

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18750119
 研究課題名 (和文) 非破壊的に情報読み出し可能な単一分子光スイッチの開発
 研究課題名 (英文) Development of Single Molecule Photoswitch with Non-destructive Read-out capability
 研究代表者
 深港 豪 (FUKAMINATO TSUYOSHI)
 北海道大学・電子科学研究所・助教
 研究者番号：80380583

研究成果の概要：本研究課題では、真の単一分子デバイスの実現に向けて、情報を読み出す光とスイッチを行う光刺激がそれぞれ独立に作用する“非破壊読み出し”機能を有するフォトクロミック蛍光スイッチング分子の開発をめざした。紫外領域でのみフォトクロミズムが起こる不可視型ジアリールエテン分子を開発し、その不可視型ジアリールエテンと蛍光色素を連結した分子を用いることで、分子内電子移動を利用した可逆的な蛍光スイッチングおよび完全な非破壊読み出しが達成できることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	270,000	3,470,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：フォトクロミズム、光スイッチ、蛍光、単一分子、非破壊読み出し

1. 研究開始当初の背景

近年、分子1個がひとつの素子として機能する究極的な「単一分子デバイス」の実現に向けた研究が活発に行われている。その実現のためには、単一分子レベルで素子として機能する分子を設計・合成し、その機能を何らかの外部刺激により制御することが必須である。我々はフォトクロミズム(光刺激)により蛍光シグナルを単一分子レベルで可逆的にスイッチさせ、その特性を分子素子へと応用できることを世界に先駆けて実証した(*Nature*, **420**, 759 (2002); *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14843 (2004))。

しかしながら、それらの研究で開発された分子はスイッチ状態を読み出す際に同時に光反応も引き起こしてしまい、読み出しを続けると記録した情報が消えてしまうという致命的な問題点があった。真の単一分子デバイスを達成するためには、情報を読み出す光とスイッチを行う光刺激がそれぞれ独立に作用する、いわゆる“非破壊読み出し”機能を有する分子を新たに開発することが必要不可欠であった。

2. 研究の目的

上記の背景でも述べたように、真の単一分

子デバイスを達成するためには、情報を読み出す光とスイッチを行う光刺激がそれぞれ独立に作用する“非破壊読み出し”機能を有する分子が必要不可欠である。本研究課題ではその問題に立ち向かい、新たな蛍光スイッチング原理に基づく“非破壊読み出し”機能を有する分子を設計・合成し、非破壊蛍光読み出しを実証することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、数あるフォトクロミック分子の中で最も優れた光安定性と繰り返し耐久性を兼ね備え、単一分子蛍光スイッチングに応用可能なジアリールエテン誘導体を軸に分子設計を試みた。このジアリールエテン誘導体を用いた非破壊蛍光読み出しへの実現に向けて、(1) *S,S*-ジオキシドジアリールエテンと蛍光性ペリレンビスイミドを結合した蛍光スイッチング分子の開発および分子内電子移動を利用した蛍光スイッチング、(2) 不可視フォトクロミズムを示す新規ジアリールエテンの開発、および(3) 不可視型ジアリールエテンと蛍光性ペリレンビスイミドを結合した分子内電子移動型フォトクロミック蛍光スイッチング分子の開発という流れで研究を進めた。

4. 研究成果

これまでに開発されてきたフォトクロミズムを利用した蛍光スイッチング分子は、フォトクロミズムに伴う分子内エネルギー移動効率の変化を利用したものがほとんどであった。しかしながら、この原理に基づく蛍光スイッチでは、移動したエネルギーにより光反応が誘起されてしまうため、本質的に非破壊読み出しを達成することが不可能である。本研究課題では、この問題に立ち向かい、新たな蛍光スイッチ原理に基づく非破壊読み出し機能を有する分子を設計・合成し、単一分子レベルでの蛍光スイッチおよび非破壊読み出しの可能性の検討を進めた。

その目的を達成するためのアプローチとして、分子内電子移動に着目した。電子移動型の蛍光スイッチングの場合、そのクエンチング効率は、ドナー-アクセプター間のスペクトルの重なりあいではなく、酸化・還元電位に大きく依存する。フォトクロミック分子はそのフォトクロミズムに伴い酸化・還元電位も可逆的に変化させるため、適切な蛍光色素とジアリールエテン誘導体を組み合わせることで、非破壊読み出し機能を有する蛍光スイッチング分子の開発が可能であることが期待された。以下に、各研究項目ごとの研究成果を述べる。

