

シクロデキストリンナノキャビティ中における
アントラセン誘導体のスペクトル先鋭化
(北大院工) ○仁戸部 覚・木場隆之・佐藤信一郎

【序】シクロデキストリン(CD)に代表されるナノキャビティ中に包接されたゲスト分子の挙動はバルク環境下でのものと大きく異なることが知られている。本研究は CD ナノキャビティ中に分子を包接させることにより、キャビティ内での分子運動・配向を制限することを目的とした。分子運動の制限は、分子波動関数のデコヒーレンスの抑制につながり、超短パルスレーザーを用いた化学反応の量子制御への応用が期待される。サイズの異なる数種のアントラセン誘導体とシクロデキストリンの包接錯体について定常光吸収・蛍光・蛍光励起スペクトルを測定し、スペクトル形状のホスト-ゲストサイズ依存性について調査した。

【実験・計算】 9, 10-dichloroanthracene (DCA)、9, 10-dimethylanthracene (DMA)、anthracene (AN)のEthanol溶液をCD水溶液に加え12時間攪拌することで包接錯体を形成させ、包接錯体の定常光吸収・蛍光・蛍光励起スペクトルの測定を行った。比較対象として極性溶媒のTHF、無極性溶媒の *n*-hexane 溶液中の吸収・蛍光・蛍光励起スペクトルを測定した。また各分子についてのサイズはPM3 法による構造最適化計算をGaussian03で行い決定した。

【結果】 DCA、DMA、AN の THF 中、*n*-hexane 中および β -CD 包接錯体水溶液中における蛍光励起スペクトルを Figure 1 に示す。DCA では β -CD ナノキャビティ中に包接されることにより、振電バンドの線幅が非常に狭くなることが観測された。 β -CD 中でのスペクトル形状は、無極性溶媒である *n*-hexane 中よりもシャープになった。このことから DCA/ β -CD では溶質-溶媒間の相互作用が抑制されていると期待される。これに対し DMA/ β -CD でのスペクトル幅は THF 中と *n*-hexane 中の中間程度、AN/ β -CD のスペクトル幅は THF 中よりも広くなり、溶質-溶媒間の相互作用が大きくなっていくことが考えられる。

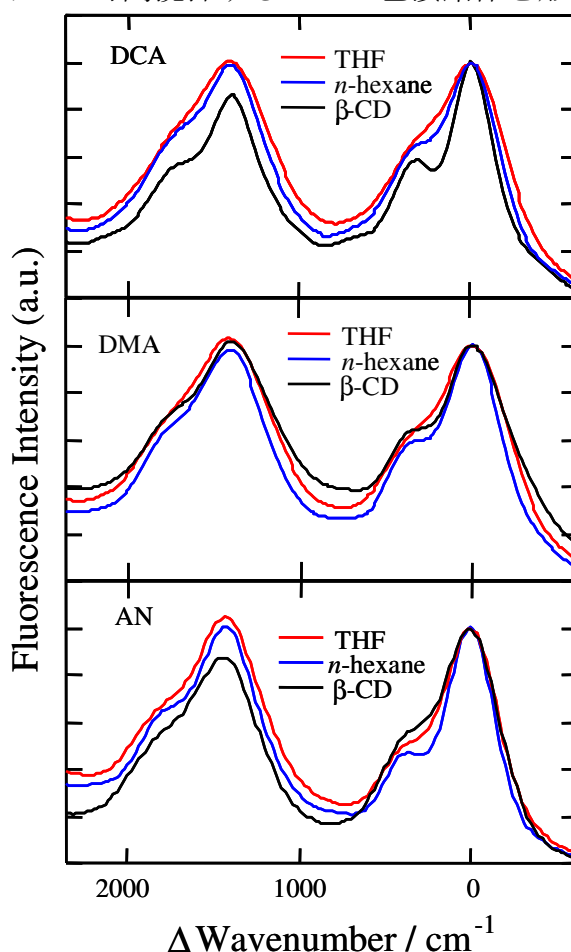


Figure 1. Steady-state fluorescence spectra of DCA, DMA and AN in β -CD nanocavity (black line), in THF (red line), in *n*-hexane (blue line). The spectra are displayed as wavenumber shifts from the 0-0 transition in order to compare the spectral lineshapes.

