

シクロデキストリン共存下におけるスピロピラン誘導体の 2 光子イオン化

原 道寛*, 竹下達哉**, 稲飯貴史**, 渡邊翔平***, 川端友也****, 三輪 誠****

Two-photon Ionization of Spiropyran derivative in the Presence of Cyclodextrin

Michihiro HARA*, Tatsuya TAKESHITA**, Takashi INAI**, Shouhei WATANABE***, Tomoya KAWABATA****, Makoto MIWA****

Transient absorption of 1,3,3-Trimethylindolino- β -naphthopyrlospiran (**SPna**) was measured by using 266-nm laser flash photolysis technique in the presence of cyclodextrins (**CDs**) in water solvent. Ionization of **SPna** occurred within the laser flash (5 ns) to give water solvated electron. The electron was generated by two-photon excitation using simultaneous irradiation of 266-nm laser, and the ionization quantum yields of **SPna** in the presence of α -**CD**, β -**CD**, $m\beta$ -**CD**, and γ -**CD** depended on the properties of the complexes with **CDs**. These results suggest that the useful two-photon ionization resulting from the complexes of **SPna** and α -**CD**, β -**CD**, $m\beta$ -**CD**, and γ -**CD** respectively. Ionization quantum yield of **SPna** was found to increase in aqueous solution after the addition of β -**CD** and $m\beta$ -**CD** (10 mM), in which β -**CD** and $m\beta$ -**CD** likely controlled the photochromic reactivity of **SPna**.

Keywords: Two-photon ionization, cyclodextrin, spiropyran, photochromism

1. 諸言

近年、有機化合物のフォトクロミズム研究が盛んに行われている。フォトクロミズムとは、異なる波長の光照射により分子が分子量を変えずに2つの構造を可逆的に異性化する現象である。このような現象を示す物質(材料)をフォトクロミック材料と呼び、代表的な有機化合物としてアゾベンゼンやスピロピラン、ジアリールエテンなどがある。フォトクロミズム研究は、光スイッチや表示材料、高密度記憶材料などの光素子への応用が期待されている。¹⁻³ 本研究で用いたスピロピラン誘導体 1,3,3-トリメチルインドリノ- β -ナフトピリロスピラン (**SPna**; Fig.1)はフォトクロミズムの特性を有し、そのフォトクロミック反応は、熱や紫外線(UV)によってメロシアニン型に異性化し、可視光線(Vis)照射または熱を加えることによって**SPna**に戻る。⁴⁻⁹ その性質を用いて、がん細胞中でのナノ粒子の挙動や超分子構造を観測するためのプローブとして用いられている。^{10,11} 本研究室では、これら次世代の工業分子になる可能性のある分子を中心に環境適合性の観点から、シクロデキストリン(**CD**)の包接効果を用いた低負荷環境である水溶液中

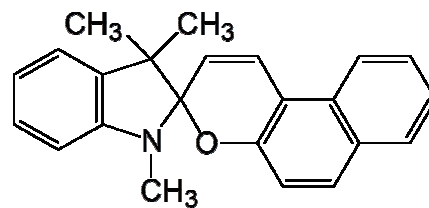


Fig.1 Structures of **SPna**.

*環境生命化学科、**環境生命化学科学生、***応用理工学専攻院生、****応用理化学専攻院生

でのレーザーによる光分解について検討を行ってきた。¹²⁻¹⁷

CD はグルコース基の数により、 α 体(6 量体)、 β 体(7 量体)、 γ 体(8 量体)などがある。それぞれの空孔の内径は 4.5、7.0、8.5 Å であり、環の深さは全て 7.0 Å である。その特徴は空孔内の疎水性に起因する包接形成能である。外側は親水性である¹⁸⁻²⁰ ため、非水溶性の物質であっても **CD** の空孔内に取り込ませることによって水溶液に溶解することが可能である。**SPna** と **CD** の研究では、 β -**CD** 高分子中での **SPna**/ β -**CD** 錯体形成によるフォクロミズム反応において 1 : 2 の **SPna** / β -**CD** 錯体形成や可逆的反応が報告されている。²¹ また、**Au(1.1.1)** 上での **SP** と γ -**CD** の錯体のフォトクロミズム反応も報告されており、溶液中だけでなく、薄膜や微小結晶中でも可逆的に起こることが示されている。²²

