

シクロデキストリンを用いたジフェニルアセチレン の2光子イオン化*

原 道寛^{*1}, 鳥取 央^{*1}, 箕崎 知香^{*1}, 上松 伯章^{*2}, 竹下 達哉^{*2}

Two-Photon Ionization of Diphenylacetylene in the Presence of Cyclodextrin

Michihiro HARA^{*1}, Akira TOTTORI^{*1}, Chika MINOSAKI^{*1}, Takanori UEMATSU^{*2} and Tatsuya TAKESHITA^{*2}.

^{*1} Faculty of Environment Information Studies, Department of Environment and Food Sciences

In this paper, we report an investigation of the two-photon ionization (TPI) of diphenylacetylene (**DPA**) in the presence of cyclodextrin (**CD**) by using 266-nm laser pulse irradiation. TPI of **DPA** within the laser flash (5 ns) generated a radical cation of **DPA** and hydrated electrons. The ionization quantum yield (Φ_{ion}) of **DPA** in the presence of α -**CD**, β -**CD**, and γ -**CD** (1.0×10^{-2} M) were calculated to be $1.8 \pm 0.1\%$, $1.3 \pm 0.1\%$ and $1.0 \pm 0.1\%$, respectively. We suggested that this result induced by the stabilization energy arising from solvation and excimer formation, is due to the **CD** cavity size. When the concentration of **CD** was lowered to 1.0×10^{-3} M, the Φ_{ion} of **DPA** decreased with the fluorescence lifetime (τ). On the whole, we found that the TPI of **DPA** in the presence of **CD** was influenced by the τ , the stabilization energy arising from solvation, and the excimer formation.

Key Words : Diphenylacetylene, Cyclodextrin, Two-Photon Ionization, Laser Flash Photolysis, Inclusion Complex

1. 緒 言

アセチレンの両端がフェニル基で置換された Diphenylacetylene (**DPA**) は, **DPA** を用いた表面にナノ粒子を付着させたカーボン分子ワイヤー電極の作製のように分子ワイヤーの材料として検討されている⁽¹⁾. また, 基礎研究としては, 励起一重項状態への同時2光子吸収について報告が行われている⁽²⁾. その他にも有機エレクトロルミネッセンス (OEL) 素子の開発に関する研究にも利用されている. 一例として Kim らは有機発光ダイオードの正孔注入材料として, スルホン化ポリ **DPA** をベースとするイオン結合高分子電解質複合膜を合成し, その特性を評価する研究を報告している⁽³⁾. しかし, **DPA** は難水溶性や耐候性などの特性を有しており, 次世代デバイス等で多様な用途の材料として利用された場合, 環境中に残留する可能性が懸念され, 汚染物質になる一つの分子である.

これまで, 本研究室では **DPA** のような難水溶性物質 (フォトクロミック分子やオリゴ-*p*-フェニレン類, 農薬分子, 多環芳香族炭化水素など) を対象に低負荷環境中における光分解を目的として, シクロデキストリン (**CD**) 水溶液におけるレーザー2光子イオン化 (TPI) を検討し, イオン化量子収率 (Φ_{ion}) が蛍光寿命 (τ), 溶媒和の安定化エネルギー, エキシマー形成によって変化することを見出している^(4,13).

この **CD** とは, グルコピラノース単位からなる α -1,4 結合の環状オリゴ糖である. 1 分子に含まれるグルコース単位の数により, α - (6 量体), β - (7 量体), γ - (8 量体) **CD** と呼ばれ, 内部が疎水性, 外部が親水性という物性を持っており, ホストゲスト相互作用により難水溶性物質を空孔内に取り込み, 取り込んだ物質を水に可溶化させる⁽¹⁴⁾. その性質から, 食品, 医薬品, 環境の分野など幅広く応用されている^(15,16). 近年では, C_{60} を生物医学分野で活用するために γ -**CD** ベースの超分子ホストを設計し C_{60} を包接させ C_{60} が水溶液中に凝集するのを防

