

## 1P036

シクロデキストリン - 芳香族炭化水素包接体結晶の室温りん光特性  
(岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</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分子等へエネルギーが散逸する過程が支配的になるためである。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ている例がある。我々は昨年の分子科学討論会でナフタレン誘導体/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH の白濁した溶液から室温りん光が得られたこと、りん光減衰測定における溶存酸素の影響が不均一であることから、室温りん光が微結晶から生じていることを報告した<sup>1)</sup>。

そこで本研究では様々な有機芳香族分子、中でも比較的りん光減衰が遅い発光分子を用いて、実験を行い、室温りん光発現の条件を実験的に検討し、無輻射失活の抑制に関する知見を得ることを目的とした。

【実験方法】包接ゲスト分子として 1-methylnaphthalene (1-MeNp)、2-methylnaphthalene (2-MeNp)、naphthalene (Np)、acenaphthene (AceNp)、phenanthrene (Phe)、1-naphthol (NpOH) を用いた。試料溶液はゲスト分子エタノール溶液、*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。各成分の濃度はゲスト分子を  $1.0 \times 10^{-4}$  M、 $\beta$ -CD を  $2.0 \times 10^{-3}$  M、*t*-BuOH を 0.35 M とした。

これらの溶液について発光スペクトル及びりん光減衰測定を行った。また溶液中に生じた懸濁物質はメンブランフィルターでろ過し、回収した白色粉末に対して FT-IR、XRD 測定を行った。

【結果と考察】全ての試料溶液で以前のナフタレン誘導体/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH の場合と同様に懸濁が見られ、それぞれのゲスト分子に由来するりん光が室温で観測された。また、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、上記の試料溶液について空気、窒素、酸素飽和時でのりん光減衰曲線を測定した。例として Phe 三成分系のりん光スペクトルと 497 nm におけるりん光減衰曲線を示す (Fig.1,2)。窒素飽和条件下ではりん光減衰曲線はほぼ単一指数関数でフィッティングすることができて、NpOH で 0.6 s、1-MeNp と 2-MeNp、Np で 1.8 s、AceNp で 2.2 s、Phe で 2.5 s の時定数が得られた。しかし、いずれについても空気飽和、酸素飽和条件下では、単一指数関数では十分なフィッティングを行うことが出来なかった。溶存酸素存在下でりん光の減衰が単一指数関数からずれたこと

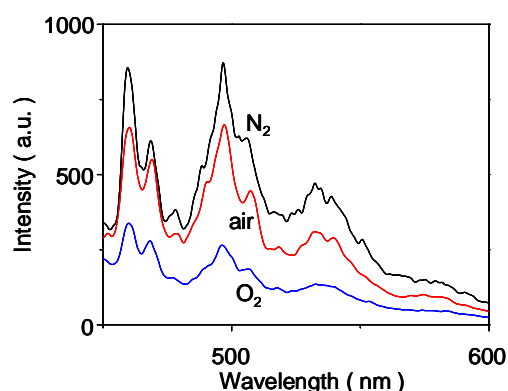


Fig.1 Phe/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のりん光スペクトル

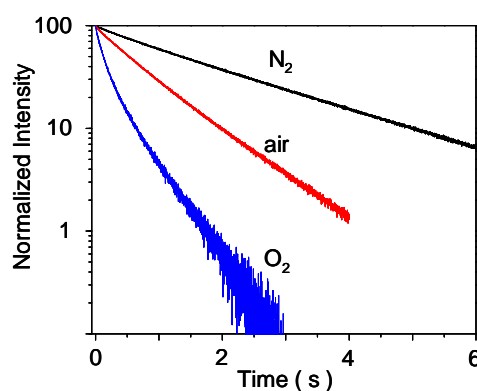


Fig.2 Phe/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のりん光減衰曲線

は、発光種に対する溶存酸素の影響が不均一であることを示し、発光種が試料溶液中で微結晶として存在していることを示唆する。さらに、同じゲスト分子で調製した三成分系であっても、溶存酸素による消光作用の受け方に違いが見られた。同一成分の試料溶液でも調製ごとに懸濁の様子に違いが見られ、そのため溶存酸素による影響に違いが生じたと考えられる。成分溶液を混合してから懸濁を生じるまでの待ち時間は調製ごとに異なり、顕微鏡で観察すると待ち時間が長いものほど析出結晶が大きい傾向があった。結晶粒径が大きいほど溶存酸素の影響を受けにくい傾向があったが、これは微細な結晶に比べて表面の比率が小さいためと考えられる。また、ゲスト分子が異なっても、溶解度や特性の違いで懸濁の様子に違いがあった。この場合も結晶粒径が大きいほど溶存酸素の影響を受けにくい傾向があった。

ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系の懸濁結晶はひし形板状晶であったが、 $\beta$ -CDの結晶は短い柱状晶である。これは懸濁物質が単に $\beta$ -CDの析出結晶ではなく、新たに包接体結晶が析出していることを示唆している。そこで、試料溶液をメンブランフィルターでろ過し、回収した白色粉末についてFT-IR、XRD測定を行った。FT-IRスペクトルでは、三成分系の全ての試料において1400~1600  $\text{cm}^{-1}$ の領域に $\beta$ -CD単体では見られない、ゲスト分子由来の吸収が観測され、2970  $\text{cm}^{-1}$ 付近には*t*-BuOH由来の吸収がみられた(Fig.3)。この結果から、これらの系では懸濁物質中に三成分を全て含んでいることが確認できた。また、XRD測定からは、三成分系の全ての試料と $\beta$ -CDでは異なったパターンが得られた(Fig.4)。したがって懸濁物質は $\beta$ -CD結晶に他の成分が吸着しているようなものではなく、ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOHの三成分包接体結晶であると考えられる。またNpOHで結晶性が悪く、ややはっきりしないが、ゲスト分子が異なっても三成分系のXRDパターンは全体的に類似しており、三成分包接体結晶は類似の結晶構造を持つことが考えられる。

#### 参考文献

- 1) 工藤 賢哉, 遠藤 達也, 八代 仁, 鈴木 映一. 第3回分子科学討論会 講演番号 4P040

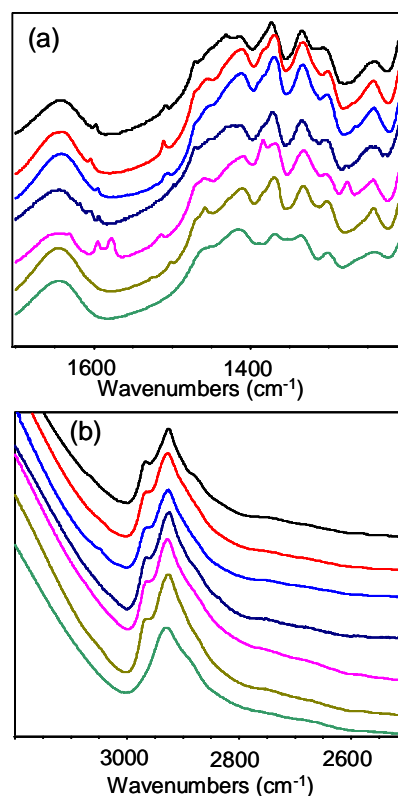


Fig.3 ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH三成分系のFT-IRスペクトル(a) ゲスト分子の吸収領域 (b) *t*-BuOHの吸収領域  
スペクトルは上から1-MeNp,2-MeNp, Np,AceNp,Phe,NpOH, $\beta$ -CD

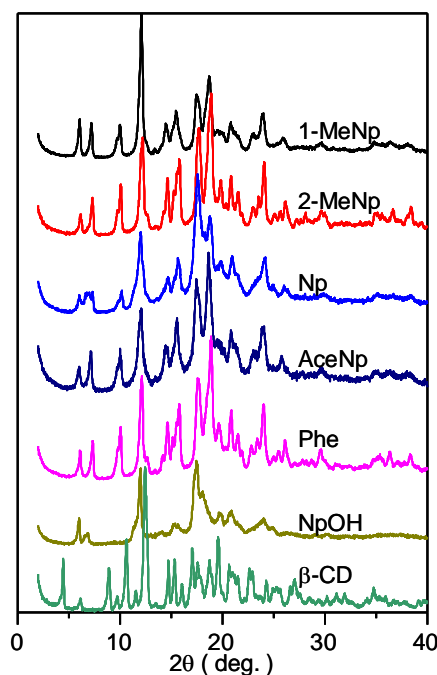


Fig.4 ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のXRDパターン