

超分子空孔内における機能性色素分子の フェムト秒蛍光ダイナミクス

(理研・東大院工*) ○細井 晴子・藤田 誠*・田原 太平

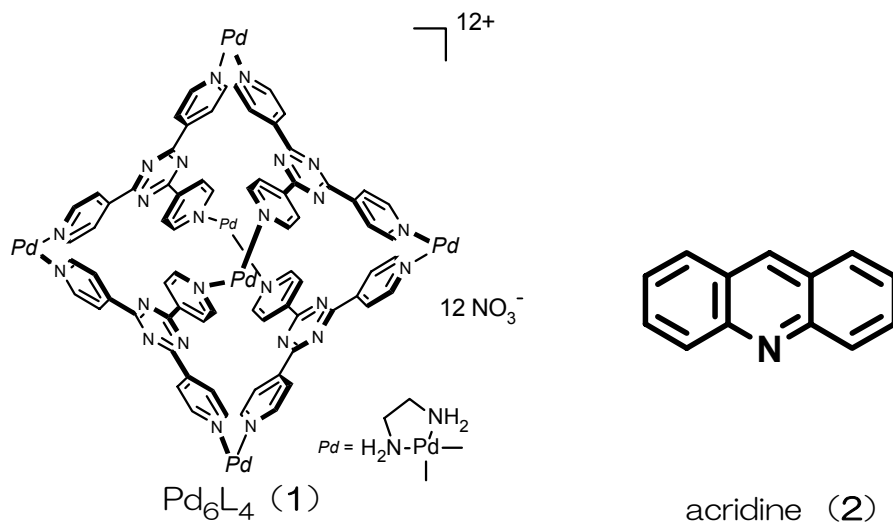
【序論】超分子はその形の多様性だけでなく、分子認識能や分子デバイスへの応用などの可能性から注目されている。近年、藤田らによって報告された遷移金属を構成要素とする高い対称性を持つ自己集合性かご状分子 Pd_6L_4 (1) は、直径 2nm の疎水性の空孔内に有機分子を包接することができる。さらに本系は、不安定化学種の安定化や、通常の溶液中とは異なる反応性の発現に寄与することが知られている。われわれはこの新しいタイプの疎水性空間が、分子ダイナミクスにどのような変化をもたらすか調べることを目的として研究を行った。その結果、蛍光性分子である acridine (2) が特異的に包接されることを新たに見出し、その蛍光の時間分解挙動を測定したところ、非包接分子と著しく異なる挙動が観測されたので報告する。

【試料調整】acridine を包接した Pd_6L_4 の水溶液 ($\text{Pd}_6\text{L}_4 \cdot \text{acridine}$) は、以下の方法で調整した。 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の Pd_6L_4 水溶液に、1 当量の acridine を加え、室温で 2 時間攪拌した。得られた溶液の ^1H NMR 測定では、acridine 由来のシグナルにおいて、包接された分子に特有な高磁場シフトが観測された。また、シグナルの積分比より、 $\text{Pd}_6\text{L}_4 \cdot \text{acridine}$ 1 分子に対し、1 分子の acridine が包接されていることが分かった。

【紫外・可視吸収スペクトル】 $\text{Pd}_6\text{L}_4 \cdot \text{acridine}$ 水溶液の吸収は、acridine 水溶液と比較して長波長側に延びている。(Figure 1) 吸収スペクトルの組成比依存性から、水溶液中において以下のような平衡が存在することが分かった。



acridine、 Pd_6L_4 、 $\text{Pd}_6\text{L}_4 \cdot \text{acridine}$ の 3 成分からなるスペクトル解析により、上記の平衡反応の平衡定数を決定した。これにより、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Pd}_6\text{L}_4 \cdot \text{acridine}$ 水溶液では、全 acridine の約 7 割がに包接されており、残る 3 割の acridine は水中に存在していることが分かった。



