

ナノキューブ水溶液中の*cis*-スチルベンの長寿命けい光

¹学習院大理, ²東大院総合

○梶田瑞穂¹, Jingyuan Liao², 高屋智久¹, 平岡秀一², 岩田耕一¹

Long fluorescence lifetime of *cis*-stilbene in nanocube aqueous solution

○Mizuho Kajita¹, Jingyuan Liao², Tomohisa Takaya¹, Shuichi Hiraoka², Koichi Iwata¹

¹Department of chemistry, Gakushuin University, Japan

² Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The photoinduced isomerization reaction of stilbene has been studied extensively. The isomerization of *cis*-stilbene in its first excited singlet (S_1) state proceeds faster than the isomerization of *trans*-stilbene: the S_1 lifetime of *cis*-stilbene is 1.5 ps or shorter, while that of *trans*-stilbene is 30 to 150 ps. Characterization of S_1 *cis*-stilbene is therefore a challenging task. Six gear-shaped amphiphiles self-assemble into a “nanocube” in water. The nanocube has a hydrophobic inner space, in which some hydrophobic molecules are encapsulated. It was found that two molecules of *cis*-stilbene are selectively encapsulated in the nanocube, which was revealed by ^1H NMR spectroscopy, and that the fluorescence decay curve of the *cis*-stilbene encapsulated in the nanocube has a fluorescence lifetime longer than the ordinary lifetime by 10^4 . This result strongly suggests that the *cis*-*trans* isomerization of S_1 *cis*-stilbene is hindered in the limited inner space of the nanocube.

【序】 スチルベンの *trans*-*cis* 光異性化反応は基本的な化学反応のひとつとして広く研究されている[1]. 最低励起一重項(S_1)状態に電子励起された *trans*-スチルベンの *cis*-体への異性化反応は 30 から 150 ps 程度の時定数で進行する. 一方で, *cis*-スチルベンの S_1 状態では 1.5 ps 以下の時定数で *trans* 体への光異性化反応が進行する. 光異性化反応の速度によって決定される *cis*-スチルベン S_1 状態の寿命は 1 ps 程度のため, その特性を評価することは容易でない. *cis*-スチルベンの光異性化反応では, スチルベン中央の C=C 二重結合が 180° 回転する. 電子励起に際してこのような大きな構造変化を示す *cis*-スチルベン分子を「限られた空間」に閉じ込めて光励起したときに, *cis*-スチルベンがどのような挙動を示すのかは興味深い問題である.

本研究では, *cis*-スチルベンを箱型の超分子「ナノキューブ」[2]の中に閉じ込めた. ナノキューブは, 6 個のヘキサアシルベンゼンの水溶液中での自己組織化によって形成される (Fig. 1). ナノキューブの内側には $(0.8 \text{ nm})^3$ の疎水空間が存在するため, ナノキューブ内に疎水分子を包接できる. 今回, ナノキューブ内に包接された *cis*-スチルベン分子の時間分解けい光スペクトルを測定し, その結果から包接された *cis*-スチルベン S_1 状態の特性を検討した.

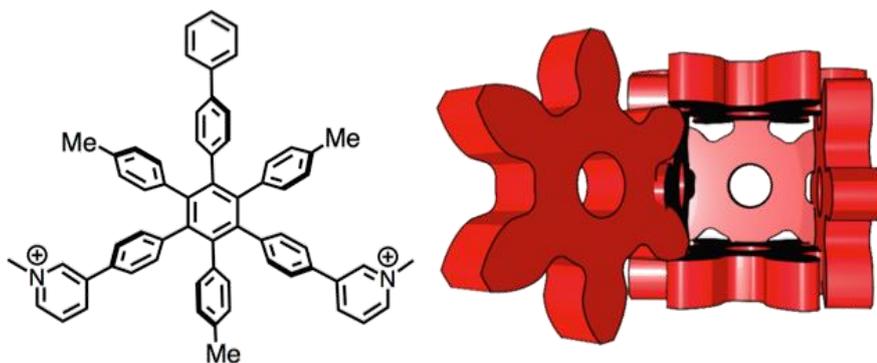


Fig. 1. Chemical structure of gear-shaped amphiphile (left) and the schematic representation of the nanocube (right).

