

2P029

フルオレンとジアリールエテンを有するポリマーの 蛍光 ON/OFF スwitching

(阪市大院工) ○中濱龍源、北川大地、小島誠也

Fluorescence on/off switching in polymers bearing fluorene and diarylethene

(Osaka City Univ.) ○Tatsumoto Nakahama, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

【序】ジアリールエテンは光照射により可逆的に色が変わるフォトクロミック化合物の一種である。近年、ジアリールエテンを利用した蛍光 ON/OFF スwitching に注目が集められている。蛍光 ON/OFF スwitching 特性を有する分子は蛍光パターンニングやバイオイメージング、単分子メモリへの応用が期待されている。これらへの応用のためには、高い蛍光量子収率、蛍光の高速スwitching、および蛍光 ON/OFF の高コントラスト化などが求められるが、それらの特性は未だ十分ではない[1-3]。

そこで、本研究では図 1 に示すようにジアリールエテンおよび蛍光分子であるフルオレンを用いて、エステル結合でそれらを接続した **DE-FL**、およびそれらを側鎖に有するランダム共重合体 (**poly(DE-co-FL1)**) をそれぞれ合成し、蛍光 ON/OFF スwitching 特性に及ぼすポリマー構造の影響について検討した。さらに、ジアリールエテンおよびフルオレンを側鎖に有する交互共重合体 (**poly(DE-alt-FL2)**) を合成し、蛍光の ON/OFF スwitching 特性に及ぼすシークエンスの影響について検討した。

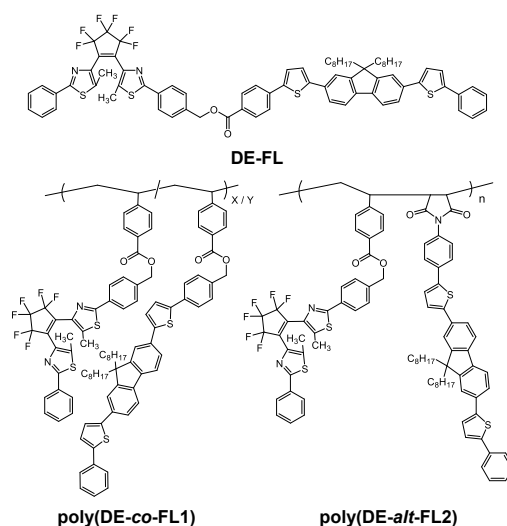


Figure 1. The molecular structures of fluorescence switchable DE/FL dyad and polymers synthesized in this work.

【結果と考察】図 2 には、*n*-ヘキサン中における **DE-FL** および THF 中における **poly(DE-co-FL1)** と **poly(DE-alt-FL2)** の紫外光および可視光照射による吸収および蛍光スペクトル変化を示す。吸収極大波長は 398、390 および 391 nm にそれぞれ観察され、これらはフルオレンの吸収バンドに帰属される。313 nm の紫外光照射に伴って、ジアリールエテンの閉環体由来する 534 nm 付近の吸収バンドが増加した。さらに、可視光照射によって元のスペクトルに戻り、可逆的なフォトクロミック反応を示した。313 nm の紫外光照射に伴うジアリールエテンの光閉環反応率はすべて 87-88% と求めた。

DE-FL、**poly(DE-co-FL1)**および**poly(DE-alt-FL2)**は、436、434 および 436 nm にそれぞれ蛍光極大波長を有する蛍光スペクトルを示した。これらは、すべて 313 nm の紫外光照射に伴い蛍光強度が減少した。さらに可視光照射によって元の蛍光強度に戻った。これはフルオレンからジアリールエテン閉環体へのエネルギー移動の有無に起因する。以上のことから、紫外光および可視光照射に伴う蛍光 ON/OFF スwitchングが観測された。

図 3 には、ジアリールエテンの光閉環反応率に対する蛍光強度の変化を示す。光閉環反応率の増加に伴い、**DE-FL** の蛍光強度は直線的に減少し、低い蛍光の ON/OFF のコントラストを示した。一方、**poly(DE-co-FL1)** の蛍光強度は非線形的に減少し、高い ON/OFF のコントラストを示した。したがって、ジアリールエテンとフルオレンのポリマー側鎖への導入が蛍光 ON/OFF スwitchング特性を向上させることを明らかにした。

