

4B17

シクロデキストリン包接による芳香族ゲスト分子の電子位相緩和の抑制

(北大院工¹・北大院総化²・北大院情報³・北大院歯⁴)

○吉住祐規²、佐野めぐみ¹、小林宏寿¹、宮川直之¹、木場隆之³、阿部薫明⁴、佐藤信一郎¹

【序】 近年レーザー光のコヒーレントな性質(可干渉性)を用いることで、分子の量子状態を直接制御する技術が注目されている^[1]。しかし、このような量子制御技術の実用化には、外界(溶媒、溶質)との相互作用によってコヒーレンスが失われていく過程(位相緩和)の抑制が必要不可欠である。位相緩和過程の抑制は電子スペクトルの先鋭化度合から見積もることができる^[2]。当研究室では、一般的な化学反応が進行する室温、溶液中における位相緩和過程の抑制を目的とし、シクロデキストリン(CD)包接錯体を用いた研究を行ってきた^[3]。今回、CD:ゲスト分子(G)=2:1 錯体の位相緩和抑制に対する有効性を確認するため、9,10-ジメチルアントラセン(DMA)、9,10-ジクロロアントラセン(DCA)をゲスト分子とし、 β -CD、tri-methyl- β -CD(TMB)による包接錯体の蛍光スペクトル線幅を比較した。また、CD包接による位相緩和抑制の効果をさらに高めることを目的とし、ペリレン γ -CD 錯体に対して、アルコールおよびケトンスペーサー分子として添加した。これらのスペーサー分子が、CDキャビティ内に入り込んだ水分子(溶媒)を置換することによる位相緩和時間の延長を試みた。

【実験】 DMAのEtOH溶液を調製し、濃度過剰なCD水溶液に混合することでDMA/ β -CD錯体を調製した。同様にDCA/ β -CD、DMA/TMB、DCA/TMB包接錯体を調製し、それぞれの蛍光、蛍光励起スペクトルを測定した。また、ペリレン γ -CD水溶液にMeOH~1-Octanolまでの直鎖アルコールおよび、Acetone, 3-Butanone~3-Octanoneまでの直鎖ケトン、他数種をそれぞれ少量ずつ加え、蛍光、蛍光励起スペクトルを測定した。

【結果と考察】 β -CD および TMB とアントラセン誘導体の包接錯体の蛍光、蛍光励起スペクトルのCD濃度依存性の解析から、ホスト分子に β -CDを用いた場合にCD:G=2:1錯体が形成され、一方TMBを用いた場合にCD:G=1:1錯体が形成されることがわかった。これによりCDの樽型二量体が形成される駆動力は、CDの大環上に存在するヒドロキシル基同士の水素結合であると考えられる。また、それぞれの錯体の0-0振動バンドの線幅とストークスシフトを比較すると、 β -CDでの包接(CD

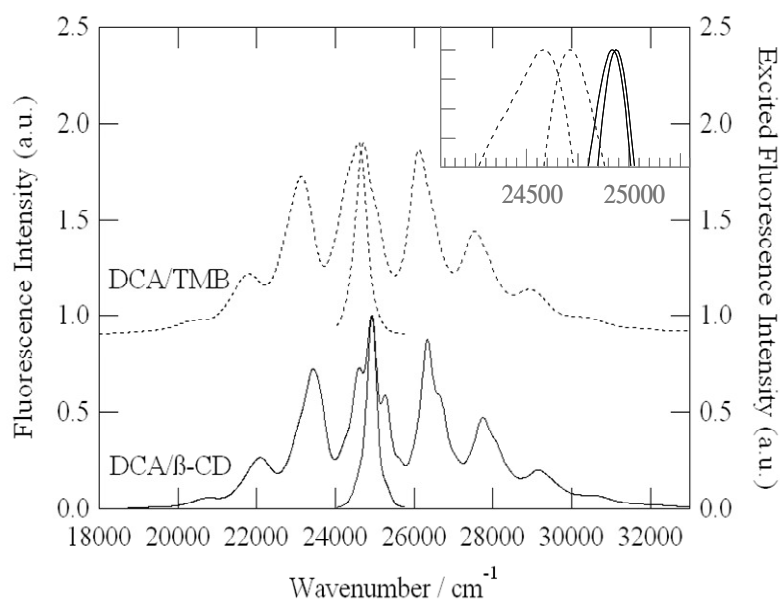


Figure 1. Fluorescence and Fluorescence-excited spectra of the DCA / β -CD and DCA / TMB complexes. The inset shows expanded spectra around 0-0 region.

