

## 4P040

シクロデキストリンに包接されたナフタレン誘導体の励起三重項状態の減衰過程  
(岩手大院・工<sup>1</sup>、岩手大・工<sup>2</sup>) ○工藤 賢哉<sup>1</sup>、遠藤 達也<sup>1</sup>、八代 仁<sup>2</sup>、鈴木 映一<sup>2</sup>

【緒言】蛍光とは異なり、通常有機芳香族分子のりん光は室温溶液中では観測されない。これは有機芳香族分子の励起三重項状態  $T_1$  から基底一重項状態  $S_0$  への遷移がスピン禁制であり生成した励起状態の寿命が長いため、消光剤である酸素分子や溶媒等の分子へエネルギーが散逸することが大きな要因である。しかし以前の報告において、ナフタレン誘導体/ $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) /*tert*-butanol (*t*-BuOH) 三成分系溶液では室温りん光が観測されることが報告されている。これは  $\beta$ -CD の疎水性空洞内にナフタレン誘導体が包接されることで上記のような失活が抑制されるためだと考えられているが、この抑制効果の定量的検討や包接体の構造と発光特性の相関についてはほとんど検討されていない。そこで本研究では溶液中で生成したナフタレン誘導体/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH に対してりん光および過渡吸収の減衰を測定し、包接体の存在状態とりん光減衰過程に影響する因子について知見を得ることを目的とした。

【実験方法】発光分子であるナフタレン誘導体には 1-bromonaphthalene (BN)、1-chloronaphthalene (CN)、1-methylnaphthalene (MN) を用いた。試料溶液はナフタレン誘導体エタノール溶液、*t*-BuOH、 $\beta$ -CD 水溶液をメスフラスコに加え蒸留水で希釈した後、振とう・静置して調製した。各成分の濃度は  $\beta$ -CD を  $2.0 \times 10^{-3}$  M、*t*-BuOH を 0.2 M とした。また過渡吸収では  $\beta$ -CD の代わりに glucosyl- $\beta$ -CD (G- $\beta$ -CD) を用いた。 $\beta$ -CD 系の溶液について発光スペクトル、りん光減衰、過渡吸収の測定を行った。また  $\beta$ -CD 系溶液は懸濁していたため、孔径 0.1  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し回収された白色粉末に対して FT-IR、XRD の測定を行った。

【結果と考察】BN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH、CN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH、MN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 試料溶液の試料溶液からナフタレン誘導体由来するりん光が室温で観測された。しかし、調製した試料溶液は懸濁していたため 0.1  $\mu$ m メンブランフィルターでろ過し、ろ液の UV 吸収スペクトルを測定するとナフタレン誘導体由来する吸収は全く観測されなかった。そこで粉末に対して FT-IR と XRD を測定すると、粉末の FT-IRからはナフタレン誘導体、*t*-BuOH に由来する吸収が観測された。また粉末の XRD パターンは  $\beta$ -CD 粉末のパターンと異なっていた。以上のことから試料溶液中から回収された粉末はナフタレン誘導体

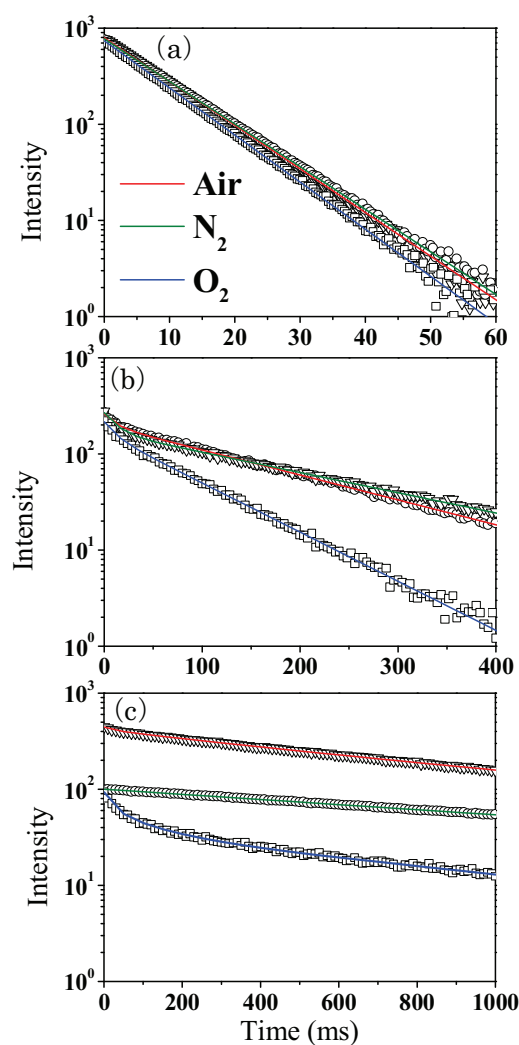


Fig.1 ナフタレン誘導体/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のりん光減衰曲線。(a) BN 三成分系、(b) CN 三成分系、(c) MN 三成分系

