

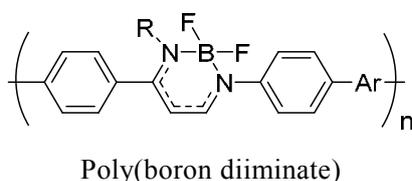
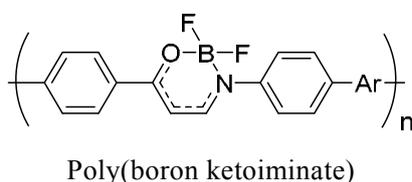
凝集誘起型発光性高分子を基盤とした高輝度発光材料の合成

京都大学大学院工学研究科 田中一生

1. はじめに

共役系高分子は主鎖共役を介した共役の拡張に由来する優れた電氣的・光学的特性を有しており、無機材料と比べて加工性、柔軟性に富んでいることから、有機エレクトロルミネッセンス素子や太陽電池等の高分子材料としての応用が期待されている。そのため、それらの合成および物性について盛んに研究が行われている。[1-6] 従来の発光性高分子材料は高濃度条件下、および固体状態では発光効率の大きな減少が起こることが知られ、上記のデバイスへの応用で障害のひとつとされてきた。従って、そのような条件下でも発光効率の低下が起こらない高分子材料を合成することは発光性高分子の更なる発展に大きな貢献を与えるものと考えられる。

当研究室ではこれまでに有機ホウ素錯体の優れた発光特性と、特にケトイミンホウ素錯体を含有した共役系高分子が凝集誘起型発光を示すことを報告している。[7-19] 一方で、ケトイミンホウ素錯体の酸素原子を窒素原子に変えたジイミンホウ素錯体やそれを基盤とした誘導体の光学特性に関する報告は少ない。そこで、本研究ではジイミンホウ素錯体を含有した共役分子を合成し、その光学特性を紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトルにより評価した。



