

9411 イオン捕捉能を有する光応答分子によるリチウムイオンの輸送光制御およびセンシング

助成研究者：木村 恵一 (大阪大学 工学部)

共同研究者：横山 正明 (大阪大学 工学部)

要旨： 本研究では、イオン錯形成能を有する光応答分子であるフォトクロミッククラウン化合物として、クラウン化スピロベンゾピランおよびクラウン化マラカイトグリーン<sup>®</sup>の設計・合成を行い、リチウムイオンなどの金属イオンの錯形成の光制御、イオン伝導(輸送)光制御、膜電位光制御ならびに光度定量分析への応用について検討した。研究発表会では、クラウン化スピロベンゾピランのリチウムイオンの抽出-光度定量分析および膜電位光制御への応用について報告する。



## 9411 イオン捕捉能を有する光応答分子によるリチウムイオンの輸送光制御およびセンシング

助成研究者：木村 恵一 (大阪大学 工学部)

共同研究者：横山 正明 (大阪大学 工学部)

## 1. 研究目的

クラウンエーテルに代表されるクラウン化合物はアルカリ金属イオンをはじめとするカチオンと選択的に錯形成することが知られており、多方面における利用が検討されている。我々も、これまでに優れたイオン選択性を有するクラウン化合物を設計し、イオンセンサー、イオンクロマトグラフィー、光度定量、溶媒抽出、膜輸送などの分離・分析化学への応用を検討してきた。その中で、プロトン解離性発色団を有するクラウン化合物では、pH条件によって金属イオン錯形成能を制御することが可能であり、アルカリ金属イオンの抽出-光度定量や膜輸送分離に有用であることをすでに見い出している<sup>1,2)</sup>。

我々は、分離・分析化学のみならず材料化学への応用が可能であり、且つ、光や熱などの外部刺激によって金属イオン錯形成能を制御しうるクラウン化合物に注目した。光応答部位としてフォトクロミック化合物(光によって可逆的に異性化し、電子スペクトルなどの諸物性が変化する化合物)<sup>3)</sup>に着目し、フォトクロミック置換基を有するクラウン化合物の設計を試みた。本研究は、種々の光応答性クラウン化合物の設計、アルカリ金属イオン錯形成能およびその光応答性などの基礎物性、イオン伝導や分離の光制御などへの応用に関するものであるが、特に、フォトクロミッククラウン化合物としてクラウン化スピロベンゾピラン**1**、**2**、およびクラウン化マラカイトグリーン**4**の設計・合成を行い、リチウムイオンなどの金属イオンの錯形成の光制御、イオン伝導(輸送)光制御、膜電位光制御ならびに光度定量分析への応用について検討した。

