

可視光応答型フォトクロミック分子の進展

Recent advances in visible-light-responsive photochromic molecules

青山学院大学理工学部 武藤克也・阿部二郎

School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University
Katsuya MUTOH, Jiro ABE

Photochromic compounds have attracted much interest because of their potential to modulate physical and chemical properties by light irradiation. Although UV light has been frequently used to induce photochromic reactions of conventional artificial photochromic molecules, visible light has been utilized in photoreceptors in nature, such as the *cis-trans* isomerization of retinal in rhodopsin proteins. Visible light has several advantages over UV light, reduction of degradation in devices and mutagenesis of cells and the ability to penetrate into the inside of the sample rather than UV light. Therefore, the development of visible light sensitive photochromic compounds has been recently received much attention. In this review, various molecular designs to develop visible-light-responsive photochromic molecules are overviewed.

1. はじめに

光と分子の相互作用により生じる光化学反応の代表例にフォトクロミズムがある。フォトクロミック化合物は、光の作用により結合様式あるいは電子状態の異なる異性体を可逆的に生成する。一方の異性体Aに特定の波長の光を照射すると、分子構造の異なる異性体Bに変化し、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。フォトクロミック化合物は、異性体Bの熱安定性により2種類に大別され、照射によって可逆的に変化するP型と、一方の反応が熱によって進行するT型がある。代表的なP型フォトクロミック分子であるジアリールエテンやフルギドは、照射により生成する異性体が熱力学的に安定であり、2状態の双安定性を利用した調光材料や光記録材料などへの応用が考えられてきた。一方、光生成物が熱的に不安定であり、照射を止めると消色するT型フォトクロミック分子の1つであるナフトピランは、太陽光下で発色し室内では消色する調光サングラスへ応用されている。また、ヘキサリールビイミダゾール (HABI) は、照射により着色体であるラジカルを生成することから、光ラジカル発生剤としての応用が検討されてきた。近年ではフォトクロミック材料研究は新局面を迎えており、従来の光記録材料や調光材料に留まらず、光駆動分子マシンや光応答性超分子ナノ構造体、薬効制御、膜電位制御、触媒 (酵素) 機能制御、薬物送達システム、超解像蛍光イメージング、生命活動を光で操るオプトジェネティクスなどへの応用が活発に研究されている¹⁻⁶⁾。

一方、生物は光を情報源またはエネルギー源として活用することで視覚や走光性を獲得し、また光合成により生命エネルギーを生み出している。それぞれの機能を発現するために、生物は光受容体を生体内に有しており、例えば、光駆動プロトンポンプを行う膜タンパク質であるバクテリオロドプシンや⁷⁻¹⁰⁾、網膜において光受容器細胞を形成するロドプシンが存在する。また、高等植物の発芽や花の

開花を司る光受容体として、赤色光や近赤外光に応答するフィトクロムや¹¹⁻¹⁷⁾、紫外光や青色光に応答するクリプトクロム、フォトトロピンが存在する。多くの光受容体はタンパク質とフォトクロミック分子を組み合わせた複合体を形成している。生体内で用いられている光応答分子の特徴として、光異性化反応の駆動光源として毒性の高い紫外光ではなく、生体に優しく、生体組織透過性の高い可視光を利用していることが挙げられる。近年では、光触媒や人工光合成、太陽電池などの材料科学分野においても、可視光や近赤外光に応答する材料が注目されており、可視光応答材料の需要は非常に高まっている。

従来のフォトクロミック分子は分子サイズが比較的小さいため、少なくとも一方向の光異性化反応にはエネルギーの大きな紫外光を使わざるを得なかった。しかし、フォトクロミック分子を生命科学分野や材料科学分野で利用する際に、安価で、なおかつ物質に優しい可視光や近赤外光で駆動させることは、波長選択的光励起による複雑光応答系構築の観点からも重要な課題である¹⁸⁾。本レビューでは、可視光や近赤外光に応答するフォトクロミック分子について、基本的な分子設計戦略をまとめると共に、近年注目されている励起光強度や励起波長選択性を有するフォトクロミック分子について概観する。

2. ジアリールエテン誘導体

ジアリールエテンは、1988年に入江によって報告された代表的なP型フォトクロミック分子である。無色の開環体に紫外光を照射すると、電子環状反応を起こして着色した閉環体を与える。閉環体は熱的に開環体に戻ることはなく、長時間に渡って安定に存在する。ジアリールエテンは様々な分野で光スイッチ分子として使われているが、結晶のフォトメカニカル機能や超解像顕微鏡への応用を目指した蛍光スイッチングが特に注目を集めている⁵⁾。

ジアリールエテンの開環体は紫外光領域にのみ吸収帯

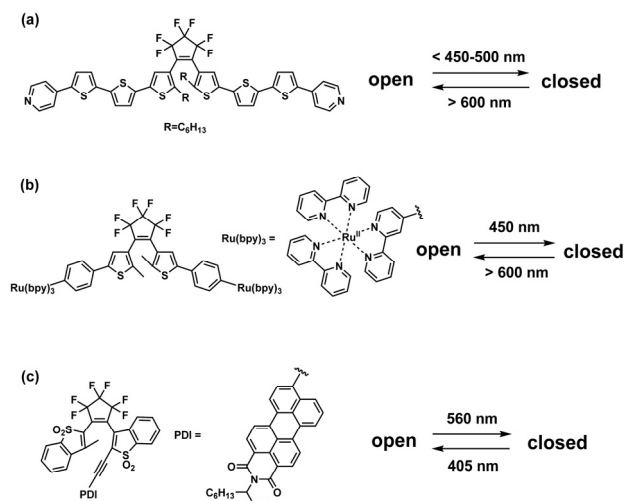


Fig. 1 Visible-light-responsive diarylethenes.

