

シクロデキストリン存在下における 4-ジメチルアミノベンズニトリルの
レーザー2光子イオン化

原 道寛*、北 卓弥**、遠藤 龍哉***、

Laser Two-photon Ionization of 4-(dimethylamino)benzonitrile
in the presence of Cyclodextrins

Michihiro HARA*, Takuya KITA**, Tatsuya ENDO***

Transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis technique was performed with regard to 4-(dimethylamino)benzonitrile(DMABN) in the absence and presence of cyclodextrins (CDs) in water. Ionization of DMABN occurred within the laser flash (5 ns) to give DMABN radical cation (DMABN^{•+}) and solvated electron (e⁻). The ionization yields of DMABN in the present of α CD, β CD, and γ 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 $S_0 \rightarrow S_1$ (Twisted intermolecular charge transfer state: TICT) $\rightarrow S_n$ transition. The TPI was increased with a decrease in the concentration of TICT of DMABN in the cavities of CDs.

1 緒言

近年、地球温暖化や環境問題が重要視されている。日本でも、2000 年より循環型社会形成推進基本法が施行され、それに基づく 3R（リデュース、リユース、リサイクル）が行われている。このことは、一般社会の循環型の社会構成へ向けての本格化を意味している。しかし、この循環型社会において、対象にしている物質は目に見えるものに偏る傾向がある。今後、ナノテクノロジーが専門分野から一般社会へ普及し始めた時、ナノや分子レベルでの影響を考慮できない可能性が考えられる。そこで、それらを対象とした環境適合性に関する基礎研究が重要となってくる。また、それらの材料はできるだけ、自然分解能などを検討し、その分解の方法を確立することが求められる。そこで、それらの分解法の一つとして水溶液中での光分解の検討を行った。

本研究では、プローブ分子（研究用）、ねじれた分子内電荷移動状態(Twisted Intermolecular Charge Transfer: TICT)が研究されている 4-ジメチルアミノベンズニトリル(DMABN)を対象とし、水溶液中シクロデキストリン(CD)共存下で光分解の一つである 2 光子イオン化 (TPI) のメカニズムを検討した¹。2 光子イオン化 (TPI) とは分子に高い光密度を照射すると、励起寿命内に光子を二つ吸収することによりイオン化ポテンシャル (IP) を越えイオン化し水和電子とラジカルカチオンを生成することである²⁻¹⁶。この CD とはデンプンにある種の酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖であり、人体に無害である。グルコースが α -1,4 結合で環状に連なった化合物で天然にも存在し、グルコースが 6、7、8 個環状に結合したものをそれぞれ α CD、 β CD、 γ CDと呼ばれている。最大の特徴として、分子の環状構造の中心に存在する空孔内は疎水性となっており、疎水性の分子を取り込む性質がある。この性質は「包接」と呼ばれている¹⁷⁻²⁰。CD はホスト-ゲスト化合物の一つであり、ほとんど無害である。1980 年前半から、CD の大量生産や精製技術が日本で完成した。これにより、CD の価格は 1975 年で 1500 \$ /kg、1977 年で 500 \$ /kg、1993 年で 10 \$ /kg と安価となった。さらに、1980 年後半から海外でも CD の生産が開始され、世界的に基礎研究や工業的利用が盛んに行われ始めた。CAS に収録されている論文、特許、国際学会等での報告数を例にとると、1975 年では 85 件であったが、1990 年では 940 件、2008 年では 3428

件にのぼる。CD に関する最初の報告は 1891 年に A.Villiers によりなされ、その後、Schardinger らによって、製法、分離、精製法が報告された。1930 年後半には、Pringsheim らによって、CD 包接作用が発見され、Freudenberg らによって純粋な CD がつくられ、化学構造も決定された。また、環の大きさに関する研究以外に、kobayashi らによる糖の枝を持った分岐 CD の報告がなされ、分岐のない CD に比べると、水に対して溶解度が高く、その利用価値が大きくことから、現在、工業的に生産されている。近年、CD の環境浄化技術関連への応用例が報告されるようになり、2000 年以降、報告(特許)の中で、土壤汚染、水質汚染、大気汚染に対するものが 100 件近く公開されている。具体的には、底泥などの土壤浄化、下廃水などの水の浄化、焼却施設の解体の際にでる大気への分散防止などの空気の清浄などの特許が公開されている。いずれも、汚染物質が CD に対して、どのように作用するかを分子レベルで、具体的に検討しているのが特徴である。その対象となる化合物として、近年、環境ホルモン、いわゆる「内分泌攪乱性物質」といわれているビスフェノール A やダイオキシン類、ポリ塩素化ビフェニル (PCB)、フェノール類をはじめとして、ベンゼンやナフタレンなどの芳香族化合物などの難揮発性有機物や悪臭物質に注目し、その除去や吸着技術に CD の利用がみられる。また、CD そのものや化学修飾した CD 誘導体を取り除く方法も報告されている。