本研究室では、**CD** 共存下での 3,3-トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランや 1-(2-ヒドロキシエチル)-3,3-ジメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピランの 2 光子イオン化(TPI)^{12-17,23-37} を検討し、異性化反応の程度の違いによって差異が生じることを見出している。¹⁵ 今回は、嵩高い **SP** 誘導体の **SPna** を **CD** の包接効果を用いて水溶液とし、266-nm 光照射によるレーザーフラッシュフォトリシス法(LFP)を用いて TPI を検討した。LFP の照射源として Nd: YAG レーザー第四高調波 266-nm を用いた。観測光にはキセノンランプを用い、レーザー光を照射し、瞬間的に生成する化学種の吸収(過渡吸収($\Delta O.D.$))を観測した。観測された水和電子の $\Delta O.D.$ からイオン化量子収率(Φ_{ion})を算出するとともに、TPI のメカニズムを検討した。

2. 実験方法

SPna の アセトニトリル(ACN) 溶液と各 **CD** [α -**CD** (1 mM, 10 mM)、 β -**CD** (1 mM, 10 mM)、 $m\beta$ -**CD** (1 mM, 10 mM)、 γ -**CD** (1 mM, 10 mM)] の水(H₂O)溶液を 1 対 9 の体積比で混合した溶液を調整しサンプルとして用いた。そのサンプルの吸収・蛍光スペクトルをそれぞれ分光光度計(HITACHI、U-3310)と蛍光分光光度計(Perkin Elmer、LS55)で測定した。また、YAG レーザー(266-nm、5 ns(Spectra-Physics GCR-130-10))を使用した。今回、水和電子の $\Delta O.D.$ を観測するために観測波長を 720 nm とした。得られた水和電子濃度を求め、 Φ_{ion} を算出した。また、**SPna** のイオン化ポテンシャル(IP)はサイクリックボルタンメトリー(CV)測定で算出した。CV 測定は溶媒に ACN、溶質に **SPna**、電解液に 0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム、参照電極に 0.01 M 硝酸銀溶液を用いて測定を行った。

最安定化構造は、分子力学法 MM2(Molecular Mechanics program 2)の Minimized energy を用いて計算した。MM2 とは、分子の配座の安定性や配座間のエネルギー差を原子間に働く力によるポテンシ

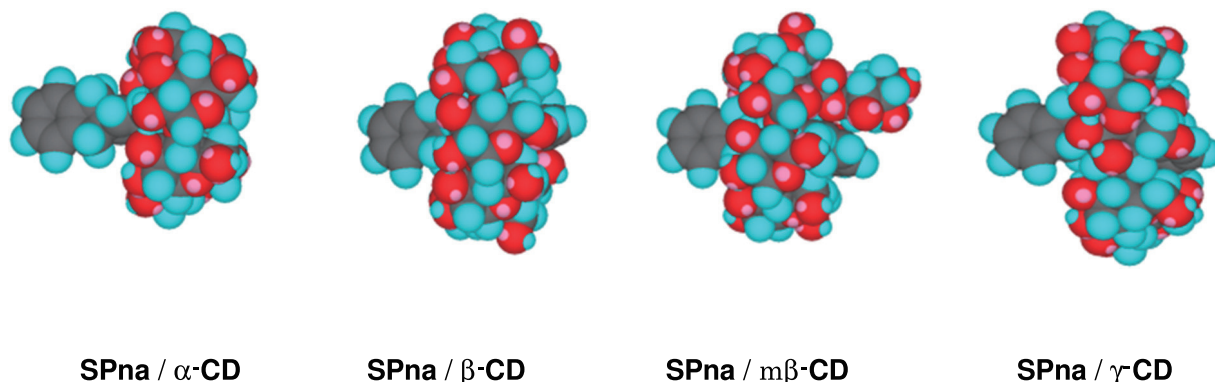


Fig.2 Complexes of **SPna** and **CDs** for MM2 Minimized energy.

