

シクロデキストリン共存下におけるジアリールエテン誘導体の

2 光子イオン化

原 道寛*, 三輪 誠**

Two-photon Ionization of Diarylethene in the Presence of Cyclodextrin

Michihiro HARA*, Makoto MIWA **

The transient absorption of the diarylethene 1,2-bis [2-methylbenzo [b] thiophen - 3 - yl] - 3, 3, 4, 4, 5, 5 -hexafluoro - 1 - cyclopentene : (DEph) was measured by using 266 nm laser flash photolysis in the presence of cyclodextrins (CDs) in aqueous solution. Ionization of DEph occurred within the laser flash (5 ns) to give water-solvated electron. The electron was generated by two-photon excitation by means of simultaneous irradiation with 266 nm laser light, and the ionization quantum yields for DEph in the presence of α -CD, β -CD, m β -CD, and γ -CD depended on the properties of the DEph/CD complexes. These results suggest that two-photon-ionization clearly occurred with these complexes. The ionization quantum yield for DEph was found to increase in aqueous solution after the addition of γ CD (10 mM) , in which γ CD likely controlled the photochromic reactivity of DEph.

Keywords: Two-photon ionization, cyclodextrin, diarylethene derivative

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、異なる光照射により分子量を変えずに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いう。代表的な有機化合物は、アゾベンゼンやスピロピラン、ジアリールエテンなどである¹。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る。本研究で用いたジアリールエテン 1,2-Bis [2-methylbenzo [b] thiophen- 3 - yl] - 3,3,4,4,5,5 - hexafluoro - 1- cyclopenten (DEph: Fig.1)のフォトクロミック反応は、紫外線(UV)照射することで開環体状態から閉環体状態に異

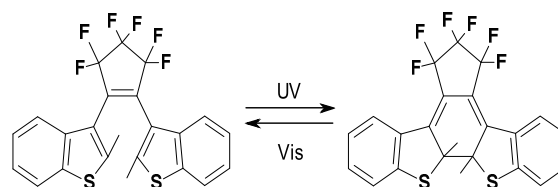


Fig.1 1,2-Bis [2-methylbenzo [b] thiophen- 3 - yl] - 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1- cyclopenten (DEph)

* 環境生命化学科 ** 応用理化学専攻院生

性化し、可視光線(Vis)照射によって開環体状態に戻る。この時の反応機構は π -軌道対称に基づいた Woodward-Hoffmann 則に従う。DEph は他のフォトクロミック材料に比べ熱安定性、繰り返し耐久性、高感度に優れている。また、アリアル部位に各種置換基を導入することで吸収スペクトルが変化し、UV 照射時に様々な色に変化することが知られている。そのため IT 分野では記憶材料、工業分野ではセンサー材料や調光材料(サングラス、窓ガラス)などの様々な応用が期待される。また、ジアリールエテン誘導体の可視光の多光子励起について、高励起状態からの閉環体から開環体への異性化の量子収率が報告されている²など、そのメカニズムについても学術的に興味を持たれている。そこで、我々は DEph が耐候性などの特性があり、次世代の工業分子になる可能性のある分子として、環境適合性の観点から、シクロデキストリン(CD)の包接効果とレーザーによる低負荷環境中での DEph での光分解について検討を行った。

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。特徴として空孔内が疎水性、外側は親水性であり、それに起因する包接形成能を有する。そのため、DEph を空孔内に取り込ませることで水溶液中に溶解することができる。いままでに、水溶液中 CD 添加時のジアリールエテン誘導体のフォトクロミズム反応の報告は開環構造から閉環構造の量子収率に影響を及ぼすことが報告されている³⁻⁴。

本研究では DEph をシクロデキストリン(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(LEP)を用いて 2 光子イオン化(TPI)⁵⁻¹⁹を検討した。LEP は、照射源として Nd(ネオジウム):YAG レーザー第四高調波 266-nm、そして、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($\Delta O.D.$))を観測する方法である。今回はレーザー照射後に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})を算出し、TPI のメカニズムを検討した。

