総合論文

イミダゾリルラジカルを基盤とする 高機能フォトクロミック分子の 高次複合光応答 ^{跳藤}

武藤 克也 阿部 二朗 ^{*}

Photosynergetic Response of High-Performance Fast Photochromic Molecules Based on Imidazolyl Radicals

Katsuya Mutoh and Jiro Abe^*

In recent years, the cooperative interaction between photons and molecules, "photosynergetic" effect, has received increased attention. Chemists have extensively explored photofunctional materials from fundamental and applicative perspectives to establish attractive molecular systems for efficient light energy conversion. However, the conventional photochemical reaction cannot fully utilize the photon energy absorbed by matter because a higher exited state thermally deactivates to a lowest excited state, which is well-known as Kasha's rule. Therefore, one of the important challenges in recent photochemistry is to establish a basic principle and systems based on advanced photoresponse beyond a one-photon reaction of a single chromophore. Photochromic molecules are one of the molecular classes which show reversible color changes arising from the molecular structural isomerization upon light irradiation. We have developed fast switchable photochromic molecular systems based on imidazolyl radicals, bridged imidazole dimer, pentaarylbiimidazole, and phenoxyl-imidazolyl radical complex. The tunable thermal back reaction rate from microsecond to second time scales enables the applications as a light trigger to various research fields. In addition, we have recently developed the stepwise two-photon induced fast photochromism by using the electron transfer from a higher excited state of sensitizer or the effective electronic interaction between the photogenerated transient radicals. The development of stepwise photochromic compounds based on the above concepts will offer various attractive photofunctional materials. This article overviews the studies about fast photochromic molecules based on imidazole radicals and recent development of the high-performance fast photochromic molecules by photosynergetic effect.

Key words: photochromism, hexaarylbiimidazole, imidazolyl radical, biradical, imidazole dimer, photosynergetics, cooperative interaction, two-photon absorption, stepwise photochemical reaction

はじめに

様々な外部刺激のなかで「光」は,非接触,非破壊かつ 時間的,空間的に制御された刺激を与えることが可能で ある。また,光と物質の相互作用を利用した光応答機能 性材料は,光エネルギーを電気や力学,熱エネルギーへ と変換し我々の生活に利用するための重要なツールとし て注目されている。近年,特に発展の目覚ましい太陽電 池や人工光合成,光触媒に代表されるように,光エネル ギーを活用した材料は我々の生活に身近なものとなっ た。光と物質の相互作用は基本的に Stark-Einstein 則 に従い,1つの光子が1分子に吸収されることによって

起こる。エネルギーの大きな光が吸収されれば、分子は より大きなエネルギーを獲得することができるが、 Kasha 則により光化学反応は最低励起状態から進行する ため、吸収した光のエネルギーを十分に活用できている とは言い難い。自然界で行われている光エネルギー変換 として代表的な光合成では、光化学系 IとIIによる [Z スキーム」と呼ばれる段階的な光励起過程を利用するこ とで、高い電子エネルギー状態と長寿命な電荷分離状態 を獲得しているが、それでもエネルギー変換効率は通常 1%以下程度と低いことが知られている。一方,近年で は多重光子による高位電子励起状態から特異的に進行す る反応や、分子集合体中における協調的な光反応が人工 分子系で報告されている。これらの現象は、1光子1分 子応答を超えた光化学反応を基に高効率な電子励起状態 の有効利用や、高位電子励起状態を利用した新たな光化 学反応の開拓・応用の可能性を提示している。このよう な観点から、光エネルギーの有効活用に向け、従来の光

^{*} 青山学院大学理工学部化学・生命科学科(252-5258 相模原市 中央区淵野辺 5-10-1)

^{*} Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University(Fuchinobe, Chuoku, Sagamihara 252-5258, Japan)

化学反応における制限を超えた多重光子による光反応や 分子集合体の光化学などの高次複合光応答現象を分子レ ベルで理解し、その知見を基にした新たな光機能材料の 創生へとつながる分子設計指針を示すことは、今後の光 化学分野の発展において必要不可欠な課題である。

光と分子の相互作用により起こる光化学反応の代表例 にフォトクロミズムがある¹⁾。フォトクロミズムは,光 の作用によって可逆的に色が変化する現象であり、フォ トクロミック化合物は、光吸収により電子状態の異なる 異性体を可逆的に生成する。自然界では、網膜中のロド プシン内のレチナールに代表されるように,光受容部位 としてフォトクロミック分子が用いられている。フォト クロミック化合物は,異性体の熱安定性により2種類に 大別され、光照射のみ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も進行する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 エテンやアゾベンゼン、スピロピランは、光照射により 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. フォトメカニカ ル現象などの材料科学分野のみならず、薬効制御や膜電 位制御,薬物送達システム,オプトジェネティクスなど の生命科学分野でも幅広く活用されている¹²⁾。光生成 物が熱的に不安定であり、光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。しかし、実際に市販されている調光サン グラスの熱戻り反応は非常に遅く,完全消色に数十分要 するなど実用面では改善の余地がある。

