

シクロデキストリン存在下におけるナフタレンの
レーザー2光子イオン化

原 道寛*、鎌田 裕久**

Laser Two-photon Ionization of Naphthalene in the presence of
Cyclodextrins

Michihiro HARA, Hirohisa KAMADA

Formation and decay of naphthalene (NP) radical cation and solvated electron during resonant two-photon ionizations (TPI) of NP in the absence and presence of cyclodextrins were studied with transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis technique. Ionization of NP occurred within the laser flash (5 ns) to give NP radical cation ($\text{NP}^{\bullet+}$) and solvated electron were observed at 720 nm in the presence of α -, β -, $m\beta$ -, and γ -cyclodextrins (αCD , βCD , $m\beta\text{CD}$, and γCD , respectively) in water solvent. The TPI of NP was examined formation of $\text{NP}^{\bullet+}$ and solvated electron in the cavity of $m\beta\text{CD}$ and γCD having dimer structure of NP showed the excimer band around 420 nm, while NP in the cavity of two αCD is indicated. Selective ionization of NP and NP_2 in the cavity of two αCD and one βCD , and one $m\beta\text{CD}$ and one γCD are explained by direct TPI within a laser flash, respectively.

Keyword Naphthalene, Cyclodextrin, Ionization, Fluorescence Lifetime

1 緒言

近年、環境問題が重要視される中で、生産活動で生まれる産業用分子や環境ホルモンやそれらに関連する物質の光分解（2光子イオン化¹⁻¹⁵）を検討してきた。この環境ホルモンとは、外因性内分泌攪乱化学物質という名称と呼ばれ、内分泌（系）の働きに影響を与え、生体に障害や有害な影響を引き起こす化学物質のことである。多くの研究で、環境ホルモンの多くは耐候性に優れ、特に耐光性、難水溶性であり、自然界で安定に存在し、濃縮されることで生物に悪影響を与えることが観測されている。本研究では、発がん性のおそれがある芳香族炭化水素の中のナフタレンを対象とした。**NP** は多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon) で、ヘテロ原子や置換基を含まない芳香環が縮合した炭化水素の総称のことである。ナフタレン以外にもアントラセン、ベンゾ[a]ピレンなどがある。その中のナフタレンは防虫剤に使用されており、主にネオパース(エステル)、わらべ(白元)、モスビーズ(小林)などに用いられている¹⁶。そのナフタレンを環境低負荷環境中である水溶液中に食品添加物であるシクロデキストリンを用いて溶解させ、その光イオン化過程(光分解)に注目した。ナフタレンとシクロデキストリンの研究は吸収スペクトルや蛍光スペクトルの測定を用いて行われている¹⁷⁻¹⁹。その研究の中で、**NP** とシクロデキストリンとの 2:1 錯体の形成をエキシマー発光から考察されている。

今回の研究では、**NP** の吸収、蛍光スペクトルや蛍光寿命、過渡吸収を測定し、**NP** への **CD** 包接効果に着目し、**CD** 空孔内の **NP** の光物性を測定しレーザー光照射により、検出される水和電子の過渡吸収より、イオン化量子収率(ϕ_{ion})を算出し、各 **CD** 共存下での包接効果とともに **TPI** のメカニズムと比較検討を行った。

2 実験

アセトニトリル(**ACN**)と水(**H₂O**)を 1:9 の体積比で混合した溶液に、それぞれ α -**CD** (10 mM, 50 mM)、 β -**CD** (10 mM)、 $m\beta$ -**CD** (10 mM, 50 mM)、 γ **CD** (10 mM, 50 mM) を添加し、その溶液に **NP** を添加

* 環境生命化学科 **応用理化学専攻学生

した。各 CD 共存下 NP 水溶液の吸光スペクトルと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) で測定し、励起一重項状態(S_1)のエネルギーを算出し、エネルギーダイアグラムを作成した。