を有しており、可視光に対する応答性を開環体に付与する手法として、大きく分けて、(1) π 共役系の拡張、および(2) 光アンテナ部位の導入が挙げられる¹⁹⁻²⁴). Lehnはジアリールエテンにオリゴチオフェンを導入することで、開環体の吸収帯が約450 nmまで長波長シフトした分子を初めて報告した (Fig. 1a)¹⁹). さらに閉環体の吸収帯も700 nm付近まで長波長シフトしており、異なる2波長の可視光照射で可逆的にフォトクロミズムを誘起出来ることを示した。一方、De Colaらは、ルテニウムの2,2'-ピピリジン錯体 (Ru(bpy)₃) を三重項増感剤として導入した (Fig. 1b)²⁰). Ru(bpy)₃の¹MLCT遷移は458 nmに存在し、¹MLCT状態は³MLCT状態へと項間交差する。³MLCT状態からの発光寿命が大きく減少していることから、Ru(bpy)₃部位の³MLCT状態からジアリールエテンへのエネルギー移動が生じ、ジアリールエテンの励起三重項状態から閉環反応が進行していると考えられる。深港、入江らは、ジアリールエテンの光反応性を損なわずに可視光に対する感度を向上させる手法として、ベンゾチオフェン部位を酸化したジアリールエテン誘導体の反応点炭素に π 共役拡張色素を導入することを提唱している (Fig. 1c)²²). 実際に色素としてペリレンジイミド (PDI) を導入した開環体は、554 nmにPDI由来する吸収帯を有している。560 nmの光照射を照射すると吸収帯は短波長シフトしたことから、閉環体が生成することでPDIとジアリールエテン部位との共役長が減少していることが示唆された。光閉環-開環反応効率も90%以上を達成しており、可視光応答型ジアリールエテンの分子設計として非常に有効である。

3. アゾベンゼン誘導体

アゾベンゼンは、平面構造のトランス体への紫外光照射によりトランス-シス光異性化反応を起こし、平面から多少ねじれた構造を有する橙色のシス体になる。シス体は熱的に、あるいは420 nm付近の可視光照射によりトランス体

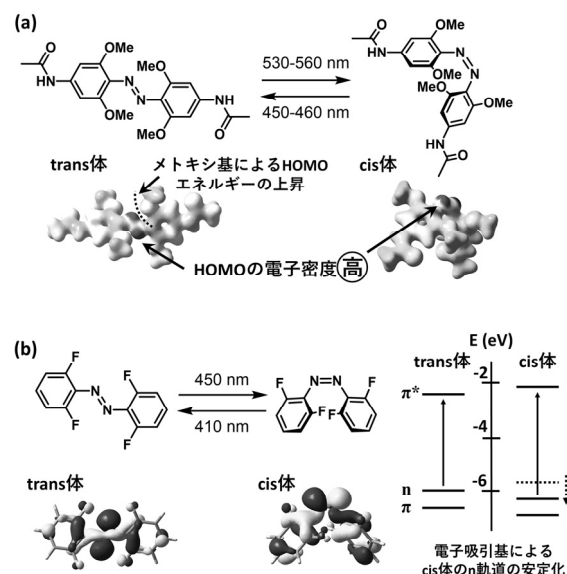


Fig. 2 Visible-light-responsive azobenzenes.

に戻る。アゾベンゼンの紫外光領域に位置する $\pi\pi^*$ 遷移の吸収波長は、トランス体とシス体で重なっているが、吸光係数に関してはトランス体の方が大きい。また、 $n\pi^*$ 遷移は $\pi\pi^*$ 遷移と比較して吸光係数が小さく、可視光領域に位置する吸収波長はトランス体とシス体でほぼ同じであるが、吸光係数に関してはシス体の方が大きい。したがって、紫外光を照射した場合は、主にトランス体が励起され、シス体の濃度が上昇するのに対して、可視光を照射した場合は、主にシス体が励起され、トランス体の濃度が上昇する。そこで、可視光応答型アゾベンゼンを実現するための分子設計戦略として、トランス体の $n\pi^*$ 遷移の吸光係数を大きくすること、およびトランス体とシス体の $n\pi^*$ 遷移の吸収波長をずらし、選択的にトランス体とシス体を励起することが検討されている²⁵⁻²⁹).

