

ソフトクリスタルを志向した嵩高い置換基を有するアントラセン誘導体の合成と結晶構造、蛍光特性の評価

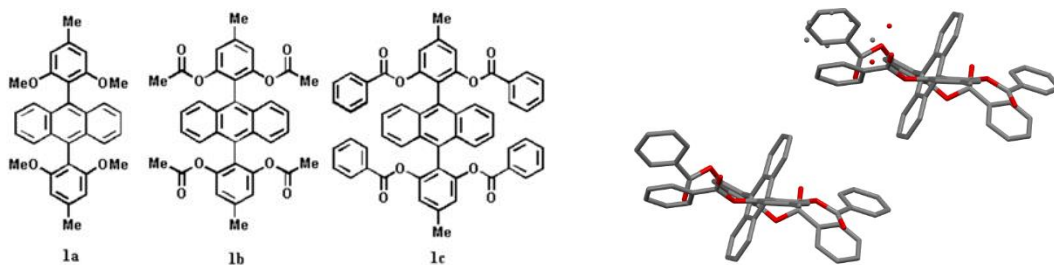
(電通大院情報理工¹・北大院理²) ○納田 菜摘¹・松橋 千尋¹・石田 尚行¹・齋藤 大將²・加藤 昌子²・牧 昌次郎¹・平野 誉¹

Synthesis, crystal structures and fluorescent properties of anthracene derivatives with bulky substituents for luminescent soft crystals (¹Univ. of Electro-Communications, ²Hokkaido Univ.)
○Natsumi Noda¹, Chihiro Matsuhashi¹, Takayuki Ishida¹, Daisuke Saito², Masako Kato², Shojiro Maki¹, Takashi Hirano¹

To construct a soft crystal chemiluminescence system, we designed luminescent substrates by connecting a chemiluminophore and a fluorophore. As a fluorophore part, we planned to synthesize 9,10-diphenylanthracene derivatives with bulky substituents, which are expected to bring a stimulus-responsive property. In this study, anthracenes **1a-c** with 2,6-disubstituted 4-methylphenyl groups were prepared and investigated their spectroscopic properties. All derivatives showed fluorescence in solution and in crystals. In particular, benzoyloxy derivative **1c** showed the best fluorescence property. Their crystal structures support fluorescence character in the crystalline state.

Keywords : Anthracene, Fluorescence, Substituent effect, Bulkiness, Soft crystals

我々はソフトクリスタル化学発光系の構築を進めている。発光基質には化学発光団と蛍光団を連結する分子設計で、合成にて一重項酸素を用いるため酸素化されにくい蛍光団を選択する必要がある。また、嵩高い分子構造が刺激応答性に働く可能性を期待して、本研究では嵩高い置換基を有する 9,10-ジフェニルアントラセン誘導体の合成を計画した。フェニル基の 2,6 位に置換基導入すると酸素化を阻害できることが知られており¹⁾、この結果を取り入れると共に、化学発光団との連結のために 4 位にメチル基を有するアントラセン誘導体 **1a-c** を合成した。溶液中の蛍光では、いずれも良好な蛍光性を示し、特にベンゾイルオキシ体 **1c** が最も高い量子収率を示した。結晶状態の蛍光スペクトルは誘導体毎に特徴あるスペクトルを示し、特にエキシマー発光の寄与に差が見られた。結晶構造解析の結果、隣接分子とのアントラセン骨格部位の重なりのは大きさは **1a>1b>>1c** の順で異なり、エキシマー発光の寄与に対応することが確認できた。この結果、ベンゾイルオキシ体 **1c** は結晶中でも良好な蛍光性を示すことがわかった。



誘導体 1c の結晶構造

1) Fujiyama, Y.; Ozawa, R.; Onuma, D. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2206.