

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：32601

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26107010

研究課題名(和文)高速フォトクロミズムを基盤とする実働分子マシン開発

研究課題名(英文)Development of Photoresponsive Molecular Assemblies

研究代表者

阿部 二郎(Abe, Jiro)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：70211703

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 82,400,000円

研究成果の概要(和文):本研究の目的は、光強度に閾値を持つ光応答系の構築、分子集団の協同的光応答の動的制御、およびこれらの分子集合体に構築に必要な新規分子材料系の開発や光応答の機構解明を推し進めることで、従来型の一光子-分子光反応では実現できない高度な複合光応答分子システムを創出することである。主な研究実績としては、新規高速フォトクロミック分子としてフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体(PIC)を創出したこと、および、入力光強度に閾値を有する二光子フォトクロミック反応系の開発に成功したことである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準安定状態を含む複数の状態間を光照射により可逆的に変換できるフォトクロミック分子は、材料科学や生命科学分野における光応答システムを構築するための重要な要素技術である。従来のフォトクロミック分子では、微弱光でも光反応が進行してしまうため、ノイズとして作用する背景光の影響を避けることが難しかった。本研究で開発した入力光強度に閾値を有する非線形光応答系や、照射光強度に応じて着色状態の色調が変化する複合光応答系の実現は、光強度に依存する光応答系分子の新規設計指針を与えるものであり、従来の「一光子吸収と一分子応答」を超える光応答システムの学術基盤として重要である。

研究成果の概要(英文):The stepwise two-photon induced photochromism, which involves a short-lived transient species as an intermediate state, is one of the advanced photo-responsive compounds. The key feature of the stepwise two-photon induced photochromism is an effective electronic interaction between the photogenerated transient chromophores. In this project, we have developed the fast T-type biphotochromic molecules showing the stepwise two-photon absorption processes. While high power pulse lasers were necessary to induce conventional simultaneous and stepwise two-photon absorption processes, the stepwise two-photon absorption process with the fast-photochromic compound can be initiated by extremely weak continuous wave light. The following are our outstanding research results.

研究分野：化学

キーワード：フォトクロミズム 非線形光応答 ラジカル 結合解離 光異性化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチャード・ファインマンが半世紀ほど前に提唱した原子・分子レベルで機械を組み立てる「分子マシン」の実現は、21世紀の最もチャレンジングな研究テーマの一つであり、科学者の大きな夢である。双安定性を示す一分子の可逆構造変化ではなく、分子集合体がリアルワールドで協調性のある動的性質を示す分子マシンの実現は、分子ナノテクノロジーに大きな革命をもたらすことが期待される。分子マシンの実現には多数励起分子の協同的光応答の動的制御が不可欠であり、まさに高度な複合光励起応答系の構築が基盤となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、光強度に閾値を持つ光応答系の構築、分子集団の協同的光応答の動的制御、およびこれらの分子集合体に構築に必要な新規分子材料系の開発や光応答の機構解明を推し進めることで、従来型の一光子一分子光反応では実現できない高度な複合光応答分子システムを創出することである。

3. 研究の方法

研究代表者らは、ヘキサアリアルピイミダゾール (HABI) から照射により生成するイミダゾリルラジカルの媒体中での散逸を抑制することで、室温で速やかに消色する高速発消色フォトクロミック分子を開発してきた。高速発消色フォトクロミック分子では、従来のフォトクロミック分子では実現することが困難であったマイクロ秒から秒スケールに渡る消色速度の調節が可能となり、調光レンズやホログラフィー、高速蛍光スイッチング、構造変化・キラリティ変化を利用したマクロ構造や触媒活性制御など多方面に展開可能な実時間光トリガーとしての応用が期待されている。

