

蛍光スイッチング可能なジアリールエテン誘導体の開環反応過程に対する温度依存性

(阪大院基礎工¹・立教大²) ○米森 朋久¹・五月女 光¹・森本 正和²・入江 正浩²・宮坂 博¹

Temperature Dependence of Cycloreversion Reaction of Diarylethene Derivatives with Fluorescence ON-OFF Switching Ability (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Rikkyo University) ○Tomohisa Yonemori,¹ Hikaru Sotome¹, Masakazu Morimoto², Masahiro Irie², Hiroshi Miyasaka¹

Diarylethene derivatives are one of photochromic compounds undergoing reversible isomerization reactions between the open- and closed-ring isomers. Some derivatives show fluorescence ON-OFF switching ability accompanied with these isomerization reactions (Fig. 1a). A characteristic aspect of the fluorescent derivatives is a lower cycloreversion reaction quantum yield than those of non-fluorescent derivatives, thereby enabling super-resolution fluorescence imaging such as RESOLFT and PALM. In the present study, for the detailed elucidation of the cycloreversion reaction mechanism specific to fluorescent diarylethene derivatives, we have investigated temperature dependences of the cycloreversion reaction yield, fluorescence quantum yield and fluorescence lifetime.

Keywords : Photochromic Reaction; Diarylethene Derivative; Photoisomerization; Fluorescence ON-OFF Switching

ジアリールエテン誘導体は開環体と閉環体の間で可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック分子であり、その中でも閉環体において蛍光を示す誘導体は蛍光の光照射によるスイッチングが可能である (Fig. 1a)。これらの蛍光性の閉環体には、低い開環反応量子収率を示すものも多く、RESOLFT や PALM などの蛍光 ON-OFF スwitching を利用した超解像蛍光イメージングへも応用されている。本研究では、蛍光性ジアリールエテン誘導体に特異な開環反応の詳細な機構解明を目的として、Fig. 1a に示す誘導体 (DAE-Et) を対象に、その開環反応量子収率、蛍光量子収率、蛍光寿命の温度依存性を調べた。得られたデータから、励起状態における輻射および無輻射失活、開環反応の速度定数と活性化障壁の大きさを算出したところ (Fig. 1b)、DAE-Et の開環反応と無輻射失活の速度定数は、類似骨格の非蛍光性の誘導体より 10~100 倍程度小さく、これにより高い蛍光量子収率が実現されていることが分かった。一方、開環反応の活性化障壁は 5.7 kcal/mol と、通常 of 非蛍光性の誘導体に対して 1.3 倍程度大きく、頻度因子の変化については現在検討している。発表では、量子化学計算によるデータや溶媒効果も加味して議論を行う。

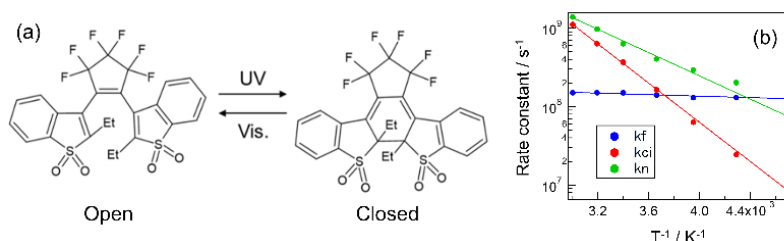


Figure 1. (a) Chemical structure of a fluorescent diarylethene derivative (DAE-Et) used in the present work. (b) Rate constants of fluorescence, non-radiative deactivation and cycloreversion reaction of DAE-Et.