

シクロデキストリンを用いたスピロピラン誘導体の2光子イオン化

原 道寛*, 大井 友之**

Laser Two-photon Ionization of Spiropiran in the Presence of Cyclodextrin

Michihiro HARA* Tomoyuki OOI**

Transient absorption measurement using 266-nm laser flash photolysis technique was performed with regard to 1',3',3'-Trimethylspiro[1(2H)-benzopyran]-2,2'-indoline: (SP) in the absence and presence of cyclodextrins (CDs) in water solvent. Ionization of SPs occurred within the laser flash (5 ns) to give SPs radical cation ($SP^{\cdot+}$) and water solvated electron ($e_{aq}^{\cdot-}$). The ionization yields of SPs in the present of α CD, β CD, $m\beta$ CD, and γ CD, depended on the properties of the complexes with CD, generated from two-photon excitation with simultaneous irradiation to 266-nm laser. This finding implied that the useful two-photon ionization resulting from the complexes of SP and β CD, SP_2 and γ CD, photochromic molecule of SP (merocyanine) and α CD, respectively.

Keywords: Two-photon ionization, cyclodextrin, spiroopyren, merocyanine

1. 緒言

フォトクロミズムという現象は、光を利用して変色するという意味で、学術、実用の両面で注目されている。先端化学の分野では、熱に対する安定性や異性化の繰り返しによる化学種そのものの劣化など、まだまだ課題は多い。しかし、その変色によって、情報を記録する光記録材料や光スイッチなどへの応用研究が進められている。そのフォトクロミズム研究の中で有名な化合物の1つであるスピロピラン (1',3',3'- Trimethylspiro [1 (2H) -benzopyran- 2, 2'-indoline: SP) は紫外線を照射するとメロシアニン(MC)という開環体になり、可視光や熱で元の閉環体の SP に戻るというフォトクロミズムの特性、難水溶性などの特性をもっている。また、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^{1,2}として用いられている。これらとは別に、次世代の工業用分子としても利用される可能性を秘めていると考えられる。

我々はこれまでに、これら次世代の工業分子になる可能性の分子や環境汚染分子の環境適合性の観点から、光分解を含めた光イオン化(2光子イオン化³⁻¹⁷)を検討してきた。そ

これらの工業用分子が自然分解に支障をきたす可能性があるので、本研究では、SPを対象とし、水溶液中シクロデキストリン(CD)共存下で光分解の中の一つであるTPIのメカニズムを検討した。

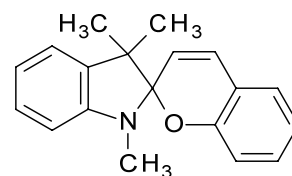


Fig 1. 1',3',3'-Trimethylspiro [1(2H)-benzopyran-2,2'-indoline

SP-1(Spiropyran)

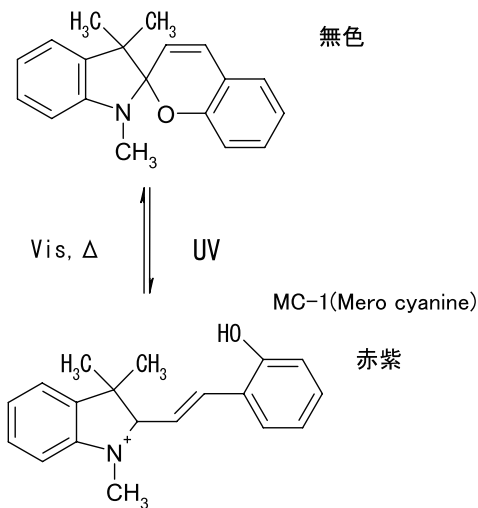


Fig 2. 1',3',3'- Trimethyl spiro1 (2H)-benzopyran -2,2'-indoline photochromism.

* 環境生命化学科 **応用理化学専攻学生

いままでの SP 誘導体と CD の研究では、SP 誘導体置換した CD の合成を行い、そのフォトクロミック反応の検討¹⁸が行われ、水溶性の SP 誘導体と CD の研究では、 β CD 中の SP 誘導体の異性化の速度が、 $3.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で、逆の異性化が $2.27 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であると報告されている¹⁹。本研究では、SP と各 CD の異性化の有無とそのイオン化量子収率の関係や一般的に、TPI は蛍光寿命(τ)に依存することが知られていることから、 Φ_{ion} と τ の比較検討も行った。