2. 結果と考察

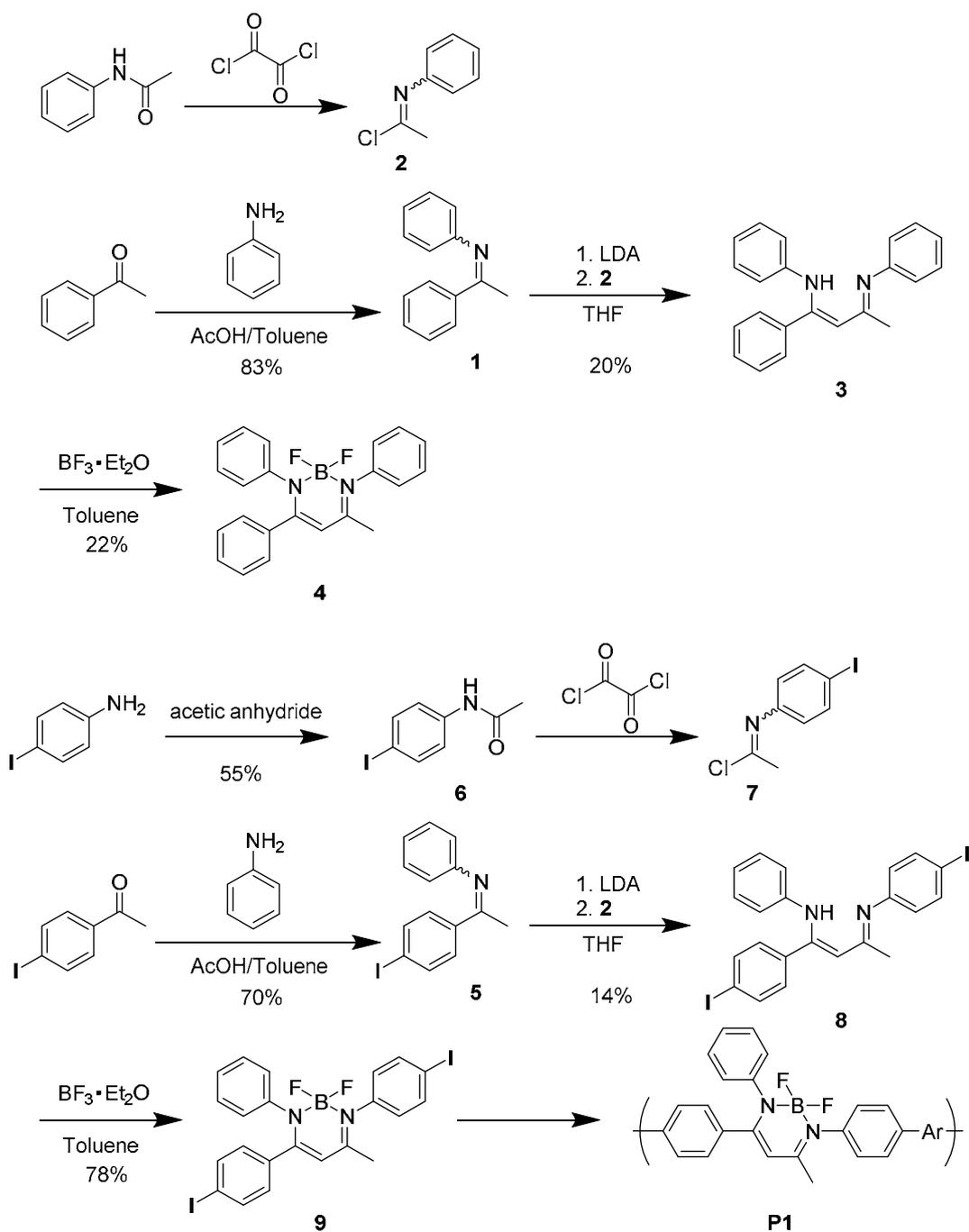
2.1. 低分子の合成

Scheme 1 に従い化合物 4 を合成した。アセトフェノンを経過酸性条件下でアニリンと反応させることで化合物 1 を得た。化合物 1 を含むテトラヒドロフラン溶液にリチウムジイソプロピルアミド溶液と化合物 2 を含むヘキササン溶液を -8°C 下で加えて 15 時間攪拌し、化合物 3 を合成した。化合物 3 はカラムクロマトグラフィー及び再沈殿で精製した。化合物 3 にボロントリフルオリド - エチルエーテル コンプレックス溶液を加えること

でホウ素錯体化を行い化合物 **4** を合成した。化合物 **4** は再沈殿によって精製した。精製した化合物 **4** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{11}B NMR および質量分析によって同定を行った。

2.2. DSC 測定

Scheme 1. Synthesis of compounds



2.2. DSC 測定

Figure 1 に化合物 4 の示差走査熱量分析の結果を示している。化合物 4 は 131.8 °C で相転移点 (T_{trans})、172.7 °C で融点 (T_m) が観測された。また、化合物 4 を融点以上に加熱し溶解させてから -20 °C 下で急冷させることで得たアモルファス状態の化合物 4 は 38.3 °C でガラス転移点 (T_g)、103.3 °C で結晶化点 (T_{cr})、173.8 °C で融点 (T_m) が観測された。

2.3. XRD 測定

化合物 4 の結晶状態、アモルファス状態およびアモルファス状態のサンプルにジクロロメタン蒸気をさらしたサンプルについて X 線回折測定を行った。その結果、アモルファス状態からジクロロメタン蒸気をさらすことで化合物 4 が再び結晶化していることが確認できた。このことから、化合物 4 がベイポクロミズムを示すことが示唆された。

Figure 2 にアセトニトリルと水の混合溶媒中における化合物 4 の発光スペクトルを示す。その結果、水の含有率の増加に伴い化合物 4 が凝集し、発光強度が増加することが明らかになった。また化合物 4 の固体状態、THF 溶液状態での量子収率はそれぞれ 0.11、0.02 であった (Figure 3)。以上より、化合物 4 は凝集誘起型発光増強特性 (aggregation-induced emission enhancement; AIEE) を有することが確認できた。また、化合物 3 の溶液状態、固体状態の発光スペクトルから、化合物 3 は凝集誘起型発光を示さないことが明らかとなった。従って、AIEE はこの化合物の場合、ジイミンホウ素錯体部位の分子運動による無放射失活が固体状態で抑制されるため

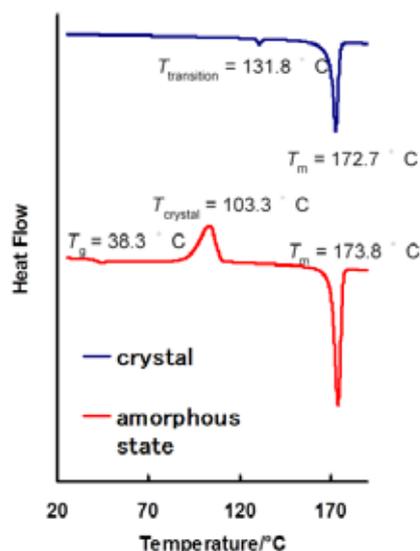


Figure 1. DSC curves (scan rate: 10 °C/min) of 4 in crystal and amorphous states.