2. 実験方法

アセトニトリル (ACN) 溶液中の DEph と水(H₂O)溶液中、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溶液を調製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、45 mJ、5 ns(Spectra-Physics GCR-130-10))を使用した。今回、水和電子の過渡吸収($\Delta O.D.$)を観測するために観測波長を 720 nm とし、水和電子濃度を求め、 Φ_{ion} を算出した。また、DEph 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 測定は溶媒にアセトニトリル、溶質に DEph、電解液に過塩素酸テトラ-*n*-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。

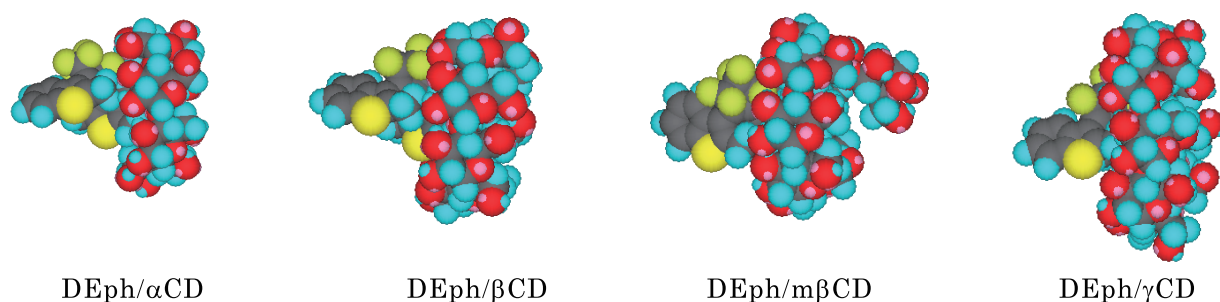


Fig.2 Complexes of diarylethene derivative and cyclodextrin.

3.結果・考察

3.1 最安定化構造

本研究では DEph を ACN 中に溶解させ、水溶液中に溶解させた時、白濁したが、あらかじめ水溶液に CD を共存した状態では白濁は見られず、透明な溶液を調製することができた。これは DEph が CD に包接されることにより、水に可溶となったためと考えられる。そこで、DEph 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 Minimize energy を用いて計算した。その計算結果である DEph 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αCD、βCD、 mβCD 、γCD 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、DEph の長さは長軸 12.3 Å、短軸 6.8 Åである。包接錯体の計算結果より、αCD では DEph の一方のベンゼン環が包接され、エテン部が溶媒に飛び出し、βCD、 mβCD ではαCD よりも DEph が空孔内に深く入り、γCD は DEph の中心まで包接されていることや2つの DEph のベンゼン環の一部まで入って、包接されている可能性が示唆された。

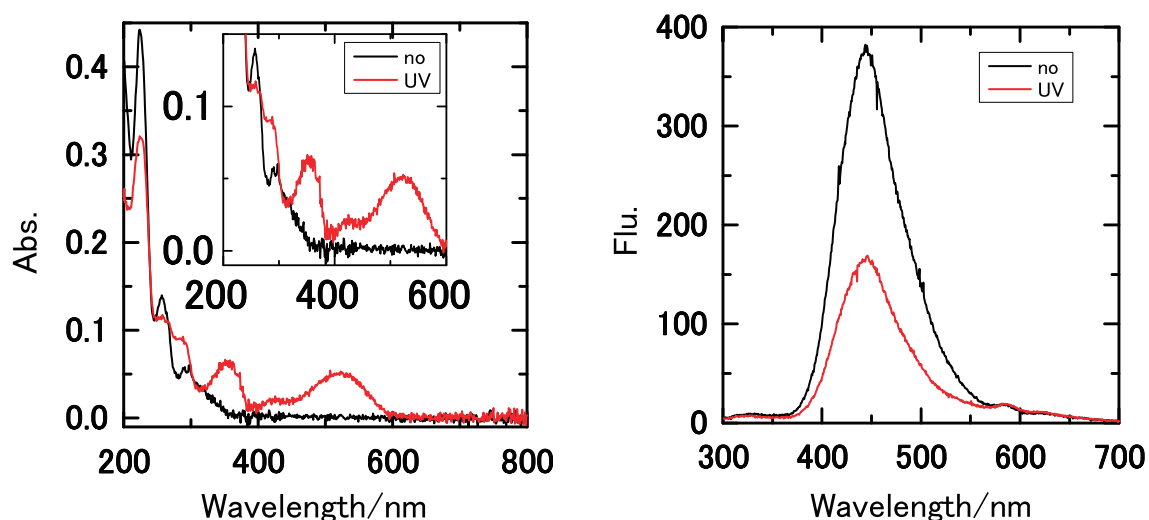
Fig.3 Absorption and fluorescence spectra of DEph [8.8×10^{-8} M] in ACN.