筆者らは、ヘキサアリールビイミダゾールから光照射 により生成する. イミダゾリルラジカルの媒体中での散 逸を抑制することで, 室温で速やかに消色する高速発消 色フォトクロミック分子を開発してきた。代表的な高速 フォトクロミック分子である架橋型イミダゾール二量体 や、フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体では、 従来のフォトクロミック分子では実現することが困難で あったマイクロ秒から秒スケールに渡る消色速度の調節 が可能となり、調光レンズやホログラフィー、高速蛍光 スイッチング、構造変化・キラリティー変化を利用した マクロ構造や触媒活性制御など多方面に展開可能な実時 間光トリガーとしての応用が期待できる。さらに近年で は、光強度に応じてフォトクロミック特性が変化する新 たな高速フォトクロミック分子の創出に成功した。この 反応では、光生成した過渡種がさらに光を吸収して反応 する段階的二光子吸収過程を利用しており、光強度閾値 は過渡種の熱消色速度によって自在に調節できる。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

た本研究の着想は、フォトクロミズムを活用した新しい 高効率多光子反応系の創出へとつながる重要な知見を与 えている。本総合論文では、筆者らが開発してきた高速 フォトクロミック分子について歴史的背景を含めて概説 するとともに、1光子1分子反応を超えた新たな高機能 フォトクロミック分子について紹介する。

1. ヘキサアリールビイミダゾールのフォトクロミズム

ヘキサアリールビイミダゾール(HABI)は,1957年に お茶の水女子大学の林太郎教授と前田候子女史(後にお 茶の水女子大学教授)によって発見されたT型フォトク ロミック分子である(スキーム1a)³。HABIは、2分子 のトリフェニルイミダゾリルラジカル(TPIR)が分子間 で結合することで形成される。HABIは、光照射により C-N 結合が均等開裂することで赤紫色のTPIRを生成 し、TPIR 同士の再結合反応により無色のHABIへと戻 る。光照射により生成したTPIRは、ラジカル反応によ り徐々に失活してしまうことや、媒質中への散逸により 熱消色反応が遅いため、可逆的な色調変化が求められる 調光材料には不向きとされてきた。一方、DuPont社は HABIのラジカル発生機構とTPIRのラジカル反応性を 利用することで光重合開発剤として活用し、ホログラム やフォトレジスト材料へと応用するなど、主に光生成し



Scheme 1 Photochromic reactions of (a) HABI, (b) tF-BDPI-2YD, (c) NP-ImD and (d) PC-ImD.

たラジカルの反応性に着目した研究が発展してきた背景 がある^{3d)}。

2. 架橋型イミダゾール二量体の高速フォトクロミズム

筆者らは, TPIR をパラ位で結合した BDPI-2Y の中 央のフェニレン基にフッ素を置換した tF-BDPI-2Y が. 分子間で二量化反応を起こし、tF-BDPI-2YDを生成す ることを見出した(スキーム 1b)⁴⁾。tF-BDPI-2YD に紫 外光を照射すると、2つの C-N 結合が解離し、可逆的 に tF-BDPI-2Y を生成するフォトクロミズムを示す。 HABI が調光材料として用いられてこなかった大きな理 由は, 遅い熱戻り反応と, TPIR の高い反応性により系 中から容易に水素を引き抜いて前駆体であるロフィンに 戻ってしまうことであった。ここで、もしtF-BDPI-2YDのC-N結合を選択的に1つだけ切断することが可 能であれば、生成したラジカルは媒体に散逸することな く、元の二量体へと速やかに戻ることが予想できる。こ の仮説に基づき、筆者らはナフタレンの1位と8位に TPIR を結合させたナフタレン架橋型イミダゾール二量 体(NP-ImD)を開発した(スキーム 1c)⁵⁾。NP-ImDの 溶液に紫外光を照射すると無色から緑色へと変化し、半 減期730ミリ秒で高速に無色へと戻った。HABIの熱消 色反応が二次の反応速度式に従うのに対し, NP-ImD では一次の反応速度式に従う。すなわち, NP-ImD か ら生成するラジカルの散逸は抑制され. 分子内で速やか に再結合反応が進行する。通常、速い熱消色反応は光定 常状態における発色体濃度の低下を引き起こすため、発 色は薄くなってしまうのに対し, NP-ImD では光反応 量子収率が高いため、高速消色かつ良好な発色を示すと いう高速フォトクロミック分子として理想的な特性を兼 ね備えている。

架橋型イミダゾール二量体の熱消色反応のさらなる高 速化を目指して開発された分子が. [2.2] パラシクロ ファン架橋型イミダゾール二量体(PC-ImD)である(ス キーム 1d)^{6a)}。PC-ImD も NP-ImD と同様に、紫外光 照射により C-N 結合が解離し、ビラジカルが生成する ことで無色から青色へと変化するフォトクロミズムを示 す。[2.2] パラシクロファンに2つのイミダゾリルラジ カルが直接結合することでラジカル間の距離が縮まり. 熱消色速度は室温で半減期 33 ミリ秒と大幅に高速化し た。また、2つのイミダゾール環を逆さに配置すること により、1)発色体の吸収スペクトルの先鋭化、2)置換基 効果の大幅な増大,3)高い耐久性,4)ミリ秒領域の高速 フォトクロミズム、のすべてを達成した高機能高速フォ トクロミック分子を合成することに成功した^{6b,c)}。ミリ 秒領域で消色する高速フォトクロミズムは、色調や屈折 率の実時間制御が可能であるため,実時間ホログラムへ