Woolleyらは、アゾベンゼンのオルト位に電子供与性のメトキシ基を導入した分子の可視光応答性について報告した (Fig. 2a)²⁶⁻²⁸). トランス体の $n\pi^*$ 遷移は520 nmに存在するのに対し、シス体の $n\pi^*$ 遷移は460 nmに存在し、60 nmもの吸収帯の分離が起きている。このトランス体における吸収帯の大きなシフトは、メトキシ基と窒素上の非共有電子対の間の相互作用が重要であると考えられている。オルト位に嵩高いメトキシ基が導入されることでトランス体は平面構造からずれ、本来は禁制遷移である $n\pi^*$ 遷移が許容となる。また、アゾベンゼンのHOMOは窒素原子の非共有電子対上に局在している。平面構造のトランス体では、非共有電子対の近くにメトキシ基が存在するのに対し、シス体ではねじれた構造のため非共有電子対が広がる方向にメトキシ基が存在しない。このため、トランス体のHOMOが不安定になることで、HOMO準位が上昇し、シス体の $n\pi^*$ 遷移と比較してトランス体の $n\pi^*$ 遷移が長波長シフトする。このようにして、トランス体とシス体の吸収帯

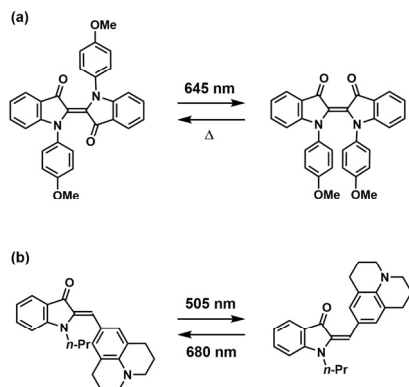


Fig. 3 Visible-light-responsive indigos.

の分離が達成された。

一方Hechtらは、オルト位に電子受容性基としてフッ素原子を導入し、可視光領域においてトランス体とシス体の $n\pi^*$ 遷移の分離に成功した (Fig. 2b)²⁹。アゾベンゼンのシス体では、窒素上の非共有電子対同士が空間的に接近するため、電子対同士の反発により n 軌道のエネルギーが上昇する。そのため、アゾベンゼンではトランス体の n 軌道に比べ、シス体の n 軌道のエネルギー準位が高い。電子受容性基の導入は n 軌道の電子密度を減少させるため、電子対同士の反発が解消され、シス体の n 軌道が安定化する。結果として、シス体の $n\pi^*$ 遷移はより短波長側へとシフトしトランス体の $n\pi^*$ 遷移との分離が起きる。

4. インジゴ誘導体

チオインジゴは1905年にFriedlaenderによって発見された赤色系染料である。アゾベンゼンと同様にトランス体は平面構造をとっているが、シス体では平面から少しねじれた構造をしている。チオインジゴのトランス体とシス体はどちらも可視光領域に吸収帯を有しているため、可視光スイッチの要請に適うフォトクロミック分子である³⁰。また、インジゴの窒素原子にアシル基やメチル基を導入した分子は、530 nm~670 nmの光でスイッチ可能であり、スチルベンやアゾベンゼンと比較して長波長の光を用いることができる。しかし、置換基修飾の困難さや、低い変換効率のために、これらの化合物はそれほど注目されてこなかった。そこでHechtらは、インジゴの窒素原子をアルキル基やアリール基で修飾する手法を提唱しており、赤色光によるフォトクロミズムに加え、秒~分の領域で熱消色速度を制御可能であることを報告している (Fig. 3a)³¹。一方、チオインジゴとスチルベンを組み合わせた構造を有するヘミチオインジゴは1883年にBaeyerによって報告された³²。チオインジゴと同様に、ヘミチオインジゴもZ体とE体の間の光異性化反応を可視光で行うことができる。Dubeらは、ヘミインジゴを用いて赤色光スイッチを達成している (Fig. 3b)³³⁻³⁵。スチルベン部位としてジュロリジンを導入したヘミインジゴにおいて、DMSO中でZ体とE体の極

大吸収波長は、それぞれ520 nmと580 nm付近に存在している。E体の吸収端は680 nm近傍まで存在しており、生体の窓領域である近赤外光を用いたスイッチが可能である。また、Z体とE体のどちらも光定常状態での変換効率98%以上を達成しており、今後の応用展開が期待される分子の一つである。

5. 逆フォトクロミック分子

通常のフォトクロミック分子とは反対に、着色体が最も安定な異性体であり、可視光照射によって無色体へと異性化する現象を逆フォトクロミズムという。逆フォトクロミック分子の利点は、フォトクロミック反応を引き起こす励起光源として物質や細胞へのダメージの少ない可視光を利用できることと、光異性化反応の進行に伴って無色になるため、励起光の透過率が高くなり、物質深部まで効率的に光反応が進行することである。逆フォトクロミズムを示す代表的なフォトクロミック分子にスピロピランがある。スピロピランは、無色の閉環体に紫外光を照射すると、着色した開環体を生じる。開環体は可視光照射、あるいは熱反応によって閉環体に戻る。しかし、開環体は双性イオン構造を有するために、水溶液中などの極性環境で、無色の閉環体よりも安定になることがある³⁶⁻⁴⁷。このような場合、安定な開環体に可視光を照射することで、無色の準安定な閉環体に異性化し、閉環体は熱反応で着色した開環体に戻る。しかし、スピロピランの逆フォトクロミック特性は媒質の極性に強く依存するため、媒質に依存しない逆フォトクロミック分子の開発が望まれている。

