

熱安定なスティッフスチルベン骨格の改変による新しい光応答性分子スイッチの開発

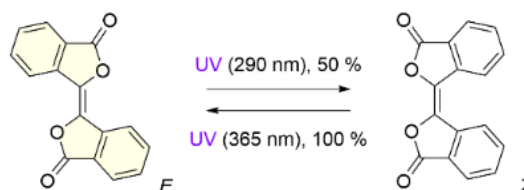
(広島大工¹・広島大院先進理工²) ○黒川漱石¹・今任景一²・兼田直輝²・今榮一郎²・大山陽介²

Development of New Photoswitches by Modifying Thermally Stable Stiff-Stilbene Skeleton
(¹*School of Engineering, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Soseki Kurokawa,¹ Keiichi Imato,² Naoki Kaneda,² Ichiro Imae,² Yousuke Ooyama²

Molecular photoswitches have been widely used as molecular machines due to the small structures, simple motions, and the advantages of photostimulation. Particularly, stiff stilbene (SS) attracts considerable attention as a photoswitch offering large structural changes and high thermal stability, and its use started recently.¹⁾ We found that sterically hindered stiff stilbene (HSS), in which the surround of the central C=C bond in the SS skeleton is modified with four methoxy groups, shows higher photoisomerization yields and larger motions than SS and still has high thermal stability (half-life = ca. 1000 years at room temperature).²⁾ However, the photoisomerization yields, thermal stability, and durability are not enough for practical use. In this study, we aim to develop new photoswitches that improve the above properties by modifying the SS skeleton. We found that an SS-based photoswitch, in which the ethylene groups in the two five-membered rings were changed to the ester bonds, was thermally stable and reversibly isomerized by photoirradiation.

Keywords: *Molecular Switch; Molecular Machine; Photoisomerization; Thermal Stability*

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、光刺激の利点などから分子マシンとして広範な分野で利用されている。その中でもスティッフスチルベン (SS) は、大きな構造変化と高い熱安定性を有する分子スイッチとして注目され、最近になって利用が始まった¹⁾。我々は SS の中心 C=C 結合周辺に 4 つのメチル基を修飾したヒンダードスティッフスチルベン (HSS) が SS に比べて、より高い光異性化率や大きな構造変化を示し、同時に高い熱安定性(室温半減期 = 約 1000 年)を持つことを見出した²⁾。しかし、HSS でも光異性化率や熱安定性、耐久性などは実用に十分ではなかった。そこで本研究では、SS 骨格の改変により上記課題を解決した新しい分子スイッチを開発することを目的とした。今回、SS 骨格の 5 員環エチレンをエステル結合に変換した分子が熱安定な分子スイッチとして可逆的に光異性化することを見出した。



1) D. Villarón, S. J. Wezenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13192.

2) K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, Y. Ooyama, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15762; K. Imato, A. Ishii, N. Kaneda, T. Hidaka, A. Sasaki, I. Imae, Y. Ooyama, *JACS Au* **2023**, *3*, 2458.