## アントラセン骨格を基盤としたラダー状πクラスター分子の合成 と物性

(阪大院理) ○赤澤 勇樹・西内 智彦・久保 孝史

Synthesis and Properties of Ladder-Shaped  $\pi$ -Cluster Molecules Composed of Anthracene Units (*Graduate School of Science, Osaka University*)  $\circ$ AKAZAWA, Yuki; NISHIUCHI, Tomohiko; KUBO, Takashi

By closing the distance between aromatic rings less than the sum of van der Waals' radii of carbon atoms, their  $\pi$  orbitals overlapped, resulting in a through-space  $\pi$ -conjugation. In this work, ladder-shaped  $\pi$ -clusters composed of two to six anthracene units, connecting with the *ortho* position of benzene, were designed to elucidate the relationship between number of anthracenes and its physical properties. With increasing the number of anthracene units,  $\lambda_{max}$  were red shift, indicating the extension of the  $\pi$ -conjugation length. In fluorescence spectra, all  $\pi$ -clusters showed excimer emission with no significant differences in the shape of the spectra. On the other hand, the emission quantum yield of **2-4** higher than that of **1**, indicating that non-radiative deactivation is effectively suppressed. In this presentation, we will report the synthesis and properties of ladder  $\pi$ -clusters.

Keywords: Anthracene; Through space  $\pi$ -conjugation;  $\pi$ -Clusters; Photophysical Properties

[2.2] paracyclophane のように 2 枚の芳香環を炭素のファンデルワールス半径の和よりも接近させると互いの $\pi$ 軌道が重なりあい、空間を介した $\pi$ 共役系を発現する(図 1)。本研究ではアントラセンをベンゼン環のオルト位に配置し積層させた「ラダー状 $\pi$ クラスター分子」  $1\sim5$  を設計し、その物性を解明することを目的とした(図 2)。紫外可視吸収スペクトルでは、積層するアントラセン骨格の増加に伴い吸収波長が長波長シフトし、傾斜を持って積層させた系でも効果的に共役長が伸長することが分かった。蛍光スペクトル測定では、すべての $\pi$ クラスター分子はエキシマー発光を示したが、スペクトルの形状には大きな差は確認されなかった。しかし、蛍光量子収率を比較すると 1 に比べ  $2\sim4$  では大きく上昇する結果となり、無輻射失活が効果的に抑えられていると考えられる。発表では、ラダー状 $\pi$ クラスター分子の合成とその各種物性の詳細に関して議論する。

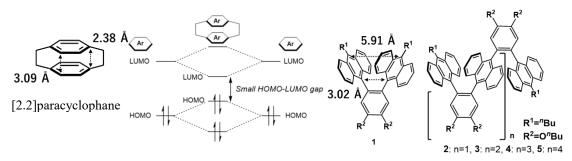


図 1. [2.2]paracyclophane と芳香環の接近による軌道の分裂

図 2. ラダー状 $\pi$ クラスター分子 **1** および **2~5**