ナノ秒レーザーを用いたシクロデキストリン複合体の時間分解分光

理工学部機能創造理工学科・水谷由宏
理工学部物質生命理工学科・橋本　剛、早下隆士

研究の目的

シクロデキストリン（cyclodextrin;CyD）を用いた糖認識機能を持つ超分子複合体(CyD超分子)の吸収・発光スペクトルの起源の解明を目的に、レーザー分光装置を整備し、吸収および発光スペクトルの測定、解析をおこなった。
今回我々が注目したボロン酸型蛍光プローブ分子 C1-APBとシクロデキストリン(以下CyD）が超分子複合体を形成したセンサーである。この超分子複合体は、**複数の分子が水素結合などの弱い相互作用を介して複合体を形成し、個々の分子では得られない新 しい機能を実現させるものである**。

本研究では、超分子化学と高速領域の光物性研究を融合させ、CyD複合体という魅力ある分子をナノ構造の光物性の舞台に引き出すことを目指す。
分子量が大きくなるにつれスペクトル構造が不明瞭になる。その時、その分子に適した発光団（センサー）を使い、通常使用している一光子吸収スペクトルや、引き続いて起こる発光は勿論、**二光子吸収などの非線形効果を使えば、線形吸収・発光とは異なる様相**をスペクトルに観察できるので、この非線形効果を使ったスペクトルのアサインは非常に効果的である。具体的には、CyD複合体が糖と結合したときの発光の振る舞いを光物性の立場から研究し、CyD複合体の発光・消光のメカニズムと、光励起キャリアのダイナミクスを解明する。

試料

C1-APBは発光センサーのピレンと、*cis*-ジオール体と環状エステルを形成するフェニルボロン酸がアミド結合。

CyDはその空洞の中にC1-APBのピレン部位を包接し（**図１参照**）、超分子接合体を形成。
外側が親水性である**CyDに包接**されることで、もともと水溶性の低いC1-APB　が包接錯体となって水に可溶化。

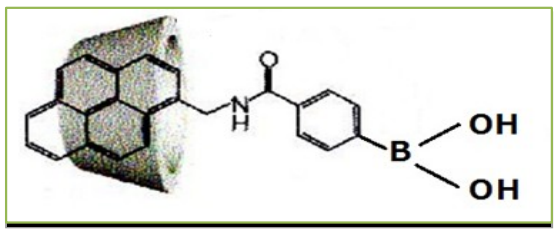
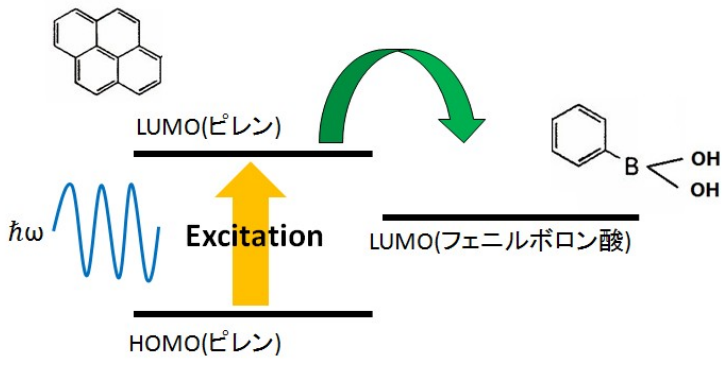


図1．C1-APB/CyD**複合分子**

また、この包接錯体の形成によって、ピレン部位は疎水的環境となり、さらに分子運動が制限されることで無輻射失活過程は減少する。



装置

吸収スペクトルは光源としてXeランプを、蛍光スペクトルの測定は励起光源にOPOパルスレーザーをそれぞれ用いた。試料を透過後の光の吸光度を波長に対してプロットし、吸収スペクトルを得た。また蛍光スペクトルは励起波長を基底状態から励起状態の最も低い遷移に合わせ蛍光励起スペクトルとした。

