

3P050

ナフタレン誘導体/ $\beta$ -シクロデキストリン包接錯体結晶の発光に及ぼす第三成分の影響

(岩手大院・工<sup>1</sup>,岩手大・理工<sup>2</sup>)○池田 咲季<sup>1</sup>,八代 仁<sup>2</sup>,鈴木 映一<sup>2</sup>

Crystalline naphthalene- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes:  
effect of third component on photoluminescence

(Iwate Univ.) ○Saki Ikeda, Hitoshi Yashiro, and Eiichi Suzuki.

【序】

近年、光機能材料などの分野において発光効率の高い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)等と包接体を形成した際に室温りん光を発現する場合がある。以前、我々はナフタレン誘導体/ $\beta$ -CD/*t*-BuOHの系で室温りん光を発現しているのが溶液中に析出した微結晶であることを明らかにした。そこで本研究では、第三成分の影響に着目し、室温りん光発現と外的要因による失活の抑制に関わる包接構造についての知見を得ることを目的とした。

【実験】

発光分子であるナフタレン誘導体には1-クロロナフタレン(1-CN)を用い、第三成分には様々なアルコールを検討した。三成分系試料溶液はあらかじめ調製しておいた1-CNエタノール溶液、 $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)ストック水溶液をメスフラスコにそれぞれ採り、第三成分を加え蒸留水でメスアップした。その後、10分間超音波攪拌を行い1日静置した。各成分の最終濃度は、1-CN  $1.0 \times 10^{-4}$  M、 $\beta$ -CD  $2.0 \times 10^{-3}$  M、第三成分を0.35 Mとした。また、三成分系と比較するために第三成分を含まない二成分系包接錯体結晶を作成し、測定した。溶液の調製は1-CNをマイクロピペットで直接 $\beta$ -CD水溶液に滴下し蒸留水でメスアップした。二成分系では結晶の析出量が少ないため1-CNの濃度を高くして( $5.0 \times 10^{-4}$  M)結晶を析出させた。これらの懸濁溶液の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。測定は空気飽和の状態と、窒素ガスを通気して脱酸素した窒素飽和の状態で行った。また、析出した結晶をメンブレンフィルターでろ過し、デシケーター内で乾燥させた後、PXRD、<sup>1</sup>H-NMRで測定した。

【結果と考察】

既往の研究により1-CN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOHの懸濁溶液では室温りん光に対する溶存酸素の影響が小さく、りん光寿命は空気飽和で約160 ms、窒素飽和で200 ms程度である。他の第三成分を用いた三成分系試料溶液の規格化したりん光減衰曲線を図1に示す。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た。多くの三成分系は空気飽和ではりん光は非常に弱くりん光寿命は短かったが(約8 ms)、脱酸素すると*t*-BuOH系の寿命(200 ms)に近くなった。第三成分の構造を比較すると、枝分かれ(*tert*-ブチル基)を持つ構造では溶存酸素の影響を比較的受けないことが分かった。このことから、溶存酸素からの失活抑制効果を向上させるには嵩高い第三成分を添加する必要があると考えられる。また、三成分結晶の<sup>1</sup>H-NMRからは、1-CN、 $\beta$ -CD、第三成分がおおよそ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 $\beta$ -CDが形成する空洞内に1-CN1分子が包接され、2

