

3P076 シクロデキストリン ナノキャビティに包接された分子の CT 状態生成のダイナミクス

(東工大院理工) 松下 慶寿, 鈴木 正, 市村 禎二郎

【序】 4'-dimethylaminoacetophenone (DMAAP), methyl-4'-dimethylaminobenzoate (MDMAB), ethyl-4'-dimethylaminobenzoate (EDMAB), 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone (Micher's ketone, MICH) などのジメチルアミノ基を持つ化合物は、アセトニトリル程度の極性の溶媒中でストークスシフトの大きい、Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) 蛍光を示すことが知られている。これらの化合物と α -, β -, および γ -シクロデキストリン(CD)の包接化合物を生成させ、ナノキャビティのサイズ、それによる微視的な分子環境の差が、ゲスト分子の励起状態緩和過程特性にどのように影響するか検討を行った。

【実験】 実験はすべて室温(295 K)にて水溶液を用いて行った。濃度 2.5×10^{-5} M の DMAAP, MDMAB, EDMAB, または MICH の水溶液に濃度 $1.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ M の α -, β -, または γ -CD を溶解させ、12 時間攪拌して錯体を形成させた。分光器 (Nikon P-250) と光電子増倍管 (Hamamatsu R-585) を用いた単一光子計数法により励起、発光スペクトルを測定した。また Nd:YAG レーザー励起 OPO レーザー (Continuum, カスタムモデル) とストロークカメラ (Hamamatsu Photonics C-4780) を用いて時間分解スペクトルを測定した。

【結果および考察】 いずれの化合物の場合にも、CD を加えない水溶液では局在励起(LE)状態からの弱い蛍光が観測されたのみであった。CD と包接錯体を形成させると、DMMAP、MDMAB、EDMAB については α -CD の場合のみ強い TICT 蛍光が観測され (Fig. 1)、 β -, および γ -CD の場合にはきわめて弱い TICT 蛍光、もしくは LE 蛍光のみが観測された。

TICT 蛍光強度の CD 濃度依存性、水溶液の pH 依存性を詳細に検討した結果、最もキャビティサイズの小さな α -CD と DMMAP、MDMAB、あるいは EDMAB が強く相互作用し、ホスト: ゲスト比 2:1 のバレルタイプの錯体を形成 (Fig. 2)、この中で TICT 現象が起きて強い蛍光が観測されるということが明らかとなった。一方よりキャビティの大きな β -, および γ -CD の場

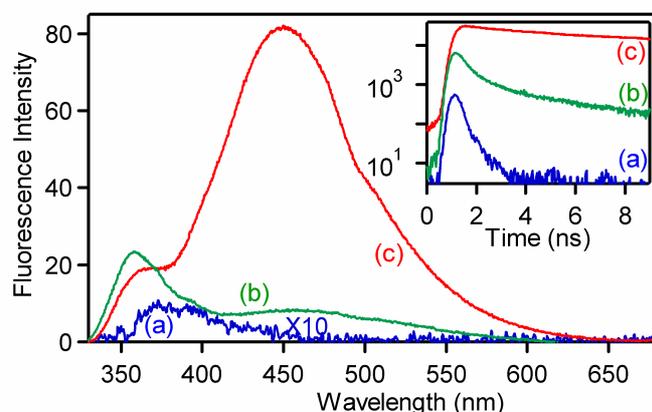


Fig. 1 MDMAB の α -CD 水溶液中での発光スペクトル (315 nm 励起) と時間分解スペクトル (a) CD なし (b) α -CD 5.0×10^{-4} M (c) 5.0×10^{-2} M

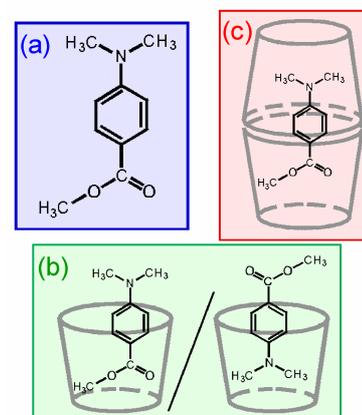


Fig. 2 考えられる錯体の構造

合には 1:1 錯体が生成、これが主として LE 蛍光を与えるのみであった。また時間分解スペクトルの測定により ホスト:ゲスト比 2:1 の錯体中では生成した TICT 状態からの backward electron transfer の速度が増大していることを示唆する結果が得られた。

