

アゾベンゼンを有する波状超分子ポリマーの構築と物性

(千葉大院融合理工¹・千葉大 IGPR²) ○玉木 健太¹・矢貝 史樹²

Construction and properties of azobenzene-incorporated wavy supramolecular polymers (¹Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, ²Institute for Global Prominent Research, Chiba University) ○Kenta Tamaki,¹ Shiki Yagai²

We previously reported self-assembly of a series of barbiturated π -conjugated molecules. These molecules form cyclic hexamers (rosettes) through self-complementary hydrogen bonding, and the resulting rosettes are stacked with rotational and translational displacement to generate intrinsic curvature, resulting in formation of supramolecular polymers with unique morphologies.¹⁾ Herein we synthesized a novel barbiturated azobenzene-incorporated π -conjugated molecule **1** and investigated its self-assembly in nonpolar media (Figure 1). Molecule **1** formed intrinsically curved supramolecular polymers with a wavy higher order structure (Figure 1). Photoisomerization of azobenzene unit did not cause dissociation or morphological transition of the aggregates but induced fragility against mechanical stimuli such as spin-coating onto graphite substrate or agitation in solution.

Keywords : Supramolecular polymers; Hydrogen bonds; Topology; Azobenzene; Photoisomerization

我々はこれまでに、バルビツール酸を有する π 共役系分子の自己集合について報告してきた。これらの分子はバルビツール酸部位の相補的水素結合によって環状六量体(ロゼット)を形成し、このロゼットが回転および並進方向のずれを伴いながら積層することで、内在性の曲率を有する超分子ポリマーを形成する¹⁾。

本研究では、バルビツール酸を有するアゾベンゼン含有新規 π 共役分子 **1** からなる超分子ポリマーの構造および光応答挙動を調査した (Figure 1a)。メチルシクロヘキサン中で分子 **1** は内在性の曲率を有する波状の超分子ポリマーを形成することが AFM 観察より明らかになった (Figures 1b,c)。超分子ポリマー中のアゾベンゼンの光異性化は、ポリマーの脱会合や構造転移を引き起こすことなく、主鎖のグラファイト基板へのスピコートや溶液中での攪拌等の機械的刺激に対する安定性のみを減少させることが AFM 観察や DLS 測定から示唆された。この特異的な光応答挙動を発現した理由について議論する。

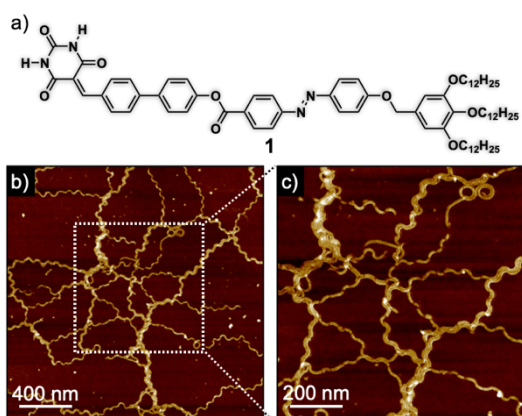


Figure 1. a) Molecular structure of **1**. b,c) AFM images of the supramolecular polymers.

1) S. Yagai, et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325–1335.