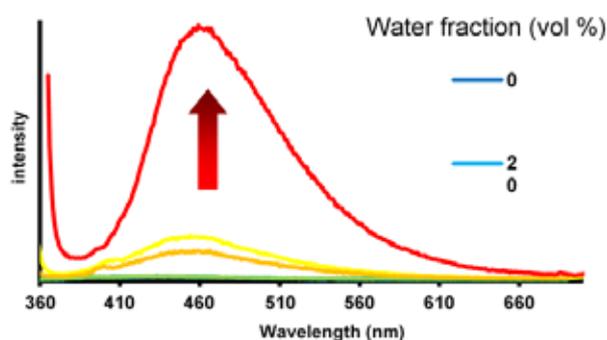


Figure 2. PL spectra of 4 in acetonitrile/water mixed solvent (5.0×10^{-5} M).



Figure 3. Photographs of 4 in THF (1×10^{-5} M) and solid state under UV-irradiation.

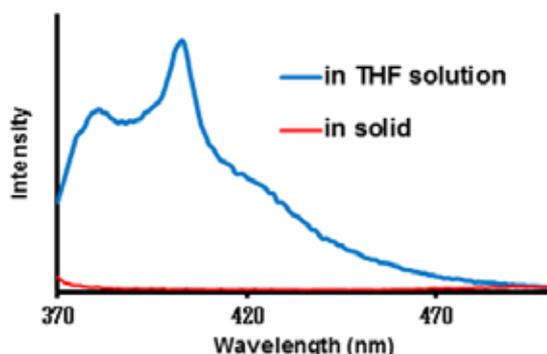


Figure 4. PL spectra of **3** in THF (1.0×10^{-5} M) and solid states.



Figure 5. Photographs of **3** in THF (1×10^{-5} M) and solid states under UV-irradiation.

であると考えられる (Figures 4、5)。

Figure 6 に化合物 **4** の結晶状態およびアモルファス状態での発光スペクトルを示す。アモルファス状態では結晶状態と比べてピークトップが約 10 nm 長波長シフトし、よりブロードなスペクトルを示した。また、結晶状態、アモルファス状態の量子収率はそれぞれ 0.11、0.2 であった (Figure 7)。以上から化合物 **4** は結晶状態で発光効率が增加する特性 (crystallization-induced emission enhancement ; CIEE) を有することが確認できた。このような光学特性は化合物 **4** のねじれ骨格に起因してベンゼン環同士が分子間でスタッキングせず結晶化しているのに対して、アモルファス状態ではランダムに配向するため、結晶状態と比べてベンゼン環同士のスタッキングが強く生じることで発光スペクトルの長波長シフトや発光効率の低下が起きたと考えられる。

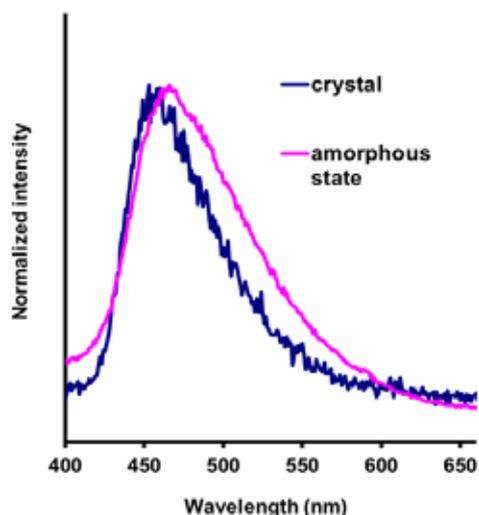


Figure 6. PL spectra of **4** in crystal and amorphous states.

