

高速熱消色型フォトクロミック分子の進展

Recent Advances in Photochromic Molecules with Fast Thermal Bleaching Rate

青山学院大学工学部・科学技術振興機構CREST 阿部二郎
School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University; JST-CREST
Jiro ABE

Considerable interest has been focused on organic photochromic materials that change their color upon irradiation with light; the photogenerated species can be reversed to the initial species either by thermally or by subsequent irradiation with a specific wavelength of light. In particular, thermally reversible photochromic molecules offer the opportunity to change and reset the molecular properties by simply turning a light source on and off. However, the thermal back-reaction of colored species toward their colorless form is generally on the timescale of tens of seconds to minutes, which precludes their practical use in certain applications, such as optical data processing and light modulators. Increasing the thermal-bleaching rate for thermally reversible photochromic molecules is essential for the development of revolutionary optical switching devices. In this review, the brief history of the field is overviewed, and the key features of the designing of the fast photochromic molecules are described with representative papers.

1. はじめに

近年、フォトクロミズムを利用して物質の光学特性、電気特性、磁気特性、形状などを光によって可逆的に制御する研究が活発に進められている¹⁻⁹⁾。フォトクロミズムとは、「光の作用により単一の化学種が、分子量を変えずに色異なる二つの異性体を可逆的に生成する現象」をいう¹⁰⁻¹⁴⁾。一方の異性体Aに特定の波長の光を照射すると、結合様式あるいは電子状態が変化し、分子構造の異なる他方の異性体Bに変換し、その結果、吸収スペクトルが変化することで色が変化する。光生成した異性体Bは、別の波長の光照射、あるいは熱的に元の分子構造の異性体Aに戻り、色も元に戻る。ジアリールエテン¹⁵⁾やフルギド¹⁶⁾のように異性体Bが熱的に安定なP型フォトクロミック分子では、光を作用させない限り、室温下では長時間異性体Bの状態を保つことができるが、アゾベンゼン、スピロピラン^{17,18)}、ヘキサアリールビイミダゾール (HABI)¹⁹⁾のように異性体Bが熱的に不安定なT型フォトクロミック分子の場合には、光を作用させなくても熱反応により異性体Aに戻る。今日のフォトクロミズム研究の隆盛は1952年のFischerとHirshbergによるスピロピラン類の研究に端を発している¹⁷⁾。

自然界ではフォトクロミック分子は様々な機能の発現を調節する光スイッチとして重要な役割を担っている。脊椎動物の網膜には、桿体、錐体とよばれる二種類の視細胞があり、前者は薄明視(明暗)を、後者は昼間視(色)を司っている。視細胞の光受容部には特有な視物質が含まれているが、最もよく研究されているのはロドプシンである²⁰⁾。ロドプシンは色素タンパク質で、その発色団は11-*cis*レチナールであり、タンパク質部分はオプシンとよばれている。11-*cis*レチナールは可視光を吸収するとall-*trans*レチナールに光異性化し、オプシンから解離して、オプシンの構造変化を引き起こす。この光化学反応が視覚の初期過程である。また、フィトクロムは植物の光形態形成を司って

いるフォトクロミック色素タンパク質である²¹⁾。暗所で育った単子葉植物から抽出・精製したフィトクロム溶液では664 nmに吸収極大を持つ赤色光吸収型フィトクロム(P_R)として存在するが、赤色光を吸収すると724 nmに吸収極大を持つ近赤外光吸収型フィトクロム(P_{FR})に変換する。一方、P_{FR}は近赤外光を吸収するとP_Rに変換する。このP_RとP_{FR}の間に起こる光変換は、繰り返し可逆的に起こることができる。植物の種子に赤色光を当てた場合にはよく発芽するが、近赤外光を当てた場合にはほとんど発芽しないことから、P_{FR}の働きで発芽に関わる酵素の合成が誘導され、発芽が起きると考えられている。

バクテリオロドプシン(bR)は古細菌(Archae)に属する高度好塩菌*Halobacterium salinarum*の細胞膜に存在する膜タンパク質で、ロドプシンと同じく発色団としてレチナールを持つ²²⁻²⁵⁾。単量体の分子量は約26,000(248残基)で、それが三量体を単位に6方晶系の二次元結晶として、紫膜とよばれるパッチを形成している。bR中のレチナールはLys216とシッフ塩基結合(-CH=N-)を形成しているが、シッフ塩基はプロトン化(-CH=NH⁺)している。bRが光を吸収すると、all-*trans*型レチナールは13-*cis*レチナールへ光異性化、プロトン移動、細胞外へプロトン放出、シッフ塩基の再プロトン化を経て、再度、最初のall-*trans*型レチナールへ戻ることで、細胞質側から細胞外側へ一つのプロトンを能動輸送する²⁶⁻²⁹⁾。好塩菌はプロトン輸送によって生まれた電気化学的ポテンシャル差を利用してATP合成、鞭毛の回転、イオンの輸送などを行う。特筆すべきことに、bRのプロトン輸送過程はサイクル反応であり、野生型bRの光反応サイクルは約20ミリ秒程度である。これは、まさに自然界に存在する高速熱消色反応である。bRはフォトクロミズムに伴う分子構造変化を巧みに利用して光エネルギー変換を行っているが、最近では、高速原子間力顕微鏡を用いて、光励起に伴う変異体bRの実時間動態観察が報告されている^{30,31)}。

