

## シクロデキストリン包接現象を利用した亜鉛ポルフィリン J 会合体形成

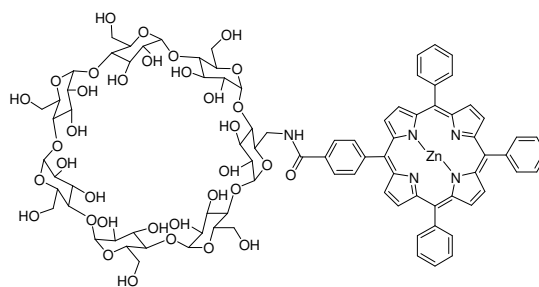
(北大院工<sup>1</sup>・神戸大分子フォト<sup>2</sup>) ○木場 隆之<sup>1</sup>, 細川 清正<sup>1</sup>, 鈴木 広樹<sup>1</sup>,  
馬場 真吾<sup>1</sup>, 秋本 誠志<sup>2</sup>, 覚知 豊次<sup>1</sup>, 佐藤 信一郎<sup>1</sup>

【序】ポルフィリン J 会合体は、その非線形光学材料への応用可能性や、光合成の光捕集を担うクロロフィル集合体のモデルとなりうる点から注目を集めており、数々の研究がなされている。本研究では、 $\beta$ -シクロデキストリンを連結させた亜鉛ポルフィリン(**Figure 1**)を用い、水・エタノール混合溶媒中においてシクロデキストリンの包接現象によって J 会合体形成が誘起される事を見出した。定常光吸収・蛍光スペクトルの濃度変化、および蛍光減衰曲線の測定より、J 会合体形成とその特性について検討した。

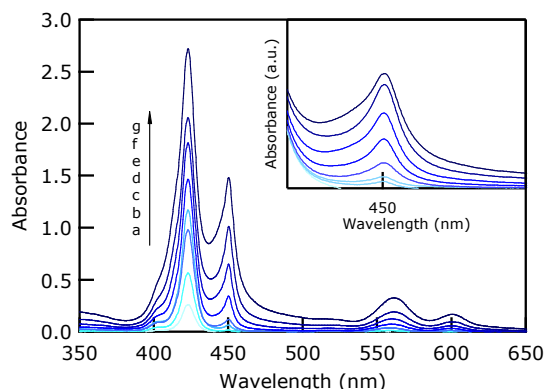
【実験】亜鉛テトラフェニルポルフィリン連結  $\beta$ -シクロデキストリン (**ZnP- $\beta$ -CD**)は以前報告した方法で合成した<sup>[1]</sup>。すべての実験において水/エタノール=7:3 の混合溶媒を用いた。定常光吸収・蛍光スペクトル、円二色性スペクトル、および時間相関単一光子係数法による蛍光減衰曲線の測定を行った。

【結果・考察】混合溶媒中で **ZnP- $\beta$ -CD** は、 $2.0 \times 10^{-6}$  M よりも大きい濃度でモノマーの Soret 帯(423nm)よりも長波長側にシャープなピークが 450nm に観測され、濃度上昇に伴い、その相対強度は増大した(**Figure 2**)。観測された新たな吸収帯のピーク位置は、山口らにより報告された dendrimer 修飾亜鉛ポルフィリンで観測された J 会合体のピーク位置とほぼ一致しており<sup>[2]</sup>、このピークはポルフィリン J 会合体由来のものであると帰属した。

J 会合体形成がシクロデキストリンの包接現象に基づくものかどうかを確認するため、シクロデキストリンキャビティ内に優先的に包接される 1- adamantanol(ADM) を添加する実



**Figure 1.** The chemical structure of ZnP- $\beta$ -CD



**Figure 2.** Concentration dependence of absorption spectra of ZnP- $\beta$ -CD in Water/EtOH (7:3 v/v) binary mixture. The concentration of ZnP- $\beta$ -CD was varied from  $1.0 \times 10^{-6}$  M to  $3.0 \times 10^{-5}$  M (a to g). Inset is absorption spectra normalized at Soret band.

