

π 共役部位の拡張による湾曲超分子ポリマーのトポロジー制御

(千葉大工¹・千葉大グローバルプロミネント研究基幹²) ○山下修平¹・矢貝史樹²
 Topology Control of Curved Supramolecular Polymers by Extension of π -Conjugated unit
 (¹Faculty of Engineering, Chiba University, ²Institute for Global Prominent Research, Chiba University) ○Shuheh Yamashita,¹ Shiki Yagai²

Our group is exploring self-assembly of π -conjugated molecules bearing barbituric acid. These molecules form cyclic hexamers (rosettes) by complementary hydrogen bonding between barbiturates, and these rosettes stack with rotational and translational displacement to form supramolecular polymers (SPs) with intrinsic curvature.¹⁾ In this study, we have synthesized two new molecules featuring expanded π -conjugated systems to study the effect of π - π stacking interaction on the topology of SPs (Figure 1a). When these molecules were dissolved in a mixture of methylcyclohexane and chloroform by heating and cooled at a rate of 1 °C/min, they both formed twisted supramolecular polymer (SP_{twi}) (Figure 1b). To our surprise, SP_{twi} of **2** spontaneously transformed into helicoidal SPs (SP_{hel}) over time (Figure 1c). The mechanism of the structural transition and the absence of such a transition for **1** will be discussed.

Keywords : Barbituric Acid; Intrinsic curvature; Twisted supramolecular Polymer; Helicoidal supramolecular Polymer

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。これらの分子はバルビツール酸間の相補的な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⁾。本研究ではこの π 共役部位の拡張による影響を調査するため、スチルベン-ナフタレンを持つ**1**とフェニル-スチルベン-ナフタレンを持つ**2**を新規に合成し、それぞれ集合挙動を調査した (Figure 1a)。

これらの分子をそれぞれメチルシクロヘキサンとクロロホルムの混合溶媒に加熱溶解させ、1 °C/min の速度で冷却したところ、どちらもツイスト状超分子ポリマー (SP_{twi}) を形成した (Figure 1b)。これらの溶液を室温で放置したところ、興味深いことに、**2** の SP_{twi} のみが螺旋状超分子ポリマー (SP_{hel}) へと自発的に構造転移することを見出した (Figure 1c)。この構造転移メカニズムについて、**1** と比較しながら議論する。

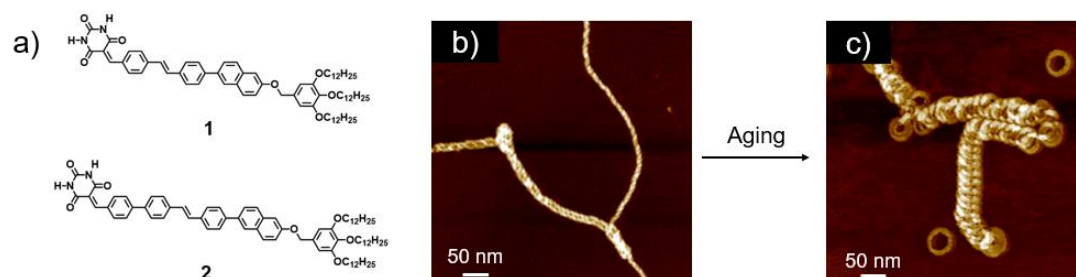


Figure 1. (a) Molecular structures of **1** and **2**. (b,c) AFM images of b) SP_{twi} and c) SP_{hel} of **2**.
 1) S. Yagai, et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325–1335; *Acc. Mater. Res.* **2022**, DOI:10.1021/accountsr.1c00241.