* 原稿受付 2018 年 2 月 28 日

^{*1} 環境情報学部 環境・食品科学科

^{*2} 応用理工学専攻 大学院生

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

ぐこと、また、抗酸化剤および抗癌剤として知られている *trans*-Cinnamaldehyde を β -CD に包接させることで、より強力な抗酸化効果を誘起することを報告している。^(17,18)

そこで本研究では、今後の環境適合型分子デバイスなどの開発にかかわる分子設計においてのひとつの指針とすることを目的とし、Fig.1 に示した難水溶性の **DPA** を対象に、比較的環境負荷の低い水に可溶化させるために **CD** を用いて水溶液とし、さらに水溶液中で **DPA** を完全に分解させることを目的としてレーザーフラッシュフォトリシス法を用いた **CD** 水溶液中における **DPA** の包接錯体 (**DPA/CD**) の TPI のメカニズムを検討し、 Φ_{ion} を算出し、 Φ_{ion} と τ との関係、**CD** の濃度効果についても検討した。

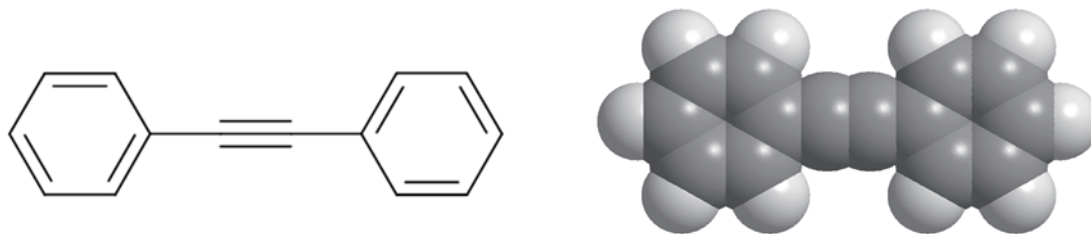


Fig. 1 Molecular structure (left) and minimum energy structure (right) of **DPA** calculated by MM2.

2. 実験方法

DPA (Alfa Aesar, 純度 99.0%) (5.0×10^{-5} M) を含むアセトニトリル (CH_3CN : 和光純薬株式会社, 純度 99% 以上, 分光分析用) 溶液と各 **CD** (α -**CD**, β -**CD** (ナカライテスク株式会社), γ -**CD** (関東化学株式会社)) を含む水溶液 (H_2O) (1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-3} M) をそれぞれ 1:9 の体積比で混合した。 H_2O は超純水製造装置 (Sartorius stedim biotech, arium 611DI) を用いて得られた超純水を使用した。全ての試薬は購入したものをそのまま使用した。その後、サンプルの吸収スペクトルと蛍光スペクトル、 τ をそれぞれ分光光度計 (Hitachi, U-3310), 蛍光分光光度計 (Perkin Elmer, LS55), 蛍光寿命測定装置 (HAMAMATSU, C11367) を用いて測定した。レーザーフラッシュフォトリシス法は照射源として Nd:YAG レーザー (266 nm, 20 mJ pulse^{-1} , FWHM = 5 ns) (Spectra-Physics, GCR-130-10), 観測光としてキセノンランプを使用して行った。水和電子 (e_{aq}^-) の過渡吸収 ($\Delta\text{Abs.}$) を観測するために観測波長は 720 nm とした。ここで、レーザー光照射直後は e_{aq}^- の吸収と **DPA** のトリプレット-トリプレット吸収 (T-T Abs.) がオーバーラップして観測される可能性があるため、 $\Delta\text{Abs.}$ 値はレーザー光照射から 1.5 μs 後の値を用いた。その後、 e_{aq}^- 濃度を分子、吸収光子数を分母として (Φ_{ion}) を算出した。吸収光子数はアクチノメーターとして用いたベンゾフェノンの T-T Abs. より算出した。また、 Φ_{ion} の確率誤差を算出し、確率誤差が 10% 以内となるまで測定を行った⁽¹⁹⁾。 **DPA/CD** の最安定化構造は分子力学法 MM2 (Molecular Mechanics program 2, Cambridgesoft, Chem3D) の Minimize energy を用いて算出した。また、**DPA** のイオン化ポテンシャル (IP) はサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定も行い、酸化還元電位から算出した。