室温程度の熱エネルギーで異性体Bから異性体Aに戻るT型フォトクロミック分子は光照射のON、OFFだけで物質の透過率、屈折率、反射率³²⁾、蛍光強度などをスイッチすることができるので、様々な用途に利用することができる。産業的に利用されているものとしては調光レンズが有名である。屋外の太陽光が強い環境では可視光を吸収する異性体Bに光異性化して可視光の透過率を下げること、太陽光の眩しさを軽減し目の健康を守る眼鏡用レンズである。紫外線量の少ない屋内では、異性体Aに戻ることで速やかに退色して無色に近い状態になる。現在、製品として販売されている調光レンズでは、完全消色には数分から数十分の時間を要するが、熱消色反応のさらなる高速化に向けた研究が行われている。一方、T型フォトクロミック分子の熱消色反応速度をミリ秒からナノ秒程度にまで高速化することにより、その応用範囲は格段に広がる。例えば、全光型論理回路³³⁻³⁵⁾、超解像蛍光顕微鏡³⁶⁻⁴⁸⁾、実時間光情報処理⁴⁹⁻⁵²⁾などへの応用が期待できる。本稿では、高速熱消色型フォトクロミック分子の最新の研究動向について紹介する。

2. ベンゾピラン誘導体

代表的フォトクロミック分子の一つであるスピロピランは二つの異なるヘテロ環ユニットから構成されている。一つはベンゾピランユニットで、他方はインドリン環ユニットであるが、これら二つのユニットはスピロ炭素原子を共有して結合されており、互いに直交した立体配置をとっている¹⁷⁾。1966年、Beckerらはスピロピランの研究を進めている過程で、Fig.1に示すベンゾピラン (2H-クロメン) がフォトクロミズムを示すことを見いだした^{53,54)}。無色のベンゾピランに紫外光を照射すると、スピロピランのフォトクロミズムと同様にC-O結合が切れて開環体が生成することで赤色に発色し、熱あるいは可視光照射で閉環体に戻る。スピロピラン類の発色体は双性イオン構造をとるのに対して、ベンゾピラン類の発色体はカルボニル基をもつ中性構造をとることが特徴である。

ベンゾピラン誘導体であるナフトピラン類 (Fig.2) は熱消色反応速度が比較的速く、繰り返し耐久性も高いために調光レンズへの応用に向けた研究が行われている⁵⁵⁻⁶²⁾。た

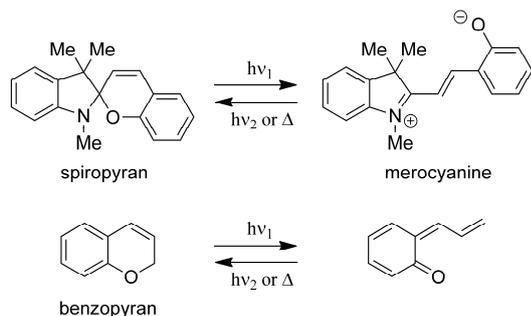


Fig. 1 Photochromic reaction of spiropyran and benzopyran.

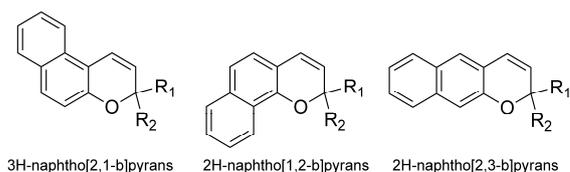


Fig. 2 Chemical structures of naphthopyrans.

だ、研究草創期には発色体に関する詳細な記述は行われなかった。Beckerは米国特許に3,3-ジフェニル-3H-ナフト[2,1-b]ピランのフォトクロミック挙動について、「-40°C以下で紫外光を照射すると、オレンジ色に発色するが、室温では消色して無色になる」とだけ記している⁶³⁾。1986年にLenobleとBeckerは室温でのレーザーフラッシュフォトリス測定を行い、開環体は430 nmに吸収極大を持ち黄色を呈することを報告したが、発色体の半減期については明確に言及せず、400マイクロ秒まで安定であると記したに過ぎない⁶⁴⁾。一方、2H-ナフト[1,2-b]ピラン誘導体はプラスチック調光レンズとして実用化されており、代表的なものとしてPPG Industries社とEssilor International社の合弁会社であるTransitions Optical社が上市したTransitionsプラスチックレンズがある。

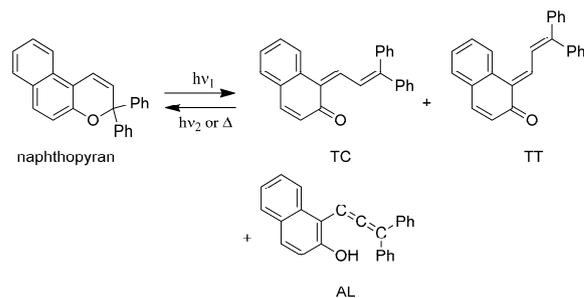


Fig. 3 Photochromic products of naphthopyrans.

ナフトピラン類に紫外光を照射すると、発色体として二種類の異性体transoid-cis (TC) 体とtransoid-trans (TT) 体、および無色のAL (allenyl naphthol) 体を生じる⁶⁵⁻⁶⁷⁾ (Fig.3)。AL体は熱的に不安定であり低温条件下でのみ観測される。光反応の主生成物であるTC体は熱反応により速やかに元の閉環構造を持つ消色体に戻るが、TT体は熱的に安定であり長寿命であるため、熱消色反応過程はこれらに対応する速い減衰成分と遅い減衰成分の二成分を含む。もちろん置換基に依存することは言うまでもないが、TC体は数分から数十分で閉環体に戻るのに対して、TT体が完全に消失するまでには暗中で数十分から数時間を要する。すなわち、光定常状態に達した後に紫外光照射をやめると、TC体が比較的速やかに閉環体に戻ることで発色濃度は20%程度にまで退色するが、熱的に安定なTT体が残存するためにうっすらと発色した状態が長く続くことになる^{57,67,68)}。TT体はTC体を経由して閉環体に戻るが、可視光照射によりtrans-cis光異性化が起こり、TC体に異性化することで熱消色反応が加速される。したがって、紫外光照射を止めると