の応用が期待できる^{6d-f)}。さらに、PC-ImD は様々な誘 導体を比較的容易に合成可能であり、電荷移動吸収遷移 や増感剤の導入により消色体の発色感度を向上させた高 感度誘導体や^{6g-i)}.発色体の半減期がマイクロ秒領域ま で高速化した誘導体6),アクリレート基やメタクリレー ト基の導入によりラジカル重合させた側鎖型フォトクロ ミックポリマーが合成されている^{6k)}。BINOL で架橋し たイミダゾール二量体では, BINOL 部位の二面角が フォトクロミズムに伴い変化するため、高速なキラルス イッチが可能となった⁶¹。尿素部位を導入した誘導体は 水素結合型ゲル化剤となり、両親媒性を付与すると水中 でオリゴラメラベシクルを形成するなど、超分子相互作 用を利用した構造体の形成も可能である^{6m,n)}。さらに, 蛍光色素を導入することで超解像顕微鏡プローブへの応 用が可能な高速蛍光スイッチング分子も開発されてお り⁶⁰⁾.多様な分野における応用展開が期待されている。

ペンタアリールビイミダゾール、フェノキシル-イ ミダゾリルラジカル複合体の高速フォトクロミズム

ペンタアリールビイミダゾール(PABI)は、2014年に 開発された最もシンプルな骨格を有する高速フォトクロ ミックイミダゾール二量体である(図1)^{7a,b)}。イミダゾ リルラジカルをフェニレン基のオルト位で結合すること で分子内に C-N 結合を形成し、紫外光照射によりビラ ジカルを生成するフォトクロミズムを示す。生成したビ ラジカルは、室温において数マイクロ秒で元の消色体へ と戻る高速フォトクロミズムを示す。PABI は前述の架 橋型イミダゾール二量体と比較して合成ステップ数が少 なく, 安価な原料から合成できる。さらに, イミダゾー ル環の4.5位のフェニル基のみならず、架橋基であるオ ルトフェニレン基にも置換基導入が可能であることか ら, 従来にない分子設計自由度を有している。実際に, オルトフェニレン部位に電子供与基としてメトキシ基を 導入することによりビラジカルが安定化され、半減期が 約50倍増大することから、オルトフェニレン部位への 置換基導入によりフォトクロミック特性を制御できるこ とが示された。

これまで述べてきた高速フォトクロミック分子は、2 つのイミダゾリルラジカルが結合したイミダゾール二量 体を基盤とし改良を重ねてきた。一方、イミダゾリルラ ジカルと同様にフェノキシルラジカルも分子間で二量化 反応が進行することが知られている。そこで筆者らは、 この類似性に着目し、PABIの1つのイミダゾリルラジ カルをフェノキシルラジカルに置き換えたフェノキシ ル-イミダゾリルラジカル複合体(PIC)を開発した^{7c-e)}。 PIC もこれまでのイミダゾール二量体と同様に、分子内 に C-N 結合を有し、紫外光照射によって可逆的にビラ



Fig. 1 (a) Photochromism of PABI and PIC. (b) Room temperature half-lives of the colored isomers of the PABI and PIC derivatives.

ジカルを生じるフォトクロミズムを示す。これまでに、 異なる種類のラジカルが可逆的に結合形成およびラジカ ル解離反応を示す例はほとんど報告がなく、PIC はヘテ ロラジカル対がフォトクロミズムを示す初めての例であ る。PABI と PIC に適切な置換基を導入することで、ナ ノ秒から数十秒までの非常に広い時間スケールをカバー できる分子の開発が達成され、幅広い応用分野に対して 適切な熱戻り速度を有する分子をオンデマンドで合成す ることが可能となった(図 1b)。

4. 光照射により消色する高速逆フォトクロミック分子

これまで述べた高速フォトクロミック分子は、消色体 が熱力学的に最も安定な異性体であり、消色体に紫外光 を照射することで着色体を生成する。高速フォトクロ ミック分子は、様々な研究分野で応用展開が可能である ことはすでに述べたが、励起光として紫外光を用いるこ とは,特に生体系への応用を考えるうえで大きな問題と なり、理想的には650 nmより長波長の可視光や近赤外 光を用いることが求められている。一方で、着色体が最 も安定であり、可視光照射により色が消失する「逆フォ トクロミズム」が報告されている。例えば、スピロピラ ンは紫外光照射によりスピロ環が開裂し、双性イオン構 造であるメロシアニンを生成する。スピロピランにヒド ロキシ基やカルボキシ基, ニトロ基を導入した種々の誘 導体では、メロシアニンが極性溶媒中で水素結合等によ り安定化されることで消色体よりも安定となり、逆フォ トクロミズムを示すことが報告されている⁸⁾。また, 1982年に本田らは、Stenhouse salt が逆フォトクロミズ ムを示すことを報告した。2014年には Read de Alaniz らが、ドナー-アクセプターを導入した Stenhouse adduct (DASA)を合成し、逆フォトクロミック反応につ いて詳細に報告している⁹⁾。しかし、これまでに報告さ れているほとんどの逆フォトクロミック分子は極性溶媒 中でしか機能せず、熱戻り反応も数分以上要していた。

