

シクロデキストリンに包接されたスピロピラン分子の
異性化と相互作用の分光学的研究

(東農工大院・農, 東農工大院・連農) ○和田智将, 高柳正夫, 吉村季織

Photochromism and intermolecular interaction of spiropyran
included in cyclodextrin

(Graduate School of Agriculture・TUAT, UGSAS・TUAT)

○Tomomasa Wada, Masao Takayanagi, Norio Yoshimura

【序】スピロピランの SP-1 (1,3,3-Trimethyl- indolino-6'-nitro benzopyrrolospiran, Fig. 1) と SP-99 (1,3,3-Tri- methylindolino benzopyrrolospiran) は, いずれもフォトクロミズムを示す無色の化合物である。どちらも溶液中で紫外光照射によりフォトメロシアニン (それぞれ PMC-1, Fig. 1 または PMC-99) へと異性化し発色する。生成した PMC は, 暗所で熱的にあるいは可視光照射により SP に戻る。PMC-99 の熱的な戻りの反応は, PMC-1 に比べて著しく早い。

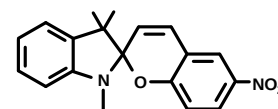
溶液中の PMC は溶バトクロミズムを示し, 溶媒の種類 (極性と水素結合能) によって吸収極大波長 ($\lambda_{\max}$) が変化する。PMC-1 の $\lambda_{\max}$ の溶媒依存性については, すでに報告されている[1]。また暗所で熱的に SP に戻る速さにも溶媒依存性があることが見出されている[1]。本研究ではまず, SP-1 を環径の異なる 3 種の CD (α -, β -, γ -CD) に包接させ, 紫外光照射によって CD 内で生成した PMC-1 の $\lambda_{\max}$ とその熱的減衰速度を測定した。また PMC-99 の $\lambda_{\max}$ を, 種々の溶媒中および β -および γ -CD に包接させた錯体中で測定した。さらに包接錯体中の PMC-99 の熱的減衰速度を測定した。これらの測定で得られた結果から, SP や PMC と CD の相互作用を検討した。

【実験】SP-1 と SP-99 (いずれも東京化成製) 及び α -, β -, γ -CD (いずれもシクロケム製) のすべては入手したまま用いた。各 CD の水溶液 (0.01 mol/L) 50 mL に SP-1 または SP-99 のメタノール溶液 (0.001 mol/L) 5 mL を加え, 超音波 (120 W) で 60 分間処理した。ただし, SP-99/ α -CD 錯体の合成は行っていない。沈殿として得られた包接化合物を吸引濾過し, 105 °C の恒温乾燥機中で 12 時間乾燥させた。この包接化合物に波長 365 nm, 強度 1274 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外光 (アズワン, SLUV-6) を照射して, CD 中の SP を PMC に変化させた。発色した包接化合物の拡散反射スペクトルを, 紫外可視近赤外分光計 (JASCO, V-750) により測定した。次に, 紫外線照射により生成した PMC-1/各 CD 包接錯体 (40-70 °C を 5 °C 刻み) と PMC-99/ β -CD 包接錯体 (30-50 °C を 5 °C 刻み) の吸収強度を固定波長で繰り返し測定することにより, 熱的減衰を観測した。温度調節器 (ペルチェ素子, 熱電対および調節器 CHINO, DB500 により自作) により試料の温度を様々に変化させ, それぞれの温度での減衰速度を測定した。最後に, 様々溶媒に SP-99 を溶かした溶液 (0.0001 mol/L) を調整した。減衰が早い溶液中の PMC-99 の $\lambda_{\max}$ を正確に測定するために, 光路に沿った方向から紫外光を照射しながら可視吸収スペクトルを測定した。スペクトルのノイズを消去し $\lambda_{\max}$ を求めるため, 得られたスペクトルは各点の前後 20 点を 2 次関数でフィッティングした。

【結果と考察】SP-1/各 CD 包接錯体及び, SP-99/ β -CD 包接錯体のいずれもフォトクロミズム (紫外光照射による発色及び可視光照射による脱色) を示した。また紫外光照射により発色した錯体の熱的な減衰 (暗所放置による脱色) も確認された。

PMC/CD 錯体と種々の溶媒中の PMC の $\lambda_{\max}$ を Table 1 に示す。溶液中の PMC-1 の $\lambda_{\max}$ は溶

SP-1



PMC-1

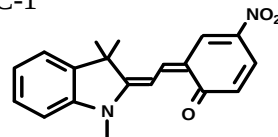


Fig. 1 Molecular formulas of spiropyran (SP-1) and photo-merocyanine (PMC-1)

媒との相互作用により変化し、溶媒の極性あるいは水素結合能が強くなるほど短波長側へシフトし、エタノール、アセトニトリル、アセトン、四塩化炭素中でそれぞれ 545, 558, 567, 610 nm であると報告されている[1]. α -, β -, γ -CD 錯体中での PMC-1 の $\lambda_{\max}$ はそれぞれ 535, 596, 564 nm で観測された. これらの比較から CD 中の PMC-1 が感じる極性の大きさは α -CD 中で最大であり, γ -CD 中, β -CD 中の順に小さくなっていると考えられる.