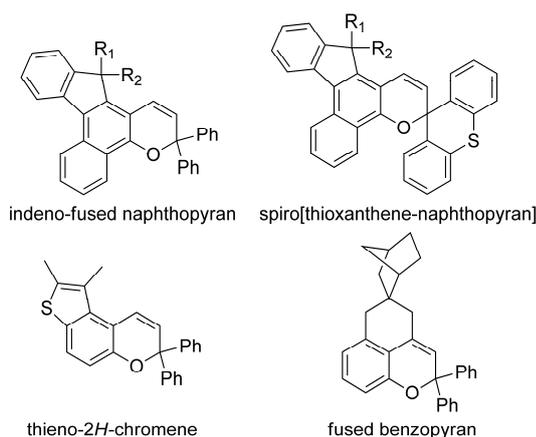


Fig. 4 Chemical structures of naphthopyran derivatives.

同時に可視光を連続照射した場合、TT体はTC体に光異性化するために、暗中よりも速やかに退色する⁶⁷⁾。Delbaereらは高分解能¹⁹F NMRを用いてフルオロフェニル基を導入したナフトピラン誘導体の開環体の光化学および熱反応に関する詳細な速度論的研究を報告している⁶⁵⁾。

熱消色型フォトクロミック分子を調光材料に応用する場合、発色反応の量子収率、発色体の色調、熱消色反応速度、耐光性が重要になるが、ナフトピラン類のフォトクロミック特性は分子構造に大きく依存することから様々な分子設計が検討されてきた (Fig.4)。特に、ナフトピランの5,6位にインデノ基を縮環させたインデノ縮合ナフトピランでは開環体の π 共役が広がることで、モル吸光係数の増大を伴う吸収極大波長の長波長シフトと、TC体の立体的不安定性増大に起因する熱消色反応の大幅な高速化が達成された^{66,68,69)}。このような分子設計戦略により発色状態の色調のバリエーションの広がりも含めて、調光レンズとしての性能を大幅に改善することが可能になり、国内外で数多くの特許が出願されている。さらに、 sp^3 炭素に置換している二つのフェニル基を硫黄で架橋したインデノ縮合スピロ [チオキサテン-ナフトピラン] 類では発色体の半減期は室温トルエン中で40秒程度にまで高速化されるとともに、TT体由来する長寿命成分も減少することが見いだされた⁷⁰⁾。他にもナフトピランの5,6位にジメチルチオフェン環を縮環させたチエノ-2H-クロメンが報告されており、TC体の室温での半減期は325ミリ秒と大幅な高速化が達成されているが、濃度が0.1ミリモルのトルエン溶液に室温で 40 Wm^{-2} の紫外光を連続照射しても発色を目視することはできなかった⁷¹⁾。これは、熱消色反応が速すぎて、光定常状態で十分な量の発色体が蓄積しなかったことに起因する。一方で、インデノ縮合ナフトピランの発色体でも熱的に安定なTT体が生成するために、さらなる改良が求められている。

長寿命のTT体の生成を抑制するためにピラン部位の4位の炭素とベンゼン部位の5位の炭素を架橋する方法が

Sousaらによって提案され、新しいタイプの縮環型ベンゾピランが合成された⁶⁸⁾。アセトニトリル溶液に室温で紫外光を照射しても溶液の色は無色のままで発色を目視することはできない。これは熱消色反応速度が大きいことを示唆しているが、レーザーフラッシュフォトリス法により過渡吸収スペクトルを測定することで、発色体は300 nmから650 nmまでの幅広い波長領域に吸収帯を有し、全ての波長領域で単一成分の指数関数的減衰を示すことがわかった。すなわち、発色体はTC体の1種類のみであり、巧みな分子設計によりTT体の生成を抑制することに成功した。特筆すべきことは、発色体の室温での半減期はアセトニトリル溶液中で650マイクロ秒と従来のナフトピラン類と比較して大幅に高速化されたことである。

スピロピランの分子構造をもとにして着想されたナフトピラン類は、その優れた耐光性と高速熱消色特性からプラスチック調光レンズとして実用化されたが、調光材料以外の用途についてはほとんど検討されていないのが現状である。熱消色反応のさらなる高速化により、透過率、屈折率、蛍光などの光学特性に限らず、分子構造や双極子モーメントの大きな変化を利用した物質形状の高速光スイッチへの展開が期待される。

3. オキサジン誘導体

スピロピランに紫外光を照射すると、数ピコ秒でC-O結合の開裂が起こり、引き続きマイクロ秒の時間領域でC=C結合周りのcis-trans熱異性化が起きることでメロシアニンを生成する⁷¹⁾。発色体であるメロシアニンは、trans-cis熱異性化を起こした後に開環反応によりスピロピランに戻るため、消色反応は比較的遅いものになる。例えば、スピロピランのニトロ誘導体である6-nitroBIPSでは、発色体の半減期は室温アセトニトリル溶液中で4分48秒である。Raymoらは、メロシアニンが有するC=C結合を生成しえない発色体を合理的に分子設計することで、熱消色反応の高速化を図った^{72,73)} (Fig.5)。無色の[1,3]オキサジンは紫外光を吸収することで、スピロピランと同様にC-O結合の

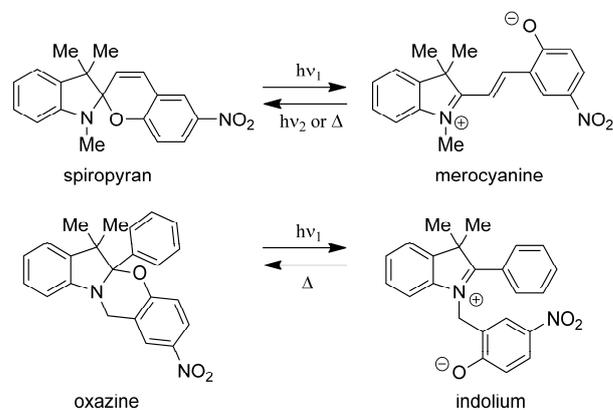


Fig. 5 Photochromic reactions of 6-nitroBIPS and oxazine.