ャルエネルギーの総和によって計算する方法であり、分子間のエネルギー差が最小となる構造である最安定化構造を算出する方法である。MM2により計算した最安定化構造から各CDでの構造の違いを比較検討した。また、 Φ_{ion} はベンゾフェノンの三重項励起状態の $\Delta\text{O.D.}$ をアクチノメーターとして吸収光子濃度を求め、サンプルにレーザー光照射した際に生じた水和電子の濃度を求め、 Φ_{ion} を算出した。¹²⁻¹⁷

3.結果・考察

3.1 SPna と CD の錯体の最安定化構造

本研究ではSPnaがCDに完全に包接された状態をシミュレーションするために、最安定化構造を分子力学法MM2のMinimized energyを用いて計算した。その結果得られたSPnaとCDの包接錯体をFig.2に示す。このMM2により得られた最安定化構造から各CDでの構造の違いを比較検討した。各CDの内径は α -CD、 β -CD、 $m\beta$ -CD、 γ -CDそれぞれ4.5、7.0、7.0、8.5 Åであり、環の深さはいずれも7.0 Åであり、SPnaの長さは長軸13.8 Å、短軸6.1 Åである。包接錯体の計算結果より、 α -CDではSPnaのベンゼン環の一部が溶媒に飛び出し、 β -CD、 $m\beta$ -CD、 γ -CDでは α -CDよりもSPnaが空孔内に深く入り、包接されている可能性が示唆された。また、SPnaに各CDを添加した時点で異性化する可能性を考慮した場合、SPnaのベンゼン環の一部が溶媒に飛び出している α -CDがもっとも異性化しやすいことが示唆された。また、光イオン化においても同様な理由から溶媒和安定化を一番受けやすいと考えられる。

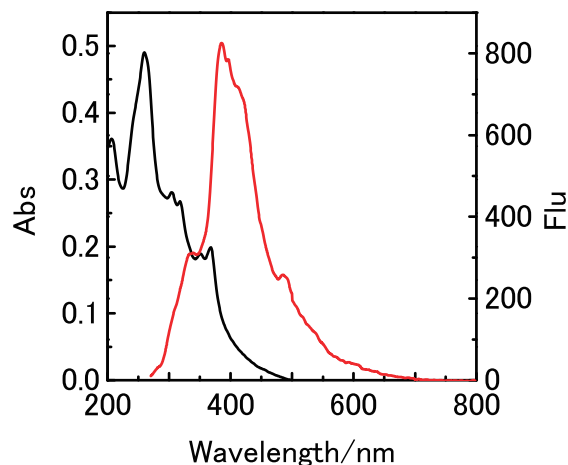


Fig.3 Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of SPna (3.6×10^{-4} M) in the presence of α -CD in ACN/H₂O (1/9).

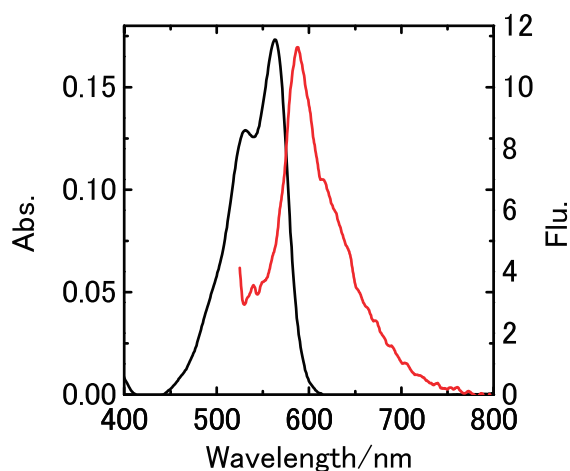


Fig.4 Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of SPna in ACN after UV-irradiation.

