

1P025

蛍光の異方性減衰測定によるピレン誘導体の逆ミセル中における回転緩和

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト²)

○今城裕貴¹, 飯間雄介¹, 秋本誠志^{1,2}, 富永圭介^{1,2}

【序】水の動的挙動や熱力学的性質は水素結合ネットワーク構造の影響を大きく受ける。バルク水とナノメートルサイズの水である制限空間内の水とでは、これらの性質が異なる予想される。これは制限空間内の水が界面との相互作用の影響を受けることや、水素結合ネットワーク構造がバルク水と異なることに起因していると考えられる。制限空間内の水のモデル系として逆ミセル内の水であるウォータープールがあげられる。逆ミセルは濃度比 $W_0 = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$ で特徴付けられ、その大きさは W_0 にほぼ比例する。以下の Debye-Stokes-Einstein の関係式から、液体の粘度 η と液体中における溶質分子の回転緩和時間 τ との間には比例関係が成り立つことが知られている。

$$\tau = \frac{V\eta}{k_B T} \quad (1)$$

ここで、 V 、 k_B 、 T はそれぞれ溶質分子の体積、ボルツマン定数、絶対温度を示す。蛍光異方性減衰の測定により求められたクマリン系色素の逆ミセル中における回転緩和時間からウォータープールの粘度は、界面付近ではバルク水の数十倍あり、中心付近でもバルク水の数倍程度あると解釈されていた^{1,2}。ところが、蛍光異方性減衰の測定によりピレン誘導体で三価のアニオンであるピラニンの逆ミセル中における回転緩和時間を求めたところ、バルク水中での回転緩和時間とほぼ同じであるという結果が得られた。この結果から、三価のアニオンであるピラニンはアニオン性である界面との静電的な反発からウォータープールの中心付近に存在し、ウォータープールの中心付近の粘度はバルク水のそれとほとんど変わらないと考えた。

本研究では、ウォータープールの粘度及び、ウォータープール中における蛍光色素分子の存在位置についてさらに詳しい知見を得るために、蛍光色素分子としてピラニン及びピレン誘導体で二価のアニオンである DHPDS を選び回転緩和時間の W_0 依存性を調べた。しかし、これらの分子では電子基底状態と電子励起状態において脱プロトン化がおこるため、解析が複雑になると考えられる。そこで、ピラニンのヒドロキシ基がメトキシ基に置換した MPTS についても同様の実験を行なった。

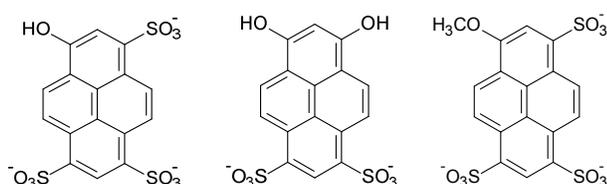


図1. 左から順にピラニン、DHPDS、MPTS

【実験】ピラニン、DHPDS 及び、MPTS を蛍光色素分子として用いてそれぞれで水溶液及び、 $W_0 = 10, 20, 30, 40, 50$ の水/AOT/イソオクタン系の逆ミセル溶液を調製した。時間相関単一光子計数法を用いて直線偏光した励起光の偏光方向に対して平行に偏光した蛍光強度 $I_{\parallel}(t)$ 及び、垂直に偏光した蛍光強度 $I_{\perp}(t)$ を別々に測定し、以下の式を用いて蛍光異方性 $r(t)$ を求め、回転緩和時間を得た。

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (2)$$

【結果と考察】MPTS の定常の吸収および蛍光スペクトルを図2に示す。励起波長 400 nm、観測波長 480 nm で求めた MPTS の $r(t)$ は全て単一指数関数で再現できた。 $W_0 = 10$ の逆ミセル中における MPTS の $r(t)$ を図3に示す。また、求めた $r(t)$ より得られた回転緩和時間のうち $W_0 = 10$ 及び $W_0 = 50$ の逆ミセル中、及びバルク水中での回転緩和時間を表1に示す。MPTS において、 $W_0 = 50$ の逆ミセル中での回転緩和時間がバルク水中での回転緩和時間と近い値となっていることが分かる。このことは、MPTS がウォータープール中において粘度がバルク水とほとんど変わらない中心付近に存在するというを示唆している。また MPTS において、 $W_0 = 10$ の逆ミセル中での回転緩和時間がバルク水中での回転緩和時間よりも2倍程度長くなっていることから、逆ミセルのサイズが小さくなるほど、ウォータープールの中心付近は界面からの影響を大きく受けその粘度がバルク水よりも大きくなると解釈される。ピラニン及び DHPDS それぞれのバルク水中と逆ミセル中における回転緩和時間の比較からも同様の結果が示唆された。

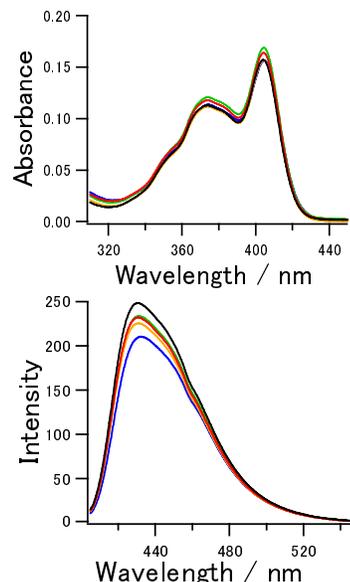


図2. MPTS の吸収スペクトル(上)と蛍光スペクトル(下) (青: $W_0 = 10$ 、緑: $W_0 = 20$ 、黄: $W_0 = 30$ 、赤: $W_0 = 40$ 、黒: バルク水)

ピラニン及び DHPDS は電子基底状態と電子励起状態において、置換基であるヒドロキシ基による脱プロトン化が起こっている。そこでピラニン及び DHPDS については脱プロトン化を考察し解析を行ない、発表する。

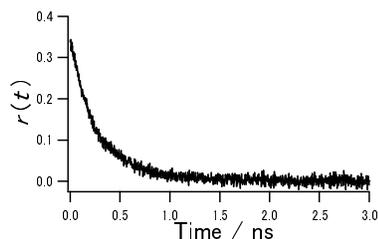


図3. MPTS の $W_0 = 10$ における $r(t)$

(参考文献)

1. R. E. Riter, D. M. Willard, and N. E. Levinger, *J. Phys. Chem.* **102**, 2705 (1998).
2. P. Hazra, D. Chakrabarty, N. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 553 (2003).

表1. MPTS の回転緩和時間 τ

	τ (ps)
$W_0 = 10$	284
$W_0 = 50$	146
バルク水	138