具体的には SP の光物性を測定するために、水溶液中の SP の吸光度及び蛍光スペクトルを測定し、イオン化ポテンシャルをサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により算出した。また、レーザーフラッシュフォトリシス法(LFP)で 266-nm レーザー光照射後の過渡吸収(Δ O.D.)を測定した。検出された水和電子の過渡吸収(Δ O.D.)より、イオン化量子収率を算出した。

2. 研究方法

アセトニトリル (ACN) で溶解した SP [$1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$]と水 (H_2O) で溶解させた各 CD [α CD (10 mM、50 mM)、 β CD (10 mM)、 $m\beta$ CD (10 mM、50 mM)、 γ CD (10 mM、50 mM)]を 1 : 9 の体積比で混合した。調製したサンプルの吸収と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 (Spectra-Physics GCR-130-10) (266 nm 36 mJ)を用いて、266-nm レーザー光照射後の 720 nm の過渡吸収(Δ O.D.)を測定した。そして得られた Δ O.D.値より水和電子の濃度を求め α CD、 β CD、 $m\beta$ CD、 γ CD の各 CD 添加時のイオン化量子収率(Φ_{ion})を算出した。また、SP 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。サイクリックボルタメントリ測定は溶媒にアセトニトリル、溶質に SP、電解液にテトラブチルアンモニウム 0.1 M、参照電極に硝酸銀 10 mM を用いて測定を行った。

最安定構造を分子力学法 MM2 (Molecular Mechanics program 2) の Minimized energy を用いて計算した。MM2 (Molecular Mechanics) 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。

イオン化量子収率(Φ_{ion})の求め方は式 1 に示す。

$$2\phi_{ion} = \frac{[e^-_{aq}]'}{[\text{photon}]} = \frac{\left(\frac{\Delta \text{O.D.}_{720}}{\epsilon_{720} \times l} \right) / \text{Abs}^{\text{SP}}_{266}}{\left(\frac{\Delta \text{O.D.}_{525}}{\epsilon_{525} \times l} \right) / \text{Abs}^{\text{Bp}}_{266}} = \frac{[e^-_{aq}] / \text{Abs}^{\text{SP}}_{266}}{[{}^3\text{Bp}^*] / \text{Abs}^{\text{Bp}}_{266}} \quad \dots (式 1)$$

ここで、 $[{}^3\text{Bp}^*]$: ベンゾフェノン (Bp) のトリプレット濃度を分母、 $[e^-_{aq}]$: 水和電子濃度を分子として Φ_{ion} を算出した。 Δ O.D.₇₂₀ は水和電子の Δ O.D.を示し、 ϵ_{720} は水和電子の $\epsilon_{720} = 1.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示す。 $\text{Abs}^{\text{SP}}_{266}$ とは LFP で用いた時の SP の試料の 266 nm における吸光度を示す。 Δ O.D.₅₂₅ は Bp のトリプレットの Δ O.D.を示し、 ϵ_{525} は Bp の $\epsilon_{525} = 6500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示す。 $\text{Abs}^{\text{Bp}}_{266}$ とは LFP で用いた時の Bp の試料の 266 nm における吸光度を示す。また $2\Phi_{ion}$ の 2 は、2 光子分の吸収のことを表している。

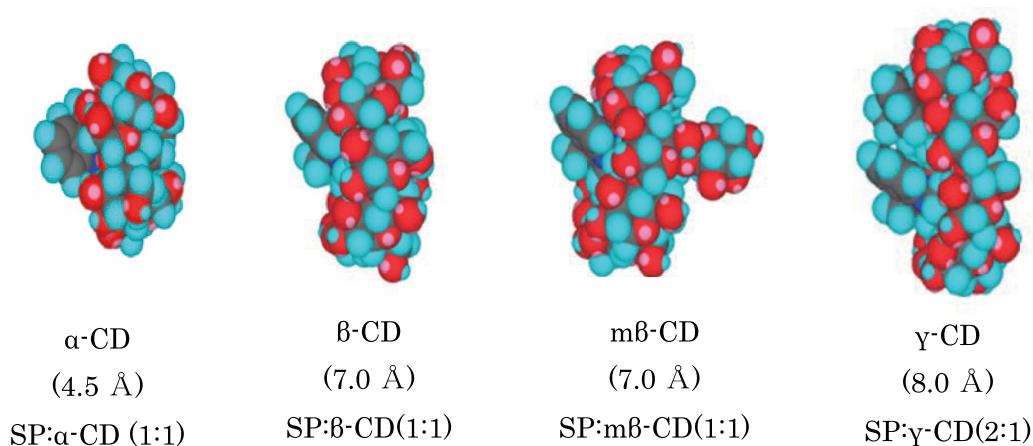


Fig.3 Complexes of SP and CD for MM2 Minimized energy.

