

【序】チアカルボシアニン色素分子 (TCC) は水溶液中で自己会合して、 J あるいは H 会合体を形成することが知られている [1]。我々は最近、特定の濃度範囲にある TCC 水溶液に塩化ナトリウムを加えると、まず J 会合体が析出し、その後に H 会合体へ変化することを発見した。 J 会合体は一般に階段状の内部分子配列を持ち、単体分子に比べて長波長側に強い吸収帯 (J バンド) を示す。一方、 H 会合体は一般に梯子状の内部分子配列を持ち、単体分子より短波長側に吸収帯 (H バンド) を示す。したがって、同一の分子から内部分子配列および光学特性が著しく異なる会合体が形成されるだけでなく、その間の変化が生じるという現象は非常に興味深い。 J 会合体から H 会合体への変化の機構を解明するために、吸収スペクトルの時間変化を観測し、その変化の過程を詳しく検討した。

【実験】 0.01 ~ 0.1mM TCC 水溶液に 30mM の塩化ナトリウムを加えて会合体を生成し、これらの吸収スペクトルの時間変化を様々な温度で観測した。

【結果と考察】 図 1 に吸収スペクトルを示す。 TCC 水溶液では、 505nm に二量体、 545nm に単量体のピークが現れる。会合開始直後は 640nm に J バンドが観測されるが、次第に消失し、 450nm に H バンドが現れる。 J バンドは色素濃度が薄い場合や温度が高い場合には出現しない。

図 2 は吸収スペクトルの時間変化である。ここで注目すべき点は、 J 会合体が減少して H 会合体が増加している間、二量体の濃度がほぼ一定な事である。

同じ分子から形状・性質の異なる結晶が生成する結晶多形現象では、過飽和溶液から準安定な相が最初に析出し、その後安定な相へと変化する場合があることが知られている (オストワルドの段階則)。今回の現象は、その中の溶液媒介相転移により説明できる [2]。

準安定な J 会合体の析出に伴い、色素

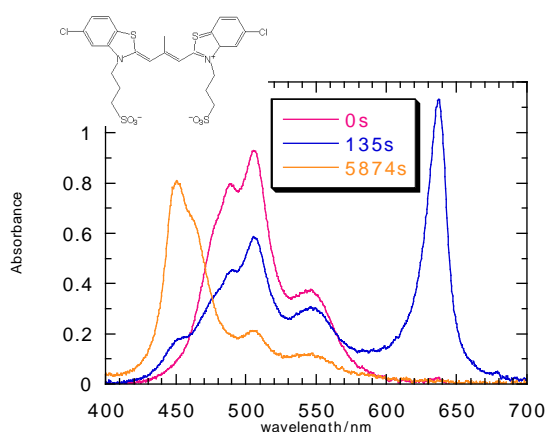


図 1 0.05mM TCC 水溶液 + 30mM NaCl の吸収スペクトル。左上は TCC の構造式。

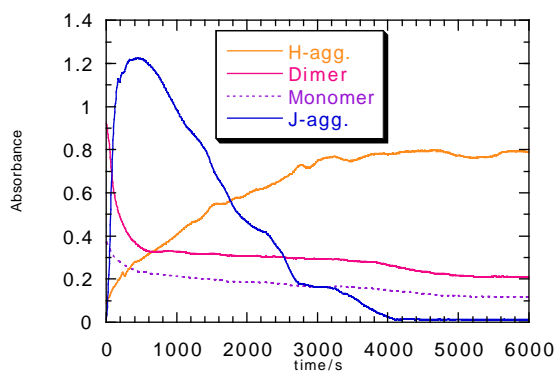


図 2 0.05mM TCC 水溶液 + 30mM NaCl の吸収スペクトルの時間変化

二量体は会合体生成に使われるので減少する。二量体濃度がJ会合体の飽和溶解度に達すると、J会合体と二量体の濃度は平衡となるはずである。ところが、溶液中にはH会合体も析出している。安定なH会合体の飽和溶解度はJ会合体より低いはずなので、H会合体の析出は止まず、二量体濃度は下がり続ける。二量体濃度がJ会合体の飽和溶解度を下回ると、J会合体が溶解を始め、二量体濃度はJ会合体の飽和溶解度まで増加する。このように、J会合体の溶解による二量体の増加と、H会合体の析出による二量体の減少とが打ち消しあい、二量体濃度はほぼ一定に保たれる。すなわち、変化の過程で二量体の濃度が一定に保たれることから、J会合体はH会合体に直接変化するのではなく、二量体に分解した後にH会合体へ再構成されると結論できる。

長時間経過すると、H会合体と二量体の濃度は平衡に達する。この時に、 $k_{H \rightarrow D}[H_{eq}] = k_{D \rightarrow H}[D_{eq}]^n$ という関係が成り立つ。そこで色素の初期濃度を変えて、平衡時のH会合体と二量体の吸光度を測定した。前者を縦軸に、後者を横軸にプロットしたものが図3である。これらの点は、二次曲線でフィッティングできる。つまり、H会合体は二量体2つが会合してできると結論した。

この可逆反応の平衡定数

$$k_{2D \rightarrow H} / k_{H \rightarrow D} = [H_{eq}] / [D_{eq}]^2$$

の温度依存性は、

$$k_{2D \rightarrow H} / k_{H \rightarrow D} = A \exp[(E_{H \rightarrow D} - E_{2D \rightarrow H}) / RT]$$

と書ける。ここで、 $E_{H \rightarrow D}$ はH会合体から二量体への、 $E_{2D \rightarrow H}$ は二量体からH会合体への反応の活性化エネルギーである。そこで、様々な温度で測定した平衡時のH会合体と二量体の吸光度の比を、温度の逆数に対してプロットしフィッティングすることで(図4)、H会合体と二量体のエネルギー差を 95 ± 18 kJ/molと求めた。

【参考文献】

- [1] H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi, K. Kimura, *Langmuir* **21** (2005) 1067
- [2] P.T. Cardew, R.J. Davey, *Proc. Royal Soc. London A* **398** (1985) 415.

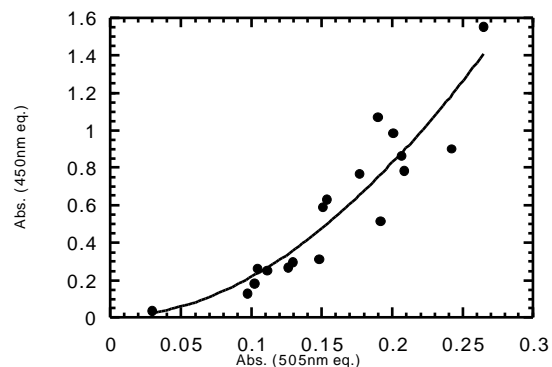


図3 平衡時のH会合体と二量体の吸光度

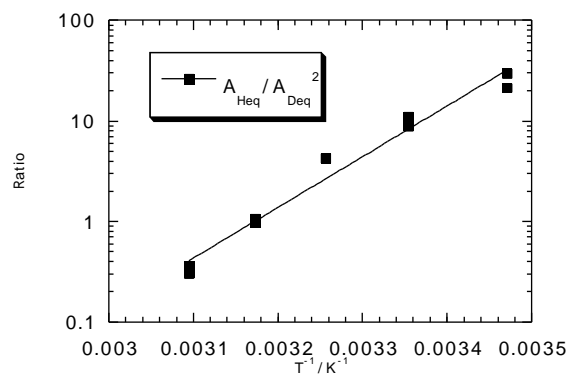


図4 平衡時のH会合体と二量体の吸光度比の温度依存性