3. 結果・考察

3.1 **DPA** と **CD** の包接錯体の形成

DPA が **CD** の空孔内に最も深く包接された状態をシミュレーションするために、MM2 の Minimize energy を用いて **DPA/CD** の最安定化構造を算出した (Fig. 2)。各 **CD** の内径は α -**CD**, β -**CD**, γ -**CD** それぞれ 4.5 Å, 7.0 Å, 8.5 Å であり、環の深さはいずれも 7.0 Å である。**DPA** の長軸、短軸はそれぞれ 12.0 Å, 4.3 Å である。包接錯体の計算結果より、 α -**CD** では **DPA** のベンゼン環の一部が包接され、 β -**CD** では α -**CD** より **DPA** が空孔内に深く包接されている。 γ -**CD** では **DPA** が空孔内の中心まで深く包接されている可能性が示唆された。また、**DPA/CD** が

1:1 包接錯体を形成しているという計算結果より, 1:2 や 2:2 などの錯体形成についても, **DPA** の大きさと **CD** の空孔のサイズや深さから, 予想でき, γ -**CD** では **DPA** を2つ包接できる空間がある (後述) .

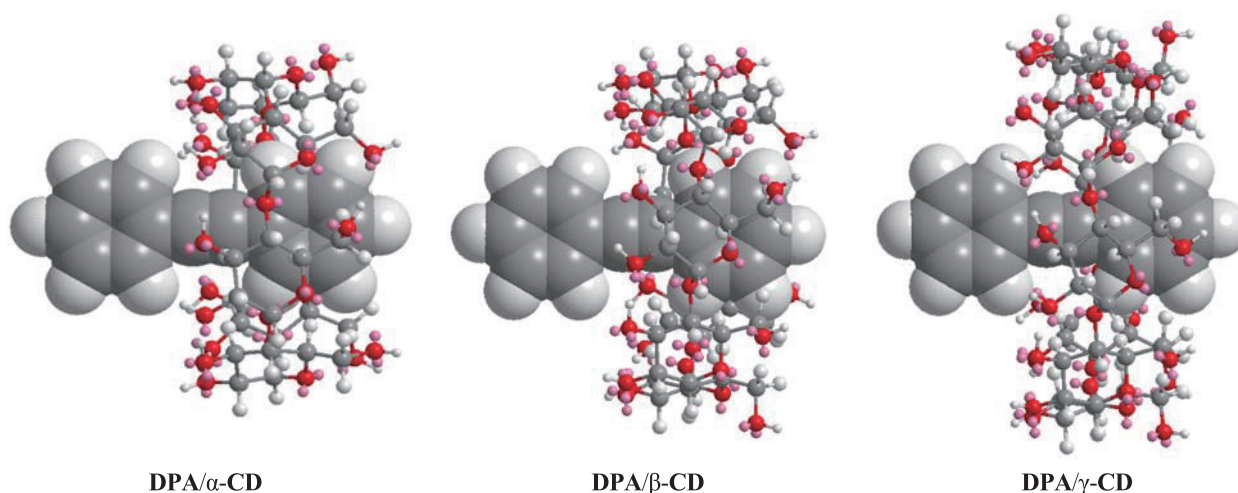


Fig. 2 Minimum energy structures of **DPA/CD** calculated by MM2.