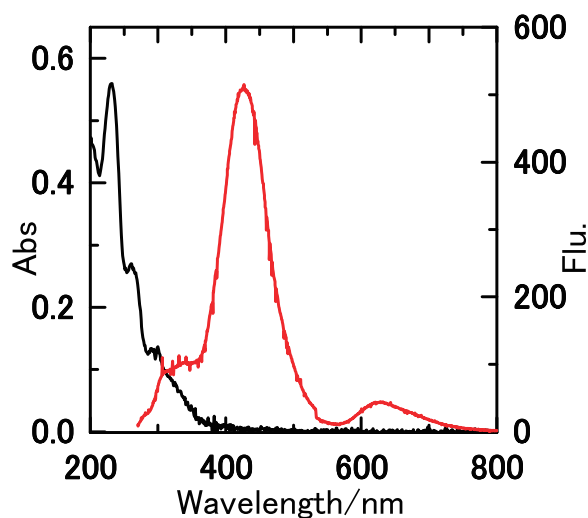
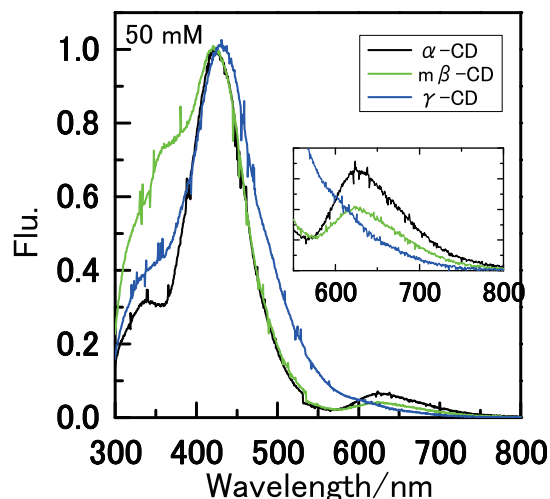
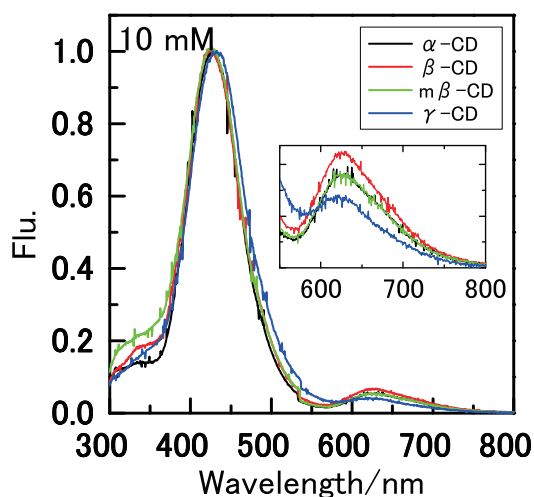
Table.1 Fluorescence spectral data of DEph in the presence of CDs in ACN:H₂O (1:9).