【時間分解蛍光】Up-conversion 法により時間分解蛍光の測定を行った。測定の時間分解能は約 150fs である。測定した蛍光の時間変化を Figure 2 に示す。acridine 水溶液 (Fig. 2a) では、光励起とともに現れる長寿命の成分が観測された。これは $S_1(^1L_a)$ 状態からの蛍光に帰属される。一方、 Pd_6L_4 ・acridine 水溶液 (Fig. 2b) では光励起直後に、acridine 水溶液では見られない、300fs と 3ps の二つの時定数をもつ指数関数の和で現される減衰成分が観測され、その後長寿命の成分が観測された。acridine 分子が Pd_6L_4 に包接されているために、この速い減衰成分が生じたことが分かる。acridine では低エネルギー領域に近接したいくつかの電子状態が存在することが知られている。本結果から、acridine 分子の励起状態が、 Pd_6L_4 の作る疎水性の環境を反映して変化し、新しい緩和経路が生じたと考えられる。

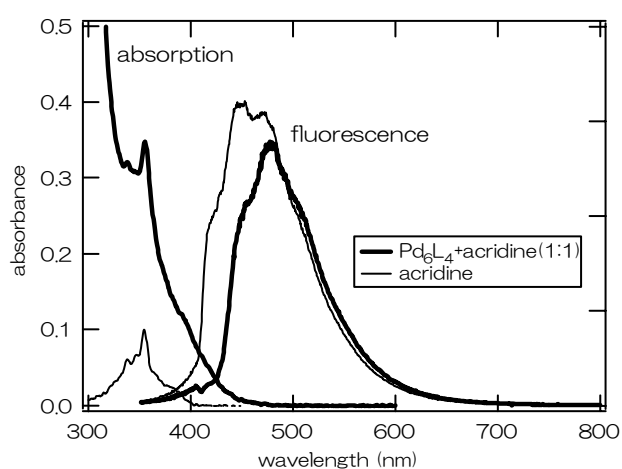


Figure 1 Steady state absorption and fluorescence spectra of 3×10^{-4} mol dm $^{-3}$ of acridine and 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ of Pd_6L_4 + acridine(1:1) in aqueous solution. Excitation wavelength is 400nm for the fluorescence measurements.

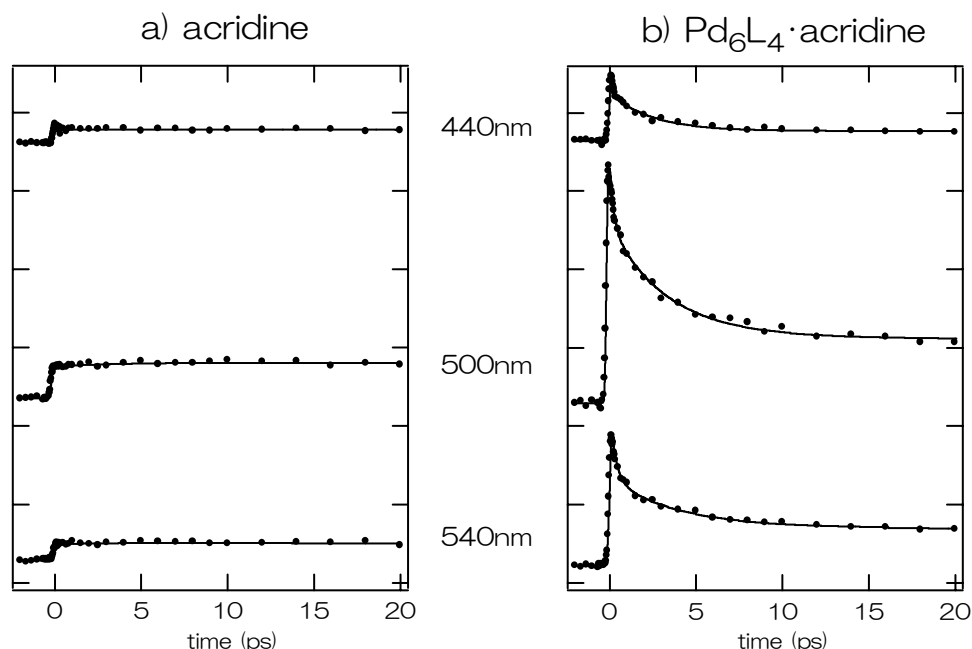


Figure 2 Time-resolved fluorescence decay signals of 3×10^{-3} mol dm $^{-3}$ of acridine and 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ of Pd_6L_4 + acridine(1:1) in aqueous solution. Excitation wavelength is 400nm.