

## 内分泌かく乱物質・産業廃棄物質の光分解の基礎研究

応用理化学専攻 原 道寛

### 1) 本研究の背景と意義

近年、地球温暖化や環境問題が大きく取り上げられるようになり、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、それに基づき、3R(リデュース、リユース、リサイクル)の考え方が浸透してきた。しかし、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一般社会へ浸透しはじめた時に、用いられる物質の環境適合性に関する基礎研究が重要である。また、その物質が一般社会に露出する前に、物質の自然分解能や分解の方法を検討しておくことが求められる。そのためには、現在用いられているあるいは次世代の材料が環境適合性物質(分子)であるかどうかを見極める必要があり、有機系汚染物質の光分解の研究は、この分野の研究の進展に寄与する( Figure 1 )。

具体的には、工業用(産業用)物質は計時変化により、汚染物質になる可能性



Figure 1. 3R(上)とシクロデキストリンおよび光を用いた工業物質の無害化(下)のイメージ図

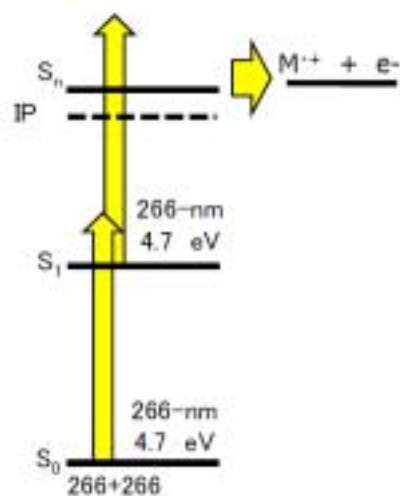
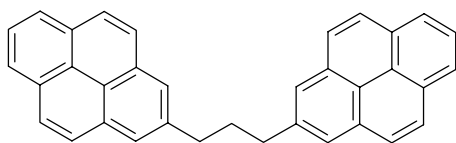


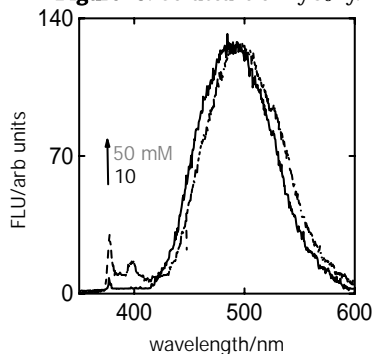
Figure 2. Energy diagram of Two-photon ionization of M.

を秘めている。それを事前に食い止めるために、食品添加物でもあるシクロデキストリンの包接現象を利用し、隔離する。しかし、隔離しただけでは一時的な回避にすぎないため、本研究では、さらに、レーザー2光子イオン化(TPI)を使用し、光分解に着目した。( Figure 2 )

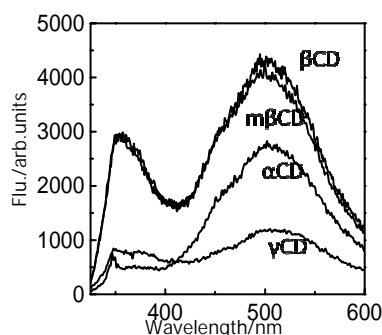
2光子イオン化とは1光子分のエネルギーではイオン化しない分子に対して、励起状態などの中間体をさらに、もう1光子分吸収させ励起し、高励起状態を生成し、その時にイオン化ポテンシャルを超えた場合に、ラジカルカチオン( $M^{\cdot+}$ )と



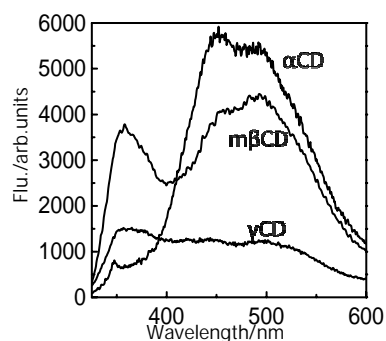
**Figure 3.** Structure of PyC<sub>3</sub>Py.



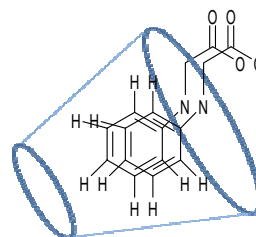
**Figure 4.** Fluorescence spectra of PyC<sub>3</sub>Py ( $2.8 \times 10^{-6}$  M) in the presence of  $\gamma$ -CD ( $1.0 \times 10^{-2}$  (solid line) and  $5.0 \times 10^{-2}$  M (broken line) in acetonitrile and water (0.5:9.5).



**Figure 6.** Fluorescence spectra of DMBAN ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) in the presence of  $\alpha$ -CD ( $10^{-2}$  M),  $\beta$ -CD ( $10^{-2}$  M),  $m\beta$ -CD ( $10^{-2}$  M), and  $\gamma$ -CD ( $10^{-2}$  M) in ACN and water (0.5:9.5).