3.2 **DPA** の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

CH_3CN 中における **DPA** の吸収スペクトルを測定した結果, 280 nm 付近に吸収極大波長が観測された (Fig. 3) . また, 266 nm 励起下で蛍光スペクトルを測定した結果, 蛍光極大波長は 330 nm 付近と 450 nm 付近に観測され, これらはモノマーに由来するスペクトルであると示唆された (Fig. 3) ²⁰⁾.

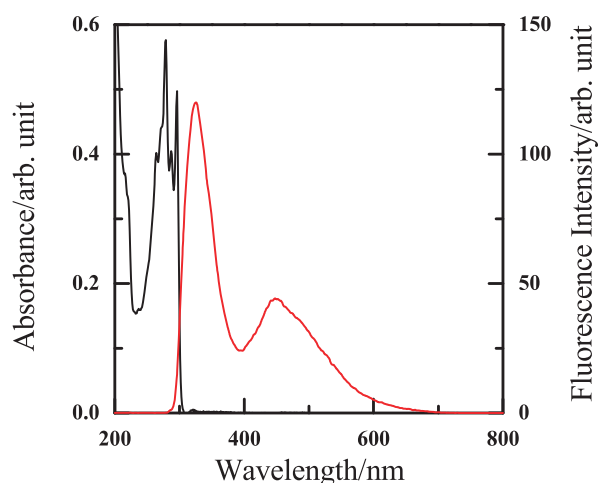


Fig. 3 UV-visible absorption and fluorescence spectra of **DPA** (1.4×10^{-5} M) in CH_3CN .

また, 各 **CD** (1.0×10^{-2} M) 共存下 CH_3CN と H_2O の体積比 1:9 の溶液中に **DPA** を可溶とした。この各 **CD** (1.0×10^{-2} M) 共存下における **DPA** の吸収スペクトルを測定した結果, 280 nm 付近に吸収極大波長が観測された。 α -**CD**, β -**CD** 共存下における **DPA** の蛍光スペクトルは CH_3CN 中における **DPA** と同様に, 蛍光極大波長は 330 nm 付近と 450 nm 付近に観測された (Fig. 4) . 一方で, γ -**CD** 共存下では 370 nm 付近に蛍光極大波長が観測

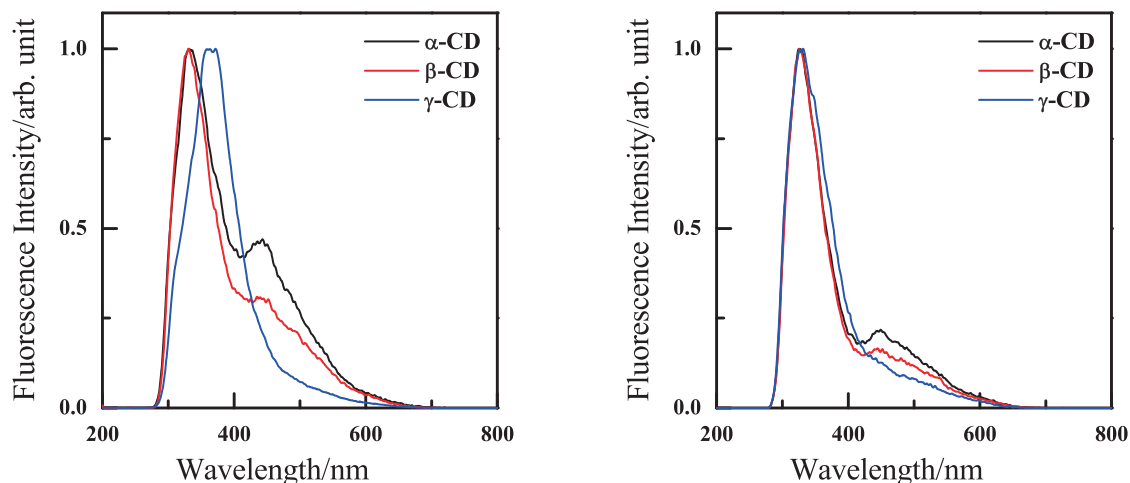


Fig. 4 Fluorescence spectra of **DPA** in the presence of **CD** (1.0×10^{-2} M (left) and 1.0×10^{-3} M (right)) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v).

