ナフトチアジアゾール二量体の自己集合による発光性ナノチューブの形成

(千葉大学[1]・千葉大工学研究院[2]・千葉大 IAAR[3]) ○吉井 翔太郎[1]・花山 博紀[2]・矢貝 史樹[3]

Self-assembly of Naphthothiadiazole Dyad into Fluorescent Nanotubes

([1]*Chiba University*, [2]*Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ.*, [3]*IAAR, Chiba Univ.*) ○Shotaroh Yoshii[1], Hiroki Hanayama[2], Shiki Yagai[3]

We recently found that scissor-shaped diphenylanthracene (DPA) dyad **1** self-assembles into blue emissive nanotubes in nonpolar solvent.[1,2] In this study, we newly synthesized scissor-shaped dyad **2** possessing orange-emissive diphenylnaphthothiadiazole moieties to form nanotubes with different emissive properties (Fig. 1a). Upon cooling a hot methylcyclohexane solution of **2**, AFM, TEM and spectroscopic measurements revealed the formation of nanotubes similar to the those of **1** with orange emission (Fig. 1b,c). Upon cooling a 95:5 mixure solution of **1** and **2**, the emission color changed from blue to red. This finding indicates that co-assembly of **1** and **2** occurs to achieve efficient excitation energy transfer from donor **1** to acceptor **2**. We will discuss these self- and co-assembly behaviors and energy transfer property in detail.

Keywords : nanotubes; self-assembly; supramolecular polymer; fluorescence; naphthothiadiazole

当研究室では最近、アミド基を有するジフェニルアントラセン（DPA）二量体 **1** が低極性溶媒中で青色に発光するナノチューブへと自己集合することを見出した (Fig. 1a)。[1,2] 本研究では、異なる発光特性を持つナノチューブの形成を目的として、DPA 骨格に類似し、より長波長側の発光を示すジフェニルナフトチアジアゾールを導入した二量体 **2** を新規に合成した (Fig. 1a)。

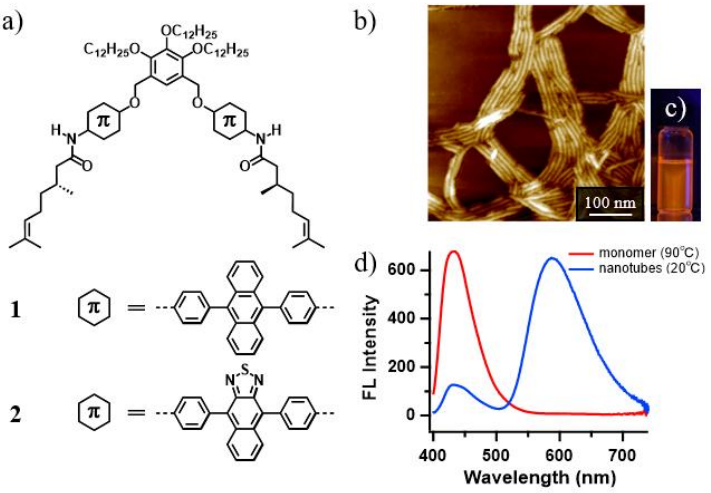

Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b) AFM image and c) A photograph of the nanotube solution of **2** taken under 365-nm light irradiation. d) FL spectra of a 95:5 mixture of **1** and **2**.

2 を低極性溶媒中に加熱溶解させて 1 °C/min の速度で冷却することで、集合体溶液を調製した。得られた溶液は橙色の蛍光を示し、各種顕微鏡および分光測定から **1** と同様のナノチューブを形成することが明らかとなった (Fig. 1b,c)。さらに、**1** と **2** の 95:5 の混合溶液からナノチューブを形成させると、高温のモノマー状態では **1** のアントラセンによる青色蛍光が観察された一方で、室温のナノチューブ状態では、**2** のナフトチアジアゾール由来の橙色蛍光が主に観察された (Fig. 1d) ことから、**1** と **2** が共集合することでエネルギー移動が起きたことが示唆される。本発表では、これらの自己集合挙動および蛍光特性について詳細に議論する。

1) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec*. **2022**, *22*, e202100252.
2) T. Aizawa, H. Arima, S. Yagai et al., *manuscript in preparation.*

© The Chemical Society of Japan