: G = 2:1)の方が、TMB での包接 (CD:G = 1:1)よりも溶媒との相互作用が減少され、位相緩和の抑制に有効であることがわかった。(Figure 1, Table 1)

また、ペリレン/ γ -CD 錯体に対して、スペーサー分子を添加した際に蛍光スペクトルが著しく

先鋭化することがわかった。(Figure 2) これはスペーサー分子が CD キャビティ内の水分子を追い出したことで、ゲスト分子近接で起こる水分子の振動や溶媒和が取り除かれたためであると思われる。蛍光滴定により、スペクトル先鋭化に最適なスペーサー分子濃度を決定し、Voigt 関数によるバンドフィッティングにより均一幅と不均一幅に分離した。Figure 3 に均一幅の炭素鎖長依存性を示す。炭素鎖長が短い領域ではアルコールの方が、先鋭化が大きく位相緩和抑制に有効である。炭素鎖長が伸びるにつれケトンの方にやや優位性が現れる結果となった。この結果は、CD キャビティ内での、ヒドロキシル基とカルボニル基の振動ゆらぎの大小に起因しているものと考えている。いずれにしても位相緩和を目的とする CD 包接の際に少量のスペーサー分子を加えることで位相緩和の延長が可能であることがわかった。スペクトル線幅を位相緩和時間に換算すると、スペーサー分子を添加しない場合では 33 fs であったが、最も先鋭化が見られた 3-hexanone の場合で 54 fs となった。

Table 1. Full width at half maximum and stokes shift of each complexes.

complex	r_v / cm^{-1}	r_l / cm^{-1}	r_g / cm^{-1}	stokes shift / cm^{-1}
DCA/ β -CD	286	207	151	15
DCA/TMB	390	282	206	43
DMA/ β -CD	301	217	159	85
DMA/TMB	459	331	242	226

γ_v : Voigt γ_l : Lorentzian γ_g : Gaussian

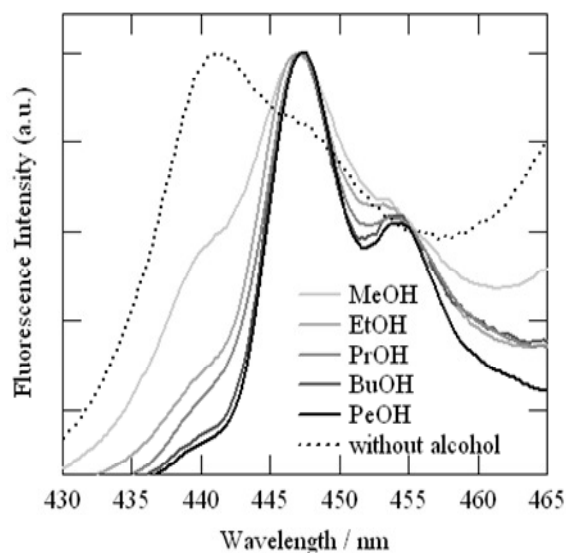


Figure 2. Fluorescence spectra of perylene / γ -CD complex in the presence of alcohol.

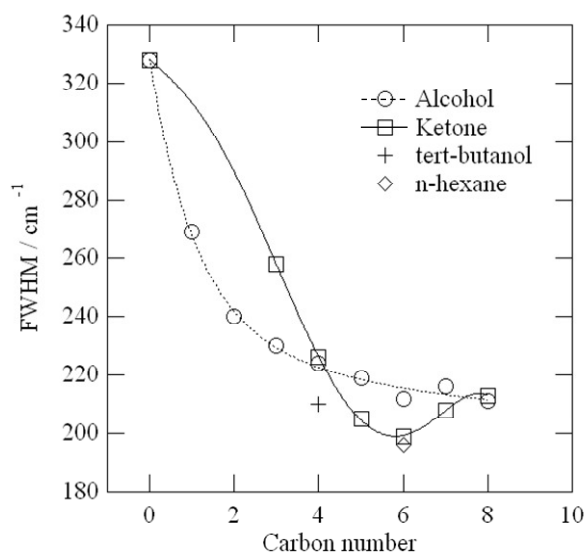


Figure 3. Full width at half maximum of 0-0' transition band for the fluorescence spectra of the perylene / γ -CD complex in the presence of each alcohol or ketone.

【参考文献】

1. S. Sato, Y. Nishimura, Y. Sakata, I. Yamazaki, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10019-10025 (2003).
2. T. Kiba, T. Kasajima, Y. Nishimura, S. Sato, *ChemPhysChem*, **9**, 241-244 (2008).
3. S. Sato, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 1158-1162 (2007).