

識別番号	P8	2012 年度完了学内共同研究
研究課題	ナノ秒レーザーを用いたシクロデキストリン複合体の時間分解分光	
研究代表者	水谷由宏（理工学部機能創造理工学科）	
共同研究者	早下隆士、橋本 剛（理工学部物質生命理工学科）	
Summary	We present the time resolved spectroscopy of a supramolecular system, in order to better understand the influence of the motion of one component on other. An absorption and fluorescence excitation spectrum of a bolonic acid fluorophore (C1-ABP) molecules has been investigated using Xe lamp and OPO laser.	

1. 研究の目的及び背景

シクロデキストリン (cyclodextrin; CyD) を用いた糖認識機能を持つ超分子複合体 (CD超分子) の吸収・発光スペクトルの起源の解明を目標に、レーザー分光装置を整備し、それを用いて吸収および発光スペクトルの研究をおこなった。

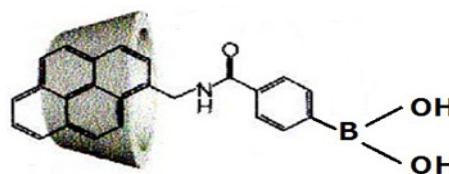
今回我々が注目したボロン酸型蛍光プローブ分子 C1-APBとシクロデキストリン (以下CyD) が超分子複合体を形成したセンサーである。この超分子複合体は、複数の分子が水素結合などの弱い相互作用を介して複合体を形成し、個々の分子では得られない新しい機能を実現させるものである。

本研究では、超分子化学と高速領域の光物性研究を融合させ、CD複合体という魅力ある分子をナノ構造の光物性の舞台に引き出すことを目指す。

分子量が数百から千以上の分子ではスペクトル構造が明瞭にならず、アサインを間違えることもある。その時、その分子に適した発光団（センサー）を使い、通常使用している一光子吸収スペクトルや、引き続いて起こる発光は勿論、二光子吸収などの非線形効果を使えば、線形吸収・発光とは異なる様相をスペクトルに観察できるので、この非線形効果を使ったスペクトルのアサインは非常に効果的である。具体的には、CD複合体が糖と結合したときの発光の振る舞いを光物性の立場から研究し、CD複合体の発光・消光のメカニズムと、光励起キャリアのダイナミクスを解明する。

2. 研究の方法・内容

C1-APBは発光センサーのピレンと、*cis*-ジオール体と環状エステルを形成するフェニルボロン酸がアミド結合したものである。一方、CyDは桶状に内部が空白になっており、その直径は数Åである。



図に示したようにピレン部位が桶状の場所におさまリ複合体を形成することにより親水性や pH 依存性等の議論が可能となる。蛍光発光スペクトルの測定はフラッシュランプ励起 YAG レーザーの 3 倍波を使って OPO レーザーを発振させた。

3. 研究の成果

実験結果

吸収スペクトル：

pH=7, フルクトース有と、pH=10.5, フルクトース無の溶液についてキセノンランプで吸収スペクトルの測定を行った。2つの溶液で吸収スペクトルは同様な構造をしており、どちらも3.5~4.2eVの範囲と4.4~5.5eVの範囲にそれぞれ構造が見られることがわかる。高エネルギー側の構造については、2つの溶液で吸収強度が少し異なっているが、2つの溶液で吸収のピークの数やその位置について違いは見られない。

以下、発光測定では励起光の波長を344nm(3.60eV)としたが、これは吸収スペクトルの一番低エネルギー側の、最も吸収の大きいピークのエネルギー値である。

発光スペクトル

発光スペクトルはレーザー誘起蛍光法で測定した。この蛍光スペクトルと図2の吸収スペクトルはほぼ鏡像関係になっている。

発光と吸収の鏡像関係と、発光スペクトルが励起波長によって大きく変わらないということから、吸収・発光の構造の起源はフォノンサイドバンドではないかと結論される。

また、励起状態はフランク・コンドン因子との比較により電子許容遷移の一重項状態と考えられる。

現在、表題にある時間分解分光をn S~μ Sの時間オーダーで進めており、preliminaryなデータを得ているところである。この超分子に関する評価は量子化学計算を行うことによって、分子構造の決定などが可能になり、相補的かつ、より詳しい議論ができるものと考えられる。

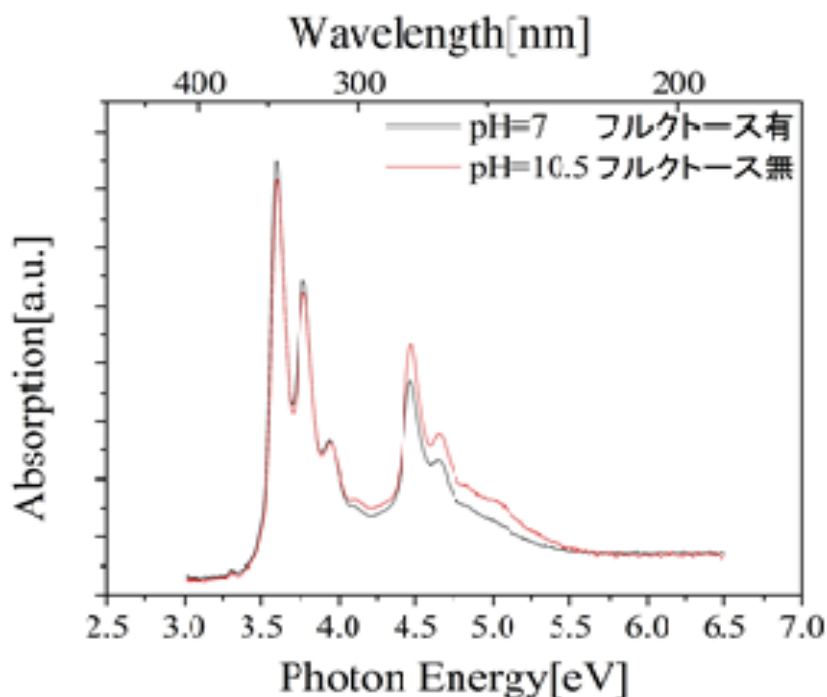


図2 C1-APB/CyD の吸収スペクトル

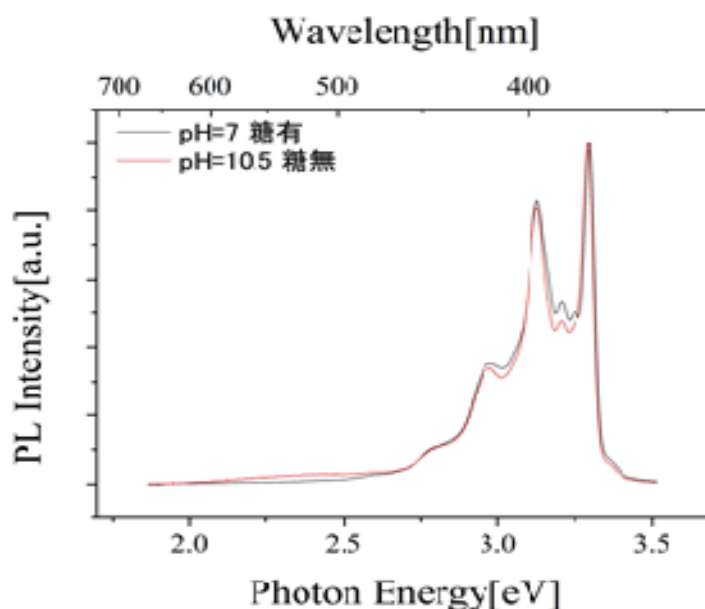


図3. C1-APB/CyD の蛍光