一方,筆者らは,ビナフチル架橋型イミダゾール二量 体(BN-ImD)が逆フォトクロミズムを示すことを 2013 年に発見した(スキーム2a)^{10a)}。従来の架橋型イミダ ゾール二量体では、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、イミダゾリルラジカルをビナフチル基で架橋した場 合では. 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 結合を形成した分子種が安定体として 得られることが、単結晶 X 線構造解析より明らかと なった。この構造は.発色団である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完全に 消失し無色となり、室温で20分かけて元の赤色状態へ と戻った。消色体の構造は NMR 測定によりイミダゾー ル環間にC-C結合を有する異性体であることが明らか となった。また、光励起によって着色体と消色体の結合 が解離し同じビラジカル(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 よりわかった。以上の実験より, BN-ImD は着色体-ビ ラジカル-消色体という3状態を経由する,特異的な逆 フォトクロミズムを示すことが明らかとなった。この逆 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 を発展させる重要な発見であるといえる。



Scheme 2 Negative photochromic reactions of (a) BN-ImD, (b) BN-PIC and (c) NP-PIC.

さらに、ビナフチル基を種々のビアリール基に変換す ると逆フォトクロミック特性は大きく変化し、特にフェ ニルナフチル基で架橋したイミダゾール二量体は5種類 もの異性体を経由する複雑なフォトクロミズムを示 す^{10b)}。また、イミダゾリ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 も、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す (スキーム 2b)^{10c)}。ジフェニルイミダゾールを導入した BN-PIC は、可視光照射により色が消失した後、半減期 10.9分で元の着色体へと戻る一方、フェナントロイミダ ゾールを導入した BN-PIC は, 半減期 1.9 秒と約 30 倍 熱戻り反応が高速化することが判明した。この高速逆 フォトクロミズムでは、光照射により生成したビラジカ ルが速度論的に消色体を生成することで色が消失するの に対し、消色体は不安定なため熱力学的に安定な着色体 へと戻ることが量子化学計算より示唆されている。さら に、架橋基をナフタレンにした NP-PIC 誘導体では、 消色体が立体障害によりさらに不安定化するため, 半減 期がミリ秒領域にまで高速化する(スキーム2c)。この ようなミリ秒, 秒オーダーで高速にスイッチ可能な逆 フォトクロミズムはこれまでに報告例がなく、可視光応 答高速スイッチとしての応用展開が期待される。

5. ビラジカル-キノイド互変異性を示す逐次フォトク ロミズム

筆者らが開発した通常の高速フォトクロミック分子で は、光照射によってビラジカルを生成し、生成したビラ ジカルは熱反応で一次指数関数的にもとの閉環体に戻る フォトクロミズムを示す。しかし PABI や PIC では、 ビラジカルはフェニル基のオルト位で連結されているた め、化学構造としては、開殻電子構造をもつビラジカル と、ビラジカルがπ結合を形成した閉殻電子構造をも つキノイドの2つの電子構造を考えることができる。有 機ビラジカルの研究分野において、この2つの状態が共 鳴構造として1つの状態として記述されるのか. あるい は独立した状態間の熱平衡として存在するのか興味をも たれてきた。歴史的には、Chichibabin 炭化水素に代表 されるようなパラキノジメタンを基本骨格とする分子に おいて、各種吸収スペクトル測定や ESR 測定を基に研 究が行われ、これらの分子では基底状態が大きなビラジ カル性を有することが示唆された¹¹⁾。また,2000年代 においては数多くの縮環多環芳香族分子が合成され、共 役長が伸びるほど基底状態に開殻性が現れることが実 験・量子化学計算の両面から報告されている¹²⁾。Wuら は 2012 年に、Chichibabin 炭化水素の中央のフェニル基 をアントラセンに置換した分子を報告した^{12d)}。この分 子では、ビラジカルではアリール基間の単結合性が高い ため立体障害により分子骨格は大きくねじれるのに対 し、キノイドでは平面性が大きく増大する。そのため Wuらは、前駆体を化学的に還元することで生成させた ビラジカルが、室温半減期495分を要してキノイドへと 熱的に変化していく過程を観測することに成功してい る。この報告はビラジカルとキノイドの間で大きな構造 変化を伴う骨格においては、2つの状態は独立した状態 (熱平衡状態)として存在することを示唆している。

