

令和元年5月29日現在

機関番号：32601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14475

研究課題名(和文) 高速逆フォトクロミック分子系の構築と応用展開

研究課題名(英文) Development and Application of fast switchable negative photochromic molecules

研究代表者

武藤 克也 (Mutoh, Katsuya)

青山学院大学・理工学部・助教

研究者番号：10760605

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、通常の正フォトクロミズムとは異なり可視光照射によって色が消える逆フォトクロミズムについて研究を行った。特に、二つの正逆フォトクロミック部位を結合させた分子が、可視光応答性を付与する上で必須な「非線形応答」を示すことが明らかとなり、可視光強度に応じて着色状態が変化する分子を合成した。また、逆フォトクロミック分子を用いて、光で蛍光能を制御できるTurn-ON型蛍光スイッチに成功し、超解像顕微鏡や単分子蛍光追跡用のプローブ分子として、逆フォトクロミック分子が有用であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトクロミック分子は、基礎研究のみならず、光記録材料や調光レンズ、超解像顕微鏡プローブ、生体機能制御などの光応答トリガーとしての応用が期待される。特に生命化学分野や材料科学分野において、非破壊的な可視光に応答する分子の創出が期待されている。本研究で開発した可視光非線形応答逆フォトクロミック分子は、反応する励起光強度に閾値を有し、室内光や背景光に左右されないフォトクロミック分子を開発する上で必要不可欠な特性である。また、光で蛍光能を制御できるTurn-ON型蛍光スイッチは、生命現象を詳細に観察できる超解像顕微鏡において重要であり、逆フォトクロミズムを利用した新しい研究展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Visible light responsive molecules are important for advanced photoswitches of chemical reactions and biological activities. The negative photochromic molecules, which cause a decoloration process upon the light irradiation in contrast to traditional photochromic systems, is one of the appropriate approaches to achieve the visible-light-driven photochromism. In this study, we demonstrated the visible light intensity dependent photochromism by coupling a positive photochromic and a negative photochromic unit or two negative photochromic units. The electronic coupling of the both negative photochromic units enables the stepwise photochromic reaction upon the irradiation with incoherent visible light. In addition, we succeeded to develop the turn-on mode fluorescence switchable molecules by using the negative photochromism of BN-ImD. This result will give an advantage of the thermally reversible photochromic molecule for the application to super-resolution fluorescence imaging.

研究分野：機能物性化学、光化学、有機化学

キーワード：フォトクロミズム 可視光応答 非線形光応答 段階的二光子吸収 蛍光スイッチング 超解像顕微鏡

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック分子は光照射によって色が変わり、光または熱によって元の状態へと戻る。フォトクロミック分子は、分子レベルにおける電子状態変化や異性化に伴う構造変化を利用することで、基礎研究のみならず、光記録材料や超解像顕微鏡プローブ・光応答トリガーとしての共同的ネットワーク制御といった幅広い応用展開が期待される。近年、我々が開発した高速フォトクロミック分子は、従来のフォトクロミック分子では不可能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できることから、色変化や屈折率変化を利用した調光レンズやホログラフィー、超解像顕微鏡への応用が可能な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利用が期待される。しかし、光照射により発色する従来のフォトクロミズムでは、生成した着色体が物質表面で励起光を吸収するため物体内部まで励起光が届かず、マクロな系へ応用した際に系内部における変換率が低いという問題がある。この問題を解決する有用な方法の一つとして、光照射により色が消失する逆フォトクロミック分子の開発が挙げられる。逆フォトクロミズムでは、始状態が着色状態であり光照射により無色へ変化するため、物体の内部に存在している分子まで光が届き反応が進行するという特徴を有する。さらに、光照射により可視光領域に吸収帯を持たない過渡種が生成するため、従来型の高速フォトクロミック分子では達成が困難であった、超解像顕微鏡への応用が容易な OFF-ON 型蛍光スイッチが期待できる。