次に、YAG レーザー (Spectra Physics GCR-130-10, 266-nm, 20 mJ, 5 ns) 照射による過渡吸収の挙動を観測するために、レーザーフラッシュフォトリシス測定を行った。まず、試料にレーザー光 (266-nm) を照射し、この瞬間の過渡吸収を観測した。観測光の検出は、分光器を用いて分光し、光電子増倍管 (HAMAMATSU-R-928) で電気信号に変換した。その変換された信号をデジタルオシロスコープ (Tektronix TDS5054S) でデジタル信号に変換し、パソコンに取り込み解析を行った。検出されたベンゾフェノンのトリプレットや水和電子の過渡吸収より、イオン化量子収率(ϕ_{ion})を算出した。この ϕ_{ion} の求め方は式 1 に示す。

$$2\phi_{ion} = \frac{\left(\frac{\Delta O.D._{720}}{\epsilon_{720} \times l} \right) / Abs_{266}^{Fl}}{\left(\frac{\Delta O.D._{525}}{\epsilon_{525} \times l} \right) / Abs_{266}^{Bp}} = \frac{[e^-_{aq}] / Abs_{266}^{Fl}}{[^3Bp^*] / Abs_{266}^{Bp}} \quad (1)$$

今回、アクチノメータとしてベンゾフェノン(Bp)を使用した。Bp のトリプレット濃度を分母 $[^3Bp^*]$ 、水和電子濃度 $[e^-_{aq}]$ を分子として、 ϕ_{ion} を算出した。具体的には、 $\Delta O.D._{720}$ は水和電子の $\Delta O.D.$ を示し、 ϵ_{720} は水和電子の $\epsilon_{720} = 1.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ²⁰ を示す。 $\Delta O.D._{525}$ は Bp のトリプレットの $\Delta O.D._{525}$ を示し、 ϵ_{525} は Bp の $\epsilon_{525} = 6500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示す。 Abs_{266}^{Bp} とは LFP で用いた時の Bp の試料の 266 nm における吸光度を示す。また $2\phi_{ion}$ の 2 は、2 光子分の吸収のことである。

また、小型蛍光寿命測定装置 (C11367 浜松ホトニクス株式会社) で蛍光寿命を測定し、イオン化量子収率との比較検討を行った。

3.結果・考察 3—1

NP と CD の包接錯体

水溶液中で NP と CD との包接錯体がどのように形成しているかが、光イオン化に関して重要な要素

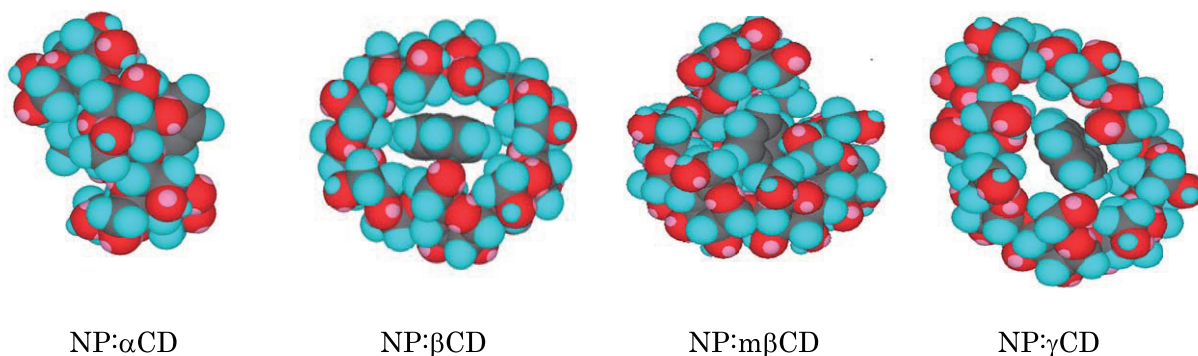


Fig 1 : Inclusion complexes of NP and CD.

