

3P027

ナフタレン-シクロデキストリン誘導体水溶液系の励起三重項ダイナミクス
(岩手大院・工¹, 岩手大・工²) ○堀川孝太¹, 佐藤健吾¹, 八代仁², 鈴木映一²

Excited triplet state dynamics of naphthalene-cyclodextrin aqueous solution
(Iwate Univ.) ○Horikawa Kota¹, Sato Kengo¹, Yashiro Hitoshi², Suzuki Eiichi²

【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 の寿命が長いため、消光剤である酸素分子や溶媒等の分子へエネルギーが散逸することが大きな要因である。しかし以前の報告において、ナフタレン誘導体/シクロデキストリン/*tert*-butyl alcohol (*t*-BuOH) 三成分系溶液では室温りん光が観測されることが報告されている。これは β -CD の疎水性空洞内にナフタレン誘導体が包接されることで上記のような失活が抑制されるためだと考えられているが、この抑制効果の定量的検討や包接体の構造と発光特性に関する報告はほとんどない。本研究では水溶液中で生成したナフタレン誘導体/シクロデキストリン/*t*-BuOH の室温りん光減衰を詳しく調べ、励起三重項ダイナミクスについて検討することを目的とした。

【実験方法】

発光分子であるナフタレン誘導体には 1-bromonaphthalene(1-BrNp)、1-chloronaphthalene(1-ClNp)、1-methylnaphthalene(1-MeNp)を用いた。試料溶液はナフタレン誘導体エタノール溶液、*t*-BuOH、6-O- α -D-Maltosyl- β -cyclodextrin(M- β -CD) 水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。各成分の濃度はナフタレン誘導体を 1.0×10^{-4} M、M- β -CD を 5.0×10^{-4} - 1.5×10^{-2} M、*t*-BuOH を 2.0×10^{-1} M とした。その他に、ナフタレン誘導体と M- β -CD の二成分系溶液の調製も三成分系と同様の手順で行った。これらの溶液を 40 mL/min で 20 分間窒素通気し、発光スペクトルおよびりん光減衰曲線を FP-6500 蛍光分光器により測定した。

【結果と考察】

1-ClNp/M- β -CD/*t*-BuOH 三成分系の試料溶液は、どの M- β -CD 濃度でも室温でりん光が観測され、M- β -CD 濃度の増大に伴いりん光強度は高くなった。さらに、りん光の減衰は全て単一指数関数的であることが確認でき、M- β -CD 濃度増大に伴い見かけのりん光寿命は長くなった(Figure 1)。りん

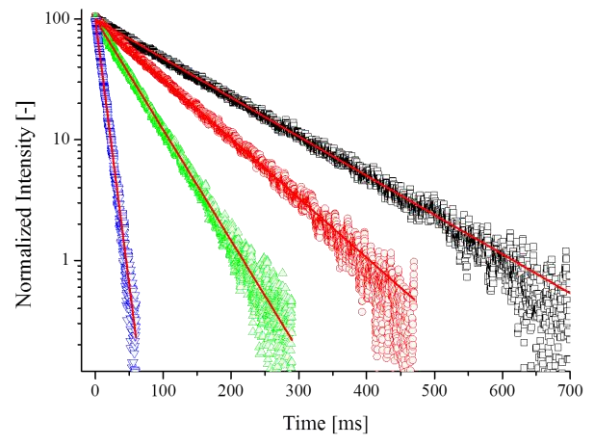
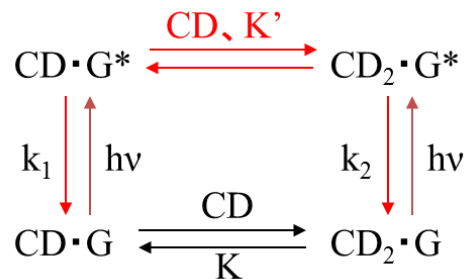


Figure 1. 1-ClNp/M- β -CD のりん光減衰曲線
(左から M- β -CD 濃度 5.0×10^{-4} M、 2.0×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 1.5×10^{-2} M)



Scheme 1. 励起状態における相互変換

光減衰の速さが CD 濃度に依存して連続的に変化することから、励起状態の失活抑制の度合いが異なる二種類の包接錯体が存在し、それらが励起状態において素早く相互変換していると考えた。そこで、失活速度の異なる 1:1 と 2:1 の二種類の包接錯体間での T₁における擬似平衡(Scheme 1)を仮定した。この図において、k₁、k₂はそれぞれ 1:1 錯体、2:1 錯体での三重項の減衰速度定数、K'は錯体間のτ₁における擬似平衡定数である。このモデルでは二種類の錯体は同じ速度定数で単一指数的に減衰することになり、その逆数である見かけのりん光寿命τ_aは式(1)のようになる。ここで、τ₁、τ₂はk₁、k₂の逆数あり、見かけの寿命はM-β-CD濃度が高いとτ₂に近づく。