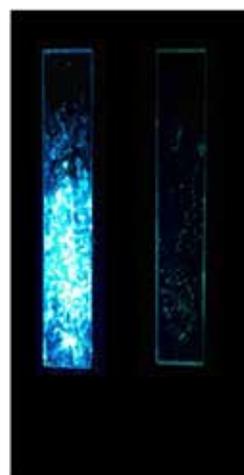


Figure 7. Photographs of **4** in crystal and amorphous states under UV-irradiation.

2.4. ポリマーの光学測定

次に、ジイミン錯体を基盤とした共役系高分子の合成を行い (Scheme 1)、光学特性の評価を行った。その結果、水の含有量の増加に伴い **P1** が凝集し、発光強度が増加することが明らかになった。また **P1** の固体状態、THF 溶液状態での量子収率はそれぞれ 0.10、0.04 であった。以上より、**P1** は AIEE を有することが確認できた。この原因としてジイミンホウ素錯体と同様にジイミンホウ素錯体部位での分子運動による無放射失活が固体状態で抑制されるためであると考えられる。

3. 結論

本研究ではジイミンホウ素錯体を基盤とした AIE 性共役系高分子の合成に成功した。得られたジイミンホウ素錯体誘導体はジイミンホウ素錯体部位の分子運動による無放射失活が固体状態で抑制されることで AIEE 特性が発現した。さらに、**4** がねじれた骨格を有することにより、結晶状態に比べてアモルファス状態でのベンゼン環同士の強い π - π スタッキングが生じることで CIEE 特性が発現した。CIEE 特性を利用することで熱や溶媒蒸気などの外部環境変化により発光特性の調節が期待できる。これらの結果を元に、刺激応答性固体発光材料の創出が可能である。以上のことから本研究テーマの目標を十二分に達成できたといえる。

4. 実験項

4.1. 試薬と測定機器

高純度の市販試薬をそのまま用いた。

^1H NMR、 ^{13}C NMR および ^{11}B NMR は JEOL EX-400 を使用して測定した。GPC はカラムに TOSOH α -3000 を使用し、展開溶媒としてクロロホルムを用いて測定した。分子量はポリスチレン標準を用いて算出した。紫外可視近赤外吸収スペクトルは SHIMADZU UV-3600 を使用し、溶媒は光学測定用の高純度テトラヒドロフランを用いた。蛍光スペクトルは HORIBA JOBIN YVON Fluoromax-4P を使用し、溶媒は光学測定用の高純度テトラヒドロフランを用いた。単結晶 X 線結晶構造解析には R-AXIS RAPID-F を使用した。

4.2. 低分子合成

N,1-Diphenylethan-1-imine (1) の合成

トルエン (50 mL) にアセトフェノン (7.0 mL, 60 mmol)、酢酸 (5.0 mL, 79 mmol)、アニリン (5.5 mL, 60 mmol) を攪拌しながら加えた。副生成物である水を系外から除去するためにディーンスターク装置を用いて 6 時間加熱還流をした。室温まで反応溶液を冷却後、目的物をシクロペンチルメチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除き、減圧下で溶媒

を除去した。得られた濃黄色の液体をクーゲルロール蒸留装置を用いて精製し、淡黄色の目的物を得た。(9.75 g, 50.2 mmol, 83%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.97–7.97 (2H, m), 7.44 (3H, d, $J = 5.85$ Hz), 7.34 (2H, t, $J = 15.59$ Hz), 7.08 (1H, t, $J = 10.48$ Hz), 6.79 (2H, d, $J = 7.80$ Hz), 2.19 (3H, s).

HRMS (ESI) m/z calcd $[\text{M}-\text{H}]^-$: 196.1128, found: 196.1128.

***N*-Phenylacetimidoyl chloride (2)** の合成

アルゴン雰囲気下で 0 °C まで冷却した *N*-フェニルアセトアニリド (1.73 g, 12.8 mmol)、2,6-ルチジン (2.46 mL, 24.8 mmol) を含む CH_2Cl_2 溶液にオキサリクロリド (1.10 mL, 5.86 mmol) をゆっくりと 5 分間かけて滴下した。そのまま 0 °C 下で 30 分間攪拌した。減圧下で溶媒を除去し、ヘキサンを加え 30 分間攪拌し、目的物を抽出した。ガラスフィルターによって塩を濾過しながら目的物を含むヘキサン溶液を得た。得られたヘキサン溶液はそのまま次の反応に用いた。