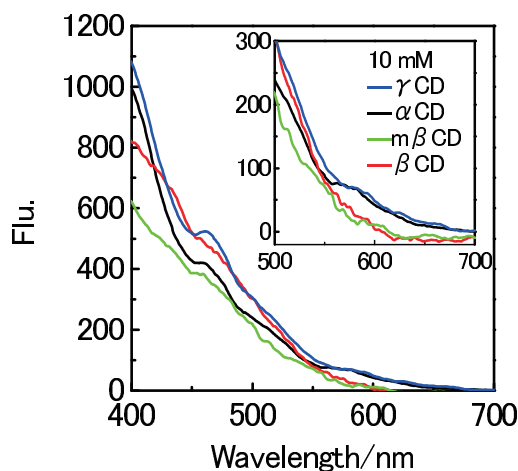


Fig.5 Fluorescence spectra of SPna in the presence of CDs (10 mM) in ACN/H₂O (1/9).

Table. 1 Fluorescence lifetimes (τ) of TPI of **SPna** in the presence of **CDs** in ACN/H₂O(1/9).

CDs	mM	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	A_1 (%)	A_2 (%)	A_3 (%)	CHI
α - CD	10	1.0	5.0	26	88	11	1	1.04
	1	0.4	2.8	13	83	15	2	1.00
β - CD	10	1.2	4.4	30	75	23	2	1.00
	1	0.3	2.0	9.6	88	11	1	1.02
m β - CD	10	2.0	7.0	35	93	6.6	0.4	1.00
	1	0.4	3.1	14	83	16	1	1.10
γ - CD	10	1.6	5.3	22	80	18	2	1.00
	1	0.4	2.8	15	88	10	2	1.00

3.2 **SPna** の吸収・蛍光スペクトル

ACN と水が 1 対 9 の混合比の溶液中に α -**CD** (10 mM) を添加し、**SPna** (3.6×10^{-4} M) の吸収・蛍光スペクトルを測定した結果、吸収極大波長 260 nm、蛍光極大波長 386 nm を示した(Fig.3)。また、ACN に溶解した **SPna** に UV を照射した後、吸収・蛍光スペクトルを測定した結果を Fig.4 に示す。UV 照射前には観測されていなかった吸収極大波長 563 nm ならびに鏡像関係にある蛍光極大波長 588 nm のスペクトルが観測された。これは UV 照射によって **SPna** がメロシアニン型に異性化したことによるものと考えられる。^{38,39} また、各 **CD** (10 mM) 共存下での蛍光スペクトルを Fig.5 に示す。 α -**CD**、 γ -**CD** 共存下での **SPna** の蛍光スペクトルにおいて、600 nm 付近に異性化と思われるスペクトルが現れている。このことから、 β -**CD** (10 mM) や **m** β -**CD** (10 mM) に比べて、 α -**CD** (10 mM) や γ -**CD** (10 mM) 共存下では **SPna** が異性化しやすくなっていることが考えられる。

3.3 **SPna** の蛍光寿命

Table. 1 に、水溶液中に各 **CD** (1 mM、10 mM) を添加した時の **SPna** の蛍光寿命を示す。 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 は、それぞれ **SPna** と **CD** の包接錯体、比較的フリーなスピロピラン型、メロシアニン型と仮定した。ここで、各 **CD** (10 mM) 共存下での **SPna** の τ_1 を比較すると、 α -**CD** と β -**CD**、**m** β -**CD** はそれぞれ 1.0 ns、1.2 ns、2.0 ns と **CD** の空孔の内径が大きくなるにしたがって寿命が長くなるのに対し、 γ -**CD** では 1.6 ns と短い値を示した。これは、各 **CD** の影響により **SPna** からメロシアニン型への異性化反応に差異が生じたと考えられる。ここで、各 **CD** 共存下での **SPna** の異性化を考慮した場合、 α -**CD** 共存下の **SPna** は包接される部分が他の **CD** に比べて少なく、溶媒に露出した部分が多いと考えられ、異性化しやすいと考えられる。また、 γ -**CD** は他の **CD** に比べて **CD** 内の空孔が大きいために、**SPna** の異性化の抑制の原因の一つである立体障害が、他 **CD** に比べて少なく、空孔内でも異性化が起こればと考えられる。一方、 β -**CD** 共存下での **SPna** は、Wang らにより、**SPna** と **CD** が 1 : 2 錯体の形成²¹の報告がなされていることや **m** β -**CD** 共存下での **SPna** は、マルトース部分があるため、異性化反応が抑制される可能性が考えられる。また、**CD** 濃度を 10 mM から 1 mM にすると全ての **CD** において **SPna** の τ が短くなることから、**CD** による異性化反応の抑制効果が小さくなったと考えられる。