$$\tau_a = \frac{1 + K'[CD]_0}{1/\tau_1 + K'[CD]_0/\tau_2} \quad (1)$$

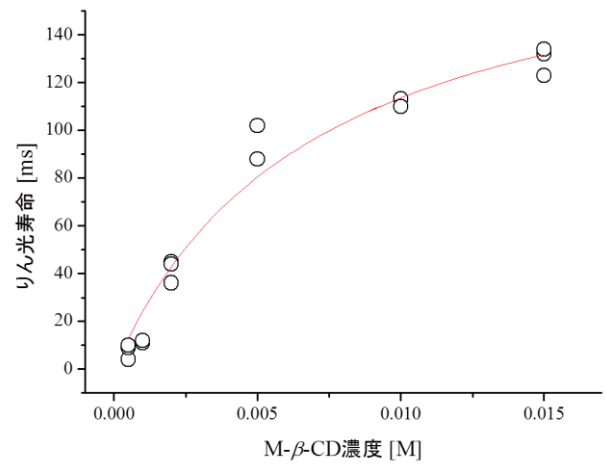


Figure 2. M-β-CD 濃度とりん光寿命の関係

りん光寿命と M-β-CD 濃度の関係を Figure 2 に示す。測定値に多少のばらつきはあるものの、式(1)でフィッティングした結果は良好であり、上述した擬似平衡モデルはこの系に対して妥当と考えられる。

続いて二成分系の試料溶液を測定したところ、三成分系同様に M-β-CD 濃度増大に伴い寿命は長くなったが、同濃度の三成分系と比較すると著しく短かった。例えば、M-β-CD 濃度 5.0×10^{-3} M では三成分系での見かけの寿命が 88 ms であるのに対し、二成分系では 6 ms であった。このことにより、第三成分の *t*-BuOH がこの包接錯体中でゲスト分子の三重項失活要因からの保護に重要であると考えられる。

一方、1-BrNp/M-β-CD/*t*-BuOH 三成分系の試料溶液に関しては、1-CINp を用いた系と比較するとかなり短いりん光寿命となった。しかし、M-β-CD 濃度増大に伴い見かけのりん光寿命が長くなったこと、式(1)のフィッティング結果が良好なことなど、1-CINp を用いた系と同じような傾向が確認された。

1-MeNp/M-β-CD/*t*-BuOH 三成分系の試料溶液は、1-BrNp や 1-CINp 同様、M-β-CD 濃度増大に伴いりん光の減衰は遅くなった。しかし、この系は 1-BrNp や 1-CINp の系とは異なり、M-β-CD 濃度が高いと単一指数的関数からのずれが大きい結果となった。そこで、三重項に励起した分子同士が衝突して一重項が生成する T-T 消滅の可能性を考え、蛍光の減衰を測定した。その結果、遅延蛍光が確認された。室温水溶液中で遅延蛍光が観測されたのは興味深い結果である。

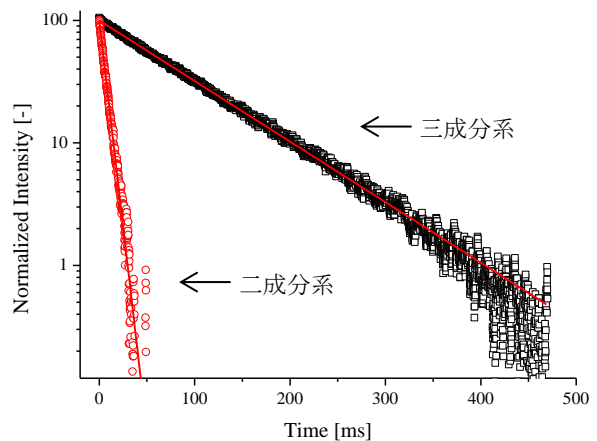


Figure 3. 1-CINp/M-β-CD のりん光減衰曲線 (M-β-CD 濃度 5.0×10^{-3} M)

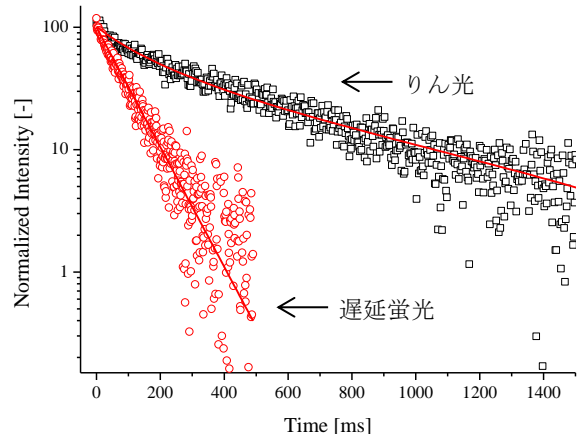


Figure 4. 1-MeNp/M-β-CD のりん光と蛍光減衰曲線 (M-β-CD 濃度 1.5×10^{-2} M)