

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22245025

研究課題名(和文)キラル高速フォトクロミック分子による革新的高速光スイッチング材料の創製

研究課題名(英文)The development of innovative fast photo-switching materials based on chiral fast photochromic molecules

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) 34,800,000円、(間接経費) 10,440,000円

研究成果の概要(和文)：本基盤研究では、キラル高速フォトクロミック分子による革新的高速光スイッチング材料の創製の観点に立ち、「究極の立体映像方式」であるホログラムの動画実現に向けた実時間ホログラム材料、キラルネマチック相の螺旋ピッチ長の実時間光制御、超解像顕微鏡用蛍光プローブ分子としての高速フォトクロミック蛍光スイッチ分子の開発研究を推進した。顕著な研究成果は、フォトクロミック材料を使った三次元物体の実時間ホログラムを世界で初めて成功したことである。

研究成果の概要(英文)：From the viewpoint of the development of innovative fast photo-switching materials based on chiral fast photochromic molecules, we promoted the development of the real-time dynamic hologram materials, real-time control of the helical pitch of chiral nematic liquid crystalline phase, and fast photochromic fluorescence switch molecules for the application of fluorescence probes of super-resolution microscopy. The outstanding research result is the success of the real-time dynamic hologram of a 3D object.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：フォトクロミズム イミダゾール二量体 液晶 光学活性 光スイッチ ホログラム

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は発色体であるラジカル分散を抑制し、高速フォトクロミズムを実現することを目的として、ナフタレン架橋型イミダゾール二量体を開発した。この分子は紫外光照射により無色から緑色に発色するフォトクロミズムを示し、室温ベンゼン溶液における発色体の半減期は179 ミリ秒であった。これまでも、高速な熱消色反応を示すいくつかのフォトクロミック分子が報告されているが、従来の分子では光定常状態において発色体が十分に蓄積されず、発色を目視で確認することは困難であった。それに対して、この化合物の溶液に365 nmの紫外線を照射すると、光が当たっている部分のみ発色し、光を遮ると瞬時に消色する高速フォトクロミズムを観測することができる。その理由としては、高速フォトクロミック分子に要求される理想的な光反応量子収率と消色反応速度が実現されていることがあげられる。さらに、発色体の半減期が数百ミリ秒という適度な速さであるために、光定常状態では適量の発色体が生成して鮮やかに発色することに加えて、光を遮ると瞬時に消色する理想的な高速フォトクロミズムを示す。このように、高い発色濃度と高速な消色反応速度を併せ持つ高速フォトクロミック分子は類を見ず、これまでの熱消色型フォトクロミック分子の概念を覆すものである。この高速消色反応はポリメチルメタクリレートやポリスチレンのようなありふれた高分子マトリックス中でも維持され、新たな高速スイッチング分子としての展開が期待される。

## 2. 研究の目的

研究代表者が開発した架橋型イミダゾール二量体は、高い光反応量子収率、高発色濃度、および高速熱消色特性を併せ持ち、調光レンズ、セキュリティインクを始めとして幅広い領域での応用が期待されている。本基盤研究では、キラル高速フォトクロミック分子による革新的高速光スイッチング材料の創製の観点に立ち、以下の研究を重点的に推進する。

### (1) 実時間ホログラム材料の開発

専用眼鏡を使うことなく立体動画映像を再生する方法の一つであるホログラフィー方式空間像再生技術は、被写体から発せられた光の波面そのものを再生する方式であり、眼が疲れず、自然な立体視ができることから、「究極の立体映像方式」と言われている。しかし、その実現には撮像・表示素子のサブミクロン化をはじめとして多くの困難を伴う。高速フォトクロミック分子は光が当たっている時のみ透過率や屈折率が変化し、光を遮ると速やかに光照射前の透過率や屈折率に戻るため、実時間ホログラム材料に適う材料である。本研究では高速フォトクロミック分子を用い、ホログラフィー方式立体テレビに供する実時間ホログラム材料の礎を築く。