さらに、**poly(DE-alt-FL2)** の蛍光強度はジアリールエテンの光閉環反応率の増加に伴い非線形的に **poly(DE-co-FL1)** よりも大きく減少し、より高効率な蛍光 ON/OFF スwitchング特性を示した。この結果は、モノマーシーケンスが蛍光 ON/OFF スwitchング特性に大きな影響を与えることを明らかにした。

- [1] Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174-12277.
 [2] Li, C.; Yan, H.; Zhao, L.-X.; Zhang, G.-F.; Hu, Z.; Huang, Z.-L.; Zhu, M.-Q. *Nature Commun.* **2014**, 5, 5709 (1-11).
 [3] Fölling, J.; Polyakova, S.; Belov, V.; van Blaaderen, A.; Bossi, M. L.; Hell, S. W. *Small* **2006**, 4, 134-142.

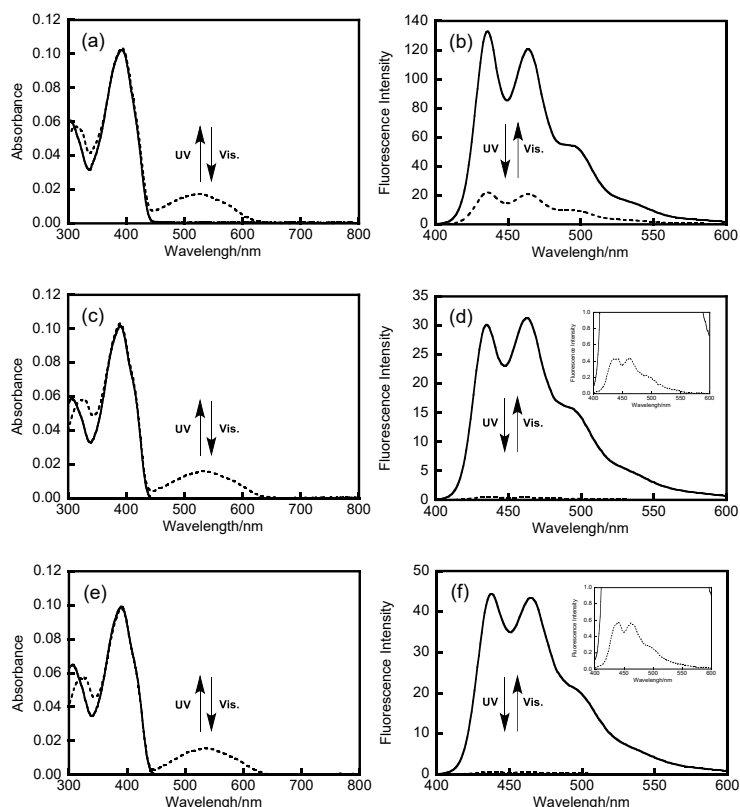


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra of **DE-FL** in *n*-hexane (a, b), **poly(DE-co-FL1)** in THF (c, d), and **poly(DE-alt-FL2)** in THF (e, f) : open-ring isomer (solid line) and the photostationary solution upon irradiation with 313 nm light (dotted line).

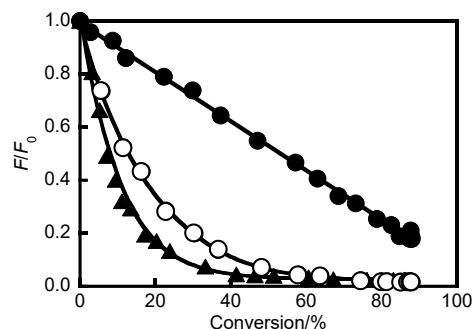


Figure 3. Normalized fluorescence intensity excited at 390 nm as a function of the photocyclization conversion of **DE-FL** in *n*-hexane (●), **poly(DE-co-FL1)** in THF (○), and **poly(DE-alt-FL2)** in THF (▲).