験を行った。Figure 3 に ZnP-β-CD 濃度  $4.0 \times 10^{-6}$  M における、ADM 添加前後での吸収スペクトルの形状変化を示す。ADM 添加に伴って J 会合体のピークが消失し、モノマーバンドの強度が増大した。このスペクトル変化は、ZnP-β-CD のシクロデキストリンキャビティ内にポルフィリンの一部が包接され連なった形で J 会合体が形成しており、ADM の添加により包接されていたポルフィリンと ADM が入れ替わることで会合体が崩壊しモノマーで存在する ZnP-β-CD が増加した、と説明付けることができる。

Figure 4 に水:エタノール混合溶媒中での ZnP-β-CD (濃度  $4.0 \times 10^{-6}$  M) の円二色性スペクトルの測定結果を示す。J 会合体の吸収バンドに当たる 450 nm 付近に強い正のシグナルが現れているが、Soret 帯付近にも強い負のシグナルが観測された。一方、ZnP-β-CD がモノマーのみで存在する同濃度のエタノール溶液での測定では、シグナルは全く観測されなかった。したがって、混合溶媒中で見られた円二色性シグナルは、ZnP-β-CD のポルフィリン同士が近接して存在していることを示している。

Figure 5 に蛍光減衰曲線の濃度変化を示す。濃度上昇に伴い、短い寿命成分の寄与が大きくなっており、高次会合体を形成していることが示唆される。

分光学的手法による測定に加え、原子間力顕微鏡(AFM)による会合体の直接観察も行った。これらの実験結果を総合し、形成された会合体の構造や、シクロデキストリンキャビティ内への包接様式などについて議論する。

#### 【参考文献】

- [1] K. Hosokawa, Y. Miura, T. Kiba, T. Kakuchi, S. Sato, *Chem. Lett.* **37**, 60 (2008).  
 [2] T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6350 (2004).

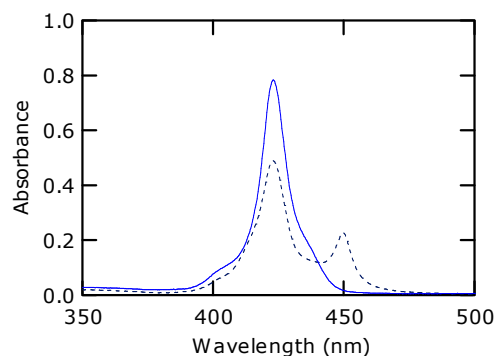


Figure 3. Absorption spectra of ZnP-β-CD in water/EtOH (7:3) solution with  $1.4 \times 10^{-3}$  M of ADM (solid line) and without ADM (dashed line).

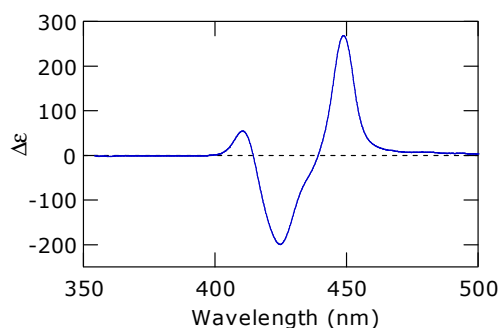


Figure 4. Circular dichroism spectrum of ZnP-β-CD ( $4.0 \times 10^{-6}$  M) in water/EtOH (7:3) solution at 293 K.

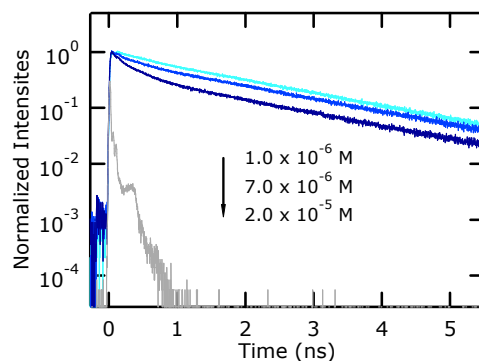


Figure 5. Fluorescence decay profiles of ZnP-β-CD in Water/EtOH (3:7 v/v) at different concentrations. The excitation wavelength was fixed at 425 nm (Soret band), and observed wavelength was 605 nm (Q band).