

# シクロデキストリンを用いた *N*-フェニルグリシンの レーザー 2 光子イオン化

原 道 寛\*・北 卓 弥\*\*・河 邑 章 宏\*\*・速 水 醇 一\*\*\*

## Laser Two-photon Ionization of *N*-Phenylglycine in the Presence of Cyclodextrins

Michihiro HARA\*, Takuya KITA\*\*, Akihiro KAWAMURA\*\*  
Jun-ich HAYAMI\*\*\*

Transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis technique was performed with regard to *N*-phenylglycine(NPG) in the absence and presence of cyclodextrins (CDs) in water. Ionization of NPG occurred within the laser flash (5 ns) to give NPG radical cation ( $\text{NPG}^{\cdot+}$ ) and solvated electron ( $\text{e}^{\cdot-}$ ). The ionization yields of NPG in the present of  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, and  $\gamma$ -CD, depended on the properties of the complexes with CD, generated from two-photon excitation with simultaneous irradiation to 266-nm laser. It is confirmed that the two-photon ionization (TPI) proceeds through two-step, two-photon excitation with the  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  (intermolecular charge transfer state)  $\rightarrow \text{S}_n$  transition. The TPI is inhibited for NPG in the cavities of CDs.

### 1. 緒言

工業用分子は、持続的社會において環境汚染物質になる可能性があり、環境汚染を未然に防ぐために、機能性分子開発においては環境低負荷能を視野に入れることが課題のひとつとなっている。今まで知られている環境汚染物質の特徴は、耐候(光)性と難水溶性であり、自然分解には水溶性の向上と自然光による光分解が課題となっている。<sup>1</sup>

今回は、工業用分子のひとつとして、医薬品などの原料として用いられる *N*-フェニルグリシン(NPG)を用いて、その光分解を研究した<sup>2,3</sup>。光分解の一つの可能性として、2光子イオン化(TPI)を対象とした。TPIは、分子に光密度を高く照射することにより、分子が励起寿命内に光子を二つ吸収して高励起状態となり、イオン化ポテンシャルを越えることで水和電子とラジカルカチオンに分解する過程からなる<sup>4-18</sup>。また、水溶性の向上にシクロデキストリン(CD)を用いた。CDは、食品分野をはじめ医薬品分野<sup>19-21</sup>、衣料品分野<sup>22</sup>などさまざまな分野で幅広く研究が行われている。例えば、食品の特異な成分を包接させることによる食品全体の味質の改善の研究が行われている。また、医薬品分野では、CDを分子カプセルとして、薬物の安定化、溶解性、吸収性の改善の研究が行われている。今回、これらを用いて、NPGのCD包接現象をNMRで検討するとともに、包接されたNPGのTPI過程を検討した。

### 2. 実験

化合物は、吸収スペクトルとイオン化ポテンシャル(IP)の値を考慮して選定した。そのために、分子軌道計算 CAChe システムを用いた。具体的には、最安定化構造計算に CAChe Mechanics、IP 計算に CAChe MOPAC、Electric Spectra 計算に CAChe ZINDO を用いた。なお、光吸収の有無の基準として、許容遷移を対象とするために、モル吸光係数( $\epsilon$ )=1000  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を基準とした。実際の吸収スペクトルの測定は、分光光度計(HITACHI, U-3310)を使用した。