開裂が起り、*p*-ニトロフェノレート部位を有するインドリウムを生成する。ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定により、発色体であるインドリウムは440 nmに吸収極大を持ち、室温アセトニトリル中の半減期が15ナノ秒という高速熱消色反応を示すことを報告した。スピロピラン類と比較すると熱消色反応の大幅な高速化が実現されている。また、インドリウムは独立した*p*-ニトロフェノレート部位を持つことに着目し、*p*-ニトロフェノレートアニオン分子のモル吸光係数を用いることで、紫外光照射により生成したインドリウムの分子数を推算してフォトクロミック反応の量子収率を約0.1と求めた⁷³⁾。さらに、パルス幅6ナノ秒、出力8mJのレーザーパルスを3,000回照射してもオキサジンの吸収スペクトルとインドリウムの過渡吸収スペクトルに変化が見られないことから、オキサジンが光反応に対して高い繰り返し耐久性を有していること、およびフォトクロミック反応は溶存酸素による影響を受けないことが示された。置換基がフォトクロミック反応に及ぼす影響についても詳細に検討されている^{74,75)}。興味深いことに、インドリウムを生成するオキサジンの開環反応は熱的にも進行し、熱開環反応の速度論的研究が¹H NMRを用いて行われている⁷³⁾。すなわち、吸収スペクトルで確認することはできないが、室温下でも消色体のオキサジンと発色体のインドリウムの熱平衡混合物として存在していることがわかった。

オキサジンのように光反応量子収率が小さく、熱消色反応が速いと、通常の光照射条件下では目視による発色を確認することはできないので、調光レンズ材料としての用途には不適切な分子である。そこで、Raymoらはオキサジンの高速熱消色反応を利用して超解像蛍光顕微鏡用蛍光色素に供する蛍光高速光スイッチ分子に展開した⁴³⁻⁴⁷⁾。通常の光学顕微鏡や蛍光顕微鏡では光の回折限界の問題があり、観測波長の半分程度以下の空間分解能を超えることはできないが、近年登場した超解像蛍光顕微鏡では回折限界をはるかに超える空間分解能を実現することが可能である。超解像蛍光顕微鏡の詳細については、本誌2011年の堀田らのレビューを参照されたい⁴⁸⁾。Hellが考案したSTED (Stimulated emission depletion) 顕微鏡は、共焦点レーザー顕微鏡の光学系を用いて、蛍光観察用励起光とSTED光の2種類のレーザーをほぼ同時に試料に照射することで蛍光顕微鏡観察を行うものであり、測定原理的にはRESOLFT (Reversible saturable optical fluorescence transitions) 法の範疇に属する。STED光は励起状態をレーザーの発振原理になっている誘導放出により失活させるためのものであり、ビームの中心部が暗く、周辺部が明るいドーナツ形状をしている。観察試料に対物レンズ側から中心位置を合わせた蛍光観察用励起光とSTED光を同時に照射すると、蛍光観察用励起光が照射されている部分から全方位に発せられる蛍光は対物レンズを通して観察することができるが、

STED光が照射されている部分から発せられる誘導放出光はSTED光の進行方向に出射されるため対物レンズ側には届かない。すなわち、蛍光観察用励起光とSTED光が重なっている部分からの蛍光は観察されないことになる。蛍光観察用励起光のビーム径が400 nm程度であっても、STED光のビームの中心部の暗い部分の径を50 nmにすることができれば、蛍光観察用励起光の中心径50 nmの部分からの蛍光のみを観察できることになり、光の回折限界を大きく超えることが可能となる。STED顕微鏡では、ドーナツビームは誘導放出を起こすための役割を担っているが、フォトクロミック反応を誘起するために利用することもできる。すなわち、蛍光性フォトクロミック分子に紫外光照射することで生成する発色体が蛍光消光を起こす場合には、STED顕微鏡を利用して超解像蛍光顕微鏡像を観察することが可能になる。STED顕微鏡は蛍光観察用励起光とSTED光を同期して試料上を高速に走査することで、回折限界を超えた蛍光像を取得するので、近隣部位の蛍光観察を可能とするためには、蛍光消光状態から蛍光状態への迅速な回復が必要になる。すなわち、発色体から消色体への高速消色反応が要求されるが、P型フォトクロミック分子では消色反応の光反応量子収率が、T型フォトクロミック分子では熱消色反応速度が重要になる。

Raymoらは蛍光部位としてBODIPYを導入した蛍光性オキサジン (Fig.6) を合成し、紫外光照射で生成したインドリウムでは、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET: Fluorescence resonance energy transfer) によりBODIPYの蛍光強度が8%減少することを報告した。蛍光強度の回復は熱消色反応速度と一致しており、マイクロ秒領域での蛍光強度変調が実現できた⁴⁴⁾。さらに、無蛍光性オキサジンに紫外光照射することで、蛍光性インドリウムを生成する高速熱消色型フォトクロミック分子についても報告しているが⁴⁵⁾、こちらの系は超解像蛍光顕微鏡の一つであるPALM (Photo-activated localization microscopy) に応用することが可能である⁴⁸⁾。

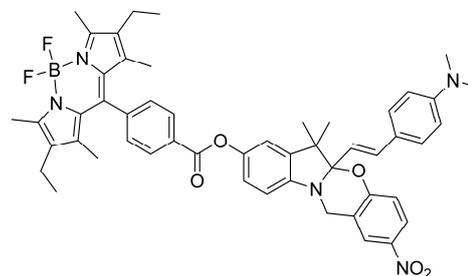


Fig. 6 Chemical structure of BODIPY-oxazine dyad.

