

脂肪族カルボキシ基を有するアゾベンゼン誘導体の結晶の 青色定常光照射下における巨視的振動の解析

¹北大院総化, ²リガク, ³北大院理

○里永慎之介¹, 池上智則¹, 佐藤寛泰², 景山義之³, 武田定³

Blue-light induced macroscopic oscillation of a crystal composed of an azobenzene derivative with an aliphatic carboxy group

○Shinnosuke Satonaga¹, Tomonori Ikegami¹, Hiroyasu Sato²,
Yoshiyuki Kageyama³, Sadamu Takeda³

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Rigaku Corporation, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Aiming to construct molecular robots, it is important to establish a mechanism by which an assembly of molecules continuously moves with consumption of a certain energy. Previously, we have reported a macroscopic and self-oscillatory motion of a crystal composed of an azobenzene derivative and oleic acid with dissipation of light energy. Here, we report a motion of crystals of the azobenzene derivative without oleic acid and its crystal structure. The oscillation cycle depends on the irradiation light wavelength and its intensity. Each cycle consists of four processes. Crystal structure analysis revealed that there are six independent molecules in the unit cell of the crystal.

【序】 生体の自律的な運動を司るモーターシステムを、人工的な系で模倣することは生命の本質を理解する上で重要なことである。しかし、分子の集団に一定の環境下で継続的な運動を行わせる仕組みの構築は未達成の課題である。この課題達成のため我々はアゾベンゼンに注目し、青色定常光照射下での継続的な光異性化反応によるアゾベンゼン誘導体 **1** (Fig. 1) とオレイン酸の混合分子集合体の巨視的かつ自律的な振動運動を実現した^[1]。これは光異性化と結晶の相転移の組み合わせによって引き起こされている。しかし、現象の理解のためには、共結晶ではなく単成分の結晶の方が適していると考えられる。そこで本研究では、**1**のみを用いた結晶の可視光照射下での自律的な振動運動の発現と、その結晶構造の解析を目的とした。

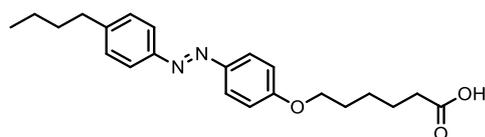


Fig. 1. Schematic molecular structure of azobenzene derivative (**1**).

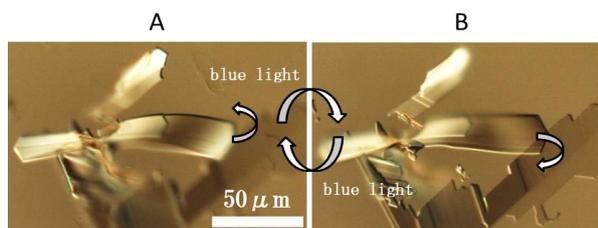


Fig. 2. Micrographs of self-oscillation of a crystal under 435-nm light irradiation.

【実験】 **1** の結晶は pH 7.2 のリン酸緩衝液中に **1** を分散させ再結晶することによって得た。生成した結晶に波長 435 nm の光を照射すると、巨視的かつ継続的な屈曲運動が観察された (Fig. 2)。この振動周期について、顕微鏡像の明るさを指標に時間プロファイルを作成した (Fig. 3)。また、この照射光波長と照射光量との関係を調べた (Fig. 4)。さらに、振動する **1** の結晶について単結晶 X 線構造解析を行った (Fig. 5)。

【結果・考察】

振動の一つの周期は Fig. 3 に示すように、4つの過程から形成されていた。光の強度が大きいほど振動の周波数が大きくなり、また波長の変化により Step A と Step B (Fig. 3) の所要時間の比が変化した。これらの結果は光過程である Step A と Step B における異性化の反応方向が結晶の相転移によって切り替わっていることを示唆している。

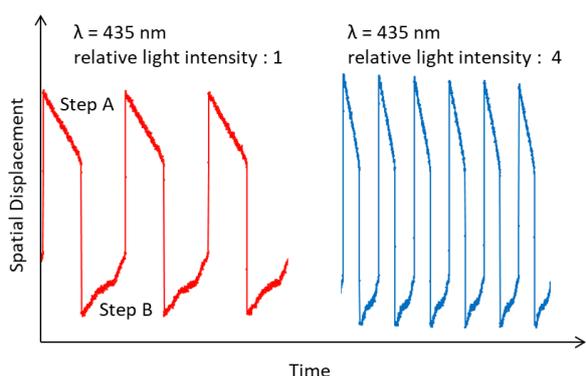


Fig. 3. Time profiles of self-oscillatory flipping.

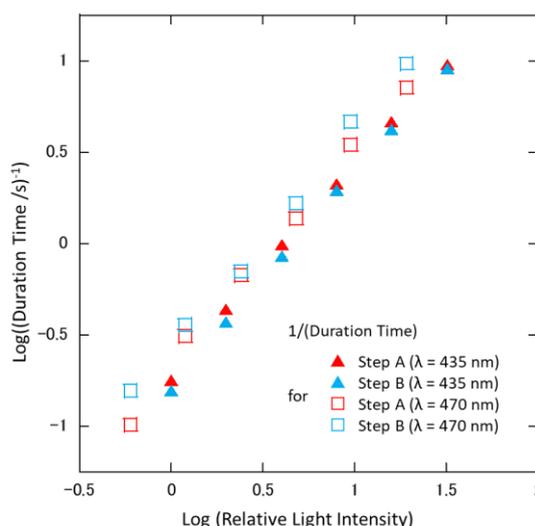


Fig. 4. Correlation between light intensity and frequency of self-oscillation under two different wavelengths of irradiation light.

さらに、単結晶 X 線回折の結果から結晶の単位格子中には 6 つの独立した分子があることを明らかにした (Fig. 5)。また、結晶はやや固い層と極めて柔らかい層が交互に積層した構造であった。この柔らかい層が光異性化反応の反応場になっていると推測している。

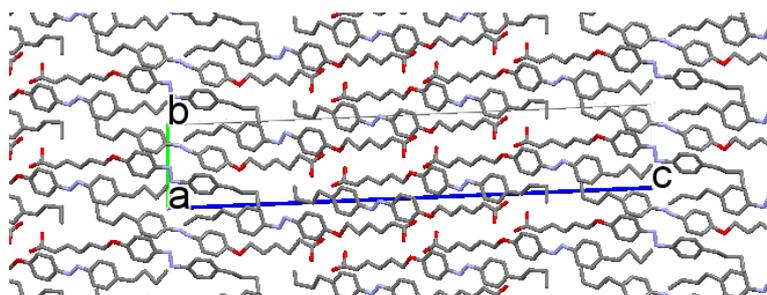


Fig. 5. Crystal structure of azobenzene derivative (**1**) recrystallized from buffered aqueous solution.

【参考文献】

[1] T. Ikegami, Y. Kageyama, K. Obara, and S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 8239–8243 (2016).