\* 環境・生命未来工学科 \*\* 環境・生命未来工学科学士 \*\*\* 淀化学株式会社

蛍光スペクトル測定は蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)を使用し、蛍光量子収率も算出した。NPG の励起一重項状態( $S_1$ )の双極子モーメントを求めるために、溶媒として、テトラヒドロフラン (THF: 純度: 99 %, ナカライテスク株式会社)、1,2-ジクロロエタン (DCE: 純度: 吸光分析用、和光純薬工業株式会社)、エタノール (EtOH: 純度: 99.5 %, ナカライテスク株式会社)、メタノール (MeOH: 純度: 99.9 %, 和光純薬工業株式会社)、アセトニトリル (ACN: 純度: 99 %以上、和光純薬工業株式会社)を用いた。また、市販品をそのまま用いた。さらに NPG の CD 包接効果を調べるため、 $\alpha$ -CD(ナカライテスク株式会社)、 $\beta$ -CD(ナカライテスク株式会社)、 $\gamma$ -CD(ナカライテスク株式会社)の濃度を変化させ、 $^1\text{H-NMR}$ 測定 (JEOL、400 MHz)を行った。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。観測光にはキセノンランプ(Fujikura;XF-80)を用いた。検出は分光器 (Spectra Physics)を用いて分光し、光電子増倍管 (HAMAMATSU ; R928)で電気信号に変換し、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。遅延回路(Stanford Research Systems;DG535)を用いて、レーザーおよびキセノンランプの同期を行った。検出された水和電子の過渡吸収より、イオン化量子収率( $\Phi_{ion}$ )を算出し、CD の包接効果と合わせて検討した。 $\Phi_{ion}$ の求め方は式1に示す。

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

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 $\Phi_{ion}$ 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、 $\epsilon_{720}$ は水和電子の $\epsilon_{720} = 1.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示す。 $\Delta O.D._{525}$ はBpのトリプレットの $\Delta O.D.$ を示し、 $\epsilon_{525}$ はBpの $\epsilon_{525} = 6500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示す。 $Abs^{Bp}_{266}$ 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。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 物質の選定

CACha MOPAC を使用して、NPG の分子軌道を計算し、イオン化ポテンシャル(IP)と吸収スペクトル

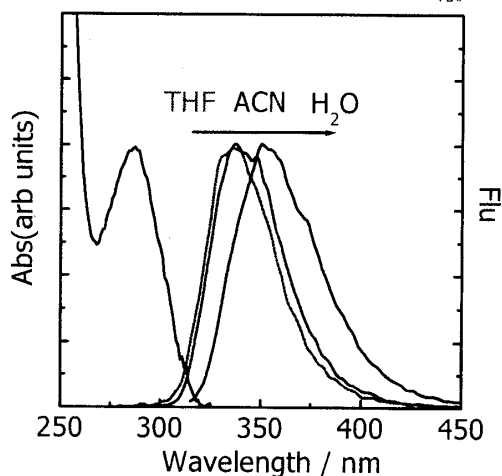


Figure 1. Absorption and fluorescence spectra of NPG in THF, ACN, and  $H_2O$ .

ルをシミュレーションした。その結果、266 nm 付近に吸収があり、IP (7.0 eV) の値から 2 光子イオン化できる可能性があることが示唆された。

### 3.2 双極子モーメント算出

NPG のエネルギーダイアグラムを明らかにするため、各溶媒を用いて吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。その結果を図 1 に示す。極性の異なる溶媒、THF、DCE、EtOH、MeOH、ACN、H<sub>2</sub>O を用いて、NPG の吸収と蛍光スペクトルを測定した(図 1)。その結果、溶媒極性ファクター( $\Delta f$ )が大になると吸収ピークはわずかにレッドシフトし、蛍光ピークは約 15 nm レッドシフトすることが明らかとなった。これらのシフトから双極子モーメントを計算した。吸収と

蛍光スペクトルの最大ピーク ( $\nu_{abs}$ ,  $\nu_{flu}$ ) のソルバトロクロミックシフトは、吸収極大( $m_{Abs}$ ) と蛍光極大( $m_{Flu}$ ) の傾きで極性溶媒( $\Delta f$ ) 対吸収極大と蛍光極大のプロットの直線として示さ

