

シクロデキストリンを用いた水溶液中における ビフェニルの2光子イオン化

原 道寛^{*}、渡邊翔平^{**}、三輪 誠^{***}、川端友也^{***}

Two-photon Ionization of Biphenyl in the presence of Cyclodextrin in water solution

Michihiro HARA^{*}, Shouhei Watanabe^{**}, Makoto MIWA^{***}, Tomoya KAWABATA^{***}

Formation and decay of biphenyl (**BP**) radical cation and solvated electron during resonant two-photon ionization (TPI) of **BP** in the absence and presence of cyclodextrins were studied by transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis technique. Ionization of **BP** occurred within the time interval of laser flash (5 ns) to give **BP** radical cation (**BP**^{•+}), which was confirmed by the observation of solvated electron at 720 nm in the presence of α -, β -, $m\beta$ -, and γ -cyclodextrins (α -**CD**, β -**CD**, $m\beta$ -**CD**, and γ -**CD**, respectively) in water solvent. The radical cation and the electrons were generated by two-photon excitation using simultaneous irradiation of 266-nm laser, and the ionization yields of **BP** in the presence of α -**CD**, β -**CD**, $m\beta$ -**CD**, and γ -**CD** depended on the properties of the complexes with **CD**s. These results suggest that TPI obviously takes place with the complexes of **BP** and α -**CD** or two α -**CD**s, **BP** and β -**CD**, **BP** and $m\beta$ -**CD**, and **BP** and γ -**CD**.

Keywords: Two-photon ionization, cyclodextrin, biphenyl, aromatic hydrocarbon

1. 緒言

近年、自然発生物や工業用物質などの多環芳香族化合物が環境汚染の原因物質の一つとして、発がん性などの観点から注目を浴びている。その中の一つであるポリ塩化ビフェニル(PCB)は、熱安定性、電気絶縁性、耐薬品性に優れていることから、電気機器の絶縁油、可塑剤、塗料、ノンカーボン紙の溶剤として非常に幅広い分野で用いられ、自然界でも発生することが言われているが、近年問題となったのは焼却炉での各種燃焼過程で発生することである。PCBは脂肪組織に蓄積され、発がん性、皮膚障害、内臓障害、ホルモン異常を引き起こすなど生体に対する毒性が高いことが指摘されている。そのため、PCBを含む材料に対して、光分解の検討が報告されている。¹⁻⁴ 本研究ではその PCB の骨格構造であるビフェニル(**BP**)(Fig.1)を対象として、水溶液中での2光子イオン化(TPI)を検討した。

本研究室では、これまでに水溶液中で多環芳香族化合物など有機物質のTPIを見出し、シクロデキストリン(**CD**)との包接錯体形成による寄与が大きく関与することを明らかにしている。⁵⁻¹² 光照射によるTPIは1つ目の光子を吸収させて励起状態とし、その励起状態の寿命内に2光子目を吸収させることによって、イオン化ポテンシャル(IP)を超えた高励起状態を生成させ、ラジカルカチオンと電子を生じさせる(光イオン化)ことである。¹³⁻²⁷ また、様々な光イオン化の研究がなされているが、溶液系においては有機系溶媒が使用され、光分解を考慮する場合、その溶媒を環

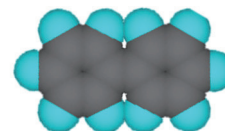


Fig.1 Structure of **BP**.

^{*} 環境生命化学科 ^{**} 応用理工学専攻院生 ^{***} 応用理化学専攻院生

環境負荷が低い水溶液にする必要があり、その研究はまれである。そこで、本研究では水溶液中でのTPIを検討した。水溶液中での水溶性の極めて低い有機化合物の検討を行うために、空孔内の疎水的相互作用に起因する包接効果を有した **CD** の添加を検討した。**CD** はその疎水的相互作用などにより有機物質を包接する能力を持つため、²⁸⁻³⁰ 食品分野などさまざまな分野で幅広く研究が行われている。近年、その **CD** を用いた光刺激応答性高分子材料の開発において、スイッチングによるアクチエターへの報告が注目されている³¹⁻³³。

