

整理番号	H29-J-116	報告者氏名	小林 洋一
------	-----------	-------	-------

研究課題名：強い光を選択的にカットするフォトクロミックスマートフィルターの開発

<代表研究者> 機関名：立命館大学生命科学部 職名：准教授 氏名：小林洋一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

報告者は、これまでにフォトクロミック材料とよばれる光照射により色や発光特性などが可逆的に変化する材料を用いて、微弱な光強度変化に敏感に応答して光反応性が変化する非線形光機能性材料を世界に先駆けて報告している。本研究提案では、光強度によって複数の光機能性を発現する機能性フォトクロミック材料を用いたポリマーフィルムやガラス材料を開発することにより、光強度の変化に応じて物性が変わる、これまでにない機能を通じて、光学材料分野や芸術、玩具分野への応用の基盤を創出することを目的として、研究を遂行した。しかし、これまでこの化合物の前駆体を関東化学株式会社から個人的に提供していただいていたが、近年入手が困難となったことから、前駆体を自身で合成しなければならなくなった。前駆体の合成には出発物質の[2.2]シクロファンから10段階近くの合成ステップを経る必要があり、材料に応用する上ではコストと労力の両面から適さないと判断し、新たな非線形光応答フォトクロミック材料の開発を試みた。

非線形フォトクロミック化合物の報告例はまだ極めて限られている中で、近年報告者はピレンを置換したローダミン誘導體 (Rh-Py) のテトラヒドロフラン溶液において、連続光の高強度紫外 LED 光 (500 mW) による一光子反応では全く進行しないフォトクロミック反応が、総光子数として10倍以上弱い強度のナノ秒パルスレーザーでは高効率にフォトクロミック反応が進行することを見出した。この分子の非線形フォトクロミック反応は、同時二光子吸収過程に要する光強度に比べて1000倍以上弱い光子密度で実現でき、連続光を顕微鏡下で集光するだけで実現できるほどの低い光強度閾値を達成している。更に、ローダミン骨格は蛍光特性を有しており、着色体が特徴的な発光を示すため、蛍光プローブとしても期待される。Rh-Py は、蛍光色素であるローダミン B から1ステップで簡単に合成できるフォトクロミック化合物として知られており、大量合成できる点が魅力的である。非線形フォトクロミズムの発見により、従来フォトクロミック反応の効率が低く、有用視されてこなかったフォトクロミックローダミン化合物の新たな可能性を見出すことに成功した。今後非線形フィルターや蛍光顕微鏡などへの応用に向けた研究を引き続き行う予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【原著論文（査読あり）】

1. Durian-Shaped CdS@ZnSe Core@Mesoporous-Shell Nanoparticles for Enhanced and Sustainable Photocatalytic Hydrogen Evolution Zichao Lian, Masanori Sakamoto, Yoichi Kobayashi, Naoto Tamai, Jun Ma, Tsuneaki Sakurai, Shu Seki, Tatsuo Nakagawa, Mingwei Lai, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, and Toshiharu Teranishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 2212-2217 (2018).
2. Stepwise two-photon absorption processes utilizing photochromic reactions, Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh, and Jiro Abe, *J. Photochem. Photobiol., C*, **34**, 2-28 (2018).
3. Intensity-dependent photoresponse of biphotochromic molecule composed of a negative and a positive photochromic units, Izumi Yonekawa, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, and Jiro Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1091-1097 (2018).
4. A simple and versatile strategy for rapid color fading and intense coloration of photochromic naphthopyran families, Yuki Inagaki, Yoichi Kobayashi, Katsuya Mutoh, and Jiro Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13429-13441 (2017).

【国際会議発表】

1. Stepwise Two-Photon Induced Electron Transfer from Higher Excited States of Non-Covalently Bound Porphyrin-CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals, Yoichi Kobayashi, Masafumi Koga, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, and Naoto Tamai, *3rd Workshop on Photo-active materials with Cooperative and Synergetic Responses - Nanosynergetics, International Associated Laboratory (LIA) between France and Japan*, Osaka (Japan), May, 2018, ポスター発表.

