

## 研究内容及び成果（別紙）

所属：広島大学

氏名：今任 景一

研究課題：熱不可逆・光可逆性の蛍光メカノプローブを有する熱可塑性エラストマーの創成

本研究では、具体的に次の【i】～【iv】の項目を実施する計画でした。【i】メカノプローブ (MP) の合成、【ii】MP の熱と光に対する応答性の評価と、すり潰しによる簡易的な力学応答性評価、【iii】MP を有する熱可塑性エラストマー (TPE) の合成、【iv】MP を有する TPE の力と光に対する応答性の評価と、ダメージモニタリング。しかし、COVID-19 の影響もあり、実施計画は予定通りには進まず、現在は【i】～【iii】に取り組んでいます。一方で、いくつかの興味深い成果も得られており、その概要を以下に記載します。

まず、両末端にメトキシ基を有する HSS (HSS-dimethoxy) の合成、および *E* 体と *Z* 体の単離に成功し、各異性体の光物性や光異性化、熱安定性、構造変化を調査しました (Fig. 1)。HSS の母骨格であるスティブスチルベン (SS) と比較して、*E* 体と *Z* 体で光吸収帯が大きく分離することがわかり、これが中心 C=C 周辺の立体障害による分子構造の歪みに起因することが密度汎関数理論 (DFT) 計算から明らかになりました。*E* 体の溶液に 300 nm や 365 nm の高照度な LED 光を照射すると *Z* 体へと異性化し、*Z* 体の溶液に 385 nm や 405 nm を照射すると *E* 体に異性化しました (Fig. 2)。Table 1 にはアセトニトリル (ACN) 溶液中で各波長の光を照射したときの光定常状態 (PSS) までに要した時間と PSS の組成を示します。300 nm と 405 nm の光を用いると、各反応 (*E* → *Z* と *Z* → *E*) で約 90% が異性化することが明らかになり、本研究の目的 MP に必要な高い異性率を示すことを実証できました。一方で、365 nm や 385 nm の光を用いた場合は、約 60% や 80% の異性化に留まるものの、～20 s と極めて速く PSS に到達することがわかりました。さらに ACN 溶液中において、ほとんど副反応を起こさずに繰り返し異性化することも確認しました。また、*Z* 体の熱異性化の速度定数と平衡状態を 120～140 °C について調べたところ、20 °C では異性体間の自由エネルギーに差がほとんどなく ( $\Delta G = -2.33 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、活性化自由エネルギーが非常に大きいため ( $\Delta G^\ddagger = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、半減期は約 1000 年であることを見出しました。これは、HSS と同様に光異性化で大きな構造変化を示し、広範な分野で用いられている分子スイッチのアゾベンゼン (AB) の半減期 (数時間) と比較して非常に長くなっています。さらに、異性化前後の末端 C-C 間距離の変化を DFT 計算から調べたところ、HSS は SS や AB よりも大きな値を示しました。以上の結果を Fig. 1 にまとめました。HSS は光異性化と熱安定性、構造変化の大きさの 3 点において極めてバランス良く高いレベルにあり、SS や AB に優る分子スイッチであることが明らかになりました。

Table 1. HSS-dimethoxy の ACN 溶液 ( $2.48 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に各波長の光を照射したときの PSS までに要した時間と各異性体の割合

	PSS 300 nm		PSS 365 nm		PSS 385 nm		PSS 405 nm	
	Time	Ratio	Time	Ratio	Time	Ratio	Time	Ratio
<i>E</i>	90 s	0.13	3 s	0.40	20 s	0.80	15 min	0.91
<i>Z</i>		0.87		0.60		0.20		0.09