スペクトル形状変化を定量的に議論するため THF 中、*n*-hexane 中、 β -CD 包接錯体水溶液中でのスペクトルを多成分フィッティングにより振電バンドに分解し、得られた線幅とストークスシフト量を Table 1 にまとめた。 β -CD 包接錯体の線幅を比較すると DCA は *n*-hexane 中では 310 cm^{-1} であるのに対し、 β -CD 中では 290 cm^{-1} と狭くなった。ストークスシフトの量も *n*-hexane 中では 70 cm^{-1} に対し、 β -CD 中では 30 cm^{-1} と非常に小さくなった。このことから DCA は β -CD キャビティ内での溶媒分子の配向緩和が抑制されていることが示唆される。同様に DMA でも β -CD 中の線幅は 350 cm^{-1} と極性溶媒よりは狭くなり、ストークスシフト量は 70 cm^{-1} と無極性溶媒よりも小さくなった。よって DMA も溶媒との相互作用が抑えられていると考えられる。これに対し AN は β -CD 中では線幅が 370 cm^{-1} と極性溶媒と同じであり、ストークスシフト量も 160 cm^{-1} と極性溶媒よりも大きくなった。これらから β -CD ナノキャビティ中ではゲストが $\text{DCA} > \text{DMA} > \text{AN}$ の順に溶質-溶媒間の相互作用が抑制されていると考えられる。

Table 1. Stokes shift and peak width of anthracene derivatives in THF, Hexane and β -CD

guest	DCA		DMA		AN	
	stokes shift / cm^{-1}	peak width ^a / cm^{-1}	stokes shift / cm^{-1}	peak width ^a / cm^{-1}	stokes shift / cm^{-1}	peak width ^a / cm^{-1}
THF	150	400	170	390	150	370
Hexane	70	310	90	330	110	330
β -CD	30	290	70	350	160	370

a. FWHM of lowest energy vibronic band resolved from the fluorescence excitation spectra.

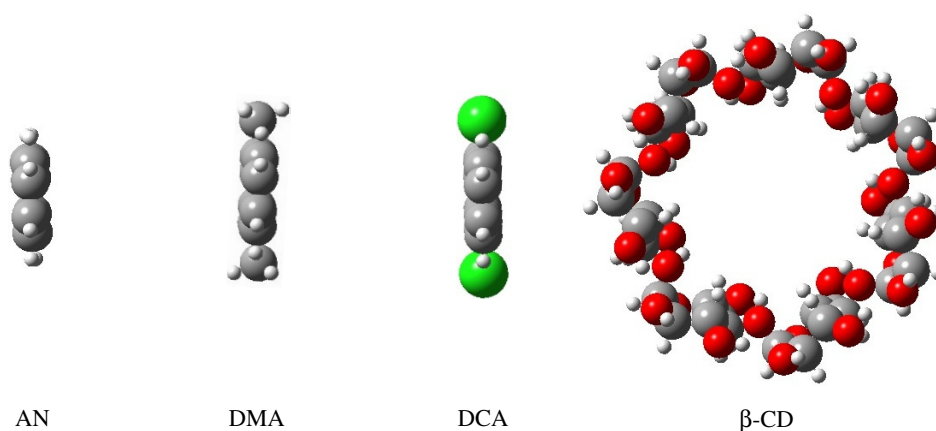


Figure 2 Molecular size comparison of host and guest combination of β -CD inclusion complexes. The all structures are optimized by PM3 calculation.

Figure 2 にゲスト分子 3 種とホスト分子の β -CD の構造最適化した構造をまとめた。ゲスト分子のサイズを比較すると $\text{DCA} > \text{DMA} > \text{AN}$ の順に大きくなり、溶媒との相互作用が抑制された順と同じになった。このことからスペクトルの先鋭化がみられた包接錯体では、ホストとゲストの分子サイズが丁度合う大きさであり、キャビティ内に取り込まれている水分子の数や、運動が大きく制限されることにより、顕著なスペクトルの変化を示しているものと考えられる。