

スピロピラン誘導体による金属イオンとの過渡的キレート錯体の形成

(立命館大学) ○髭野 友香・伊澤 有悟・松中 由有・三村 遥・石川 宙・邨井 孝行・清水 優輝・吉田 礼央奈・高瀬 健斗・長澤 裕

Formation of transient chelate complexed by spiropyran derivatives with metal ions. (Ritsumeikan University) ○Yuka Higano, Yugo Isawa, Yu Matsunaka, Haruka Mimura, Sora Ishikawa, Takayuki Murai, Yuki Shimizu, Reona Yoshida, Kento Takase, Yutaka Nagasawa

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP) is a spiropyran derivative with a C_2 symmetric molecular structure, and exhibits photochromism in which one of two equivalent C-O spiro bonds is cleaved by UV irradiation. 8mSBP (Fig. 1), which has only one methoxy group at the 8-position, is an asymmetric SBP derivative, and is expected to form a chelate complex with metal ions as depicted in Fig. 1, only when the side with the phenyl group with methoxy group is cleaved. The colored species of SBP has a relatively short lifetime, which is only observable at low temperatures. Since the formation of a chelate complex is expected to inhibit the ring-closing back reaction and extend the lifetime of the colored species, Ni^{2+} or Zn^{2+} ions were added to the solution prior to the UV irradiation. As the result of the photo-cleavage with metal ions, two types of long-lived colored species were observed, presumably, one of which is a chelate complex, and the other is a colored species coordinated only by the O⁻ group.

Keywords : spiropyran derivative; SBP derivatives; photoisomerization; chelate complex

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP)は、 C_2 対称な分子構造をしたスピロピラン誘導体であり、2つの等価な C-O スピロ結合のうちどちらかが紫外光照射によって開裂して着色するフォトクロミズムを示す[1]。8位にメトキシ基を1つだけ付加した 8mSBP (Fig. 1) は、非対称な SBP 誘導体であり、メトキシ基が付加したフェニル基側が開裂したときのみ Fig. 1 のように金属イオンとキレート錯体を形成すると予想される。SBP 類は着色種の寿命が短く、低温下でのみ着色が目視できる。キレート錯体錯体形成は閉環反応を阻害し、着色種を長寿命化することが期待できるので、 Ni^{2+} や Zn^{2+} イオンを溶液に加え、キレート錯体形成による着色種の吸収スペクトルと寿命の変化を測定した。その結果、長寿命の着色種が2種類観測され、1つはキレート錯体、もう1つは O⁻基のみで配位結合している着色種の可能性が示唆された。

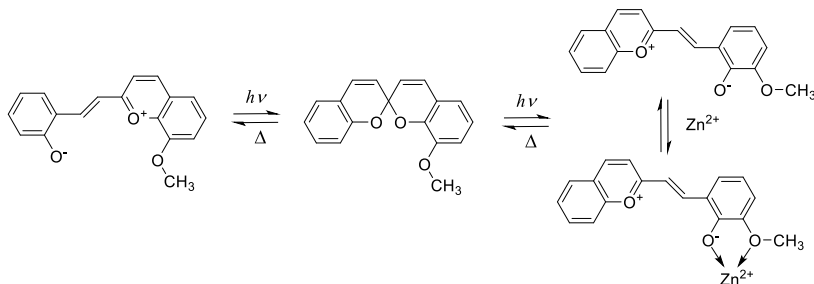


Fig. 1. Photochromism of 8mSBP

[1] Photochromism, G. H. Brown Edt. *Tech. Chem.*, Vol. III, Wiley-Interscience, 1971.