

## 4P021

シクロデキストリン-芳香族炭化水素水溶系の室温りん光に及ぼす第三成分の影響  
(岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</sup>) ○野崎 貴介<sup>1</sup>, 谷藤 睦美<sup>2</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無輻射失活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を始めとしたいいくつかの有機芳香族分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH の薄く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おり、またそれらがゲスト分子の違いによらずに類似の結晶構造を持つ可能性があることを報告した<sup>1)</sup>。

本研究では、発光分子エタノール溶液、シクロデキストリン(CD)水溶液、第三成分として界面活性剤やかさ高いアルコールを混合し発光測定を行い、第三成分が室温りん光に及ぼす影響について実験的に検討し、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-chloronaphthalene (1-CN) を用い、濃度は  $1.0 \times 10^{-5}$  M とした。ホスト分子として  $\beta$ -CD 及び  $\gamma$ -CD を用いた。ホスト分子の濃度は全て 0.01 M とした。第三成分として *t*-BuOH、アニオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ノニオン性界面活性剤の Triton X-100 (TX-100) を用いた。試料溶液は、第三成分として *t*-BuOH を用いた場合、その濃度は 0.2 M とし、窒素通気をして脱酸素した。SDS を用いた場合、濃度は  $8.5 \times 10^{-3}$  M とし、臨界ミセル濃度を下げる目的で NaCl (0.4 M)、脱酸素剤として  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.05 M) を加えた。TX-100 を用いた場合、濃度は  $2.4 \times 10^{-3}$  M とし、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.05 M) を加えた。試料溶液はそれぞれの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。発光スペクトル及びりん光減衰測定は FP-6500 蛍光分光器で行った。

【結果と考察】ホスト分子として  $\beta$ -CD を用いた場合、どの第三成分を用いても 1-CN に由来するりん光が室温で観測された。そのうち、*t*-BuOH と TX-100 を用いた系では目視で懸濁物質が確認されたが、SDS を用いた系は無色透明で懸濁は確認されなかった。そのりん光スペクトルを Fig. 1 に示す。*t*-BuOH を用いた系に比べて界面活性剤を用いた場合の強度は著しく弱かったが、スペクトル形状はほぼ同じであった。それぞれの 530 nm におけるりん光減衰曲線は Fig. 2

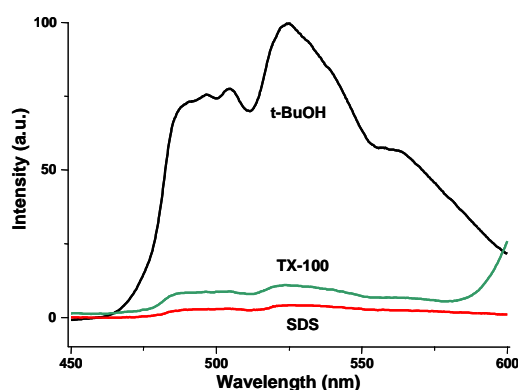


Fig. 1 1-CN/ $\beta$ -CD/ 第三成分系のりん光スペクトル

に示す。りん光減衰測定の結果、*t*-BuOH を用いた場合は単一指数関数でフィッティングすることができたが、SDS、TX-100 を用いた場合は二つの指数関数の和で減衰が示された。それぞれの時定数 $[\tau_1 / \tau_2]$ と成分比 ( $A_1 / A_2$ )は、*t*-BuOH で [188 ms], SDS で [4 / 300 ms] (94 / 6), TX-100 で [10 / 197 ms] (15 / 85)であった。*t*-BuOH を用いた場合の  $\tau_1$  は以前報告した値とほぼ同じであり、同様に三成分包接体結晶が生成していると思われる。SDS を用いた場合にりん光減衰が単一指数関

数で表されないのは、発光分子が  $\beta$ -CD と SDS ミセルの両方に取り込まれる可能性があり、速い成分がミセル中、遅い成分が  $\beta$ -CD 中の 1-CN からの発光であるためと考えられる。これは、速い成分が 1-CN / SDS / NaCl / Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 系での減衰の時定数 3.8 ms と近い値であり、遅い成分は懸濁が見られた系と同程度の時定数であることから支持される。 $\beta$ -CD / SDS 系では、結晶化せずとも溶媒の衝突等による失活をかなり抑制するような微小環境になっていると考えられる。TX-100 の場合、懸濁物質が生じていて *t*-BuOH を用いた時と同等の時定数のりん光減衰成分をもつことから、一部が *t*-BuOH を用いた時と似た微小環境を形成していると考えられる。1-CN / TX-100 / Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液系ではりん光が得られなかったことから、 $\beta$ -CD / TX-100 系の速い成分は単純に TX-100 ミセルに取り込まれた発光分子からの発光ではないと思われる。