5-1. ジメチルジヒドロピレン

ジメチルジヒドロピレンの逆フォトクロミズムは1965年に報告されたが、最初の論文では逆フォトクロミズムという用語は使われなかった⁴⁸。ジメチルジヒドロピレンは、ジアリールエテンと同様に光照射によって閉環—開環反応を起こすが、着色体である閉環体のほうが安定であり、閉環体への可視光照射、または熱によってメタシクロファン構造をもつ無色の開環体へと異性化する。無色体から発色体への熱戻り反応の活性化エネルギーは20~25 kcal/molと比較的大きいため、熱的に発色体へ戻すには数時間を要する。また、種々の置換基効果が検討されており、2位に電子受容性基を導入すると熱戻り反応速度が大きくなり、メチル基や*tert*-ブチル基を導入すると熱戻り反応速度が小さくなることが明らかとなっている⁴⁹。また、Hechtらはアミノ基とニトロ基を導入することで、発色体の吸収端を800 nmにまで長波長シフトさせることに成功している⁵⁰。3状態以上の複数の異性体間でのマルチフォトクロミズムを目指し、ジメチルジヒドロピレンを分子内に2ユニット以上有する化合物の合成もいくつか報告されている。二つのジメチルジヒドロピレンを縮合させることで連結させた化合物は、二つの部位が閉環した閉環—開環構造

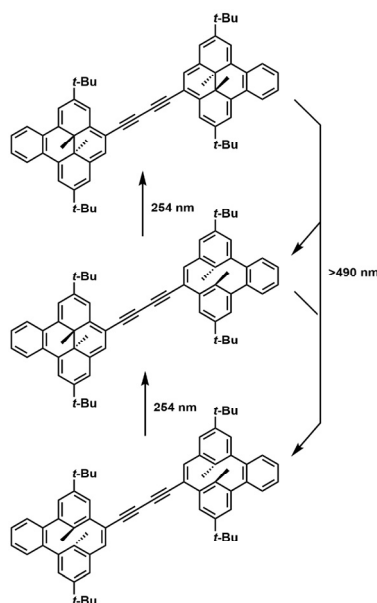


Fig. 4 Stepwise negative photochromism of dimethyldihydropyrene.

は得られず、開環—開環構造と開環—閉環構造の間を光異性化するのみであった。これは、一方が開環した時に、もう一方の開環体を励起しても、開環体から閉環体へのエネルギー移動が生じることで閉環反応が進行しないためと考えられる。Mitchellらは、スパーサーとしてクリセンやビスエチニル基で二つのジメチルジヒドロピレンを架橋することで、二つのユニットを共役させつつ、エネルギー移動を阻害することでマルチフォトクロミズムを達成した (Fig. 4)⁵¹⁻⁵³。これらの化合物は、二つの逆フォトクロミック部位を用いたマルチフォトクロミック分子の最初の例である。

5-2. DASA

近年、急速に注目を集めている逆フォトクロミック分子に、Stenhouse saltsがある。Stenhouse saltsの逆フォトクロミズムは、1982年に本多らによって報告されたが、その当時は分子構造変化や反応機構は不明であった⁵⁴。2014年になってRead de Alanizにより新しく見いだされた汎用的な合成法により繰り返し耐久性に優れた様々な誘導体が報告され⁵⁵、一連の誘導体はDASA (Donor-Acceptor Stenhouse Adducts) と名付けられた (Fig. 5a)。また、Feringaらによって、フォトクロミック反応の詳細な反応機構も明らかにされた⁵⁶。空間的に伸びた分子構造を有するDASAの着色体は500~600 nmに吸収帯を有し、可視光を照射すると、空間的に縮んだ分子構造の無色体になる。無色体は熱反応により安定な着色体へ戻る。DASAの着色体は疎水性であるのに対して、無色体は双性イオン構造を有しており親水性であるため、可視光照射によって、疎水性と親水性を切り替えることができる。ドナーであるアミノ基部位を変化させることで近赤外領域付近まで吸収帯をシフトさせる

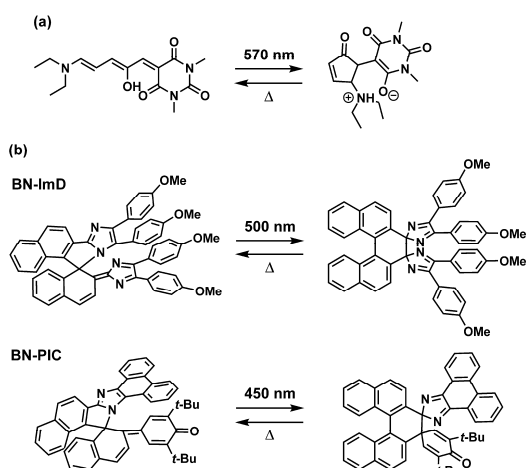


Fig. 5 Negative photochromism of (a) DASA and (b) BN-ImD and BN-PIC.