**Figure 7.** Fluorescence spectra of DMBAN ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) in the presence of  $\alpha$ -CD ( $5.0 \times 10^{-2}$  M),  $m\beta$ -CD ( $5.0 \times 10^{-2}$  M), and  $\gamma$ -CD ( $15.0 \times 10^{-2}$  M) in ACN and water (0.5:9.5).



**Figure 5.** Complexes between CD and NPG.

電子  $e^-$  が生成するというものである。特に、 $S_1$  の寿命などに依存することが知られている。今回は 2 光子イオン化で生成した水和電子を観測することによって、検討した。

## 2) 本研究の目的

生産活動で生まれる環境汚染物質やこれらに関連する工業(産業)用物質の光分解を検討した。

## 3) 結果(実験手法を含む)と考察

本研究の実験手法を含む結果と考察は、環境汚染分子や次世代工業用分子を対象として、水溶液中での光分解(光イオン化)を検討した。これらの分子はほとんど難水溶性であるため、シクロデキストリンを用いて、水に可溶化させた。水溶液を紫外線レーザー光 266-nm を照射し、シクロデキストリン中の分子を 2 光子イオン化できることを観測した。

検討した化合物は光化学の基本的な化合物であるエキシマー形成をしやすい、ピレン(Py)やその誘導体である PyC<sub>3</sub>Py (Figure 3、4)、内分泌攪乱物質にも数えられるベンゾ[a]ピレン、また、励起状態のメカニズムで分子内電荷分離がある *N*-phenylglycine (Figure 5) (福井工業大学研究紀要, 2008, 38, 229-234)、Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) 状態を有する分子で有名な一つである 4-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)の励起状態と TPI と効率を検討し、CD の及ぼす効果と有用な条件

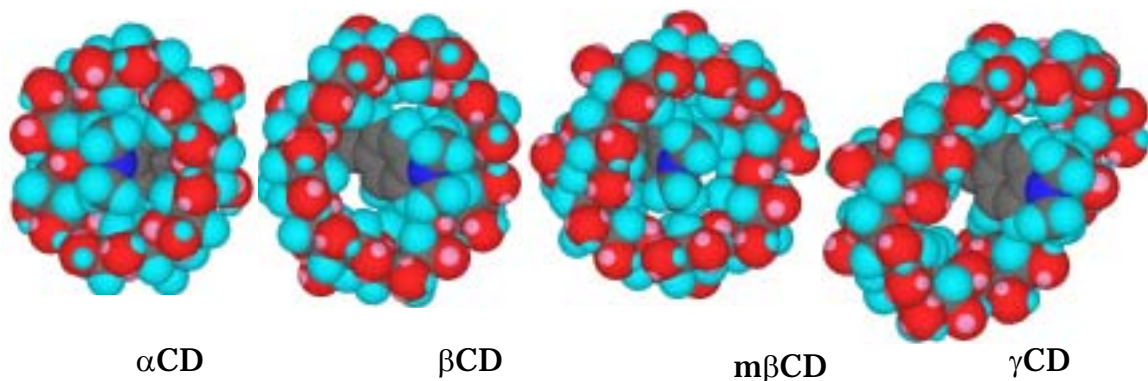


Figure 8. Complexes of DMABN and CDs;  $\alpha$ CD,  $\beta$ CD,  $m\beta$ CD, and  $\gamma$ CD.

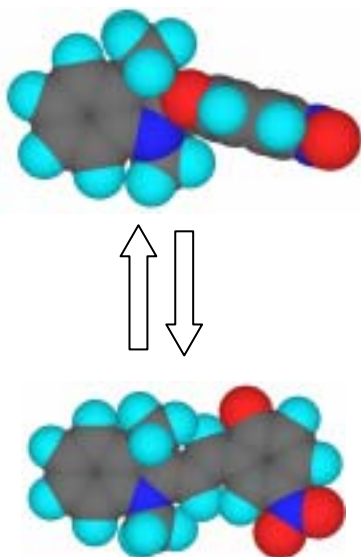


Figure 9. Photochromism of spiropyran

と見出した (Figure 6-8) (福井工業大学研究紀要, 2009, 39, 249-256)。また、次世代材料として注目されているフォトクロミズム分子の一つであるスピロピランについても検討を行い、TPIの確認を行うと共に、そのメカニズムを明らかにした (Figure 9)。同様に、次世代産業用として、注目されている有機 EL 材料に着目し、そのひとつであるフルオレンとその誘導体 (fluorene, spirofluorene, 2-(9,9'-spiro-bifluorene-2-yl)-9,9'-spirobifluorene) についても、TPIの可能性を見出した。また、単体のフルオレンには S-S 吸収が可視光領域にあり、532-nm レーザー光を照射し、2色パルス光 TPI を実現した。これにより、紫外線照射と可視光線を組み合わせることにより、光分解が可能になることを示した。

