

1P070

シクロデキストリン-有機芳香族分子包接錯体の包接構造と室温りん光特性

(岩手大院・工¹, 岩手大・工²) ○小笠原 和樹¹, 八代 仁², 鈴木 映一²

Inclusion structure and room temperature phosphorescence properties of the inclusion complexes of cyclodextrin and aromatic molecules

(Iwate Univ.) ○Kazuki Ogasawara, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【序】

近年、光機能材料開発や分析化学分野においてりん光が注目されているが、多くの有機芳香族分子は、外的要因による励起三重項状態の失活のため、室温ではりん光を発現しない。しかし、シクロデキストリン (CD) 等と包接錯体を形成した際に室温りん光を発現する場合がある。本研究では水溶液から、二成分系 (ナフタレン誘導体/ β -CD) 錯体および三成分系 (ナフタレン誘導体/ β -CD/第三成分) 包接錯体結晶を作成し、りん光スペクトルとりん光減衰曲線の測定を溶存酸素濃度の異なる環境にて行った。また IR、PXRD および NMR 等によって包接構造を推定し、包接構造とりん光の失活要因からの保護、第三成分の役割等について調査した。

【実験】

β -シクロデキストリン(β -CD)ストック溶液(1.0×10^{-2} M)、発光物質エタノール溶液(1.0×10^{-3} M)をあらかじめ調製し、20 mL メスフラスコへそれぞれ 4 mL、2 mL 採り蒸留水でメスアップした。発光物質には 1-ブロモナフタレン(1-BrNp)および 1-クロロナフタレン(1-CINp)を用いた。三成分系では調製時に先の二成分の他に第三成分として *tert*-ブチルアルコールを 0.52 g 加えた。溶液調製後 10 分間の超音波撹拌を行い、1 日静置して JASCO FP-6500 分光蛍光光度計により発光測定を行った。測定の際には、試料を入れたコック付石英セル中に 30 分間のガス通気を行い、酸素および窒素通気量を変えて溶存酸素濃度の異なる環境を整えた。

【結果と考察】

測定より得られたりん光減衰曲線を規格化したものを図 1 に示す。ほとんど単一指数関数的なりん光減衰挙動を示したが、曲線フィットには式 1 の三つの指数関数の和を使用した。各フィッティングパラメータを表 1 に示す。また図 1 より、どちらの発光物質でも二成分系は溶存酸素の影響を著しく受けるのに対し、三成分系では溶存酸素の影響を比較的受けなかった。このことから第三成分を添加することで溶存酸素からの失活抑制効果を向上させることが示唆された。

表 1 りん光減衰曲線のフィッティングパラメータ

(a)				
N ₂ :O ₂	0 : 1	1 : 1	3 : 1	1 : 0
A ₁ /A ₂ /A ₃	13.5/14.5/64.0	33.3/33.3/33.3	33.3/33.3/33.3	33.3/33.3/33.3
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	3.44/3.44/0.64	1.70/1.70/1.70	2.36/2.36/2.36	9.37/9.37/9.37
フィット範囲	0-10	0-70	0-70	0-70
(b)				
N ₂ :O ₂	0 : 1	1 : 1	3 : 1	1 : 0
A ₁ /A ₂ /A ₃	33.3/33.3/33.3	33.3/33.3/33.3	49.2/1.7/49.6	33.3/33.3/33.3
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	9.27/9.27/9.27	9.77/9.77/9.77	9.89/3.13/9.89	10.1/10.1/10.1
フィット範囲	0-70	0-70	0-70	0-70
(c)				
N ₂ :O ₂	0 : 1	1 : 1	3 : 1	
A ₁ /A ₂ /A ₃	-1.74/-1.74/-1.74	36.49/33.58/29.94	26.8/70.4/10.3	
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	40.84/40.84/40.84	1.10/1.11/3.15	5.01/2.58/0.42	
フィット範囲[msec]	10-80	10-80	10-80	
(d)				
N ₂ :O ₂	0 : 1	1 : 1	3 : 1	
A ₁ /A ₂ /A ₃	33.33/33.33/33.33	33.33/33.33/33.33	33.33/33.33/33.33	
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	83.03/83.03/83.03	112.9/112.9/112.9	143.4/143.4/143.4	
フィット範囲[msec]	10-80	10-80	10-80	

(a) 1-BrNp/ β -CD, (b) 1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH, (c) 1-CINp/ β -CD, (d) 1-CINp/ β -CD/*t*-BuOH

式 1 りん光減衰曲線フィット関数

$$I_p(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3}$$

顕微鏡写真より結晶は $10\ \mu\text{m}$ 以下の菱形板状結晶の凝集体として存在していることがわかる。結晶を球形と仮定した動的散乱法(DLS)により求めた平均粒径は、1-BrNp/ β -CD で $1\ \mu\text{m}$ 程度、1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH で $0.3\ \mu\text{m}$ 程度、1-CINp/ β -CD で $1.4\ \mu\text{m}$ 程度、1-CINp/ β -CD/*t*-BuOH で $2.8\ \mu\text{m}$ 程度であった。二成分系と三成分系で結晶粒径に大きな差が無いにも関わらず、二成分系で溶存酸素による失活が著しいことから、第三成分の *t*-BuOH は包接錯体結晶内部への酸素分子の進入を妨げていることが示唆される。その一方で、窒素飽和条件では二成分系での 1-BrNp および 1-CINp の寿命は三成分系での値と比べてそれほど短くなっておらず、溶媒等による失活はかなり抑制されているといえる。

