

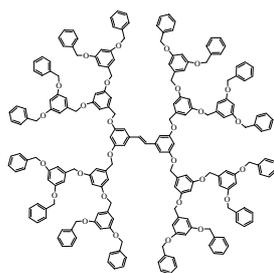
水溶性光異性化 dendroliマーのエネルギーと構造変化

(京大院理・筑波大*) 帯刀洋、百武篤也*、
新井達郎*、寺嶋正秀

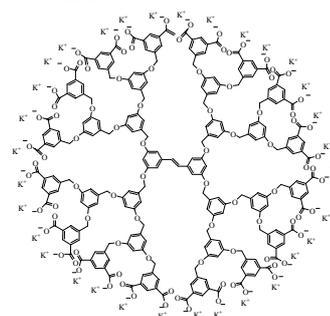
【序】 スチルベンを中心に持つ dendroliマーを光励起すると、側鎖のないスチルベンと同様なトランス-シス異性化反応を起こすことが報告された。¹⁾ その異性化速度も、蛍光寿命から 10ns で完了すると考えられ、異性化と共にその大きい側鎖が本当にそのような速い速度で動いているのか興味を持たれる。一つの可能な考え方は、2重結合部分が側鎖に歪をかける形で異性化し、その後ゆっくりと側鎖部分が緩和するという機構である。もしこの機構が正しければ、蛍光寿命 10ns とは異なった速度での側鎖ダイナミクスがあるはずであり、こうしたダイナミクスをエネルギーや分子体積の変化として検出できると考えられる。我々は異性化を起こす光感受部分に大きな側鎖がついた構造がどのように異性化を起こすのかに興味を持ち、時間分解過渡回折格子 (TG)法を用いてその光励起ダイナミクスを検討した。以前に、大きな有機 dendroliマーを持つ dendroliマー (図 1(a)) のスチルベン部分を光励起した後に、その余剰エネルギーが如何に溶媒へ逃げるのかを時間分解熱検出によって調べ、10ns 後にはほぼ全ての余剰エネルギーが溶媒へ移動していること、dendroliマーの世代と共にトランス体とシス体の拡散係数の大きさの差が大きくなることなどを見出し、報告してきた。²⁾ 今回は、同様な dendroliマーであるが一番外側にイオン基を持つ水溶性の dendroliマー (図 1) について、そのエネルギーや構造変化について検討した。これは、より光で異性化を起こす蛋白質系のモデルとして近いと考えられる。

【実験】 エキシマレーザー (308nm) を励起光として用いて、TG 実験配置で、希薄 KOH 水溶液中のスチルベン dendroliマー (図 1) を光励起した。プローブ光は、HeNe レーザー (633nm) を用いて、得られた信号をデジタルオシロで記録し、解析した。また体積変化を求めるために、光音響法を併用した。

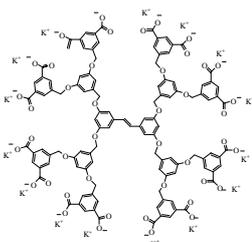
(a) G3



(b) W-G3



(c) W-G2



(d) W-G1

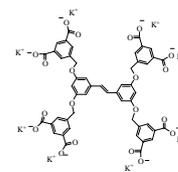


図 1 スチルベンをコアに持つ第 3 世代有機系 dendroliマー(a)と水溶性 dendroliマー(b)-(d)

【結果】 スチルベン dendriマーの第3世代 (W-G3) を光励起後、観測された TG 信号を図2に示す。30ns 以内での速い立ち上がり後、数 100ns 程の遅い立ち上がりが観測された。この後、信号はこの条件下での熱拡散定数で決まる時定数で減衰し、この時間スケールでは一定になる。この変化する成分は熱グレーティング信号と特定され、この信号強度が、励起用の光子エネルギーから、蛍光として発したエネルギーおよび分子に蓄えられたエネルギーを差し引いたエネルギーの大きさ ($\Phi\Delta H$: Φ ; 量子収率、 Δ ; エンタルピー変化) を表している。全ての励起用光子エネルギーを熱として放出する熱参照試料からの熱グレーティングの大きさと比較すると (図2) 興味深いことに、 dendriマーからの熱グレーティングの大きさはかなり小さいことがわかった。このことは、光子の全てのエネルギーが放出されるのではなく、 dendriマー分子にかなりのエネルギーが蓄えられていることを示す。以前に報告した有機系 dendriマーにおいては、トランス - 異性化後に蓄えられるエネルギーの大きさ $\Phi\Delta H$ は 22 kJ/mol とあまり大きくなく、²⁾この水溶性 dendriマーの場合と対比的である。これは表面電荷の反発によるのかもしれない。この後、遅い時間変化を示す信号が観測される。W-G1 と W-G3 については、この信号の時間変化は3つの指数関数の和で表された。このうち、速い2つの時定数は、グレーティング波数 q に依存せず、遅い1つの成分に q 依存性が観測された。このことは、速い二つの成分は構造変化を表す成分であり、遅い成分は分子拡散を表す成分であることを示している。これに対して、W-G2 では1つの指数関数で表すことができ、その成分は q に依存することがわかった。この q に依存する成分の時定数より、分子の拡散係数を求めると、W-G1 で $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、W-G2 で $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、W-G3 で $0.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。これらの値は、対応する大きさの分子、あるいは蛋白質と比較するとかなり小さい値であり、これも表面電荷による摩擦係数の増加のためであろうと考えられる。討論会において、こうした値の考察を含めて構造変化について議論したい。

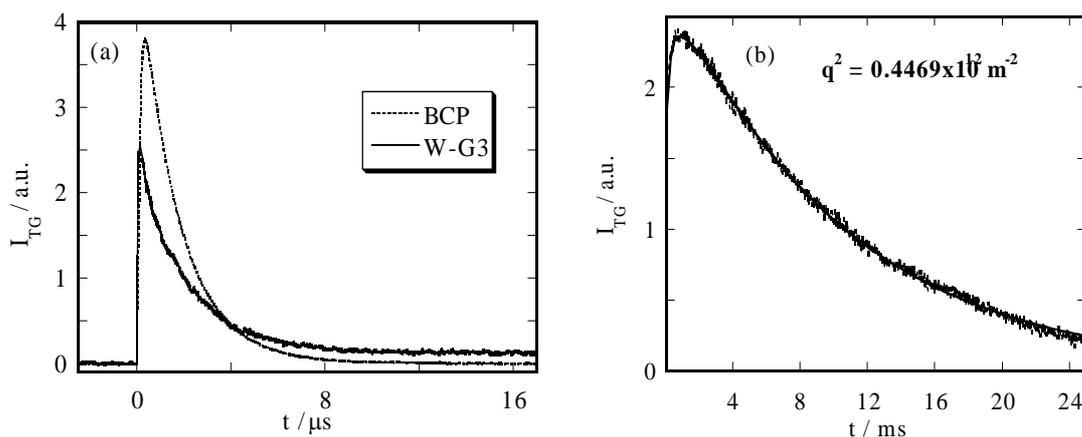


図2 水溶性 dendriマー W-G3 の TG 信号 (a) thermal grating (b) species grating
[参考文献]

- 1) T.Mizutani, et al, Chem.Lett.,2001,1014.
- 2) H.Tatewaki, et al., J.Phys.Chem.A, in press.