Comp.	10 mM / λ_{\max} nm	50 mM / λ_{\max} nm		
α CD	426	627	425	627
β CD	425.5	627	—	—
m β CD	425.5	626.5	422	623.5
γ CD	430	622.5	430.5	—

3.2 DEph の異性化

ACN 中 DEph (8.8×10^{-8} M) の吸収・蛍光スペクトルを Fig.3 に示す。ACN 中 DEph は、極大吸収波長 224、257、289、298 nm、蛍光極大波長 444 nm を示した。UV 照射後の吸収極大波長は 290、356、524 nm を示し、蛍光スペクトルでは極大蛍光波長の変化は見られなかったが、蛍光強度の減少が見られた。また、溶液の色は無色から薄ピンク色への色の変化が観測され、DEph が異性化し、開環体から閉環体へのフォトクロミズムを起こしたと示唆された。

ACN:H₂O(1:9)水溶液中 α CD を添加した DEph(6.5×10^{-6} M)の吸収・蛍光スペクトルを測定した (Fig.4)。その結果、吸収極大波長 230、260、290、300 nm、蛍光極大波長 426、627 nm を示した。各 CD 共存下での DEph の蛍光極大波長を Table.1 に示し、蛍光スペクトルを Fig.4 に示す。ここで、ACN とは違い、新たに 627 nm の蛍光極大が観測された。これは、Sangdeok Shim ら²⁰による観測と閉環体の吸収極大波長が 524 nm であることから、閉環体の蛍光によるものであると考えられ、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した際に、異性化し、閉環体が生じたものと考えられる。

Fig.4 Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of DEph [6.5×10^{-6} M] in the presence of α -CD [10 mM] in ACN : H₂O(1 : 9).Fig.5 Fluorescence spectra of DEph in the presence of CDs[10, 50 mM] in ACN : H₂O(1 : 9).

また、同様に、各 CD(10 mM)共存下での蛍光極大波長は α CD、 β CD、 $m\beta$ CD のいずれも同様な値を示し、 γ CD は 430、622.5 nm を示した (Fig.5)。各 CD(10 mM)共存下で DEph は発光強度が高いほど異性化していることが考えられる。ここで、 γ CD(10 mM)共存下で DEph は発光強度が一番低かったところから、異性化の過程が抑制されていると考えられる。また、 γ CD (50 mM)共存下での蛍光スペクトルは、 α CD、 $m\beta$ CD より長波長側にシフトしたことが見られた。これは γ CD の空孔の内径が 8.5 Å であり、DEph/ γ CD、1:2 錯体の形成や中間体の可能性も考えられ、他の CD と比べて、開環体から閉環体へのフォトクロミック反応が異なることが示唆される。

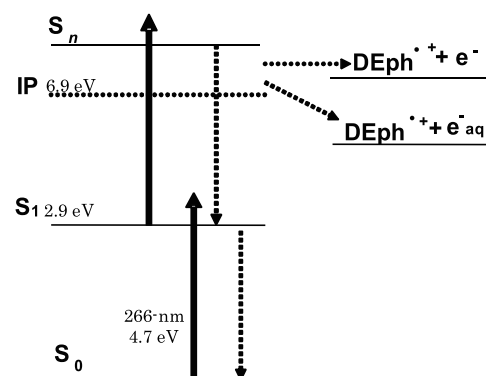


Fig.6 Energy levels diagram for diarylethene in the ground state and the excited state.

3.3 DEph の 2 光子イオン化

DEph の蛍光極大波長より、励起一重項エネルギー(S_1 :2.9 eV)と算出した。また、CV 測定から算出された実測値: 0.89 より、酸化還元電位($E_{1/2}^{\alpha}$)を算出した。得られた値を用いて、水溶液中の DEph のイオン化ポテンシャル(IP)を 6.9 eV と求めた。この DEph 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 DEph (1.0×10^{-5} M)に 266-nm(45 mJ)レーザー光照射時に水和電子(720 nm)が観測された。これは、DEph のイオン化を示す。しかし、1 光子(266 nm, 4.7 eV)では IP (6.9 eV)に 1.8 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)。

3.4 DEph のイオン化量子収率

各 CD 共存下での DEph のイオン化量子収率(ϕ_{ion})を Table 2 に示す。DEph の各 CD(10 mM)共存下時の ϕ_{ion} は、 α CD、 β CD、 $m\beta$ CD、 γ CD それぞれ 0.4 %、1.3 %、1.6 %、4.5 %を示した。これは CD の空孔の内径が大きくなるにしたがって、 ϕ_{ion} が増大していることを示している。