今回用いる **BP** は **CD** との錯体形成として、水溶液中で、**BP** と α -**CD**(1 : 1 錯体)と **BP** / α -**CD** と α -**CD**(1 : 2 錯体)の会合定数はそれぞれ、 $50\text{--}63\text{ M}^{-1}$ と $24\text{--}120\text{ M}^{-1}$ と見積もられており、1 : 2 錯体の形成を示唆している。また、**BP** と β -**CD** の 1 : 1 錯体の会合定数は 2100 M^{-1} と報告されている。^{34,35}

本実験では、各種 **CD** 共存下での **BP** 水溶液において、レーザー光パルス照射によるレーザーフラッシュフォトリソ法を用い、イオン化量子収率(Φ_{ion})を算出し、TPI を検討した。また、 Φ_{ion} と蛍光寿命(τ)の比較検討も行った。

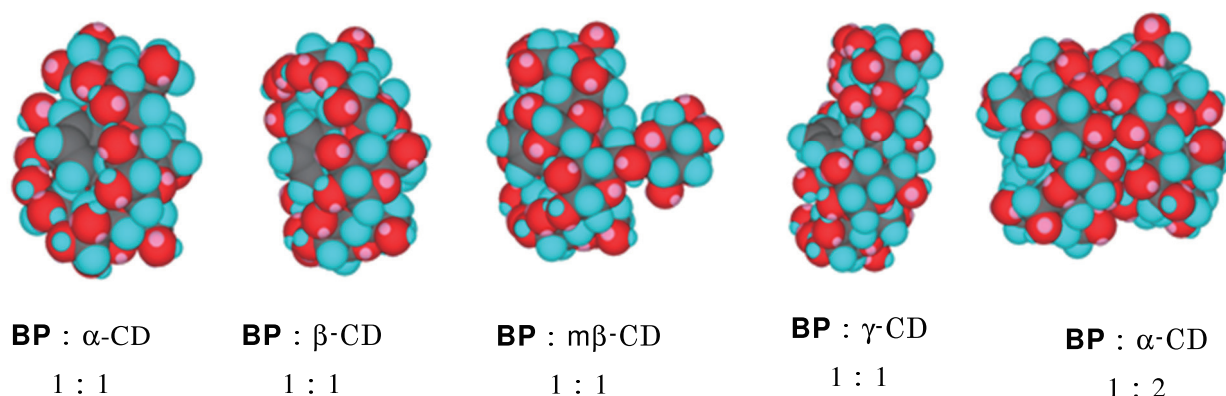
2. 実験方法

アセトニトリル(ACN)と水(H_2O)を 1 : 9 の体積比で混合した溶液に、それぞれ α -**CD**(1 mM, 10 mM)、 β -**CD**(1 mM, 10 mM)、 $m\beta$ -**CD**(1 mM, 10 mM)、 γ -**CD**(1 mM, 10 mM)を溶解させた。その溶液に **BP** ($1.3 \times 10^{-4}\text{ M}$)を添加して、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を用いて測定した。次に、Nd:YAG レーザー(266 nm, 25 mJ)(Spectra-Physics GCR-130-10)を照射した後、720 nm における過渡吸収($\Delta\text{O.D.}$)を測定した。得られた水和電子の $\Delta\text{O.D.}$ より Φ_{ion} を算出した。^{6-10,12}なお、720 nm には水和電子とビフェニルラジカルカチオン(**BP** $^{\cdot+}$)の $\Delta\text{O.D.}$ が重なっているため、同時に測定した 390 nm の $\Delta\text{O.D.}$ の値で補正して Φ_{ion} を算出した。また、**BP** のイオン化ポテンシャル(IP)を求めるため、溶媒に ACN、溶質に **BP**、電解液に 0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム、参照電極に 0.01 M 硝酸銀溶液を用いてサイクリックボルタマンメントリ測定(CV 測定)を行った。 τ の測定には蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU C11367)を用いた。また、**BP** が **CD** にどのように包接されているかを考察するため、CS Chem3D Ultra を用い最安定化構造の計算を行った。

