

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」  
平成22年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告
----------------

阿部 二郎

青山学院大学理工学部化学・生命科学科・教授

高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成

## §1. 研究実施体制

(1) 阿部グループ

① 研究代表者: 阿部 二郎 (青山学院大学理工学部、教授)

② 研究項目

- ・実用的高速調光材料
- ・実時間ホログラム材料
- ・高速フォトニクス材料
- ・ナノ構造機能材料

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

平成 23 年度は、(1)実時間ホログラム材料の開発、(2)生体イメージング用高速蛍光スイッチング分子の開発、(3)ピアリアル架橋型イミダゾール二量体の開発、(4)フォトクロミック酵素阻害剤の開発を行った。以下に、それぞれの項目についての研究成果の概要と今後の展開について記す。

### (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に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。スムーズな実時間ホログラムを実現するためには、ビデオフレーム(30 msec)より速い速度で屈折率変調を実現しなければならない。本研究では、光応答部位として、人の目の時間分解能と同等の光応答速度を有する[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体を用い、光照射のみで物体情報を実時間で投影できる実時間ホログラム材料の開発を推し進めた。われわれが新たに開発した高速フォトクロミック分子をドープしたポリマーフィルムの発色体の半減期は室温で 17 ms であり、64 ms 以内に消色反応が完了する高速フォトクロミック特性を示した。続いてポリマードープフィルムへ回折格子を形成し、干渉光のスイッチングに伴う一次回折光の回折効率変化を検討したところ、書き込み光のスイッチングに同調し回折効率も同等のタイムスケールにおいて変化し、実時間における回折光変調に成功した。さらに、物体を動かすことにより読み出し光で再生された投影画像も連動して動き、ホログラムイメージを実時間で投影することに成功した。次年度には回折効率の向上を目指した材料開発を推し進める。

### (2) 生体イメージング用高速蛍光スイッチング分子の開発

超解像顕微鏡の1つである STED は蛍光色素に強いレーザー光を照射することでその励起状態から誘導放出を起こし励起状態を失活させ、光の回折限界を超える空間分解能が達成されているが、誘導放出に用いるレーザー強度が強いことが生体細胞へのダメージが大きく問題となっている。そこで、フォトクロミック分子のように光により異性化する分子を用いることで温和な条件下において高解像度を達成することを目指し、[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体を用いた高速蛍光スイッチングを検討した。[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体は繰り返し耐久性を有しており、また、光照射によりラジカルを生成するため、蛍光色素からラジカルへのエネルギー移動によりラジカル状態では蛍光が消光されることが期待される。今回、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に蛍光ユニットとしてフルオレセイン部位を導入した化合物を合成し、分光化学特性とラジカル生成に伴う蛍光消光を検討した。新規に合成した化合物をドーブしたポリマーフィルムを作成し、蛍光顕微鏡下、 $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  で局所的に紫外光を照射すると、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。これは、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および蛍光の再吸収により消光されたと考えられる。次年度には、生細胞を用いた細胞イメージングへの応用を試みる。

#### (3) ビアリアル架橋型イミダゾール二量体の開発

平成 23 年度は、1,1'-ビナフチル骨格を架橋部位として用いた新たな架橋型イミダゾール二量体の分子構造とフォトクロミック特性について検討した。今回新たに合成した 1,1'-ビナフチル架橋型イミダゾール二量体の前駆体であるピラジカルは、暗中静置すると赤オレンジ色の化合物を与える。さらに、この化合物の溶液に可視光を当てると無色になり、光照射をやめると徐々に元の赤オレンジ色に戻るフォトクロミズムを示す。単結晶X線構造解析と核磁気共鳴分光により、赤オレンジ色の化合物と無色の化合物の構造同定を行ったところ、赤オレンジ色の化合物はイミダゾール環上の窒素原子と架橋部位である 1,1'-ビナフチル分子の 1 位の炭素原子が結合し 5 員環を形成した構造をしており、従来のイミダゾール二量体とは全く異なる分子構造を有していること、さらに、無色の化合物は二つのイミダゾール環が 2 位の炭素原子同士で結合したイミダゾール二量体構造を形成していることが明らかになった。さらに、これらの化合物に光を照射すると、室温での半減期が 9.4 マイクロ秒と極めて不安定な同一のピラジカルを生成することをナノ秒レーザーフォトリシス測定により見出した。すなわち、1,1'-ビナフチル架橋型イミダゾール二量体に光を照射すると、赤オレンジ色の状態と無色の状態間で可逆的に分子構造が変換されるが、反応中間体としてピラジカルを経由していることが明らかになった。このように、1,1'-ビナフチル架橋型イミダゾール二量体は、従来のイミダゾール二量体では見られなかった 3 種類の状態間を可逆的に往復する、極めて珍しいフォトクロミズムを示すことがわかった。次年度には、誘導体を合成し、それらのフォトクロミック特性を検討するとともに新機能の創成を検討する。