【国内学会発表】

1. 「Stepwise two-photon induced electron transfer from higher excited states of porphyrin-coordinated CdS/ZnS core/shell nanocrystals」, Yoichi Kobayashi, Masafumi Koga, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, and Naoto Tamai, 2018 年光化学討論会, 兵庫, 2018 年 9 月, 口頭発表.
2. 「可視光増感ロフィン誘導体の光物性と応用探索」, 臼井良介, 山内光陽, 増尾貞弘, 玉井尚登, 小林洋一, 2018 年光化学討論会, 兵庫, 2018 年 9 月, ポスター発表.
3. 「Stepwise Two-Photon Photochromic Molecules toward Realization of Photosynergetic Effects」, Yoichi Kobayashi, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月, 招待講演.
4. 「Syntheses and Optical Properties of Nanofibers Composed of Perylene-Substituted Lophine Derivatives」, Ryosuke Usui, Sadahiro Masuo, Naoto Tamai, Yoichi Kobayashi, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月, ポスター発表.
5. 「Syntheses and Optical Properties of Porphyrin-Coordinated CdS Nanocrystals」, Takuma Uno, Naoto Tamai, Yoichi Kobayashi, 日本化学会第 98 春季年会, 千葉, 2018 年 3 月, ポスター発表.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

（研究の目的）

一般的に、太陽光や LED などの光を用いた光反応では、光の強度を強くしても反応量が増加する、もしくは光退色が促進されるだけで、光の強さによって光反応そのものが変化することはない。その中で、近年報告者は、フォトクロミック材料とよばれる光照射により色や発光特性などが可逆的に変化する材料を用いて、微弱な光強度変化に敏感に反応して光反応性が変化する非線形光機能性材料を世界に先駆けて報告した。この材料は化合物設計により、太陽光程度の弱い光強度変化でも敏感に反応できることから、強い光強度のみを特徴的にカットする高機能フィルターや、さらには光強度ナノセンサーとして、ミドリムシなどの生物の走光性（光エネルギーを効率的に捕集するために光の強度の強い方向に進む性質）を模したナノマシンなどを開発する上での基盤技術となり、様々な産業用途の可能性を持つ。特にフィルターへの応用は、普段は透明でありながら、高価な検出器や目を思わせる強い外光から保護するフィルターや、極限的に低い光強度でレーザー発振を実現する過飽和吸収体など、これまでになかった明確な産業応用が期待できる。それだけでなく、例えば、「フィルムを太陽光に当てると赤色に変化し、太陽光をレンズで集光すると青色に変化する」といった材料は今までになく、視覚に訴える新しい現象は芸術や玩具などの分野においても応用が期待できる。そこで、本研究提案では、光強度によって複数の光機能性を発現する機能性フォトクロミック材料を用いたポリマーフィルムやガラス材料を開発することにより、光強度の変化に応じて物性が変わる、これまでになかった機能を通じて、光学材料分野や芸術、玩具分野への応用の基盤を創出することを目的として、研究を遂行した。

（研究の経過）

報告者が近年報告した、微弱な光強度に対して非線形的に反応するフォトクロミック分子を図 1 に示す。写真のように、この材料は可視光のみでは反応せず、微弱な紫外光で極僅かに反応する（この際、写真では見えないが、青緑色の短寿命種が 0.09 秒の間存在する）。しかし、その二つの光を重ねて照射すると数倍以上の効率で反応が進行する。つまり、従来ではパルスレーザーなどの高光強度の光源を用いなければ観測できない非線形光学現象を、この材料を用いれば微弱な光強度で実現することができる。このような光応答材料を用いてフィルムや

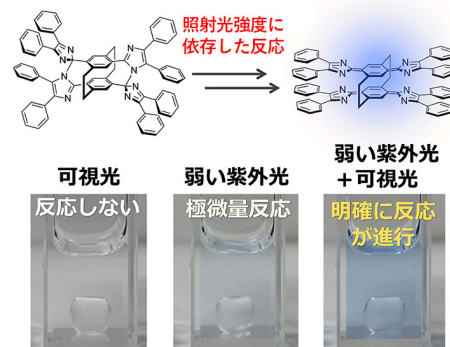


図 1 微弱な光源で非線形光応答を実現する機能性材料

ガラスなどのデバイスを開発するためには、光応答材料を柔らかい媒質に分散させながら、機械的強度をある程度持つデバイスを作成する必要がある。本研究発案当初、非線形フォトクロミック反応を示す分子を合成し、それらをブロックコポリマー、及びポリマーナノ粒子にドープすることにより、フォトクロミック反応と高い機械的強度を両立した高機能ポリマーフィルムを作成することを試みていた。本研究で合成を予定していた図 1 の化合物は、[2.2]シクロファンに 4 つのホルミル基が置換された前駆体から合成される。これまではこの前駆体化合物を関東化学株式会社から個人的に提供していただいていたが、近年関東化学株式会社からの入手が困難となったことから、前駆体を自身の研究室で合成しなければならなくなった。しかしながら、この前駆体の合成には出発物質の[2.2]シクロファンから 10 段階近くの合成ステップを経る必要があり、多大な労力をかかり、且つわずかにしか合成できない。フォトクロミック分子を機能性材料へと発展させるには、コストと労力の両面から現