りん光測定用とは別に調製した試料溶液からメンブランフィルターで懸濁微結晶をろ別、乾燥し FTIR を測定すると、三成分系ではナフタレン誘導体、 β -CD および *t*-BuOH 全てに由来する吸収が観測された。また、三成分系結晶の PXRD パターンは β -CD とは明らかに異なるものであった。さらに、DMSO- d_6 溶媒中で測定した三成分結晶の $^1\text{H-NMR}$ からは、ナフタレン誘導体、 β -CD、*t*-BuOH がおよそ 1:2:2 の割合で存在していることが示唆された。以上の結果から、三成分包接体結晶中では 2 個の β -CD が形成する空洞内にナフタレン誘導体 1 分子が包接され、2 分子の *t*-BuOH が外部からの他分子の進入を妨げるように配置されていると推察される。

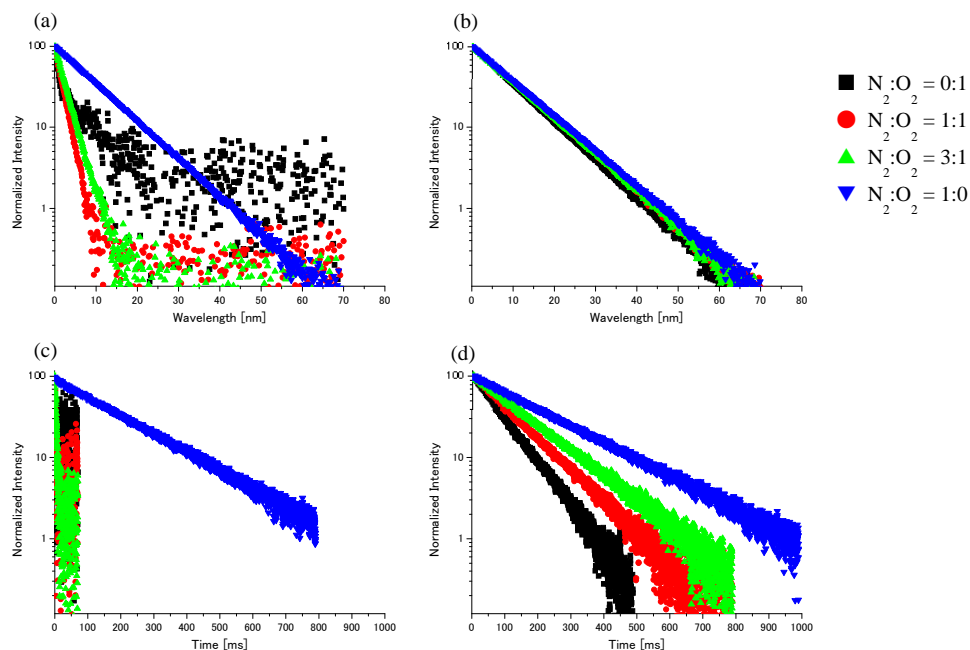


図 1 規格化した懸濁液のりん光減衰曲線
(a) 1-BrNp/ β -CD, (b) 1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH, (c) 1-CINp/ β -CD, (d) 1-CINp/ β -CD/*t*-BuOH

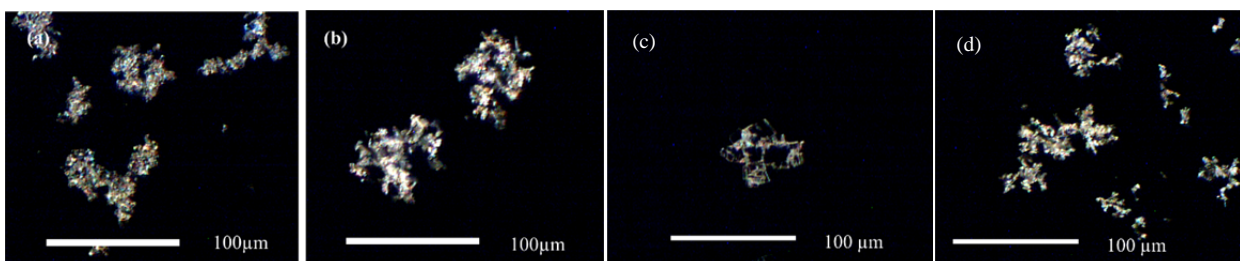


図 2 懸濁微結晶の光学顕微鏡写真
(a) 1-BrNp/ β -CD, (b) 1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH, (c) 1-CINp/ β -CD, (d) 1-CINp/ β -CD/*t*-BuOH