

「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

H24 年度 実績報告

阿部 二郎

青山学院大学理工学部化学・生命化学科・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 24 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。平成 24 年度は、新たに合成した高感度化[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体をガラス転移点の低い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た実時間ホログラフィーに成功した²⁾。また汎用的なポリマーである PMMA に可塑剤を添加することでガラス転移点が低下することを利用して、すでに関東化学株式会社から市販している[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用いた実時間ホログラム材料の開発にも成功した。新たに開発したホログラム材料は簡便に作製できるため、高い汎用性を有し、広く利用できるものである。これらの研究成果はネイチャー・パブリッシング・グループ (NPG) 発行のオンライン科学誌 *Scientific Reports* [文献 3]に掲載されたが、朝日新聞デジタル版や時事ドットコムなど数多くの Web ニュース、および日刊工業新聞、化学工業日報、科学新聞などの専門紙に報道され、社会から大きな反響があった。今後は、三次元物体の実時間ホログラフィーの実現を目指すとともに、回折効率の向上を目指した材料開発を行う。

(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。平成 24 年度は、[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でフォトクロミック反応に伴う蛍光強度の変調を達成することができた[文献 6]。蛍光強度の回復速度と、フォトクロミック反応の消色速度が一致しており、フォトクロミック反応により生成する発色体のラジカルによる蛍光消光であることが明らかになった。さらに、単一分子蛍光観察を行ったところ、通常の蛍光分子に見られる蛍光強度のブリンキングの他に、長時間蛍光が観測できない暗状態を観測することができた。これは、発色状態の蛍光が完全に消光していることを示すものである。一方で、単一分子蛍光計測を行ったところ、光退色が速く、耐久性に乏しいことが明らかになった。そこで、耐光性に優れ、蛍光量子収率の高いペリレンビスイミドを導入した[2.2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体の合成に着手した。今後は、超解像顕微鏡への適用を目指した実用的な高速蛍光スイッチング分子を開発する。

(3) ビナフチル架橋型イミダゾール二量体の開発

平成 23 年度に引き続き、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。平成 23 年度に合成した 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ビラジカルは、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逆フォトクロミズムを示す。分光化学的に検討した結果、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、反応中間体としてビ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、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[文献 5]。平成 24 年度には、さらに種々の誘導体を合成し、それらのフォトクロミック特性を検討した。その結果、3種類の消色体と2種類の発色体の間を行き来する極めて珍しいフォトクロミズムを示す化合物の合成に成功した。興味深いことに、消色体Aを暗中室温で静置すると、発色体Aを経由して消色体Bと消色体Cに熱異性化する現象を見いだした。この化合物では、消色体A、消色体B、消色体C、発色体Aに光照射すると、そのいずれからもビラジカルである発色体Bを生成する。また、このビラジカルからは、全ての分子種が生成されることがわかった。反応機構については未だ明確になっていなが、適切な分子設計により、消色体Bと消色体Cが生成しないような化合物を合成することにも成功した。このように、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体は、従来のフォトクロミック分子には見られないような複雑なフォトクロミズムを示す系であり、フォトクロミズムの新たな可能性を示すものである。今後はさらに多様な誘導体を合成し、高機能なビナフチル架橋型イミダゾール二量体の開発を目指す。

また、平成 24 年度には、新たにキラルピナフチルエーテル架橋型イミダゾール二量体の合成開発に成功した。このフォトクロミック分子の発色体の半減期は室温で 100 マイクロ秒と高速熱消色反応を示すが、紫外光照射による発色反応－消色反応の繰り返し耐久性は劇的に向上し、1 万回のサイクルを経ても、分解生成物がほとんど生じないことがわかった。このように極めて高い繰り返し耐久性を備えた高速フォトクロミック分子は実用的なセキュリティインク材料としての用途が期待できる。さらに、この化合物はエナンチオマーを合成過程で作り分けることができ、ラセミ体の光学分割が必要ないことから、高度なセキュリティシステムの構築が可能になる。

(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 α -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。アゾベンゼン部位がトランス体の場合には α -グルコシダーゼと結合して α -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 α -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。平成 24 年度には、実際の生物に投与することで生物の運動機能の光制御を試みた。実際に、このフォトクロミック酵素阻害剤を単細胞生物であるゾウリムシや、多細胞生物であるクマムシに投与したところ、それらの生物の運動状態を光制御できることを見いだした。その理由の一つとして解糖系が阻害されることで ATP 合成が妨げられたことが考えられるが、未だ、その機構については明らかになっていない。これまでに、フォトクロミック分子の光スイッチ機能を利用して、細胞分化の光制御に成功した例はないが、次年度には、ゼブラフィッシュの受精卵の細胞分化に及ぼす影響について検討する。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Katsuya Mutoh, Emi Nakano and Jiro Abe, "Spectroelectrochemistry of a Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer: Clarification of the Electrochemical Behavior of HABI", *J. Phys. Chem. A.*, vol. 116, No. 25, pp.

- 6792-6797, 2012 (DOI: 10.1021/jp3038973)
2. Norihito Ishii, Tetsuya Kato and Jiro Abe, “A real-time Dynamic Holographic Material Using a Fast Photochromic Molecule”, *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 819, 2012 (DOI: 10.1038/srep00819)
 3. Masayuki Kobayashi and Jiro Abe, “Optical Motion Control of Maglev Graphite”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, No. 51, pp. 20593-20596, 2012 (DOI: 10.1021/ja310365k)
 4. Sayaka Hatano, Takeru Horino, Atsuhiko Tokita, Toyoji Oshima, Jiro Abe, “Unusual Negative Photochromism via a Short-Lived Imidazolyl Radical of 1,1'-Binaphthyl-Bridged Imidazole Dimer”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, No. 8, pp. 3164-3172, 2012 (DOI: 10.1021/ja311344u)
 5. Katsuya Mutoh, Michel Sliwa, Jiro Abe, “Rapid Fluorescence Switching by Using a Fast Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer”, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 117, No. 9, pp. 4808-4814, 2012 (DOI: 10.1021/jp309917s)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 4 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)