### (2) 高速フォトメカニカル変換材料の開発

光エネルギーを力学的エネルギーに変換して利用する場合には、従来技術では太陽電池のように、光エネルギーを一度電気エネルギーに変換するプロセスが必要になる。しかし、近年のフォトクロミズム研究の進展により、光エネルギーを力学エネルギーに直接変換することが可能になりつつある。このようなフォトメカニカル変換は、ジアリールエテンやアゾベンゼンといった従来型のフォトクロミック分子で報告されており、光照射による分子構造変化をバルク材料の形態変化に結びつけるものである。本研究では、光照射時のみ分子構造が変化する高速フォトクロミック分子を用いて、光照射のON、OFFにより高速可逆変形する高速フォトメカニカル変換材料の創出を目指す。

### (3) 高速フォトニクス材料の開発

シクロファン架橋型ラジカル分散抑制HABIはシクロファン骨格に起因する光学不斉を有するが、申請者はキラルカラムを用いて光学分割を行ったエナンチオマーの発色体が可視光領域で円偏光二色性(CD)を示すことを見いだした。すなわち、高速フォトクロミック分子の旋光性を光で高速スイッチすることが可能である。本研究では、光照射のON、OFFにより偏光、位相、蛍光強度などを高速に制御して光情報処理を可能とする高速フォトニクス材料の創出に挑む。

## 3. 研究の方法

高速フォトクロミズムを示す架橋型イミダゾール二量体は合成の容易さから、多様な系に展開できることが長所といえるが、熱消色反応の高速性を活かすことで、調光材料に留まらず、パルス光信号に応答する優れた高速光スイッチ分子として幅広い応用分野が期待される。研究期間の前半では、ホログラム光学系を整備するとともに、高速フォトクロミック高分子材料を用いて実時間ホログラム材料としての可能性を検証する。後半には、実時間ホログラム材料の研究を継続しつつ、新たに高速フォトメカニカル変換材料や高速フォトニクス材料の研究開発を推進する。

## 4. 研究成果

### (1) 実時間ホログラム材料の開発

ホログラフィー方式空間像再生技術は、被写体から発せられた光の波面そのものを再生する方式であり、眼が疲れず、自然な立体視ができることから、「究極の立体映像方式」と言われている。しかし、ホログラム再生技術が発達する一方で、物体の動きに追従して表現できる高速応答ホログラム材料がこれまでになく、材料面からのアプローチが不可欠であった。本研究では、[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体誘導体をポリマーに分散した高速フォトクロミックフ

フィルムを用いて、二次元フォトマスクの実時間ホログラムを世界で初めて成功した。高速フォトクロミズムを用いたホログラムをさらに発展させるため、対象物体を二次元フォトマスクから三次元物体に展開して実時間ホログラムを観測した。三次元物体を用いたホログラム形成実験では、二次元フォトマスクを用いた場合と比べて散乱により物体光の強度が著しく減少してホログラムの形成時間が遅くなるため、形成時間と消滅時間の両方を考慮する必要がある。そこで、高速フォトクロミックフィルムのホストポリマーの柔軟性や、ポリマーにドーピングするフォトクロミック分子の濃度や熱消色反応速度を最適化してホログラムの形成時間を高速化させた結果、三次元物体の連続的な実時間ホログラムの観測に世界で初めて成功した。

### (2) 高速フォトメカニカル変換材料の開発

本研究では、光照射時にのみ分子構造が変化する高速フォトクロミック分子を用いて、光照射のON、OFFにより高速可逆変形する高速フォトメカニカル変換材料の創出を目指した。具体的には、液晶相の相転移を利用して光による物質形状変化の実現を目指した。

ネマチック液晶に少量のキラリティを有する光学活性物質を添加すると、液晶分子の配向方向が連続的に回転した螺旋構造を有するキラルネマチック相を形成する。キラルネマチック相は螺旋周期（ピッチ長）と同等の波長の光を選択的に反射する性質を持つため、ピッチ長が可視光領域の波長程度であれば液晶は色づいて見える。この選択反射を利用したキラルネマチック相の表示素子は、従来の液晶表示素子に必要な不可欠なバックライト、偏光板、カラーフィルターなどを省くことができ、重要な液晶技術の一つである。キラルネマチック相のピッチ長は、添加する光学活性物質の濃度、光学純度、分子構造や温度に敏感に反応して変化するため、様々な外部刺激による制御が研究されてきた。本研究では、フォトクロミック分子を用いた光制御を行った。新たなキラル高速フォトクロミック分子を開発することで、キラルネマチック相の螺旋ピッチ長の実時間光制御、キラルネマチック相から等方相への可逆的高速光相転移の実現に成功した。本研究成果は、今後の高速フォトメカニカル変換材料の展開に重要な知見を与えるものである。