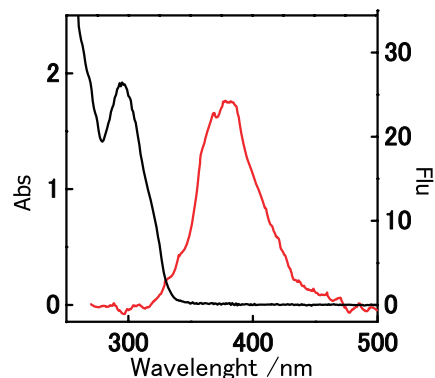
3. 結果・考察

3-1 最安定化構造

本研究ではスピロピランが CD に最も安定な状態で包接されている状態をシミュレーションするために、最安定構造を分子力学法 MM2 の Minimized energy を用いて計算した。その計算結果であるスピロピランと CD の包接錯体を図 3 に示す。この MM2 により得られた最安定化構造から各 CD での構造の違いから比較検討した。各 CD の内径は α CD、 β CD、m β CD、 γ CD それぞれ 4.5、7.0、7.0、8.5 Å であり、環の深さは同じ 7.0 Å であり、SP の長さは 9.0 Å で、SP の光異性体である MC の長さは 14 Å である。包接錯体の計算結果より、 α CD では SP のベンゼン環二つの一部が溶媒に飛び出し、 β CD、m β CD では α CD よりも SP が空孔内に深く入り、包接されていると考えられる。また、 γ CD は 2 つの SP がベンゼン環 2 つの一部まで入って、包接されていると示唆される。また、SP 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、SP のベンゼン環二つの一部が溶媒に飛び出している α CD が最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エネルギーを一番受けやすいと考えられる。

3-2 吸収・蛍光

ACN 中 SP [1.8×10^{-4} M] の吸収・蛍光スペクトルを測定した(Fig.4)結果、極大吸収波長 295 nm、極大蛍光波長 384 nm を示した。また、各 CD を添加した ACN:H₂O(1:9)水溶液も同様に測定した。各 CD 添加時の SP の吸収スペクトルを比較すると β CD、m β CD、 γ CD に比べて、 α CD の場合長波長(410 nm)シフトを示した。この吸収極大波長は MC(メロシアン)の吸収と考えられ、 α CD を添加することで SP の異性化が促進していると示唆される(Fig 5)。ここで、 α CD の濃度を 10、50、100 mM へと高濃度にした場合、それぞれの吸収極大波長時の吸光度は 0.16、0.1、0.05 と濃度とともに減少が示された。このことから α CD の低濃度の方が、異

Fig.4 Absorption and fluorescence spectra of SP [1.8×10^{-4} M] in ACN.

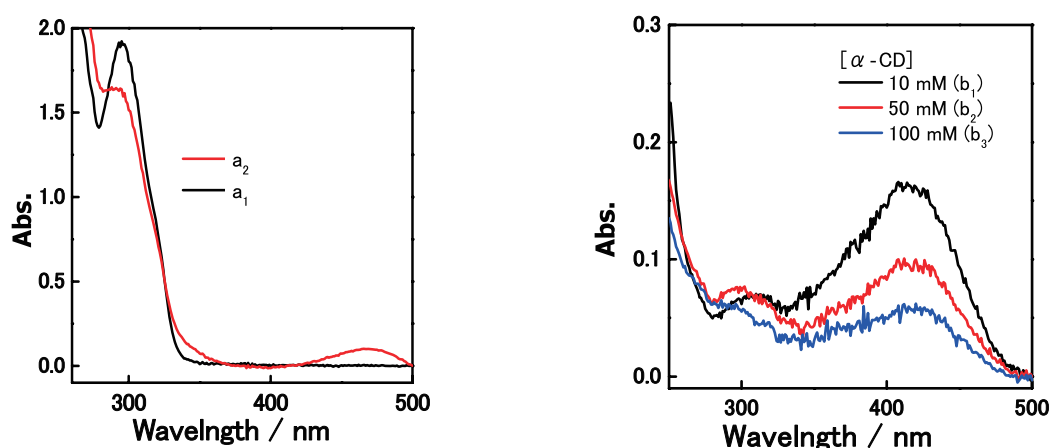


Fig.5 Absorption spectra of (a₁) SP, (a₂) SP following 370 nm excitation, (b₁) SP [2.3×10^{-4} M] with α -CD (10 mM), and (b₂) SP [2.9×10^{-4} M] with α -CD (50 mM), and (b₃) SP [2.3×10^{-4} M] with α -CD (100 mM) in ACN and ACN and H₂O (1:9).