近年、申請者は光照射によって異性化することで吸収帯が短波長シフトし、室温において数百ミリ秒で元の状態へと戻る高速逆フォトクロミック分子「ナフタレン架橋型フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体 (Np-PIC)」の開発に成功した (*Chem. Commun.*, 2016, 52(41), 6797-6800)。この分子は、安定種である発色体への光照射により極短寿命 (ピコ秒) なピラジカルを経由し、消色体を生成する逆フォトクロミック反応を示す。この反応過程は従来知られている 2 準位系の逆フォトクロミック分子と異なり、3 準位を経由する特徴を有する。また、光照射による構造変化に伴い円二色性スペクトルも大きく変化するため、キロプティカル特性の光スイッチも期待された。このような逆フォトクロミズムによる高速光スイッチングは、マクロ構造体の内部にまで励起光を透過させることが可能であり、通常フォトクロミック分子では不可能であった高効率なスイッチングが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、新奇逆フォトクロミック分子の開発とフォトクロミック特性についての研究を推進し、基礎的学理を探索するとともに、応用展開として、ホログラム画像の実時間光制御やキラルネマチック液晶相転移、蛍光スイッチングなどを行い、高速逆フォトクロミズムの有用性を示すことを目的とする。

### 3. 研究の方法

量子化学計算をもとに、電子状態やフォトクロミック反応の遷移状態に関する知見を得ることで新奇分子を設計し、置換基や架橋基の異なる種々の逆フォトクロミック分子を合成する。合成した分子について、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、レーザーフラッシュフォトリス測定や時間分解赤外吸収スペクトル測定を行い、フォトクロミック特性の検討を行う。実測のフォトクロミック特性と量子化学計算による理論的な考察をもとに分子設計にフィードバックを行い、発色体色調や熱戻り反応速度、反応効率を制御するための合理的分子設計指針を得る。

また、始状態である着色体と過渡種の間での電子状態変化や構造変化に合わせて適切な置換基や蛍光色素を導入することで、過渡種でのみ発光する Turn-ON 型蛍光スイッチ分子を合成し、蛍光スペクトル測定、蛍光寿命測定からエネルギー移動効率や消光率を算出する。

### 4. 研究成果

本研究では、当初目的に沿って逆フォトクロミック分子の研究を推進中に、二つのフォトクロミック部位を結合させた分子が、可視光応答性を付与する上で必須な「非線形応答」を示すことが明らかとなった。そのため、当初目的とは異なるが、非線形可視光応答逆フォトクロミック分子について研究を行った。また、逆フォトクロミック分子を用いて世界で初めて Turn-ON 型蛍光スイッチに成功し、超解像顕微鏡や単分子蛍光追跡用のプローブ分子として、逆フォトクロミック分子が有用であることを示した。これらの研究成果は世界的権威のあるアメリカ化学会誌 (*J. Am. Chem. Soc.*)、英国王立化学会誌 (*Chem. Commun.*) に投稿し、受理された。以下にそれぞれの研究成果について詳細を示す。

#### (1) 可視光非線形応答を示すバイフォトクロミック分子系の創生

近年では、生体に優しく、生体組織透過性の高い赤色光や近赤外光に応答するフォトクロミック分子が注目されている。また、光触媒や人工光合成、太陽電池等の研究分野においても、紫外光ではなく、可視光や近赤外光に応答する材料に関する研究が注目されており、可視光応答材料の需要は非常に高まっている。しかし、従来の光化学反応は線形過程であるため、微弱な背景光によっても反応し、意図しない反応を防ぐことが困難である。また、励起状態でのエ

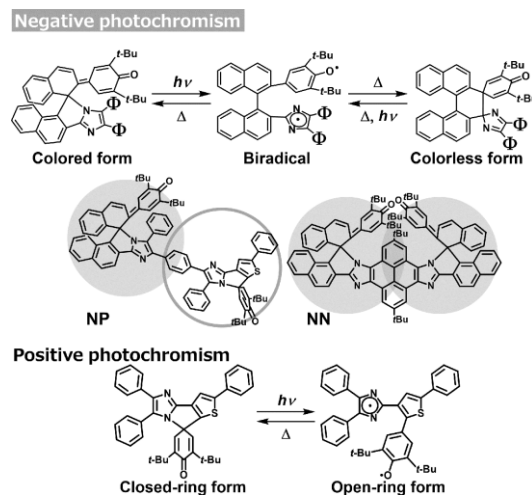
エネルギー移動により応答性に欠けるものが多く、機能する分子設計も限られている。そこで、反応する可視光強度に閾値を有する逆フォトクロミック分子を開発するため、二つのフォトクロミック部位を連結させたバイフォトクロミック分子系について研究を推進した。

