

アゾベンゼンを有する湾曲超分子ポリマーの光応答挙動

(千葉大工¹・千葉大グローバルプロミネント研究基幹²) ○金 辰¹・矢貝史樹²
 The photoisomerization of azobenzene-incorporated curved supramolecular polymer^(1Faculty of Engineering, Chiba University, 2Institute for Global Prominent Research, Chiba University)
 ○Chen Jin,¹ Shiki Yagai²

Our group is exploring self-assembly of π -conjugated molecules bearing barbituric acid. These molecules afford supramolecular polymers with not only linear structure but also curved structures *via* formation of cyclic hexamers.¹⁾ Furthermore, by incorporating a chiral side chain into these molecules, we can impart supramolecular chirality to the resultant supramolecular polymers. In this study, we newly synthesized molecule **1** possessing a chiral side chain and photoresponsive azobenzene unit to control the supramolecular chirality by UV-irradiation (Figure 1a). Cooling a hot monomer solution of **1** in methylcyclohexane afforded linear supramolecular polymers with a right-handed supramolecular chirality (Figure 1b,c). Photoisomerization of the azobenzene unit by UV-irradiation induced chiral-inversion without significant structural changes of the supramolecular polymers (Figure 1b,c).

Keywords : Self-Assembly; Supramolecular Polymer; Azobenzene; Supramolecular Chirality; Photoisomerization

我々はこれまで、バルビツール酸を有する π 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て積層することで、リニアな構造だけでなく多様な湾曲構造を有する超分子ポリマーを形成する。¹⁾ これらの分子にキラル側鎖を導入すると、超分子ポリマーに超分子キラリティを付与することが期待できる。本研究ではキラル側鎖を有し、かつ光応答性部位としてアゾベンゼンを導入した分子 **1** を新規に合成して、**1** からなる超分子ポリマーの超分子キラリティの光制御を試みた (Figure 1a)。

1 を低極性溶媒であるメチルシクロヘキサン中で自己集合させると、正のコットン効果を示すリニアな超分子ポリマーが得られた (Figure 1b,c)。この溶液に UV 光を照射してアゾベンゼン部位を光異性化させると、主鎖の構造を大きく変化させることなく、CD シグナルが反転した (Figure 1b,c)。このメカニズムについて考察する。

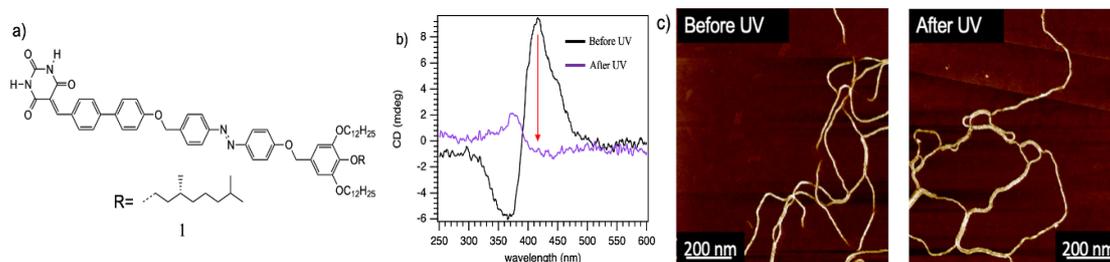


Figure 1. a) Molecular structure of **1**. b) CD spectral changes upon UV-irradiation. c) AFM images of the SPs before (left) and after (right) UV-irradiation.

1) S. Yagai, et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325–1335; *Acc. Mater. Res.* **2022**, 10.1021/accountsmr.1c00241.