実的ではないことが分かった。このような経緯から、本研究課題遂行に必要な段階的ニ光子フォトクロミズムを示す新しい分子系を1から探索することとなった。

(結果及び考察)

1. 非線形光応答フォトクロミズムの体系化

光の強度に依存して反応特性が変化する非線形光反応として、報告者は段階的ニ光子吸収過程とよばれる非線形反応を用いてきた。段階的ニ光子吸収とは、光吸収して生成した励起状態、もしくは過渡状態が更に光を吸収することによって、高励起状態へと遷移する現象のことをいう。一般的なフォトクロミック化合物や色素などでは、光照射によって励起一重項状態が生成し、それらは数ナノ秒 (10^{-9} 秒) 以内で減衰する。このように非常に短い時間でしか存在しない過渡状態が更に光子を吸収して段階的ニ光子吸収過程が起きるためには、一般に高強度のパルスレーザーを必要とする。この光強度閾値を下げるためには、光生成励起状態や過渡状態が光を吸収する確率を上げる、つまり長寿命化させることが非線形光反応過程において重要である。長寿命な光生成励起状態や過渡状態としては、励起三重項状態や電荷分離状態、ビラジカルなどの光化学反応によって生じる過渡生成物などが挙げられる。研究期間中において、光生成過渡種とフォトクロミック反応との相関について詳しく解析し、総説としてまとめることができた(原著論文2)。

2. 新規非線形光応答フォトクロミック化合物の創製と機能解明

光強度によって反応特性が変化する非線形フォトクロミック化合物としては、報告者がこれまでに報告したイミダゾール二量体のほかに、ジアリールエテン、フルギド、レチナールなどが知られている。しかし、それらの報告例がまだ極めて少ないのが現状である。新規非線形フォトクロミック化合物を探索する中で、近年報告者はピレンを置換したローダミン誘導体 (Rh-Py) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液において、連続光の高強度紫外 LED 光 (500 mW) による一光子反応では全く進行しないフォトクロミック反応が、総光子数として10倍以上弱い強度のナノ秒パルスレーザーでは高効率にフォト

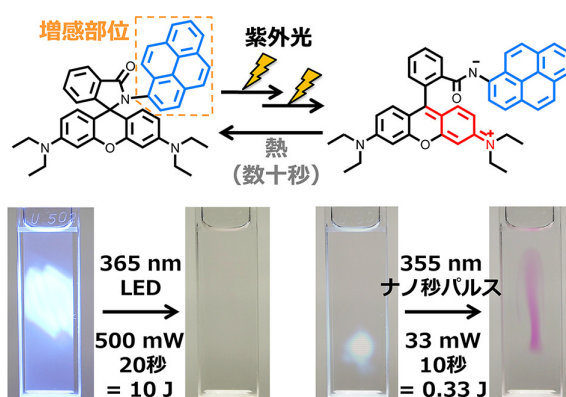


図2. (上) ローダミン系フォトクロミック分子の非線形フォトクロミズムと(下)一光子反応と段階的ニ光子反応によって観測される現象

クロミック反応が進行することを見出した(図2)。Rh-Pyは、蛍光色素であるローダミンBから1ステップで簡単に合成できるフォトクロミック化合物として知られている一方、フォトクロミック反応効率が低く、フォトクロミック材料としてはこれまで有用視されてこなかった。報告者は様々な光照射条件を変えながらRh-Pyのフォトクロミック反応特性を種々検討することにより、非線形光応答フォトクロミズムを発見するに至った。この反応メカニズムを詳細に解明するため、フェムト秒 (10^{-15} 秒) から秒オーダーにわたる幅広い時間領域の時間分解吸収スペクトル分光測定を行った。

ローダミン骨格を用いたフォトクロミック化合物は、光反応生成物が双性イオン構造のため、フォトクロミック反応特性が溶媒の極性に大きく依存することが知られている。報告者が開発したRh-Pyについても同様に溶媒依存性が観測され、クロロホルムやジクロロメタン溶液では365 nmのLED光を照射することにより、フォトクロミック反応が進行して赤紫色の着色体が生成する。これらの溶媒においては、一度着色した溶液は数日かかって徐々に色が消えていく。一方、THF溶媒中では365 nmのLEDでは一切反応が進行しない一方、上述のようにナノ秒パルスレーザーでは効率的にフォ