医薬品原料のなどのジフェニルジスルフィド

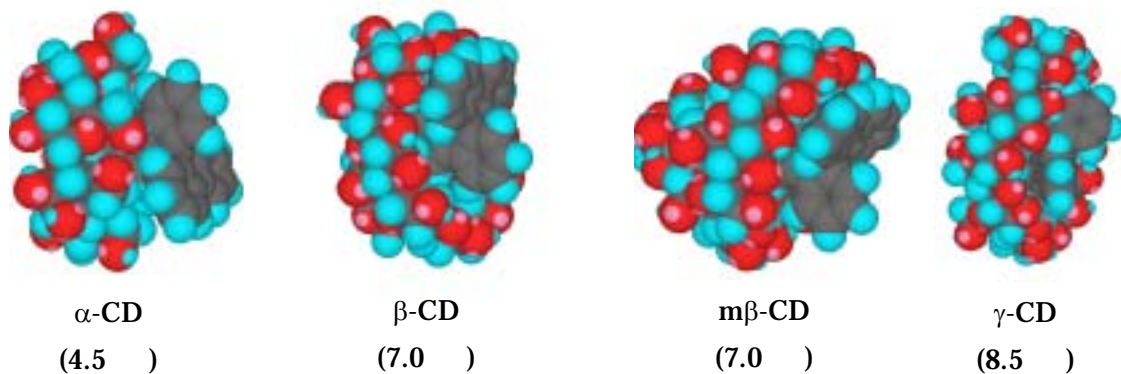
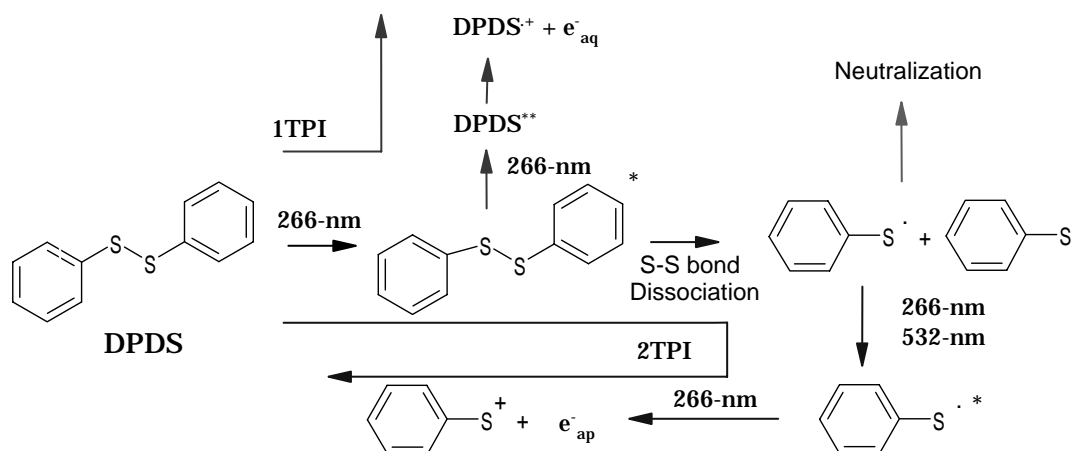


Figure 10. Complex between CD and spirofluorene..

**Scheme 1.** Ionization mechanism of DPDS. 1TPI and 2TPI refer to the one-color and two-color laser pulses, repetitively.



(DPDS)について、多レーザー光パルス照射を行った。その結果、中間体のラジカルの励起することによる選択的光分解の可能性を示唆し、光分解のみではなく、化学反応を光で操作できる可能性も示唆した (Scheme 1) (福井工業大学研究紀要, 2007, 37, 255-260)。

このように、イオン化量子収率がエキシマー形成や分子内電荷移動状態に大きく影響することを見出した。また、266-nm レーザー光に加えて、532-nm レーザー光を照射し、中間体を励起することで、イオン化収率が増加することも見出した。

この研究において、各シクロデキストリンの種類や濃度により、水溶液中でその2光子イオン化(光分解)が行えることを示し、その効率の違いや選択性があることを見出した。その選択性には構造が大きく関与することが示唆され、各対象物質とシクロデキストリンとの包接錯体の最安定化構造による計算との相関からも、その光イオン化の影響を示すことができることを実証した。

#### 4) 国内外の研究のなかで占める本研究の位置づけ

今まで多光子イオン化の研究は、主に有機溶媒中で行われ、水溶液系では、水溶性の分子を対象に行われてきた。しかし、実際に環境への負荷で問題になっている分子、たとえば、環境ホルモンと呼ばれる分子などは半数以上が難水溶性であり、有機溶媒自体が環境負荷物質である。本研究では、環境に低負荷な水溶液中で、食品添加物でもあるシクロデキストリンを用いて、2光子イオン化による光分解を検討し、そのメカニズムとともに環境適合条件を考慮した。

#### 5) 新規性、独創的な点

環境汚染分子の水溶液中での1波長および2波長レーザー照射により光イオン化を観測したこと。2波長目のレーザー光照射による光イオン化収率の増加を見出したこと。シクロデキストリンの種類や濃度の違いにより、光分解に差異が現れることを明らかにしたこと。また、分子の最安定化構造計算を検討することにより、光分解の可能性を推測できる可能性を示したこと。