***N*-1-Phenyl-3-(phenylimino)but-1-en-1-yl)aniline (3)** の合成

アルゴン雰囲気下で -8 °C まで冷却した **1** (1.0 g, 5.15 mmol) を含むテトラヒドロフラン溶液に 1 M リチウムジイソプロピルアミド溶液 (8.27 mL, 8.27 mmol) を滴下した。30 分間の攪拌後、**2** を含むヘキサン溶液を加え、15 時間攪拌した。シクロペンチルメチルエーテルで目的物を抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除き、減圧下で溶媒を除去した。展開溶媒にヘキサン/酢酸エチル (15:1) を用いたカラムクロマトグラフィーで精製した。(0.25 g, 0.80 mmol, 20%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 12.61 (1H, s), 7.39–7.37 (2H, m), 7.35–7.28 (5H, m), 7.07–7.04 (3H, m), 6.92–6.91 (2H, m), 6.87–6.83 (1H, m), 6.67–6.64 (2H, m), 5.15 (1H, s), 2.01 (3H, s).

HRMS (DART) m/z calcd $[\text{M}+\text{H}]^+$: 313.1699, found: 313.1710.

2,2-Difluoro-4-methyl-1,3,6-triphenyl-1,2-dihydro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborinine (4) の合成

アルゴン雰囲気下で **3** (0.80 g, 2.56 mmol) を含むトルエン溶液にボロントリフルオリド - エチルエーテル コンプレックス溶液 (0.316 mL, 1.94 mmol) をゆっくりと滴下し、3 時間加熱還流をした。室温まで冷却後、濾過により塩を取り除き、減圧下で溶媒を除去した。ヘキサン/トルエン (1:1) の混合溶液で再結晶を行い、淡黄色の結晶を得た。(0.20 g, 0.56 mmol, 22%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.42–7.40 (2H, m), 7.34–7.31 (3H, m), 7.26–7.24 (2H, m), 7.22–7.19 (3H, m), 7.11–7.07 (5H, m), 5.41 (1H, s), 2.01 (3H, s).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 22.0, 98.1, 126.3, 127.6, 127.7, 128.1, 128.1, 128.3, 128.5, 129.2, 129.4, 136.9, 141.3, 142.2, 163.9, 164.9.

^{11}B NMR (CDCl_3) δ : 1.17.

HRMS (DART) m/z calcd [M] : 360.1718, found: 360.1729.

4.3.モノマー合成

1-(4-Iodophenyl)-N-phenylethan-1-imine (5) の合成

トルエン (100 mL)にパラヨードアセトフェノン (10.0 g, 40.6 mmol)、アニリン (55.7 mL, 586 mmol)、酢酸 (5.0 mL, 79 mmol)を攪拌しながら加えた。副生成物である水を系外から除去するためにディーンスターク装置を用いて 15 時間加熱還流をした。室温まで反応溶液を冷却後、目的物をシクロペンチルメチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除き、減圧下で溶媒を除去した。110°C で減圧蒸留を行い、過剰量のアニリンを取り除いた。得られた粗結晶をメタノールで溶解させた。メタノール溶液を-78°C まで冷却すると淡黄色の結晶が析出した。桐山ロートを用いて濾過することで結晶が得られた。

(9.2 g, 28.6 mmol, 70 %)

^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.74 (4H, dd, $J = 34.76, 6.78$ Hz), 7.35 (2H, t, $J = 7.82$ Hz), 7.09 (1H, t, $J = 7.45$ Hz), 6.78 (2H, d, $J = 4.15$ Hz), 2.18 (3H, s).

HRMS (ESI) m/z calcd [M+H] $^+$: 322.0087, found: 322.0099.

N-(4-Iodophenyl)acetamide (6) の合成

0 °C 下でパラヨードアニリン (10.0 g, 45.7 mmol)、トリエチルアミン (19.2 mL, 137 mmol) を含むジクロロメタン溶液に無水酢酸(13.0 mL, 137 mmol) を滴下した。無水酢酸を滴下するとすぐに塩が析出した。3 時間の攪拌後、濾過により塩を取り除き、減圧下で溶媒を除去した。得られた結晶をエタノールで再結晶して精製した。紫色の固体が得られた。

(6.53 g, 25.0 mmol, 55%)

^1H NMR (CDCl_3) δ : 7.88 (2H, d, $J = 7.57$ Hz), 7.82 (1H, s), 7.65 (2H, d, $J = 8.06$ Hz), 7.56 (1H, t, $J = 4.81$ Hz), 7.49 (2H, t, $J = 7.57$ Hz), 7.38 (2H, t, $J = 7.70$ Hz), 7.16 (1H, t, $J = 7.45$ Hz).

