

種重合によるシート状ジケトピロロピロール集合体の構造制御と励起状態ダイナミクス

(名大院理¹・阪大院基礎工²・名大 ITbM³) ○大城宗一郎¹・深谷菜摘¹・五月女光²・藤本和宏³・柳井毅^{1,3}・宮坂博²・山口茂弘^{1,3}

Structural Control of Sheet-like Diketopyrrolopyrrole Aggregates by Seeded Polymerization and Their Excited-state Dynamics (*Graduate School of Science, Nagoya University*, *Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, *Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○Soichiro Ogi,¹ Natsumi Fukaya,¹ Hikaru Sotome,² Kazuhiro Fujimoto,³ Takeshi Yanai,^{1,3} Hiroshi Miyasaka,² Shigehiro Yamaguchi^{1,3}

We have continued to study on thermodynamic and kinetic controls of supramolecular nanostructures composed of amphiphilic π -conjugated molecules in aqueous media and elucidation of their optical properties. For this purpose, we designed and synthesized amide-functionalized diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives bearing varied hydrophilic and hydrophobic groups. Experimental and computational studies revealed the effects of side chains on the self-assembly pathway and the π -stacking mode in the aggregated state. In addition, a transient absorption spectroscopy was applied to seeded-grown DPP aggregates with different sizes to elucidate their excited-state dynamics upon photo irradiation.

Keywords : Amphiphile; Diketopyrrolopyrrole; Seeded polymerization; Quantum chemical calculation; Excited-state dynamics

我々は、一重項分裂特性を示すジチエニルジケトピロロピロール (TDPP) 集合体に着目し、水媒体中における TDPP 集合体の種 (たね) 重合と機能開拓に取り組んでいる¹⁾。本研究では、異なる親水性オリゴエチレングリコール (OEG) と疎水性アルキル鎖を導入した両新媒性 TDPP 色素について水媒体中における自己集合特性を評価した (Figure 1a)。

スペクトル測定および顕微鏡観察により、オクチル基を有する **1**, **2** はシート状の J 会合体を形成することがわかった。一方、**3** はナノ粒子状集合体を形成した。これらのアルキル側鎖が分子配列様式に与える影響を、分子動力学計算と TD-DFT 計算を組み合わせた解析により明らかにした。溶媒および温度を変えて集合特性を評価した結果、**1** では会合状態 (**1**_{Agg}) から単分散状態 (**1**_{Mono}) へ直接転移したのに対し、長い OEG 側鎖を有する **2** では途中でナノ粒子状集合体の形成が確認された (Figure 1b)。この状態を速度論的かつ選択的に調製する条件を見出し、得られた準安定状態を利用する種重合法によりナノシートのサイズ制御を達成した。また、得られたナノシートの過渡吸収分光測定を行い、光励起ダイナミクスを評価した。

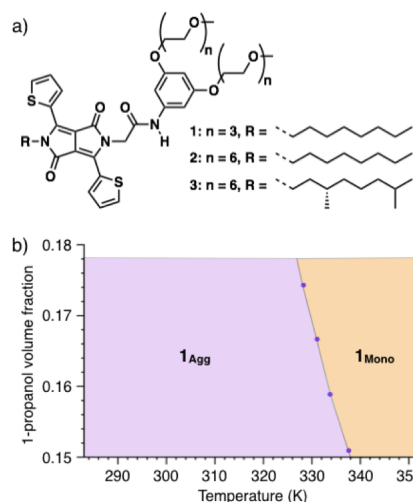


Figure 1. (a) Molecular structures of **1**, **2**, and **3**. (b) A phase diagram of **1** with the relationship between 1-propanol volume fraction and temperature.

1) S. Ogi, N. Fukaya, Arifin, Y. Hijikata, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 7303.