

熱安定な分子スイッチによる固体－液体の光変換

(広島大院先進理工) ○兼田 直輝・今任 景一・石井 祥・今榮 一郎・大山 陽介
 Photoinduced Solid-Liquid Transitions by Thermally Stable Molecular Switches (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Naoki Kaneda, Keiichi Imato, Akira Ishii, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama

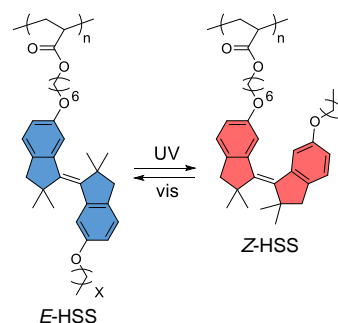
Molecular photoswitches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple motions. We have focused on sterically hindered stiff stilbene (HSS), a new molecular switch, that offers large structural changes, high thermal stability, and high photoisomerization yields, and found that the *E-Z* isomerization of HSS incorporated in the main chains of linear polymers changed the T_g s between 44 °C and –2 °C and the phases between glass and liquid. However, the incorporated HSS cannot undergo photoisomerization in the bulk probably due to the restricted molecular mobility, resulting in no transition upon photoirradiation.

In this study, we incorporated HSS into the side chains of linear polymers to allow photoisomerization in the bulk and investigated photoisomerization of the bulk polymers and consequent changes in the physical properties. Side-chain *E*-HSS polymers modified with crystalline alkyl chains were solid (crystalline) but changed to liquid (amorphous) by the *E*-to-*Z* photoisomerization of HSS in the bulk.

Keywords : Molecular Switch; Photoisomerization; Crystalline Polymer; Melting Point; Glass Transition Temperature

光に応答して可逆的に異性化する分子スイッチは、小さな構造とシンプルな動きから分子マシンとして広く利用されている。演者らは新たな分子スイッチであるヒンダードスティッフスチルベン (HSS) に着目し、HSS が大きな構造変化や高い熱安定性、高い光異性化率を示すことを見出した。さらに HSS を主鎖に組み込んだ高分子は、HSS が *E* 体のときはガラス状態だが、溶液中の光照射で *Z* 体に異性化させるとガラス転移温度が 44 °C から –2 °C に低下して液体へと転移した。しかし、主鎖中の HSS はバルク状態での異性化が難しく、光照射してもガラス状態から液体への転移は見られなかった。

本研究では、バルクで光異性化させるために HSS を側鎖に導入した新たな高分子を合成して、バルクの光学特性と物性変化を調査した。HSS 側鎖の末端に結晶性のアルキル鎖を修飾した高分子は、HSS が *E* 体のときには固体 (結晶性) だったが、バルクの光照射により HSS が *Z* 体に異性化すると、液体 (アモルファス) へと転移することが明らかになった。



1) K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, Y. Ooyama, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15762-15770