

1P067

アントラセン誘導体とその超分子カプセル錯体の単一分子分光:  
項間交差過程の不均一性の抑制と光安定性の増強

(静岡大院・理) ○東 弘二, 蛭海 洋平, 小林 健二, 三井 正明

Single-molecule spectroscopy of anthracene derivative and its supramolecular capsulplex:  
Reduced heterogeneity in intersystem crossing and enhanced photostability  
(Shizuoka University) ○Koji Higashi, Hirumi Yohei, Kenji Kobayashi, Masaaki Mitsui

【序】蛍光検出による単一分子計測では、通常1秒間に $10^3\sim 10^6$ 回の光吸収-発光サイクルを引き起こす必要がある。そのため、長時間の単一分子計測を行うためには、プローブである蛍光色素に極めて高い発光性と光安定性が求められる。色素の光安定性を向上させる手段として、これまでにシクロデキストリンを利用したロタキサン[1a]や超分子カプセル[1b]などによる色素のゲスト包接が報告されているが、単一分子計測が可能な蛍光色素への適用例は

なかった。しかし最近、単一分子計測が可能な9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン(BPEA) [2]の誘導体G1およびG2(図1)をゲストとし、反応性の高いアントラセン部位を保護した超分子カプセル錯体G1@CapやG2@(Cap)<sub>2</sub>が合成された[3]。本研究では、これらG1, G2およびそれらの超分子カプセル錯体の単一分子分光を行い、それらの項間交差過程と光退色過程を定量的に評価することにより、カプセル化によってゲスト分子の光物理過程と光安定性がどのような影響を受けるかを調べた。

【実験】無極性高分子であるZeonexの薄膜中にG1あるいはG2を極希薄に分散させた試料基板をスピコート法により作製した。また、カプセル錯体はG1あるいはG2( $\sim 10^{-10}$  M)とZeonexを溶解させた超脱水トルエン溶液にCapをゲスト分子に対して過剰に加え、60–100°Cの加熱還流を1–3日間行うことで生成させた。この溶液をカバーガラスにスピコートし、試料基板を作製した。それらの単一分子計測には、自作のレーザー走査蛍光顕微分光装置を用い、単一分子の蛍光強度と蛍光スペクトル(積算時間3秒)の時間変化を室温・真空(< 0.1 Pa)条件下で並列測定した。励起光には連続光であるAr<sup>+</sup>イオンレーザー(波長488 nm)を用い、対物レンズ(100×, NA = 1.4)で回折限界まで集光し、光退色するまで単一分子に照射し続けた。