### 可視光強度に依存して着色状態が変化するネガポジ型フォトクロミック分子

逆フォトクロミック部位である BN-PIC と正フォトクロミック部位である TPIC を連結させた独自の分子設計により、可視光の励起光強度に応じて変色を制御可能な新しい複合応答バイフォトクロミック分子 NP (Scheme 1) を開発した (*J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 1091)。

逆フォトクロミック部位として BN-PIC と、正フォトクロミック部位としてチオフェン置換型 PIC (TPIC) を導入した NP のベンゼン溶液は最安定状態で橙色を呈したが、強度の弱い可視光を照射すると黄色に変化する逆フォトクロミズムを示した。一方、強度の強い可視光を照射すると、TPIC 単体の閉環体は可視光を吸収しないにもかかわらず、TPIC の開環体由来する緑色が観測された。NP の可視光の強度に応じて色調が変化するスイッチング特性は、TPIC の禁制遷移の活用により実現した。すなわち、BN-PIC 部位の一重項増感効果により、直接励起によっては生成しない TPIC の最低励起一重項状態を介して、可視光照射により正フォトクロミズムが誘起されることが明らかになった。

Scheme 1. NP と NN のフォトクロミック反応。



### 二つの逆フォトクロミック部位を有するバイフォトクロミック分子

一分子内に、BN-PIC 部位を二つ導入した NN (Scheme 1) を開発し、可視光強度ある一定の値より大きい場合のみ色が完全に消失する可視光強度閾値型逆フォトクロミズムを達成した (*Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 1221)。

NN のベンゼン溶液は最安定状態で橙色を呈し、強度の弱い可視光を照射すると可視領域の吸収帯が淡色シフトし、照射を止めると半減期 1.7 秒 (298 K) で初期状態に戻る高速逆フォトクロミズムを示した。光生成種の熱戻り反応を抑制し濃度を高めるために、245 K において高強度の定常可視光レーザーを照射した。可視光領域の吸収帯は照射時間に応じて形状を大きく変え、光定常状態ではほぼ完全に消失した。光照射を止めると逆の経路をたどり、半減期  $5.1 \times 10^2$  秒および  $3.0 \times 10^3$  秒の 2 状態を経て初期状態に戻った。紫外可視吸収スペクトルの形状から、NN は段階的光反応を示す逆フォトクロミック化合物であることが明らかになった。

### (2) 逆フォトクロミズムを利用した Turn-ON 型蛍光スイッチング

フォトクロミック分子を利用した蛍光スイッチングは、2014 年ノーベル化学賞の超解像蛍光顕微鏡用プローブとしての応用が期待されている。超解像蛍光顕微鏡では単分子からの蛍光を何度も観測し、画像処理によって光の回折限界を超えた分解能を達成する。多くのフォトクロミック分子は、少なくとも一方の光反応に紫外光を必要とするため反応の繰り返し耐久性が低く、材料・生体へのダメージが大きいという欠点を有している。これらの問題を解決する有用な方法の 1 つとして、可視光照射により色が消失する逆フォトクロミック分子の開発が挙げられる。さらに、光照射に伴う電子状態変化を利用し、適切な蛍光色素を導入することで従来では達成が困難であった、超解像顕微鏡や単分子蛍光追跡への応用が容易な Turn-ON 型蛍光スイッチが期待できる。

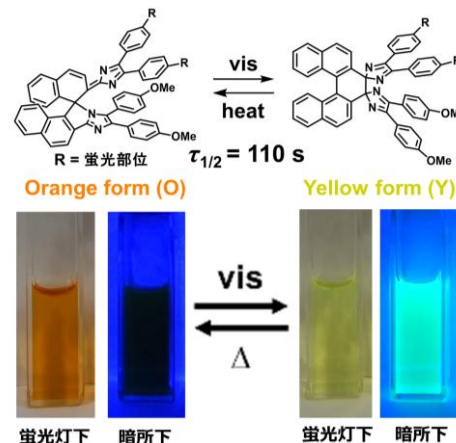


図 1 (b) Turn-ON 型蛍光スイッチング

本研究では、可視光を照射することで着色した異性体から無色の異性体へ可逆的に変化する逆フォトクロミズムを示すピナフチル架橋型イミダゾール二量体 (BN-ImD) に、蛍光色素ナフトールイミドを導入した BN-ImD を合成し、それらの化合物がターンオン型の蛍光スイッチを示すことを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 5650)。