された (Fig. 4). この結果から、実験的に γ -**CD** 中に **DPA** が2つ包接された状態、すなわちエキシマー形成に起因するものと示唆される。また、**CD** の濃度変化 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) における γ -**CD** 共存下における **DPA** の蛍光極大波長は、330 nm 付近に観測された (Fig. 4)。これは、**CD** の濃度の減少に伴い、エネルギー的に安定なエキシマーの濃度が減少したためと示唆された。

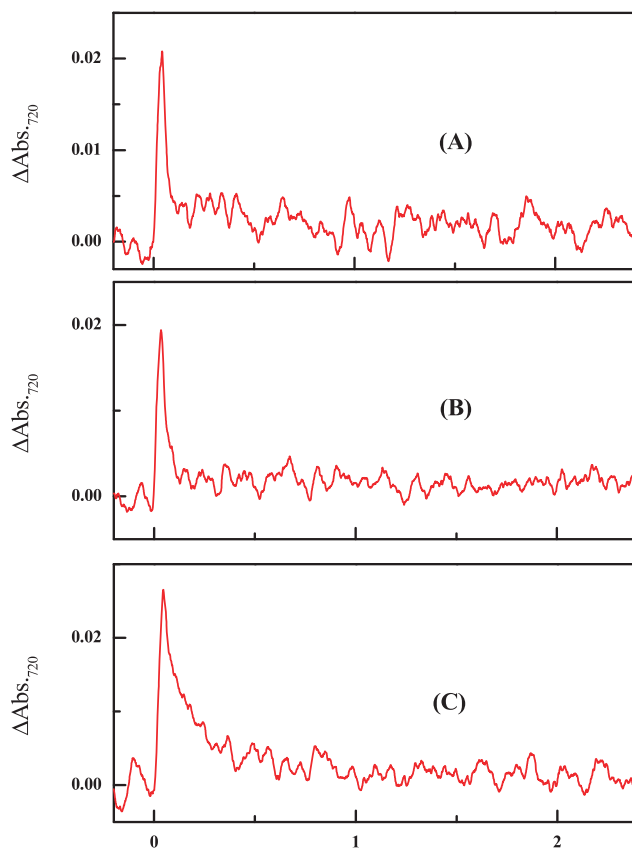


Fig. 5 Time profiles of transient absorption of **DPA** in the presence of **CD** (1.0×10^{-2} M) observed at 720 nm after a laser flash at 266-nm. (A) α -**CD**, (B) β -**CD**, and (C) γ -**CD**.

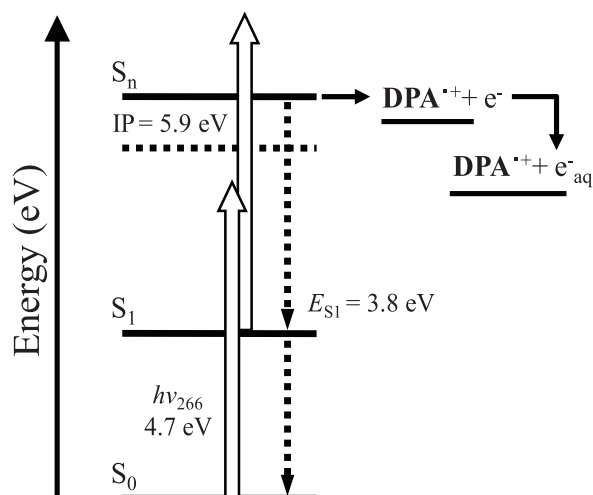


Fig. 6 Energy level diagram for the TPI of **DPA** by using 266-nm laser irradiation. White and dashed arrows indicates the photoabsorption and energy dispersion, respectively.