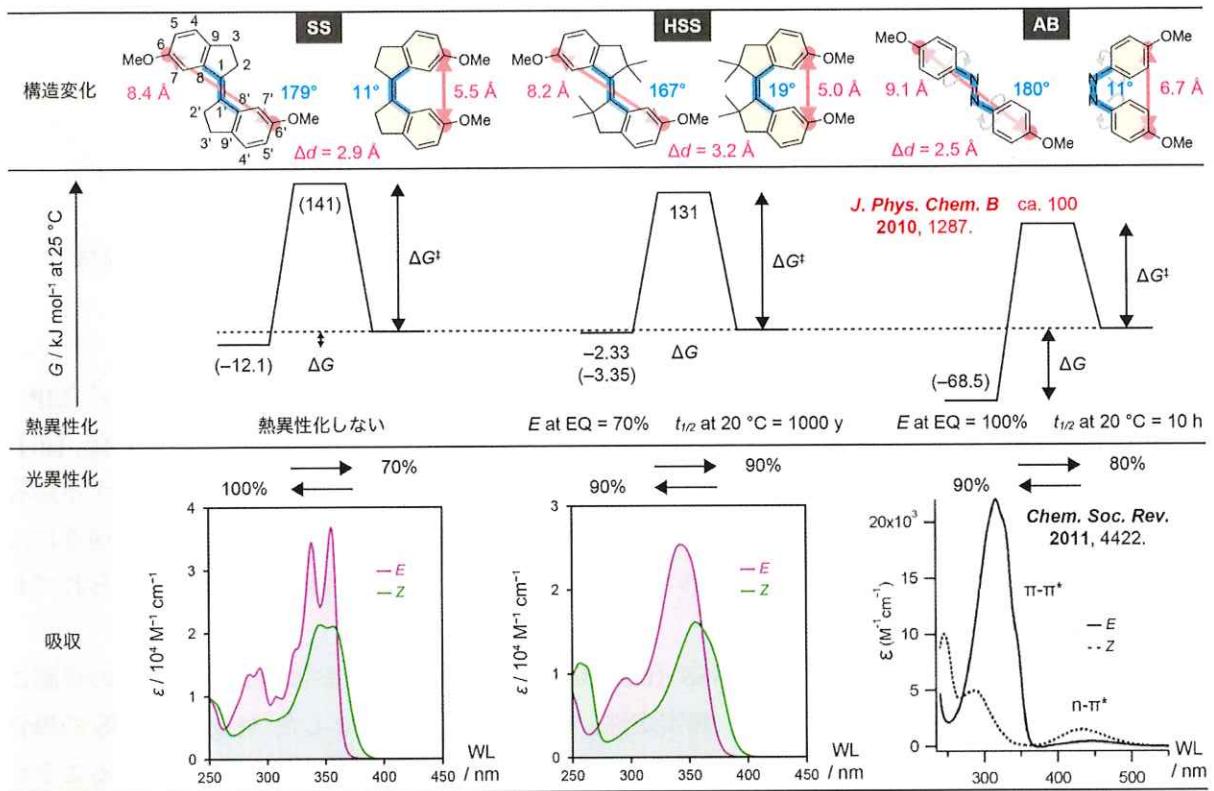


Fig. 1. SS と HSS、AB の異性化前後の構造変化の大きさと熱安定性、光異性化の比較.

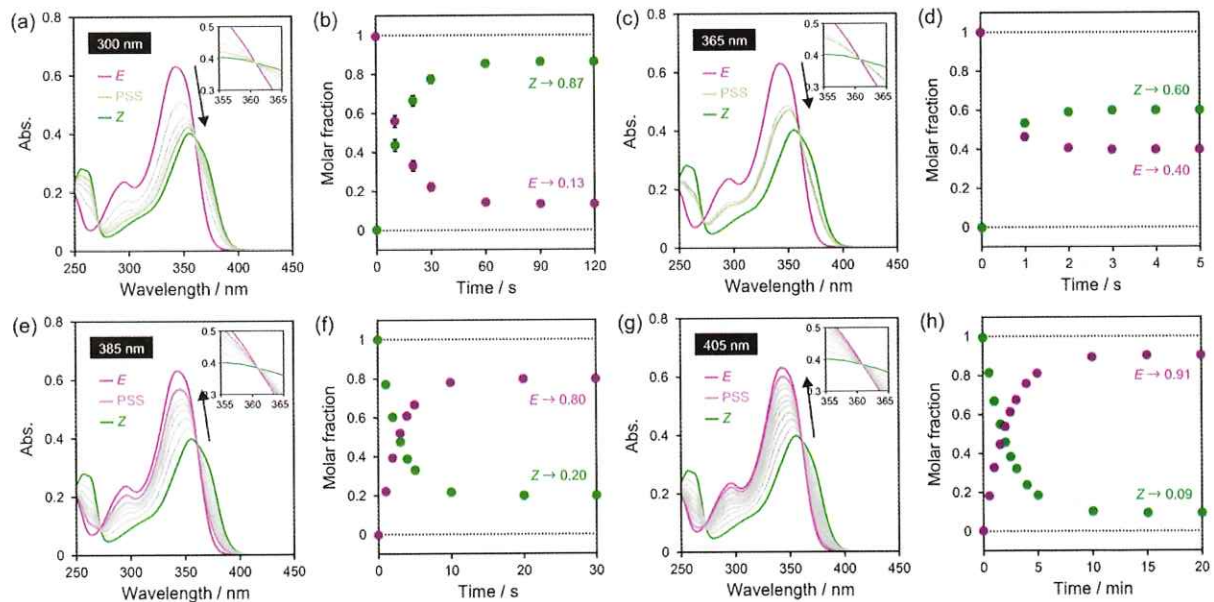


Fig. 2. E-HSS-dimethoxy の ACN 溶液 ( $2.48 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に (a, b) 300 nm と (c, d) 365 nm の LED を照射したときの UV-vis 吸収スペクトルの経時変化と異性体割合の変化. Z-HSS-dimethoxy の ACN 溶液 ( $2.48 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に (e, f) 385 nm と (g, h) 405 nm の LED を照射したときの UV-vis 吸収スペクトルの経時変化と異性体割合の変化.