N-(4-Iodophenyl)acetimidoyl chloride (7) の合成

アルゴン雰囲気下、0 °C まで冷却した **6** (1.57 g, 6.01 mmol)と 2,6-ルチジン (1.15 mL, 11.6 mmol)を含むジクロロメタン溶液にオキサリルクロライド (0.515 mL, 2.74 mmol)をゆっくりと滴下した。30 分間の攪拌後、減圧下で溶媒を除去した。ヘキサンを加えて目的物を抽出した。ガラスフィルターで塩を除去し、目的物を含むヘキサン溶液を得た。得られたヘキサン溶液はそのまま次の反応に用いた。

N-((1Z,3E)-1-(4-Iodophenyl)-3-((4-iodophenyl)imino)but-1-en-1-yl)aniline (8) の合成

アルゴン雰囲気下で $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した **5** (7.76 g, 24.2 mmol)を含むテトラヒドロフラン溶液に 1 M リチウムジイソプロピルアミド溶液 (39.1 mL, 39.1 mmol)を滴下した。30分間の攪拌後、**7**を含むヘキサン溶液を加え、15時間攪拌した。シクロペンチルメチルエーテルで目的物を抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した。濾過により硫酸マグネシウムを取り除き、減圧下で溶媒を除去した。展開溶媒にヘキサン/酢酸エチル (10:1)を用いたカラムクロマトグラフィー、テトラヒドロフラン/メタノールでの再沈殿により精製し、淡黄色の結晶を得た。(1.45 g, 2.57 mmol, 14%)
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 12.40 (1H, s), 7.64–7.60 (4H, m), 7.11–7.08 (4H, m), 6.90–6.89 (1H, m), 6.65 (4H, s), 5.13 (1H, s), 1.96 (3H, s).
HRMS (DART) m/z calcd $[\text{M}+\text{H}]^+$: 564.9632, found: 564.9652.

2,2-Difluoro-3,6-bis(4-iodophenyl)-4-methyl-1-phenyl-1,2-dihydro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborinine (9)の合成

アルゴン雰囲気下で **8** (1.5 g, 2.7 mmol)を含むトルエン溶液にボロントリフルオライド-エチルエーテル コンプレックス溶液 (0.296 mL, 2.40 mmol)をゆっくりと滴下した。 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で6時間加熱還流をした。室温まで冷却後、濾過により塩を取り除き、減圧下で溶媒を除去した。テトラヒドロフラン/エタノールで再沈殿を行い、淡黄色の結晶を得た。(1.14 g, 1.86 mmol, 78 %)
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.74 (2H, d, $J = 8.53$ Hz), 7.54 (2H, t, $J = 8.77$ Hz), 7.18–7.06 (7H, m), 6.95 (2H, d, $J = 8.28$ Hz), 5.37 (1H, s), 2.01 (3H, s).
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 164.6, 141.4, 140.6, 138.1, 137.3, 135.8, 130.4, 129.3, 128.4, 127.7, 126.4, 97.5, 95.7, 95.7, 92.8, 77.3, 77.0, 76.7, 21.6.
 $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.098.
HRMS (ESI) m/z calcd $[\text{M}+\text{H}]^+$: 612.9619, found: 612.9610.

4.4. ポリマー**P1**の合成

アルゴン雰囲気下、**9** (0.10 g, 0.16 mmol)、S-Phos (2.68 mg, 6.54 μmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム(0) (1.49 mg, 1.63 μmol)、[9,9-Bis (2-ethylhexyl)-9-H-fluorene-2,7-diyl] bisboronic acid (8.21 mg, 0.172 mmol)、炭酸セシウム(0.532 g, 1.63 mmol)を試験管に加えた。そこにトルエン 2.5 mLと水 2.5 mLを加えて、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱した。8時間後、2-ヨード-1,4-ジメチルベンゼンを系中に加えて、15時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフランに溶解させて、メタノール中へ滴下し再沈殿を行った。メンブレンフィルターで沈殿物を回収し、メタノールで洗浄した。この再沈殿の操作を再度2回を行い、淡緑色のポリマー**P1**を得た。(0.105 g, 86 %)
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.76–6.87 (br m), 5.53 (br s), 0.69 (d, $J = 70.01$ Hz).
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ : 151.44, 142.25, 140.54, 129.52, 128.32, 127.81, 127.62, 126.55, 126.05,

120.05, 97.80, 55.10, 44.39, 34.73, 33.80, 28.18, 27.17, 22.73, 21.79, 14.00, 10.39.

