

自由空間に近接したフォトクロミック・アゾベンゼン分子の高反応速度

Reaction rate acceleration of photochromic azobenzene molecules nearby free space

大阪教育大¹, 室蘭工大² ◯(M2) 竹本 育未¹, 中野 英之², *辻岡 強¹

Osaka Kyoiku Univ.¹, Muroran Inst. Tech.²,

◯Ikumi Takemoto¹, Hideyuki Nakano², *Tsuyoshi Tsujioka¹

*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

アゾベンゼンは、光又は熱によって可逆的に異性化を起こし、シス・トランス異性化時に大きな分子形状変化を伴う。この大きな形状変化から、光により曲がる結晶¹⁾を始めとした様々なフォトメカニカル特性が報告されており、分子機械への応用が期待されている。分子形状変化が大きいということは、分子周辺の自由空間の存在が反応速度に対して重要な因子になると考えられる。我々は、アゾベンゼンをドーブしたポリマー膜における異性化反応速度について調べ、有機溶媒中と比べて大幅に速い反応速度を示すことを見出した。本研究では、その原因について報告する。

Fig. 1 は実験に用いたアゾベンゼン誘導体 (BFIAB)²⁾の異性化反応を示す。スピコートにより成膜した BFIAB ドープポリスチレン (PS) 膜 (膜厚: ca. 1 μm)、及びトルエン溶液を用意した。

波長 $\lambda = 450 \text{ nm}$ 光を用いてトランス $\rightarrow$ シス反応を起こし光定常状態になったサンプルに対し、36 $^{\circ}\text{C}$ でシス $\rightarrow$ トランス熱戻り反応させ、吸光度の変化によりシス体の濃度の変化を調べた (Fig. 2)。プロットの傾きが熱反応速度定数 k_t に対応する。その結果、ドーブ PS 膜では溶液と比較して反応初期の速度定数が増大した。同様の実験をトランス $\rightarrow$ シス光異性化反応でも行ったが、光反応では速度定数の増大は見られなかった。PS をポリメチルメタクリレートなどの他の高分子材料、トルエンをベンゼンなどの他の有機溶媒に変えても同様の結果が得られた。

溶媒分子は自由に移動できるにも関わらず溶液中では BFIAB 分子を取り囲む溶媒分子によって反応が制限され、一方ポリマー中では局所自由空間の存在により、反応速度定数の増大が生じたと考えられる (Fig. 3)。

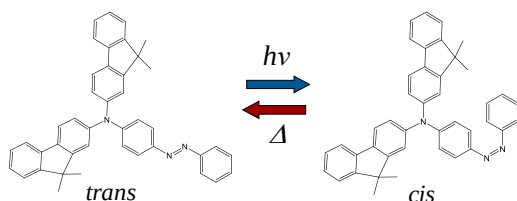


Fig. 1 Isomerization reaction of BFIAB.

1) H. Koshima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6890 (2009)

2) T. Tanino, et.al., *J. Mater. Chem.* **17**, 4953 (2007)

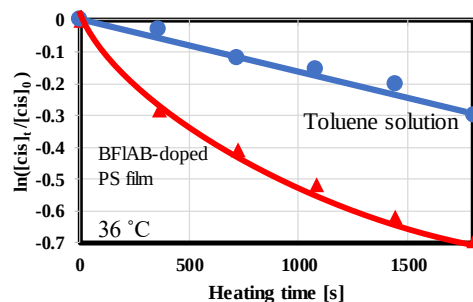


Fig. 2 Difference of backward thermal cis-trans reactions between in PS film and in toluene solution.

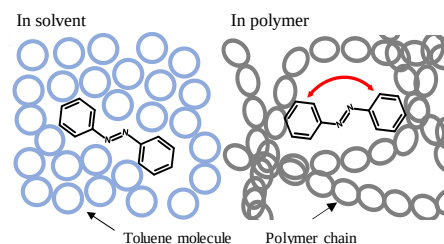


Fig. 3 Schematic illustration of thermal reversion hypothesis in solvent (left) and polymer (right).