### (3) 高速フォトリクス材料の開発

蛍光顕微鏡は生体細胞構造や細胞内ダイナミクスを検討するのに有用なツールである。近年では超解像顕微鏡と呼ばれる新たな蛍光顕微鏡が確立され、回折限界を超える空間分解能が達成され、より詳細なイメージングが可能になっている。光スイッチング顕微鏡では、光照射による蛍光プローブの蛍光能のON、OFFスイッチングを利用する。現在、

プローブとして光スイッチング能を有する蛍光タンパク質の開発が広く進められているが、タンパク質をプローブとして用いた場合、その分子量の大きさから標的とする生体分子の機能を損なう恐れがある。そこで、有機フォトクロミック分子のように、低分子で光により異性化する分子を用いることで超解像イメージを達成することを目指した。架橋型イミダゾール二量体は光照射によりラジカルを生成するため、ラジカル状態では蛍光が消光されることが期待される。そこで蛍光ユニットを架橋型イミダゾール二量体に導入した新規化合物を合成し、フォトクロミズムに伴う蛍光消光を検討した。

蛍光色素としてフルオレセインを導入した化合物をドーピングしたポリマーフィルムを作成し、蛍光顕微鏡下で紫外光を局所的に照射すると、照射部位のみ速やかに蛍光強度が減少し、数秒かけて蛍光強度が回復したことから、紫外光照射によりラジカルが生成し、蛍光ユニットからラジカルへのエネルギー移動により蛍光が消光したと考えられる。

一方で、実際に超解像イメージングや単分子レベルでの蛍光スイッチングを検討するためには、光退色に強い蛍光色素の導入およびフォトクロミズムの刺激光である紫外光照射でのフォトクロミズムの量子収率の向上が望まれる。そこで蛍光色素としてペリレンビスイミド（PBI）を導入した新規化合物を設計・合成した。蛍光励起光（波長 540 nm）を定常的に照射している状態で 5 ns レーザパルス（波長 355 nm）を照射すると蛍光強度は約 50%減少し、ラジカルの熱戻り反応に伴って蛍光強度が回復することがわかった。そこで、PBI からラジカルへのエネルギー移動効率を求めめるために単一光子計数法を用いて蛍光寿命を測定した。蛍光励起光と共に波長 360 nm の連続光を照射し定常的にラジカルを生成させると、蛍光寿命 89 ps の短寿命成分が観測された。これはラジカルにおいて PBI からのエネルギー移動が起こったためと考えられ、エネルギー移動効率を算出すると約 98%と求められた。

架橋型イミダゾール二量体に導入した蛍光ユニットから発せられる蛍光は、フォトクロミック反応に伴い効率的に消光されることを実証するに至った。架橋型イミダゾール二量体の大きな特徴は、光照射により生成する発色体であるラジカルは、ラジカル再結合反応により、速やかに元のイミダゾール二量体に戻る高速フォトクロミズムを示すことであるが、この高速フォトクロミック特性が蛍光の高速光スイッチを可能にしている。このような機構に基づく蛍光スイッチは初めてのものであり、超解像顕微鏡用の蛍光プローブとして高いポテンシャルを有していることを示すことができた。今後は、単分子蛍光スイッチングおよび超解像イメージング測定を行うことで革新的な超解像顕微鏡観察技術の進展が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 21 件)

Hiroaki Yamashita, Jiro Abe, Pentaarylbiimidazole, PABI: An easily synthesized fast photochromic molecules with superior durability, Chem. Commun., 査読有, 印刷中, DOI: 10.1039/c4cc03137g

Takahiro Iwasaki, Tetsuya Kato, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Chiral BINOL-bridged imidazole dimer possessing sub-millisecond fast photochromism, Chem. Commun., 査読有, 印刷中, DOI: 10.1039/c4cc02710h

Emi Nakano, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Electrochemistry of [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimers: Rational understanding of the electronic structures, J. Phys. Chem. A., 査読有, 2014, 118(12), 2288-2297, DOI: 10.1021/jp412672a

