

## ホウ素/窒素を含む $\pi$ 電子系の二成分精密超分子共重合と光物性評価

(名大院理<sup>1</sup>・名大 ITbM<sup>2</sup>) ○長谷川 真太郎<sup>1</sup>・大城 宗一郎<sup>1</sup>・山口 茂弘<sup>1,2</sup>

Seed-initiated supramolecular copolymerization of boron or nitrogen-containing  $\pi$ -conjugated molecules and their photophysical properties (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University) ○Shintaro Hasegawa,<sup>1</sup> Soichiro Ogi,<sup>1</sup> Shigehiro Yamaguchi<sup>1,2</sup>

In this study, we synthesized two types of dimeric diamide derivatives having boron- or nitrogen-containing  $\pi$ -conjugated skeletons to investigate their supramolecular co-assembly and photophysical properties. Spectroscopic and microscopic studies revealed that the assembly of nitrogen-containing  $\pi$ -conjugated molecule could be initiated by the external addition of seeds composed of boron-containing  $\pi$ -conjugated molecule in low-polarity solvents. The seeding method was used to elucidate the effect of the seed size on the photophysical properties in the co-aggregate state.

**Keywords** : self-assembly; boron-containing  $\pi$ -conjugated molecules; diamide; seed-initiated supramolecular copolymerization; fluorescence

電子受容性/供与性に富んだ二種類の  $\pi$  共役分子からなる超分子コポリマーは、光励起に伴う電荷移動特性などの特異な光物性を示す。二分子間の相互作用を最大限に引き出すためには、超分子ポリマー内部の二成分の配列を制御することが肝要であり、それを実現する手法の一つとして精密超分子重合に着目した。当研究室では、ジアミド二量体骨格が、分子内水素結合により準安定状態を発現し、精密超分子重合に有用であることを見出した<sup>1</sup>。本研究では、この骨格に酸素架橋トリアリールボランと酸素架橋トリアリールアミンをそれぞれ導入した **D<sub>BB</sub>** および **D<sub>NN</sub>** を合成し、集合特性と光物性を評価した (Figure 1)。

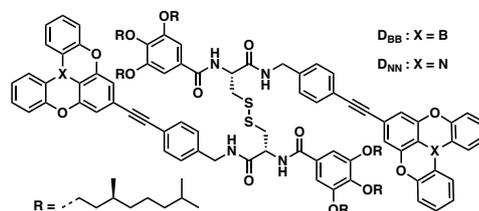


Figure 1. Chemical structures of **D<sub>BB</sub>** and **D<sub>NN</sub>**

**D<sub>BB</sub>** は 1,2-ジクロロエタン中、**D<sub>NN</sub>** はメチルシクロヘキサン/トルエン混合溶媒中でそれぞれファイバー状集合体を形成した。この知見をもとに、メチルシクロヘキサン/1,2-ジクロロエタン混合溶媒中において両化合物を混合したところ、**D<sub>BB</sub>** と **D<sub>NN</sub>** の相互作用に由来すると考えられる長い蛍光寿命を伴った発光を示すファイバー状共集合体の形成が確認された。また、ジアミド二量体骨格の特性を利用し、**D<sub>BB</sub>** 集合体の断片 (種) の添加により、**D<sub>NN</sub>** の集合化を速度論的に制御できることも見出した。さらに、精密超分子重合により **D<sub>BB</sub>/D<sub>NN</sub>** 共集合体の構造を制御し、発光特性との相関について調べた。

[1] S. Ogi, A. Takamatsu, K. Matsumoto, S. Yamaguchi, ChemRxiv 2020, DOI:10.26434/chemrxiv.12643166.v1.