3. 結果・考察

3-1. **BP** と **CD** の錯体形成構造

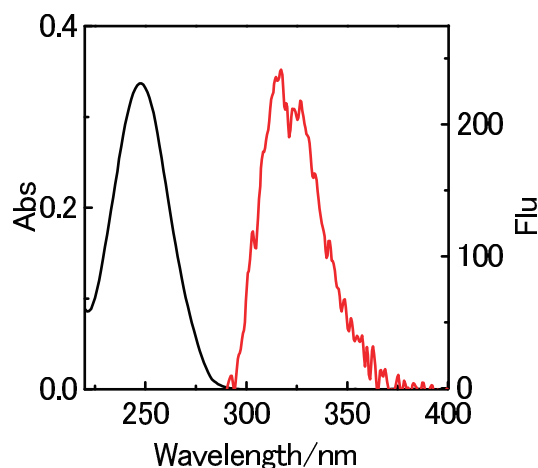
BP が **CD** に最も深く包接された場合にどの程度溶媒に露出しているかをシミュレーションするため、本研究では最安定化構造を分子力学法 MM2 の Minimized energy を用いて計算した。その結果得られた **BP** と各 **CD** との包接錯体の構造を Fig.2 に示す。Fig.2 は全て **BP** と **CD** が包接錯体を形成していると想定して算出した結果である。各 **CD** の内径は α -**CD**、 β -**CD**、 $m\beta$ -**CD** と γ -**CD** で、それぞれ 4.5 Å、7.0 Å、7.0 Å、8.5 Åで、環の深さは全て 7.0 Åである。ここで、**BP** と **CD** の 1 : 1 包接錯体において、各 **CD** とも内径の差により、**BP** はそれぞれ α -**CD** では一部、 β -**CD** と $m\beta$ -**CD** では約半分、 γ -**CD** は全体的に包接されていることが考えられる。**BP** の光イオン化の可能性を考慮すると溶媒に飛び出した状態を形成している α -**CD** が溶媒和安定化を受けやすくなることで、最も Φ_{ion} が高くなると考えられる。一方、 α -**CD** 共存下では 1:2 包接錯体を形成するこ

Fig.2 Complexes between **BP** and CDs.

と^{34,35}で両側から **CD** が包接することが考えられ、その場合は溶媒和安定化を受けにくくなると考えられる。

3-2.吸収スペクトルと蛍光スペクトル

ACN 中の **BP** (1.3×10^{-4} M) の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した結果、吸収極大波長と蛍光極大波長はそれぞれ 248 nm と 318 nm を示した (Fig.3)。また、**BP** を ACN/H₂O (1/9 v/v) 水溶液に溶解させただけでは白く濁り、透明な溶液を作製できなかったが、各 **CD** を添加すると透明な溶液が作製できた。これは **BP** が **CD** に包接され、包接錯体を形成したことによるものと考えられる。この各 **CD** を添加した **BP** (1.3×10^{-4} M) の ACN/H₂O(1/9 v/v) 水溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定したところ、極大吸収波長 249 nm、極大蛍光波長 315 nm を示した。この時吸収スペクトルは 300-400 nm の吸光スペクトルの吸光度が **CD** の濃度とともに増大する現象が見られ、包接錯体の形成が示唆された。

Fig.3 Absorption and fluorescence spectra of **BP** (1.3×10^{-4} M) in ACN.

3-3.各 CD 共存下での BP の蛍光寿命

各 **CD** 共存下での **BP** の τ を Table 1 に示す。ACN 中の **BP** の τ が 7.3 ns を示したことから、 τ_1 と τ_2 はそれぞれ **CD** との錯体、比較的フリーな **BP** からの蛍光を示していると考えられる。各 **CD** (10 mM) を比較すると α -**CD**、 β -**CD**、 $m\beta$ -**CD**、 γ -**CD** 添加時の τ_1 は 0.1 ns、0.3 ns、0.5 ns、2.0 ns、 τ_2 は 10.2 ns、13.9 ns、12.7 ns と 12.6 ns となった。この時に、それぞれの τ と頻度因子 (A) より、平均蛍光寿命 τ_{av} を算出すると、 α -**CD**、 β -**CD**、 $m\beta$ -**CD**、 γ -**CD** 添加時の **BP** はそれぞれ、2.9 ns、5.2 ns、7.7 ns、9.2 ns と、空孔が大きくなるにしたがって大きくなることが示された。このことから、TPI が 2 光子目の吸収に大きな影響を及ぼし、 τ に依存していることが報告されていることから、その τ の依存性が高い場合、最も τ の長い γ -**CD** 添加時の **BP** は他の **CD** に比べて 2 光子

