

ペリレンビスイミド連結ジアリールエテンの可視光閉環反応に対するメカニズムの検討

(熊大院自然¹・京大院工²・阪大院基礎工³) ○碓子壱成¹・東口顕示²・広瀬 崇²・五月女光²・金善南¹・松田建児²・宮坂博³・栗原清二¹・深港豪¹

Study on the Mechanism of Visible-Light Induced Photocyclization Reaction in Diarylethene-Perylenebisimide Dyads (¹Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Graduate School of Science & Technology, Kumamoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Issei Ikariko,¹ Kenji Higashiguchi,² Takashi Hirose,² Hikaru Sotome,³ Sunnam KIM,¹ Kenji Matsuda,² Hiroshi Miyasaka,³ Seiji Kurihara,¹ Tsuyosi Fukaminato¹

Recently, fluorescence photoswitchable molecules have attracted considerable attention due to their potential use in fluorescent probes for such as super-resolution fluorescence images. In a series of our studies, we have developed fluorescent diarylethene (DAE) derivatives having fluorescent perylenebisimide (PBI) fluorophores and we found some diarylethene-perylenebisimide dyads showed an unexpected photocyclization reaction. The reaction was found to take place upon irradiation with visible light (450-550 nm), where DAE unit has no absorption band and only PBI unit absorbs the light. In the present study, we attempted to reveal the reaction mechanism on the unexpected visible-light induced photocyclization reaction by preparing several dyads having different spacer unit in combination with theoretical calculation.

Keywords : Photochromism; Diarylethene; Visible Light; Triplet; Perylenebisimide

近年、生体イメージングや超解像イメージングへの応用の観点から、可視光や近赤外光でフォトクロミック反応を示す分子の開発が重要となっている。そのような中、我々は、ペリレンビスイミド(PBI)色素を連結したジアリールエテン(DAE)誘導体 **1a** (Fig. 1)が、PBI ユニットののみが吸収する可視光域の光(450-550 nm)を照射すると、その波長の光を吸収しない DAE の開環体から光閉環反応が進行するという特異な光反応を見出している。

本研究では、DAE、PBI 間のスペーサーが異なる分子を複数合成し、それらの光反応性について評価した。さらに理論計算を用いて、この特異な可視光閉環反応に対するメカニズムの解明を試みた。その結果、可視光に対する光反応性が、スペーサーの種類に依存して顕著に変化することが認められ、理論計算においても実験結果を支持する結果が示された。当日はその詳細について発表する。

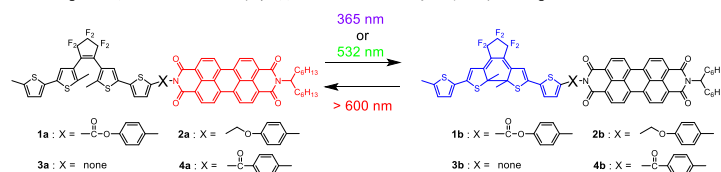


Fig. 1 Photochromism and molecular structures of diarylethene-perylenebisimide dyads.