PMC-99 の溶液中での $\lambda_{\max}$ はエタノール, アセトニトリル, アセトン中でそれぞれ 550, 559, 564 nm となり, PMC-1 と類似の傾向を示した. PMC-99 についても, $\lambda_{\max}$ が溶媒の極性あるいは水素結合能が強くなるほど短波長側へシフトすることがわかった. また β -, γ -CD 中での PMC-99 の $\lambda_{\max}$ は, それぞれ 583 と 564 nm に観測された. 以上のことから, PMC-1 のときと同様に CD 中の PMC-99 が感じる極性の大きさは γ -CD 中より β -CD 中の方が小さいことがわかった.

PMC から SP への熱的な戻りの反応の速度の温度依存性を測定し, アレニウスプロット (Fig. 2) の傾きから反応障壁の高さを求めた. SP-1 包接錯体で見ると, PMC-1 $\rightarrow$ SP-1 の反応障壁の高さは α -, β -, γ -CD の順に小さくなることがわかった. 溶液の場合, 反応障壁の高さは PMC の $\lambda_{\max}$ と相関があり, $\lambda_{\max}$ が短波長側へシフトすると障壁が高くなる. しかし今回の測定では障壁の高さは PMC-1 が感じる極性の大きさの大小関係とは一致せず, CD 環の径の大きさと相関した. すなわち CD 環が小さいほど PMC-1 $\rightarrow$ SP-1 の反応障壁が高くなった. CD 中の熱的な反応が受ける効果は, 極性あるいは水素結合能ではなくて, 主に立体障害果であることがわかった.

Table 2 に, アレニウスプロットから見積もった SP-1 の α -, β -, γ -CD 包接錯体と SP-99 の β -CD 包接錯体の反応障壁を示す. SP-1/ β -CD 包接錯体と SP-99/ β -CD 包接錯体の反応障壁を比べてみると, SP-99 > SP-1 となった. 溶液中では SP-99 は減衰が非常に速い分子であるにもかかわらず, 包接されたときの障壁の高さは SP-99 の方が高くなった. この原因として, より小さい分子である SP-99 が β -CD により深く包接され, より大きな立体障害を受けていることが考えられる. 量子化学計算により錯体の構造を求め, 検討をする計画である.

[1] 柏村翔, 東京農工大学農学府修士論文, 2009.

Table 1 $\lambda_{\max}$ of PMC in various solvents and cyclodextrins

spiropyran	solvent or host	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
SP-1	Methanol	527
	Ethanol	545
	Acetonitrile	558
	Acetone	567
	Tetrachloromethane	610
	Cyclohexane	579,610
	α -CD	535
SP-99	β -CD	596
	γ -CD	564
	Methanol	552
	Ethanol	550
	Acetonitrile	559
	Acetone	564
	β -CD	583
	γ -CD	564

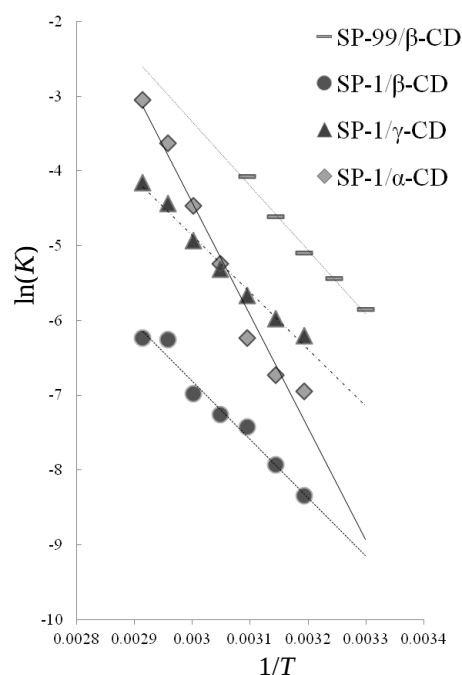


Fig. 2 Arrhenius plots for the reverse reaction of PMC

Table 2 Estimated barrier heights of reverse reaction of PMC

inclusion complexes	barrier height/J
SP-99/ β -CD	0.71×10^5
SP-1/ β -CD	0.65×10^5
SP-1/ γ -CD	0.63×10^5
SP-1/ α -CD	1.3×10^5