$\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分包接体結晶であることが示唆された。

りん光の減衰過程における溶存酸素の影響を調べるため、ナフタレン誘導體 ( $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ )  $\beta$ -CD/*t*-BuOH 試料溶液の空気、窒素、酸素飽和時でのりん光減衰曲線を測定した (Fig.1)。すると BN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 試料溶液では酸素飽和後でもりん光減衰曲線が単一指数関数でフィッティングすることができ、寿命も 10 ms 程度と窒素飽和時とほとんど変化しなかった。BN よりも長寿命である CN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 系、MN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 系では窒素飽和の場合はほぼ単一指数関数でフィットでき、寿命は CN が約 200 ms、MN が約 1600 ms であった。しかし空気、酸素飽和の場合、最大三つの指数関数の和を用いないと十分なフィッティングを行うことができず、長い成分の時定数は CN が約 100 ms、MN が約 1000 ms であった。以上より三成分包接体結晶では溶存酸素による失活が 10 ms 以上まで抑制されていることが示唆された。CN、MN のような長寿命の発光種を用いた系で空気飽和時、酸素飽和後にりん光の減衰が単一指数関数的でなかったことは、包接体に対する溶存酸素の影響が不均一であることを示し、包接体が溶液中で結晶として存在していることを支持している。

包接体の結晶化による影響を調べるため、ホスト分子として  $\beta$ -CD よりも溶解度の大きい G- $\beta$ -CD を用いて溶液 (BN:  $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ , CN, MN:  $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ) を調製した。この系は透明溶液からりん光が観測されるが、りん光強度が極端に弱いため三重項過渡吸収を測定した (Fig.2)。ナフタレン誘導體の  $T_1 \rightarrow T_n$  の過渡吸収は 350~470 nm の波長領域で観測されるため、空気、窒素飽和後に 430 nm で過渡吸収の時間変化を測定した。

空気、酸素飽和後のナフタレン誘導體/G- $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分溶液から三重項減衰曲線を測定することができた。しかしナフタレン誘導體/*t*-BuOH 二成分溶液からは窒素飽和後であっても減衰曲線が測定できなかった。次に得られた BN、CN、MN 三成分系の減衰曲線について単一指数関数を用いてフィッティングを行ったところ、CN と MN は空気飽和時でも十分にフィットでき、寿命も窒素飽和後には 1.2 ms  $\rightarrow$  3.3 ms (CN)、1.0 ms  $\rightarrow$  3.1 ms (MN) に延びていた。しかし BN の減衰曲線は単一指数関数ではフィットできず、窒素飽和後でも減衰の時定数がほとんど変化しなかった。以上のことから溶液中でもナフタレン誘導體が CD 空洞内に包接されることで、励起状態のエネルギーが周囲の分子に散逸する過程が抑制されていることが示唆された。また、BN の三重項減衰曲線が単一指数関数でフィットできない原因については今後検討する必要がある。

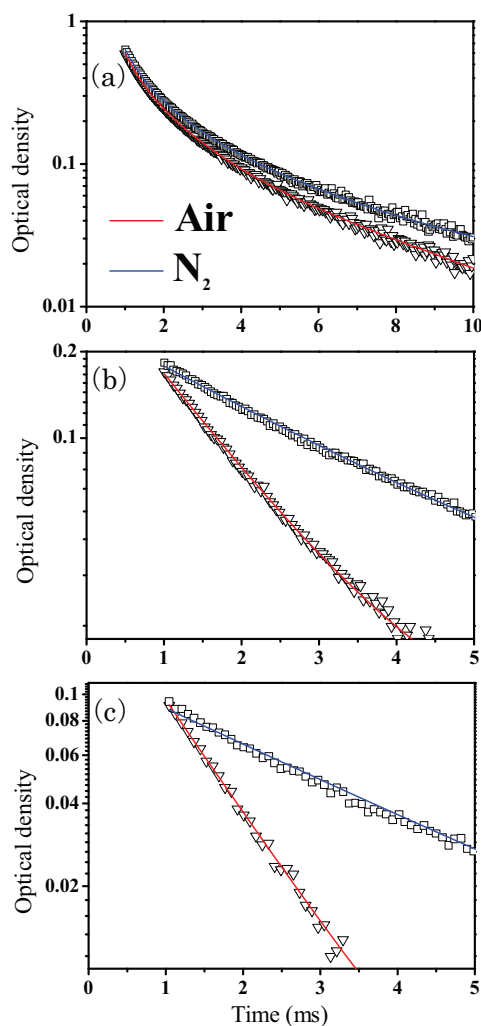


Fig.2 ナフタレン誘導體/G- $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系の三重項減衰曲線。(a) BN 三成分系、(b) CN 三成分系、(c) MN 三成分系