【実験方法】 ナノキューブが水溶液中で疎水分子を包接することを利用し、*cis*-スチルベン分子を包接させた。¹H NMR の測定により 1 個のナノキューブ中に *cis*-スチルベン 2 分子が包接されることを確認した。同様の実験で *trans*-スチルベン分子は包接されなかった。

cis-スチルベンを包接したナノキューブの水溶液に紫外光を照射し、その後の挙動をピコ秒時間分解けい光分光法測定で観測した。再生増幅された Ti:sapphire レーザーからの出力を OPA により 305 nm に波長変換して励起光とした。得られたけい光を分光器で分析し、ストリークカメラで時間分解スペクトルを検出した。

【結果・考察】 上述のように、*trans*-スチルベンはナノキューブに包接されなかったが、*cis*-スチルベンは 2 分子包接された。この結果は、ナノキューブ内の疎水場の形と大きさが *cis*-スチルベンの包接には適すが、*trans*-スチルベンの包接には適さないことを示す。

ナノキューブのみの水溶液の時間分解けい光スペクトル(Fig. 2, 青)と *cis*-スチルベンを包接したナノキューブ水溶液の時間分解けい光スペクトル(黄)の差スペクトルを計算して、ナノキューブに包接された *cis*-スチルベンのみによる時間分解けい光スペクトルを得た(赤)。通常の溶液中では *cis*-スチルベンの異性化反応が 1.5 ps 以下で進行するため、ナノ秒の時間領域でそのけい光信号は観測されない。これに対してナノキューブに包接された *cis*-スチルベンは数十ナノ秒のけい光寿命を示しており、通常の *cis*-スチルベンと比べて S₁ 状態が 10⁴ 倍程度長寿命化していることがわかる。このけい光寿命は S₁ *cis*-スチルベンの放射寿命に近い。*cis*-スチルベン S₁ 状態で進行する *cis-trans* 異性化反応がナノキューブという限られた空間によって阻害されたため、長寿命のけい光が観測されたと考えられる。本研究によって、短寿命分子種を安定化させてその分光計測を可能にする新たな実験法を見出すことができたと考えている。

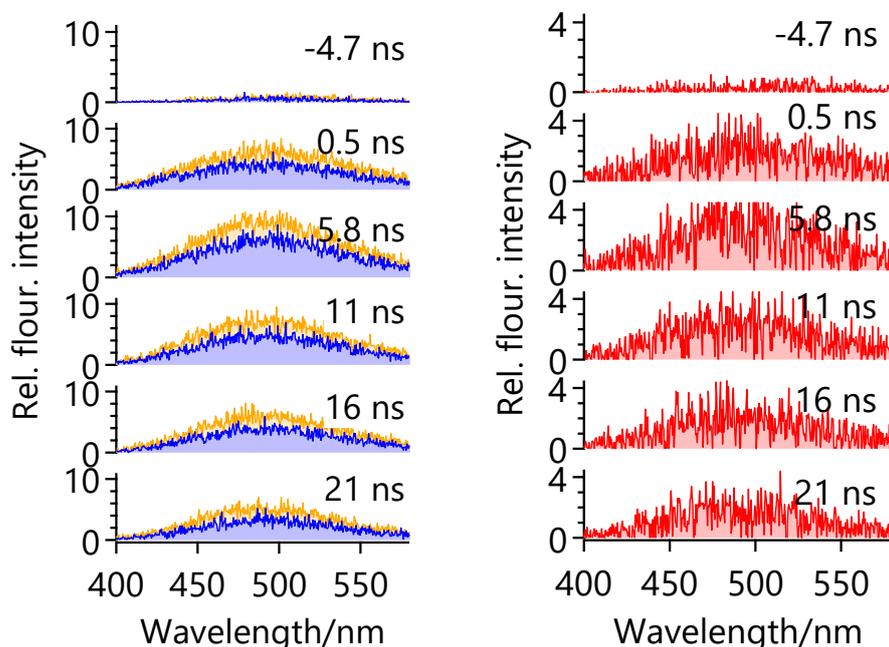


Fig. 2. Time-resolved fluorescence spectra of nanocubes (blue), nanocubes with *cis*-stilbene (yellow) and *cis*-stilbene in nanocubes (red, calculated from the blue and yellow spectra).

【参考文献】

- [1] H. Hamaguchi, K. Iwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 883 (2002).
- [2] Y.-Y. Zhan, K. Ogata, T. Kojima, T. Koide, K. Ishii, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Uchiyama, S. Hiraoka, *Commun. Chem.* **1**, 14, (2018).