トクロミック反応が進行する。この際用いた光強度密度は、数 MW cm^{-2} 程度であり、この強度密度は 10 mW の連続光を $1 \mu\text{m}^2$ の領域に顕微鏡下で集光した時と同等である。つまり、顕微鏡下で回折限界付近まで絞ることにより、連続光でも十分に非線形フォトクロミック反応が進行する、比較的強度閾値の低い反応系であることが明らかになった。フォトクロミック反応によって生じる着色体に由来する吸光度を励起光強度に対してプロットすると、励起光強度の 1.6 乗に依存して増加し、二光子反応過程であることが分かった。このような比較的低い励起光強度で二光子過程が生じるのは、多光子顕微鏡で応用されている同時二光子吸収(光吸収しない低いエネルギーを持つ 2 つの光子が同時に物質と相互作用することにより、2 倍の光子エネルギーを吸収して遷移が起きる過程であり、一般に数十 GW cm^{-2} 以上の光強度密度を必要とする)では説明ができない。段階的二光子吸収過程とよばれる一光子反応によって生成した過渡状態がさらに光を吸収する過程が強く示唆された。光生成過渡種の詳細を明らかにするためマイクロ秒からフェムト秒オーダーの過渡吸収スペクトル測定を行った。

励起光を 355 nm としたナノ秒からマイクロ秒における過渡吸収スペクトル測定(応答関数は 100 ピコ秒程度であり、株式会社ユニソクにて測定)では、励起直後から 510 nm に過渡吸収が観測され、数十ナノ秒で減衰し、さらにマイクロ秒オーダーの遅い成分が観測された(図 3a)。数十ナノ秒で減衰する過渡吸収スペクトル成分がピレンのラジカルアニオンのスペクトルと非常に類似していること、また THF 溶媒とベンゼン溶媒におけるダイナミクスを比較すると、極性の高い THF 溶液中の方が速い緩和成分が長寿命化していることから(図 3b)、Rh-Py では光励起によりローダミン部位からピレン部位へと電子移動が起こり、電荷分離状態を形成することが明らかになった。電荷分離状態の寿命は約 20 ナノ秒であり、励起一重項状態の寿命と比べて長い寿命を持つことが分かった。この比較的長い寿命が段階的二光子吸収過程の低い光強度閾値に対応しているものと思われる。

さらに、励起光を 350 nm としたフェムト秒からピコ秒における過渡吸収スペクトル測定(応答関数は 100 フェムト秒程度)を行うと、光励起直後に一重項励起状態からの吸収に由来する過渡吸収が観測され、 4 ピコ秒の時定数でナノ秒よりも遅い過渡吸収測定で観測されたものと同じ過渡吸収スペクトルが観測された。

つまり、ローダミン部位からピレン部位への光誘起電子移動がその時間スケールで起こり、電荷分離状態を形成することが明らかになった。Rh-Py の非線形光応答フォトクロミック反応は、ピコ秒パルスやナノ秒パルス、及び顕微鏡下に集光した連続光などでは反応を誘起できる一方、フェムト秒パルスではフォトクロミック反応が一切起きない。フェムト秒パルスは 100 fs のパルス幅を持った光であり、その間に電荷分離状態は生成しない。つまり、この非線形光応答フォトクロミック反応は、一光子反応によって生成した電荷分離状態がさらに光を吸収することによって進行することが明らかになった。それらの実験結果をまとめると、本研究で開発したピレンを置換したローダミンの非線形フォトクロミック反応は、エネルギー図を用いて図 4 のように表される。THF を溶液における Rh-Py は 365 nm の LED 光(一光子反応のみが起こる)ではフォトクロミック反応は一切進行せず、ピレン部位に由来する青色発光が 0.54 の蛍光量子収率で観測される。光励起した分子の一部はローダミンからピレン部位へ