今回の研究では、DMABN の蛍光スペクトルと過度吸収を測定し、CD 包接効果に着目した。具体的には DMABN の蛍光挙動を用いて検討を行い、DMABN の蛍光スペクトルには明らかに異なる 2 つの蛍光ピークがあり、短波長側のピークは励起一重項状態(S_1)を示し、長波長側のピークは TICT を示していることが知られている。それらを用いて、CD 空孔内の DMABN 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度吸収より、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。

2 実験

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 (10 mM)、 β -CD (10 mM)、 $m\beta$ -CD (10 mM)、 γ -CD (10 mM) を添加し、その溶液に DMABN (2.5×10^{-5} M) を添加した。各 CD 共存下 DMABN 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、蛍光ピーク波長、蛍光強度比、蛍光量子収率、励起一重項状態(S_1)のエネルギーを算出した。また、CV 測定により酸化還元電位を測定し、イオン化ポテンシャル(IP)を求めた。溶質 DMABN [10^{-2} M]、電解液にテトラブチルアンモニウム [0.1 M]、参照電極に硝酸銀 [10^{-2} M] を用いた。CV パラメーターは、初期電位は 0.0 V、高電位は 1.5 eV、低電位は 0.5 eV、初期スキャンに Negative、スキャン速度に 0.1 V s^{-1} 、スイープセグメントに 3、サンプル間隔に 0.001 V、静止時間に 2 s、感度を 5×10^{-4} に設定した。

次に、YAG レーザー (Spectra Physics GCR-130-10, 266-nm, 20 mJ, 5 ns) 照射による過度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、試料にレーザー光を照射し、この瞬間の過度吸収を観測する。観測光の検出は、分光器(Spectra-Physics)を用い分光し、光電子増倍管(HAMAMATSU-R-928)で電気信号に変換する。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。検出された水和電子の過度吸収より、イオン化量子収率(Φ_{ion})を算出し CD の包接効果とともに検討した。 Φ_{ion} の求め方は式 1 に示す。

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

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 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 $\epsilon_{720} = 1.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示す。 $\Delta O.D._{525}$ は Bp のトリプレットの $\Delta O.D.$ を示し、 ϵ_{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 DMABN と CD の包接現象

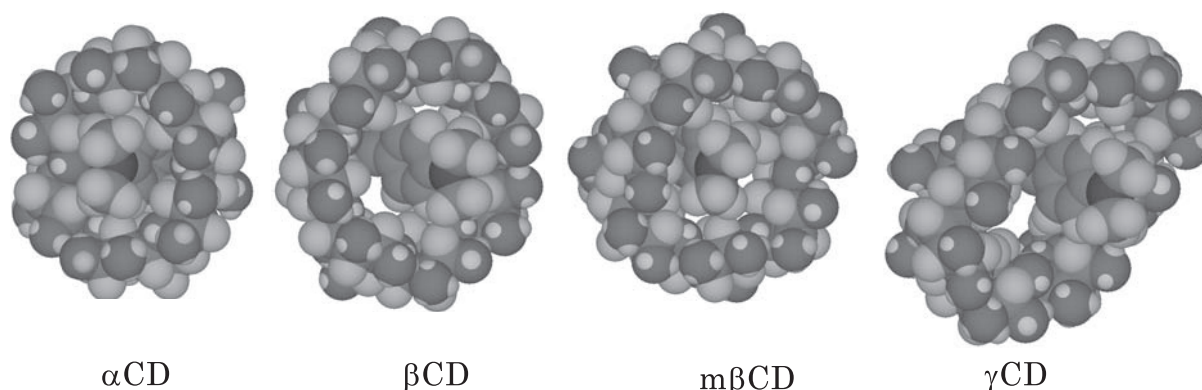


Figure 1. Complexes of DMABN and CDs; α CD, β CD, $m\beta$ CD, and γ CD.