3.3 **DPA** の TPI

$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v) 中における各 **CD** 共存下 **DPA** に 266-nm レーザー光を照射した結果、観測波長 720 nm において、レーザー照射後 1.5 μs 後に $\Delta\text{Abs.}$ が観測された。このとき、 CH_3CN 中の **DPA** への同条件での測定において、信号が観測されなかった。よって、既存の報告にある e^-_{aq} に帰属された (Fig. 5)。よって、過渡吸収曲線 (Fig. 5) が観測されたことから **DPA** の光イオン化を示している。次に **DPA** の光イオン化のメカニズムを検討した。**DPA** の IP は CV 測定から得られた酸化還元電位より 5.9 (± 0.01) eV と算出された。そのため、266-nm レーザー光の 1 光子 (4.7 eV) では IP に 1.2 eV 届かず、1 光子吸収によるイオン化は不可能である。よって、**DPA** の光イオン化は 2 光子以上が関与していると考えられる。この事実を確認するために、エネルギーダイアグラムを作成した (Fig. 6)。ここで、 S_0 , S_1 , S_n はそれぞれ基底状態、励起一重項状態、高励起状態を示している。ここで、蛍光極大波長より算出された S_1 のエネルギーは 3.8 eV であり、 S_1 を経た段階的な 2 光子吸収による光イオン化がエネルギー的に可能である。すなわち、TPI が起こっていることが明らかとなった。同様に、各 **CD** 共存下 ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) **DPA** においても $\Delta\text{Abs.}$ が観測され、TPI であることが確認された。

3.4 **DPA** のイオン化量子収率と蛍光寿命

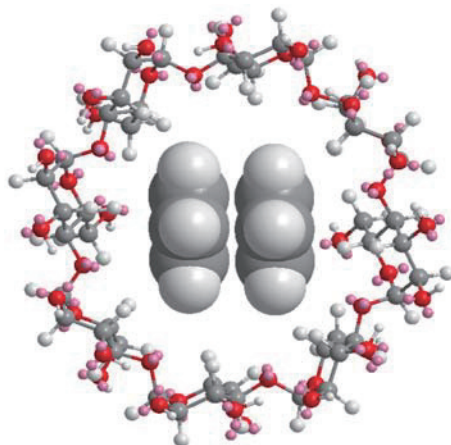
各 **CD** 共存下における **DPA** の Φ_{ion} と τ の結果を Table 1 に示す。ここで、今までの有機化合物と **CD** との包接錯体の研究例をもとに、 τ_1 は比較的フリーな **DPA** の蛍光寿命、 τ_2 は **DPA/CD** の蛍光寿命と示唆される、また、 τ_{av} は τ_1 と τ_2 の平均蛍光寿命、 A は成分比、CHI (χ^2) は 1 に近いほど解析の精度が高いことを示しているパラメータである。

$\alpha\text{-CD}$, $\beta\text{-CD}$, $\gamma\text{-CD}$ ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) 共存下における **DPA** の Φ_{ion} はそれぞれ、1.8%, 1.3%, 1.0% と算出された。また、この時の τ_{av} はそれぞれ 0.2 ns, 0.2 ns, 1.7 ns を示し、各 **CD** 共存下における **DPA** の Φ_{ion} は τ_{av} に依存しないことが明らかとなった。このことから、各 **CD** ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) 共存下における **DPA** の Φ_{ion} は **CD** の空孔サイズの差異による溶媒和の安定化エネルギーまたはエキシマー形成 (Fig. 7) に起因していると考えられる。 $\gamma\text{-CD}$ (10^{-3} M) 共存下では **DPA** の τ_1 と τ_2 が他の **CD** と比較して、数倍長いことや蛍光スペクトルからもエキシマー形成がみられることから (Fig. 4), **DPA/γ-CD** の Φ_{ion} はエキシマーの形成に伴う **DPA** モノマーの S_1 の濃度の減少に起因している可能性が示唆された。ここで、**DPA/γ-CD** では主にエキシマーが観測されたにもかかわらず (Fig. 4), 光イオン化が観測されたことから (Fig. 5, Table. 1), エキシマー分子でも光イオン化する可能性が示唆された。

Table 1 Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetimes (τ) of **DPA** in the presence of **CD** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:9 v/v).

