

## 水素結合を用いた $sp^3$ 炭素架橋 $\pi$ 共役分子の超分子重合

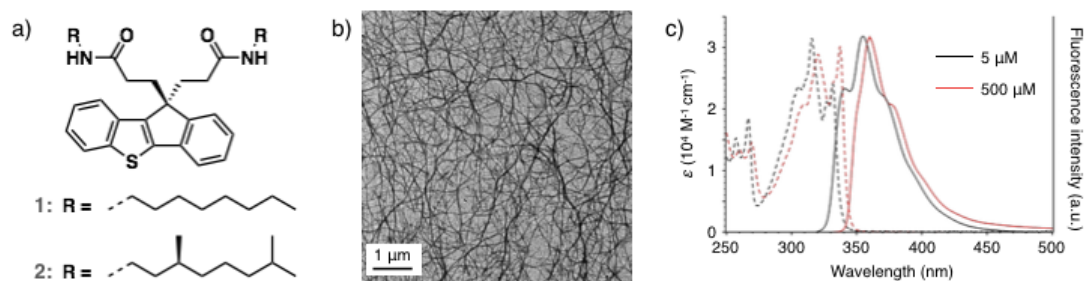
(名大院理<sup>1</sup>・名大 ITbM<sup>2</sup>) ○濱田 安宏<sup>1</sup>・大城 宗一郎<sup>1</sup>・山口 茂弘<sup>1,2</sup>

Hydrogen-bond-directed self-assembly of ladder-type  $\pi$ -conjugated molecules with  $sp^3$ -carbon bridges (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University) ○Yasuhiro Hamada,<sup>1</sup> Soichiro Ogi,<sup>1</sup> Shigehiro Yamaguchi<sup>1,2</sup>

In this study, we synthesized ladder-type  $\pi$ -conjugated molecules with  $sp^3$ -carbon bridges, in which amide-functionalized side chains were introduced, to investigate their self-assembly and photophysical properties in methylcyclohexane. Spectroscopic and microscopic studies revealed that the molecules with octyl groups self-assemble fibrous nanostructure that exhibited red-shifted absorption and fluorescence spectra compared to those of the monomeric state. A molecule with chiral side chains was also synthesized to elucidate the effects of the chirality on its supramolecular polymerization as well as co-assembly with the molecule having achiral octyl groups.

**Keywords :** Self-assembly; Hydrogen bond; Ladder-type  $\pi$ -conjugated molecules; Supramolecular polymerization; Chirality

$\pi$  共役分子が配列した超分子ポリマーはその分子間相互作用に起因して、特異な光・電子物性を発現することから、有機エレクトロニクス分野の鍵材料として有望である。水素結合は $\pi$  共役分子を配列させるのに有効な非共有結合である。これまでに $\pi$  共役平面に対し、水平方向に水素結合性ユニットを含む側鎖を生やした例が報告されているが、垂直方向に側鎖を生やした例は限られている<sup>1</sup>。そこで本研究では、 $\pi$  共役平面に対し垂直方向に置換基を有する  $sp^3$  炭素で架橋されたラダー型  $\pi$  共役分子に着目し、アミド基を含む側鎖を導入した分子を合成し、集合特性と光物性を評価した (Figure 1a)。低極性溶媒中において、オクチル基を有する化合物 **1** はファイバー状の集合体を形成し、吸収、蛍光スペクトルは単分散状態と比べて長波長化することがわかった (Figure 1b,c)。また、キラルな側鎖を導入した化合物 **2** では集合体の形成に伴う誘起 CD シグナルが確認された。さらに、アキラルな側鎖をもつ化合物と共集合させ、集合挙動に及ぼすキラリティーの効果を調べた。



**Figure 1.** a) Chemical structures of **1** and **2**, b) TEM image of **1** in the aggregate state, c) absorption and fluorescence spectra of **1** in methylcyclohexane at different concentrations.

1) S. S. Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973.