性化しやすいことを意味し、高濃度になることで異性化しにくいことを意味している。これは溶媒にはみ出している部分に CD が包接し、SP: CD の 1 : 2 の可能性があり、そこでは MC への異性化が抑制されていると考えられる。このことにより 2 光子イオン化への影響は水溶液中に出ている部分の溶媒和されやすさと異性化によるものも含まれると考えられる。

Table 1. Fluorescence lifetimes of SP in the presence of α CD, β CD, m β CD, and γ CD in ACN : H₂O (1:9).

CD	mM	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	A ₁	A ₂	A ₃	CHI
α CD	10	0.3	1.8	5.1	0.04(63)	0.02(32)	0.005(5)	1.08
	50	0.3	1.0	7.9	0.06(83)	0.01(14)	0.002(3)	1.09
β CD	10	0.4	2.7	10.8	0.06(71)	0.02(24)	0.005(5)	1.08
m β CD	10	0.4	2.3	16.2	0.07(71)	0.02(20)	0.008(9)	1.02
	50	0.4	2.0	6.9	0.04(74)	0.01(19)	0.004(7)	1.10
γ CD	10	0.2	1.0	4.2	0.07(61)	0.02(18)	0.024(21)	1.05
	50	0.5	3.6	9.0	0.02(29)	0.04(58)	0.009(13)	1.04

3-2 蛍光寿命

ACN 中の SP の τ は 0.1 ns を示した。このことから τ_1 、 τ_2 、 τ_3 はそれぞれ各 CD の包接錯体、比較的フリーなスピロピラン(SP)、メロシアニン(MC)と仮定した。各 CD (10 mM) を比較すると α CD (10 mM) と β CD (10 mM) の τ_1 、 τ_2 、 τ_3 はそれぞれ 0.3 ns と 0.4 ns、1.8 ns と 2.7 ns、5.1 ns と 10.8 ns にいずれも、CD の空孔が大きくなるとともに、寿命が長くなることが示された。同様に m β CD も 0.3 ns と 0.4 ns、1.8 ns と 2.3 ns、5.1 ns と 16.2 ns と寿命が長くなった。これは各 CD の影響により SP から MC への異性化または MC から SP への異性化を起りにくくなっているためであると考えられる。

また、 γ CD の場合は τ_1 、 τ_2 、 τ_3 はそれぞれ 0.2 ns と 1.0 ns、4.2 ns と他の CD に比べて、低い値となった・これは SP が 2 つ CD 空孔内に包接されていることによると考えられる。

各 CD の濃度効果については、 α CD と m β CD はそれぞれ τ_2 が 1.8 ns から 1.0 ns、2.3 ns から 2.0 ns へと減少した。これは 2 光子イオン化で 2 光子目の吸収に影響があることを示唆し、イオン化量子収率の現象を示唆していると考えられる。

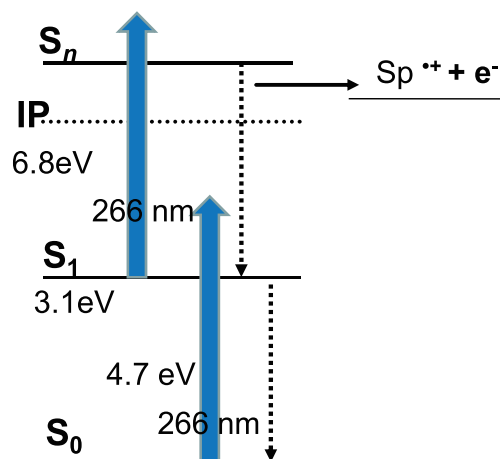


Fig.5 Energy diagram for TPI of SP.

3-3 2光子イオン化

SP [1.8×10^{-4} M] に各 CD を添加した ACN:H₂O(1:9) 水溶液の吸収と蛍光スペクトルを測定した。結果、極大吸収波長と極大蛍光波長はそれぞれ、250 nm と 398 nm となった。極大蛍光波長 (250 nm) より励起一重項エネルギー(S_1 :4.7 eV)を算出した。また、サイクリックボルタンメトリ測定(CV 測定)より、酸化還元電位を測定し、6.8 eV と算出した。求めた SP の IP(6.8 eV) より、SP のエネルギーダイアグラムを作成した(Fig 5)。ここで、SP の S_1 は測定した蛍光極大波長(398 nm)を用いて、 S_1 エネルギーは 3.1 eV と算出された。