アセトニトリル(ACN)と水(H_2O)を 0.5:9.5 の体積比で混合した溶液にそれぞれ α ・CD (10 mM)、 β ・CD (10 mM)、 $m\beta$ CD (10 mM)、 γ ・CD (10 mM) を添加し、その溶液に DMABN ($2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) を添加した結果、DMABN 水溶液を作成した。DMABN の疎水性であるため、各 CD の包接効果により、いずれも可溶になったことが考えられる。この包接錯体のシミュレーションとして、分子力場法 (MM2) を用いて算出した結果を示す (図 1)。この構造から、 α CD ではジメチルアミノ基が溶媒にせり出しているのに対して、 β CD および $m\beta$ CD は α CD に比べて、内側まで DMABN を包接していることが見受けられる。また、 γ CD では DMABN を 1 つ包接しても、もう一つの DMABN を包接できる空間があることがわかる。このことから、 γ CD は DMABN の二量体を包接する能力があると考えられる。また、いずれの溶液においても水に溶解しない DMABN を水溶液に可溶にし、分光測定が行えたことから水中に分散している DMABN ではなく各 CD に 1 つないし、二つ包接していると考えられる。また、 α CD においては DMABN 1 つに対して CD が二つ入っている可能性も示唆されている²²。

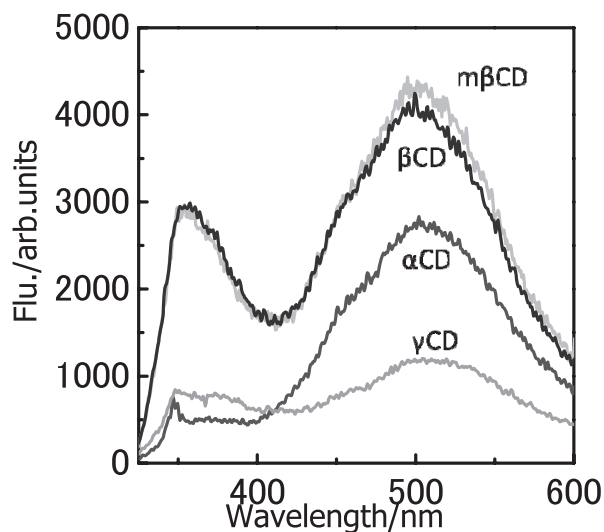


Figure 2. Fluorescence spectra of DMABN (2.5×10^{-5} M) in the presence of α CD (10^{-2} M), β CD (10^{-2} M), $m\beta$ CD (10^{-2} M), and γ CD (10^{-2} M) in ACN and water (0.5:9.5).

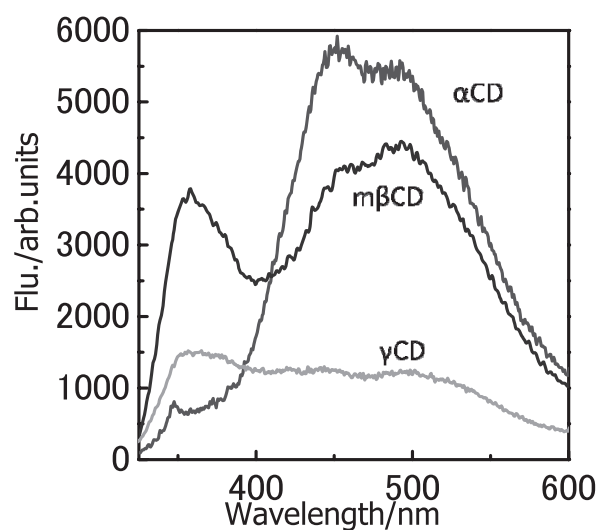


Figure 3. Fluorescence spectra of DMABN (2.5×10^{-5} M) in the presence of α CD (5.0×10^{-2} M), $m\beta$ CD (5.0×10^{-2} M), and γ CD (5.0×10^{-2} M) in ACN and water (0.5:9.5).

