

インコヒーレント非線形光スイッチ分子の学術基盤創生

Creative Research and Development of Incoherent Nonlinear Photoswitchable Molecules

課題番号：18H05263

阿部 二郎（ABE, JIRO）

青山学院大学・理工学部・教授



研究の概要（4行以内）

フォトクロミック分子は光照射により可逆的に分子構造と吸収スペクトルが変化する。本研究では、照射する可視光あるいは近赤外光の強度が弱い時には色変化が起きず、照射強度が閾値以上の場合だけ色変化を起こす、照射光強度に対して非線形応答を示すフォトクロミック分子を開発し、インコヒーレント光を用いた非線形光スイッチ分子の学術基盤の創生を目指す。

研究分野：光化学 機能物性化学 構造有機化学

キーワード：フォトクロミズム、非線形応答

1. 研究開始当初の背景

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基盤である。従来のフォトクロミック分子では、少なくとも一方向の変換には、物質深部には到達しにくく、また物質の光劣化をもたらす紫外光照射が必要であり、可視光駆動が可能な分子系の開発が渴望されていた。

2. 研究の目的

従来のフォトクロミック分子は照射光強度に対して線形応答するため、微弱光でも光反応が進行してしまうため背景光の影響を避けることが難しかった。われわれは、二つの高速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において、紫外光の強度変化に敏感に反応して色調が劇的に変化する段階的二光子フォトクロミック分子を開発した。これらの分子では、照射光強度が弱い時に起きる一光子反応では短寿命着色体を生成するが、照射光強度が強い時には、段階的二光子反応を起こすことで長寿命着色体を生成し、溶液の色変化を目視できる。本研究はこうした背景から、可視光や近赤外光に対して入力光強度に閾値を有する非線形フォトクロミック分子の創製を着想した。

3. 研究の方法

われわれがこれまでに実現した3つの要素技術、①高速フォトクロミズム、②高励起状態を経由した段階的二光子フォトクロミ

ズム、③バイフォトクロミック分子の段階的二光子フォトクロミズム、を融合させることにより、フォトクロミック分子に求められている「可視光励起」と「選択的光励起」を実現する革新的な可視光応答非線形光スイッチシステムを創成する。5年間の研究期間で、650 nm よりも長波長の「生体の窓」領域の近赤外光で実現できる非線形フォトクロミック分子を創出する。本研究では二つの戦略に基づいて非線形フォトクロミックシステムを構築する。第一の戦略は要素技術①と③を融合し、400~600 nm の可視連続（CW）光で作動する非線形フォトクロミック分子を創製する。第二の戦略では要素技術②を更に発展させ、650 nm よりも長波長の赤色光、及び近赤外光領域のパルス光で作動する非線形高速フォトクロミック分子を創製する。

4. これまでの成果

おもな研究成果を以下に列挙する。

1) 近赤外光に反応する逆フォトクロミック分子：ビナフチル架橋型イミダゾール二量体 BN-ImD は、安定な着色体に可視光照射することで短寿命ピラジカルを経由して準安定な無色体へ可逆的に光異性化する逆フォトクロミズムを示すが、近赤外光に反応する誘導体は開発されていなかった。図1に示す本研究で開発した TPAOMe2 や APery は BN-ImD と比較して着色体の吸収帯が大幅に長波長シフトし、APery では吸収端は 800 nm 以上に達した。これらの吸収は DFT 計算により、電荷移動吸収に帰属され、700 nm よりも長波長の近赤外光に反応する逆フォ

トクロミズムを示した。さらに、TPAOMe2の着色体に赤色光を照射して生成する過渡種の半減期は室温で 15 秒という高速逆フォトクロミズムを示した。

2) 赤色光励起による三重項融合を利用したアップコンバージョンフォトクロミック反応：三重項-三重項消滅 (TTA) を経る蛍光はアップコンバージョン蛍光として知られており、長波長の光を短波長の光に変換する波長変換技術の一つとして注目されている。ドナーとして PdPh₄TBP、アクセプターとしてペリレンを含む溶液に赤色光を照射することでペリレンの S₁ 状態からの青色蛍光が観測される。本研究では、S₁ 状態のペリレンからフォトクロミック部位への効率的なエネルギー移動を起こすことで、赤色光に反応するアップコンバージョンフォトクロミック反応を実現した。図 2 に示す Pery-RPIC 単体は赤色光には反応しないが、PdPh₄TBP との混合溶液では、波長 635 nm の赤色光に反応するフォトクロミズムを示した。