3.4 SPna の2光子イオン化

SPna の蛍光極大波長より、励起一重項エネルギー(S_1 :3.2 eV)と算出した。また、CV 測定から算出された実測値: 0.38 V より、酸化還元電位($E_{1/2}^{ox}$)を算出した。得られた値を用いて、水溶液中の SPna のイオン化ポテンシャル(IP)を 6.4 eV と求めた。⁴⁰ 以上の結果から作成した SPna のエネルギーダイアグラムを Fig.6 に示す。

ACN/H₂O(1/9)水溶液中各 CD を添加した SPna に 266-nm レーザー光を照射したところ、水和電子(720 nm)が観測された。このことは、SPna がイオン化されたことを示すが、1 光子(266 nm, 4.7 eV)では IP (6.4 eV)に 1.7 eV 届かず、1 光子でのイオン化は不可能であるため、2 光子以上でイオン化したと考えられる。すなわち、TPI であることが示唆された(Fig.6)。

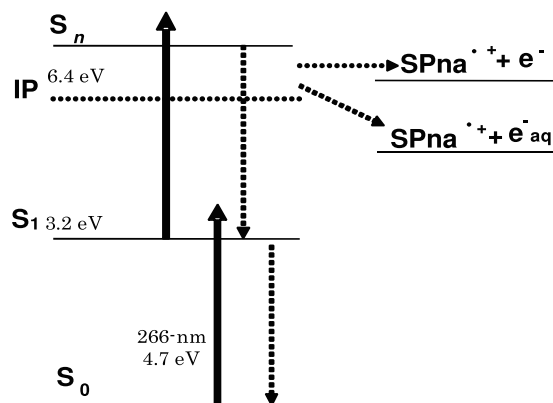


Fig.6 Energy levels diagram for SPna in the ground state and excited state.

3.5 SPna の量子収率と TPI のメカニズム

各 CD 共存下での SPna のイオン化量子収率(Φ_{ion})を Table.2 に示す。各 CD 10 mM 共存した場合の SPna の Φ_{ion} は、 α -CD、 β -CD、 $m\beta$ -CD、 γ -CD それぞれにおいて 0.5 %、1.7 %、1.9 %、1.1 %と算出された。また、1 mM 共存下での、 Φ_{ion} は、 α -CD、 β -CD、 $m\beta$ -CD、 γ -CD それぞれにおいて 1.0 %、2.0 %、2.4 %、4.0 %と算出された。したがって、SPna の TPI には $m\beta$ -CD (10 mM)、 γ -CD (1 mM)が有用であることがわかった。

各 CD 濃度における SPna の Φ_{ion} に差が生じたのは、CD の空孔内の大きさが異なるためであると考えられる。また、各 CD (10 mM) の中で $m\beta$ -CD の蛍光寿命が 2.0 ns と他の CD に比べて長寿命であることも、 Φ_{ion} が 1.9 %と高い値を示したことに起因すると考えられる。蛍光スペクトルより明らかなように、異性化を抑制している CD の方が、TPI が起こりやすいことがわかった。また、CD の濃度を 1 mM にした場合、全ての CD で Φ_{ion} の増大が観測された。このことから、蛍光寿命の影響よりも SPna の溶媒への露出の程度が関係すると考えられ、溶媒和の影響がより顕著であることが示唆された。

Table.2 Ionization quantum yields(Φ_{ion}) of TPI of SPna in the presence of CDs in ACN/H₂O(1/9).