3-2 光物性

DMABN の各 CD 共存下での蛍光スペクトル測定をした結果 (図 2、3)、各 CD (10、50 mM) 添加時の蛍光スペクトルに二つの極大が見られ、50 mM 時のみ長波長側にもう 1 つピークが観測された。短波長側のピークは DMABN の S_1 、長波長側は TICT と考えられる。各 CD 濃度における DMABN の蛍光強度、蛍光ピーク (短波長側/長波長側) の蛍光強度比を Table 1 に示す。ここで、DMABN の蛍光強度比は 10 mM の α CD、 β CD、 $m\beta$ CD はそれぞれ、0.27、0.67、0.70 と示され、DMABN の TICT の挙動が CD によって変化することが示唆された。

3-3 DMABN の二光子イオン化

DMABN のイオン化の可能性を検討した。蛍光スペクトルより、 S_1 側と TICT 側の励起一重項状態を算出した。また CD を添加しても S_1 のエネルギーがほとんど変化しないことがわかった。結果、 S_1 側 (3.6 eV) と TICT 側 (2.5 eV) と算出された。また、CV 測定から酸化還元電位を求め、イオン化ポテンシャル (IP: 7.6 eV) と算出した。測定結果からエネルギーダイアグラムを示す (図 4)。ここで、266-nm のレーザー光エネルギーを考慮し、TPI の可能性を考察した。1 光子 (266-nm, 4.7 eV) では、IP (7.6 eV)³ に届かず、1 光子イオン化は不可能であることが示唆された。しかし、2 光子を吸収することにより、IP を越えてイオン化が可能であると示唆された。

各 CD 共存下の DMABN (2.5×10^{-5} 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 DMABN の光分解を示す。しかし、1 光子 (4.7 eV) では IP に 3.9 eV 届かないことから、エネルギー的に TPI が考えられる。

観測された水和電子濃度より ϕ_{ion} を算出した。 α CD、 $m\beta$ CD、 γ CD (10、50 mM) の場合、それぞれ 3.1 % と 4.2 %、6.1 % と 6.0 %、2.4 % と 1.6 % と算出された (Table 1)。 α CD よりも β CD に DMABN が包接されることにより ϕ_{ion} が上昇することが示唆された。また、 γ CD は他の CD と比べ半減した。これは γ CD の内径が 8.5 Å と大きく、ベンゼン環の直径が 2.8 Å なので CD 空孔

Table 1. Fluorescence spectral data and quantum ionization yields (Φ_{ion}) of DMABN (2.5×10^{-5} M) in the presence of α CD (1.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-2} M), β CD (1.0×10^{-2} M), m β CD (1.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-2} M), and γ CD (1.0×10^{-2} M, 5.0×10^{-2} M) in ACN and water (0.5:9.5).

[CD]	Fluorescence			Φ_{Flu}	$\Phi_{\text{ion}} / \%$
		$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ (S_1 /TICT)	Intensity (S_1 /TICT)		
10 mM	α CD	347/502	0.27	0.09	3.1
	β CD	354/495	0.67	0.18	5.1
	m β CD	358/500	0.70	0.17	6.1
	γ CD	348/505	0.70	0.05	2.4
50 mM	α CD	348/452	0.14	0.2	4.2
	m β CD	358/493	0.85	0.2	6.0
	γ CD	365/459	1.21	0.07	1.6

内に 2 個取り込まれたと考えられ、DMABN の二量体が形成され、溶液中の DMABN の存在量が減少し、 Φ_{ion} が半減したと考えられる。(Table1)。

3-4 蛍光強度比と TPI

蛍光強度比とイオン化量子収率を各 CD 濃度ごとで比較すると、CD の濃度が 10 mM の場合、 S_1 の存在比となる S_1 と TICT の蛍光強度比は α CD、 β CD、m β CD 共存下で、それぞれ、0.27、0.67、0.70 を示した。このとき、それぞれの Φ_{ion} は 3.1、5.1、6.1% を示した。同様に CD の濃度が 50 mM のときは、 S_1 の存在比が 0.14、0.85 に対して、 Φ_{ion} は 4.2、6.0% を示した。これは S_1 の存在比の増加と共に、 Φ_{ion} が上昇したことを示している。このことから、DMABN の TICT が CD の包接効果により、ねじれ等の抑制が起こり、 S_1 の濃度が増し、TPI が起こりやすくなったと考えられる。しかし、 γ CD に関しては蛍光量子収率が低いことや蛍光スペクトルの構造がブローであること、また、MM2 の計算でも明らかのように、2 量体などの影響があると考えられる。

