

連載シリーズ「化学の未来を考える」

# 5. フォトクロミック現象を操る — 視覚と人工系

西原 寛 (化学専攻 教授)

光を当てると色が変わる「フォトクロミック分子」は、光メモリや光スイッチ用の材料として脚光を浴びている。視覚はこの「フォトクロミック分子」を用いて光信号を取り出している自然界のシステムである。

目の中の網膜には、明暗を感受する桿体細胞と、色を認識する錐体細胞が存在する。桿体細胞は分子量約4万のロドプシンを含むが、ロドプシンはオプシンというタンパク質とレチナールの複合体である。レチナールは共役二重結合を有し、500 nm 付近に吸収極大をもつフォトクロミック分子であり、幾何異性体の一つであるシス体が光を受けて全トランス体に変化することによってオプシンから離れる。そこからいくつも連鎖的な化学過程を経て、桿体内の cGMP 濃度が減少し、形質膜にある cGMP 依存性ナトリウムチャンネルが閉鎖して、ナトリウムイオンの細胞内への流入が止まる。その結果、桿体に過分極性の電位変化が発生し、そのシグナルがシナプスを介して視神経経由で脳に伝わり、視覚となる。すなわち視覚とは光信号をフォトクロミック分子が受信し、いくつかの化学過程を経て電気信号に変換している系である。一方、錐体細胞には3種のヨドプシンが存在する。ヨドプシンもレチナールとオプシンの複合体であるが、オプシンのアミノ酸配列が異なることによって感知する光の波長が437 nm (青), 533 nm (緑), 564 nm (赤) と異なっており、色彩を感じ取ることができる。

最近、われわれの研究グループでは、

フォトクロミック分子と金属錯体が融合したフォトクロミック錯体の研究を進めている。金属錯体の物性や化学的性質とフォトクロミック現象が連動することによって、新しい性質が発現する。その研究の中で、上記の視覚のモデルになる、光信号入力から化学的過程を経て電気信号へ変換する系の構築に成功した (S. Kume *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 490)。具体的には図 1a に示すように、フォトクロミック分子であるアゾベンゼンを組み込んだ配位子 oAB の銅錯体を用いる。oAB の光異性化による構造変化が銅イオンへの結合力を大きく変え、迅速な配位子交換反応を引き起こすことによって、銅錯体の構造が変わる。その結果、銅イオンの酸化還元電位変化が誘起される。この連鎖系を用いると、紫外光と青色光の交互照射によって、電圧信号、電流信号を繰り返し取り出すことが

できる。さらに高分子固体電解質を用いると全固体型の光電変換素子が作製できる。

一方、アゾベンゼンに金属錯体を結合することで、アゾベンゼンが異性化する光の波長を変えることができ、通常の紫外光以外に、青色や緑色の光で異性化する分子を作ることにもできるようになってきた (M. Kurihara *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8800) ; M. Nihei *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2964)。色彩の識別ができるヨドプシンのような。また、それらの感知する色が異なる分子ユニットを一分子中に組み入れることによって、異なる波長の光で三状態間を可逆に往来する分子も構築できた (図 1b) (R. Sakamoto *et al. Chem. Commun.* 2005, 1215)。これらの分子は、視覚モデルとして興味深いのみならず、分子素子の材料としても有用であると考えている。

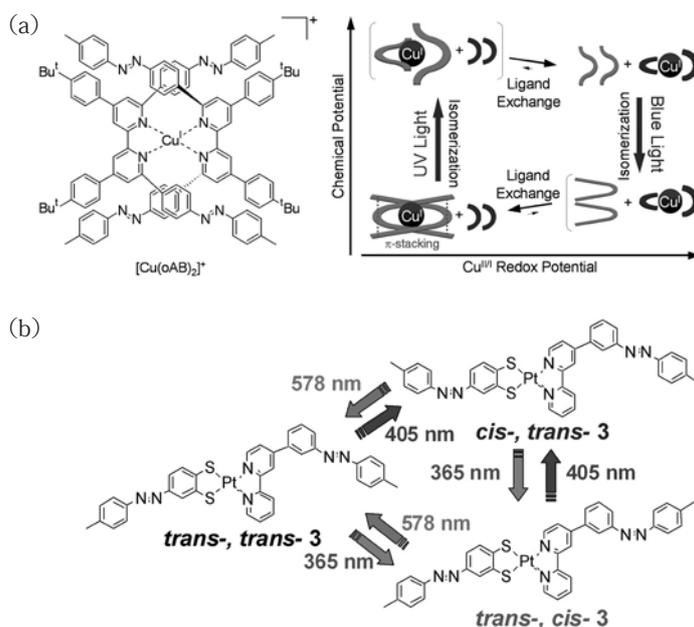


図 1. 新しいフォトクロミック錯体。  
(a) 光信号—電気信号変換系。(b) 光により三状態間を変換する系。