CDs	Conc. (10^{-3}M)	Φ_{ion} (%)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{av} (ns)	A_1 (%)	A_2 (%)	CHI
α -CD	10	1.8 ± 0.1	0.2	3.1	0.2	98.7	1.3	1.00
	1	0.8 ± 0.1	0.1	2.7	0.1	99.7	0.3	1.00
β -CD	10	1.3 ± 0.1	0.1	1.8	0.2	98.9	1.1	1.00
	1	0.7 ± 0.01	0.1	2.6	0.1	99.4	0.6	1.00
γ -CD	10	1.0 ± 0.1	1.5	8.4	1.7	97.9	2.1	1.00
	1	0.8 ± 0.01	0.2	2.2	0.2	98.9	1.1	1.00

CD の濃度変化 ($1.0 \times 10^{-2}\text{M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$) において、 α -CD、 β -CD、 γ -CD 共存下における **DPA** の Φ_{ion} はそれぞれ 1.8% から 0.8%、1.3% から 0.7%、1.0% から 0.8% へ減少した。 τ_{av} はそれぞれ 0.2 ns から 0.1 ns、0.2 ns から 0.1 ns、1.7 ns から 0.2 ns へ短くなったことから、**CD** の濃度変化における **DPA** の Φ_{ion} の減少は **CD** との包接効果により、 τ_{av} が変化したことにより、2 光子目の光を吸収しにくくなったためにと考えられ、エキシマー形成があっても同程度の TPI が可能であることを見出した。以上の結果より、 τ_{av} 、溶媒和の安定化エネルギー、エキシマー形成が寄与していることを初めて見出した。

Fig. 7 Minimum energy structure of **DPA**/ γ -CD (2:1) complex calculated by MM2.

4. 結 言

本研究では、アセチレンの両端がフェニル基に置換された **DPA** を選定し、レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた **CD** 水溶液中における TPI を検討した。また、 Φ_{ion} を算出し、 Φ_{ion} と τ との関係、**CD** の濃度効果についても検討した。結果、266-nm レーザー光照射時に各 **CD** 共存下における **DPA** の TPI が観測された。各 **CD** 共存下 ($1.0 \times 10^{-2}\text{M}$) における **DPA** の Φ_{ion} は τ_{av} に依存しないことが明らかとなり、溶媒和の安定化エネルギーおよびエキシマーの形成の寄与に起因していることを見出した。また、**CD** の濃度変化 ($1.0 \times 10^{-2}\text{M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$

M) において, **DPA/CD** の Φ_{ion} は, τ_{av} が短くなるとともに減少することが明らかとなった. これらの結果より, アセチレン骨格をもつ **DPA/CD** の TPI は通常の有機化合物と同様に, 溶媒和の安定化エネルギー, τ_{av} , エキシマー形成に寄与していることを見出した.

謝 辞

本研究は, 平成 29 年度福井工業大学学科事業費の補助を受けて行ったものであり, 謝意を表します.

