

## シクロデキストリンを用いた水溶液中における

## 9,9-ジメチルフルオレンの2光子イオン化

原 道寛\*、川端 友也\*\*

## Two-photon Ionization of 9,9-Dimethylfluorene in the presence of Cyclodextrine in aqueous solution

Michihiro HARA and Tomoya KAWABATA

Transient absorption measurement by 266-nm laser flash photolysis technique was performed using 9,9-dimethylfluorene[Fl(Me)<sub>2</sub>] in the presence of cyclodextrins (CDs), specifically  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, m $\beta$ -CD and  $\gamma$ -CD, in aqueous solution. Owing to the good solubility of the complexes of Fl(Me)<sub>2</sub> with CDs, ionization of Fl(Me)<sub>2</sub> occurred within the laser flash (5 ns) to give Fl(Me)<sub>2</sub> radical cation [Fl(Me)<sub>2</sub><sup>•+</sup>] and solvated electron (e<sup>-</sup>). The ionization yields of Fl(Me)<sub>2</sub> in the present of CDs depended on the shape and properties of the complexes. In particular, ionization took place most effectively with the complexes of Fl(Me)<sub>2</sub> and  $\alpha$ -CD.

Keywords: Two-photon ionization, cyclodextrin, fluorene derivative, organic electronic diodes

## 1. 緒言

ナノテクノロジーや機能性デバイス開発関連において、多くの企業が研究開発を行っている。その中核を担うものの1つに次世代工業（産業）用物質がある。次世代工業（産業）用分子とは、将来的に汎用性の高い産業用材料となる分子のことである。また、自然界における耐光性や難水溶性を有し、環境に悪影響を及ぼすことが懸念されている。そのため、今後の課題として、環境適合性の考慮が残されていると考えられる。そこで、本研究室では、分解法の1つの方法として、水溶液中での光イオン化過程に着目した。

光照射による2光子イオン化(TPI)は1つ目の光子を吸収させ、励起状態を生成し、その励起状態の寿命内に2光子目を吸収、その後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成させる（光イオン化）ことである<sup>1-15</sup>。また、環境低負荷での状態を考慮し、水溶液中での検討を考慮し、空孔内の疎水的相互作用に起因する包接効果を有するシクロデキストリン(CD)を添加することを検討した。CDは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<sup>16-19</sup>。これまでの研究において、ピレンなどの芳香族炭化水素をはじめ、工業用分子のTPIとそのCD包接時のイオン化量子収率( $\Phi_{ion}$ )の影響を検討している。

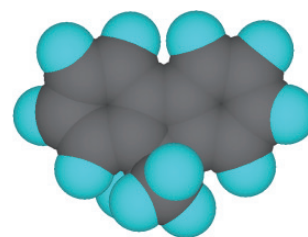


Fig.1 9,9-dimethylfluorene (Fl(Me)<sub>2</sub>)

\* 環境生命化学科 \*\* 応用理化学専攻院生

本研究では、次世代産業用分子の1つとして研究されている多環芳香族化合物であるフルオレン誘導体<sup>20-29</sup>で有機ELの発光層として用いられている9,9-dimethylfluorene;Fl(Me)<sub>2</sub> (Fig.1)を対象とし、水溶液中でのTPIを検討した。Fl(Me)<sub>2</sub>は水に溶けにくいいため、CD添加することにより、水に可溶とした。これまで、フルオレン(Fl)とCDの会合形成定数の報告はβ-CDとγ-CDで、それぞれ $1.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ <sup>30</sup>、 $1.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ <sup>31</sup>、 $1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ <sup>32</sup>と $178 \text{ M}^{-1}$ <sup>32</sup>と報告されており、共役ポリマーのポリフルオレンとγ-CDとの会合による効果について光物性、電気的物性の観点から研究が行われている<sup>33</sup>。