これまでに、イミダゾリルラジカルの散逸を抑制する方法論として、ナフチル基の1位と8位や、[2.2]パラシクロファン骨格のジェミナル位にイミダゾリルラジカルを導入したナフタレン架橋型イミダゾール二量体 (NP-ImD) や、[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体 ([2.2]PC-ImD) を開発してきた。さらに、ビナフチル基の1位と1'位にイミダゾリルラジカルを導入した1,1'-ビナフチル架橋型イミダゾール二量体 (BN-ImD) では、従来の HABI 誘導体とは異なり、着色体に紫外光または可視光を照射すると溶液の色は赤オレンジ色から無色へと徐々に消色する逆フォトクロミズムを示すことを見いだしてきた。このように、架橋型イミダゾール二量体のフォトクロミック特性は、架橋基の構造に大きく影響されることがわかっている。そこで本研究では、新たなラジカルや架橋基の構造を検討すること、および分子内に複数のラジカルを配置することで、高度な複合光応答分子システムの構築を目指した。

4. 研究成果

フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体の創製:

アリアル基のオルト位にフェノキシラジカルとイミダゾリルラジカルを導入したビラジカルが、分子内ラジカル結合により高速フォトクロミズムを示すフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (PIC) を生成することを見いだした。異なる種類のラジカル同士で分子内結合したラジカル複合体の例もほとんど報告例がないが、このようなラジカル複合体がラジカル解離型フォトクロミズムを示す初めての例である。PIC は合成が簡便な上、置換基導入による分子修飾が容易であり、熱消色反応速度を自在に制御できること、および優れた繰り返し耐久性を有することから、高性能光スイッチ分子として、調光材料、ディスプレイ材料、セキュリティ材料、分子マシン材料などのさまざまな用途に応じた利用が期待できる。

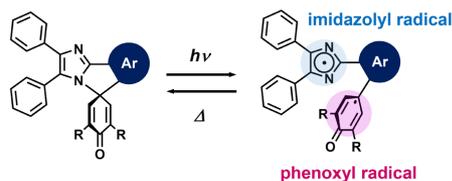


図1. PIC のフォトクロミック反応

段階的二光子誘起フォトクロミック反応系の創製:

[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体 ([2.2]PC-ImD) の高速フォトクロミズムとビラジカル-キノイド互変異性の二つの特性に着目し、効率的に段階的二光子反応が進行する新たな分子系の開発を行った。本研究で開発した化合物は、二つのイミダゾール二量体部位が[2.2]パラシクロファンで架橋された構造をしており、一光子反応により一つの C-N 結合が解離してビラジカルを生じ、ビラジカルがさらに光を吸収するともう一つの C-N 結合が解離してキノイドを生成する。ビラジカルとキノイドは色、熱消色時間などの物性が全く異なり、この二光子過程は LED などのインコヒーレント連続光によっても誘起できるほど高効率である。フォトクロミック反応により繰り返し生成する過渡種を長寿命の励起状態と同等として捉え、多光子過程へと応用した本研究の発想の転換は、これまで別々に発展してきた非線形光学過程と有機反応過程とを結び付ける可能性を持っており、今後フォトクロミズムを活用した新しい高効率多光子反応過程の開発が期待される。

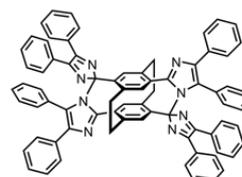


図2. [2.2]PC-ImD

二つのフェノキシラジカルと二つのイミダゾリルラジカルが、それぞれパラ位に結合した bisPIC は、光照射によってテトララジカルを生成するため興味深い光応答挙動を示す。過渡吸収スペクトル測定の結果、励起光強度が弱い時の熱消色過程は一次反応に従うが、励起光強度が強い時は二成分を含んだ熱消色過程を示し、キノイド構造に由来する過渡吸収スペクトルが観測された。また、強度の弱い紫外光を照射し、速い時定数の過渡種が生成している時間内に可視光パルス照射すると、遅い時定数を持つキノイド構造を形成している成分の生成量が増大することが明らかとなった。以上の実験結果から bisPIC のフォトクロミック反応は段階的な光吸収過程を経てキノイド構造を形成することが示された。

