

アントラセン誘導体とシクロデキストリン包接錯体の構造とダイナミクス  
(北大院工) 仁戸部 覚・木場隆之・秋本誠志・中野 環・覚知豊次・佐藤信一郎

【序】我々はこれまでに連結アントラセン二量体の量子位相制御について研究してきた<sup>1</sup>。今回は(1)簡便に二量体を得る目的と(2)溶媒や媒体との相互作用を少なくした環境での二量体を得る目的で $\gamma$ -シクロデキストリン( $\gamma$ -CD)中に 9,10-ジメチルアントラセン(DMA)、9,10-ジクロロアントラセン(DCA)、9,10-ジブromoアントラセン(DBA)を包接させ、その蛍光特性および二量体構造への置換基による影響を研究した。

【実験】CD水溶液中にDMA、DCAおよびDBAそれぞれのEtOH溶液を加えて12時間攪拌して包接錯体を形成させ、定常光スペクトル、円二色性スペクトルおよび時間相関単一光子計数法による蛍光減衰曲線を常温で測定した。

【結果】DMA、DCA、DBA/ $\gamma$ -CD包接錯体の定常光蛍光スペクトルをFigure 1に示す。それぞれの $S_1$ 吸収帯で励起した蛍光スペクトルでは、振動構造を持つ短波長側のモノマー蛍光帯に加え554 nmに極大を持つブロードなエキシマー状の蛍光が観測された。DMA/ $\gamma$ -CDのこのエキシマー状蛍光を観測しながら蛍光励起スペクトルを測定したものと、モノマー蛍光観測で得られた蛍光励起スペクトルをFigure 2に示す。モノマー蛍光観測の励起スペクトルでは1本だった $S_3$ のピークがエキシマー状蛍光観測の励起スペクトルでは励起子相互作用によって2本に分裂した。この励起分裂はDCA、DBA錯体でも観測された各試料について観測された(Table 2)。このことより $\gamma$ -CDナノキャビティ中でDMA、DCAおよびDBAは二量体を形成していることがわかった。またエキシマー状蛍光の強度はDCA > DMA > DBAの順に強かった。

DMA/ $\gamma$ -CD包接錯体の円二色性スペクトルをFigure 3に示す。ホスト分子であるCDがキラリティを有しているためにゲスト分子であるダイマーもキラリティを持つために励起子分裂による円二色性が観測されたと考えられる。

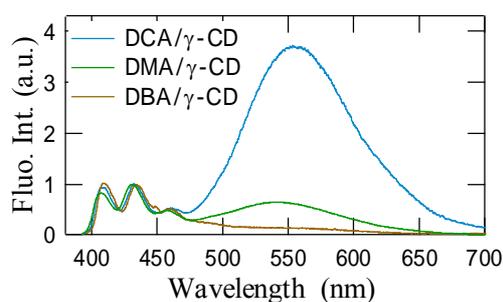


Figure 1 Fluorescence spectra of anthracene derivatives in aqueous solution in the presence of  $\gamma$ -CD.

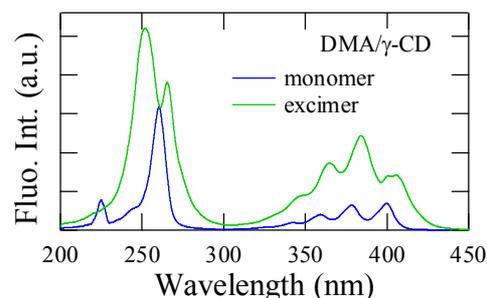


Figure 2 Excimer excitation spectrum (green line) and monomer excitation spectrum (blue line) of DMA in  $\gamma$ -CD aqueous solution.

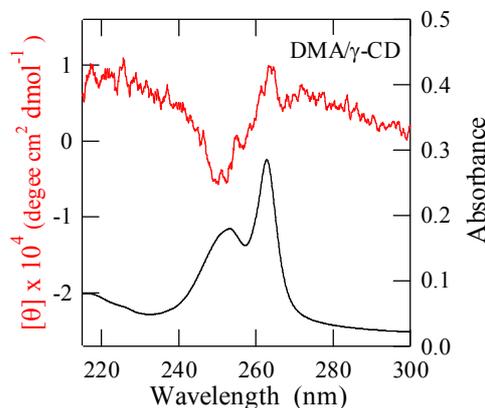


Figure 3 Circular dichroism spectrum (red line) and absorption spectrum (black line) of DMA/ $\gamma$ -CD in aqueous solution.