筆者らは 2005 年に、tF-BDPI-2Y のビラジカルとキ ノイドが熱平衡状態として存在することを報告した⁴⁾。 BDPI-2Y 骨格では、中央のフェニレン部位とイミダゾー ル環の間の結合周りで回転が可能なため、ビラジカルと キノイドでは平面性が変化することが予想されるが、2 つの状態を明確に観測することはできていなかった。一 方で、PICのイミダゾール環の向きを反転させた RPIC は、紫外光照射により生成したビラジカルは直接的に元 の消色体へと戻らず、0-キノイド構造へと熱異性化する 特異なフォトクロミズムを示した(図 2a)¹³⁾。図2に示す ように、光照射後の過渡吸収スペクトルは、マイクロ秒 領域において 430 nm に等吸収点を有しながら変化し一 定となった後、変化した後の過渡吸収スペクトルはミリ 秒オーダーで完全に消失した。このミリ秒かけて減衰す る過程は、生成した過渡種が元の消色体へと戻る過程に 相当する。PIC や RPIC では、フェノキシル部位が赤外 活性であるカルボニル基を有しているため、赤外吸収ス ペクトル変化と合わせて過渡吸収スペクトル変化を解析 することで、分子構造変化を推定することが可能となる。 そこで、マイクロ秒領域での過渡吸収スペクトル変化を より詳細に検討するために時間分解赤外吸収スペクトル 測定を行うと、1.582 cm⁻¹の赤外吸収ピークと TPIR に 特徴的な 1,375 cm⁻¹ の吸収ピークが光照射後マイクロ秒 オーダーで減衰し、それらと同じ時定数で1.630 cm⁻¹に 新たな吸収ピークが立ち上がった。この1.582 cm⁻¹と 1.630 cm⁻¹ の吸収ピークはカルボニル基に特徴的なピー



Fig. 2 (a) Sequential photochromism of Py-RPIC. (b) Absorption spectra of the biradical and quinoidal forms. (c) Photoisomerization from the quinoidal to biradical forms.

クであり,時間経過とともに高波数シフトすることは, C-O 結合が C=O 結合へと変化していることを示してい る。すなわち、この変化はビラジカルが熱的にキノイド へと変化していることを示唆している。さらに、この変 化の過程において, 元の消色体のカルボニル基の吸収 ピーク (1.673 cm^{-1}) はブリーチしたまま回復しないこと から, RPIC のフォトクロミズムでは, 光照射により生成 したビラジカルがマイクロ秒オーダーでキノイドとの熱 平衡状態へと緩和し、その熱平衡状態から元の消色体へ とミリ秒かけて戻ることが明らかとなった。さらに、ビ ラジカルがキノイドとの熱平衡状態へと至る過程の反応 速度の温度依存性を測定しグローバル解析を行うことで, ビラジカル-キノイド熱異性化過程に関する熱力学的パ ラメーターを初めて詳細に検討することに成功した。ま た、2つのナノ秒レーザーパルスを時間的に遅延させる ことでキノイドを選択的に励起すると、キノイドは高励 起状態を経由して再びビラジカルを生成し、その後熱平 衡状態へと再び戻ることから, 光照射によって繰り返し 熱平衡状態に摂動を与えることができる珍しい反応系で あることが明らかとなった。これらの研究は、いままで 静的にしか捉えることのできなかった開殻一重項分子の 化学において、フォトクロミック反応を用いることで動 的過程を詳細に検討した極めて重要な例であり, ビラジ カル化学分野において新しい境地を見出すものである。

6. 段階的二光子吸収を利用した可視光増感フォトクロ ミック反応

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,そのエネルギーをすべて利用

することはできない。架橋型イミダゾール二量体の最低 励起一重項状態(S₁)は解離型ポテンシャルであるため, 光吸収によって結合解離反応が進行する。S₁ ← S₀ 遷移 は HOMO-LUMO 遷移に帰属され、LUMO の C-N 結合 部位が反結合性軌道であることからも、結合解離反応が 進行することが定性的に理解できる。このS1 ← S0 遷移 は、450-500 nm 付近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2つのイミダゾール部位にそれぞ れ局在しているため振動子強度(遷移確率)が極めて小さ く, 可視光照射により S₁状態へ直接光励起することが できない。このような禁制遷移に対しては一重項増感剤 が有効に働き、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移が存在する波長領域に大き な吸収を有する色素を架橋型イミダゾール二量体に導入 することにより、電子交換型エネルギー移動を利用した 可視光増感フォトクロミズムを実現できる。しかし、単 純な一重項増感剤を用いるだけでは近赤外光など長波長 の光ではフォトクロミック反応を誘起できないため, アップコンバージョンや高次電子励起状態を利用する必 要がある。そこで、筆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¹⁴⁾。PC-ImD-ZnTPPは、スキーム3に従って合成し た。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 収帯を可視光領域に有する。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(T₁)状態へと 2.0 ns の時定数で項間交差し, 生成した T₁状態が時定数 6 ns で基底状態へと戻る過程 が観測された。項間交差の時定数が ZnTPP の蛍光寿命