結果

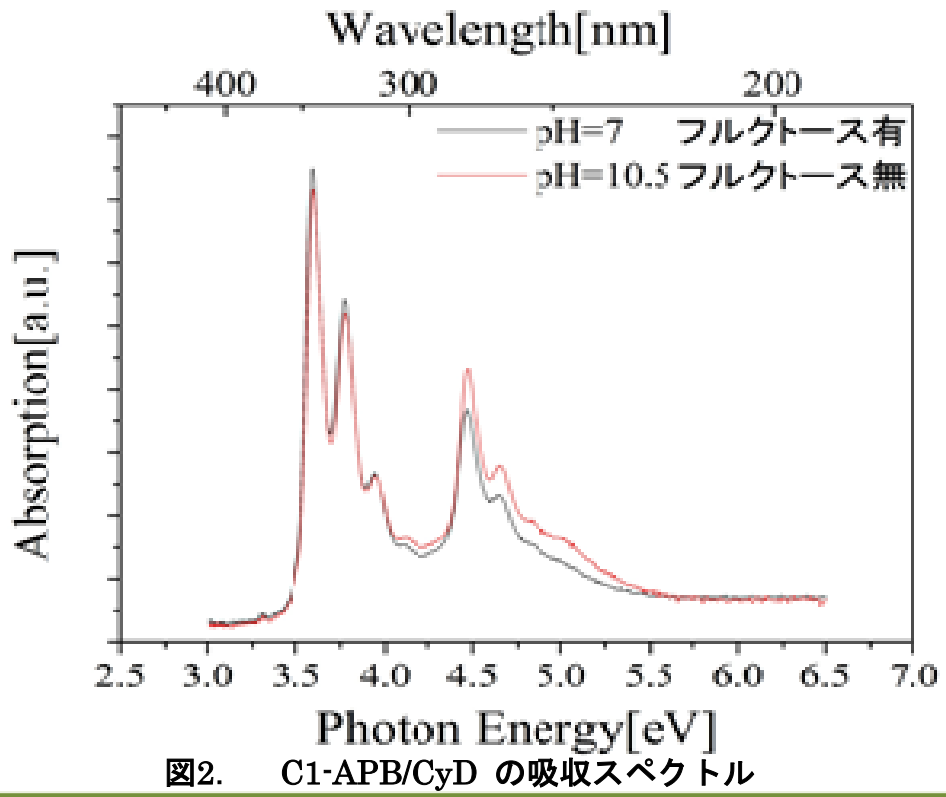


図2.　C1-APB/CyD の吸収スペクトル

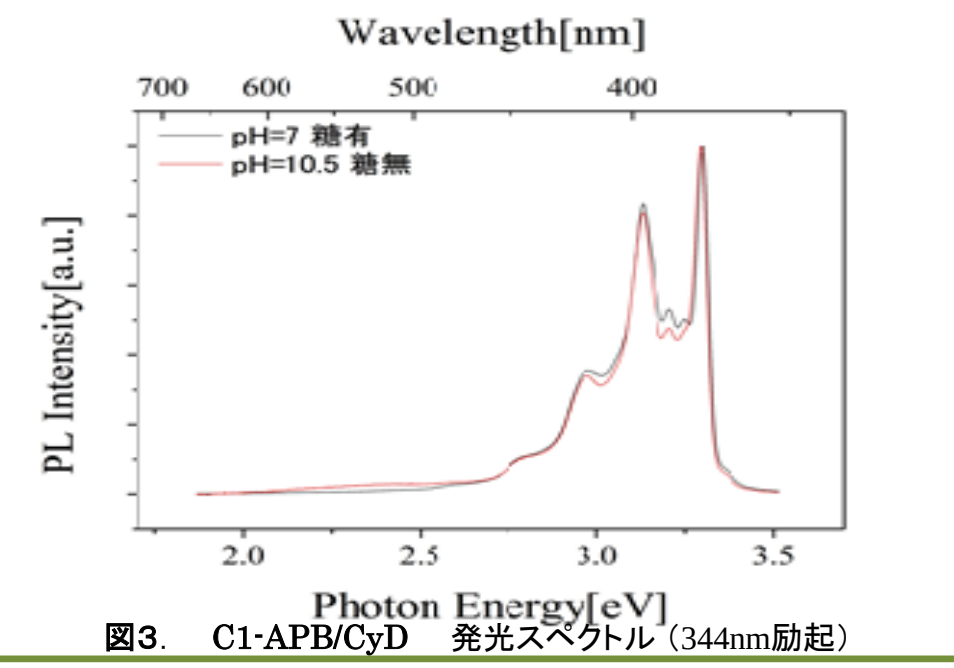


図3.　C1-APB/CyD　発光スペクトル（344nm励起）

2つの異なる条件で、溶液の**吸収スペクトル**の測定を行った結果は**図２**（条件は図中）。２種の溶液で**吸収スペクトル**は同様な構造をしており、どちらも3.5~4.2eVの範囲と4.4~5.5eVの範囲にそれぞれ構造が見られる。高エネルギー側の構造については、2つの溶液で吸収強度が少し異なっているが、2つの溶液で吸収のピークの数やその位置について違いは見られない。以下、**発光測定**では（**図３**）励起光の波長を344nm(3.60eV)としたが、これは吸収スペクトルの一番低エネルギー側の、最も吸収の大きいピークのエネルギー。

発光と吸収の鏡像 関係と、発光スペクトルが励起波長によって大きく変わらないということから、吸収・発光の構造 の起源はフォノンサイドバンド ではないかと結論される。

現在、表題にある時間分解分光をnS～μSの時間オーダーで進めており、preliminaryなデータを得ているところである。この超分子に関する評価は量子化学計算を行うことによって、分子構造の決定などが可能になり、相補的でかつ、より詳しい議論ができるものと考えられる。

以上、C1-APB の光誘起電子移動反応を応用した光物性物理の研究を推進している。