DCA のモノマー蛍光およびエキシマー蛍光で測定した蛍光減衰曲線を Figure 4 に示す。各アントラセン誘導体の減衰曲線から得られた時定数を Table 1 にまとめた。DCA ではモノマーの  $S_1$  蛍光寿命が 10 ns であるのに対し、エキシマー蛍光の長寿命成分は 62 ns であった。一方、DBA ではモノマー蛍光、エキシマー蛍光帯に対応する観測波長で測定した蛍光減衰曲線で共通の  $S_1$  寿命 2.7 ns が得られた。エキシマー蛍光の寿命は定常光と同様に DCA > DMA > DBA の順で長くなっていた。またモノマーの  $S_1$  寿命が DMA の 15 ns から DCA は 10 ns、DBA では 2.7 ns と短くなるのは重原子効果が Br、Cl の順に強く表れ、 $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差速度が加速されるためと考えられる。

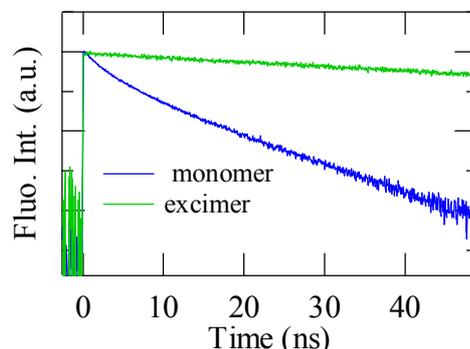


Figure 4 Fluorescence time profiles measured for DCA/ $\gamma$ -CD complex in water.

Table 1 Lifetimes of anthracene derivatives

| Sample | $\lambda_{ex}/nm$ | $\lambda_{obs}/nm$ | Lifetime (Amplitude) |               |               |
|--------|-------------------|--------------------|----------------------|---------------|---------------|
|        |                   |                    | $\tau_1$             | $\tau_2$      | $\tau_3$      |
| DBA    | 390               | 434                | 68 ps (0.16)         | 910 ps (0.37) | 2.7 ns (0.47) |
|        | 390               | 600                | 50 ps (0.16)         | 960 ps (0.12) | 2.7 ns (0.72) |
| DCA    | 390               | 433                | 53 ps (0.18)         | 1.2 ns (0.36) | 10 ns (0.46)  |
|        | 390               | 600                | 344 ps (0.14)        | -             | 62 ns (0.86)  |
| DMA    | 394               | 430                | 180 ps (0.27)        | 1.2 ns (0.30) | 15 ns (0.43)  |
|        | 394               | 540                | 73 ps (0.54)         | 2.7 ns (0.07) | 34 ns (0.39)  |

さらに実験値からナノキャビティ中におけるアントラセン誘導体ダイマーの配向を推定するために、蛍光励起スペクトルの  $S_3$  分裂幅をもとに励起子相互作用エネルギーの解析を行った。励起子相互作用エネルギーを計算で再現できる距離と角度の組み合わせの中で、Lennard-Jones パラメータを用いた分子間相互作用が極小となる距離と角度の組み合わせを  $\gamma$ -CD ナノキャビティ中のダイマーの配向とした。Table 2 に得られた DMA、DBA および DCA それぞれの  $\gamma$ -CD 中のダイマーの配向をまとめた。

Table 2 Dimer structure in  $\gamma$ -CD

| Sample | $S_3$ Splitting / $cm^{-1}$ | Distance / $\text{\AA}$ | Angle / degree | Interaction Energy / $kcal\ mol^{-1}$ |
|--------|-----------------------------|-------------------------|----------------|---------------------------------------|
| DMA    | 2230                        | 3.44                    | 37             | -9.07                                 |
| DCA    | 2075                        | 3.49                    | 39             | -9.25                                 |
| DBA    | 1983                        | 3.49                    | 37             | -10.72                                |

1) S. Sato, Y. Nishimura, Y. Sakata, I. Yamazaki, *J. Phy. Chem. A*, **107**, 10019 (2003)