

業績紹介：2-ヒドロキシピリジン・水クラスターの励起状態プロトン移動

迫田 憲治 (九大院理・計画研究分担者)
関谷 博 (九大院理・計画研究代表者)

論文題目: "Dispersed fluorescence spectroscopy of 2-hydroxypyridine and its cyclically hydrogen-bonded water clusters in the gas phase: An examination of the occurrence of excited-state proton transfer"

著者: Kenji Sakota, Shihomi Tokuhara, Hiroshi Sekiya

雑誌巻号: *Chem. Phys. Lett.* **488**, 159-163 (2007)

プロトン移動は最も基礎的な化学反応の一つであり、ダイナミクス研究の主要な課題である。最近、水、アンモニアなど極性分子のネットワークを介した多重プロトン/水素移動が注目されている。これまで、単一プロトン/水素移動ダイナミクスについては詳しく理解されている。最近、複数のプロトンまたは水素がどのような機構で移動するかについて興味もたれている。

筆者らは、孤立気相における 7-アザインドール・メタノール1:2クラスターの励起状態 3 重プロトン/水素移動を初めて観測した[1]。今回は2-ヒドロキシピリジン・水クラスターにおける励起状態プロトン移動(ESPT)に注目した。2-ヒドロキシピリジンは供与基(OH基)とプロトン受容基(N基)もつので、2量体や水分子との水素結合クラスターを形成する。2-ヒドロキシピリジンの S_0 状態においてはエンオール構造(2HP)とケト構造(2PY)が共存する(図1)。量子化学計算によると、最低の $\pi\pi^*$ 状態では 2PY 構造が 2HP

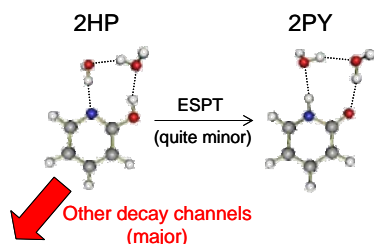


図1 2HP(H₂O)₂のESPT反応スキーム

構造より安定である。しかしながら、ポテンシャル障壁が高いために ESPT が観測されない。ところが、2HP に水分子が結合して環状の分子間水素結合が形成された 2HP(H₂O)_{1,2} においては、ポテンシャル障壁が著しく低下し、ESPT が生じることが予測されている。Nimlos らは多光子イオン化共鳴スペクトルを観測し、低振動数の振電バンドが

多く現れた異常なスペクトルパターンから、2HP(H₂O)₂ において ESPT が生じると報告している。しかしながら、これまで 2HP(H₂O)_{1,2} において ESPT が生じることを示す明確な実験的証拠は得られていない。

本研究では、超音速ジェット中の 2HP(H₂O)_{1,2} クラスターの蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルの測定を行い、ESPT が生じるかどうかについて詳細に調査した。図2に 2HP(H₂O)₁ の分散蛍光スペクトルを示す。励起エネルギーを $\pi\pi^*$ 状態のゼロ点準位から +812 cm⁻¹ まで変えて 2PY の蛍光が観測されるかどうかについて調査した。図2には 2HP の蛍光スペクトルが観測されているが、20000–30000 cm⁻¹ 領域に存在する PY の蛍光スペクトルは観測されてい

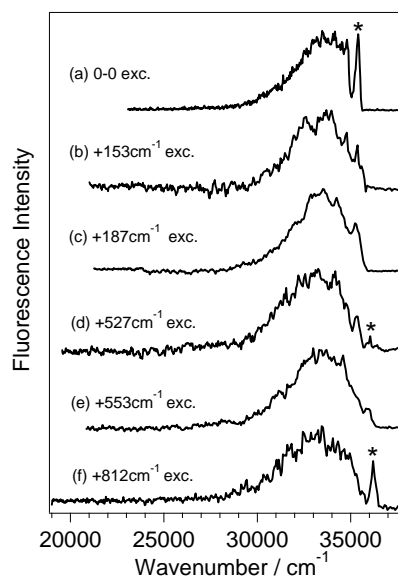


図2 2HP(H₂O)₁の分散蛍光スペクトル

い。同様な測定を 2HP(H₂O)₂ についても行ったが、2PY からの蛍光は観測されなかった。これらの結果は、2HP(H₂O)_{1,2} の最低 $\pi\pi^*$ 状態からの ESPT は、他の減衰過程に比べて極めて遅い過程であることを示している。

本研究は、2HP(H₂O)_{1,2} の反応ポテンシャルを多次元モデルに基づいて行う必要があることを示している。

引用文献

[1] K. sakota, N. Inoue, Y. Komoto, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4596-4603 (2007).