本研究では、Fl(Me)<sub>2</sub>の水溶液に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シス法(LFP)を用いたTPIを検討した。また、各CDの濃度に対するイオン化量子収率( $\Phi_{\text{ion}}$ )の変化を観測し、CDを伴うTPIを検討した。また、TPIは蛍光寿命( $\tau$ )に依存することが言われていることから $\Phi_{\text{ion}}$ と $\tau$ 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<sub>2</sub>O)を1:9の体積比で混合した溶液に、それぞれα-CD(9 mM, 50 mM)、β-CD(9 mM)、mβ-CD(9 mM, 50 mM)、γ-CD(9 mM, 50 mM)を溶解させた。その溶液にFl(Me)<sub>2</sub> ( $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ )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, 43 mJ)(Spectra-Physics GCR-130-10)を照射し、照射後、720 nmの過渡吸収( $\Delta\text{O.D.}$ )を測定した。得られた水和電子の $\Delta\text{O.D.}$ より $\Phi_{\text{ion}}$ を算出した。また、Fl(Me)<sub>2</sub>のイオン化ポテンシャル(IP)を測定するため、溶媒にACN、溶質にFl(Me)<sub>2</sub>、電解液に過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.1 M、参照電極に硝酸銀0.1 Mを用いてサイクリックボルタンメトリ測定(CV測定)、 $\tau$ を測定するために、蛍光寿命測定装置(HAMAMATSU C11367)を用いた。

また、Fl(Me)<sub>2</sub>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。

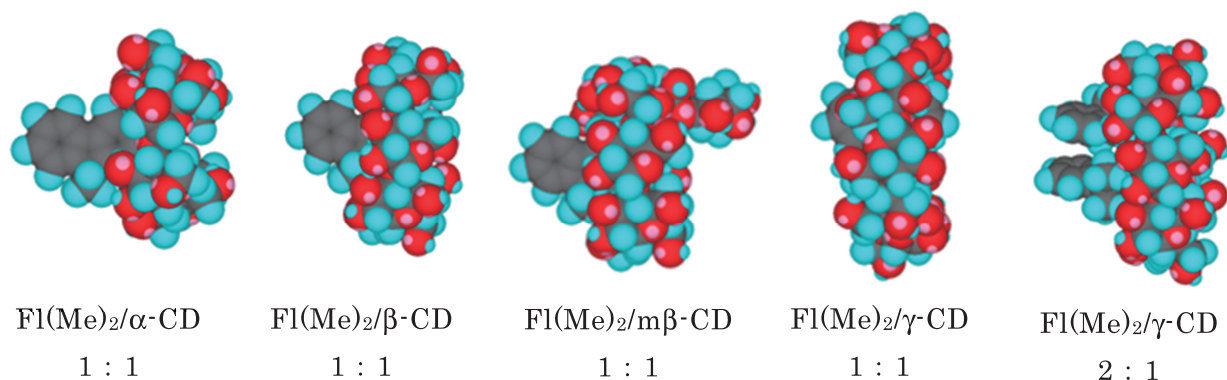


Fig.2 Complexes between Fl(Me)<sub>2</sub> and CDs

### 3. 結果・考察

#### 3-1. Fl(Me)<sub>2</sub> と CD の錯体形成構造

本研究では Fl(Me)<sub>2</sub> が CD にどのように包接されるかをシミュレーションするために、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 Fl(Me)<sub>2</sub> と各 CD との包接錯体の構造を算出した結果を Fig.2 に示す。Fig.2 は全て Fl(Me)<sub>2</sub>:CD 錯体を形成していると想定し、算出した包接錯体を示している。各 CD の内径は  $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $m\beta$ -CD と  $\gamma$ -CD で、それぞれ 4.5 Å、7.0 Å、7.0 Å、8.5 Å で、環の深さは同じ 7.0 Å である。ここで、Fl(Me)<sub>2</sub>/CD、1:1 において、各 CD ととも内径の差により、Fl(Me)<sub>2</sub> はそれぞれ  $\alpha$ -CD ではベンゼン環の一部、 $\beta$ -CD と  $m\beta$ -CD では約半分、 $\gamma$ -CD は全体的に包接されていることが考えられる。また、 $\gamma$ -CD は他の CD より内径が大きいことから、Fl(Me)<sub>2</sub>/CD、2:1 錯体 (Fig.2) を形成しているとも考えられる。ここで、Fl(Me)<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -CD が溶媒和安定化を受けやすくなることで、 $\Phi_{\text{ion}}$  が最も高くなると考えられる。