BN-ImD は、熱力学的に安定な着色体 (橙色) に可視光を照射すると、490 nm の吸収帯が消失する逆フォトクロミズムを示す。可視光照射を止めると、準安定な黄色の異性体は熱戻り反応により元の橙色の異性体に戻る (半

減期 110 秒)。また、橙色の異性体では、吸収スペクトルと蛍光スペクトルの重なりが大きい  
ため、フェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) により蛍光が消光された。一方で、橙色の異  
性体を黄色の異性体へと光異性化させると、蛍光強度が大幅に増加した。このことから、逆フ  
ォトクロミック分子に適切な蛍光色素を導入することでターンオン型の蛍光スイッチを示すこ  
とが明らかとなり、逆フォトクロミズムの有用性を示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件) (全て査読あり)

- 1) **Katsuya Mutoh**, Nanae Miyashita, Kaho Arai, Jiro Abe, Turn-On Mode Fluorescence Switch by Using Negative Photochromic Imidazole Dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 5650–5654, doi.org/10.1021/jacs.9b01870.
- 2) Katsuya Yamamoto, Isshu Gomita, Hajime Okajima, Akira Sakamoto, **Katsuya Mutoh**, Jiro Abe, Electrochromism of fast photochromic radical complexes forming the light-unresponsive stable colored radical cation, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 4917–4920, DOI:10.1039/C9CC00455F.
- 3) Katsuya Yamamoto, **Katsuya Mutoh**, Jiro Abe, Photo- and electro-driven molecular switching system of aryl-bridged photochromic radical complexes, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, 1945–1952, doi.org/10.1021/acs.jpca.8b12384.
- 4) Shota Toshimitsu, Kentaro Shima, **Katsuya Mutoh**, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Rational molecular design for controlling photochromism involving thermally - activated valence isomerization of phenoxyl - imidazolyl radical complexes, *ChemPhotoChem*, **2019**, in press, DOI: 10.1002/cptc.201800243.
- 5) Izumi Yonekawa, **Katsuya Mutoh** and Jiro Abe, Visible light intensity dependent negative photochromism of binaphthyl-bridged phenoxyl-imidazolyl radical complex, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 1221–1224, DOI:10.1039/C8CC09591D.
- 6) Hayato Kuroiwa, Yuki Inagaki, **Katsuya Mutoh**, Jiro Abe, On-demand control of the photochromic properties of naphthopyrans, *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(2), 1805661, doi.org/10.1002/adma.201805661.
- 7) **Katsuya Mutoh**, Michel Sliwa, Eduard Fron, Johan Hofkens and Jiro Abe, Fluorescence modulation by fast photochromism of [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer possessing a perylene bisimide moiety, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 9523–9531, DOI:10.1039/C8TC02713G.
- 8) Kenji Setoura, Ahsan M. Memon, Syoji Ito, Yuki Inagaki, **Katsuya Mutoh**, Jiro Abe and Hiroshi Miyasaka, Switching of radiation force on optically trapped microparticles through photochromic reactions of pyranoquinazoline derivatives, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*(38), 22033–22040, doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03420.
- 9) Yuki Inagaki, **Katsuya Mutoh**, Jiro Abe, Stepwise photochromism of bisnaphthopyrans exhibiting an excitation intensity-dependent color change, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, *17*, 946–953, DOI:10.1039/C8PP00205C.
- 10) Ayako Tokunaga, **Katsuya Mutoh**, Takeshi Hasegawa, Jiro Abe, Reversible valence photoisomerization between closed-shell quinoidal and open-shell biradical forms, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 1833–1837, doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00916.
- 11) Izumi Yonekawa, **Katsuya Mutoh**, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Structurally and electronically modulated spin interaction of transient biradicals in two photon-gated stepwise photochromism, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, *17*, 290–301, DOI:10.1039/C7PP00420F.
- 12) Yoichi Kobayashi, **Katsuya Mutoh**, Jiro Abe, Stepwise two-photon absorption processes utilizing photochromic reactions, *J. Photochem. Photobiol., C*, **2018**, *34*, 2–28, doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.006.
- 13) Izumi Yonekawa, **Katsuya Mutoh**, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Intensity-dependent photoresponse of biphotochromic molecule composed of a negative and a positive photochromic units, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 1091–1097, doi.org/10.1021/jacs.7b11673.
- 14) 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.*, **2017**, *139*, 13429–13441, doi.org/10.1021/jacs.7b06293.
- 15) 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.*, **2017**, *139*(18), 6382–6389, doi.org/10.1021/jacs.7b01598.

