

アゾベンゼン光異性化で誘発された集積構造変化による分子集合体の巨視的運動

(北海道大学*・JST さきがけ**)

○景山義之***・池上智則*・自優太*・武田定*

Macroscopic motion of supramolecular polymer driven by azobenzene photoisomerization induced phase transition

(Hokkaido Univ.* , JST PRESTO**) ○Yoshiyuki Kageyama, **,*
Tomonori Ikegami,* Yuta Kurokome,* Sadamu Takeda*

【序】

生体内では、非共有結合性の柔らかな分子集合体（高次構造を有するたんぱく質）が、刺激による部分構造の変化で、集合体としての構造変化を発現しており、その仕組みの階層化によって、細胞や個体といった恒常的で動的なシステムを形成している。一方で、人工的に分子を階層化することによって、分子集合体や、より高次のシステムの、動的かつ秩序的な巨視的機能を創出する学理は未成熟である。演者は、pH7.5程度の緩衝水溶液中で、オレイン酸(1: 図1)と両親媒性アゾベンゼン(2)を構成分子とする螺旋状の分子集合体が、2の光異性化によって巨視的な回転運動を発現することを報告している(図2)。^[1]本発表では、この運動に際し、分子集合体を形成する1および2のカルボキシ基の酸解離挙動が共役している実験的証拠を示す。

【結果と考察】

オレイン酸(1)は、水中において、その酸解離状態に応じた集積挙動を示し、ベシクル状集合体、チューブ状集合体、螺旋状集合体などを形成する(図3)。^[2]チューブ状の集合体は、螺旋状集合体を形成しやすいpHよりも僅かに高いpHで形成しやすい。すなわち、チューブ状集合体内のカルボキシ基と、螺旋状集合体内のカルボキシ基では、前者の方が酸解離している割合が数%多い。

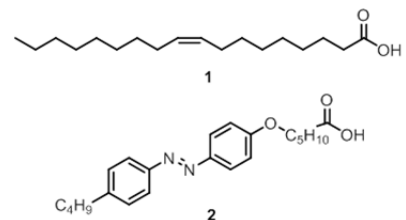


Fig. 1. Compounds

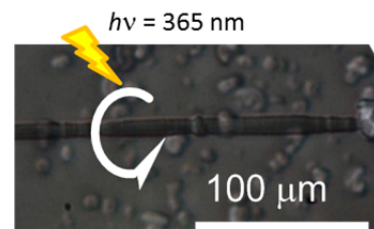


Fig. 2. Phototriggered motion of helical assembly.

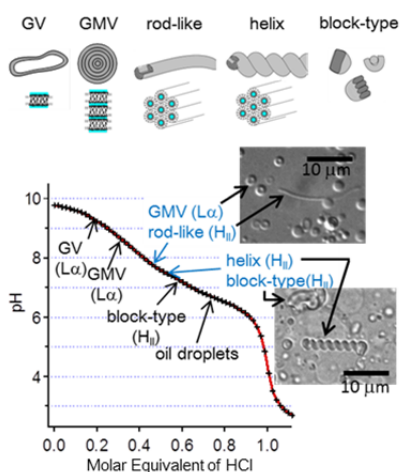


Fig. 3. pH titration curve of 1 and illustrations of the macroscopic assemblies formed in the respective pH.

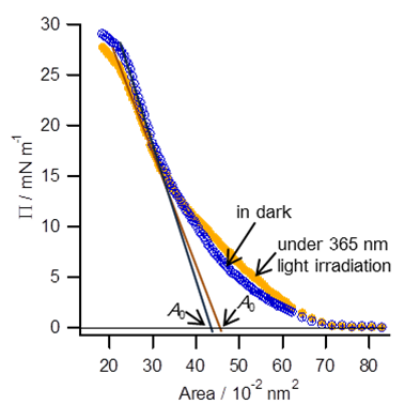


Fig. 4. Surface tension measurement of a mixture of **1** and **2** (10 mol%) before and after UV irradiation.

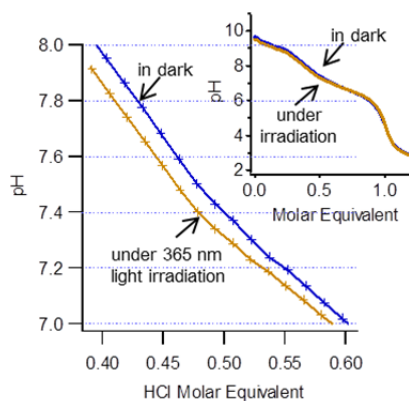


Fig. 5. Potentiometric pH titration curve of a mixture of sodium salts of **1** and **2** with a titrant of HCl before and after UV irradiation.

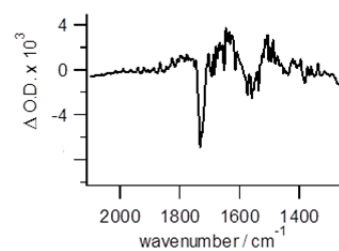


Fig. 6. FTIR difference spectrum taken after UV irradiation of dispersion of **1** and **2** (10 mol%).

アゾベンゼン誘導体(**2**)は、365 nm の光照射により *trans-cis* 異性化が、435 nm の光照射により *cis-trans* 異性化が進行する。図 4 に、365 nm 光の照射前後における **1**(90%)、**2**(10%) 混合単分子膜の Π -A プロットの変化を示す。光照射前後で、混合膜 1 分子辺りの極限面積は、 0.43 nm^2 から 0.45 nm^2 へと僅かに(約 5%)増大した。この微細な変化だけによって、劇的な回転運動が発現しているとは考えにくい。

図 5 に、365 nm 光照射前後における、**1**(91%)、**2**(9%)のナトリウム塩の混合分散液に対する pH 滴定曲線を示す。光照射により、滴定曲線は酸性側にシフトした。これは光照射によって、カルボキシ基の酸解離が数%進むことを示している。図 6 に、**1**(91%)、**2**(9%)混合分散液(pH 7.3 リン酸緩衝液)の、365 nm 光照射前後の FTIR 差スペクトルを示す。波数 1760 cm^{-1} の負のピークは、光照射に伴い中性カルボキシ基が減少したことを示している。

以上の結果から、**2** の光異性化に共役した、**1** および **2** のカルボキシ基の酸解離の進行が、螺旋状集合体の不安定化を誘起し、螺旋の巻き戻し回転を伴った構造変化を惹き起こしていると考えられる。この共役的なカルボキシ基の酸解離は、光異性化に伴う **2** の実効体積の増大が、カルボキシ基間の距離の増大と静電反発の解消を惹き起こすことに起因すると我々は予想している。^[3] 一方、酸解離および平均分子間距離の変化は、いずれも僅かな量であり、より特化した計測による運動発現機構の確定が望まれる。

【謝辞】

FTIR 実験に際し、木村哲就博士・久保稔博士(理研播磨)の協力をいただいた。

[1] Kageyama, Y.; Tanigake, N.; Kurokome, Y.; Takeda, S.; Suzuki, K.; Sugawara, T. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9386-9388.

[2] Kageyama, Y.; Ikegami, T.; Takeda, S.; Sugawara, T. *Soft Matter* **2015**, *11*, 3550-3558.

[3] Kageyama, Y.; Ikegami, T.; Kurokome, Y.; Takeda, S. *manuscript under preparation.*