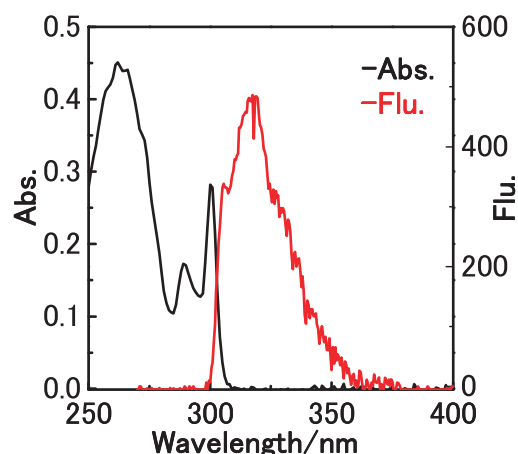


Fig.3 Absorption and fluorescence spectra of Fl(Me)<sub>2</sub> ( $8.2 \times 10^{-5}$  M) in ACN.

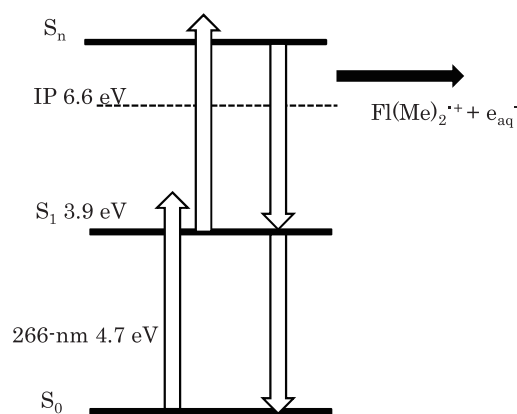


Fig.4 Energy diagram for TPI of Fl(Me)<sub>2</sub>

#### 3-2. Fl(Me)<sub>2</sub> の吸収スペクトルと蛍光スペクトル

ACN 中の Fl(Me)<sub>2</sub> ( $8.2 \times 10^{-5}$  M) の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した (Fig.3)。各スペクトルの吸収極大波長と蛍光極大波長はそれぞれ、301 nm と 317 nm であった。また、Fl(Me)<sub>2</sub> を ACN:H<sub>2</sub>O(1:9)水溶液に溶解させた場合、白く濁り透明な溶液を作製できなかったが、各 CD を添加した場合、透明な溶液が作製できた。これは Fl(Me)<sub>2</sub> が CD に包接され、包接錯体を形成したことによると考えられる。各 CD を添加した Fl(Me)<sub>2</sub> ( $9.1 \times 10^{-5}$  M) の ACN:H<sub>2</sub>O(1:9)水溶液の吸収スペクトル・蛍光スペクトルを測定した結果、極大吸収波長は 301 nm、極大蛍光波長は 317 nm を示した。

#### 3-3. 各 CD 共存下での Fl(Me)<sub>2</sub> の蛍光寿命

各 CD 共存下での Fl(Me)<sub>2</sub> の  $\tau$  を Table 1 に示す。

ACN 中の Fl(Me)<sub>2</sub> の  $\tau$  が 6.0 ns を示したことから、 $\tau_1$  と  $\tau_2$  はそれぞれ CD との錯体、比較

Table 1. Fluorescence lifetime ( $\tau$ ) and ionization quantum yields ( $\Phi_{\text{ion}}$ ) of  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  in the presence of CDs in  $\text{ACN} : \text{H}_2\text{O}$  (1:9).

CDs	mM	$\tau_1(\text{ns})$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$A_2(\%)$	CHI	$\Phi_{\text{ion}}(\%)$
$\alpha$ -CD	9	0.3	5.0	20	80	1.00	1.4
	50	4.8	5.2	90	10	1.00	1.1
$\beta$ -CD	9	4.3	5.6	30	70	1.02	0.6
	9	2.7	5.6	10	90	1.00	0.5
$m\beta$ -CD	50	0.3	5.7	45	65	1.03	0.4
	9	2.7	5.6	10	90	1.00	0.4
$\gamma$ -CD	50	1.9	5.0	35	65	1.02	0.09