文 献

- (1) X. Niu, L. Yan, Z. Wen, X. Li, Y. Niu, Y. Lu and W. Sun, “Voltammetric Determination of Metol on a Gold Nanoparticle Modified Carbon Molecular Wire Electrode”, *Analytical Letters*, Vol. 50, No. 2 (2017), pp. 325-335.
- (2) T. Isozaki, H. Oba, T. Ikoma, and T. Suzuki, “Simultaneous Two-Photon Absorption to Gerade Excited Singlet States of Diphenylacetylene and Diphenylbutadiyne Using Optical-Probing Photoacoustic Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 120, No. 31 (2016), 6137-6145 pp.
- (3) J.J. Kim, J.C. Yang, K. Yoon, G. Kwak and J.Y. Park, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):sulfonated poly(diphenylacetylene) complex as a hole injection material in organic light-emitting diodes”, *MRS Communications*, Vol. 7, No. 3 (2017), pp. 701-708.
- (4) M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita and S. Watanabe, “Resonance Two-Photon Ionization of Diarylethene in the Presence of Cyclodextrin”, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, No. 2013 (2013), pp. Article ID 374180.
- (5) T. Takeshita and M. Hara, “Resonance photoionization of a diarylethene derivative in the presence of cyclodextrins using multi-color multi-laser irradiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 310, No. (2017), pp. 180-188.
- (6) 原道寛, 三輪誠, “シクロデキストリン共存下におけるジアリールエテン誘導体の 2 光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 42, No. (2012), pp. 411.
- (7) 原道寛, 竹下達哉, 稲飯貴史, 渡邊翔平, 川端友也, 三輪誠, “シクロデキストリン共存下におけるスピロピラン誘導体の 2 光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 43, No. (2013), pp. 325.
- (8) T. Takeshita, Y. Kasaba and M. Hara, “Resonant two-photon ionization of aromatic hydrocarbons included in cyclodextrins”, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 321, No. (2016), pp. 128-136.
- (9) 原道寛, 渡邊翔平, 三輪誠, 川端友也, “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”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 43, No. (2013), pp. 320-324.
- (10) 竹下達哉, 佐々木美緒, 矢野篤, 原道寛, “シクロデキストリンを共存下におけるベンフルラリンの 2 光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 46, No. (2016), pp. 180-187.
- (11) 竹下達哉, 笠羽祐太, 窪田恭平, 矢野篤, 原道寛, “シクロデキストリン水溶液中におけるクリセンとフェナントレンの 2 光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 45, No. (2015), pp. 277-284.
- (12) 原道寛, 鎌田裕久, “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”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 41, No. (2011), pp. 369.
- (13) 竹下達哉, 上松伯章, 原道寛, “シクロデキストリンを用いたピレンの 2 光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 47, No. (2017), pp. 137-144.
- (14) 戸田不二緒監修, 上野昭彦編, シクロデキストリン-基礎と応用- (1995), p.1, 222, 産業図書(株)
- (15) “シクロデキストリンとは?”, 株式会社 シクロケム, <http://www.cyclochem.com/cd/001.html> (参照日 2018 年 2 月 16 日)
- (16) “シクロデキストリンって何??”, 日本食品化工株式会社, http://www.nisshoku.co.jp/product/about_cyclodextrin.html (参照日 2018 年 2 月 16 日)
- (17) J.F.R. Van Guyse, V.R. de la Rosa and R. Hoogenboom, “Mechanochemical Preparation of Stable Sub-100 nm γ -Cyclodextrin:Buckminsterfullerene (C_{60}) Nanoparticles by Electrostatic or Steric Stabilization”, *Chemistry - A European Journal*, Vol.24 No.11 (2018), pp.2758-2766.
- (18) M. Davaatseren, Y.-J. Jo, G.-P. Hong, H.J. Hur, S. Park and M.-J. Choi, “Studies on the anti-oxidative function of trans-cinnamaldehyde-included β -cyclodextrin complex”, *Molecules*, Vol. 22, No. 12 (2017), pp. 1868/1861-1868/1812.

- (19) 原道寛, 竹下達哉, 北畑香純, 小西健斗, 渡邊翔平, シクロデキストリン共存下におけるカルバリルの2光子イオン化”, 福井工業大学研究紀要, Vol. 44, No. (2014), pp. 208-214.
- (20) S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho and T. Majima, “Efficient Emission from Charge Recombination during the Pulse Radiolysis of Electrochemical Luminescent Substituted Quinolines with Donor-Acceptor Character”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 23 (2005), pp. 11735-11742.

(平成 30 年 3 月 31 日受理)