

## アゾベンゼン二量体による超分子多形の光制御：リングとファイバーの形成

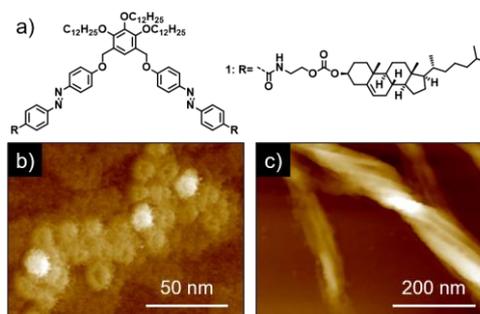
(千葉大院融合理工<sup>1</sup>・千葉大 IGPR<sup>2</sup>) ○須田 奈月<sup>1</sup>・矢貝 史樹<sup>2</sup>

Photocontrol over Supramolecular Polymorphism of Azobenzene Dyad: Formation of Rings and Fibers (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, <sup>2</sup>Institute for Global Prominent Research, Chiba University) ○Natsuki Suda,<sup>1</sup> Shiki Yagai<sup>2</sup>

We have explored a series of azobenzene dyads possessing alkyl side chains through amide groups that self-assemble into nanorings or one-dimensional fibrous aggregates depending on their aggregation tendency. Herein, we newly synthesized an azobenzene dyad **1** possessing cholesterol units through flexible linker and investigated its self-assembly behavior. We found that **1** formed nanorings as kinetic products and fibers as thermodynamic products. Irradiation of the nanorings with UV light resulted in the dissociation into monomeric species due to *trans*-to-*cis* photoisomerization of the azobenzene units. Subsequent irradiation with strong visible light led to back isomerization, resulted in the preferential formation of nanorings. On the other hand, exposure with weak visible light resulted in the preferential formation of fibers.

**Keywords:** *Self-assembly; Pathway complexity; Supramolecular polymorphism; Photoisomerization; Azobenzene*

当研究室では、アミド基を介してアルキル側鎖を有するアゾベンゼン二量体の自己集合について研究を行っている。<sup>1</sup> これらの分子は側鎖の構造に依存して異なるナノ構造を形成することが明らかとなっている。例えば、側鎖にエチレンリンカーを介してかさ高い置換基を導入するとリング構造を、<sup>1d</sup> 凝集性の置換基を導入するとファイバー状集合体を与えることを報告している。<sup>1b</sup> 本研究では、この2つの要素を有する分子として、エチレンリンカーを介してコレステロール部位を導入した **1** を新規に合成し、その自己集合挙動を調査した。**1** は低極性溶媒中において速度論的にナノリングを形成し、熱力学的にファイバーを形成することが判明した (Fig. 1a-c)。ナノリング溶液に紫外光を照射すると、アゾベンゼン部位の *trans*→*cis* 異性化に伴いナノリングは崩壊しモノマー溶液が得られた。興味深いことに、この溶液に強い可視光を照射するとナノリングを、弱い可視光を照射するとファイバーを優先的に与えることが判明した。



**Figure 1.** a) Molecular structure of **1**. b,c) AFM images of b) nanorings and c) fibers of **1**.

1) a) S. Yagai, M. Yamauchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18205.; b) H. Arima, T. Saito, S. Yagai et al., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15619.; c) K. Tashiro, T. Saito, N. Suda, S. Yagai et al., *Chem. Rec.* **2021**, DOI:10.1002/tcr.202100252.; d) J. S. Valera, H. Arima, N. Suda, S. Yagai, L. Sánchez et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, DOI:10.1002/ange.202114290.