

スピロピラン - メロシアニンの異性化過程の溶媒効果

(東農工大院・農) 柏村翔, 高柳正夫

【序】代表的なフォトクロミック分子のスピロピラン〔SP-1, Fig.1(a)〕は光照射によりメロシアニン色素〔PMC, Fig.1(b)〕に変化し, 可視光照射あるいは熱的に SP-1 に戻る. また溶媒の種類によっては, SP-1 の一部が熱的に PMC に変化することもある. SP-1 と PMC の平衡や熱的な異性化の反応速度は, 温度や溶媒の種類に依存する. 本研究では, 種々の溶媒や様々な温度で PMC の電子吸収スペクトルを測定した. また, ピーク波長での吸収強度の連続的な測定により, 熱的な異性化の速度や平衡状態について詳細に調べた. 測定結果から, SP-1 と PMC のエネルギーの差や異性化の障壁の高さ, およびそれらの溶媒依存性を検討した.

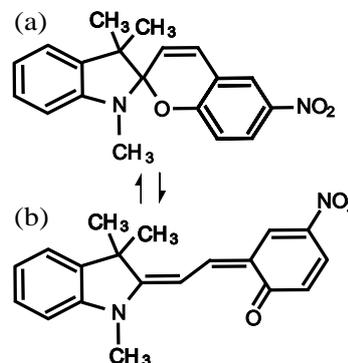


Fig.1 (a) SP-1 (b) PMC

【実験】SP-1(1',3'-dihydro-1',3',3',-trimethyl-6-nitrospiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-(2-*H*)-indole], 林原生物化学研究所製)と種々の溶媒〔メタノール(MeOH), エタノール(EtOH), アセトニトリル(AN), シクロヘキサン(CH)あるいは四塩化炭素(TCM)いずれも和光純薬, 特級品)をいずれも購入したまま用いた. SP-1の溶液(溶媒3 mLにSP-1を3 mg溶かしたものに365 nmの紫外光(UVランプ, 井内, SLUV-6)を2分照射してPMCを生成させ, 400~700 nmの電子吸収スペクトルを2分間隔で20回測定した. またPMCのピーク強度の時間変化を測定した. このとき試料の温度はMeOH, EtOH, AN中では20, 40あるいは60 に, TCM, CHでは5, 10あるいは20 に設定した.

測定には紫外可視近赤外分光光度計(JASCO V-570)と付属のペルチェ式温度コントローラー(ETC-505T), スクリューねじ蓋付きガラスセル(光路長1 cm)を用いた.

【結果と考察】Fig.2(a)と(b)には, それぞれ 20 の MeOH 中と AN 中で SP-1 に UV 照射して生成させた PMC の電子吸収スペクトルの時間変化を示した. 時間とともに青いスペクトルから赤いスペクトルへと変化している. AN 中の PMC の濃度は時間とともに減少した(TCM, CH 中でも同様)が, MeOH 中では増加が観測された. AN, TCM, CH 中では PMC から SP-1 への熱的な異性化の速度が大きいため, 高い温度(40, 60)ではスペクトル変化を十分に追うことができなかった. いずれの溶媒中でも, 吸収バンドの時間によるシフトは見られず, ピーク波長(λ_{max})は MeOH, EtOH, AN, TCM, CH 中でそれぞれ 520, 538, 557, 611, 617 nm だった(負のソルバトクロミズムを示している).

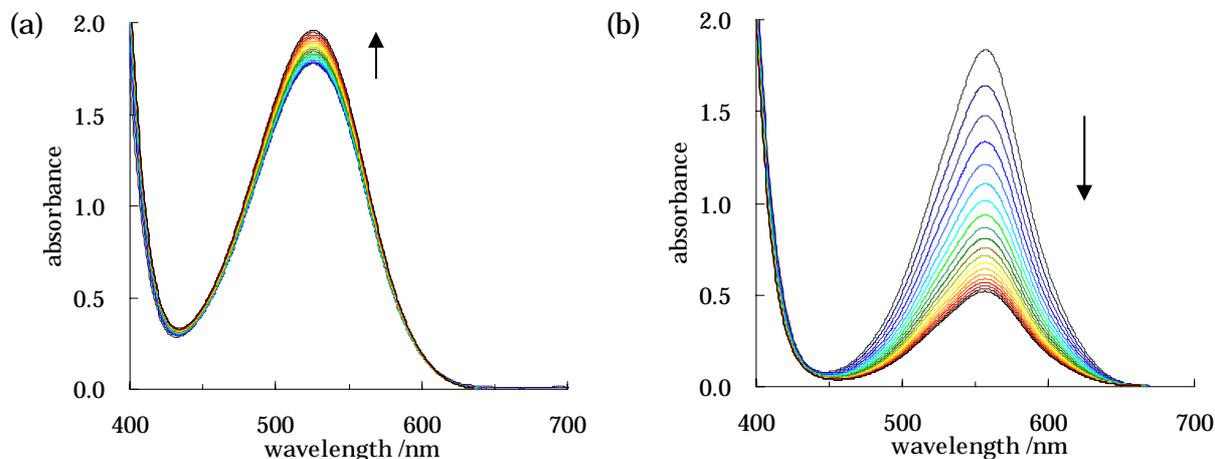


Fig.2 各溶媒中における PMC の電子吸収スペクトル. 20 一定とし, 約 2 分間隔で 20 回繰り返し測定した. (a)MeOH (b)AN

一般には、UV 照射により生成した PMC は熱的に SP-1 に戻るとされている。実際 TCM 中や CH 中では、UV 照射により生成した PMC が熱的に完全に SP-1 に戻ることが観測されている。ところが MeOH 中では、SP-1 の一部が熱的に PMC に変化する。これは、PMC が溶媒分子との相互作用で安定化していて、SP-1 と PMC のエネルギー差が室温のエネルギー程度に