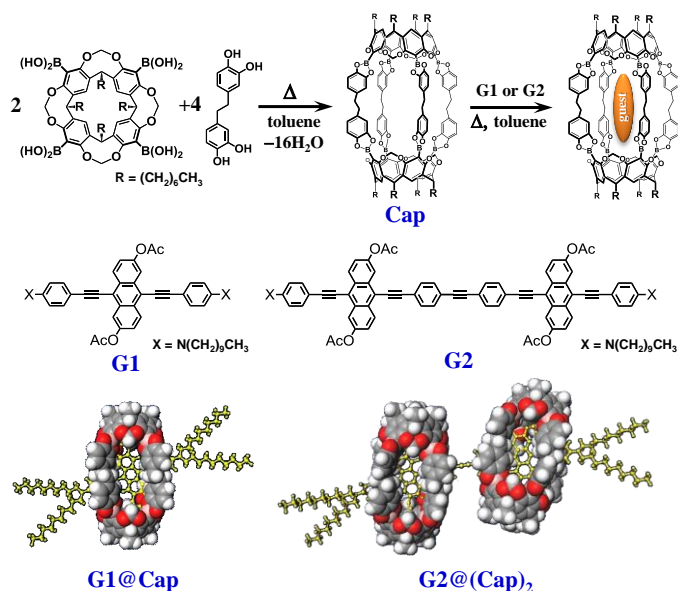


図1 超分子カプセル錯体G1@CapとG2@(Cap)<sub>2</sub>の生成スキームと構造

**【結果と考察】** 測定したすべての分子の蛍光強度の時間変化には蛍光の on-off ブリンキングと 1 段階の光退色挙動が観測され、単一分子を計測していることが確認された。図 2 に蛍光スペクトルから得た G1 と G1@Cap の蛍光極大波長 ( $\lambda_{\max}$ ) のヒストグラムを示す。G1 と G1@Cap とともに  $\lambda_{\max}$  の分布は単一のガウス関数で近似され、それぞれの中央値は 532, 544 nm であった。これらの値は対応するメチルシクロヘキサン中での  $\lambda_{\max}$  値 (図 2 中の下向き矢印) とよく一致した。このことは、Zeonex 中でほとんどの G1 分子がカプセル化された状態を保持していることを示している。さらに、分布幅は明らかに G1@Cap のほうが G1 よりも狭くなっており、ゲスト分子の構造および周辺環境の不均一性は、カプセル内に閉じ込められることにより抑制されていることが分かる。図 3 にブリンキング挙動のヒストグラム解析から得られた G1 および G1@Cap の励起三重項 ( $T_1$ ) 状態の寿命と項間交差 (ISC) の量子収率のヒストグラムを示す。それぞれの G1 と G1@Cap の分布を比較すると、どちらも G1@Cap のほうがシャープになっており、カプセル化による分子構造と周辺環境の不均一性の低下により、ISC 過程の時定数の不均一性も抑制されていることが分かった。さらに、G1 と G1@Cap の光安定性を比較するため、単一分子が光退色するまでに放出した光子の総数を求め、各単一分子の光退色量子収率  $\Phi_b$  を見積もった。そのヒストグラムを図 4 に示す。どちらもポアソン型関数で分布が再現され、その特性値として G1 では  $1.9 \times 10^{-7}$ , G1@Cap では  $2.3 \times 10^{-8}$  という値を得た。この結果から、カプセル化により G1 の  $\Phi_b$  が 1/10 程度まで抑制されることが定量的に示された。光退色の主な原因としては、約 1 ms と長い寿命を持つ  $T_1$  状態 (図 3a 参照) からのエネルギー移動によって生成した励起一重項酸素が、基底状態の G1 のアントラセン骨格部位と反応し、非発光性のエンドペルオキシドを生成しているということが考えられる。よって、カプセル化によるアントラセン部位の立体的な保護は、この酸化反応を効果的に抑制しているものと考えられる。当日の発表では G2 の結果についても併せて議論する。

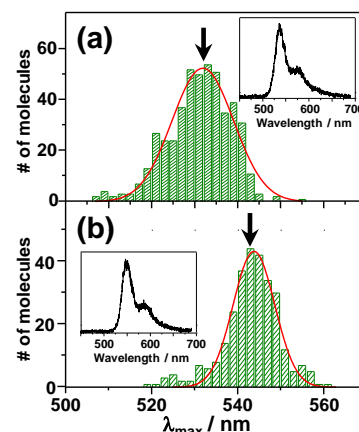


図 2 蛍光極大波長  $\lambda_{\max}$  のヒストグラム: (a) G1 (475 分子), (b) G1@Cap (459 分子) とそれぞれの単一分子蛍光スペクトルの例

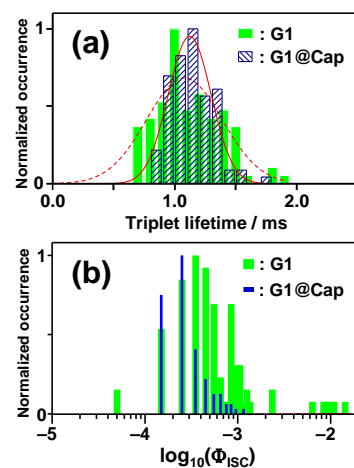


図 3 G1 と G1@Cap の (a)  $T_1$  寿命と (b) ISC の量子収率のヒストグラム

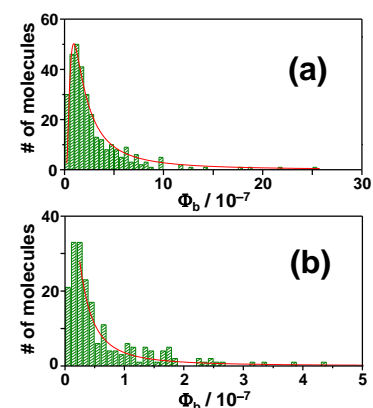


図 4 (a) G1 および (b) G1@Cap の光退色量子収率のヒストグラム

**【参考文献】** [1] (a) M. T. Stone, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* 2387, (2007).; (b) N. Nishimura, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **75**, 6079 (2010). [2] M. Mitsui *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 9921 (2012). [3] Y. Hirumi *et al.*, *to be submitted*