ことが可能であり、アクリレートやメタクリレート系ポリマーとの共重合体中에서도逆フォトクロミズムを示すことが報告されている⁵⁷。簡便な合成手法に加え、これらの分子構造変化や、親水性—疎水性スイッチ特性により、薬物送達システムなどへの応用などが期待されている^{58,59}。

5-3. ビナフチル架橋型イミダゾール二量体

ビナフチル架橋型イミダゾール二量体 BN-ImD (binaphthyl-bridged imidazole dimer) は2013年に著者らによって報告された最も新しい逆フォトクロミック分子である (Fig. 5b)⁶⁰。従来の架橋型イミダゾール二量体は、イミダゾール環間にC-N結合を形成した消色体が熱的に最も安定な分子種であったのに対し、イミダゾールラジカルをビナフチル基で架橋した場合にはビナフチルの一方のナフタレン環とイミダゾール環の間でC-N結合を形成した着色体が安定体として得られる。この構造は発色団としてジアザフルベン骨格を有しており、500 nmに吸収帯を有することから溶液は赤色を呈する。この吸収帯は可視光照射により消色体へと異性化することで完全に消失し無色となり、室温で約20分かけて元の赤色状態へと戻る。また、光励起によって着色体と消色体の結合が解離し同じピラジカル (半減期9.4マイクロ秒) を生成することがナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定より明らかとなった。このように、BN-ImDは、着色体、ラジカル、無色体の三種類の分子種が関わる特異的な逆フォトクロミズムを示す。フェナントロイミダゾールラジカルとフェノキシルラジカルをビナフチル基で架橋したBN-PICは、イミダゾール二量体の場合と同様に逆フォトクロミズムを示し、消色体の半減期が1.9秒と約30倍熱戻り反応が高速化する⁶¹。これらの逆フォトクロミズムは溶媒極性に依存せず、ポリマー中においても観測可能なことから逆フォトクロミズムの化学を進展させる重要な発見であるといえる。

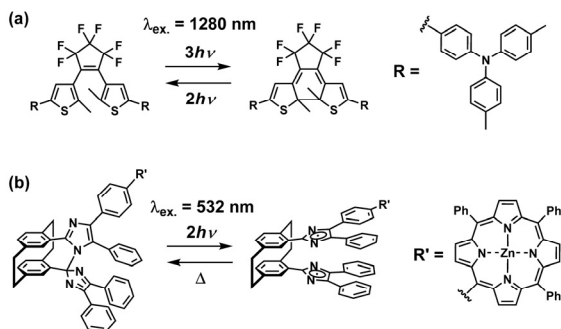


Fig. 6 Multi-photon induced photochromism of (a) diarylethene and (b) PC-ImD.

6. 多光子吸収過程による可視—近赤外光励起フォトクロミズム

一般的に、高励起電子状態は迅速に無輻射過程を経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、そのエネルギーを全て利用することはできない。しかし、近年では高励起状態からの特異な光化学反応やアップコンバージョンを利用したフォトクロミック反応が多数報告されている。

Brandaらは、ランタニドを含んだアップコンバージョンナノ粒子を用いて、近赤外光照射によりジアリールエテンのフォトクロミズムを誘起することに成功した^{62,63}。Er³⁺/Yb³⁺やTm³⁺/Yb³⁺を含むNaYF₄のコアシェル型ナノ粒子は、980 nmの光を照射すると、光強度が大きいときは紫外光(約350 nm)を、光強度が小さいときは可視光(約550 nm)をアップコンバージョンにより放出する。つまり、強い980 nmの光を照射するとナノ粒子より放出された紫外光により開環体が励起され、閉環体へと変化する。一方、弱い980 nmの光を照射するとナノ粒子から放出された可視光は閉環体を励起し、開環体へと変化する。

宮坂、内田、入江らは、ビス(メチルフェニル)アミノ基を導入したジアリールエテンでは、非共鳴の同時多光子吸収過程により1280 nmの近赤外光照射のみで、閉環—開環反応を制御可能なことを見出した(Fig. 6a)⁶⁴。光強度が強い時は、紫外領域に吸収帯を有する開環体の3光子吸収が支配的となり、閉環反応が進行することで着色する。一方、光強度が弱い時は、約640 nmに吸収帯を有する閉環体による2光子吸収が支配的となり、開環反応が優先的に進行するため、消色する。このフォトクロミック反応は、光強度に応じて選択的にジアリールエテンの開環体と閉環体を選択的に励起しているため、後述のオルソゴナルスイッチを行う上でも重要な知見を与えている。また、多光子反応を利用することで高い空間分解能での光パターン形成が可能であることに加え、スイッチに必要な励起光源が1波長のみであるため、蛍光イメージング分野において