Table 1. Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetime (τ) of **BP** in the presence of **CDs** in ACN/H₂O (1:9).

CDs	mM	$\Phi_{\text{ion}}(\%)$	$\tau_1(\text{ns})$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$	CHI	$\tau_{\text{av}}(\text{ns})$
α - CD	10	0.5	0.1	10.2	72	28	1.01	2.9
β - CD	10	0.8	0.3	13.9	64	36	1.00	5.2
m β - CD	10	1.1	0.5	12.7	41	59	1.00	7.7
γ - CD	10	1.6	2.0	12.6	32	68	1.00	9.2
α - CD	1	1.1	0.3	9.9	43	57	1.00	5.8
β - CD	1	0.8	0.1	12.0	75	25	1.00	3.1
m β - CD	1	1.1	0.3	11.4	47	53	1.00	6.2
γ - CD	1	0.8	0.6	10.3	29	71	1.00	7.5

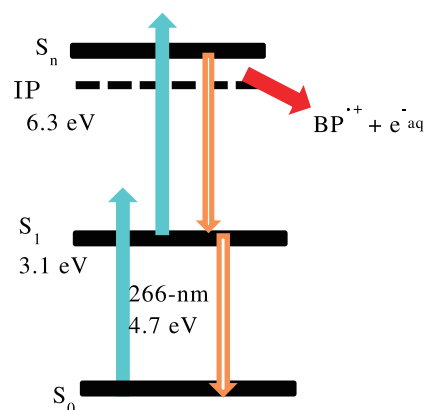
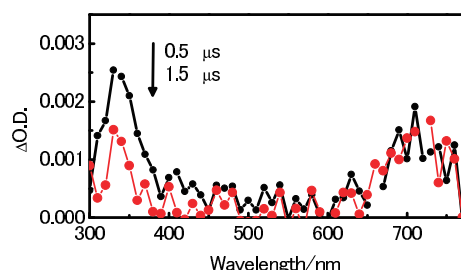
目の吸収が増すことで、 Φ_{ion} が高い値を示すと考えられる。

各 **CD** 濃度を 10 mM から 1 mM に減少させると、 α -**CD** 添加時の **BP** の τ_{av} は 2.9 ns から 5.8 ns へと長くなるのに対して、 β -**CD**、m β -**CD**、 γ -**CD** 添加時ではそれぞれ 5.2 ns から 3.1 ns、7.7 ns から 6.2 ns、9.2 ns から 7.5 ns へと短くなる傾向を示した。上記と同様に、TPI が τ に依存しているとすれば、 α -**CD** 添加時には Φ_{ion} が増大、それ以外の **CD** 添加時では **BP** の τ が減少すると考えられる。

3-4. BP の2光子イオン化

BP (1.3×10^{-4} M) と各 **CD** を添加した ACN/H₂O(1/9 v/v) 水溶液は吸収極大波長 249 nm、蛍光極大波長 315 nm を示した。この **BP** の極大蛍光波長 315 nm より、**BP** の S_1 のエネルギーを 3.1 eV と算出した。また、CV 測定により、酸化還元電位を測定し、IP (6.3 eV) を算出した。³⁶ これらに基づいて作成した **BP** のエネルギーダイアグラムを Fig.4 に示す。

ACN 中 **BP** に対して 266-nm 光照射を行ったところ、**BP**^{•+} に帰属される Δ O.D. スペクトルの極大波長 350 nm と 700 nm が観測され、TPI が起こることが示唆された(Fig.5)。また、390 nm の Δ O.D. と 720 nm の Δ O.D. とがほぼ同じ値で観測されることが分かり、水和電子の Δ O.D. 値を算出する際には、同時に 390 nm の Δ O.D. 値を差し引くことで、補正できることが示された。

Fig.4 Energy diagram for TPI of **BP**.Fig.5 Transient absorption spectra of **BP**^{•+} observed at 0.5 (●) and 1.5 μs (●) after a flash during the TPI of **BP** (1.3×10^{-4} M) in air-saturated ACN.

