

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17846

研究課題名(和文) アップコンバージョンを用いた新規高速フォトクロミック化合物の創出と高機能化

研究課題名(英文) Developments and Applications of Nonlinear Photoresponsive Photochromic Materials

研究代表者

小林 洋一 (Kobayashi, Yoichi)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号：10722796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：紫外光照射により着色し、数マイクロ秒から数百ミリ秒で完全消色する架橋型イミダゾール二量体の高速フォトクロミズムは、ホログラム材料や蛍光スイッチ材料など、様々な分野で応用が期待されている。本研究課題では、光生成する励起状態や光反応生成物からさらに別の光反応を起こす段階的2光子吸収過程を積極的に活用したフォトクロミック材料の創出に成功した。段階的2光子吸収過程は長波長の光で特定の物性を選択的に励起できる手法であることから、本研究で実現したフォトクロミック材料は、生体や材料等の複雑系において、非侵襲且つ選択的に励起できる非線形光応答材料開発をより発展させると期待される。

研究成果の概要(英文)：Bridged imidazole dimers are ones of the photochromic compounds whose color fading speeds can be tuned on-demand. Therefore, these are promising for next-generation materials for dynamic holography and biological imaging. However, one of the drawback of this material is the low sensitivity to the visible region. To overcome this issue and to explore novel photofunctionality, this project aimed to combine photochromism and stepwise two-photon absorption processes, which are ones of the nonlinear photoresponses. It is expected that this combination extends the sensitivity of the bridged imidazole dimers to visible regions. Furthermore, the characteristic intensity dependence of the stepwise two-photon absorption process enables the selective excitations with relatively high spatial resolution. The visible sensitivity and spatial selectivity of these nonlinear photochromic materials are promising for probes in complex systems such as in biological matter and devices.

研究分野：光化学

キーワード：二光子吸収 非線形 フォトクロミズム 高励起状態 ビラジカル キノイド

1. 研究開始当初の背景

光によって物質の色が可逆的に変化する現象は、フォトクロミズムとして知られており、物質の性質や形状を光によって可逆的に制御する研究が近年活発に進められている。フォトクロミック分子の一つである[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体は紫外光照射によりラジカルを発生して着色し、数十ミリ秒以内に元の無色に戻るこれまでにない高速フォトクロミズムを示す化合物として知られている。着色体(ラジカル)の半減期はラジカルを架橋部位を変えることによりマイクロ秒から数百ミリ秒で調節可能であり、実時間ホログラム材料(*Sci. Rep.*, **2012**, 2, 819., *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102, 163301.)や、超解像蛍光顕微鏡への応用展開を睨んだ高速蛍光スイッチ分子(*J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 4808.)など様々な材料開発が行われてきた。

その一方で、架橋型イミダゾール二量体をはじめ、多くのフォトクロミック分子は紫外光付近の波長でしかフォトクロミズムを誘起できないといった制限があり、応用、汎用性を阻む一つの問題となっていた。長波長の光を短波長の光に変換する技術として、アップコンバージョン(ここでは、励起エネルギーよりも高いエネルギー状態に遷移する過程を総じてアップコンバージョンとよぶ)が近年注目されている。これらの特性を架橋型イミダゾール二量体に応用すれば、長波長の可視光および近赤外光でフォトクロミズムを示し、且つ強度に応じて挙動を変えるこれまでにない高速フォトクロミック材料を創出できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、いくつかの非線形光学過程を架橋型イミダゾール二量体と組み合わせることにより、より長波長の光で誘起でき、且つ非線形的な光応答特性をもつフォトクロミック分子を探索、及び創出することを目的とする。

3. 研究の方法

架橋型イミダゾール二量体と可視光増感色素を組み合わせ系、及び、二つのフォトクロミック分子を組み合わせたバイフォトクロミック分子を合成し、時間分解分光を用いてそれらのフォトクロミック特性、及び励起状態ダイナミクスを解析する。

4. 研究成果

(1) 段階的二光子反応により励起光強度に閾値を持つフォトクロミック反応系

複数の光子を吸収することにより生じる多光子吸収過程は、光子の有効活用に関する基礎研究だけでなく、二光子吸収顕微鏡や太陽電池のバックパネルなど様々な応用展開があり、近年盛んに研究がされている。特に、三重項状態や希土類金属の電子状態などの長寿命励起状態を用いた蛍光アップコンバージョンは、パルスレーザーなどではなく安価な連続光によっても誘起できるため、新し

い段階的二光子吸収過程として注目されている。本研究では、[2.2]PC 架橋型イミダゾール二量体の高速フォトクロミズムとピラジカル-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、2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、1光子反応により一つのC-N結合が解離してピラジカルを生じ、ピ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種を生成する。ピラジカル種とキノイド種は色、消色時間などの物性が全く異なり、この二光子過程はLEDなどの連続光によっても誘起できるほど高効率であることがわかった。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。

(2) ポルフィリン高励起電子状態からの電子移動により誘起される二光子フォトクロミズム

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、本研究で合成した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が明らかになった。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な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。

(3) ペンタアリールビイミダゾール(PABI)のピラジカル生成ダイナミクス

ペンタアリールビイミダゾール(PABI)は2014年に当研究室で見いだされた高速熱消色型フォトクロミック分子であるが、本論文では超高速分光(可視、赤外光領域)および高精度量子化学計算(XMS-CASPT2)を用いて、光生成種である開環体ピラジカルの生成ダイナミクスを明らかにした。開環体は開殻電子構造のピラジカルと閉殻電子構造の σ -キノイドの共鳴構造として考えることができるが、CASPT2計算によりピラジカルの寄与が86%程度あることが示され、ほぼ純粋な一重項ピラジカルであることが明らかになった。また、ファンデルワールス相互作用に