## 2. 研究方法

## 2.1. フォトクロミッククラウン化合物の合成

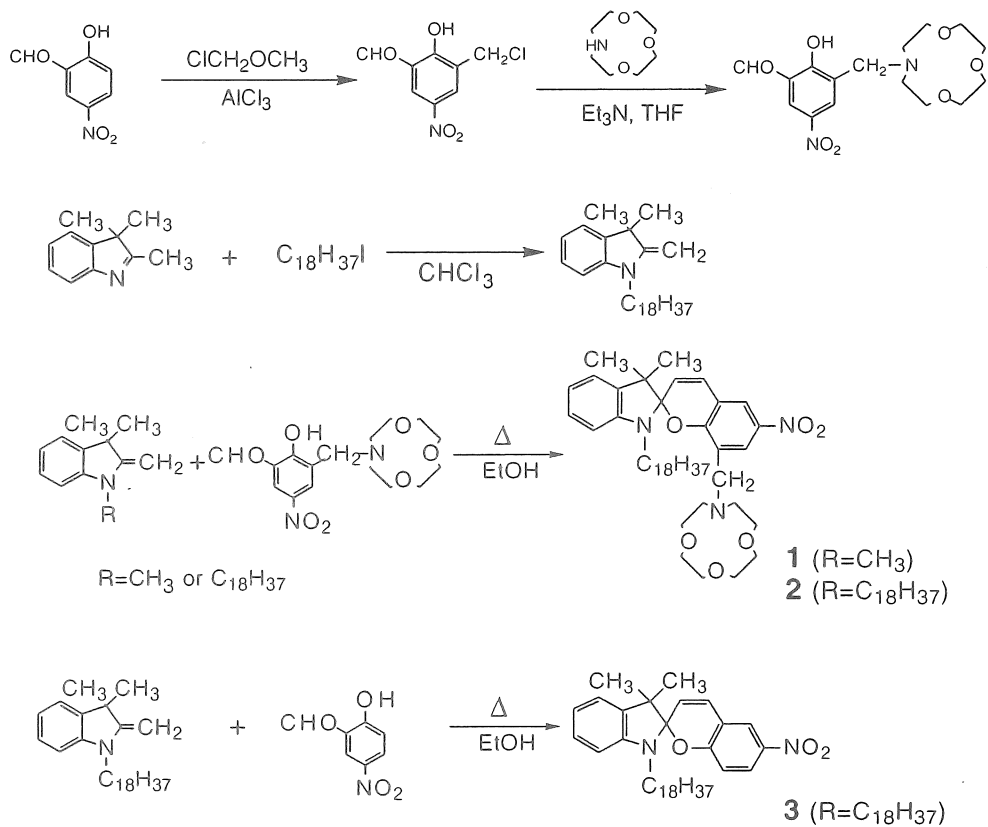
## 2.1.1. クラウン化スピロベンゾピラン

クラウン化スピロベンゾピラン**1**および**2**は、Scheme 1に示すように、対応するインドレニン誘導体とモノアザ-12-クラウン-4環を有するニトロサリチルアルデヒド誘導体との還流エタノール中での縮合反応によって合成した。また、クラウンエーテル環を持たない対応するスピロベンゾピラン誘導体**3**も、同様な方法で合成した。

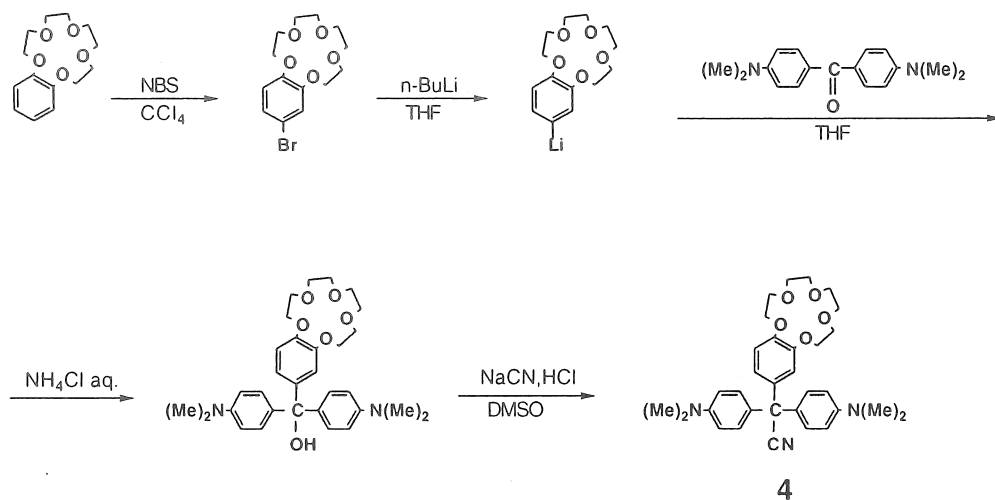
## 2.1.2. クラウン化マラカイトグリーン

Scheme 2のように、4'-プロモベンゾ-15-クラウン-5を*n*-ブチルリチウムによりリチウム化し、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとの反応により、クラウン化マラカイトグリーンロイコヒドロキシドを得た。さらに、シアン化ナトリウムとの置換反応により、クラウン化マラカイトグリーンロイコニトリル**4**を合成した。