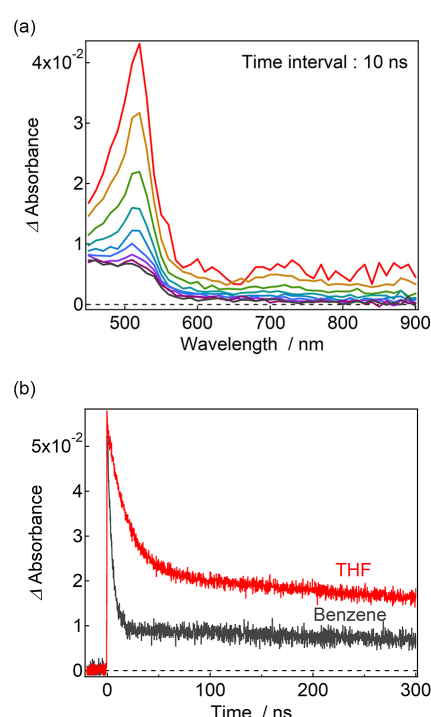


図 3. (a) Rh-Py の THF 溶液のナノ秒過渡吸収スペクトルと (b) 吸光度時間変化(励起波長: 355 nm)

4 ピコ秒の時定数で電子移動が起こり、電荷分離状態、及び三重項励起状態を形成し、基底状態へと失活する。一方、総光子数では LED 光よりも 10 倍以上弱い 355 nm のナノ秒パルスレーザー（光子密度は高い）では、光励起後に生成する電荷分離状態がさらに光吸収を起し、高位励起状態からフォトクロミック反応が効率的に進行する。

本研究で開発した分子は安価な市販の化合物から 1 ステップで合成が可能であり、大量合成できる点が魅力的である。この分子の非線形フォトクロミック反応は、同時二光子吸収過程に要する光強度に比べて 1000 倍以上弱い光子密度で実現でき、連続光を顕微鏡下で集光するだけで実現できるほどの低い光強度閾値を達成している。

更に、ローダミン骨格は蛍光特性を有しており、着色体が特徴的な発光を示すため、蛍光プローブとしても期待される。非線形光応答を示す蛍光フォトクロミック分子は、超解像顕微鏡とよばれる従来の光学顕微鏡の分解能をはるかにしのぐ新しい顕微鏡技術への応用が期待される。一般的に、生体イメージングに用いられる光学顕微鏡は可視光波長の半分程度である 200 ナノメートルよりも小さな物質は観察することができない（Abbe の回折限界）。一方、超解像顕微鏡では、励起条件や光の空間分布を詳細に制御、解析することにより、数十ナノメートルオーダーの空間分解能を実現する。もしこの超解像顕微鏡技術に本研究で開発した非線形蛍光フォトクロミック分子を応用すれば、回折限界まで絞った励起光の強度の強い部分だけ反応を誘起することができ、空間分解能として 2 倍近く改善できることが期待される。数ナノメートルオーダーの大きさはタンパク質そのものの大きさに匹敵することから、空間分解能の更なる向上は、光合成タンパク質そのものの空間イメージングなど、これまでにみることのない世界を直接観測する可能性を拓くことになる。

蛍光顕微鏡への応用をする上では、可視光応答性と水溶性を化合物に付与する必要がある。今後、両親媒性ポリマーにドーピングしてポリマーナノ粒子化した試料を調製し、非線形フォトクロミック特性を評価する予定である。この過程で、本課題である非線形フォトクロミックフィルムの創製が達成できると期待する。更に、ピレン部位を別の可視光応答色素部位に置換することにより、可視光応答性や更に長寿命の電荷分離状態、つまりより低い光強度閾値を達成する予定である。

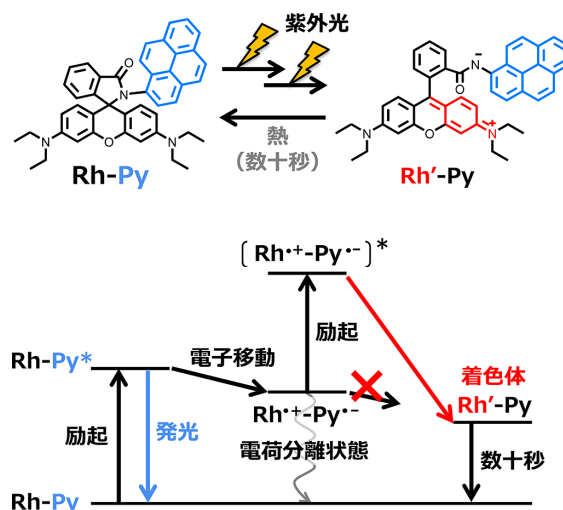


図4. ローダミン系フォトクロミック分子の非線形フォトクロミズムの反応メカニズム