包接されたゲスト分子の TICT プロセスに対する、CD ナノキャビティの影響としては

1) 限られた大きさのキャビティ内の空間が分子の動きを制限する効果

2) 疎水性のナノキャビティがゲスト分子のまわりの微視的な極性を低下させる効果

が主なものとして考えられる。これらの効果は TICT 蛍光の収率にそれぞれ逆の寄与をするものであり、どちらがより重要であるかと言う議論は未だ決着をみていないと言える。本研究で明らかになったように、バレルタイプのような、限られたキャビティ内の空間が分子の動きを制限する効果が極めて大きいと考えられる錯体内でむしろ TICT 蛍光の収率が増大すると言う事実は、2)の微視的な極性を低下させる効果がキャビティ内の TICT プロセスを支配することを示唆するものであり興味深い。

一方 MICH の場合にはこれらとは大きく異なった結果が得られた。Fig. 3 に CD 水溶液中の MICH の発光スペクトルを示す。α-, およびβ-CD の場合には LE 蛍光が観測されたのみであったが、γ-CD の場合には CT 状態からのものと考えられる強い蛍光が観測された。蛍光、吸収強度 (Fig. 4) の γ-CD 濃度依存性を調べたところ、Benesi-Hildebrand 型のプロットがよく直線に一致した。さらに蛍光のプロファイルの溶液の pH 依存性などから、この強い CT 蛍光を与える CD 錯体のホスト:ゲスト比は 1:1 であるという結論が得られた。

このようにゲスト分子の構造、サイズと 包接錯体の構造によりその蛍光特性が大きく異なることが明らかとなった。さらに CD ナノキャビティ中に包接されたゲストの励起状態ダイナミクスとキャビティサイズとの関連を時間分解分光法の分解能を高めて詳細に検討する。

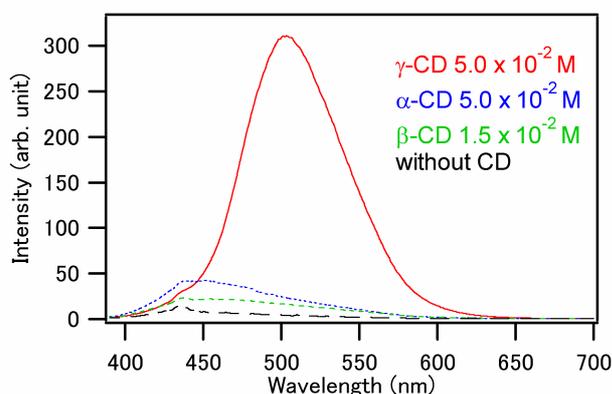


Fig.3 CD水溶液中のMICH (2.5×10^{-5} M)の発光スペクトル(380 nm励起)

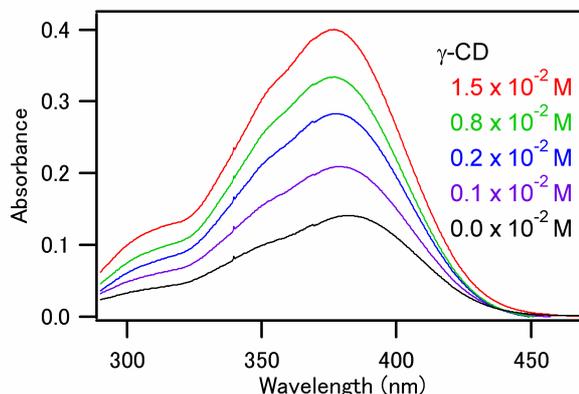


Fig.4 γ-CDとの錯形成に伴うMICH (2.5×10^{-5} M)の吸収プロファイルの変化

【参考文献】

- 1) Y. Matsushita, T. Suzuki, T. Ichimura, T. Hikida, 2003, Chem. Phys., 286, 399-407.
- 2) Y. Matsushita, T. Suzuki, T. Ichimura, T. Hikida, 2004, J. Phys. Chem. A, in press.