### Scheme 1



### Scheme 2



## 2.1. 抽出—光度定量分析

アルカリ金属イオン(リチウム、ナトリウム、カリウム)塩化物とピクリン酸を含む水溶液とクラウン化スピロベンゾピラン**1**( $2 \times 10^{-3}$  M)の1,2-ジクロルメタン溶液を同量(3 ml)、茶褐色の栓付き試験管に入れ、20分間激しく振盪し、1分間静置後、分相し、有機相の吸収スペクトルを測定した。光照射時の実験では、抽出用の試験管の代わりに栓付き石英セルを用いて、紫外光(300-400nm)を照射しながら、振盪、静置および分相を行った。

## 2.2. 膜電位測定

ポリ(塩化ビニル)(31%)、可塑剤(63%)、クラウン化スピロベンゾピラン**2**(6%)から成るイオン感応膜を調製し、光照射用の石英ガラス窓を備えたU字型の測定セルに取り付けた。膜電位はAg-AgCl /  $1 \times 10^{-3}$  M LiCl / イオン感応膜 / 測定溶液 / 0.1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  / 3 MKCl / AgCl-Agの電極系で測定した。また、光照射は測定溶液側から行った。

## 2.3. イオン伝導度測定

イオン伝導度測定用の膜は、ポリ(パーフルオロスルホン酸ナトリウム)(43.1%)、可塑剤(17.2%)およびクラウン化マラカイトグリーン(39.7%)を含む。アルゴン気流下で、膜の交流インピーダンスを測定し、コール-コールプロット法によりイオン伝導度を算出した。

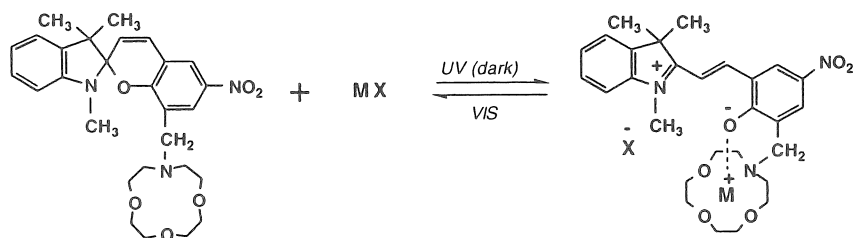
## 3. 研究結果と考察

### 3.1. クラウン化スピロベンゾピランのリチウムイオン抽出—光度定量への応用

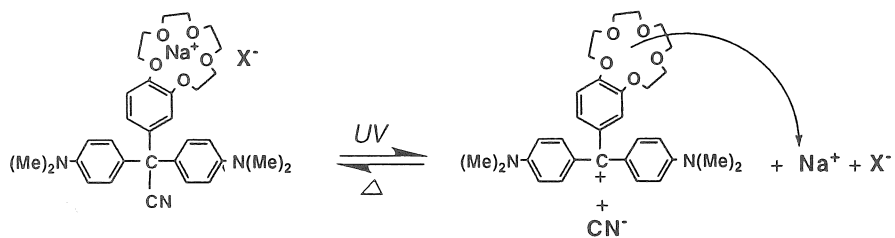
我々は、クラウン化スピロベンゾピラン**1**が、金属イオン存在下においても、光照射・加熱により、電気的に中性なスピロピラン体と双性イオンであるメロシアニン体との間で異性化することをすでに見出している<sup>4)</sup>。また、Scheme 3に模式的に示すような、**1**の金属イオンの錯形成能が光異性化によって変化するという興味ある現象が認められた。このクラウン化スピロベンゾピランの性質を利用して、イオン伝導の光制御が実現できた<sup>9)</sup>。この研究の過程において、クラウン化スピロベンゾピラン**1**が暗時(光未照射時)においてもリチウムイオンなどのアルカリ金属イオンとの錯形成によってメロシアニン体へ異性化することが判明した。この金属イオン錯形成に伴うクラウン化スピロベンゾピラン**1**の異性化反応に着目すると、**1**を金属イオン、特に、リチウムイオンの抽出—光度定量試薬として利用することが可能であると考えられる。