より、ピラジカル性が異なる(86.3%、84.8%)二種類のコンフォメーションの熱平衡として存在していることが、超高速分光により実証された。また、S1状態とS2状態はCASPT2計算によりキノイド性の寄与が高いことが示され、ほぼ閉殻電子構造として考えることができることが明らかになった。本研究により、極めて強い電子相関を持つピラジカルの電子構造はDFT計算で行っているような単一のスレーター行列式で表すことは不適切であり、CASSCF計算のように、複数のスレーター行列式(配置関数)の線形結合で表さなければならないことが明確になった。

(4)段階的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)

新しい熱消色型フォトクロミック化合物として報告されたフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体(PIC)は、光照射によってピラジカルを生成し、生成したピラジカルは一次指数関数的に熱によってもとの閉環体へと戻る。一方、本研究で合成したイミダゾール環が逆向きに配置されたPIC(RPIC, イミダゾール環の2位ではなく4位にフェノールが置換されたフェニル基が結合している)では、光照射によってピラジカル的な過渡種が初めに生成し、数百ナノ秒で別のキノイド的な過渡種へと異性化した後、ミリ秒オーダーでもとの閉環体へと戻る特異なフォトクロミズムを示すことが明らかになった。ピラジカルからキノイドへの原子価異性をダイナミックに観測した例はこれまでにほとんどないことから、基礎化学の観点から重要であるだけでなく、一つのフォトクロミック化合物から異なる時間スケールで二つのフォトクロミズムを発現できることから、新しい光機能性材料としても興味深い。

(5)高速フォトクロミズムを使った三次元物体のリアルタイムホログラム

ホログラムとは、物体により散乱する光と参照光と呼ばれる別の光によって生じる干渉縞により三次元情報を記録した画像のことを言い、目に優しく自然な3D映像を実現することから、次世代ディスプレイとして注目されている。われわれはこれまでに、高速フォトクロミック化合物を用いたホログラム画像の実時間の高速書き換えに成功しているが、用いる物体はまだフォトマスクなどの二次元透過物体に限られていた。本研究では、ホログラム光学系とポリマーフィルムの最適化により、三次元物体のホログラムの高速書き換えに初めて成功した。高速書き換え速度は目の応答速度に対して十分に速く、リアルタイムに回答するホログラフィックムービーは、三次元ディスプレイ実現に向けて様々な分野での波及効果が期待される。

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 25 件)

1. Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh and Jiro Abe, Stepwise two-photon absorption processes utilizing photochromic reactions, *J. Photochem. Photobiol., C*, **2018**, *34*, 2-28. 査読有, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.006>.

2. Yoichi Kobayashi, Hajime Okajima, Hikaru Sotome, Takeshi Yanai, Katsuya Mutoh, Yusuke Yoneda, Yasuteru Shigeta, Akira Sakamoto, Hiroshi Miyasaka and 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. 査読有, DOI: 10.1021/jacs.7b01598.

3. Yoichi Kobayashi, Yasuhiro Mishima, Katsuya Mutoh and Jiro Abe, Highly durable photochromic radical complexes having no steric protections of radicals, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 4315-4318. 査読有, DOI: 10.1039/C7CC01439B.

4. Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Takuya Yamane, Takahiro Ikezawa and Jiro Abe, Rate-tunable stepwise two-photon-gated photoresponsive systems employing a synergetic interaction between transient biradical units, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139(12)*, 4452-4461. 査読有, DOI: 10.1021/jacs.6b13322.

5. Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh and Jiro Abe, Fast photochromic molecules toward realization of photosynergetic effects, *J. Phys. Chem. Lett. (perspective)*, **2016**, *7(18)*, 3666-3675. 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01690.

6. Yoichi Kobayashi, Kentaro Shima, Katsuya Mutoh and Jiro Abe, Fast photochromism involving thermally-activated valence isomerization of phenoxyl-imidazolyl radical complex derivatives, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7(16)*, 3067-3072. 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01271.

7. Yoichi Kobayashi and Jiro Abe, Real-time dynamic hologram of a 3D object with fast photochromic molecules *Adv. Optical Mater.*, **2016**, *4(9)*, 1354-1357. 査読有, <https://doi.org/10.1002/adom.201600218>.

8. Yoichi Kobayashi, Tetsuro Katayama, Takuya Yamane, Kenji Setoura, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka and Jiro Abe, Stepwise two-photon

induced fast photoswitching via electron transfer in higher excited states of photochromic imidazole dimer

J. Am. Chem. Soc., **2016**, *138(18)*, 5930-5938.
査読有, DOI: 10.1021/jacs.6b01470.

9. Katsuya Mutoh, Yuki Nakagawa, Akira Sakamoto, Yoichi Kobayashi and Jiro Abe, Stepwise two-photon-gated photochemical reaction in photochromic [2.2]paracyclophane-bridged bis(imidazole dimer), *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137(17)*, 5674-5677. 査読有, DOI: 10.1021/jacs.5b02862.

〔学会発表〕(計 21 件)

1. Yoichi Kobayashi, Stepwise Two-Photon Photochromic Molecules toward Realization of Photosynergetic Effects, 日本化学会第 98 春季年会 (招待講演), 2018 年

2. Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh, and Jiro Abe, Fast Photochromic Reactions with Stepwise Two-Photon Absorption Processes, CSJ Asian Young Session (招待講演), 2017 年

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/chem/kbys/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小林 洋一 (Yoichi Kobayashi)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号 : 10722796