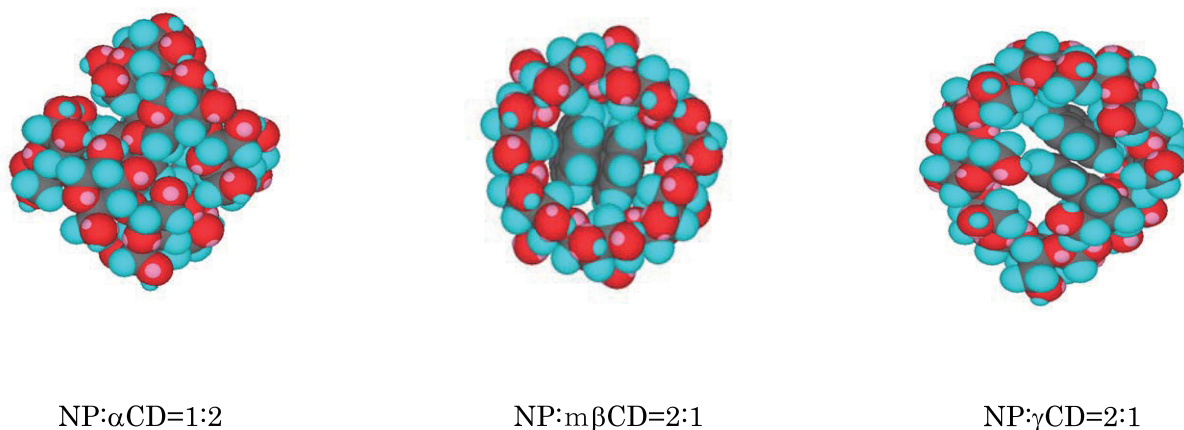


Fig 2 : Inclusion complex of NP and α CDs, NPs and m β CD, and NPs and γ CD.

の一つであり、その構造を計算し、事前に調べておくことによって、光イオン化のメカニズムを明らかに出来る一つとなる。以前の研究において、水溶液中の β CD (10 mM) 共存下での NP (0.4 mM) の蛍光スペクトル観測において、8°Cと 25°Cにおいて、410 nm にエキシマー発光を観測していることから、NP と β CD は 2 : 1 錯体を形成しているという報告がされている¹⁹。

本研究では、NP と各 CD との最安定化構造を分子力学法 MM2(Molecular Mechanics program 2)の Minimized energy を用いて計算した。NP と各 CD との 1 : 1 の錯体の最安定化構造を Fig 1 に示す。ここで、各 CD の内径は α CD、 β CD、 m β CD、 γ CD それぞれ 4.5、7.0、 7.0、 8.5 Åであり、環の深さはいずれも同じで、7.0 Åである。また、 α CD に包接されている NP はベンゼン環を一つ取り込み、一部溶媒にはみ出している結果が見られた。それに対して、 β CD では NP 一個分ではないが、隙間があり、m β CD では NP 一個分に満たない空間とマルトース分の空間が示された。また、 γ CD では NP 一個分の空間が観測された。

そこで、NP と α CD の 1 : 2 の包接錯体の形成の最安定化構造を計算した (Fig 2)。その結果、NP の両端のベンゼン環に CD の NP: CD =1:2 包接錯体を示され、NP が水溶性でないことを考慮す

