大きな動きと熱安定性を兼ね備えた分子スイッチによる高分子の 構造・物性の光変換

(広島大工¹・広島大院先進理工²・JST さきがけ³) ○兼田 直輝¹・今任 景一^{2,3}・佐々木 綾音²・石井 祥²・今榮 一郎²・大山 陽介²

Phototransformation of Polymer Structures and Properties by Molecular Switches with Large Movement and High Thermal Stability (¹School of Engineering, Hiroshima University, ²Graduate school of Advanced science and Engineering, Hiroshima University, ³PRESTO, JST)

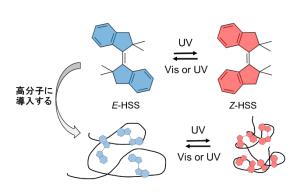
ONaoki Kaneda, ¹ Keiichi Imato, ^{2,3} Ayane Sasaki, ² Akira Ishii, ² Ichiro Imae, ² Yosuke Ooyama²

Reversibly photoisomerizable molecular switches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple movement. However, previous photoswitches cannot combine both large movement and high thermal stability, limiting their applications particularly in soft materials. Recently, we have found that hindered stiff stilbene (HSS), a new photoswitch, generates the largest movement in existence and shows significantly high thermal stability. In this study, we incorporated HSS into linear polymers and investigated changes in the structures and properties in solution and the solid state upon the photoisomerization of HSS.

We synthesized linear polymers containing HSS as repeating units by polycondensation and polyaddition and confirmed reversible photoisomerization of HSS in their polymer solutions. The photoisomerization of HSS largely increased and decreased hydrodynamic radii of the polymers measured by SEC. In addition, glass transition temperatures of the polymers significantly changed upon the photoisomerization, e.g., between 44°C (all-*E*) and -2°C (mainly *Z*).

Keywords: Molecular Machine, Molecular Switch, Photoisomerization, Polymer Chemistry

光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。しかし、既存の分子スイッチは大きな動きと熱安定性を両立できず、特にソフトマテリアルへの応用は限られた。本研究では、演者らが見出した大きな動きと高い熱安定性を示す新たな分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン(HSS)に着目し、直鎖状高分子に導入して、溶液構造と固体物性の光応答性を調査した。



HSS を繰り返し単位に有する直鎖状高分子を重縮合と重付加により合成し、高分子溶液中においても HSS が光可逆的に異性化することを確認した。また、HSS の光異性化に伴い溶液中の高分子鎖の広がりが大きく増減することが SEC 測定から明らかになった。さらに、高分子中の HSS が全て E 体のときは 44 $\mathbb C$ であったガラス転移温度は、Z 体への光異性化の後、-2 $\mathbb C$ に低下することを見出した。