各種のアルカリ金属イオンを含む水溶液から、**1**を含むジクロルメタン溶液による抽出を行った後、有機相の吸収スペクトルを測定した。Figure 1に示すように、500~600nmに吸収が認められ、有機相のクラウン化スピロベンゾピラン**1**による水相の金属イオンの錯形成、抽出に伴って、メロシアニン体へ異性化することがわかる。また、注目すべきは、他のアルカリ金属イオン系に比べてリチウムイオン系が大きな吸光度を与えることである。これは、**1**がアルカリ金属イオンの中でも、リ

### Scheme 3



### Scheme 4



チウムイオンを選択的に錯形成、抽出していることを物語っている。種々の濃度のリチウムイオン水溶液について、同様な抽出実験を行った結果、有機相のメロシアンニン体に基づく吸光度が $1 \times 10^{-4}$  M以上の濃度においてリチウムイオン濃度に依存することが判明した。以上の結果は、クラウン化スピロベンゾピラン**1**を用いる抽出—光度定量分析によって、リチウムイオンを選択的に定量可能であることを示している。また、紫外光照射下で抽出実験を行った結果、抽出速度や定量感度が向上した。これは、光照射により生成した**1**のメロシアンニン体が、効率良くリチウムイオンを錯形成、抽出したものと考えられる。

以上の結果より、クラウン化スピロベンゾピラン**1**はリチウムイオンの抽出—光度定量試薬として、極めて有望である。また、フォトクロミック化合物を使用する本系は、新しい概念の抽出—光度定量分析の研究の端緒となるものと思われる。

### 3.2. クラウン化スピロベンゾピランの膜電位応答

スピロベンゾピラン誘導体は、電気的に中性なスピロピラン体と双性イオンであるメロシアンニン体との間で異性化するため、膜電位の光制御材料として、これまで注目されてきた。一般に、紫外光照射により生成したメロシアンニン体は直ぐさまプロトン付加を受けるために、光による大きな膜電位変化が認められる。

我々は、金属イオンと錯形成することのできるクラウンエーテル環を持つスピロベンゾピラン誘導体が、如何なる膜電位光応答を示すかということに興味を持った。膜電位測定上、膜内のクラウン化スピロベンゾピランの水溶液中への溶出を防ぎ、安定な電位観測するために、長鎖のアルキル基を有するクラウン化スピロベンゾピラン**2**を合成し、その膜電位光応答について検討した。また、比較のために、クラウンエーテル環を持たないスピロベンゾピラン誘導体**3**についても、同様な実験を行った。

スピロベンゾピラン誘導体**2**および**3**を含む膜の、中性水溶液条件における典型的な膜電位光応答をFigure 2に示す。スピロベンゾピラン**3**の系では、従来より報告されているように、紫外光照射によって、メロシアンニン体のプロトン応答に基づく電位上昇が観測された。スピロベンゾピラン**3**の系では、電位上昇後、電位が安定したのに対して、クラウン化スピロベンゾピラン**2**の系では、紫外光照射によって、興味ある電位応答の経時変化が認められた。すなわち、光照射直後、急激に電位が上昇した後、電位が再び降下した。また、クラウン化スピロベンゾピラン系における、電位降下の度合は水溶液中の金属イオンの種類に大きく依存し、**2**が高い選択性を示すリチウムイオンの場合その電位変化は顕著であった。一方、クラウンエーテル環を持たないスピロベンゾピラン**3**の系では、その膜電位光応答においてなら金属イオン依存性を示さなかった。以上の結果から、クラウン化スピロベンゾピラン**2**を含む系の膜電位光応答の機構として、次のように考えられる。すなわち、紫外光照射により、膜界面の**2**はメロシアンニン体へ異性化し、水溶液中のプロトンに反応し電位が上昇する。その後、そのクラウンエーテル環のリチウムイオンの取り込みによって、メロシアンニン体の親水性が大きくなり、水溶液中に突出する。そ