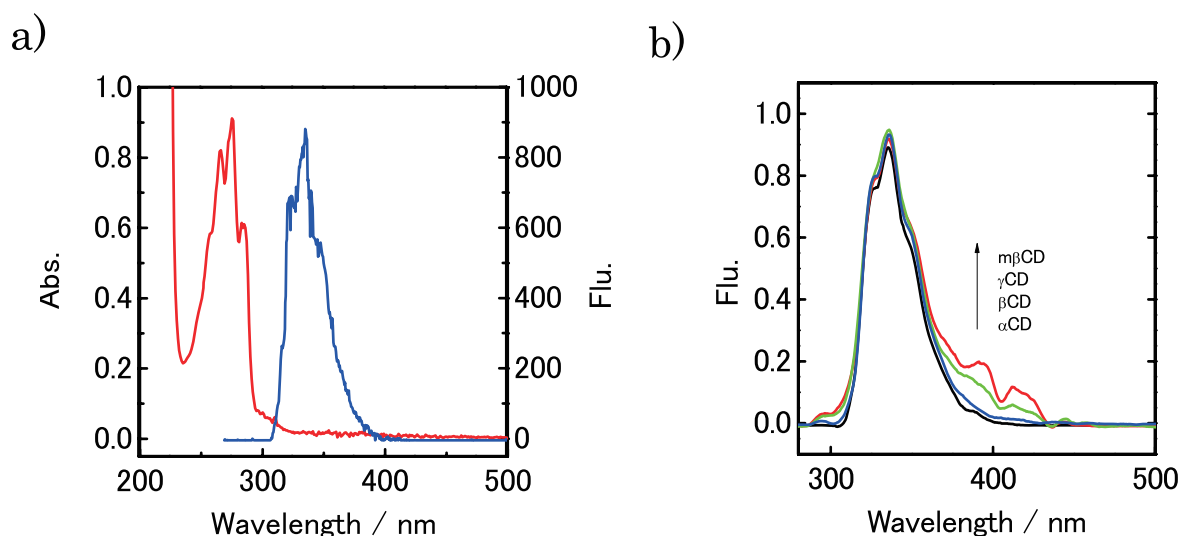


Fig 4 a) Absorption and fluorescence spectra of NP in Acetonitrile. B) Fluorescence spectra of NP in the presence of α CD (10 mM), β CD (10 mM), m β CD (10 mM), and γ CD (10 mM) in acetonitrile and H₂O (1:9).

Table 1. Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and lifetimes of Naphthalene in the presence of α CD, β CD, $m\beta$ CD, and γ CD in ACN : H₂O (1:9).

[CD]	mM	τ_1 /ns	τ_2 /ns	τ_3 /ns	A ₁	A ₂	A ₃	CHI	Φ_{ion} /%
α CD	10	9.5	53.0	144.7	14	79	7	1.09	1.3
α CD	50	7.9	62.5	120.7	4	31	65	1.14	1.8
β CD	10	1.9	49.0	108.4	55	24	21	1.03	11.5
$m\beta$ CD	10	3.6	15.8	74.4	66	8	26	1.14	0.5
$m\beta$ CD	50	2.4	11.3	92.4	93	5	2	1.01	0.4
γ CD	10	1.0	5.1	51.8	69	14	17	1.09	2.8
γ CD	50	0.2	4.2	51.3	80	15	5	1.02	0.7

るとその錯体の可能性もあると示唆された。また、 β CD や $m\beta$ CD については NP の一個分に満たない空間ではあるものの、以前の報告¹⁹と $m\beta$ CD ではマルトース分の空間があることから、NP と CD の 2 : 1 の可能性が示唆された。次に、 γ CD では NP 一個分の空間が観測されたことから、NP と γ CD の 2 : 1 の包接錯体の最安定化構造が示された (Fig 2)。その結果、空間的な余裕があると考えられ、二つ NP が CD に包接されていることが示唆された。これらの結果から、 α CD と γ CD ではそれぞれ、NP : α CD = 1 : 2 と NP : γ CD = 2 : 1 の形成で、溶媒和安定化エネルギーを受けにくくなることとエキシマー形成によりイオン化量子収率が低くなることが予想される。

3-2 吸収と蛍光スペクトル

アセトニトリル中の NP の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを Fig 4 a) に示す。吸収極大波長と蛍光極大波長はそれぞれ 276 nm と 335 nm であった。また、アセトニトリルと水 (1 : 9) の溶液に、各 CD (10 mM) 共存下 NP の蛍光スペクトルを Fig 4 b) に示す。ここで、いずれの CD 共存下の NP の蛍光極大波長もアセトニトリル溶液中の NP と同様に 335 nm を示した。しかし、 $m\beta$ CD と γ CD の共存下では 400 nm 付近の強度が増しているのが観測された。これは、以前の報告の NP のエキシマー発光が 400 nm 付近に観測されるという報告より、同様にエキシマーが観測されたと思われる。よって、 $m\beta$ CD と γ CD 共存下の溶液中では NP と $m\beta$ CD と、NP と γ CD の錯体において、2 : 1 錯体が形成していることが示唆された。また、同時に、 α CD と β CD の共存下では NP が単離して存在していると示唆された。