このように、フォトクロミック分子を用いた蛍光強度のON-OFF光スイッチはSTEDやPALMのような光の回折限界を超えた超解像蛍光顕微鏡に応用できることから極めて重要な研究課題となっている。P型フォトクロミック分子を用いた蛍光スイッチは古くから研究されており実際

に超解像蛍光顕微鏡観察に用いられているが^{4,76-78}、蛍光のON-OFFを行うためには消色体を発色体に変換するための励起光源と、発色体を消色体に戻すための励起光源の二種類が必要になるのに対して、T型フォトクロミック分子では消色体を発色体に変換するための励起光源だけが必要になるところが特徴である。高速熱消色型フォトクロミック蛍光分子を超解像蛍光顕微鏡観察に用いるためには、発色反応の量子収率と蛍光強度のON/OFF比の改善が必要である。

4. 架橋型イミダゾール二量体

Fig.7に示すイミダゾール二量体であるHABI（ヘキサアリールイミダゾール）のフォトクロミズムは、発色反応は二つのイミダゾール環を結ぶC-N結合の光解離によるTPIR（トリフェニルイミダゾリルラジカル）の生成反応であり、消色反応は発色反応により生成したTPIR間のラジカル再結合反応である^{19,79-81}。ラジカル再結合反応は熱反応であり、光照射により促進されることはなく、熱反応によってのみ消色する典型的なT型フォトクロミック分子である。溶液中におけるTPIRからHABIへの戻り反応は、半減期が濃度に依存する二次反応に従う熱反応であることから、TPIRが消失して完全に消色するまでには数分の時間を要する。

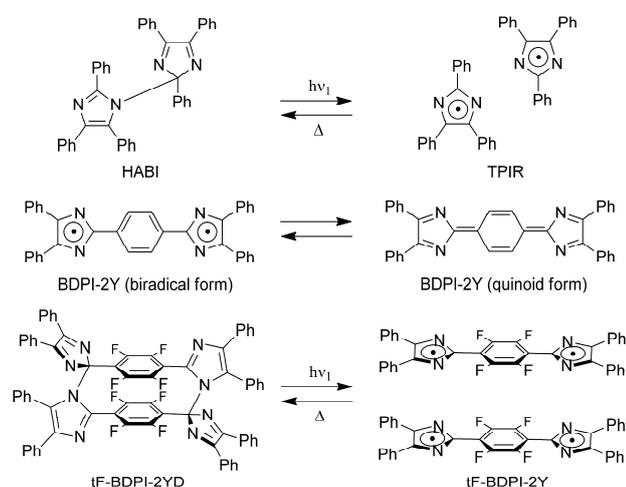


Fig. 7 Photochromic reaction of HABI, thermal equilibrium in BDPI-2Y, and photochromic reaction of tF-BDPI-2YD.

分子内に二つのイミダゾリルラジカル部位を有するBDPI-2Yは、二つの不対電子を持つビラジカル構造と不対電子を持たないキノイド構造の熱平衡として存在している⁸²。室温ではビラジカル構造の寄与が小さいために、TPIRに見られるような分子間ラジカル二量化反応は起こらない。一方で、菊地らはBDPI-2Yの中央のフェニル基の水素原子をすべてフッ素原子に置換したtF-BDPI-2Yでは分子間ラジカル二量化反応によりtF-BDPI-2YDを生成することを見いだした⁸³。これはフッ素原子の導入によりビラジカル性が増大したことに起因しており、このことは密度

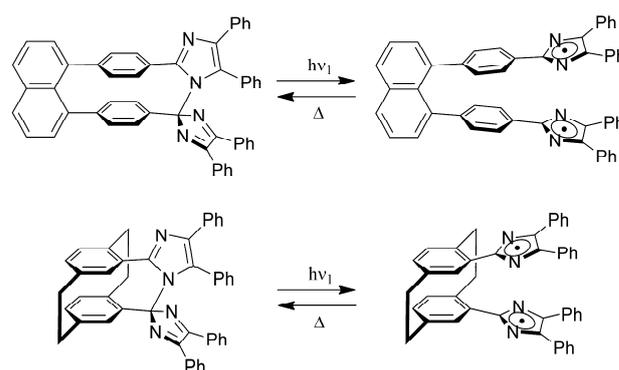


Fig. 8 Photochromic reactions of naphthalene-bridged imidazole dimer, and [2.2]paracyclophane-bridged imidazole dimer.