と等しいことから, ZnTPP の S₁ 状態はイミダゾール二 量体とは独立して緩和していることがわかる。一方, 励 起光強度を 1.2 mJ/mm² に増大させると, 0.06 mJ/mm² で励起した場合に観測された吸収スペクトルに加えて, 励起後 300 ps にはイミダゾール二量体のビラジカルに 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 の段階的二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過渡吸収スペクトル が観測された。先行研究において, 架橋型イミダゾール 二量体は LUMO に電子が注入されラジカルアニオンと なると, C-N 結合が解離しラジカルを生成することが 電気化学測定より明らかとなっている¹⁵⁾。以上の結果を 踏まえると、PC-ImD-ZnTPPのフォトクロミズムは次 のように説明される(図3)。①ZnTPPの段階的二光子 吸収によりZnTPPの高励起状態からImDへの電子移 動が起こる。②電荷分離状態が生成し、ImDのラジカ ルアニオンのC-N結合が解離することでイミダゾリル ラジカル-イミダゾールアニオンが生じる。③電荷の再 結合により、ビラジカルが生成する。

ZnTPPの高励起状態は段階的二光子吸収過程によっ て生成されるため、可視光の入射光強度によって非線形 的にフォトクロミック反応を制御可能である。複数発色 団間の高励起状態での電子移動過程を利用した反応例は 非常に少なく、この成果は、将来的に 650 nm 以降に吸





Fig. 3 Photochromic reaction mechanism of PC-ImD-ZnTPP.

収帯を有する増感色素を導入することにより,近赤外光 で誘起可能な段階的二光子フォトクロミック分子の開発 につながる重要な知見を与えている。

2つのフォトクロミック部位の相乗効果を利用した 高機能フォトクロミック反応

段階的二光子反応は、一光子吸収では到達できない高 次励起状態を作り出す有用な手法の1つであるが、ピコ 秒やサブナノ秒の寿命の短い電子励起状態を中間状態と して用いると、二光子吸収確率が下がりパルスレーザー などの高強度の励起光源を必要とする。そこで近年で は、T₁や希土類金属の電子状態など長寿命励起状態の 利用により段階的二光子吸収効率を向上させ、連続光を 用いてアップコンバージョンを達成するなど、励起光強 度の閾値を下げ、より安価な光源利用可能な系が多数報 告されている¹⁶⁾。一方、電子励起状態ではなく、冒頭に 述べた光合成のように反応中間体や過渡種を段階的二光 子吸収過程の中間状態として用いることができれば、新 しい高効率段階的二光子反応を実現できると考えられ る。そこで筆者らは、PC-ImDの高速フォトクロミズ ムとビラジカル-キノイド互変異性の2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¹⁷⁾。[2.2] PC の両側に 2 つのイミダゾー ル二量体を架橋した PC-bisImD は、一光子反応により 片方の C-N 結合が解離してビラジカルを生じ. ビラジ カルがさらに光を吸収するともう1つのC-N 結合が解 離してテトララジカルを生成する(図4)。2つのイミダ ゾール二量体が光解離反応を示した場合のみ, 生成した ラジカルは中央のフェニル基を介して相互作用し,一光 子反応生成物と二光子反応生成物でフォトクロミック特 性が大きく変化することが期待される。PC-bisImD は, スキーム4に従って合成した。PC-bisImDに355 nm の5ナノ秒レーザーパルス(3mJ)を照射すると一光子 反応生成物であるビラジカルに特徴的な過渡吸収スペク トルが観測され、半減期66msで元の消色体へと戻っ た(図4b)。さらにレーザーパルス照射を続けると、ビ ラジカルの吸収帯に加えて 600 nm に新たな吸収帯が出 現し、この吸収帯は室温で4日かけて徐々に消失した (図 4c)。この 600 nm の吸収帯は BDPI-2Y の吸収スペ クトルと非常に類似しており、さらに赤外吸収スペクト ル測定からも BDPI-2Y 骨格が生成していることが示唆 された。これは、二光子反応により生成したテトララジ



Fig. 4 (a) Stepwise photochromism of PC-bisImD. Transient absorption spectra of (b) biradical and (c) quinoid.

カルが、[2.2] PC を介して反強磁性的に相互作用するこ とで、閉殻キノイド構造を形成したと説明できる。ま た、この段階的二光子フォトクロミズムをダブルパルス レーザーフラッシュフォトリシス測定により詳細に検討 した。始めに弱い 355 nm のレーザーパルス(1 mJ)を照 射し一光子反応のみを誘起した後、420 nm のレーザー パルスを遅延させて照射することでビラジカルを選択的 に励起した。420 nm 照射により生成したキノイドの量 を2発目のレーザーの遅延時間に対してプロットすると ビラジカルの熱戻り反応速度に比例してキノイドの生成 量が減少したことから、キノイドは確かにビラジカルを 経由した段階的二光子反応により生成することが明らか となった。一方、500 nm や 600 nm の長波長のレーザー でビラジカルを励起してもキノイドは全く生成しないこ とから、ビラジカルの高励起状態からのエネルギー移動 により、もう一方のイミダゾール二量体の C-N 結合が 解離していることがわかった。さらに、[2.2]PC 架橋型 ビスイミダゾール二量体の溶液に、弱い紫外光または可 視光のみを照射しても色の変化は起きないが、両方の光 を照射すると青色へと速やかに色が変わり、励起光条件 を適切に選択することで、フォトクロミック反応を非線 形的に制御可能なことを見出した。

この分子設計指針を PIC に適用することで,段階的二 光子フォトクロミズムを示す 3 つの bisPIC 誘導体(*p*bisPIC, *m*-bisPIC, bisTPIC)を合成した(スキーム 5)¹⁸⁾。 355 nm のレーザー光強度が弱い場合には,一光子反応



Scheme 4 Synthesis of PC-bisImD.



