

## 水素結合性超分子集合体の光による多形制御

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

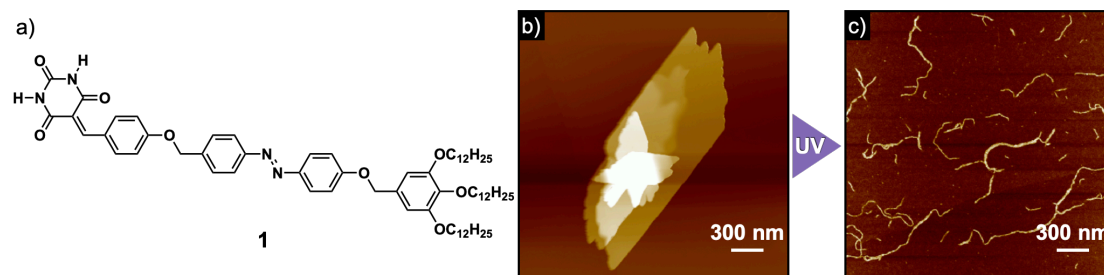
Photo-control of the Hydrogen-bond-directed Supramolecular Polymorphism (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, <sup>2</sup>Institute for Global Prominent Research, Chiba University) ○Kenta Tamaki,<sup>1</sup> Shiki Yagai<sup>2</sup>

We previously reported self-assembly of a series of barbituric acid-functionalized  $\pi$ -conjugated molecules. These molecules can afford not only soluble supramolecular polymers composed of stacked cyclic hexamers (rosettes) formed by self-complementary hydrogen bonding,<sup>1)</sup> but also insoluble supramolecular assemblies consisting of open-ended tape-like hydrogen bonding motifs.<sup>2)</sup> Herein we synthesized a novel azobenzene-incorporated molecule **1** and investigated its self-assembly and photo-responsiveness in nonpolar media (Figure 1a). Molecule **1** afforded insoluble nanosheets (NS) composed of the tape-like hydrogen bonding motifs (Figure 1b). Photoisomerization of the azobenzene unit in the NS caused transformation of the hydrogen-bonding pattern from the tape-like structure to the rosettes, resulting in a structural transition to the soluble supramolecular polymers (NF, Figure 1c).

**Keywords** : Supramolecular polymorphism; Hydrogen bond; Supramolecular polymer; Nanosheet; Azobenzene

我々はこれまで、水素結合部位としてバルビツール酸を有する $\pi$ 共役分子の自己集合について報告してきた。これらの分子は相補的な水素結合により形成される環状六量体を超分子ユニットとし、可溶性の超分子ポリマーを与える。<sup>1)</sup>一方で、テープ状に発散した水素結合様式を形成すると、不溶性の超分子集合体を与える。<sup>2)</sup>

本研究では、バルビツール酸を有する新規アゾベンゼン含有 $\pi$ 共役分子 **1** からなる超分子集合体の構造および光応答挙動を調査した (Figure 1a)。低極性溶媒中に溶解させた **1** の高温溶液を冷却すると、テープ状の水素結合を介して不溶性のナノシート (NS) を与えた (Figure 1b)。紫外光照射によるアゾベンゼン部位の光異性化は NS の崩壊を誘起し、環状六量体からなる可溶性のナノファイバー (NF) への構造転移を引き起こした (Figure 1c)。



**Figure 1.** a) Molecular structure of **1**. b,c) AFM images of b) NS and c) NF.

1) S. Yagai et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325; *Acc. Mater. Res.* **2022**, in press. 2) S. Yagai et al., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8997; *Chem. Sci.* **2022**, in press.