BP (1.3×10^{-5} M)と各 **CD** を添加した ACN/H₂O(1/9 v/v)水溶液に 266 nm(25 mJ)レーザー光を照射すると 720 nm に Δ O.D.が観測された(Fig.6)。このことから ACN 溶媒中と同様に、**BP** のイオン化が示唆された。しかし、1 光子(266 nm, 4.7 eV)では IP (6.3 eV)に 1.6 eV 届かず、1 光子でのイオン化はエネルギー的に不可能であることから、2 光子以上でイオン化したと考えられ、TPI が起きたものと示唆される。

3-5. BP の 2 光子イオン化のメカニズム

ACN/H₂O(1/9 v/v)水溶液に各 **CD** を添加した **BP** (1.3×10^{-5} M)の Φ_{ion} を Table 1 に示す。各 **CD** 共存下で **BP** にレーザー光を照射すると水和電子が観測された。光照射から 1.5 μ s 後の水和電子濃度を算出し、**BP** の Φ_{ion} を算出したところ、10 mM の **CD** が共存した場合、 α -**CD**、 β -**CD**、m β -**CD**、 γ -**CD** でそれぞれ、0.5 %、0.8 %、1.1 %、1.6 %、1 mM の場合にはそれぞれ 1.1 %、0.8 %、1.1 %、0.8 %となった。 γ -**CD** 共存下(10 mM)での Φ_{ion} は 1.6 %であり、他の **CD** と比べ最も高い値を示した。これは蛍光寿命に依存していると考えられる。また、各 **CD** の濃度効果は、m β -**CD** および γ -**CD** 共存下では τ が減少するとともに Φ_{ion} が減少し、 α -**CD** 共存下では τ が増大する共に Φ_{ion} も増大が観測された。このことから **BP** の Φ_{ion} は蛍光寿命に主に起因していると考えられる。また、 Φ_{ion} が上昇したもう一つの要因として、Connors らの報告^{34,35}にあるように **BP** と α -**CD** では1:2錯体を形成していると考えられ、 α -**CD** の濃度が高いほうが **BP** と **CD** で 1:2 錯体を形成しやすく、濃度を低くすることにより、1:2錯体を形成しにくくなり、**BP** は溶媒和安定化を受けやすくなったため、 Φ_{ion} が上昇したもう一つの要因ではないかと考えられる。

4.まとめ

本研究では、多環芳香族化合物である **BP** を対象に α -**CD**、 β -**CD**、m β -**CD**、 γ -**CD** をそれぞれ添加した ACN/H₂O(1/9 v/v)の水溶液に 266-nm レーザー光を照射し、そのとき得られた水和電子から Φ_{ion} を算出し、TPI の観測と **CD** 包接効果の関係について比較検討した。また、 τ と Φ_{ion} の比較検討も行った。

BP の各 **CD** 共存下で、266 nm 照射時に TPI が観測された。各 **CD** 共存下(10 mM)での **BP** の Φ_{ion} の差は蛍光寿命の差により生じたと考えられる。今回の Φ_{ion} の TPI において **CD** の濃度が 10 mM 時では γ -**CD** が、1 mM では α -**CD**、m β -**CD** が一番高い値を示し、**BP** の TPI においては蛍光寿命が TPI を支配する重要な要因であることが示された。

