

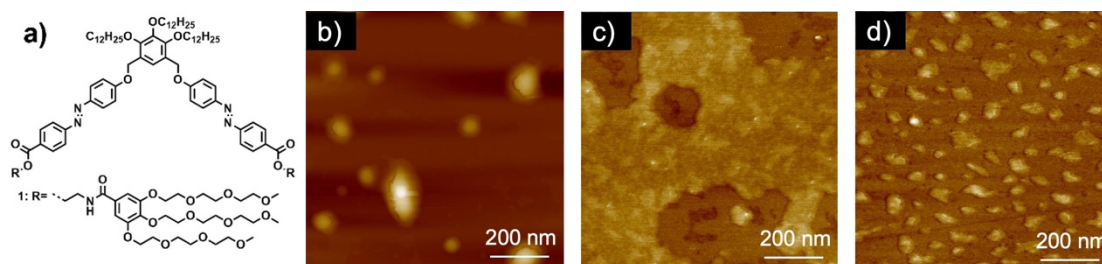
両親媒性ハサミ型アゾベンゼン二量体の自己集合

(千葉大工<sup>1</sup>・千葉大グローバルプロミネント研究基幹<sup>2</sup>) ○佐々木 駿<sup>1</sup>・矢貝 史樹<sup>2</sup>  
Self-assembly of Amphiphilic Scissor-Shaped Azobenzene Dyad (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Chiba University*, <sup>2</sup>*Institute for Global Prominent Research, Chiba University*) ○ Shun Sasaki,<sup>1</sup> Shiki Yagai<sup>2</sup>

Our group is exploring self-assembly of a series of scissor-shaped azobenzene dyads possessing hydrophilic alkyl side chains into nanorings, nanotubes and nanofibers. Herein we newly synthesized an azobenzene dyad **1** bearing hydrophilic side chains and investigated its self-assembly and photoresponsive behavior. Atomic force microscopy (AFM) measurements revealed that **1** self-assembles into well-defined vesicular aggregates in THF/water mixture. By irradiation with UV light, the vesicles were dissociated into ill-defined amorphous structures, suggesting the *cis*-isomers cannot organize into well-defined nanostructures. Subsequent visible-light irradiation induced smooth *cis*  $\rightarrow$  *trans* back isomerization of the azobenzene moieties, but small particulate aggregates were observed by AFM. We will discuss the mechanism of self-assembly and photoresponsivity of **1**.

**Keywords :** Self-Assembly; Vesicle; Azobenzene; Photoisomerization; Amphiphilic molecules

これまでに当研究室は疎水性アルキル側鎖を有するハサミ型アゾベンゼン二量体のリングやナノチューブへの自己集合とその光応答性について報告してきた。<sup>1</sup> 今回側鎖に親水基であるトリエチレングリコール鎖を持つ両親媒性分子 **1** を新規に合成し、含水溶媒中での自己集合挙動および光応答性を調査した (Figure 1a)。THF に溶解させた分子 **1** を水に注入すると、ベシクル状集合体の形成が原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により観察された (Figure 1b)。この溶液に室温条件下で 365 nm の紫外光を照射するとアゾベンゼン部位の *trans*→*cis* 異性化が確認され、ベシクル状集合体は消失した (Figure 1c)。続けて、この溶液に 470 nm の可視光を照射すると、アゾベンゼン部位の *cis*→*trans* 異性化が確認された。一方で、ベシクル状集合体は再生せず、小さな粒子状の集合体を確認された (Figure 1d)。この自己集合メカニズムおよび光応答性について議論する。



**Figure 1.** a) Molecular structure of **1**. b–d) AFM images of b) vesicular aggregates, c) amorphous films obtained by UV-light irradiation, d) small particulate aggregates obtained by subsequent visible light irradiation.

- 1) a) K. Tashiro, T. Saito, H. Arima, N. Suda, B. Vedhanarayanan, S. Yagai, *Chem. Rec.* **2022**, DOI:10.1002/tcr.202100252.; b) J. S. Valera, H. Arima, T. Saito, N. Suda, S. Yagai et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, DOI:10.1002/ange.202114290.; c) S. Yagai, M. Yamauchi. Y. Kikkawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18205.