も、今後の応用展開が期待される。

著者らは、高速フォトクロミック分子である[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体(PC-ImD)を用いて、段階的2光子吸収を利用した可視光励起に成功した(Fig. 6b)。PC-ImDは最低励起一重項状態(S₁)の解離型ポテンシャルに沿って結合解離反応が進行し、ビラジカルを生成する。S₁←S₀遷移は450~500 nm近傍に存在することが量子化学計算と電気化学測定から求められているが、HOMOとLUMOが互いに直交しているため遷移確率が極めて小さく、可視光照射によりS₁へ直接励起することができない。そこで、著者らは亜鉛ポルフィリン(ZnTPP)を増感部位として導入したPC-ImD-ZnTPPを合成した⁶⁵。PC-ImD-ZnTPPは、423 nmにSoret帯、483、511、548、589 nmにQ帯に帰属されるZnTPPに特徴的な吸収帯を有する。波長532 nm、強度0.06 mJ/mm²のピコ秒パルスレーザーを励起光として時間分解吸収スペクトル測定を行うと、ZnTPP部位のS₁状態が励起三重項状態(T₁)へと項間交差し、その後、T₁が基底状態へと戻る過程が観測された。一方、励起光強度を1.2 mJ/mm²に増大すると、励起後300 psにはビラジカルに由来する吸収スペクトルが観測された。ビラジカルの生成量は励起光強度の2乗に比例して増大したことから、ZnTPPの段階的2光子吸収によりビラジカルが生成することが示唆された。また、励起後数十ピコ秒の時間領域ではZnTPPカチオンに特徴的な吸収スペクトルが観測されたことから、ZnTPPの高励起状態からPC-ImDのLUMOに電子が注入されることでC-N結合が解離し、ビラジカルが生成したことが明らかとなった。この結果は、近赤外光で誘起可能な高速フォトクロミック分子の開発に繋がる重要な知見を与えている。

7. 2つのフォトクロミック部位を連結した高機能フォトクロミック分子

可視光応答フォトクロミック分子の応用例の一つとして、オルソゴナル光スイッチ分子が報告されている。一分子内に二つ以上の光応答部位を組み込み、それぞれの光応答部位を異なる波長の光で選択的に反応させることを、オルソゴナル光反応、あるいはオルソゴナル光スイッチという⁶⁶⁻⁶⁹。2000年にスイスのBochetは、異なる波長の光に応答する二つの光分解性保護基を一分子内に導入したケージド化合物(光分解性の保護基で生理活性分子を保護し、一時的にその活性を失わせた分子)を合成して、オルソゴナル光反応の概念実証を報告した(Fig. 7a)⁶⁶⁻⁶⁸。実際に、波長254 nmの紫外光を照射すると、一方の光分解性保護基が優先的に外れるのに対して、波長420 nmの可視光を照射すると、もう一方の光分解性保護基が優先的に外れることを示した。

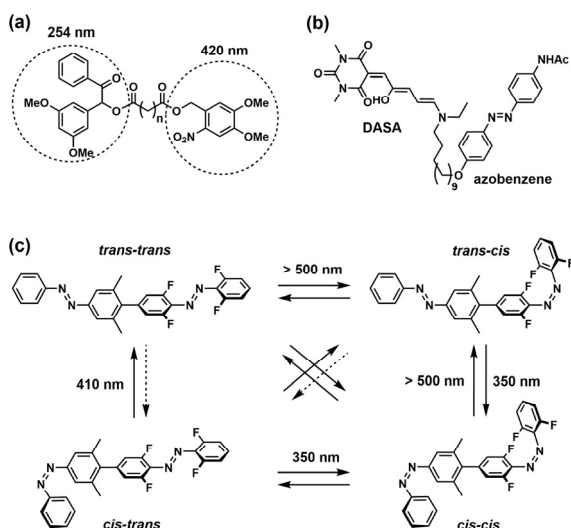


Fig. 7 Orthogonal switch of biphotochromic molecules.

Feringaらは、正フォトクロミズムを示すアゾベンゼンと、逆フォトクロミズムを示すDASAの両方を一分子内に有するフォトクロミック分子を用いたオルソゴナル光スイッチを報告した (Fig. 7b)⁷⁰⁾。DASAの無色体は波長300 nmよりも短波長側の紫外光で着色体に光異性化し、着色体は波長500~600 nmの可視光で無色体に光異性化する。一方で、アゾベンゼンは300~400 nmの紫外光でトランス体からシス体への光異性化が、400~500 nmの可視光でシス体からトランス体への光異性化が起きる。また、Blégerらは可視光応答型アゾベンゼンと通常のアゾベンゼンを組み合わせることで、照射する光の波長によって選択的に片方の部位が反応するマルチフォトクロミズムを報告した (Fig. 7c)⁷¹⁾。このように、構成要素であるフォトクロミック分子の吸収帯間の重なりが小さい場合、各々のフォトクロミック反応を独立に誘起することができる。オルソゴナル光スイッチは、単一の光応答部位しか持たないフォトクロミック分子では実現することが難しい複雑な光応答分子システムを作るために有効な手段となる。

一方で著者らは、逆フォトクロミック部位であるBN-PICと正フォトクロミック部位であるTPICを連結させることで、励起光強度に応じて変化色を制御可能な新しいバイフォトクロミック分子を開発した (Fig. 8)⁷²⁾。オルソゴナルスイッチ分子では、二つのフォトクロミック色素間の共役を切断するように設計されているのに対し、可視光に応答する逆フォトクロミック分子を増感剤として正フォトクロミック分子に弱く共役させることで、正逆両方のフォトクロミック反応を単一波長の可視光励起により誘起できる。弱い可視光を照射した際には、正フォトクロミック反応由来の緑色の濃度が溜まらず、優先的に逆フォトクロミック反応が進行し、オレンジから黄色へと溶液の色が変化する。一方で、強い可視光を照射すると瞬時に正フォトクロミック反応が進行するため、照射した部分が深緑色へと変化する。このように、励起光強度に依存して着色