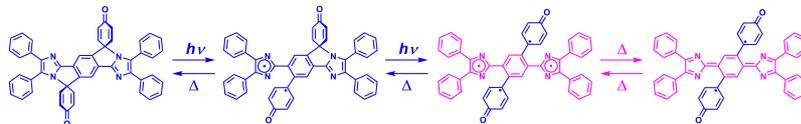


図 3. bisPIC の二光子誘起フォトクロミック反応

一般的に、高励起電子状態は Kasha 則により迅速に無輻射過程により失活して最低励起状態へと緩和するため、高いエネルギーの光を物質が吸収したとしても、そのエネルギーを活用できない。しかし、亜鉛ポリフィリンを導入した架橋型イミダゾール二量体では、ポルフィリン部位の高励起状態からイミダゾール二量体部位へと電子移動が起こり、フォトクロミック反応を誘起することを見いだした。ポルフィリン部位の高励起状態はフォトクロミック反応の感度の低い可視光の段階的二光子吸収過程によって生成できるため、光強度によってフォトクロミック反応を制御できる。複数発色団間の高励起状態での電子移動過程はこれまでに例が非常に少なく、Kasha 則を超えた新しい高次複合光応答を示す例といえる。

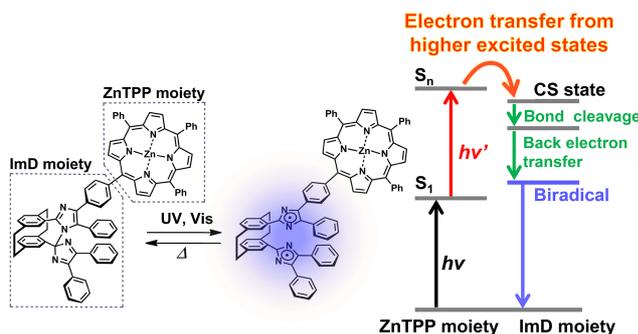


図 4. ポルフィリンを導入した[2.2]PC-ImD の二光子誘起フォトクロミック反応

高速逆フォトクロミック分子の創製：

ビナフチル架橋型フェノキシラジカルイミダゾリルラジカル複合体 (BN-PIC) を開発することで、これまでは困難と考えられてきた高速逆フォトクロミズムの実現に成功した。1, 1'-ビナフチルの 2 位と 2' 位にジフェニルイミダゾリルラジカルとフェノキシラジカルを導入したビナフチル架橋型フェノキシラジカルイミダゾリルラジカル複合体 (BN-PIC) は、前駆体の酸化反応により特異な構造を有する着色体として得られる。着色体の溶液は可視光照射により黄色から無色に変化し、この無色体の構造は単結晶 X 線構造解析によりシクロヘキサジエノン部位の 4 位とイミダゾール環の 2 位が結合した構造異性体であることが明らかになった。この無色体はベンゼン中 40°C で熱的に元の発色体に半減期 10.9 分で戻る。一方、イミダゾリル部位にフェナントレン部位を導入した BN-PIC2 では無色体の半減期が室温で 1.9 秒と大幅な高速化を実現することに成功した。

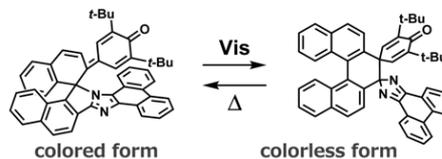


図 5. BN-PIC のフォトクロミック反応

照射光強度に応じて着色状態の色調が変わるフォトクロミック分子：

日常生活に用いられるインコヒーレント連続 (CW) 可視光を用いて、弱光下では応答せず、ある閾値以上の光強度下でのみ応答する可視光非線形応答型フォトクロミック分子の創製は、背景光に影響されない高選択的光スイッチ分子の実現という観点からも重要な課題である。本研究では、一分子内に正フォトクロミズムを示すユニットと逆フォトクロミズムを示すユニットを組み込んだバイフォトクロミック分子を開発し、光強度の異なる可視光を照射することで、着色状態の色調を変えることに成功した。照射光強度が弱い時には逆フォトクロミズムによる消色反応が支配的に起こり、溶液の色調は黄色に変化する。一方で、照射光強度が強い時には逆フォトクロミックユニットの可視光増感効果により正フォトクロミズムの着色反応が支配的に進行し、溶液の色調は深緑色に変化する。このような非線形的な着色現象は、パルス光に限らず CW 光でも誘起することができる。