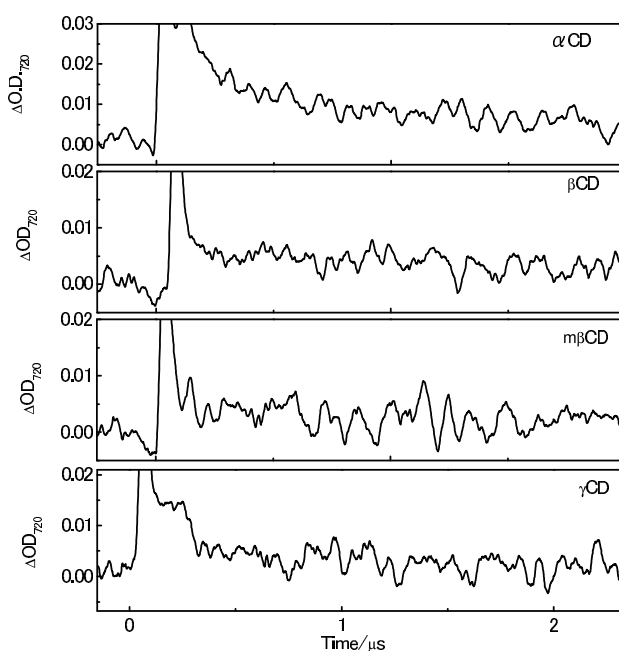


Fig.6 Time profile of Δ O.D.₇₂₀ during 266-nm laser flash photolysis of **BP** (1.3×10^{-5} M) in the presence of CDs (10 mM) in air-saturated ACN/H₂O(1/9 v/v).

謝辞

本研究は、文部科学省「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

参考文献

- (1) Kong, J.; Achari, G.; Langford Cooper, H. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* **2013**, *48*, 92.
- (2) Chen, L.; Shen, C.; Zhou, M.; Tang, X.; Chen, Y. *Environ Sci Pollut Res Int* **2013**, *20*, 1842.
- (3) Zhu, X.; Zhou, D.; Wang, Y.; Cang, L.; Fang, G.; Fan, J. *J. Soils Sediments* **2012**, *12*, 1371.
- (4) Liu, Y.; Ma, M.; Shi, Z.; Deng, Y.; Zeng, X.; Hong, Y. *Adv. Sci. Lett.* **2012**, *10*, 344.
- (5) 原道寛 福井工業大学研究紀要 **2007**, *37*, 255.
- (6) 原道寛; 鎌田裕久 福井工業大学研究紀要 **2011**, *41*, 369.
- (7) 原道寛; 三輪誠 福井工業大学研究紀要 **2012**, *42*, 411.
- (8) 原道寛; 川端友也 福井工業大学研究紀要 **2012**, *42*, 435.
- (9) 原道寛; 大井友之 福井工業大学研究紀要 **2011**, *41*, 375.
- (10) 原道寛; 北卓弥 福井工業大学研究紀要 **2010**, *40*, 303.
- (11) 原道寛; 北卓弥; 遠藤龍哉 福井工業大学研究紀要 **2009**, *39*, 249.
- (12) 原道寛; 北卓弥; 河邑章宏 福井工業大学研究紀要 **2008**, *39*, 249.
- (13) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857.
- (14) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4996.
- (15) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buergle, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567.
- (16) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778.
- (17) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2787.
- (18) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 338.
- (19) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215.
- (20) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 121.
- (21) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2641.
- (22) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831.
- (23) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4370.
- (24) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8074.
- (25) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinermanns, K. *Chemical Physics* **2006**, *327*, 43.
- (26) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177.
- (27) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, *179*, 115.
- (28) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **1998**, *98*, 1875.
- (29) Zhou, J.; Sui, Q.; Huang, B. *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *117*, 129.
- (30) Wenzel, T. J.; Bogoy, M. S.; Lebeau, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4858.
- (31) Takashima, Y.; Hatanaka, S.; Otsubo, M.; Nakahata, M.; Kakuta, T.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 2280/1.
- (32) Yamaguchi, H.; Kobayashi, Y.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1617/1.
- (33) Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1841/1.
- (34) Connors, K. A.; Paulson, A.; Toledo-Velasquez, D. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2023.
- (35) Sanemasa, I.; Wu, Y.; Koide, Y.; Shigenaga, M.; Ishibashi, K.; Deguchi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1424.
- (36) Wilkinson, F.; Tsiamis, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 767.

(平成 25 年 3 月 31 日受理)