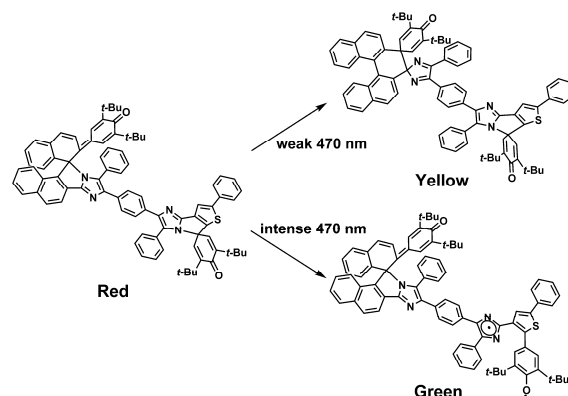


Fig. 8 Excitation-intensity dependent photochromism.

状態の色調が変わる可視光応答フォトクロミック分子は、室内光などの背景光に影響されない高選択的光スイッチ分子の実現という観点からも重要な知見を与えている。さらに、励起光波長や励起光強度に依存するマルチフォトクロミズムは、複数の機能を制御可能な分子スイッチや分子マシンの開発において重要な光応答部位と成り得る。

8. おわりに

可視光照射により複数の状態間を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となる。特に、「生体の窓」と呼ばれる近赤外光領域の光に対して感度を有するフォトクロミック化合物の合成は、光応答材料の発展に必要不可欠な重要な課題となることが予想される。しかし、可視光に感度を有するということは、日常用いる蛍光灯や、観察用の背景光など、微弱光でも光反応が進行してしまう問題を内包している。光強度に対して非線形的な応答を示す現象は非線形光学応答として知られているが、非線形光学応答の発現には高強度パルスレーザー光のような高強度光源が必要となる。そのため、インコヒーレント光に対して非線形応答 (閾値応答) を示す可視光応答フォトクロミック分子を創製するための分子設計指針や学術基盤の構築が今後期待される。

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、日本学術振興会新学術領域研究 (研究領域提案型、領域番号2606、JP26107010)、科学研究費助成事業 (JP22245025、JP17K14475) 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) “Organic Photochromic and Thermochemical Compounds”, J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, Plenum Press: New York (1999).

- 2) B. L. Feringa, *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany (2001).
- 3) "Photochromism: Molecules and Systems", H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Eds., Elsevier: Amsterdam (2003).
- 4) 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)
- 5) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014).
- 6) "Photochromic Materials", H. Tian and J. Zhang, Eds. Wiley-VCH: Weinheim (2016).
- 7) D. Oesterhelt and W. Stoeckenius, *Nature*, **233**, 149 (1971).
- 8) D. Oesterhelt and W. Stoeckenius, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **70**, 2853 (1973).
- 9) R. Henderson, J. M. Baldwin, T. A. Ceskat, F. Zemlin, E. Beckmann and K. H. Downing, *J. Mol. Biol.*, **213**, 899 (1990).
- 10) 前田章夫、神山勉、蛋白質 核酸 酵素、**52**, 1314 (2007)
- 11) Y. Shichida and H. Imai, *Cell. Mol. Life Sci.*, **54**, 1299 (1998).
- 12) J. Nathans, D. Thomas and D. S. Hogness, *Science*, **232**, 193 (1986).
- 13) R. Morton and G. Pitt, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **14**, 244 (1957).
- 14) M. Akhtar, P. T. Blossie and P. B. Dewhurst, *Biochem. J.*, **110**, 693 (1968).
- 15) R. Hubbard, *Nature*, **221**, 432 (1969).
- 16) W. L. Butler, K. H. Norris, H. W. Siegelman and S. B. Hendricks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **45**, 1703 (1959).
- 17) S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1153 (1984).
- 18) D. Bléger and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 11338 (2015).
- 19) G. M. Tsvigoulis and J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1399 (1996).
- 20) R. T. F. Jukes, V. Adamo, F. Hartl, P. Belser and L. De Cola, *Inorg. Chem.*, **43**, 2779 (2004).
- 21) O. Tasic, K. Altenhöner and J. Mattay, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 128 (2010).
- 22) T. Fukaminato, T. Hirose, T. Doi, M. Hazama, K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17145 (2014).
- 23) S. Fredrich, R. Göstl, M. Herder, L. Grubert and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 1208 (2016).
- 24) J. Xu., H. Volfova, R. J. Mulder, L. Goerigk, G. Bryant, E. Riedle and C. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 10482 (2018).
- 25) R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth and F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15594 (2009).
- 26) A. A. Beharry, O. Sadovski and G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19684 (2011).
- 27) S. Samanta, A. A. Beharry, O. Sadovski, T. M. McCormick, A. Babalhavaeji, V. Tropepe and G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9777 (2013).
- 28) M. Dong, A. Babalhavaeji, C. V. Collins, K. Jarrah, O. Sadovski, Q. Dai and G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13483 (2017).
- 29) D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer and S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20597 (2012).
- 30) K. Fukunishi, M. Tatsuma, S. Rahman, M. Kuwabara, H. Yamanaka and M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3701 (1990).
- 31) C.-Y. Huang, A. Bonasera, L. Hristov, Y. Garmshausen, B. M. Schmidt, D. Jacquemin and S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15205 (2017).
- 32) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **16**, 2188 (1883).
- 33) F. Kink, M. P. Collado, S. Wiedbrauk, P. Mayer and H. Dube, *Chem. Eur. J.*, **23**, 6237 (2017).
- 34) C. Petermayer, S. Thumser, F. Kink, P. Mayer and H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15060 (2017).
- 35) C. Petermayer and H. Dube, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 1153 (2018).
- 36) I. Shimizu, H. Kokado and E. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1730 (1969).
- 37) K. Namba and I. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1323 (1975).
- 38) J. Sunamoto, K. Iwamoto, M. Akutagawa, M. Nagase and H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4904 (1982).
- 39) F. Ciardelli, D. Fabbri, O. Pieroni and A. Fissi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3470 (1989).
- 40) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao and K. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8977 (1990).
- 41) S. Nakano, A. Miyashita and H. Nohira, *Chem. Lett.*, **22**, 13 (1993).
- 42) Y. Yokoyama and T. Shiroyama, *Chem. Lett.*, **24**, 71 (1995).
- 43) M. Minami and N. Taguchi, *Chem. Lett.*, **25**, 429 (1996).
- 44) T. Suzuki, F.-T. Lin, S. Priyadashy and S. G. Weber, *Chem. Commun.*, **24**, 2685 (1998).
- 45) M. Tanaka, M. Nakamura, M. A. A. Salhin, T. Ikeda, K. Kamada, H. Ando, Y. Shibutani and K. Kimura, *J. Org. Chem.*, **66**, 1533 (2001).
- 46) Y. Yokoyama, W. Hara, T. Inoue, T. Ubukata, M. Sakomura and H. Tukada, *Chem. Lett.*, **34**, 1622 (2005).

