-0 遷移から $+162\text{ cm}^{-1}$ 以上のエネルギー領域において, クラスターの水素結合構造に変化を引き起こす未知の反応が生じていることが明らかとなった. 現在, この未知の反応がどのような反応であるかについて更に検討を進めている.

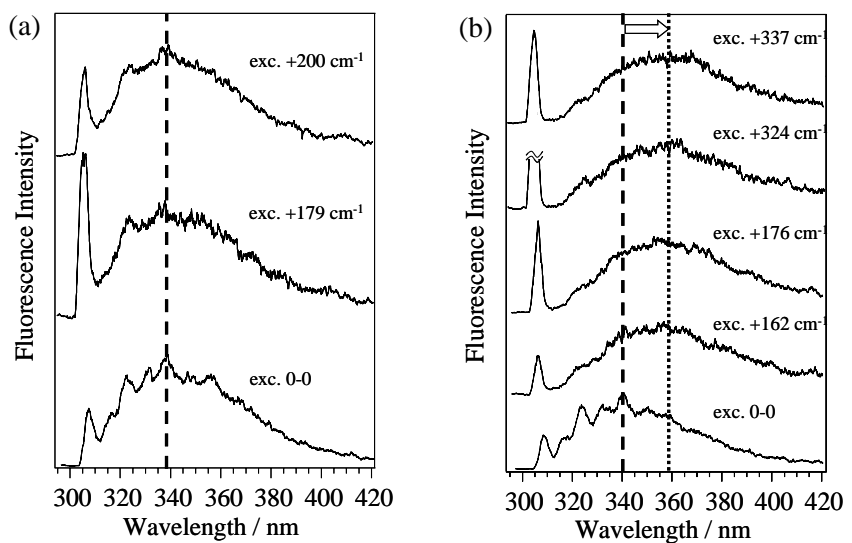


図1. (a) $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$, (b) $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ のDFスペクトル

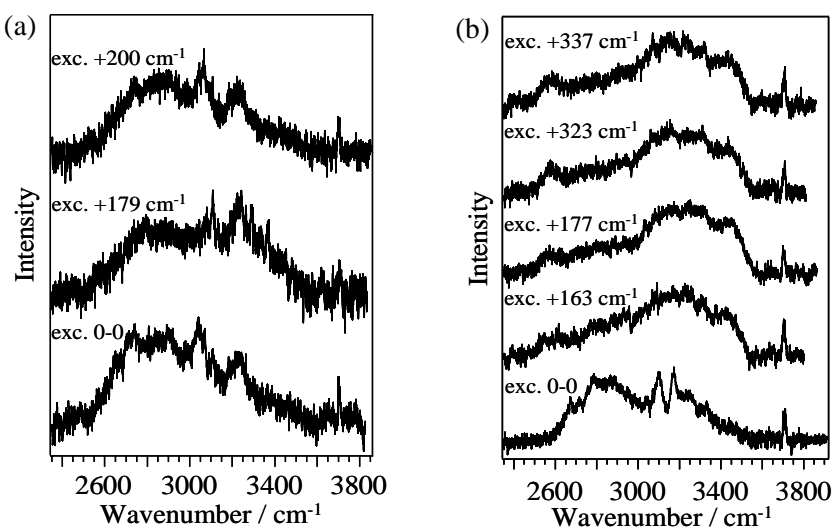


図2. (a) $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$, (b) $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ のUV-IR蛍光ディップスペクトル