[学会発表] (計 72 件)

- 1) 山本将也、武藤克也、阿部二郎、フォトクロミックフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体のエレクトロクロミック特性、日本化学会第 99 春季年会、1D7-28、2019 年 3 月 16 日、甲南大学岡本キャンパス (兵庫県)
- 2) 新井夏帆、武藤克也、阿部二郎、逆フォトクロミックビナフチル架橋型ラジカル複合体の分光電気化学、日本化学会第 99 春季年会、1D7-29、2019 年 3 月 16 日、甲南大学岡本キャンパス (兵庫県)
- 3) 宮下奈々恵、武藤克也、阿部二郎、逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型イミダゾール二量体を用いたターンオン型蛍光スイッチング、日本化学会第 99 春季年会、1D7-36、2019 年 3 月 16 日、甲南大学岡本キャンパス (兵庫県)
- 4) 米谷 彩、武藤克也、阿部二郎、赤色光応答型逆フォトクロミックビナフチル架橋型イミダゾール二量体の創製、日本化学会第 99 春季年会、2D7-40、2019 年 3 月 17 日、甲南大学岡本キャンパス (兵庫県)
- 5) 松浦佳樹、武藤克也、阿部二郎、aza-BODIPY を結合させたフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の赤色光誘起フォトクロミック反応、日本化学会第 99 春季年会、2D7-47、2019 年 3 月 17 日、甲南大学岡本キャンパス (兵庫県)
- 6) Aya Kometani, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Rational molecular design for the control of negative photochromic properties of binaphthyl-bridged imidazole dimers, 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018), poster Mon-08, December 17, 2018, Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan)
- 7) Katsuya Yamamoto, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Stepwise fast photochromism depending on excitation light wavelength and intensity, 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018), poster Tue-57, December 18, 2018, Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan)
- 8) Keiki Matsuura, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Red-light-responsive fast photochromism of phenoxyl-imidazolyl radical complex combined with an aza-bodipy unit, 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018), poster Tue-61, December 18, 2018, Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan)
- 9) Nanae Miyashita, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Photoactivatable fluorescence using a negative photochromic binaphthyl-bridged imidazole dimer, 10th Asian Photochemistry Conference (APC2018), poster Tue-63, December 18, 2018, Howard Civil Service International House, Taipei (Taiwan)
- 10) 米谷 彩、武藤克也、阿部二郎、逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型イミダゾール二量体の色調制御、第 12 回分子科学討論会、2P023、2018 年 9 月 11 日、福岡国際会議場 (福岡県)
- 11) Katsuya Yamamoto, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Excitation wavelength- and intensity-dependent photochromic reaction of fast biphotocromic molecule, 2018 年光化学討論会、1C06、2018 年 9 月 5 日、関西学院大学上ヶ原キャンパス (兵庫県)
- 12) 米川いずみ、武藤克也、阿部二郎、非線形可視光応答を示す高速逆フォトクロミック分子、日本化学会第 98 春季年会、3I3-12、2018 年 3 月 22 日、日大理工学部船橋キャンパス (千葉県)
- 13) Izumi Yonekawa, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Development of non-linear optical responsive fast negative photochromic compounds, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2018, P-7, January 9, 2018, The University of Tokyo, Tokyo (Japan)
- 14) Izumi Yonekawa, Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Development of non-linear optical responsive fast negative photochromic molecule, 2017 年光化学討論会、1P33、2017 年 9 月 4 日、東北大学青葉山キャンパス (宮城県)
- 15) 山本将也、武藤克也、阿部二郎、異なる高速フォトクロミック部位を有する段階的二光子誘起フォトクロミズム、2017 年光化学討論会、3P14、2017 年 9 月 6 日、東北大学青葉山キャンパス (宮城県)
- 16) Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Photochromism of the bridged imidazole dimers with flexible moieties, The 28th International Conference on Photochemistry (ICP2017), July 16-21, 2017, Strasbourg Convention + Exhibition Center, Strasbourg (France)

その他 56 件

[図書] (計 1 件)

- 1) 阿部二郎、武藤克也、小林洋一、共立出版、フォトクロミズム、2019

[その他]

ホームページ等

[http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/phys3/top/mutoh\\_profile.html](http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/phys3/top/mutoh_profile.html)

※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。