SP は 266 nm の 1 光子エネルギー(4.7 eV)で、 S_1 3.1 eV に励起される。このとき、SP のイオン化ポテンシャル(IP)は 6.8 eV であり、266 nm の 1 光子エネルギー(4.7 eV)では IP(6.8 eV)に 2.1 eV 届かず、1 光子イオン化は不可能であることから、2 光子以上でイオン化する可能性が示唆される。

3-4 SP の 2 光子イオン化のメカニズム

Table.2 に、ACN:H₂O(1:9)溶媒中 SP [1.8×10^{-4} M] に各 CD を添加した場合 Φ_{ion} を示す。SP の各 CD (10 mM)添加時の \angle O.D.値を用いて Φ_{ion} を算出したところ、 α CD、 β CD、m β CD、 γ CD (10 mM) でそれぞれ 8.7、2.2、1.8、2.0%となった(Table.2)。各 CD の Φ_{ion} が異なるのは各 CD の内径の違いによるものであると考えられ、最安定化構造を考慮に入れた場合、 α CD (10 mM) ではスピロピランのベンゼン環二つの一部が溶媒に飛び出し、 β CD、m β CD では α CD よりも SP が空孔内に深くはいっていると考えられる。また、 γ CD は 2 つの SP がベンゼン環 2 つの一部まで包接されていると示唆される。

このことより、 α CD、 β CD、m β CD、 γ CD の Φ_{ion} を比較すると α CD 共存での値が 8.7%と高いこと

Table.2 Ionization quantum yields (Φ_{ion}^{SP}) of TPI of SP (1.8×10^{-4} M) in the presence α CD (1.0×10^{-2} , 5.0×10^{-2} M), β CD (1.0×10^{-2} M), m β CD (1.0×10^{-2} , 5.0×10^{-2} M), γ CD (1.0×10^{-2} , 5.0×10^{-2} M) in ACN:H₂O(1:9).

Comp.	10 mM	50 mM
	$\Phi_{ion}^{SP}(\%)$	$\Phi_{ion}^{SP}(\%)$
α CD	8.7	4.9
β CD	2.2	n.d.
m β CD	1.8	0.7
γ CD	2.0	0.3

は、 α CD 共存下では SP の抱接される部分が少なく溶媒和安定化エネルギーを受けやすくなったためと考えられる。また、各 CD 濃度の Φ_{ion} への影響を検討した。Table.2 に各 CD 包接時の Φ_{ion} を示す。 α CD (10 mM) と (50 mM) の Φ_{ion} はそれぞれ 8.7% と 4.9% と算出され CD の濃度増加とともに Φ_{ion} が低下した。 $m\beta$ CD、 γ CD も同様であった。これは CD に包接される SP が増し、溶媒和安定化エネルギーを受けにくくなったためだと考えられる。今回、 α CD の場合は吸収スペクトルにメロシアニン(MC)の吸収が観測されたことから、SP が異性化した状態で CD に包接されていることが示唆されるが、2 光子イオン化に対して、その異性化がどのような影響をたら得るかについては今後の研究課題である。

4. まとめ

本研究はフォトクロミズム研究の中で有名な化合物の 1 つであるスピロピラン (1',3',3'-Trimethylspiro[1(2H)-benzopyran-2,2'-indoline : SP) を対象とし、レーザーフラッシュフォトリス法 (LEP) を用いて 2 光子イオン化 (TPI) の検討を行った。SP の光イオン化は各 CD (10 mM) の中で α CD が特に有用であった。それは α CD 添加時には SP の包接される部分が少なく溶媒和安定化エネルギーを受けやすいため考えられる。SP が異性化し、メロシアニン(MC)に変化し、 Φ_{ion} の増大がおこった可能性があるが、その点は今後の課題である。

謝辞

本研究は、福井工業大学特別研究費クラス B 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) 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*, 365-372.
- (2) Yildiz, I.; Impellizzeri, S.; Deniz, E.; McCaughan, B.; Callan, J. F.; Raymo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 871-879.
- (3) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857-61.
- (4) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4996-5011.
- (5) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buergle, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567-18585.
- (6) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778-4783.
- (7) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2787-2799.
- (8) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 338-342.
- (9) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215-3220.
- (10) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 121-128.
- (11) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2641-2649.
- (12) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831-9835.
- (13) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4370-4374.
- (14) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8074-8080.
- (15) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinermanns, K. *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 43-53.
- (16) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177-184.
- (17) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *179*, 115-124.
- (18) Hamada, F.; Hoshi, K.; Higuchi, Y.; Murai, K.; Akagami, Y.; Ueno, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2567-2570.
- (19) Sueishi, Y.; Nishimura, T.; Miyakawa, T. *Chem. Lett.* **1995**, 1061-2.

(平成 23 年 3 月 31 日受理)