Kentaro Shima, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, Jiro Abe, Enhancing the versatility and functionality of fast photochromic bridged-imidazole dimers by flipping imidazole rings, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 2014, 136(10), 3796-3799, DOI: 10.1021/ja501028v

Hiroaki Yamashita, Jiro Abe, Remarkable solvatochromic color change via proton tautomerism of a phenol-linked imidazole derivative, J. Phys. Chem. A., 査読有, 2014, 118(8), 1430-1438, DOI: 10.1021/jp5007928

Tetsuo Yamaguchi, Sayaka Hatano, Jiro Abe, Multistate photochromism of 1-phenyl-naphthalene-bridged imidazole dimer that has three colorless isomers and two colored isomers, J. Phys. Chem. A., 査読有, 2014, 118(1), 134-143, DOI: 10.1021/jp411190d

Stéphanie Delbaere, Maylis Orio, Jerome Berthet, Michel Sliwa, Sayaka Hatano, Jiro Abe, Insights into the recombination of radical pair in hexaarylbiimidazoles, Chem. Commun., 査読有, 2013, 49, 5841-5843, DOI: 10.1039/C3CC43037E

Katsuya Mutoh, Kentaro Shima, Tetsuo Yamaguchi, Masayuki Kobayashi, Jiro Abe, Photochromism of a naphthalene-bridged imidazole dimer constrained to the "anti" conformation, Org. Lett., 査読有, 2013, 15(12), 2938-2941, DOI: 10.1021/o1401012u

Norihito Ishii, Jiro Abe, Fast

photochromism in polymer matrix with plasticizer and real-time dynamic holographic properties, Appl. Phys. Lett., 査読有, 2013, 102, 163301, DOI: 10.1063/1.4803025

Katsuya Mutoh, Michel Sliwa, Jiro Abe, Rapid fluorescence switching by using a fast photochromic [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer, J. Phys. Chem. C., 査読有, 2013, 117(9), 4808-4814, DOI: 10.1021/jp309917s

Sayaka Hatano, Takeru Horino, Atsuhiko Tokita, Toyoji Oshima, Jiro Abe, Unusual negative photochromism via a short-lived imidazolyl radical of 1,1'-binaphthyl-bridged imidazole dimer, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 2013, 135(8), 3164-3172, DOI: 10.1021/ja311344u

Norihito Ishii, Tetsuya Kato, Jiro Abe, A real-time dynamic holographic material using a fast photochromic molecule, Sci. Rep., 査読有, 2012, 2, 819, DOI: 10.1038/srep00819

Katsuya Mutoh, Emi Nakano, Jiro Abe, Spectroelectrochemistry of a photochromic

[2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer: Clarification of the electrochemical behavior of HABI, J. Phys. Chem. A, 査読有, 2012, 116(25), 6792-6797, DOI: 10.1021/jp3038973

Sayaka Hatano, Jiro Abe, A peroxide-bridged imidazole dimer formed from a photochromic naphthalene-bridged imidazole dimer, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 2012, 14, 5855-5860, DOI: 10.1039/C2CP40239D

Shigekazu Kawai, Tetsuo Yamaguchi, Tetsuya Kato, Sayaka Hatano, Jiro Abe, Entropy-controlled thermal back-reaction of photochromic [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer, Dyes Pigm., 査読有, 2012, 92(2), 872-876, DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.009

Hiroaki Yamashita, Jiro Abe, Photochromic properties of [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer with increased photosensitivity by introducing pyrenyl moiety, J. Phys. Chem. A, 査読有, 2011, 115(46), 13332-13337, DOI: 10.1021/jp204440s

Sayaka Hatano, Kana Fujita, Nobuyuki Tamaoki, Takashi Kaneko, Takuya Nakashima, Masanobu Naito, Tsuyoshi Kawai, Jiro Abe, Reversible

photogeneration of a stable chiral radical-pair from a fast photochromic molecule, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 2011, 2(21), 2680-2682, DOI: 10.1021/jz2012935

Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Photochromism of a water-soluble vesicular

[2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer, *Chem. Commun.*, 査読有, 2011, 47(31), 8868-8870, DOI: 10.1039/C1CC12640G