CDs	1 mM	10 mM
	$\Phi_{ion}^{SPna}(\%)$	$\Phi_{ion}^{SPna}(\%)$
α -CD	1.0	0.5
β -CD	2.0	1.7
$m\beta$ -CD	2.4	1.9
γ -CD	4.0	1.1

4. まとめ

本研究では、フォトクロミズム研究の中でよく知られた化合物の一つであるスピロピラン誘導体 SPna を対象とし、LFP を用いて TPI の検討を行った。その結果、SPna の各 CD (1 mM、10 mM)共存下で、266-nm レーザー光照射時に TPI が観測された。各 CD において得られた最も高い Φ_{ion} は γ -CD (1 mM)で 4.0 %、 $m\beta$ -CD (10 mM)で 1.9 %であった。このことから、SPna の TPI には、低い濃度では γ -CD、高い濃度では $m\beta$ -CD が有用であると言える。また、CD の濃度を 10 mM から 1 mM に減少させた場合、全ての CD で

Φ_{on} の増大が観測され、**SPna** への溶媒和が影響していることが示唆された。 α -**CD** および γ -**CD** (各 10 mM)において Φ_{on} が低い値を示しているのは、**CD** 包接による異性化の影響が原因の一つとして考えられる。

謝辞

本研究は、文部科学省「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

参考文献

- (1) Fages, F.; Wytko, J. A.; Weiss, J. *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 1241.
- (2) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature (London)* **2000**, *408*, 541.
- (3) Kim, W. Y.; Choi, Y. C.; Min, S. K.; Cho, Y.; Kim, K. S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2319.
- (4) Hirshberg, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2304.
- (5) Flannery, J. B., Jr. *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5660.
- (6) Jiang, G.; Song, Y.; Guo, X.; Zhang, D.; Zhu, D. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2008**, *20*, 2888.
- (7) Belser, P.; De Cola, L.; Hartl, F.; Adamo, V.; Bozic, B.; Chriqui, Y.; Iyer, V. M.; Jukes, R. T. F.; Kuhni, J.; Querol, M.; Roma, S.; Salluce, N. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 195.
- (8) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2000**, *100*, 1741.
- (9) Shiraishi, Y.; Itoh, M.; Hirai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13737.
- (10) Zhu, M.-Q.; Zhang, G.-F.; Li, C.; Aldred, M. P.; Chang, E.; Drezek, R. A.; Li, A. D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 365.
- (11) Yildiz, I.; Impellizzeri, S.; Deniz, E.; McCaughan, B.; Callan, J. F.; Raymo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 871.
- (12) 原道寛; 北卓弥; 河邑章宏 福井工業大学研究紀要 **2008**, *39*, 249.
- (13) 原道寛; 北卓弥 福井工業大学研究紀要 **2010**, *40*, 303.
- (14) 原道寛; 鎌田裕久 福井工業大学研究紀要 **2011**, *41*, 369.
- (15) 原道寛; 大井友之 福井工業大学研究紀要 **2011**, *41*, 375.
- (16) 原道寛; 三輪誠 福井工業大学研究紀要 **2012**, *42*, 411.
- (17) 原道寛; 川端友也 福井工業大学研究紀要 **2012**, *42*, 435.
- (18) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **1998**, *98*, 1875.
- (19) Zhou, J.; Sui, Q.; Huang, B. *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *117*, 129.
- (20) Wenzel, T. J.; Bogoy, M. S.; Lebeau, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4858.
- (21) Wang, L.-F.; Chen, J.-W.; Chen, J.-W. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 151.
- (22) Elsaesser, C.; Vullings, A.; Karcher, M.; Fumagalli, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19193.
- (23) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857.
- (24) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4996.
- (25) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buergle, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567.
- (26) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778.
- (27) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2787.
- (28) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 338.
- (29) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215.
- (30) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 121.
- (31) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2641.
- (32) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831.
- (33) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4370.
- (34) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8074.
- (35) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinermanns, K. *Chemical Physics* **2006**, *327*, 43.
- (36) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177.
- (37) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, *179*, 115.
- (38) Chernyshev, A. V.; Dorogan, I. V.; Voloshin, N. A.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 456.
- (39) Suzuki, M.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 185.
- (40) Wilkinson, F.; Tsiamis, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 767.

(平成 25 年 3 月 31 日受理)