関谷グループの井上和哉君が EMLG/JMLG Meeting 2007 Poster Prize を受賞

大橋和彦 (九大院理・A01 計画班)

平成 19 年 11 月 21 日 (水) から 25 日 (日) まです福岡大学にて開催された Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, “Molecular Approaches to Complex Liquid System” において、本特定領域研究に関連する発表が表彰を受けましたので、以下にその概要を報告します。

Poster Prize

Kazuya Inoue (Kyushu University)

P014 “Coordination and Solvation of Noble-Metal Ions in the Gas Phase: Infrared Spectroscopy of $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ ”

本会議は、The European Molecular Liquids Group (EMLG) と The Japanese Molecular Liquids Group (JMLG) の合同年次会議ですが、今回はさらに第 30 回溶液化学シンポジウムとの合同会議として開催されました。EMLG/JMLG 年次会議では、学生およびポスドクによるポスター発表の中から 3 件前後が選ばれ、Poster Prize が授与されています。

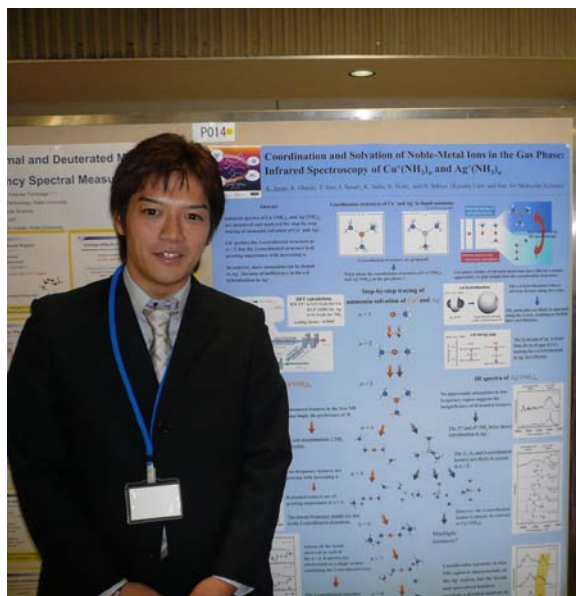
さて、溶液中における金属イオンは、“裸”のイオンではなく溶媒分子によって取り囲まれた“クラスター”として振る舞っています。そのため、周囲の溶媒分子群との相互作用は、金属イオンの物性や反応性に大きな影響を及ぼしています。このような観点から、金属イオンと溶媒分子群との結合様式をクラスターレベルで解明することは、金属触媒や金属タンクの働きを理解する上で極めて重要であります。

私たちのグループでは、溶媒と金属イオンを気相中に生成し、質量分析法により溶媒分子数を制御した上でその赤外分光を行い、金属イオンの溶媒和過程を追跡する研究を進めています。溶媒分子としてまず水を選び、水分子の OH 伸縮振動数が周囲の環境に応じて敏感に変化することを利用して、 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の配位・溶媒和構造を調べました。その結果、同属で同価数のイオンであるのにもかかわらず、 Cu^+ では 2 配位構造が支配的であるのに対して、 Ag^+ では 2~4 配位構造が異性体として共存することを見

出しました。しかし、気相中の Cu^+ と水溶液中の Cu^{2+} とでは価数が異なるので、両者を比較することが難しいという問題が残りました。

液体アンモニア中では銅、銀ともに 1 価イオンとして存在し、配位数は 3 であると報告されています。そこで井上君は、アンモニアを溶媒として用い、気相中における配位・溶媒和構造を液体中での結果と比較することを試みました。 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ の場合、 $n=3$ において 3 配位構造が支配的であり、2 配位構造が最安定である $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ とは異なります。すなわち、溶媒分子に依存して Cu^+ の配位数が変化することがわかりました。さらに $n=4, 5$ のスペクトルは、2~4 配位構造が異性体として共存した複雑な様相を呈します。ところが、 $n \geq 6$ になると 2 配位構造が支配的となり、液体中での 3 配位構造がみられなくなります。一方、 $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ の場合、 $n=4$ において 4 配位構造が支配的となり、 $n \geq 5$ でもスペクトルの主な部分は 4 配位以上の構造に起因するものです。このように、 Cu^+ と Ag^+ とでは、気相中と液体中での配位数の大小関係が逆転するという興味深い結果が得られました。