(1) *S,S*-ジオキシドジアリールエテンと蛍光性ペリレンビスイミドを結合した蛍光ス

イッチング分子の開発および分子内電子移動を利用した蛍光スイッチング

まず、アリール部位に *S,S*-ジオキシドチオフェンを有するジアリールエテンと蛍光性ペリレンビスイミド誘導体を結合した分子 **1** を設計・合成した (図1)。*S,S*-ジオキシド型ジアリールエテンは、一般的なチオフェン型のジアリールエテンと比較してその吸収極大が非常に短波長化することが知られている。そのため、蛍光色素の励起波長 (情報読み出し光) と光異性化に用いる光を分離することが容易になる。

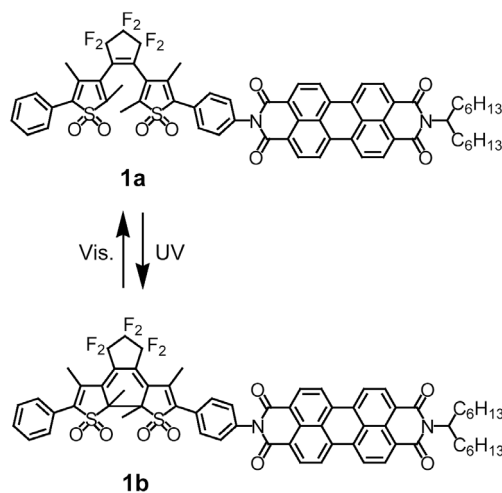


図1 分子1のフォトクロミズム

合成した分子 **1** は、極性の低い溶媒中においてはフォトクロミズムに伴う蛍光スイッチングは認められず、分子内エネルギー移動の寄与は回避できていることが確認された。また、溶媒の極性を上げるにつれ、フォトクロミズムに伴う蛍光スイッチングが確認されることが認められた (図2)。

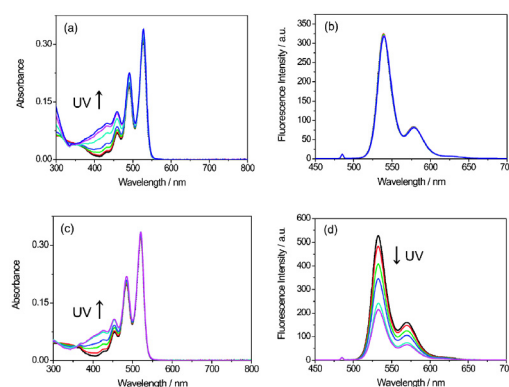


図2 (a), (b) トルエン中における分子1のフォトクロミズムに伴う吸収および蛍光スペクトル変化、(c), (d) アセトニトリル中における分子1のフォトクロミズムに伴う吸収および蛍光スペクトル変化

この結果から、分子1は分子内電子移動型蛍光スイッチング分子となりうることが実証された (*Chem Lett.*, **36**, 240 (2007))。しかしながら、分子1のフォトクロミズムに伴う蛍光強度の変化は僅かなものであり、高感度な蛍光読み出しを行うには課題が残された。

(2) 不可視フォトクロミズムを示す新規ジアリールエテンの開発

(1)で得られた結果を基に、様々な検討を行った結果、これまでに報告されているジアリールエテン誘導体では両異性体の吸収極大をこれ以上短波長化することは困難であり、更に高効率な分子内電子移動型蛍光スイッチング分子を開発することは困難であることが明らかとなった。そこで、これまでのジアリールエテン誘導体とは異なり、そのフォトクロミズムが紫外領域のみで起こる“不可視型フォトクロミズム”を示す新規なジアリールエテンの開発に取り組んだ。

様々な検討を重ねた結果、アリール部位に*S,S*-ジオキソド型チオフェンが2位において結合した分子2を開発した (図3)。

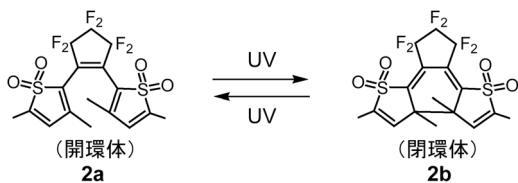


図3 分子2のフォトクロミズム

分子2は、可逆的なフォトクロミズムを示し、従来のジアリールエテン誘導体とは異なり、閉環体が開環体よりも短波長側に吸収バンドを有することが認められた。また、その両異性体の吸収バンドは紫外領域にのみ存在し、不可視なフォトクロミズムを示すことが認められた (図4)。

