

ホウ素置換アリーレンエチニレン π 電子系の精密超分子重合と光物性

(名大院理¹・名大 ITbM²) ○山田沙絵子¹・大城宗一郎¹・山口茂弘^{1,2}

Seed-initiated supramolecular polymerization of boryl-substituted aryleneethynylene π -electron systems and their photophysical properties (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○Saeo Yamada,¹ Soichiro Ogi,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

Aiming at producing emissive supramolecular polymers, aryleneethynylene-based π -conjugated molecules that have a boryl group and an amino-acid-based diamide group at each of the termini were synthesized. Spectroscopic and microscopic studies revealed that a molecule with chiral alkyl chains on the diamide moiety self-assembled into a fibrous nanostructure, which exhibited intense fluorescence with a relatively high quantum yield for those of aggregates. Furthermore, the molecule formed a metastable state in which the spontaneous assembly was suppressed. Under such conditions, the external addition of seeds of aggregates allowed the kinetic control over its supramolecular polymerization process and the circularly polarized luminescence in the aggregate state.

Keywords : Seed-initiated supramolecular polymerization; Supramolecular polymer; Boron; π -Conjugated molecules; Fluorescence

優れた機能をもつ超分子ポリマーの創出には、長さや分子配向などの構造要素の制御が不可欠であり、それを可能にする手法の一つが精密超分子重合である。我々はアミノ酸ジアミド骨格が分子内水素結合により折りたたまれた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ており、多様な π 共役分子の精密超分子重合を達成している。^{1,2} 一方で、構造要素の制御が物性に与える影響の解明は進んでいない。本研究では、優れた発光特性をもつ超分子ポリマーの創出を目的として、ホウ素置換アリーレンエチニレン π 共役骨格にアミノ酸ジアミドを導入した化合物 **1** を設計・合成し、集合特性と光物性を評価した (Figure 1a)。

化合物 **1** は低極性溶媒中において長波長側に新たな吸収帯を示すファイバー状集合体を形成した (Figure 1b)。得られた集合体は、会合体としては高い蛍光量子収率を示し、集合化により円二色性が誘起され、円偏光発光を示すことがわかった。また、加熱した溶液を急冷すると自発的な集合化が一時的に抑制された誘導期が確認され、そこに集合体の断片 (種) を添加したところ、超分子重合の速度論的な制御に成功した。さらに、種の濃度を変えて精密超分子重合を行った結果、種重合により得られた集合体は種よりも高い非対称因子(g_{lum})を示すことがわかった。

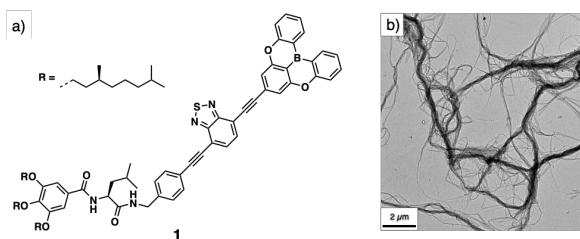


Figure 1. a) Chemical structure of **1** and b) TEM image of fibrous aggregates.

[1] S. Ogi, K. Matsumoto, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2339-2343.

[2] H. Choi, S. Ogi, N. Ando, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 2953-2961.