3-3 NP の蛍光寿命測定

アセトニトリルと水 (1 : 9) の溶液に、各 CD (10 mM) 共存下での NP の蛍光寿命を Table 1 に示す。以前に報告されている α CD 共存下と非共存下での NP の蛍光寿命はそれぞれ、水溶液中で 86.2 ns と 39.0 ns である¹⁹。また、今回、空気飽和化で行っていることやエキシマーの場合はモノマー蛍光よりも寿命は長いことから、 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 はそれぞれ、比較的フリーな NP、CD に包接された NP、NP のエキシマー発光由来であると考えられる。各 CD の 10 mM の蛍光寿命を比較すると α CD 共存下の τ_1 、 τ_2 、 τ_3 はそれぞれ、9.5 ns, 53.0 ns, 144.7 ns と他の CD に比べて、最も長いことが示された。このことから α CD による包接効果で NP が酸素と隔離されていると考えられ、他の CD に比べて蛍光寿命が長くなっていると考えられる。また、一般的に TPI は蛍光寿命に依存すると考えられていることから、寿命にのみ依存するのであれば、 α CD 共存下の NP が最も 2 光子イオン化しやすいと推定される。また、2 光子イオン化に最も関与すると思われる τ_1 は、各 CD の 10 mM と 50 mM でいずれも寿命が短くなっていることから、CD の濃度を上げるとともに、低くなることが示唆される。

3-4 NP のエネルギーダイアグラムと 2 光子イオン化過程

Fig 4 における NP の蛍光極大波長は、334.7 nm であった。この蛍光スペクトルより、一重項励起状態(S_1)は、3.7 eV と算出された。また、NP のイオン化ポテンシャル (IP) は、酸化還元電位²¹を、換算式に代入して求めた。その結果、NP の IP は 6.6 eV と算出された²²。ACN と H₂O の 1:9 の溶液中の NP に各 α CD、 β CD、 γ CD、 $m\beta$ CD を 10, 50 mM 添加した溶液に、YAG レーザーを照射後、いずれも 720 nm に水と電子が観測された。これは NP のイオン化を示す。しかし、NP のイオン化ポテンシャル(IP)は 6.6 eV であり、266 nm の 1 光子エネルギー(4.7 eV)では IP(6.6 eV)に 1.9 eV 届かず、1 光子イオン化は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る。すなわち、TPI が起きていることが示唆された (Fig 12)。

3-5 NP の 2 光子イオン化のメカニズム

ACN と水 (1:9) の溶液中での各 CD (10 mM) 共存下 NP のイオン化量子収率を Table 1 に示す。各 CD の濃度 10 mM の時の NP のイオン化量子収率は α CD、 β CD、 $m\beta$ CD、 γ CD それぞれ 1.3、11.5、0.5、2.8 % であり、各 CD に大きく依存していると考えられる。ここで、 $m\beta$ CD の値が最も低い 0.5% であったことは、最安定化構造の結果と Fig 4 の蛍光スペクトルから NP が 2 つ包接されていることからエキシマーが形成しやすいと考えられる。また、同様に γ CD の場合も β CD の 4 分の 1 の 2.8% であり、 $m\beta$ CD 同様に、2 つ包接されていることからエキシマーが形成しやすいことで、 ϕ_{ion} が小さくなったと考えられる。 α CD を用いた場合は蛍光寿命 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 はそれぞれ、9.5 ns, 53.0 ns, 144.7 ns と他の CD に比べて最も長いが、1.3% と低い値を示した。これは最安定化構造の計算結果などから、NP と α CD の 1:2 の包接錯体の形成を考慮すると溶媒に NP が曝されにくくなり、溶媒和安定化エネルギーを受けにくくなり、イオン化しにくくなったためと考えられる。よって、 β CD 共存下での NP は 11.5% と一番大きな値になった、これは、他の CD に比べて、NP 包接錯体の構造が溶媒和安定化エネルギーを受けやすい状態にあるためと考えられる。また、CD の濃度を 10 mM から 50 mM に上げた場合、 α CD、 $m\beta$ CD、 γ CD 共存下での NP のイオン化量子収率の増減は γ CD に対して最も大きな変化があり、これは最もイオン化に関与していると考えられるフリーな NP の寿命が γ CD の濃度の増加によって、1.0 ns から 0.2 ns に即ち 20% に落ちていることが影響していると考えられる。