的フリーな  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  からの蛍光を示していると考えられる。各 CD (9 mM) を比較すると  $\alpha$ -CD と  $\beta$ -CD 添加時の  $\tau_1$  と  $\tau_2$  はそれぞれ、0.3 ns と 5.0 ns、4.3 ns と 5.6 ns で、CD の空孔が大きくなると  $\tau$  が長くなる傾向を示した。同様に、 $m\beta$ -CD と  $\gamma$ -CD 添加時では 2.7 ns と 5.6 ns、2.7 ns と 5.6 ns で、 $\alpha$ -CD と比べると上記同様に大きい値を示した。このことから、TPI が 2 光子目の吸収に大きく影響され、 $\tau$  に依存していることが報告されていることから、その依存性が高い場合、一番  $\tau$  の長い  $m\beta$ -CD 添加時の  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  の  $\Phi_{\text{ion}}$  が高い値を示すと考えられる。

各 CD の濃度効果については  $\alpha$ -CD 添加時の  $\tau_1$  と  $\tau_2$  はそれぞれ 0.3 ns と 5.0 ns から 4.8 ns と 5.2 ns と長くなり、 $m\beta$ -CD と  $\gamma$ -CD 添加時では 2.7 ns と 5.6 ns から 0.3 ns と 5.7 ns、2.7 ns と 5.6 ns から 1.9 ns と 5.0 ns と短くなる傾向を示し、上記同様、 $\tau$  に依存しているとすれば、 $\alpha$ -CD 添加時には  $\Phi_{\text{ion}}$  が増大、 $m\beta$ -CD と  $\gamma$ -CD 添加時には減少すると考えられる。

### 3-3. $\text{Fl}(\text{Me})_2$ の 2 光子イオン化

$\text{Fl}(\text{Me})_2$  ( $9.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に各 CD を添加した  $\text{ACN}:\text{H}_2\text{O}(1:9)$  水溶液の極大吸収波長は 301 nm、極大蛍光波長は 317 nm であった。この  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  の極大蛍光波長 317 nm より、 $\text{Fl}(\text{Me})_2$  の  $S_1$  のエネルギーを 3.9 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 (6.6 eV) を算出した<sup>34</sup>。ここで  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  のエネルギーダイアグラムを作成した(Fig 4)。

266 nm(43 mJ)レーザー光照射時に 720 nm に  $\Delta\text{O.D}$  が観測された (Fig.5)。このことから  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  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 (6.6 eV)に 1.9 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 が起こったと示唆される(Fig.4)。

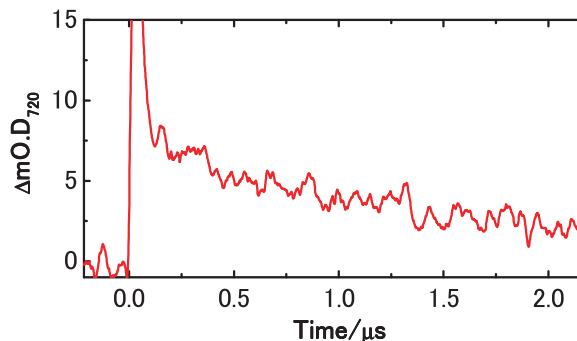


Fig.5 Time profile of  $\Delta\text{mO.D.}_{720}$  during 266-nm laser flash photolysis of  $\text{Fl}(\text{Me})_2$  ( $9.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in the presence of  $\alpha$ -CD (9 mM) in  $\text{ACN} : \text{H}_2\text{O}(1:9)$ .

### 3-4. Fl(Me)<sub>2</sub> の 2 光子イオン化のメカニズム

ACN:H<sub>2</sub>O(1:9)水溶液中で各 CD を添加した Fl(Me)<sub>2</sub> ( $9.1 \times 10^{-5}$  M)の $\Phi_{\text{ion}}$ を Table 1 に示す。各 CD 共存下で Fl(Me)<sub>2</sub> への光照射後水和電子が観測され、1.5  $\mu$ s 後の水和電子濃度を算出し、Fl(Me)<sub>2</sub> の $\Phi_{\text{ion}}$ を算出したところ、 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、m $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD (9 mM) でそれぞれ、1.4、0.6、0.5、0.4 %となった。この $\Phi_{\text{ion}}$ は $\alpha$ -CD 共存下で 1.3 %となり、他の CD と比べ最も高い値を示した。これは最安定化構造の結果から他の CD に比べて、溶媒に飛び出した状態を形成している $\alpha$ -CD が溶媒和安定化を受けやすくなることで、一番イオン化量子収率が高くなったものと考えられる。また、各 CD の濃度効果については、m $\beta$ -CD および $\gamma$ -CD は $\tau$ が減少するとともに $\Phi_{\text{ion}}$ が減少するという比例関係を示したが、 $\alpha$ -CD では示さなかった。このことは、9 mM 添加時と同様に、 $\alpha$ -CD に包接された Fl(Me)<sub>2</sub> の TPI に対する溶媒和安定化の影響が大きいものと考えられる。