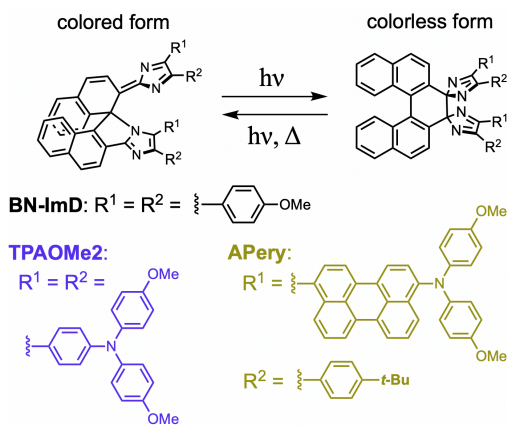


図 1. ビナフチル架橋型イミダゾール二量体

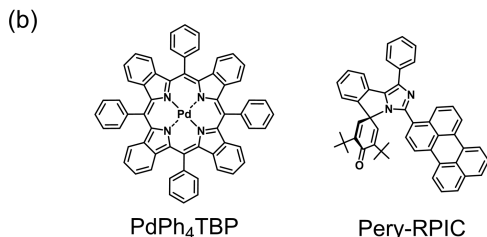
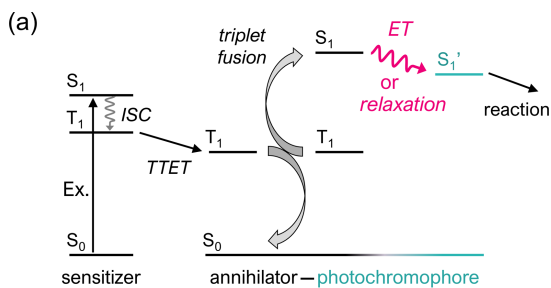


図 2. (a) TTA を利用したフォトクロミック反応機構、(b) PdPh₄TBP と Pery-RPIC

5. 今後の計画

研究期間前半で当初の目標として掲げた「生体の窓」領域の近赤外光で駆動する逆フォトクロミック分子や、近赤外パルス光応答型二光子フォトクロミック分子の開発に成功し、近赤外光に反応するフォトクロミック分子の分子設計戦略を確立した。さらに、三重項融合を利用した赤色光励起によるアップコンバージョンフォトクロミック反応を実現した。研究期間の後半では、これまでに得られた近赤外光応答フォトクロミックユニットを基盤とするバイフォトクロミック分子を合成し、可視あるいは近赤外 CW 光で作動する非線形光応答フォトクロミック分子の開発を推し進める

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- A. Tokunaga, L. M. Uriarte, K. Mutoh, E. Fron, J. Hofkens, M. Sliwa, J. Abe, “Photochromic reaction by red light via triplet fusion upconversion”, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 17744-17753 (2019).
- K. Mutoh, N. Miyashita, K. Arai, J. Abe, “Turn-on mode fluorescence switch by using negative photochromic imidazole dimer”, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5650-5654 (2019).
- K. Yamamoto, I. Gomita, H. Okajima, A. Sakamoto, K. Mutoh, J. Abe, “Electrochromism of fast photochromic radical complexes forming the light-unresponsive stable colored radical cation”, *Chem. Commun.*, **55**, 4917-4920 (2019).
- K. Yamamoto, K. Mutoh, J. Abe, “Photo- and electro-driven molecular switching system of aryl-bridged photochromic radical complexes”, *J. Phys. Chem. A*, **123**, 1945-1952 (2019).
- I. Yonekawa, K. Mutoh, J. Abe, “Visible light intensity dependent negative photochromism of binaphthyl-bridged phenoxyl-imidazolyl radical complex”, *Chem. Commun.*, **55**, 1221-1224 (2019).
- H. Kuroiwa, Y. Inagaki, K. Mutoh, J. Abe, “On-demand control of the photochromic properties of naphthopyran”, *Adv. Mater.*, **31**, 1805661(1-5) (2019).

7. ホームページ等

<http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/phys3/top/abe.html>