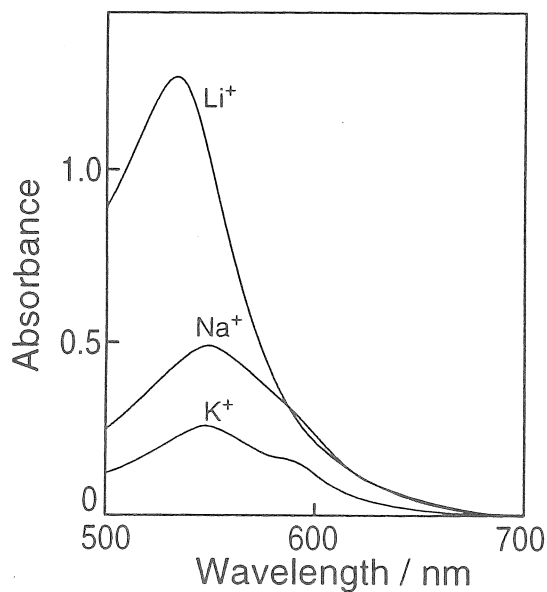


Figure 1. Absorption spectra for organic phase after extraction of alkali metal picrates. Organic phase:  $2 \times 10^{-3}$  M in 1,2-dichloromethane. Aqueous phase:  $1 \times 10^{-1}$  M alkali metal hydroxide and  $1 \times 10^{-4}$  M picric acid. Extracted for 20 min under dark conditions.

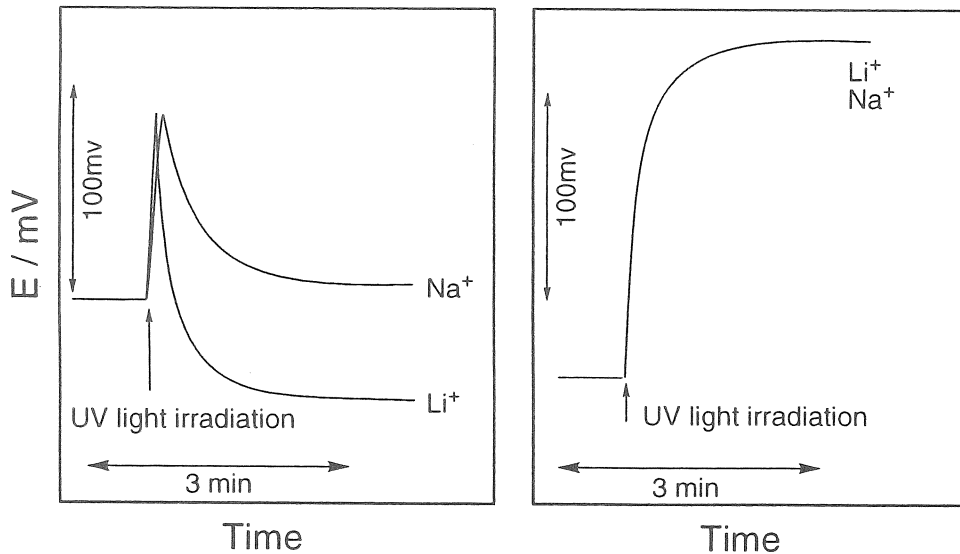


Figure 2. Photoresponse of membrane potential for crowned spirobenzopyran 2 (left) and uncrowned derivative 3 (right)



の結果、界面での電荷分離が部分的に解消され、電位が降下する。

このクラウン化スピロベンゾピラン $2$ を含む膜の、プロトン応答に続くリチウムイオン応答に伴う電位変化は、生体膜系で見られる、ナトリウムイオン応答に続くカリウムイオン応答である活動電位に酷似しており、活動電位の研究のモデルとして極めて興味を持たれる。

### 3.3. クラウン化マラカイトグリーンによるアルカリ金属イオン錯形成ならびにイオン伝導の光制御

マラカイトグリーン誘導体は、紫外光照射によりトリフェニルメチル(またはキノイド)カチオンとシアンイオンに解離することが知られている。このフォトクロミック化合物は光によって分子間イオン解離するが、先に述べたスピロベンゾピラン誘導体が分子内イオン解離するのとは対照的である。