¹¹B-NMR (CD₂Cl₂) δ: 0.49.

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団技術研究助成により行われた。記して感謝の意を表す。

参考文献

1. Synthesis of Conjugated Polymers Containing Gallium Atoms and Evaluation of Conjugation through Four-coordinate Gallium Atoms. Matsumoto, T.; Onishi, Y.; Tanaka, K.; Fueno, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, in press.
2. Construction of Multi-N-Heterocycle-Containing Organic Solvent-Soluble Polymers with 1,3,4,6,9b-Pentaazaphenylene. Yeo, H.; Tanaka, K.; Hirose, M.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2014**, *46*, DOI: 10.1038/pj.2014.59.
3. Synthesis of Dibenzo[*b,f*]silepins with a Benzoquinolyl Ligand. Tokoro, Y.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2366–2369.
4. Synthesis and Optical Properties of Stable Gallafluorene Derivatives: Investigation of Their Emission via Triplet States. Matsumoto, T.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4211–4214.
5. Synthesis of Benzo[*h*]quinoline-Based Neutral Pentacoordinate Organosilicon Complexes. Tokoro, Y.; Yeo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8541–8543.
6. Isolation of π -Conjugated System through Polyfluorene from Electronic Coupling with Side-Chain Substituents by Cardo Structures. Yeo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4433–4442.
7. Synthesis for Dual-Emissive Organometallic Complexes Containing Heterogeneous Metal Elements. Hirose, A.; Tanaka, K.; Tamashima, K.; Chujo, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, in press.
8. Synthetic Strategy for Low-Band Gap Oligomers and Homopolymers Using Characteristics of Thiophene-Fused Boron Dipyrromethene. Yoshii, R.; Yamane, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3755–3760.
9. Boron Diiminate with Aggregation-Induced Emission and Crystallization-Induced Emission Enhancement Characteristics. Yoshii, R.; Hirose, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8320–8324.

10. Boron Ketoiminate-Based Polymers: Fine-Tuning of the Emission Color and Expression of Strong Emission both in the Solution and Film State. Yoshii, R.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1315–1319.
11. π -Conjugated Polymers Composed of BODIPY or Aza-BODIPY Derivatives Exhibiting High Electron Mobility and Low Threshold Voltage in Electron-Only Devices. Yoshii, R.; Yamane, H.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Taka, H.; Kita, H.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2316–2323.
12. Conjugated Polymers Based on Tautomeric Units: Regulation of Main-Chain Conjugation and Expression of Aggregation Induced Emission Property via Boron-Complexation. Yoshii, R.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2268–2278.
13. Efficient Simultaneous Emission from RGB-Emitting Organoboron Dyes Incorporated into Organic-Inorganic Hybrids and Preparation of White Light-Emitting Materials. Kajiwara, Y.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4437–4444.
14. Facile Modulation of Optical Properties of Diketonate-Containing Polymers by Regulating Complexation Ratios with Boron. Tanaka, K.; Tamashima, K.; Nagai, A.; Okawa, T.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2969–2975.
15. Effective Light-Harvesting Antennae Based on BODIPY-Tethered Cardo Polyfluorenes via Rapid Energy Transferring and Low Concentration Quenching. Yeo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2599–2605.
16. Efficient Light Absorbers Based on Thiophene-Fused Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes. Tanaka, K.; Yamane, H.; Yoshii, R.; Chujo, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 2715–2719.
17. Highly Emissive Boron Ketoiminate Derivatives as New Class of Aggregation-Induced Emission Fluorophores. Yoshii, R.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4506–4512.
18. Highly NIR Emissive Boron Di(iso)indomethene (BODIN)-Based Polymer: Drastic Change from Deep-Red to NIR Emission via Quantitative Polymer Reaction. Yoshii, R.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1726–1733.
19. Advanced Luminescent Materials Based on Organoboron Polymers. Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1235–1255.