Scheme 5 Stepwise photochromism of bisPIC derivatives.



Fig. 5 Intensity-dependent photochromism using a combination of the negative and positive photochromic units.

生成物であるビラジカルに由来する速い減衰のみが観測 されるのに対し、強度を強くするとキノイドに由来する 新たな吸収帯が現れ、遅い減衰成分が観測された。特に bisTPICにおいては、キノイドの熱戻り速度がビラジカ ルと比較して1,000倍以上低速化している。よって、イミ ダゾリルラジカルとフェノキシルラジカルの相互作用を 効果的に利用することで、励起光強度を変えるのみでフォ トクロミック特性をマイクロ秒から秒に渡る時間スケー ルにおいて制御可能な分子設計指針を与えることに成功 した。過渡種の相互作用を効果的に利用した本研究の分 子設計指針を基に、高速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発展が今後期待される¹⁹。

さらに筆者らは、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(図 5)²⁰⁾。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、各々のフォトクロミック特性を大きく変えることな く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たまらず、 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。このように異 なる励起光強度の可視光照射により着色状態の色調を変 わるバイ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。

おわりに

本稿では、イミダゾリルラジカルを基盤とした高速 フォトクロミック分子の開発について述べてきた。日本 生まれの HABI を基に発展してきた架橋型イミダゾー ル二量体の高速フォトクロミズムは、構造がシンプルで 合成が簡易な PABI や PIC の開発により分子設計の幅 が広がり、マイクロ秒から秒スケールという非常に幅広 い時間領域においてフォトクロミック特性を制御可能に なった。また、イミダゾリルラジカルやフェノキシルラ ジカルをビナフチル基で架橋することで可視光照射によ り色が消失する高速逆フォトクロミズムを世界で初めて 達成した。さらに、2つの高速フォトクロミック分子を 連結させ、フォトクロミック部位間の相互作用を積極的 に取り入れることで,励起光強度に対して非線形的に反応が進行するバイフォトクロミック分子系の開発にも成功した。非線形光応答をフォトクロミック分子で実現した例はいまだ限られており,これらの分子設計指針は従来の1光子1分子応答を超える光機能材料の創生など光化学に新たな局面をもたらす1つの道筋を示している。 今後,さらに高機能化し,いまだ誰も到達したことのない光応答を実現するべく,イミダゾリルラジカルを活用した高速フォトクロミズムの展開が期待される。

謝 辞 本稿の研究成果は,青山学院大学理工学部化 学・生命科学科機能物質化学研究室における学生諸氏の たゆまぬ努力によって発展を遂げてきたものであり,深 く感謝いたします。また,本研究の一部は,文部科学省 特定領域研究(領域番号471),私立大学戦略的研究基盤 形成支援事業,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,JP15K17846,JP17K14475),科学 技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST の 支援を受けて行われたものであり,関係諸機関に深く感 謝いたします。

(2018年4月28日受理)

文 献

- (a) J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, "Organic Photochromic and Thermochromic Compounds", Plenum Press, New York, 1999;
 (b) H. Dürr, H. Bouas-Laurent, "Photochromism: Molecules and Systems", Elsevier, Amsterdam, 2003; (c) M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki, "New Frontiers in Photochromism", Springer, Japan, 2013. (d) H. Tian, J. Zhang, "Photochromic Materials", Wiley-VCH, Weinheim, 2016
- M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, 114, 12174 (2014)
- (a) T. Hayashi, K. Maeda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 33, 565(1960);
 (b) T. Hayashi, K. Maeda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 35, 2057 (1962);
 (c) T. Hayashi, K. Maeda, M. Morinaga, Bull. Chem. Soc. Jpn., 37, 1563(1964);
 (d) R. Dessauer, "Photochemistry, History and Commercial Applications of Hexaarylbiimidazoles: All About HABIs", Elsevier, Amsterdam, 2006
- (a) A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 126, 6526 (2004);
 (b) A. Kikuchi, J. Abe, Chem. Lett., 34, 1552 (2005)
- (a) F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.*, 20, 857 (2007); (b) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Org. Lett.*, 10, 3105(2008); (c) S. Hatano, K. Fujita, N. Tamaoki, T. Kaneko, T. Nakashima, M. Naito, T. Kawai, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2680(2011)
- (a) Y. Kishimoto, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 131, 4227 (2009);
 (b) K. Mutoh, K. Shima, T. Yamaguchi, M. Kobayashi, J. Abe, Org. Lett., 15, 2938 (2013);
 (c) K. Shima, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 136, 3796 (2014);
 (d) N. Ishii, T. Kato, J. Abe, Sci. Rep., 2, 819 (2012);
 (e) N. Ishii, J. Abe, Appl. Phys. Lett., 102, 163301 (2013);
 (f) Y. Kobayashi, J. Abe, J. Phys. Chem. A, 1354 (2016);
 (g) K. Mutoh, S. Hatano, J. Abe, J. Phys. Chem. A, 115, 4650 (2011);
 (i) H. Yamashita, J. Abe, J. Phys. Chem. A, 115, 13332 (2011);
 (j) Y. Harada, S. Hatano, A. Kimoto, J. Abe, J. Phys. Chem. Lett., 1,