マラカイトグリーンにクラウンエーテル環を導入した化合物、クラウン化マラカイトグリーンは、クラウン化スピロベンゾピランとは異なる機構での金属イオン錯形成能光制御が期待できる(Scheme 4)。クラウン化マラカイトグリーンロイコニトリル $4$ は、暗時では、電気的に中性の分子であるために、クラウンエーテル環がナトリウムイオンなどの金属イオンと容易に錯体を形成する。このクラウン化マラカイトグリーンも紫外光照射によりイオン解離し、クラウンエーテル環を含むトリフェニルメチル(またはキノイド)カチオンを生成するため、クラウンエーテル環に取り込まれていた金属イオンはトリフェニルメチルカチオンとの静電的な反発により放出される。加熱により、そのトリフェニルメチルカチオンとシアンイオンは再結合しマラカイトグリーンロイコニトリルに戻るため、そのクラウンエーテル環の金属イオン錯形成能は回復する。すなわち、クラウン化マラカイトグリーンロイコニトリル $4$ は、光イオン解離に伴う分子内静電反発に基づく金属イオン錯形成能光制御が可能である。暗時および紫外光照射下の電位差測定により、メタノール(メタノール/水=95/5)中でのクラウン化マラカイトグリーン $4$ と過塩素酸ナトリウムとの錯形成反応を追跡した(Figure 3)。紫外光照射時、電位が上昇しフリーなナトリウムイオンの濃度が増大していることを示しており、この結果は、トリフェニルメチルカチオン生成に伴う分子内静電反発によりクラウンエーテル環からナトリウムイオンが放出されることを強く支持している。その後、光遮断・加熱により、電位は再び低下し、マラカイトグリーンロイコニトリルへの逆異性化によりクラウンエーテル環が再びナトリウムイオンを取り込むことを物語っている。また、クラウン化マラカイトグリーンの光異性化に伴うクラウンエーテル酸素原子の点電荷の変化を半経験的分子軌道計算によって検討したところ、計算結果は、Scheme 4の金属イオン錯形成能変化を支持した。

クラウン化マラカイトグリーンのScheme 4の機構に基づく金属イオン錯形成能光制御機能を利用して、光応答性イオン伝導材料への応用を検討した。イオン伝導性の基本材料としてポリ(パーフルオロスルホン酸ナトリウム)として選んだが、このイオン伝導系では、アニオンが高分子イオンであるため移動度は極めて低く、ナ

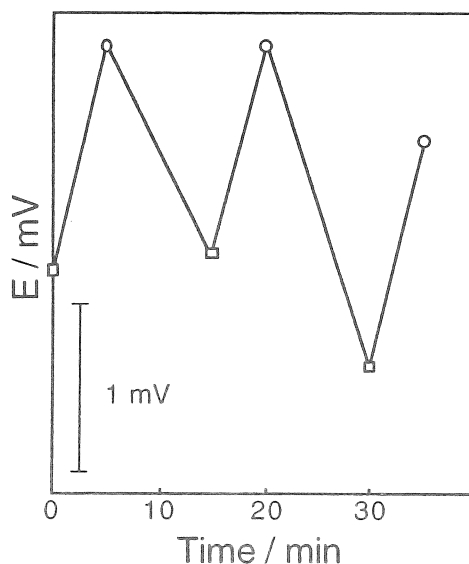


Figure 2. Cation-binding switching of crowned Malachite Green leuconitrile 4 by alternating UV-light irradiation and heating.

Photoirradiation started at each point of  $\square$  and then finished at the point of  $\circ$ , and vice versa for heating in the dark. A MeOH/H<sub>2</sub>O(95/5) solution (20 ml) containing equimolar 4 and NaClO<sub>4</sub> ( $1 \times 10^{-4}$  M) was placed in a measurement cell equipped with a quartz window for UV-light irradiation. E.m.f. measurements were made at 23 °C, using a Na<sup>+</sup> electrode.