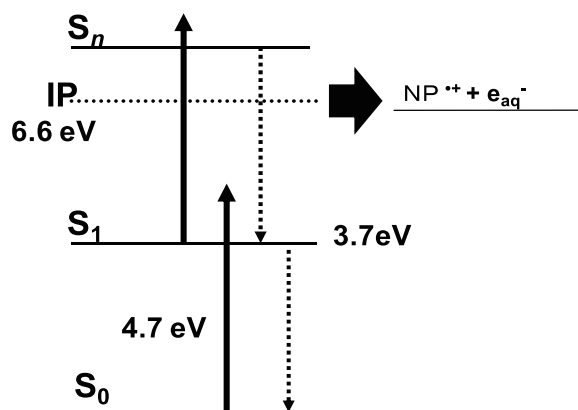


Fig 5 Energy diagram for TPI of NP.

4.まとめ

NP の蛍光スペクトルと過渡吸収を測定し、CD 包接効果に着目し、CD 空孔内の NP の光物性を測定し、レーザー光照射により、検出される水と電子の過渡吸収より、イオン化量子収率(ϕ_{ion})を算出し、蛍光スペクトルと比較し CD の包接効果とともに TPI のメカニズムと比較し検討した。

各 CD (10 mM) では α CD は、NP と CD が 1:2 で包接されているために、溶媒和安定化エネルギーを受けにくくなり、 β CD は、空孔の隙間の部分が少なく、溶媒和安定化エネルギーを受けやすく ϕ_{ion} が一番高く、 $m\beta$ CD は、グルコースによって β CD よりも ϕ_{ion} 最も低い。 γ CD は、NP と CD が 2:1 錯

体を形成していると考えられ、10 mM よりも。溶媒和安定化エネルギーを受けにくくなった。この研究条件で NP に対しては β CD が有用であるということが明らかとなった。

謝辞

本研究は、福井工業大学特別研究費クラス戦略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) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857-61.
- (2) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4996-5011.
- (3) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buergle, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567-18585.
- (4) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778-4783.
- (5) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2787-2799.
- (6) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 338-342.
- (7) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215-3220.
- (8) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 121-128.
- (9) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2641-2649.
- (10) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831-9835.
- (11) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4370-4374.
- (12) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8074-8080.
- (13) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinermanns, K. *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 43-53.
- (14) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177-184.
- (15) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, *179*, 115-124.
- (16) 小若順一; 松原雄一 暮らしの安全白書 学陽書房, 1992.
- (17) Kodaka, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8101-8103.
- (18) Mohanambe, L.; Vasudevan, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22523-22529.
- (19) Grabner, G.; Rechthaler, K.; Mayer, B.; Koehler, G.; Rotkiewicz, K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1365-1376.
- (20) Tabata, Y.; Ito, Y.; Tagawa, S. *In CRC Handbook of Radiation Chemistry* **1991**.
- (21) Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, Inc: New York, 1993.
- (22) Wilkinson, F.; Tsiamis, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 767-74.

(平成 23 年 3 月 31 日受理)