Katsuya Mutoh, Jiro Abe, Comprehensive understanding of structure-photosensitivity relationships of photochromic [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimers, *J. Phys. Chem. A.*, 査読有, 2011, 115(18), 4650-4656, DOI: 10.1021/jp201969q

Masahiro Takizawa, Atsushi Kimoto, Jiro Abe, Photochromic Organogel Based on [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer with Tetrapodal Urea Moieties, *Dyes Pigm.*, 査読有, 2011, 89(3), 254-259, DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.03.019

- ② Sayaka Hatano, Ken Sakai, Jiro Abe, Unprecedented radical-radical reaction of a [2.2]paracyclophane derivative containing an imidazolyl radical moiety, *Org. Lett.*, 査読有, 2010, 12(18), 4152-4155, DOI: 10.1021/ol1017933

〔学会発表〕(計 118 件)

阿部二郎、架橋型イミダゾール二量体の高速および逆フォトクロミズム、日本化学会第94春季年会、2014年3月30日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県)

Jiro Abe, Unusual negative photochromism via a biradical of biaryl-bridged imidazole dimer, International Symposium on Photochromism 2013 (ISOP-2013) (招待講演)、2013年9月23日、Humoldt-Universitat zu Berlin (ドイツ)

阿部二郎、高速フォトクロミック分子の開発、2013年光化学討論会(光化学協会賞受賞講演)2013年9月12日、愛媛大学城北地区(愛媛県)

Jiro Abe, Unusual negative photochromism of biaryl-bridged imidazole dimer, International Conference on Photochemistry 2013 (ICP2013) (招待講演)2013年7月25日、Leuven (Belgium)

阿部二郎、実用化を目指した高速フォトクロミック分子の高機能化、第13回リ

ング・チューブ超分子研究会シンポジウム(招待講演)2013年2月22日、東工大すずかけ台キャンパス(神奈川県)

阿部二郎、高速フォトクロミック分子の開発、東北ポリマー懇話会いわき地区講演会(招待講演)2012年12月14日、株式会社クレハいわき事業所(福島県)

阿部二郎、Real-time photocontrol of chiral nematic liquid crystalline phases by the fast photochromic molecules, 6th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (招待講演)2012年7月26日、東京理科大学森戸記念館(東京都)

Jiro Abe, Recent development of the fast photochromic [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimers, XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, 2012年7月17日、コインブラ(ポルトガル)

Jiro Abe, Development of fast photochromic molecules, The 16th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2012) (招待講演)2012年6月28日、チェジュ(韓国)

阿部二郎、高速フォトクロミック分子の開発と新機能創成、第5回有機電子系シンポジウム(招待講演)2011年11月25日、ホテルアウィーナ大阪(大阪府)

Jiro Abe, Fast Photochromism of [2.2]paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers, 14th Asian Chemical Congress (14ACC) (招待講演)2011年9月8日、Queen Sirikit National Convention Center バンコク(タイ王国)

阿部二郎、高速フォトクロミック分子の開発と将来展望、分子研所長招聘研究会「2020年の物質分子科学を語る」(招待講演)2010年12月1日、分子科学研究所(愛知県)

Jiro Abe, Fast Photochromism of [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers, 6th International Symposium on Organic Photochromism (ISOP-2010) (招待講演)2010年10月18日、日石横浜ホール

阿部二郎、実用的高速フォトクロミック材料の開発、27th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-27) (基調講演)2010年6月25日、千葉大学

〔図書〕(計 3 件)

Jiro Abe, Springer, New Frontiers in Photochromism; Eds. Masahiro Irie, Yasushi Yokoyama, Takahiro Seki, Chapter 9 "Fast photochromism of

bridged imidazole dimers”、2013 年、  
21 ページ

阿部二郎、共立出版、フォトクロミズム  
の新展開と光メカニカル機能材料 高  
分子学会編集・最先端材料システム One  
Point 8 巻「フォトクロミズム」、2012  
年、9 ページ

阿部二郎、シーエムシ - 出版、フォトク  
ロミズムの新展開と光メカニカル機能  
材料、2011 年、7 ページ

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemH  
P/phys3/top/abe.html](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：7 0 2 1 1 7 0 3