

## アゾベンゼン誘導体の光異性化に伴うオレイン酸自己集合体の 分子間力の変化と巨視的なダイナミクス

(北大院総化\*, 北大院理\*\*) ○ 梶 優太\*, 池上 智則\*, 景山 義之\*\*, 武田 定\*\*

### Change of the Intermolecular Interactions and Transformation of the Macroscopic Structures of Oleate Self-assemblies Triggered by Photoisomerization of Azobenzene Derivatives

(Hokkaido Univ)○Yuta Kurokome, Tomonori Ikegami, Yoshiyuki Kageyama, Sadamu Takeda

【序】両親媒性分子であるオレイン酸は、pH7 - 8 の領域の水中で、pH が大きくなる順にブロック状、螺旋状、ベシクルなどの集合体を形成する。また、アゾベンゼンは光照射によりシス-トランス異性化を起こし、色、形状、実効体積、極性を変化させる。このアゾベンゼン誘導体の光異性化による変化を利用して、分子集合体や高分子フィルムのマクロスコピックな動きを創り出そうとする研究が報告されている。自己組織化の力と分子アクチュエータの動きが連動すれば、効率的な力学的エネルギーへの変換系を構築できると考えられる。我々は、少量のアゾベンゼン誘導体を添加したオレイン酸自己集合体の、可逆的かつ協同的な光応答マクロ運動の創出を目的とした。

【実験】アルキル鎖の異なる両親媒性アゾベンゼン誘導体 **1,2,3,4** を合成した(Figure 1)。これらを用いて、1)–3)の3つの観察・測定を行なった。1)オレイン酸ナトリウム(1.2 mg)とアゾベンゼン誘導体 10wt%を混合し、75 mM リン酸カリウム緩衝液(600  $\mu$ L)を加え分散させた後、プレパラート上に移し、25°Cで一日静置し集合体を成長させた。この集合体について微分干渉顕微鏡で観察を行なった。励起光源には蛍光顕微鏡の水銀ランプ(UV-1A,BV-1A フィルタユニット)を用いた。2)シクロヘキサン溶液にしたオレイン酸とアゾベンゼン誘導体 **4** を用いて、オレイン酸と 8 mol%の **4** の混合単分子膜を水面上に形成させ、表面圧測定を行なった。3)NaOH を加え塩基性にした NaCl 水溶液中に、オレイン酸ナトリウムと **4** を 10 mol%の割合で混合させた。25°Cの恒温槽で攪拌しながら HCl を滴下し、pH 滴定を行なった。

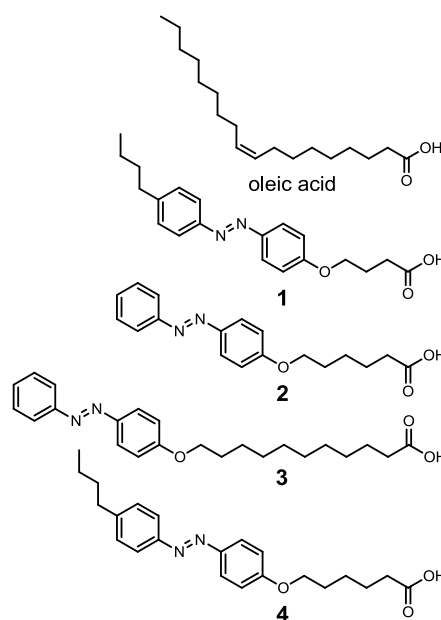


Figure 1 Molecular structures

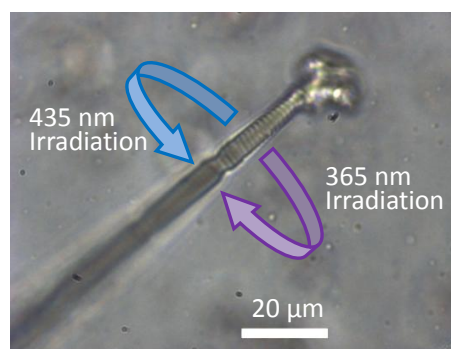


Figure 2 Picture of photo induced winding and re-winding motion of azobenzene-containing helical assembly

【結果と考察】1)の微分干渉顕微鏡による観察から、**1** を混合した螺旋状集合体では、365 nm の光照射で螺旋がほどける向きに回転をし、435 nm の光照射で逆回転をした。この可逆的回転は繰り返し行うことが可能であった。**2** や **3** を混合した螺旋状集合体でも同様の変化が起きた (Figure 2)。つまり、螺旋状集合体の可逆的回転は、アゾベンゼン誘導体のアルキル鎖の長さによる依存しないことが示唆された。