ホスト分子として  $\gamma$ -CD を用いた場合、第三成分として界面活性剤を用いた時だけ室温りん光が観測された。*t*-BuOH と SDS を用いた場合には、溶液に懸濁は見られなかったが、TX-100 を用いた場合には懸濁物質が確認された。そのりん光スペクトルと 530 nm におけるりん光減衰曲線をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示す。

*t*-BuOH を除いた二つの系から 1-CN 由来のりん光が確認できる。 $\gamma$ -CD / *t*-BuOH でりん光が観測できないのは CD 空孔の大きさの違いが影響している可能性がある。

それぞれのりん光減衰測定の結果、SDS、TX-100 を用いた場合はどちらも二つの指数関数の和で減衰が示された。それぞれの時定数 [ $\tau_1 / \tau_2$ ] と成分比 ( $A_1 / A_2$ ) は、SDS で [1.7 / 82 ms] (74 / 26)、TX-100 で [21 / 89 ms] (40 / 60) であった。SDS を用いた場合には、減衰が速い成分が支配的であるが、遅い成分も存在する。これは  $\beta$ -CD の時と同様に、SDS ミセル中と  $\gamma$ -CD 中の発光分子からのりん光減衰の違いによるものと考えられる。 $\gamma$ -CD の場合は水溶解性が高く、包接結晶は析出しにくい、SDS を第三成分として用いることで溶液中でも結晶中での環境に匹敵する保護効果が高い微小環境を形成するのではないかと考えられる。TX-100 を用いた場合、 $\beta$ -CD 系と同様に懸濁したり、りん光減衰が二成分系で表されることから、これらの構造は類似していると考えられる。

また、同様に調製した三成分系溶液でもりん光の発現に違いが出ることがあった。これは溶液温度の変化によって、溶液内の微小環境が変化するためではないかと考えている。発光分子 / CD / 界面活性剤系についての詳しい包接構造については今後検討したい。

参考文献

- 1) 遠藤達也, 八代仁, 鈴木映一. 第 4 回分子科学討論会 講演番号 1P036

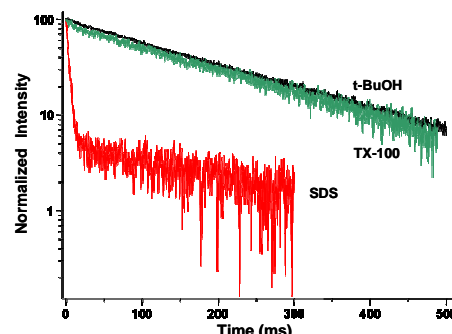


Fig. 2 1-CN/  $\beta$ -CD/ 第三成分系のりん光減衰曲線

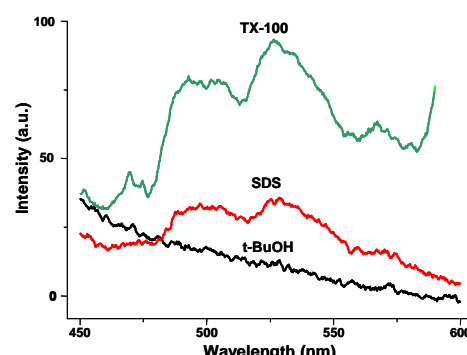


Fig. 3 1-CN/  $\gamma$ -CD/ 第三成分系のりん光スペクトル

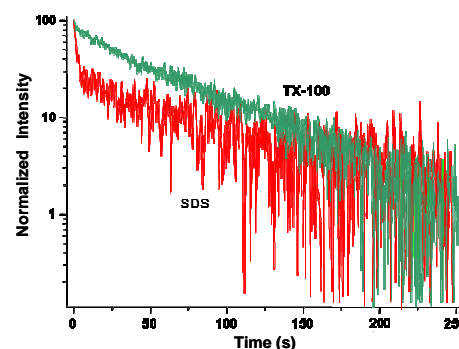


Fig. 4 1-CN/  $\gamma$ -CD/ 第三成分系のりん光減衰曲線