#### (4) フォトクロミック酵素阻害剤の開発

細胞活動を光で制御する技術の開発は、脳神経系における情報処理を理解するために発達したオプトジェネティクスをはじめ幅広い分野で注目を集めている。一方で、阻害剤を用いて酵素反応を制御する技術は、多彩な生理活性の解明や制御につながり、医療分野を中心に幅広く貢献するものと期待されている。われわれは、遺伝子ノックアウトに変わる手段として、光による機能制御が可能となる新規酵素阻害剤の創製に着手した。平成 23 年度には、糖質加水分解酵素である  $\alpha$ -グルコシダーゼの阻害剤として知られている valiolamine にフォトクロミック部位としてアゾベンゼンを導入したフォトクロミック酵素阻害剤の開発を推し進めた。その結果、アゾベンゼン部位がトランス体の場合には  $\alpha$ -グルコシダーゼと結合して  $\alpha$ -グルコシダーゼの酵素反応を阻害した

が、シス体の場合には $\alpha$ -グルコシダーゼと結合しないため、酵素反応を阻害することはなかった。このように、酵素阻害剤の活性を光制御することに成功した。次年度には、生細胞中での酵素活性阻害特性について検討を行う。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. Katsuya Mutoh and Jiro Abe, “Photochromism of a Water-Soluble Vesicular [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer”, *Chem. Comm.*, vol. 47, No. 31, pp. 8868-8870, 2011 (DOI: 10.1039/C1CC12640G)
2. Sayaka Hatano, Kana Fujita, Nobuyuki Tamaoki, Takashi Kaneko, Takuya Nakashima, Masanobu Naito, Tsuyoshi Kawai and Jiro Abe, “Reversible Photogeneration of a Stable Chiral Radical-Pair from a Fast Photochromic Molecule”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, No. 21, pp. 2680-2682, 2011 (DOI: 10.1021/jz2012935)
3. Hiroaki Yamashita and Jiro Abe, “Photochromic Properties of [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer with Increased Photosensitivity by Introducing Pyrenyl Moiety”, *J. Phys. Chem. A.*, vol. 115, No. 46, pp. 13332-13337, 2011 (DOI: 10.1021/jp204440s)
4. Masahiro Takizawa, Atsushi Kimoto and Jiro Abe, “Photochromic Organogel Based on [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer with Tetrapodal Urea Moieties”, *Dyes Pigm.*, vol. 89, No. 3, pp. 254-259, 2011 (DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.03.019)
5. Sayaka Hatano and Jiro Abe, “A Peroxide-Bridged Imidazole Dimer Formed from a Photochromic Naphthalene-Bridged Imidazole Dimer”, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, vol. 14, No.16, pp. 5855-5860, 2012 (DOI: 10.1039/C2CP40239D)
6. Shigekazu Kawai, Tetsuo Yamaguchi, Tetsuya Kato, Sayaka Hatano and Jiro Abe, “Entropy-Controlled Thermal Back-Reaction of Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer”, *Dyes Pigm.*, vol. 92, No. 2, pp. 872-876, 2012. (DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.009)
7. Katsuya Mutoh and Jiro Abe, “Comprehensive Understanding of Structure-Photosensitivity Relationships of Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, No. 18, pp. 4650-4656, 2011. (DOI: 10.1021/jp201969q)