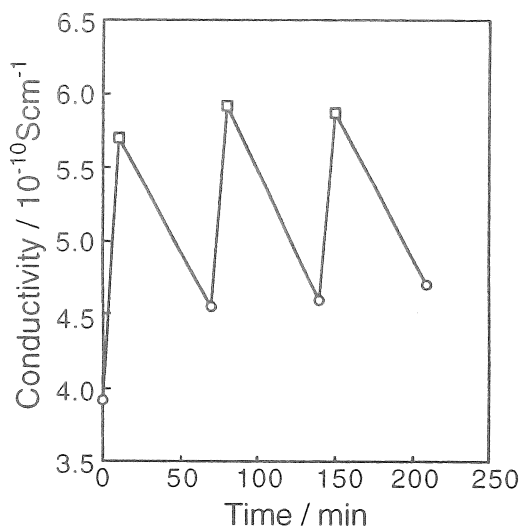


Figure 6. Photoinduced ionic-conductivity changes for composite films containing crowned Malachite Green Leuconitrile 4.

UV-light irradiation started at each point of  $\circ$  and then finished at the point of  $\square$ , and vice versa for heating at 50°C.

トリウムイオンのみがイオン伝導に関わる。その結果、クラウン化マラカイトグリーン<sup>1</sup>の金属イオン錯形成光制御能をイオン伝導変化に大きく反映させることができる。紫外光照射-光遮断・加熱の繰り返しによる、典型的なイオン伝導度の光応答挙動をFigure 4に示す。光照射時、クラウン化マラカイトグリーン<sup>1</sup>の光イオン化に伴うフリーなナトリウムイオン、つまり、イオン伝導キャリアの濃度が大きくなり、イオン伝導度が上昇した。光遮断・加熱時、マラカイトグリーン<sup>1</sup>ロイコニトリル体への逆異性化に伴い、イオン伝導キャリアの濃度が再び小さくなりイオン伝導度が低下した。

以上の結果より、クラウン化マラカイトグリーン<sup>1</sup>ロイコニトリル<sup>4</sup>は優れた金属イオン錯形成光制御機能を有し、イオン伝導光制御材料として応用可能であることが判明した。

#### 4. 今後の課題

本研究を総括し今後の課題を整理すると以下ようになる。まず、クラウン化スピロベンゾピラン<sup>1</sup>のリチウムイオン抽出-光度定量試薬としての検討では、<sup>1</sup>が優れたリチウムイオン選択性を有する試薬であり、光異性化による定量感度の向上が図れることが判明した。しかし、本研究では抽出-光度定量操作をバッチ法によって行っているために、分析効率や再現性の点で問題が残る。これは、今後、流れ分析への適用などによって解決される可能性がある。

クラウン化スピロベンゾピラン<sup>2</sup>の膜電位光応答への応用では、生体膜系の活動電位に類似した電位応答が認められた。今後、この膜電位光応答系を生体系の膜電位応答の研究に如何に応用できるかを検討する必要がある。

クラウン化マラカイトグリーン<sup>4</sup>の設計ならびに応用に関する研究では、<sup>4</sup>の光異性化に伴う分子内静電反発に基づく金属イオン錯形成光制御が可能であること、また、イオン伝導光制御材料として有効であることがわかった。しかし、<sup>4</sup>の応用に際して、この化合物の光劣化が問題となり、その光安定性の向上が今後の課題として残る。

#### 5. 参考文献

- 1) K. Kimura, M. Tanaka, S. Iketani, T. Shono, *J. Org. Chem.*, **52**, 836-844 (1987).
- 2) K. Kimura, S. Iketani, H. Sakamoto, T. Shono, *Anal. Sci.*, **4**, 221-222 (1988).
- 3) R. C. Bertelson, in 'Photochromism', ed. G. H. Brown, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 45.
- 4) K. Kimura, T. Yamashita, and M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 613 (1992).
- 5) K. Kimura, T. Yamashita, and M. Yokoyama, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5614 (1992).