また、エネルギーダイアグラムより短波長側 (S_1 :フラット時) のときの S_1 状態から 2 光子目を吸収し、イオン化ポテンシャル (IP) に達するが、TICT 状態では 2 光子目を吸収しても IP に届かずイオン化しにくいことが示唆された。また、 α CD において蛍光スペクトルで 460 nm 付近に蛍光極大が観測された。蛍光強度比は減少しているがイオン化量子収率が上昇した。これは 1:2 錯体を生成しており、寿命が長くなったことや別の TICT 類似の状態が関与していると考えられる。

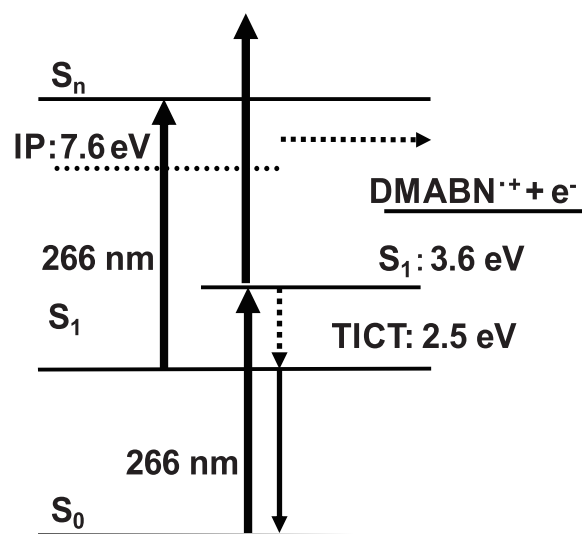


Figure 4. Energy diagram for Laser two-photon ionization of DMABN.

4.まとめ

本実験では DMABN を対象に、 α CD、 β CD、 $m\beta$ CD、 γ CD を用い、アセトニトリルと水 (0.05 : 0.95) の水溶液に 266-nm レーザー照射し、イオン化量子収率やイオン化収率を算出し、TPI の観測と CD 包接効果の関係について比較検討した。結果、DMABN の CD 共存下で、266-nm レーザー照射時に TPI が観測され CD の包接の仕方によって TPI が変化した。CD を用いた DMABN の TPI において 266-nm 照射時は β CD、 $m\beta$ CD が有用であることが示唆された。

蛍光スペクトルにおいて、各 CD (10、50 mM) 添加時の TICT 由来の蛍光強度と S_1 由来の蛍光強度を比較した。比較すると、比の上昇とともに Φ_{ion} が上昇する事が見出した。これは、DMABN が CD によって包接され、TICT 状態が抑制され S_1 の 2 光子目の吸収が増え TPI が促進されたと考えられる。また、 γ CD は他の CD と比べると Φ_{ion} が半減した。これは γ CD の口径が広く CD 内に DMABN が 2 量体で存在していると考えられる。

謝辞

本研究は、福井工業大学オープン・リサーチ・センター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) 原道寛 福井工業大学研究紀要 **2007**, 37, 255.
- (2) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 4857-61.
- (3) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *Journal of Chemical Physics* **1995**, 102, 4996-5011.
- (4) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buergle, M.; Kessler, H. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 18567-18585.
- (5) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 4778-4783.
- (6) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 2787-2799.
- (7) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chemical Physics Letters* **2004**, 393, 338-342.
- (8) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, 3215-3220.
- (9) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2004**, 162, 121-128.
- (10) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, 2641-2649.
- (11) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, 9831-9835.
- (12) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 4370-4374.
- (13) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, 8074-8080.
- (14) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinermanns, K. *Chemical Physics* **2006**, 327, 43-53.
- (15) Rémacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 177-184.
- (16) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2006**, 179, 115-124.
- (17) Davis, M. E.; Brewster, M. E. *Nature Reviews Drug Discovery* **2004**, 3, 1023-1035.
- (18) Monti, S.; Sortino, S. *Chemical Society Reviews* **2002**, 31, 287-300.
- (19) Uekama, K.; Hirayama, F.; Irie, T. *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **1998**, 98, 2045-2076.
- (20) Szejtli, J. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 575-587.
- (21) Tabata, Y.; Ito, Y.; Tagawa, S. *In CRC Handbook of Radiation Chemistry* **1991**.
- (22) Al-Hassan, K. A.; Klein, U. K. A.; Suwaiyan, A. *Chemical Physics Letters* **1993**, 212, 581-7.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)