2)の表面圧の測定から、分子の実効体積の変化について検討した。オレイン酸のみの膜、オレイン酸と 8 mol%のアゾベンゼン誘導体 **4** の混合膜と、この混合膜に 365 nm の光を照射したものについて、表面圧測定を行った (Figure 3)。オレイン酸・アゾベンゼン混合膜の一分子あたりの平均断面積は、365 nm の光照射により 2%大きくなった。この変化が光異性化に伴うアゾベンゼンの形状変化だけに依存するとしたら、アゾベンゼン一分子の実効断面積は、365 nm の光照射前により 24%大きくなるということになる。

3)の pH 滴定の結果から、オレイン酸の酸解離挙動の変化について検討した。滴定は、オレイン酸と 10 mol%のアゾベンゼン誘導体 **4** の混合水溶液とそこに 365 nm の光を照射したものについてそれぞれ行った (Figure 4)。滴定曲線は、螺旋やベシクルなどの集合体が形成される pH 領域 (pH>7.2) で、光照射により左にずれた。pH が一定の条件で光照射すると、脱プロトン化が進行し、アニオン型のカルボキシ基が増えることを示している。

本研究により、少量のアゾベンゼン誘導体を含む螺旋状集合体の可逆的な光応答マクロ回転運動を創出した。この光誘起ダイナミクスは、光照射によるアゾベンゼンの実効体積の増大が、集積分子の分子間距離を押し広げることに より、アニオン同士の反発が減り、その結果脱プロトン化が進行されることで生じていると推測される (Figure 5)。つまり、集合体を構成する分子間距離の伸長とアニオン型のカルボキシ基の増加による構造変化が協同的に起こっていると考えられる。

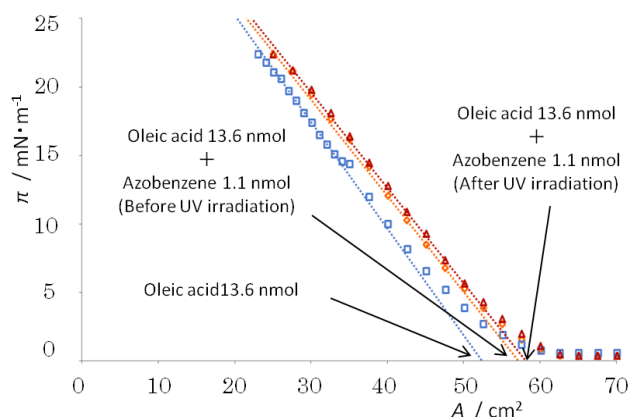


Figure 3  $\pi$ -A plots of monolayers: ( $\square$ ) oleic acid, ( $\diamond$ ) mixture of oleic acid and azobenzene derivative **4** before UV irradiation, ( $\triangle$ ) mixture of oleic acid and **4** after UV irradiation

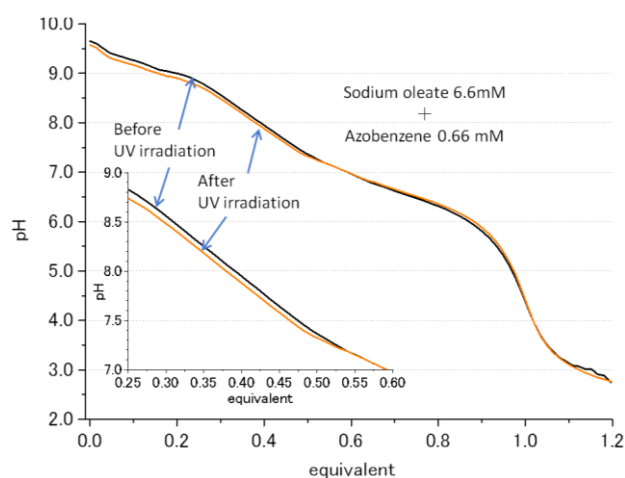


Figure 4 pH titration curves of sodium oleate and azobenzene derivative **4** mixtures before UV irradiation (black line) and after UV irradiation (orange line)

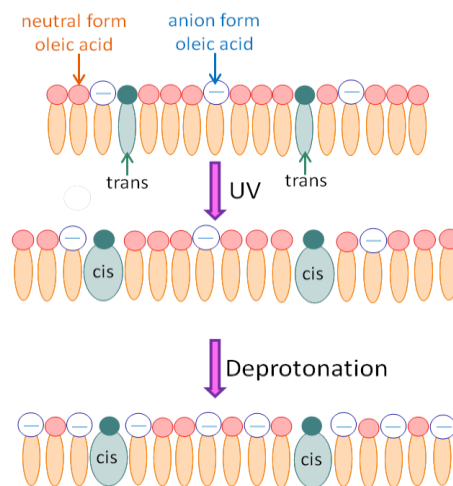


Figure 5 Schematic illustration of photo induced dynamics