

大きな構造変化と熱安定性を兼ね備えた分子スイッチの高分子メカノケミストリー

(広島大院先進理工¹・JST さきがけ²) ○石井 祥¹・今任 景一^{1,2}・佐々木 綾音¹・今榮 一郎¹・大山 陽介¹

Polymer Mechanochemistry of Molecular Switches Combining Large Movement and High Thermal Stability (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ²*PRESTO, JST*) ○Akira Ishii,¹ Keiichi Imato,^{1,2} Ayane Sasaki,¹ Ichiro Imae,¹ Yosuke Ooyama¹

Reversibly photoisomerizable molecular switches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple movement. Recently, we have found that hindered stiff stilbene (HSS), a new molecular photoswitch, generates the largest movement in existence, exhibits significantly high thermal stability. However, the response of HSS to mechanical force remains unclear. Since HSS is a tiny machine, its mechanical response should be elucidated for use as a molecular machine. In this study, we introduced one HSS into the center of a polymer chain and investigated the response to mechanical force by sonicating in solution. We synthesized Z-HSS-PMA by atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl acrylate (MA) initiated from both ends of Z-HSS. Sonicating Z-HSS-PMA in THF (2 mg mL⁻¹, 5.6 Wcm⁻¹, 1.0 s on, 0.5 s off) generated photoabsorption bands originated from E-HSS in UV-vis spectra, indicating isomerization of the incorporated HSS from Z to E by mechanical force.

Keywords: *Molecular Machine; Molecular Switch; Mechanochemistry; Polymer Chemistry*

光可逆的に異性化する分子スイッチは、小さな構造やシンプルな動きから広く利用されている。我々は最近、新たな分子スイッチのヒンダードスティッフシルベン (HSS) が大きな動きと高い熱安定性を両立することを見出した。一方で HSS は分子機械であるため、力に対する応答性は利用する上で非常に重要になるが、これまでに明らかになっていない。そこで本研究では、直鎖状高分子の中央に HSS を 1 つだけ導入して、超音波を照射することで高分子鎖を介して HSS に力を加え、その応答性を調査した。

Z-HSS の両末端を開始点としたアクリル酸メチル (MA) の原子移動ラジカル重合 (ATRP) により Z-HSS を高分子鎖中央に 1 つだけ有する Z-HSS-PMA を合成した。この THF 溶液に超音波を照射したところ (2 mg mL⁻¹, 5.6 Wcm⁻¹, 1.0 s on, 0.5 s off)、E 体由来する光吸収帯が新たに観測され、HSS が機械的な力によって Z 体から E 体へ異性化することが明らかになった。

