

酸解離現象が協同するオレイン酸自己集合体の巨視的な光誘起ダイナミクス

(北大院理・北大院総合) ○景山義之・自 優太・池上智則・谷掛成歩・武田 定

両親媒性アゾベンゼン誘導体の光異性化を利用したベシクル形成、リポソームの開孔、ゾルゲル転移などがこれまでに報告されてきた。このような分子集合体の構造・機能変化を分子の構造変化によって誘起することは、新素材開発や医療への応用のみならず、生命のような自己駆動する分子システムの構築へと発展することが期待される。

演者らは、オレイン酸(**1**)と少量のアゾベンゼン誘導体(**2**)を混合してサブミメートルサイズの螺旋状分子集合体を形成し、その集合体に紫外光および青色光を照射することによって、可逆的なスクリュウ様ダイナミクスを発現させることに成功した(Fig.1)。[1] 今回、アゾベンゼンの光異性化が螺旋状分子集合体のダイナミクスへとつながる機構について検討したので、報告する。

オレイン酸は、外部 pH および集合体内での静電的相互作用に依存した酸解離挙動を示す。オレイン酸ナトリウムに 10 mol% の *trans*-アゾベンゼン誘導体(**2a**)を混合した分散液と、その紫外光照射下での pH 滴定曲線を計測した(Fig. 2)。紫外光照射によって、滴定曲線は酸性側にシフトすることが分かった。次に、10 mol% の *trans*-**2a** を混合したオレイン酸と、その紫外光照射下での Π -A 曲線を計測した。紫外光照射による光異性化に伴う、極限面積の増大が観測された。

これらの結果から、**2a** の光異性化に伴い、集合体を形成するオレイン酸および **2a** のカルボキシ基間の平均距離の増大と、カルボキシ基間の静電相互作用の変化、それに伴う酸解離平衡のシフトが起こっていることが分かった。この極性基間に働く相互作用の変化が、集合体の安定状態を変化させ、マクロスコピックなダイナミクスの発現につながったと考えられる。

[1] Y. Kageyama, *et al.*, *Chem. Commun.*, DOI:10.1039/C3CC43488E (2013).

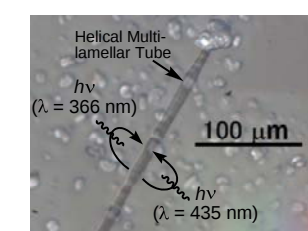
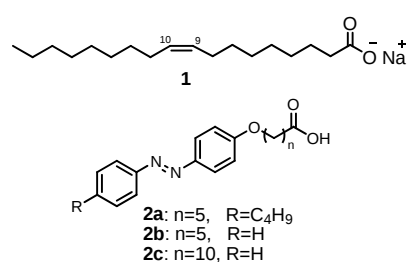


Fig. 1. Photocontrolled screwtype motion of helical assembly.

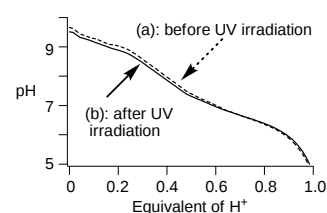


Fig. 2. Potentiometric pH titration curve of **1** and 10 mol% of **2a**-sodium salt: (a) before UV irradiation, (b) after UV irradiation.

Photoinduced Macroscopic Dynamics of Oleate Self-Assembly with Cooperative Acid Dissociation

Y. KAGEYAMA, Y. KUROKOME, T. Ikegami, N. TANIGAKE, S. TAKEDA (Hokkaido Univ., y.kageyama@mail.sci.hokudai.ac.jp)

One of the aims of supramolecular chemistry is to construct active molecular systems mimicking biological motions. To date, photoinduced mechanical motions were reported using azobenzene-containing molecular assemblies. Recently, we report a screw-type coiling and uncoiling motion of submillimeter size helical oleate assemblies containing small amount of azobenzene derivatives. Here, we will discuss the mechanistic aspects for the macroscopic dynamics. By surface pressure measurement, the surface area of mixed membrane of 10wt% azobenzene derivative and oleic acid was expanded by UV irradiation. By potentiometric pH titration, the ratio of acid dissociation of carboxyl group decreased after UV irradiation. These facts indicate that the photoinduced volumetric change of azobenzene moiety changes the molecular interaction in self-assembly. As a result, the helical assemblies transform to more stable structure accompanied by macroscopic forceful motion.