なっているためだと考えられる。MeOH 中では熱的平衡状態における PMC の濃度が UV 照射により生成する PMC 濃度よりも高いために、UV 照射をやめた後も PMC の吸収強度の増加が観測されたものと考えられる〔Fig.2(a)〕。また後述するように、温度を上げると、熱的に生成する PMC の濃度が高くなることが観測される。AN 中では、UV 照射で生成した PMC の減少は観測されるが、完全には消滅しない。AN 中での SP-1 と PMC のエネルギー差は、TCM 中や CH 中にくらべると小さいが、MeOH 中よりは大きいと考えられる。

次に、PMC の熱的な異性化の速度の、温度および溶媒依存性を調べた。Fig.3 には、MeOH あるいは AN 中の SP-1 に UV 照射して生成させた PMC のピーク強度の時間変化を示した。溶媒の温度は 20、40 あるいは 60 一定とした。Fig.2(a)の結果と同様に、MeOH 中の PMC 濃度は時間とともに増大した。60 では、分光光度計が飽和を起こすほどの量の PMC が生成している。一方、EtOH、AN、TCM、CH 中では PMC 濃度の減少が観測された。

Fig.4 には、MeOH 中および AN 中で温度を順次 40 60 40 20 40... と変化させたときのピーク強度の変化を示してある。この測定は、UV 照射をしていない SP-1 の溶液を出発点としている。UV 照射をしても(Fig.3)しなくても(Fig.4)、同じ温度では同じ定常状態に至ることが見出された。このことから、UV 照射による変化も熱的な変化も同じ分子種の間の変化であることがわかる。また温度の上昇、下降を繰り返しても、同じ温度では同じ定常状態に達して平衡となることが見出された (MeOH 中で 20 に設定した場合のみ、変化が遅すぎて定常状態を観測することができなかった)。変化の速度を比較してみると、ピーク強度が増加するとき減少するときのいずれにおいても MeOH 中での変化速度が AN 中での速度よりも小さいことがわかる。40 の平衡状態に達するまでに、AN 中では 10 分程度しか要しないのに、MeOH 中では 30 分程度もかかる。20 では、AN 中では 30 分程度で平衡状態に到達するが、MeOH 中では 60 分たっても平衡状態に達していない。したがって SP-1 と PMC の間の熱的な反応の障壁は、AN 中よりも MeOH 中のほうが高いことが予想される。TCM や CH 中では、低い温度 (10)でも PMC から SP-1 への熱的な反応が速やかに起こることから、PMC 側からの反応障壁は非常に低いと考えられる。以上の結果から考えて、PMC から SP-1 への熱的な反応の途上には PMC とは異なって溶媒との相互作用によっては安定化されにくい状態があって、PMC が溶媒との相互作用によって安定化されると、反応障壁の高さが相対的に高くなるというモデルが考えられる。

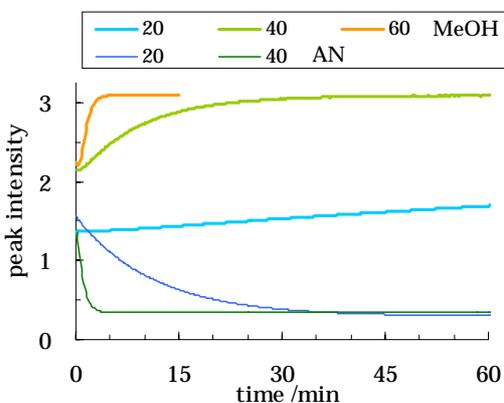


Fig.3 各溶媒中における PMC のピーク強度の時間変化。UV 照射後に測定。太線：MeOH 中 細線：AN 中

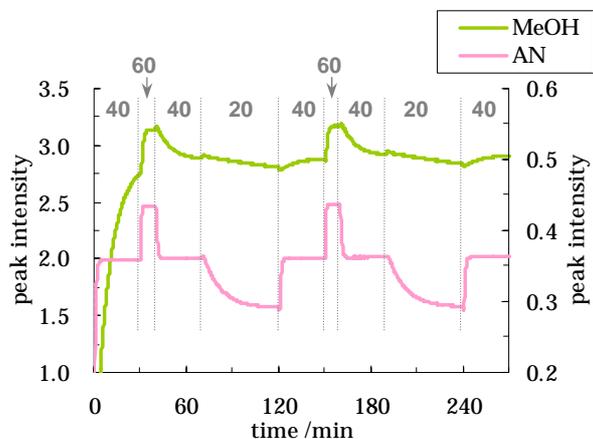


Fig.4 MeOH, AN 中における PMC のピーク強度の時間変化。温度を 40 60 40 20 40... と変えた。AN 中の強度は右側の縦軸に示した。