汎関数法による電子状態計算や電子スピン共鳴からも支持された。tF-BDPI-2Yの二量体であるtF-BDPI-2YDでは、イミダゾール環同士はHABIと同様にC-N結合により結合している。無色のtF-BDPI-2YDを有機溶媒に溶解させて紫外光を照射すると、溶液の色は瞬時に無色から青紫色に発色する。この溶液を暗所に一晚放置すると溶液の色は次第に薄くなり、やがては完全に無色に戻る熱消色型のフォトクロミズムを示す。

二つのイミダゾール環を架橋することで、TPIRの媒体中への散逸が抑制され、高速なラジカル再結合反応を示す高速熱消色フォトクロミック分子の創出が期待される。tF-BDPI-2YDの分子構造にヒントを得て開発された化合物が、岩堀らによって合成された二つのTPIRをナフタレンの1位と8位に配したナフタレン架橋型イミダゾール二量体である⁸⁴⁻⁸⁷ (Fig.8)。ナフタレン架橋型イミダゾール二量体に紫外光を照射することで生成する発色体のラジカル二量化反応は一次の反応速度式に従い、室温ベンゼン溶液中における発色体の半減期は730ミリ秒と大幅に高速化した。このようなナフタレン架橋型イミダゾール二量体の溶液に室温で紫外線を照射すると、光が当たっている部分のみ発色し、光を遮ると速やかに消色する高速熱消色反応を観測することができる。その理由としては、高速熱消色フォトクロミック分子に要求される理想的な性質、すなわち大きな光反応量子収率と大きなモル吸光係数、および大きな消色反応速度の実現があげられる。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これまでに類を見ず、従来のT型フォトクロミック分子の概念を覆すものとなった。

架橋型イミダゾール二量体の熱消色反応速度のさらなる高速化を意図して合理的に設計された化合物が、TPIRの散逸を抑制する新たな架橋基として[2.2]パラシクロファン骨格を採用した[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体である^{88,89} (Fig.8)。この化合物も、HABIやナフタレン架橋型イミダゾール二量体と同様に、二つのイミダゾール環同士はC-N結合により結合している。結

晶、溶液中、ポリマー中の何れにおいても紫外光を照射すると無色から青色に発色し、光を遮ると瞬時に無色に戻る高速熱消色反応を示す。消色反応は一次の反応速度式に従い、室温ベンゼン溶液における発色体の半減期は33ミリ秒であり、ナフタレン架橋型イミダゾール二量体の発色体の半減期と比較して約22倍の高速化が達成された。発色体は350 nmから1,000 nmに至る可視光全域から近赤外光域に至る幅広い吸収帯を有する。[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体は合成が比較的容易であり多様な誘導体の合成が可能である⁹⁰⁾。これまでに、消色体の吸収がUVA領域や可視光域にみられる高感度誘導体⁹¹⁻⁹³⁾や、発色体の半減期が33マイクロ秒と熱消色反応が1,000倍に高速化した誘導体⁹⁴⁾が開発されている。さらに、アクリレート基やメタクリレート基を導入したフォトクロミックモノマー誘導体のラジカル重合により、側鎖型フォトクロミックポリマーが合成されている^{89,95)}。尿素部位を導入した誘導体として光応答性水素結合型有機ゲル化剤⁹⁶⁾、水中で球状ベシクルやオリゴラメラベシクルを形成する両親媒性誘導体も開発されている⁹⁷⁾。これらのポリマーや有機ゲル、ベシクルでも高速熱消色反応特性を示し、幅広い分野での応用が期待される。

[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体の特徴は、高い分子設計自由度に加えて、ほぼ1に近い大きな光反応量子収率と優れた繰り返し耐久性にある。これまでのT型フォトクロミック分子には見られない優れた高速熱消色特性を利用することで、新たな高速光スイッチの用途が期待される。例えば、透過率や屈折率の高速変調を利用することで干渉縞の高速形成と高速消去が可能となるが、われわれは[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ドーブしたフォトクロミックフィルムを用いて、記録物体の動きに再生画像が実時間で追従する実時間動画（リアルタイム）ホログラムの実現に成功した。今後、さらに高機能化した架橋型イミダゾール二量体の幅広い分野での応用展開が期待されている。

4. おわりに

熱反応により消色体に戻るT型フォトクロミック分子の特徴は、光照射のON、OFFだけで物質の性質を可逆的に切り替えられることである。本稿で紹介した化合物以外にも特徴ある高速熱消色型フォトクロミック系⁹⁸⁻¹⁰³⁾が報告されているが、バクテリオロドプシンのような優れた熱消色反応速度と繰り返し耐久性を有するものは未だ少ないのが現状である。応用面を考えると眼鏡用調光レンズや紫外線チェッカー、セキュリティインクのような色変化を利用する用途が思い浮かぶが、今後はバクテリオロドプシンが行っているような光エネルギー変換機能の革新的研究が期待される。

謝辞

本稿で紹介した著者らの研究成果の一部は文部科学省科学研究費特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」、基盤研究（A）、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST、日本学術振興会日仏交流促進事業（SAKURA）、NAIST先端研究連携事業の支援を受けて遂行した。本誌面を借りて篤く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai, *Nature (London)*, **420**, 759 (2002).
- 2) B. L. Feringa, *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany (2001).
- 3) 入江正浩、関隆広監修、「フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料」、シーエムシー出版、東京（2011）
- 4) T. Kawai, Y. Nakashima and M. Irie, *Adv. Mater.*, **17**, 309 (2005).
- 5) K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7195 (2000).
- 6) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature (London)*, **425**, 145 (2003).
- 7) M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008).
- 8) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa and M. Irie, *Nature (London)*, **446**, 778 (2007).
- 9) A. Fernandez-Acebes and J.-M. Lehn, *Adv. Mater.*, **10**, 1519 (1998).
- 10) G. H. Brown (ed.), in *Techniques of Chemistry, Vol. III, Photochromism*, Wiley Interscience, New York (1971).
- 11) 「有機フォトクロミズムの化学」（日本化学会編）、学会出版センター、東京（1996）
- 12) J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum Press: New York (1999).
- 13) H. Duerr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam (2003).
- 14) 横山泰、化学、**66**、32 (2011)
- 15) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
- 16) Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000).
- 17) E. Fischer and Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 4522 (1952).
- 18) G. Berkovic, V. Krongauz and V. Weiss, *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000).
- 19) T. Hayashi and K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565 (1960).