## 4. まとめ

本研究では、次世代産業用分子の一つとして研究されている多環芳香族化合物で有機 EL などの発光層として研究されているフルオレン誘導体 9,9-dimethylfluorene;Fl(Me)<sub>2</sub>を対象に $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、m $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD をそれぞれ用い、ACN と H<sub>2</sub>O(1:9)からなる混合溶液に 266-nm レーザーを照射し、そのとき得られた水和電子からの $\Phi_{\text{ion}}$ 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、 $\tau$ と $\Phi_{\text{ion}}$ の比較検討も行った。

Fl(Me)<sub>2</sub>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 (9 mM) での Fl(Me)<sub>2</sub> の $\Phi_{\text{ion}}$ の差は、各 CD の内径の違いにより溶媒和安定化の受け方の差により生じたと考えられる。今回 Fl(Me)<sub>2</sub> の TPI の $\Phi_{\text{ion}}$ において、 $\alpha$ -CD (9 mM) が一番高い値を示した。また、有機 EL 材料の一つである Fl(Me)<sub>2</sub>は CD に包接されることで光イオン化したことから、水溶液中で光分解の可能性があることを示唆した。

## 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) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857.
- (2) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4996.
- (3) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buergle, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567.
- (4) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778.
- (5) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2787.
- (6) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 338.

- (7) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215.
- (8) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 121.
- (9) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2641.
- (10) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831.
- (11) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4370.
- (12) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8074.
- (13) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinermanns, K. *Chemical Physics* **2006**, *327*, 43.
- (14) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177.
- (15) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, *179*, 115.
- (16) Davis, M. E.; Brewster, M. E. *Nature Reviews Drug Discovery* **2004**, *3*, 1023.
- (17) Monti, S.; Sortino, S. *Chemical Society Reviews* **2002**, *31*, 287.
- (18) Uekama, K.; Hirayama, F.; Irie, T. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 2045.
- (19) Szejtli, J. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 575.
- (20) Chuen, C. H.; Tao, Y. T.; Wu, F. I.; Shu, C. F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4609.
- (21) Etori, H.; Yasuda, T.; Jin, X. L.; Fujita, K.; Mataka, S.; Tsutsui, T. *Jpn J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, 5071.
- (22) Lee, Y.-T.; Chiang, C.-L.; Chen, C.-T. *Chem. Comm.* **2008**, 217.
- (23) Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Wong, K.-T.; Hou, T.-H.; Hung, W.-Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4511.
- (24) Mariano, F.; Mazzeo, M.; Duan, Y.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Carallo, S.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 063510/1.
- (25) Rehmann, N.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Becker, H.; Heun, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 103507/1.
- (26) Salis, G.; Alvarado, S. F.; Tschudy, M.; Brunschwiler, T.; Allenspach, R. *Phys. Rev. B*: **2004**, *70*, 085203/1.
- (27) Su, H.-J.; Wu, F.-I.; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7197.
- (28) Tang, S.; Liu, M.; Lu, P.; Xia, H.; Li, M.; Xie, Z.; Shen, F.; Gu, C.; Wang, H.; Yang, B.; Ma, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2869.
- (29) Tsuzuki, T.; Tokito, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 033302/1.
- (30) Hamai, S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2074.
- (31) Hamai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2763.
- (32) Wu, Y.; Ishibashi, K.; Deguchi, T.; Sanemasa, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3450.
- (33) Farcas, A.; Ghosh, I.; Jarroux, N.; Harabagiu, V.; Guegan, P.; Nau, W. M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 96.
- (34) Wilkinson, F.; Tsiamis, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 767.

(平成 24 年 3 月 31 日受理)