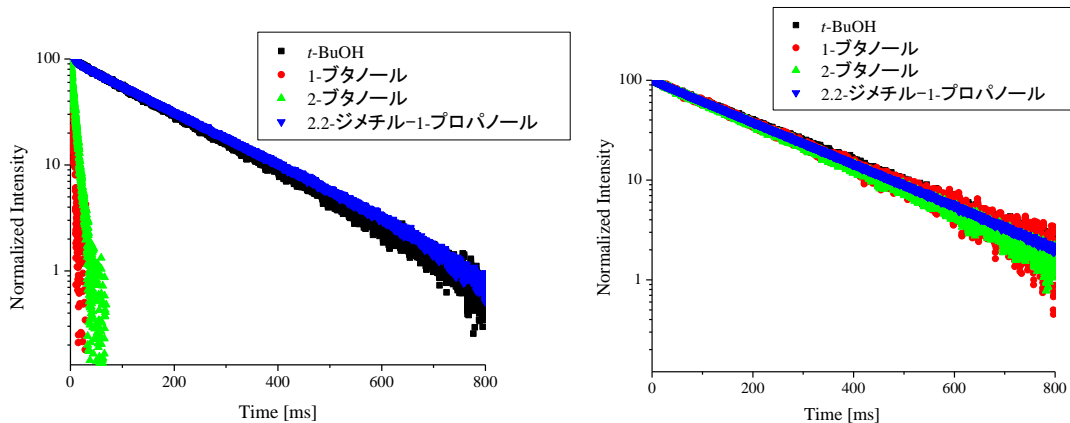


図1 規格化した 1-CN/ $\beta$ -CD/第三成分懸濁液のりん光減衰曲線  
(a)空気飽和 (b)窒素飽和

分子の第三成分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2に重原子を含む1,3-ジメチル-2-プロパノールを第三成分として用いた懸濁溶液の窒素飽和での発光スペクトルを示す。*t*-BuOH系と比較すると蛍光スペクトルに対してりん光スペクトルの強度が強くなった。また、りん光寿命は他の第三成分を使用した懸濁溶液の窒素飽和時と比べて短かった(88 ms)。これらは、Br原子を含む第三成分の外部重原子効果によるものと考えられる。りん光スペクトルの形状も変化したことから、第三成分はゲスト分子の極めて近くに存在している可能性が示唆された。

図3に第三成分を含まない二成分系の発光スペクトルを示す。窒素飽和時でもりん光は非常に弱く、1-CNモノマーの蛍光の長波長側にブロードなバンドが観察された。懸濁溶液をろ過した結晶からはより明確なピークが観察された。さらに、二成分結晶の<sup>1</sup>H-NMRからは、1-CN： $\beta$ -CDが1：1の割合で存在していることが示唆された。このことから、2個の $\beta$ -CDが形成する空洞内に2分子の1-CNが包接されエキシマー蛍光を発現していると考えられる。

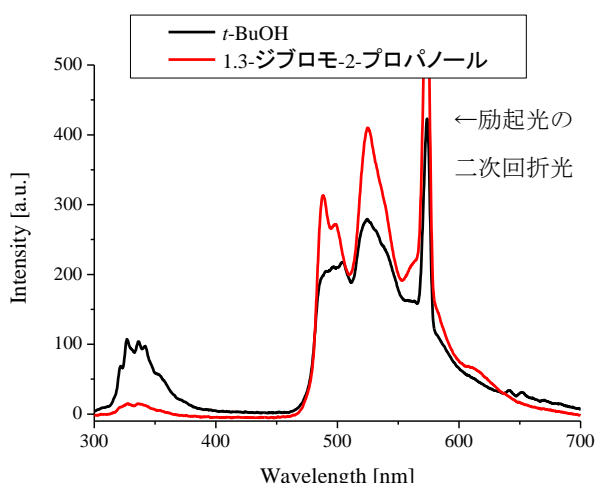


図2 1-CN/ $\beta$ -CD/第三成分 懸濁溶液の窒素飽和の発光スペクトル  
黒：1-CN/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH  
赤：1-CN/ $\beta$ -CD/1,3-ジプロモ-2-プロパノール

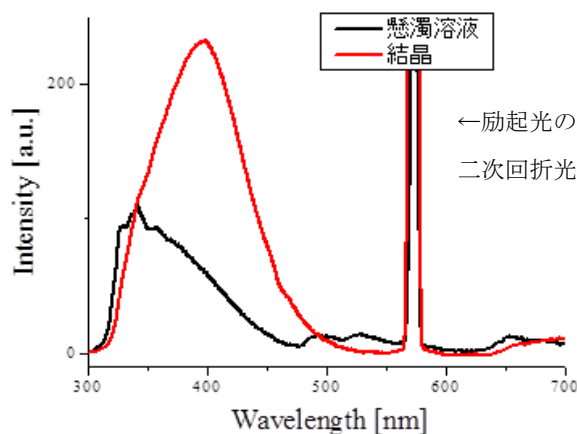


図3 1-CN/ $\beta$ -CDの発光スペクトル  
黒：懸濁溶液(窒素飽和)  
赤：結晶