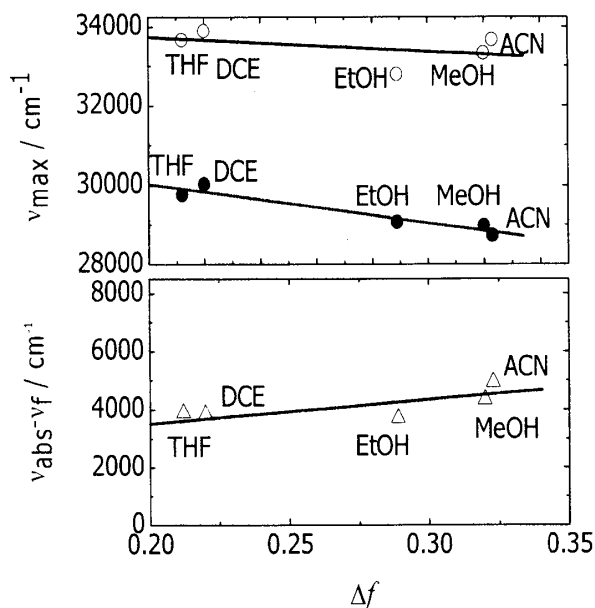


Figure 2. Plots of  $\nu_{max}$  of absorption ( $\nu_{abs}$ , open circle), fluorescence ( $\nu_f$ , solid circle), and Stokes shift ( $\nu_{abs} - \nu_f$ , triangle) vs. the solvent polarity function ( $\Delta f$ ).

$$\begin{aligned} \nu_{abs} &= \frac{-1}{4\pi \epsilon_0} \frac{2}{h c p^3} \mu_g (\mu_e^{FC} - \mu_g) (f - f') + const' \\ &= m(abs)(f - f') + const' \\ \nu_{flu} &= \frac{-1}{4\pi \epsilon_0} \frac{2}{h c p^3} \mu^{CT} (\mu_e^{CT} - \mu_g^{FC}) (f - f') + const'' \\ &= m(flu)(f - f') + const'' \end{aligned}$$

$$\Delta f = \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \quad \dots \text{式2}$$

れた(図 2)。この直線の傾きと下記の式 2 を用いて、励起状態の双極子モーメントを算出した。<sup>24</sup>

$\nu$  は発光の振動数、 $\mu$  は基底状態と励起状態間の遷移モーメント、 $\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $\nu_{abs}$  は吸収極大、 $c$  は光速、 $p$  はエネルギー密度、 $h$  はプランク定数、 $\nu_{flu}$  は蛍光極大のことである。この NPG の基底状態の双極子モーメントは MOPAC AM1 法を用い  $\mu_g = 2.3$  D であった。この値を用い、NPG の励起一重項状態の双極子モーメントは  $\mu_s = 1.2$  D と算出された。NPG の双極子モーメントよりフランクコンドン状態 1.8 D、励起 1 重項状態 5.2 D と算

出された。このことから、NPG の励起一重項状態には 5.2 D の電荷移動状態 ICT が存在していることが見出された。

これらのことより、エネルギーダイアグラムを図 3 に示す。 $S_0$  は基底状態、 $S_1$  は励起一重項状態、 $S_n$  は励起多重項状態、IP はイオン化ポテンシャル、ICT は電荷内電子移動、 $\epsilon$