- 20) 柴田和雄、右衛門佐重雄、原富之、宮地重遠編、「光生物学(上)、(下)」、学会出版センター、東京(1979)
- 21) 古谷雅樹、「フィトクロム」、岩波書店、東京(1976)
- 22) N. Hampp, *Chem. Rev.*, **100**, 1755 (2000).
- 23) 神取秀樹、前田章夫、蛋白質核酸酵素、**42**、101 (1997)
- 24) 入江拓、佐賀佳央、渡辺正、生産研究、**51**、567 (1999)
- 25) 前田章夫、生化学、**11**、1005 (2008)
- 26) W. Kühlbrandt, *Nature*, **406**, 569 (2000).
- 27) A. Royant, K. Edman, T. Ursby, E. Pebay-peyroula, E. M. Landau and R. Neutze, *Nature*, **406**, 645 (2000).
- 28) H. J. Sass, G. Büldt, R. Gessenich, D. Hehn, D. Neff, R. Schlesinger, J. Berendzen and P. Ormos, *Nature*, **406**, 649 (2000).
- 29) S. Subramaniam and R. Henderson, *Nature*, **406**, 653 (2000).
- 30) 柴田幹大、生物物理、**50**、302 (2010)
- 31) M. Shibata, H. Yamashita, T. Uchihashi, H. Kandori and T. Ando, *Nature Nanotech.*, **5**, 208 (2010).
- 32) K. Sasaki and T. Nagamura, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2894 (1998).
- 33) F. M. Raymo, *Adv. Mater.*, **14**, 401 (2002).
- 34) V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *ChemPhysChem*, **4**, 49 (2003).
- 35) S. Giordani and F. M. Raymo, *Org. Lett.*, **5**, 3559 (2003).
- 36) M. Tomasulo, S. Giordani and F. M. Raymo, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 787 (2005).
- 37) M. Hofmann, C. Eggeling, S. Jakobs and S. W. Hell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 17565 (2005).
- 38) M. A. Schwentker, H. Bock, M. Hofmann, S. Jakobs, J. Bewersdorf, C. Eggeling and S. W. Hell, *Micros. Res. Tech.*, **70**, 269 (2007).
- 39) S. W. Hell, *Science*, **316**, 1153 (2007).
- 40) M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens and M. Sauer, *Laser & Photon. Rev.*, **3**, 180 (2009).
- 41) H. Mizuno, P. Dedecker, R. Ando, T. Fukano, J. Hofkens and A. Miyawaki, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 239 (2010).
- 42) P. C. Maurer, J. R. Maze, P. L. Stanwix, L. Jiang, A. V. Gorshkov, A. A. Zibrov, B. Harke, J. S. Hodges, A. S. Zibrov, A. Yacoby, D. Twitchen, S. W. Hell, R. L. Walsworth and M. D. Lukin, *Nature Phys.*, **6**, 912 (2010).
- 43) M. Tomasulo, E. Deniz, R. J. Alvarado and F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8038 (2008).
- 44) E. Deniz, S. Sortino and F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1690 (2010).
- 45) E. Deniz, S. Sortino and F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3506 (2010).
- 46) E. Deniz, S. Ray, M. Tomasulo, S. Impellizzeri, S. Sortino and F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11567 (2010).
- 47) E. Deniz, M. Tomasulo, J. Cusido, S. Sortino and F. M. Raymo, *Langmuir*, **27**, 11773 (2011).
- 48) 堀田純一、水野秀昭、W. Sempels、J. Hofkens、光化学、**42**、121 (2011)
- 49) T. Yamamoto, M. Hasegawa, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **10**, 337 (2000).
- 50) S. Yoneyama, T. Yamamoto, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda, *Macromolecules*, **35**, 8751 (2002).
- 51) S. Tay, P.-A. Blanche, R. Voorakaranam, A. V. Tunc, W. Lin, S. Rokutanda, T. Gu, D. Flores, P. Wang, G. Li, P. St Hilaire, J. Thomas, R. A. Norwood, M. Yamamoto and N. Peyghambarian, *Nature*, **451**, 694 (2008).
- 52) P.-A. Blanche, A. Bablumian, R. Voorakaranam, C. Christenson, W. Lin, T. Gu, D. Flores, P. Wang, W.-Y. Hsieh, M. Kathaperumal, B. Rachwal, O. Siddiqui, J. Thomas, R. A. Norwood, M. Yamamoto and N. Peyghambarian, *Nature*, **468**, 80 (2010).
- 53) R. S. Becker and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5931 (1966).
- 54) J. Kolc and R. S. Becker, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4045 (1967).
- 55) N. W. Tyler and R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1289 (1970).
- 56) B. Van Gemert, Chapter 3 in Ref. 12.
- 57) S. Jockusch, N. J. Turro and F. R. Blackburn, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9236 (2002).
- 58) W. Zhao and E. M. Carreira, *Chem. Eur. J.*, **13**, 2671 (2007).
- 59) N. Malic, J. A. Campbell and R. A. Evans, *Macromolecules*, **41**, 1206 (2008).
- 60) F. Ercole, T. P. Davis and R. A. Evans, *Macromolecules*, **42**, 1500 (2009).
- 61) F. Ercole, N. Malic, S. Harrisson, T. P. Davis and R. A. Evans, *Macromolecules*, **43**, 249 (2010).
- 62) S. Han and Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **21**, 12402 (2011).
- 63) R. S. Becker, *U. S. Pat.*, 3,567,605 (1971).
- 64) C. Lenoble and R. S. Becker, *J. Photochem.*, **33**, 187 (1986).
- 65) S. Delbare, J. Mischeau and G. Vermeersch, *J. Org. Chem.*, **68**, 8968 (2003).
- 66) S. Delbaere and G. Vermeersch, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **159**, 227 (2003).
- 67) P. J. Coelho, M. A. Salvador, M. M. Oliveira and L. M. Carvalho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **172**, 300 (2005).

