

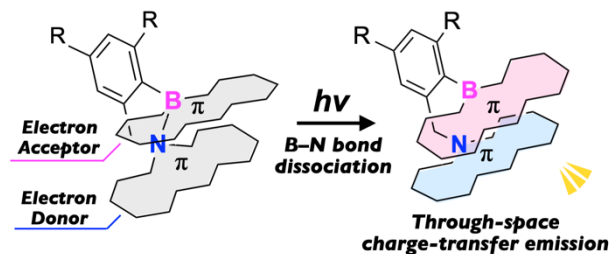
B/N を含むヘテロ π 電子系スタックの励起状態挙動

(名大理化¹・名大 IRCCS²・名大院理³・名大 ITbM⁴) ○中野 湧登¹・森 達哉²・山口 茂弘^{2,3,4}

Excited-State Behavior of Intramolecularly Stacked B/N-Containing Fused π -Electron Systems
(¹Department of Chemistry, School of Science, Nagoya University, ²Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University, ³Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, ⁴Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University) ○Yuto Nakano,¹ Tatsuya Mori², Shigehiro Yamaguchi^{2,3,4}

Boron- and nitrogen-containing π -electron systems exhibit attractive photophysical and electronic properties owing to their electron-accepting and donating characteristics. Beyond the conventional strategy of directly connecting donor and acceptor units, intramolecular face-to-face arrangements have recently emerged as a novel design approach. In this study, to further explore the potential of such intramolecular stacking, we synthesized a series of molecules in which boron and nitrogen-containing fused π -conjugated moieties are connected via flexible, non-conjugated linkers. Despite the rigidity of the π -skeletons, X-ray single-crystal analysis revealed that the boron and nitrogen atoms formed an intramolecular coordination bond in the ground state. Upon photoexcitation, the B–N bond dissociates¹ leading to intramolecular through-space charge-transfer emission. The impact of the fused π -skeletons on the B–N association/dissociation processes and the resulting photophysical properties was investigated.
Keywords : Boron; Fluorescence; Excited state; Donor–Acceptor

ホウ素や窒素を含む縮環 π 共役骨格は、各々電子受容性および電子供与性を有し、それらを連結させた多様なドナー– π –アクセプター型分子がこれまで開発されてきた。近年では、単純にドナーおよびアクセプター骨格を連結させるのではなく、分子内で face-to-face 型に積層させる分子設計が報告されている。本研究では、特異な構造に由来する新規機能開拓を目的に、ホウ素および窒素が組み込まれた π 骨格を適切なリンカーユニットを用いて近接積層させた分子を合成した。得られた分子は、剛直な縮環 π 骨格同士であるにもかかわらず、単結晶中で、ホウ素–窒素間の距離は 1.9 Å 以下であり、ホウ素原子と窒素原子が分子内配位結合を形成していることが明らかとなった。さらに、光励起によりこの配位結合が解離し¹、分子内での空間を介した電荷移動型の相互作用による発光を示すことが確認された。溶媒極性や温度などの周囲環境が B–N 配位結合に与える影響について調査した。さらに、縮環 π 骨格が異なる一連の類縁体を合成し、構造の差異が B–N 配位結合の形成や光解離挙動に及ぼす影響の解明に取り組んだ。



1) S. Yamaguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 9944