はモル吸光係数、 $e^-$  は水と電子を示す。これらのエネルギーダイアグラムより、NPG は ICT 経由での TPI が起こることが予想される。

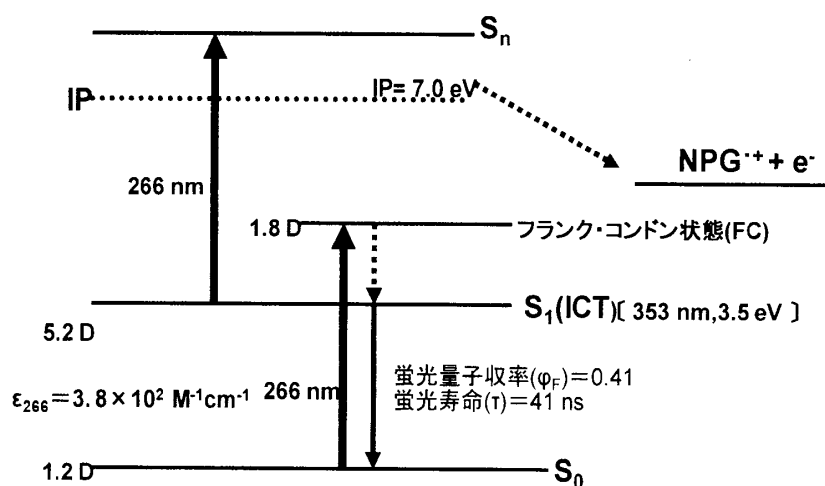


Figure 3. Energy diagram for Laser two-photon ionization of *N*-Phenylglycine.

### 3.3 NPG の CD 包接

NPG の CD による包接を観測するために  $^1\text{H-NMR}$  測定を行った。 $\text{D}_2\text{O}$  中に NPG [2 mM] と  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CD [5-50 mM] を添加した時の NMR 測定の結果を図 4 に示す。 $\alpha$ -CD の濃度の増加とと