6. 本研究に関する研究報告

口頭発表

- 1) クラウン化(スピロベンゾピラン)のフォトクロミズム増幅型リチウムイオン抽出—光度定量への応用  
鹿子木さえ子、木村恵一、横山正明  
日本化学会第68秋季年会(1D507)、1994年10月、名古屋市
- 2) クラウン化(スピロベンゾピラン)を含むPVCイオン感応膜の電位発生とその光応答  
木村恵一、酒井昭雄、横山正明  
日本分析化学会第43年会(2L08)、1994年10月、福岡市
- 3) Photocontrol of Cation Complexation by Crowned Malachite Green Dye  
Keiichi Kimura, Masayuki Kaneshige, Masaaki Yokoyama  
The Third International Symposium on Functional Dyes, July 1995, Santa Cruz (U.S.A.)

研究論文

- 1) Anomalous Photochromism and Photochemical Cation-binding Control of Crowned Malachite Green Leuconitrile Based on Intramolecular Electrostatic Repulsion.  
K. Kimura, M. Kaneshige, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1103-1104.
- 2) Cation Complexation, Photochromism, and Photoresponsive Ion-conducting Behavior of Crowned Malachite Green Leuconitrile.  
Keiichi Kimura, Masayuki Kaneshige, Masaaki Yokoyama, *Chem. Mater.*, **7**, 945-950 (1995).

謝辞：本研究に関して、ソルトサイエンス研究財団からの研究助成に深く感謝する。

## Photochemical Control of Ionic Conduction and Sensing for Lithium Ion by Cation-Complexing Photochromic Compounds

Keiichi Kimura

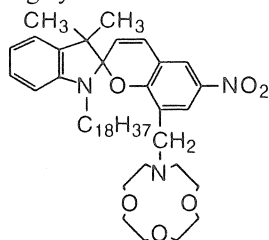
Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University

Photochromic compounds are useful tools for photochemical control of physical properties. We have incorporated crown ether moieties to photochromic compounds, aiming at photochemical control of cation-complexing ability of the crown ether moiety. Photochromic crown ethers we designed, such as crowned spirobenzopyrans **1** and crowned Malachite Green **2**, were found to modify their cation-complexing efficiently by their photoisomerization on the basis of the molecular control. The photochromic crown ethers were successfully applied to lithium-ion extraction spectrophotometry, a photoresponsive membrane potential system, and a photoresponsive ion-conducting system.

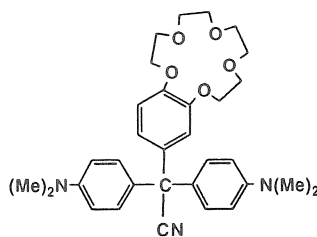
1) Crowned spirobenzopyran **1** (R=CH<sub>3</sub>) are a promising reagent for lithium ion extraction spectrophotometry. The photochromic crown ether can undergo isomerization to its merocyanine form by the cation complexation of its crown ether moiety even under dark condition. Extraction of lithium ion from an aqueous solution with a dichloromethane solution of **1** (R=CH<sub>3</sub>) caused remarkable absorption-spectral changes based on the cation-complexation-induced isomerization to its merocyanine form. The absorbance for the merocyanine isomer depended considerably on the lithium ion concentration of the aqueous phase. Photoisomerization of **1** (R=CH<sub>3</sub>) enhanced the sensitivity for the extraction spectrophotometry.

2) Membranes containing lipophilic crowned spirobenzopyran **1** (R=C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) exhibited an intriguing potential photoresponse which resembles the active potentials in biological cell membranes. The phenomenon was explained by the fast proton response and subsequent cation response.

3) Crowned Malachite Green Leuconitrile **2** can undergo photochemical control of cation-complexing ability, based on intramolecular electrostatic repulsion between a metal cation complexed by its crown ether moiety and a triphenylmethyl(or quinoid) cation formed by its photoionization. The mechanism was verified by potentiometry under dark and photoirradiated conditions. The phenomenon was applied successfully to photoresponsive ion-conducting systems.



**1** (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)



**2**