そこで、考えられる可能性として、異性化のしやすさとの関係が推察される。 γ CD(10 mM)共存下 DEph の ϕ_{ion} は 4.5 %と高い値を示した。このことと各 CD 共存下の蛍光スペクトル(Fig.5)での閉環体の蛍光スペクトル 600~700 nm との関係では、 γ CD(10 mM)共存下の DEph が一番異性化しにくくなっていると考えられ、DEph は γ CD によって異性化を抑えられたため ϕ_{ion} が高い値を示したと示唆された。

その一方で、 γ CD(50 mM)は 0.2 %と低い値を示した。50 mM の蛍光スペクトルを比較すると γ CD は α CD、 $m\beta$ CD より長波側にシフトしていることが見られた。これは、高濃度にしたことで DEph が CD に多く包接され 1:2 錯体を多く形成したことや DEph がねじれた状態で γ CD に

Table2. ϕ_{ion}^{DEph} of DEph (1.0×10^{-5} M) in the presence of α CD (1.0×10^{-2} , 5.0×10^{-2} M), β CD (1.0×10^{-2} M), $m\beta$ 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
	$\phi_{ion}^{DEph}(\%)$	$\phi_{ion}^{DEph}(\%)$
α CD	0.4	0.5
β CD	1.3	n.d.
$m\beta$ CD	1.6	2.9
γ CD	4.5	0.2

包接されたことが考えられ、いずれも他の CD とは違った励起状態が生成し、TPI の過程に何らかの影響を与えていると考えられる。

4. まとめ

本実験ではジアリールエテンを対象に、 α CD、 β CD、 $m\beta$ CD、 γ CD を用い、ACN:H₂O (1 : 9) の水溶液に 266 nm レーザー光照射し、その時のイオン化量子収率(Φ_{ion})を算出し、TPI の観測と各 CD の効果について比較検討した。

DEph の各 CD 共存下で、266 nm 照射時に TPI が観測された。10 mM を比較すると CD の空孔の内径の違いにより Φ_{ion} が変化すると示唆され、その各 CD 共存下での Φ_{ion} から、 γ CD (10 mM) が有用であることを見出した。また、CD の空孔の大きさによりフォトクロミック反応に影響し、 Φ_{ion} に差が出る可能性も示唆された。

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) Irie, M. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2000**, *100*, 1685.
- (2) Miyasaka, H.; Murakami, M.; Itaya, A.; Guillaumont, D.; Nakamura, S.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 753.
- (3) Takeshita, M.; Irie, M. *Chem. Commun. (Cambridge)* **1997**, 2265.
- (4) Takeshita, M.; Kato, N.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Watanabe, J.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9306.
- (5) McClelland, R. A.; Mathivanan, N.; Steenken, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857.
- (6) Greeley, J. N.; Martin, J. S.; Morris, J. R.; Jacobs, D. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4996.
- (7) Weinkauff, R.; Schanen, P.; Metsala, A.; Schlag, E. W.; Buegler, M.; Kessler, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567.
- (8) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778.
- (9) Weinkauff, R.; Lehr, L.; Metsala, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2787.
- (10) Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 338.
- (11) Hara, M.; Tojo, S.; Kawai, K.; Majima, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215.
- (12) Hara, M.; Tojo, S.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 121.
- (13) Wiedemann, S.; Metsala, A.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2641.
- (14) Hara, M.; Samori, S.; Cai, X.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831.
- (15) Hara, M.; Samori, S.; Xichen, C.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4370.
- (16) Lehr, L.; Horneff, T.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8074.
- (17) Brause, R.; Fricke, H.; Gerhards, M.; Weinkauff, R.; Kleinerhann, K. *Chemical Physics* **2006**, *327*, 43.
- (18) Remacle, F.; Weinkauff, R.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177.
- (19) Samori, S.; Hara, M.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, *179*, 115.
- (20) Shim, S.; Joo, T.; Bae, S. C.; Kim, K. S.; Kim, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8106.

(平成 24 年 3 月 31 日受理)