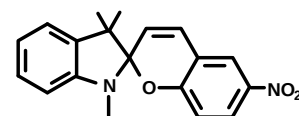


シクロデキストリンに包接されたスピロピランから生成した
 フォトメロシアニンの分光学的研究
 (東農工大院・農, 東農工大院・連農) ○和田智将, 高柳正夫, 吉村季織
 Spectroscopic studies of photomerocyanine produced
 from spiropyran included in cyclodextrin
 (Graduate School of Agriculture・TUAT, UGSAS・TUAT)
 ○Tomomasa Wada, Masao Takayanagi, Norio Yoshimura

【序】スピロピラン (SP) の一種 (1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran, Fig. 1) は, フォトクロミズムを示す無色の化合物である. 溶液中で紫外光照射によりフォトメロシアニン (PMC, Fig. 1) に異性化して発色する. PMC は, 暗所で熱的にあるいは可視光照射により無色の SP に戻る. 光異性化で生成した溶液中の 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[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, SP を環径の異なる三種のシクロデキストリン (α -CD, β -CD および γ -CD) に包接させた錯体を合成し, 紫外光照射によって CD 内で生成した PMC の吸収極大波長とその熱的減衰速度を測定した. 得られた結果を溶液での実験結果と比較することにより, SP-1 と PMC の間の異性化反応が CD への包接によりどのような影響を受けるのかを詳細に検討した.

SP



PMC

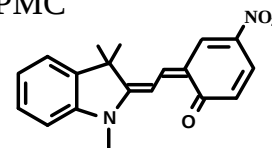


Fig. 1 Molecular formulas of spiropyran (SP) and photomerocyanine (PMC)

【実験】SP (東京化成製) および α -CD, β -CD, γ -CD (いずれもシクロケム製) は, いずれも入手したまま用いた. 各 CD の水溶液 (0.01 mol/L) 50 mL と, 各種溶媒 (Cyclohexane, Methanol, Acetonitrile) に溶かした SP 溶液 (0.001 mol/L) 5 mL を混合し, 超音波 (120 W) で 60 分間処理した. 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 (CD に包接された PMC) の拡散反射スペクトルを, 紫外可視近赤外分光光度計および積分球ユニット (JASCO, V-570 および ISN-470) により測定した. 得られたスペクトルは, クベルカームノック変換により吸光度表示のスペクトルとした. 次に, 紫外光照射により生成した PMC 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. このとき, 温度調節器 (ペルチェ素子を用いて自作) により試料の温度をさまざまに変化させ, それぞれの温度での減衰速度を測定した.

【結果と考察】得られた三種の CD 錯体のいずれもがフォトクロミズム (紫外光照射による発色および可視光照射による脱色) を示すことが確認された. また, 紫外光照射により発色した錯体が熱的に減衰すること (光照射することなく色が消えること) が, 肉眼による観察および固定波長で吸収強度の経時変化を観察することにより確認された.

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 の $\lambda_{\max}$ は溶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, Methanol, Ethanol, Acetonitrile, Acetone, Tetrachloromethane, Cyclohexane 中でそれぞれ 527, 545, 558, 567, 610, 579 と 610 nm であると報告されている[1]. α -, β -, γ -CD 錯体中での PMC の $\lambda_{\max}$ はそれぞれ 546, 596, 564 nm に観測された. これらの比較から CD 中の PMC 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。

Fig. 2 に 50 °C での Methanol 溶液中, β -CD 包接錯体中の PMC の $\lambda_{\max}$ での吸光度の減衰曲線を示す。PMC の SP への半減期は Methanol 中でおおよそ 60 sec, β -CD 中ではおおよそ 2550 sec ほどであった。溶液中での PMC の減衰速度は, 極性または水素結合能が大きいほど遅くなることが報告されている[1]。一方, $\lambda_{\max}$ が Methanol < β -CD なので, PMC が感じる極性は β -CD 中のほうが小さい。 β -CD 中の PMC が小さな極性を感じながらもゆっくりと減衰するのは, 溶液中と CD 中との差によるもの、すなわち CD による立体障害のためだと考えられる。

PMC から SP への熱的な戻りの反応の速度の温度依存性を 20-70 °C, 10 °C 刻みで測定し, 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。Table 2 に, アレニウスプロットから見積もった SP 包接錯体の反応障壁を示す。PMC $\rightarrow$ SP 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。溶液では, $\lambda_{\max}$ が長波長になると (すなわち溶媒の極性あるいは水素結合能が小さくなると), PMC $\rightarrow$ SP の反応は速やかに進むようになり, 反応の障壁は低くなる。しかし CD 中では障壁の高さと $\lambda_{\max}$ の大小の関係は必ずしも一致しておらず, $\lambda_{\max}$ に関係した分子間相互作用よりも CD による立体障害の効果のほうが PMC の減衰反応に与える影響が大きいと考えられる。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 Estimated barrier heights of reverse reaction of PMC

inclusion complex	barrier height/J
α -CD	9.3×10^4
β -CD	6.4×10^4
γ -CD	6.0×10^4

[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

solvent or host	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
Methanol	527
Ethanol	545
Acetonitrile	558
Acetone	567
Tetrachloromethane	610
Cyclohexane	579,610
α -CD	546
β -CD	596
γ -CD	564

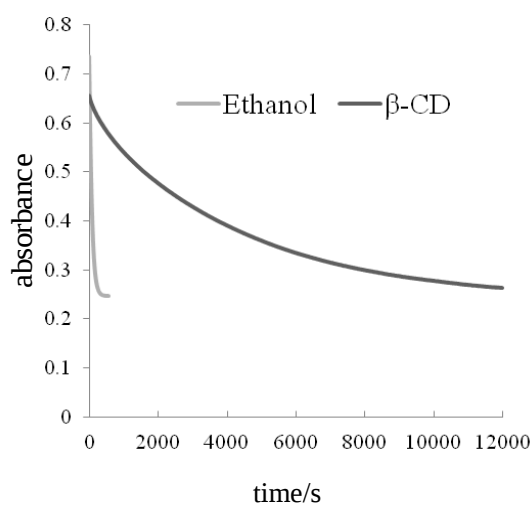


Fig. 2 Absorption time shifting of PMC in Methanol and β -C D (50°C)

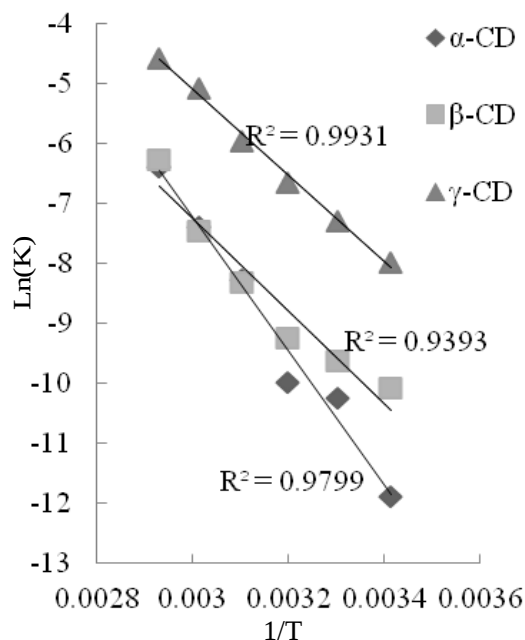


Fig. 3 Arrhenius plots for the reverse reaction of PMC to SP