- 47) M. Tomasulo, I. Yildiz and F. M. Raymo, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 938 (2007).
- 48) H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronne, R. J. Molyneux and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 130 (1965).
- 49) R. H. Mitchell, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2695 (1999).
- 50) K. Klaue, Y. Garmshausen and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1414 (2018).
- 51) R. H. Mitchell, T. R. Ward, Y. Wang and P. W. Dibble, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2601 (1999).
- 52) R. H. Mitchell and S. Bandyopadhyay, *Org. Lett.*, **6**, 1729 (2004).
- 53) C. Bohne and R. H. Mitchell, *J. Photochem. Photobiol. C*, **12**, 126 (2011).
- 54) K. Honda, H. Komizu and M. Kawasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253 (1982).
- 55) S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker and J. Read de Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8169 (2014).
- 56) M. M. Lerch, S. J. Wezenberg, W. Szumanski and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6344 (2016).
- 57) S. Ulrich, J. R. Hemmer, Z. A. Page, N. D. Dolinski, O. Rifaie-Graham, N. Bruns, C. J. Hawker, L. F. Boesel and J. Read de Alaniz, *ACS Macro Lett.*, **6**, 738 (2017).
- 58) S. O. Poelma, S. S. Oh, S. Helmy, A. S. Knight, G. Leslie Burnett, H. Tom Soh, C. J. Hawker and J. Read de Alaniz, *Chem. Commun.*, **52**, 10525 (2016).
- 59) T. Senthilkumar, L. Zhou, Q. Gu, L. Liu, F. Lv and S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 13114 (2018).
- 60) S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3164 (2013).
- 61) T. Yamaguchi, Y. Kobayashi and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 906 (2016).
- 62) J.-C. Boyer, C.-J. Carling, B. D. Gates and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15766 (2010).
- 63) B. Yan, J.-C. Boyer, N. R. Branda and Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19714 (2011).
- 64) K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie and H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2621 (2011).
- 65) Y. Kobayashi, T. Katayama, T. Yamane, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5930 (2016).
- 66) C. G. Bochet, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6341 (2000).
- 67) C. G. Bochet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2071 (2001).
- 68) A. Blanc and C. G. Bochet, *J. Org. Chem.*, **67**, 5567 (2002).
- 69) M. J. Hansen, W. A. Velema, M. M. Lerch, W. Szymanski and B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 3358 (2015).
- 70) M. M. Lerch, M. J. Hansen, W. A. Velema, W. Szymanski and B. L. Feringa, *Nat. Commun.*, **7**, 12054 (2016).
- 71) F. Zhao, L. Grubert, S. Hecht and D. Bléger, *Chem. Commun.*, **53**, 3323 (2017).
- 72) I. Yonekawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1091 (2018).

むとうかつや



青山学院大学理工学部
化学・生命科学科・助教

略歴：2010年青山学院大学理工学部化学・生命科学科卒業、2015年青山学院大学大学院理工学研究科理工学専攻博士後期課程修了、2015年青山学院大学理工学部化学・生命科学科・研究支援者、

2017年4月より現職。

現在の研究分野/テーマ：機能性有機フォトクロミック化合物の開発

あべじろう



青山学院大学理工学部
化学・生命科学科・教授

青山学院大学総合研究機構フォトクロミック材料研究所・所長

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後期課程修了、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年東京工芸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4月より現職。

現在の研究分野/テーマ：光化学、有機フォトクロミズム