1112(2010); (k) A. Kimoto, A. Tokita, T. Horino, T. Oshima, J. Abe, *Macromolecules*, 43, 3764(2010); (l) T. Iwasaki, T. Kato, Y. Kobayashi, J. Abe, *Chem. Commun.*, 50, 7481(2014); (m) M. Takizawa, A. Kimoto, J. Abe, *Dyes Pigm.*, 89, 254(2011); (n) K. Mutoh, J. Abe, *Chem. Commun.*, 47, 8868(2011); (o) K. Mutoh, M. Sliwa, J. Abe, *J. Phys. Chem. C*, 117, 4808(2013)

- (a) H. Yamashita, J. Abe, *Chem. Commun.*, **50**, 8468 (2014); (b)
 Y. Kobayashi, H. Okajima, H. Sotome, T. Yanai, K. Mutoh, Y. Yoneda, Y. Shigeta, A. Sakamoto, H. Miyasaka, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 6382 (2017); (c) H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4952 (2015); (d) T. Ikezawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *Chem. Commun.*, **52**, 2465 (2016); (e) Y. Kobayashi, Y. Mishima, K. Mutoh, J. Abe, *Chem. Commun.*, **53**, 4315 (2017)
- (a)I. Shimizu, H. Kokado, E. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 1730(1969); (b)J. Sunamoto, K. Iwamoto, M. Akutagawa, M. Nagase, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4904(1982); (c)S. Aiken, R. J. L. Edgar, C. D. Gabbutt, M. Heron, P. A. Hobson, *Dyes Pigm.*, 149, 92(2018)
- (a)K. Honda, H. Komizu, M. Kawasaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 253; (b)S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, J. Am. Chem. Soc., 136, 8169(2014)
- (a)S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 135, 3164(2013); (b)T. Yamaguchi, S. Hatano, J. Abe, J. Phys. Chem. A, 118, 134(2014); (c)T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 138, 906(2016)
- (a)C. A. Hutchison, Jr., A. Kowalsky, R. C. Pastor, G. W. Wheland, J. Chem. Phys., 20, 1485(1952); (b)D. C. Reitz, S. I. Weissman, J. Chem. Phys., 33, 700(1960); (c)F. Popp, F. Bickelhaupt, C. Maclean, Chem. Phys. Lett., 55, 327(1978); (d) L. K. Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, J. Am. Chem. Soc., 108, 6004(1986)
- (a) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 6564 (2005); (b) M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 7416 (2004); (c) J. Huang, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1634 (2007); (d) Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. L. Navarrete, Y. Li, W. Zeng, D. Kim, K. Huang, R. D. Webster, J. Casado, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14513 (2012); (e) Z. Sun, S. Lee, K. H. Park, X. Zhu, W. Zhang, B. Zheng, P. Hu, Z. Zeng, S. Das, Y. Li, C. Chi, R.-W. Li, K.-W. Huang, J. Ding, D. Kim, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 18229 (2013)
- (a) Y. Kobayashi, K. Shima, K. Mutoh, J. Abe, J. Phys. Chem. Lett., 7, 3067 (2016); (b) A. Tokunaga, K. Mutoh, T. Hasegawa, J. Abe, J. Phys. Chem. Lett., 9, 1833 (2018)
- 14) Y. Kobayashi, T. Katayama, T. Yamane, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 138, 5930 (2016)
- (a) K. Mutoh, E. Nakano, J. Abe, J. Phys. Chem. A, **116**, 6792 (2012); (b) E. Nakano, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, J. Phys. Chem. A, **118**, 2288 (2014)
- (a) S. Baluschev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda,
 G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 143903(2006); (b) P. Duan, N.
 Yanai, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19056(2013)
- 17) (a)K. Mutoh, Y. Nakagawa, A. Sakamoto, Y. Kobayashi, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 137, 5674 (2015); (b)Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, J. Phys. Chem. Lett., 7, 3666 (2016)
- 18) K. Mutoh, Y. Kobayashi, T. Yamane, T. Ikezawa, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 139, 4452 (2017)
- Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, J. Photochem. Photobiol. C, 34, 2(2018)
- 20) I. Yonekawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, J. Am. Chem. Soc., 140, 1091 (2018)

PROFILE —



武藤克也 青山学院大学理工学部化学・生命 科学科 助教 博士(理学)

[経歴] 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。〔専門〕光化 学,機能分子化学。〔連絡先〕e-mail: mutoh@chem.aoyama.ac.jp



阿部二朗 青山学院大学理工学部化学・生命 科学科 教授 博士 (工学)

[経歴] 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, 2018年 4月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。[専門] 有機光化学, 有機物性化学。[連絡先] e-mail: jiro_abe@ chem.aoyama.ac.jp