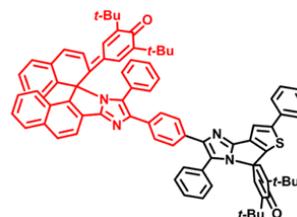


図 6. 可視光非線形応答型フォトクロミック分子

ビラジカル-キノイド原子価光異性化反応の発見：

イミダゾール二量体 (ImD) やフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体 (PIC) のフォトクロミズムでは、光反応初期過程では結合解離により、純粋な一重項ビラジカルが生成するが、時間経過に伴い分子構造が変化し、分子の平面性が増すことでキノイド構造の寄与が混入してくると考えられる。PIC のビラジカル-キノイド原子価異性化は高速に進行するが、フェムト秒パルスを使った超高速分光により、その動的挙動を追跡することができる。一方で、図 7 に示す RPIC は紫外光励起によりビラジカルを生成し、その後、マイクロ秒領域の原子価異性化反応によりビラジカルとキノイドの熱平衡状態に到達する。この熱平衡反応の正反応および逆反応の熱力学パラメータを決定することに初めて成功した。さらに、キノイドの可視光励起によりビラジカルを生成する原子価異性化反応を見いだした。

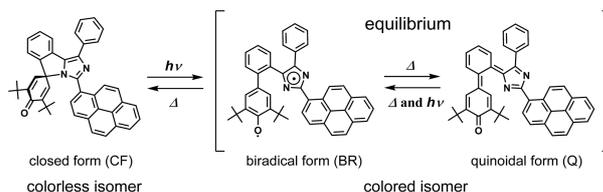


図 7. RPIC のフォトクロミック反応

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 37 件)

- ① Katsuya Mutoh, Nanae Miyashita, Kaho Arai, Jiro Abe, Turn-on mode fluorescence switch by using negative photochromic imidazole dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2019, 141(14), 5650-5654, DOI: 10.1021/jacs.9b01870
- ② Izumi Yonekawa, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Intensity-dependent photoresponse of biphotocromic molecule composed of a negative and a positive photochromic unit, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2018, 140(3), 1091-1097, DOI: 10.1021/jacs.7b11673
- ③ Yuki Inagaki, Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, A simple and versatile strategy for rapid color fading and intense coloration of photochromic naphthopyran families, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2017, 139(38), 13429-13441, DOI: 10.1021/jacs.7b06293
- ④ Yoichi Kobayashi, Hajime Okajima, Hikaru Sotome, Takeshi Yanai, Katsuya Mutoh, Yusuke Yoneda, Yasuteru Shigeta, Akira Sakamoto, Hiroshi Miyasaka, Jiro Abe, Direct observation of the ultrafast evolution of open-shell biradical in photochromic radical dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2017, 139(18), 6382-6389, DOI: 10.1021/jacs.7b01598
- ⑤ Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Takuya Yamane, Takahiro Ikezawa, Jiro Abe, Rate-tunable stepwise two-photon-gated photoresponsive systems employing a synergetic interaction between transient biradical units, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2017, 139(12), 4452-4461, DOI: 10.1021/jacs.6b13322
- ⑥ Yoichi Kobayashi, Tetsuro Katayama, Takuya Yamane, Kenji Setoura, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka, Jiro Abe, Stepwise two-photon induced fast photoswitching via electron transfer in higher excited states of photochromic imidazole dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2016, 138(18), 5930-5938, DOI: 10.1021/jacs.6b01470
- ⑦ Tetsuo Yamaguchi, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Fast negative photochromism of 1,1'-binaphthyl-bridged phenoxyl-imidazolyl radical complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2016, 138(3), 906-913, DOI: 10.1021/jacs.5b10924
- ⑧ Katsuya Mutoh, Yuki Nakagawa, Akira Sakamoto, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Stepwise two-photon-gated photochemical reaction in photochromic [2.2]paracyclophane-bridged bis(imidazole dimer), *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2015, 137(17), 5674-5677, DOI: 10.1021/jacs.5b02862
- ⑨ Hiroaki Yamashita, Takahiro Ikezawa, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Photochromic phenoxyl-imidazolyl radical complexes with decoloration rates from tens of nanoseconds to seconds, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2015, 137(15), 4952-4955, DOI: 10.1021/jacs.5b02353