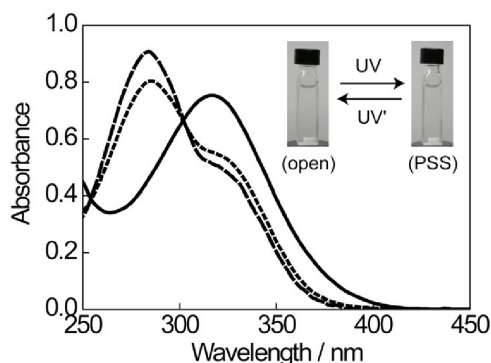


図4 分子2の1,4-ジオキサン中におけるフォトクロミズムに伴う吸収スペクトル変化

以上の結果から、不可視型フォトクロミズムを示す新規なジアリールエテン誘導体の開発に成功し、電子移動型蛍光スイッチング分子の開発に対して新たな可能性が見出された (*Chem. Commun.*, 3924, (2008) ; 特願2007-233672)。

(3) 不可視型ジアリールエテンと蛍光性ペリレンビスイミドを結合した分子内電子移動型フォトクロミック蛍光スイッチング分子の開発

(1)および(2)で得られた結果を基に、高効率かつ非破壊読み出し機能を有する電子移動型蛍光スイッチング分子の開発に取り組んだ。様々な検討を重ねた結果 (例えば、*J. Phys. Chem. C*, in press, (2009))、最終的に分子3 (図5)を開発した。

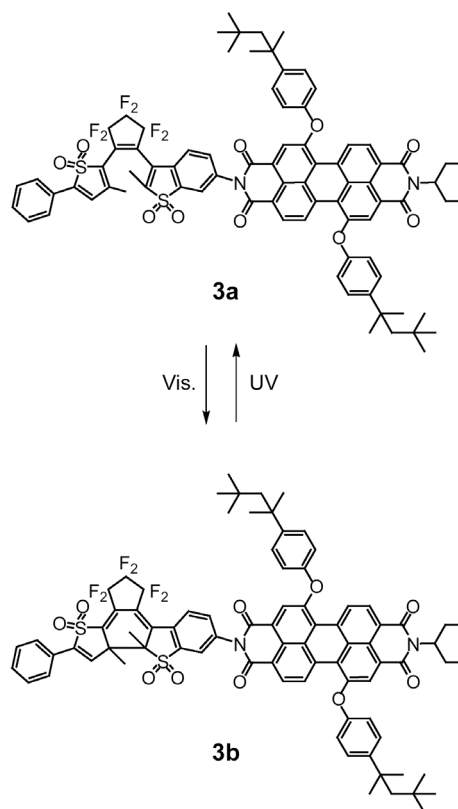


図5 分子3のフォトクロミズム

合成した分子3は、誘電率の低い1,4-ジオキサン溶媒中において、可逆的なフォトクロミズムを示し、フォトクロミズムに伴い蛍光強度は変化しないことが確認された。また、波長532nmの可視光レーザーにより蛍光ユニットを励起し続けても、何の蛍光強度の変化も確認されないことから、蛍光ユニットの選択的な励起が達成できていることが確認された。一方、誘電率の高い1,4-ジオキサン-50%メタノール溶媒中においては、可逆的な

フォトクロミズムに加え、蛍光強度も可逆的に変化することが確認された (図6)。その蛍光強度はおよそ 15 倍程度変化し、分子 1 の欠点を克服した非常に高効率な電子移動型蛍光スイッチング分子の開発に成功したといえる。

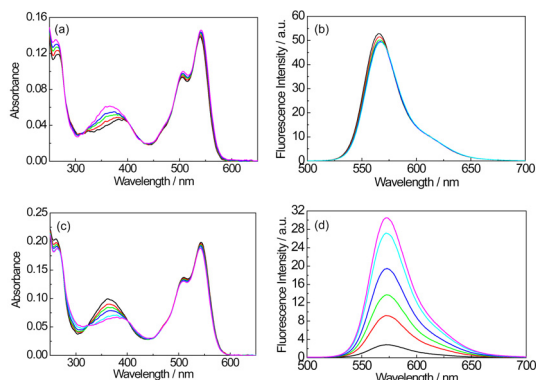


図6 (a), (b) 1,4-ジオキサン中における分子 3 のフォトクロミズムに伴う吸収および蛍光スペクトル変化、(c), (d) 1,4-ジオキサン-50%メタノール中における分子 3 のフォトクロミズムに伴う吸収および蛍光スペクトル変化