- 68) C. M. Sousa, J. Pina, J. S. de Melo, J. Berthet, S. Delbaere and P. J. Coelho, *Org. Lett.*, **13**, 4040 (2011).
- 69) B. Van Gemert, *U. S. Pat.*, 5,645,767 (1997).
- 70) P. J. Coelho, M. A. Salvador, M. M. Oliveira and L. M. Carvalho, *Tetrahedron*, **60**, 2593 (2004).
- 71) S. A. Krysanov and M. V. Alfimov, *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 77 (1982).
- 72) M. Tomasulo, S. Sortino and F. Raymo, *Org. Lett.*, **7**, 1109 (2005).
- 73) M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. P. White and F. Raymo, *J. Org. Chem.*, **70**, 8180 (2005).
- 74) E. Deniz, M. Tomasulo, S. Sortino and F. Raymo, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 8491 (2009).
- 75) M. Tomasulo, S. Sortino and F. Raymo, *J. Org. Chem.*, **73**, 118 (2008).
- 76) R. Ando, H. Mizuno and A. Miyawaki, *Science*, **306**, 1370 (2004).
- 77) K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13558 (2011).
- 78) K. I. Willig, A. C. Stiel, T. Brakemann, S. Jakobs and S. W. Hell, *Nano Lett.*, **11**, 3970 (2011).
- 79) T. Hayashi, K. Maeda and M. Morinaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1563 (1964).
- 80) M. Kawano, T. Sano, J. Abe and Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8106 (1999).
- 81) J. Abe, T. Sano, M. Kawano, Y. Ohashi, M. M. Matsushita and T. Iyoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 580 (2001).
- 82) U. Mayer, H. Baumgärtel and H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **78**, 303 (1966).
- 83) A. Kikuchi, F. Iwahori and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6526 (2004).
- 84) F. Iwahori, S. Hatano and J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 20857 (2007).
- 85) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato and J. Abe, *Org. Lett.*, **10**, 3105 (2008).
- 86) S. Hatano, K. Fujita, N. Tamaoki, T. Kaneko, T. Nakashima, M. Naito, T. Kawai and J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2680 (2011).
- 87) 阿部二郎、木本篤志、*The Chemical Times*, **212**, 8 (2009)
- 88) Y. Kishimoto and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4227 (2009).
- 89) 阿部二郎、岸本雄太、加藤大輔、木本篤志、特許第4643761号 (2010)
- 90) 阿部二郎、化学工業、**63**, 17 (2012)
- 91) K. Mutoh and J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 4650 (2011).
- 92) H. Yamashita and J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 13332 (2011).
- 93) S. Kawai, T. Yamaguchi, T. Kato, S. Hatano and J. Abe., *Dyes Pigm.*, **92**, 872 (2012).
- 94) Y. Harada, S. Hatano, A. Kimoto and J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1112 (2010).
- 95) A. Kimoto, A. Tokita, T. Horino, T. Oshima and J. Abe, *Macromolecules*, **43**, 3764 (2010).
- 96) M. Takizawa, A. Kimoto and J. Abe, *Dyes Pigm.*, **89**, 254 (2011).
- 97) K. Mutoh and J. Abe, *Chem. Comm.*, **47**, 8868 (2011).
- 98) B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani and J. A. Delaire, *J. Mater. Chem.*, **7**, 61 (1997).
- 99) G. Wirnsberger, B. J. Scott, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **12**, 1450 (2000).
- 100) R. A. Evans, T. L. Hanley, M. A. Skidmore, T. P. Davis, G. K. Such, L. H. Yee, G. E. Ball and D. A. Lewis, *Nature Mater.*, **4**, 249 (2005).
- 101) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai, *Chem. Mater.*, **19**, 3479 (2007).
- 102) M. C. Sajimon, D. Ramaiah, C. H. Suresh, W. Adam, F. D. Lewis and M. V. George, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9439 (2007).
- 103) T. Gushiken, M. Saito, T. Ubukata and Y. Yokoyama, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 162 (2010).



阿部二郎

青山学院大学理工学部

化学・生命科学科・教授

略歴：1986年早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1991年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程修了、1989年日本学術振興会特別研究員、1990年早稲田大学理工学部化学科助手、1991年成蹊大学工学部工業化学科助手、1992年東京工芸大学工学部写真工学科専任講師、1997年同大学工学部光工学科助教授、2000年東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻助教授、2003年青山学院大学理工学部化学科助教授、2010年より現職。

2010年10月より科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST研究代表者兼任。

現在の研究分野/テーマ：光機能性分子材料、分子スピン材料の合成および物性化学

図・写真の著作権についての確認

あてはまる事項について、チェック・記入し、原稿とともにお送りください（WordおよびPDFファイル）。

本原稿の図・写真は、著者に著作権があるオリジナルなものである。

すべて Fig. ()

本原稿の図・写真は、すでに出版されているものからの転載であるが、著作権者から転載の承認がえられている。

すべて Fig. ()

記入日：2012年2月18日

(代表) 著者名：阿部二郎