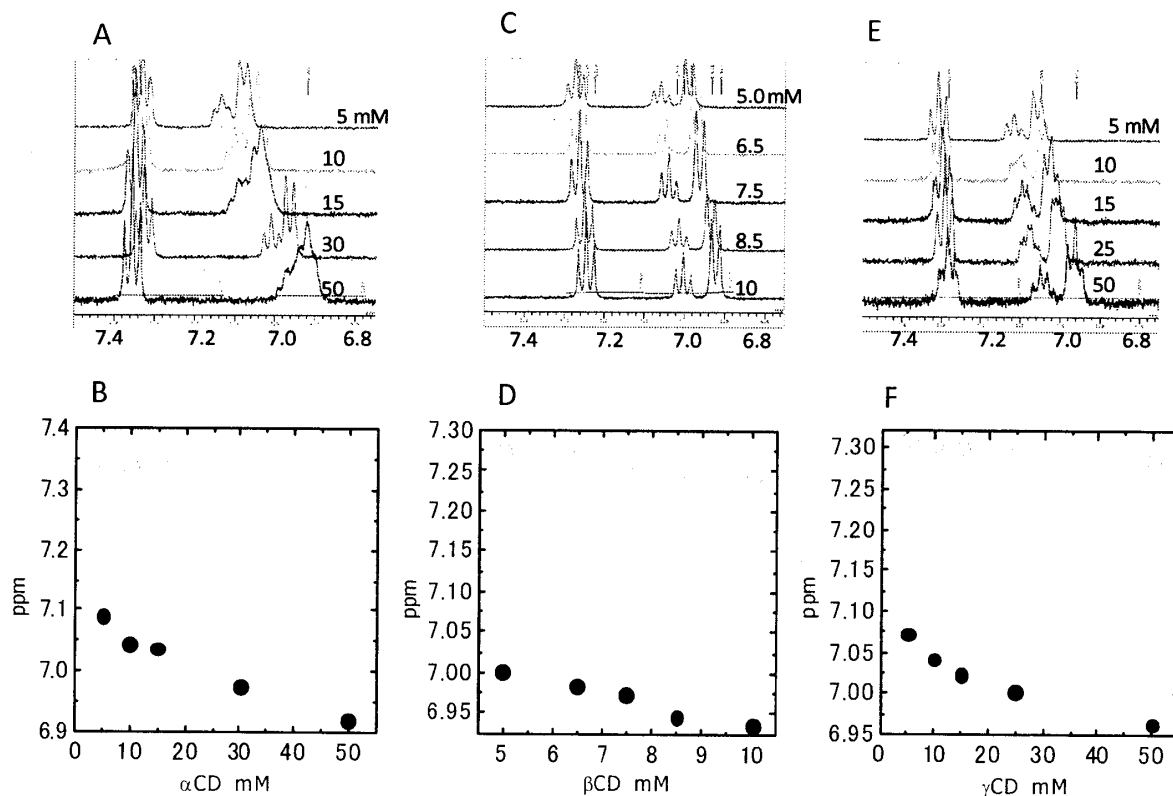


Figure 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of NPG in  $\text{D}_2\text{O}$  with  $\alpha$ -CD (A),  $\beta$ -CD (C),  $\gamma$ -CD (E) and chemical shift of  $\alpha$ -CD [5-50 mM] (B),  $\beta$ -CD [5-50 mM] (D),  $\gamma$ -CD [5-50 mM] (F).

もに 7.1 ppm 付近が高磁場側へ 0.2 ppm のシフトが観測された。これは NPG が  $\alpha$ -CD に包接されたことを示す (図 4A, B)。同様に、 $\beta$ -CD と  $\gamma$ -CD 添加時は 7.3 ppm 付近も高磁場側にそれぞれ、0.028 ppm と 0.026 ppm のシフトしたことから、CD により NPG の包接現象が違うことが示唆された (図 4)。 $\alpha$ -CD では、*m*-、*p*-位のみが高磁場にそれぞれ、0.2 ppm シフトしたことから、NPG の *m*-、*p*-位と CD との相互が起こっていることが示唆される (図 4)。従って、 $\alpha$ -CD は NPG のフェニル側から一部包接されたと考えられる。また、 $\beta$ -CD や  $\gamma$ -CD では、 $\alpha$ -CD と同様のシフトに加えて、*o*-位も 0.1 ppm のシフトが観測された (図 4)。このことから、NPG 全体が CD に包接されたことが示唆された。このとき、 $\beta$ -CD と  $\gamma$ -CD の 7.0 ppm のシフトが 6.93 ppm と 6.96 ppm で大きく違っていることから、 $\gamma$  CD の NPG 包接に関して、二量体に関係している可能性が考えられる。(図 5)

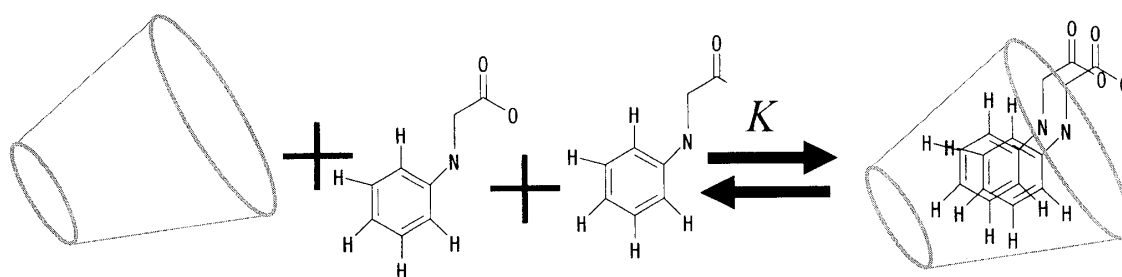


Figure 5 Complex between CD and NPG.

### 3.4 NPG の二光子イオン化

$\text{H}_2\text{O}$  中の NPG ( $2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) に 266-nm レーザー光 20 mJ を照射すると、720 nm に水和電子の過渡吸収が観測された。これは NPG の TPI が起こっていることを示す。メカニズムとしては、レーザー光(266-nm)照射により NPG 分子は 1 光子(4.7 eV)を吸収し、励起一重項状態に励起される。しかし、1 光子(4.7 eV)では IP(7.0 eV)に届かず、さらに 1 光子を吸収することによりイオン化したと考えられる。つまり、TPI が起こっていることが示唆された。観測された水和電子濃度より

$\phi_{\text{ion}}$  を算出した (Table 1)。NPG のみの場合は  $\phi_{\text{ion}}$  は 0.99 % と算出された。また、 $\alpha$ -CD をそれぞれ 5 mM、50 mM 添加すると  $\phi_{\text{ion}}$  はそれぞれ 0.69、0.73 % と算出され、 $\beta$ -CD も同様にそれぞれ 0.47、0.48% と算出され、添加する

Table 1. Absorption and fluorescence spectral data, ionization yield, and ionization quantum yield of NPG in air-saturated water.