[学会発表] (計 244 件)

- ① Jiro Abe, Two-photon-gated stepwise photochromic reactions, International Symposium on Advanced Molecular Sciences (ISAMS2018) (基調講演), 2018年10月10日, East China University of Science and Technology, Shanghai (China)
- ② Jiro Abe, Investigations on the stepwise photochromic reactions, 3rd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials (IC3EM 2018) (基調講演), 2018年9月4日, Aldeia Capuchos Golf and Spa, Caparica (Portugal)
- ③ Jiro Abe, Development of two-photon stepwise photochromism, Workshop for Young

Researchers on Photo-active Materials with Cooperative and Synergetic Responses (基調講演), 2018年3月29日, Lille University, Lille (France)

- ④ Jiro Abe, A new aspect of the stepwise two-photon photochromic reactions, The 28th International Conference on Photochemistry (ICP2017) (招待講演), 2017年7月18日, Strasbourg Convention+Exhibition Center, Strasbourg (France)
- ⑤ Jiro Abe, Fast photochromic molecules toward realization of photosynergetic effects, First Workshop on Photo-active Nanomaterials with Cooperative and Synergetic Responses (基調講演), 2017年3月27日, ENS Paris-Saclay, Paris (France)
- ⑥ Jiro Abe, Fast photochromic molecules toward realization of photosynergetic effects, 9th Asian Photochemistry Conference (APC2016) (基調講演), 2016年12月6日, Nanyang Technological University, Singapore (Singapore)
- ⑦ Jiro Abe, Photosynergetics: Stepwise Two-photon photochromic reactions, International Symposium on Photochromism 2016 (ISOP2016) (招待講演), 2016年11月6日, East China University of Science and Technology, Shanghai (China)
- ⑧ Jiro Abe, Yoichi Kobayashi, Real-time dynamic holography of a 3D object with fast photochromic molecules, The 20th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD2016) (招待講演), 2016年10月21日, Shanghai University, Shanghai (China)
- ⑨ Jiro Abe, Recent Development of Rapid Color-Fading Photochromic Molecules, Gordon Research Conference (Artificial Molecular Switches & Motors) (招待講演), 2015年6月7日, Stonehill College, Boston (USA)
- ⑩ Jiro Abe, Fundamentals and applications of fast photochromic materials, XXV IUPAC Symposium on Photochemistry (基調講演), 2014年7月14日, Université Bordeaux, Bordeaux (France)

[図書] (計 4件)

- ① 阿部二郎、武藤克也、小林洋一、共立出版、日本化学会編・化学の要点シリーズ 30巻「フォトクロミズム」、2019年、192ページ
- ② 武藤克也、阿部二郎、シーエムシー出版、「光機能性有機・高分子材料における新たな息吹」、2019年、251-260ページ
- ③ Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Springer, Photon Working Switches; Eds. Yasushi Yokoyama, Keitaro Nakatani, 2017年、153-168ページ
- ④ 小林洋一、阿部二郎、シーエムシー出版、「超分子材料の設計と応用展開」、2014年、219-228ページ

[その他]

ホームページ <http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/phys3/top/abe.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 二郎 (ABE, Jiro)
青山学院大学・理工学部・教授
研究者番号：70211703

(2) 研究分担者

坂本 章 (SAKAMOTO, Akira)
青山学院大学・理工学部・教授
研究者番号：90262146

小林 洋一 (KOBAYASHI, Yoichi) (平成29年度より)
立命館大学・生命科学部・准教授
研究者番号：10722796

(3) 連携研究者

武藤 克也 (MUTOH, Katsuya) (平成29年度より)
青山学院大学・理工学部・助教
研究者番号：10760605

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。