さらに、分子 3 の蛍光読み出し特性の評価を行った。分子 3 の蛍光ユニットのみを選択的に励起できる波長 532 nm のレーザー光 (5 mW/cm²) を、HPLC により単離した開環体および閉環体にそれぞれ照射し続け、その蛍光強度の変化を測定した。その結果、開環体は蛍光 ON 状態を、閉環体は蛍光 OFF 状態を保ったままであり、分子 3 は完全な非破壊読み出し機能を有することが確認された (図7)。

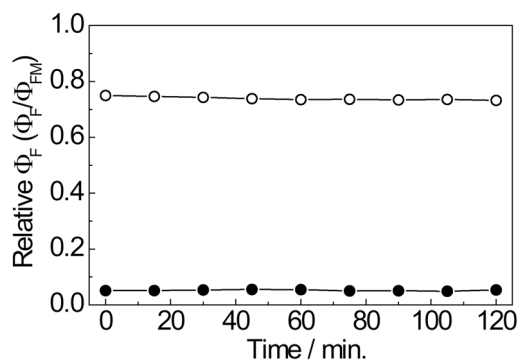


図7 化合物 3 の蛍光読み出し特性 (○: 開環体、●: 閉環体)

分子 3 の蛍光特性は単一分子測定に十分適用可能なものであり、単一分子レベルでの蛍光スイッチングおよび非破壊読み出しの可能性が見出された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① T. Fukaminato, T. Doi, M. Tanaka, M. Irie, Photocyclization Reaction of Diarylethene-Perylenebisimide Dyads upon Irradiation with Visible (> 500 nm) Light, *The Journal of Physical Chemistry C*, in press, 2009 年、査読有
- ② M. Saitoh, T. Fukaminato, M. Irie, Photochromism of a Diarylethene Derivative in Aqueous Solution Capping with a Water-soluble Nano-cavitand, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, in press, 2009 年、査読有
- ③ T. Maki, N. Soh, T. Fukaminato, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, Perylenebisimide-linked Nitroxide for the detection of hydroxyl radicals, *Analytica Chimica Acta*, 639 巻, pp78-82, 2009 年、査読有
- ④ T. Fukaminato, M. Tanaka, L. Kuroki, M. Irie, Invisible Photochromism of Diarylethene Derivatives, *Chemical Communications*, pp3924-3926, 2008 年、査読有
- ⑤ M. Ohsumi, M. Hazama, T. Fukaminato, M. Irie, Photocyclization Reaction of Diarylmaleimide Derivatives in Polar Solvents, *Chemical Communications*, pp3281-3283, 2008 年、査読有
- ⑥ K. Shibata, L. Kuroki, T. Fukaminato, M. Irie, Fluorescence Switching of a Diarylethene Derivative Having Oxazole Rings, *Chemistry Letters*, 37 巻, pp832-833, 2008 年、査読有
- ⑦ K. Saita, S. Kobatake, T. Fukaminato, S. Nanbu, M. Irie, H. Sekiya, Raman Spectroscopic Study on Isomers of Photochromic 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in Crystal and Stability of the Closed-ring Forms in the Open-ring Forms, *Chemical Physics Letters*, 454 巻, pp42-48, 2008 年、査読有
- ⑧ T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata, S. Yokojima, M. Yoneyama, S. Nakamura, M. Irie, Photochromism of Diarylethene Single-Molecules in Polymer Matrices, *Journal of the American Chemical Society*, 129 巻, pp5932-5938, 2007 年、査読有

- ⑨ N. Soh, K. Yoshida, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, T. Fukaminato, M. Irie, A Fluorescent Photochromic Compound for Labeling Biomolecules, Chemical Communications, pp5206-5208, 2007年、査読有
- ⑩ S. Yokojima, K. Ryuo, M. Tachikawa, T. Kobayashi, K. Kanda, S. Nakamura, T. Ebisuzaki, T. Fukaminato, M. Irie, Conformational Dependence of Energy Transfer Rate between Photochromic Molecule and Fluorescent Dye, Physica E, 40巻, pp301-305, 2007年、査読有
- ⑪ N. Soh, T. Ariyoshi, T. Fukaminato, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, Swallow-tailed Perylene Derivative: A New Tool for Fluorescent Imaging of Lipid Hydroperoxide, Organic & Biomolecular Chemistry, 5巻, pp3762-3768, 2007年、査読有
- ⑫ Y. Odo, T. Fukaminato, M. Irie, Photoswitching of Fluorescence Based on Intramolecular Electron Transfer, Chemistry Letters, 36巻, pp240-241, 2007年、査読有
- ⑬ T. Fukaminato, M. Irie, Reversible Fluorescence Wavelength Shift Based on Photoinduced Aggregate Formation, Advanced Materials, 18巻, pp3225-3228, 2006年、査読有
- ⑭ N. Soh, T. Ariyoshi, T. Fukaminato, K. Nakano, M. Irie, T. Imato, Novel Fluorescent Probe for Detecting Hydroperoxides with Strong Emission in the Visible Range, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 16巻, pp2943-2946, 2006年、査読有