今回の井上君の受賞からもわかるように、これらの成果は、気相クラスターの研究者のみならず、溶液化学の研究者の注目も集めています。



ポスター前での井上和哉君 (九大院理 M2)

平成 19 年度 生細胞分光部会シンポジウム 報告

酒井 誠 (東工大資源研・A01 計画研究分担者)

去る平成 19 年 12 月 14 日 (金)、東京工業大学すずかけ台キャンパス (神奈川県緑区長津田町) に於いて平成 19 年度生細胞分光部会シンポジウムが開催された。本シンポジウムは、分光学会の内部部会である「生細胞分光部会」主催の記念すべき第 1 回シンポジウムであった。「生細胞分光部会」は、近年の分子分光学の発展により生きた細胞をあるがままにその場で計測するという分光学を基盤とした「生細胞の分子科学」とも呼ぶべき新分野が、従来の物理学、化学、生物学の垣根を超えて創成されつつあり、医学、薬学、農学、工学の分野でのさまざまな萌芽の新技术を先導しつつある背景を受け、細胞と分光をキーワードとして分光学を基盤とする学際的な領域の立ち上げを目指して発足された。この生細胞分光部会長を藤井正明領域代表が務め、また、計画研究代表・分担者のうち 3 名が幹事として部会に参画しており、本特定領域研究と深い繋がりがあることが伺えるであろう。

さて、本シンポジウムでは、生細胞を観測する最先端の分光手法として、蛍光蛋白質を用いた蛍光イメージングに時間分解の手法を導入した細胞内蛍光寿命イメージングや、線形および非線形ラマン散乱によるラマンイメージングにより、生細胞の中にある分子をマッピング、そして時間分解するなど時空間情報を高い感度で取得する技術が紹介された。さらに非線形分光過程を利用する超解像赤外イメージングや共焦点光散乱顕微分光等を導入してこれら先鋭化する試みについても報告された。二光子蛍光顕微鏡による生体内部の 3 次元観察をする試みでは、生体組織中の蛍光発光を従来の方法より数倍深い組織中 (~900 マイクロメートル) でも観察することを実現しており、組織を切片化することなく、生きたまま観察できるという点で医療面、生物学的な応用が非常に期待される。

分光手法だけでなく、生体分子の機能を可視化するための分子プローブの開発・応用についても最先端の報告がなされ、その一例として生理活性を光で操るケージド化合物等が紹介された。この技術を用いると、光を用いて任意の時間に細胞を活性化させることができ、さらに照射領域などをコントロールすることで活

性化部位の選択も容易に行うことができる。その他、蛍光タンパク質を用いた細胞内遺伝子発現過程の新規プローブの開発など興味深い報告が数多くなされた。

シンポジウムには研究者、大学院生、合わせて 42 名の参加があり、各講演者の質疑・応答ではかなり時間が押すほどの白熱した議論が行われた。シンポジウムの後に開かれた研究交流会でも、引き続き参加者の間で議論が続けられ、「生細胞の分子科学」分野に関する興味の深さを示すものであった。今後、生細胞を見る新しい手法を開発しようとする分光学者と、それを利用して生細胞の分子機構を解明しようとする物理、化学、生物学者が一同に集うことによって、分光学の翼がとくに生物学の方向に向かって大きく広がるものと期待を抱かせるシンポジウムであった。

シンポジウムの講演者は以下のとおりであった。

講演者:	濱口 宏夫 (東大院理)
	太田 信廣 (北大電子研)
	井上 康志 (阪大院生命機能)
	小澤 岳昌 (東大院理)
	竹山 春子 (早大先進理工)
	朝日 剛 (阪大院工)
	古田 寿昭 (東邦大理)
	廣田 耕志 (理研)
	根本 知己 (生理研)
	井上 圭一 (東工大資源研)