Add.	$\lambda_{\text{abs/flu}}$ (nm)	$E_{S_1}$ (eV)	[CD] (mM)	$\phi_{\text{ion}}$ (%)	$\Phi_{\text{ion}}$ (%)
no	284/354.5	3.50	—	0.63	0.99
$\alpha$ CD	284/350.0	3.55	5/50	0.49/0.52	0.69/0.73
$\beta$ CD	287/352.5	3.52	5/10	0.47/0.48	0.65/0.66
$\gamma$ CD	288/353.8	3.51	5/50	0.58/0.32	0.82/0.45

CD の濃度による変化はほとんど観測されなかった。しかし、無添加時に比べて  $\Phi_{\text{ion}}$  が小さくなった。これは、溶媒が水である無添加状態に比べて、CD 添加時は溶媒和安定化エネルギーの影響が弱まったためと考えられる。また、 $\gamma$ -CD の場合には、濃度を 10 倍高くしたとき、 $\Phi_{\text{ion}}$  が 0.82 % から 0.45 % へと半減した。これは、 $\gamma$ -CD の内径が 9~10 Å であり、ベンゼン環の直径が 2.8 Å であることから、NPG が CD 空孔内に 2 個取り込まれることによって NPG の二量体が形成され、溶液中の NPG の存在量が減少した事に起因すると思われる。

#### 4. まとめ

$^1\text{H}$ -NMR を用いて、各 CD の濃度変化による NPG の化学シフト変化を観測し、NPG の CD による包接現象を観測するとともに、NPG の TPI 過程について検討した。各 CD の違いによるイオン化量子収率を算出した。その結果、NPG が CD に包接されているということが観測された。また、CD 添加時でも TPI が観測された。しかし、LFP 測定の結果より  $\gamma$ -CD の濃度を濃くした時に、イオン化量子収率が減少しているのは NPG が  $\gamma$ -CD に 2 個取り込まれることに起因していると示唆された。CD 添加による NPG の TPI において、CD は NPG を隔離するには適しているが、TPI が起こりにくくなることが見出された。

#### 参考文献

- (1) 原道寛 福井工業大学研究紀要 **2007**, 37, 255.
- (2) Busch, K. W.; Swamidoss, I. M.; Fakayode, S. O.; Busch, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1690-1691.
- (3) Tabushi, I.; Kuroda, Y.; Yamada, M.; Higashimura, H.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5545-6.
- (4) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4857-61.
- (5) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 4996-5011.
- (6) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buegler, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18567-18585.
- (7) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4778-4783.
- (8) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2787-2799.
- (9) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 338-342.
- (10) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3215-3220.
- (11) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2004**, 162, 121-128.
- (12) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2641-2649.
- (13) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9831-9835.
- (14) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4370-4374.
- (15) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8074-8080.
- (16) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinerhanns, K. *Chem. Phys.* **2006**, 327, 43-53.
- (17) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 177-184.
- (18) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2006**, 179, 115-124.
- (19) Davis, M. E.; Brewster, M. E. *Nature Rev. Drug Disc.* **2004**, 3, 1023-1035.
- (20) Monti, S.; Sortino, S. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 287-300.
- (21) Uekama, K.; Hirayama, F.; Irie, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2045-2076.
- (22) Szejtli, J. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 575-587.
- (23) Tabata, Y.; Ito, Y.; Tagawa, S. *In CRC Handbook of Radiation Chemistry* **1991**.
- (24) Il'ichev, Y. V.; Kuehnle, W.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys.* **1996**, 211, 441-453.

(平成 20 年 3 月 31 日受理)