[学会発表] (計14件)

- ① 深港 豪, 反応点に共役的にペリレンイミド色素を導入したジアリールエテンのフォトクロミズム、特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第3回公開シンポジウム, 2009年1月23日、京都テルサ(京都)
- ② T. Fukaminato, M. Irie, Photoswitching of Fluorescence based on Diarylethene Photochromism, JSPS-CNRS Seminar New Horizons of Photochromism-From Design of Molecules to Applications-, 2008年10月13日、Hotel du Golf (Arras, France)
- ③ 深港 豪, 分子スイッチの単一分子分光、日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月22日、岩手大学上田キャンパス(盛岡)、<Invited>
- ④ 深港 豪, 田中 雅晃, 土井 孝夫, 入江 正

浩, S,S-ジオキシドジアリールエテンの不可視フォトクロミズムと電子移動型蛍光スイッチングへの応用, 2008年光化学討論会, 2008年9月11日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪)

- ⑤ 深港 豪, 蛍光性フォトクロミックジアリールエテンの合成と局所環境プローブとしての応用, 第30回光化学若手の会, 2008年6月27日、国民宿舎マリンテラス芦屋(福岡)
- ⑥ T. Fukaminato, Photoswitching of Fluorescence based on Diarylethene Photochromism at a Single-Molecule Level, The 1st International Workshop on Future Molecular Systems, 2008年6月3日、九州大学伊都キャンパス(福岡)、<Invited>
- ⑦ 深港 豪, 田中 雅晃, 入江 正浩, S,S-ジオキシドジアリールエテンを用いた電子移動型蛍光スイッチング分子, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月27日、立教大学池袋キャンパス(東京)
- ⑧ 田中 雅晃, 深港 豪, 入江 正浩, 不可視型フォトクロミズムを示すジアリールエテン, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月27日、立教大学池袋キャンパス(東京)
- ⑨ 土井 孝夫, 深港 豪, 入江 正浩, ペリレンビスイミド置換ジアリールエテン誘導体の特異なフォトクロミズム, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月27日、立教大学池袋キャンパス(東京)
- ⑩ 深港 豪, 横島 智, 米山 満, 中村 振一郎, 入江 正浩, 高分子媒体中における単一ジアリールエテン分子のフォトクロミズム, 2007年光化学討論会, 2007年9月27日、信州大学松本キャンパス(松本)
- ⑪ 田中 雅晃, 深港 豪, 入江 正浩, アリール部位にスルホン環を有するジアリールエテンのフォトクロミズム, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月25日、関西大学千里山キャンパス(大阪)
- ⑫ 尾堂 結華, 深港 豪, 入江 正浩, 電子移動を利用した蛍光の光スイッチ, 日本化学会第87春季年会, 2007年3月25日、関西大学千里山キャンパス(大阪)
- ⑬ 深港 豪, 入江 正浩, フォトクロミック分子材料を用いた単一分子光メモリ, レーザー学会学術講演 第27回年次大会, 2007年1月17日、シーガイヤ(宮崎)<Invited>
- ⑭ 深港 豪, 入江 正浩, 光誘起凝集化を利用した可逆的な蛍光波長のスイッチング, 2006年光化学討論会, 2006年9月11日、東北大学川内キャンパス(仙台)

〔図書〕(計2件)

- ①深港 豪、入江 正浩、フォトクロミズム、ナノオブティクス・ナノフォトニクスのすべて—ナノ光技術の基礎から実用まで—第4章(フロンティア出版)、pp273-279、2006年
- ②深港 豪、入江 正浩、光技術動向調査報告書(光産業技術振興協会)、2006年

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

①

名称：熱不可逆性逆フォトクロミック分子材料

発明者：入江正浩、深港 豪、田中 雅晃

権利者：国立大学法人九州大学

種類：特許権

番号：特願 2007-233672

出願年月日：2007年9月10日

国内外の別：国内

②

名称：生体分子標識用蛍光試薬

発明者：宗 伸明、今任稔彦、入江正浩、深港 豪

権利者：国立大学法人九州大学

種類：特許権

番号：特願 2007-173708

出願年月日：2007年7月2日

国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ：

<http://tamaoki.es.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深港 豪 (FUKAMINATO TSUYOSHI)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：80380583

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし