

ジシリラントラセンの片面を被覆したマクロサイクルの合成

(防衛大応化¹) ○所 雄一郎¹・中山 弦大¹・山本 進一¹・小泉 俊雄¹

Synthesis of Macrocycles for Covering One Side of Disilylanthracenes (¹*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy of Japan*) ○ Yuichiro Tokoro,¹ Genta Nakayama,¹ Shin-ichi Yamamoto,¹ Toshio Koizumi¹

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) tend to form π - π stacking in aggregated states, which often reduces emission intensity. Introducing bulky substituents and covering both sides of PAHs to isolate the monomer units are known as the methods to enhance the emission intensity of the aggregated PAHs. Moreover, strong emission from excimer states of PAHs in the crystal has been achieved by spatially isolating PAH dimers in recent years. In this study, we prepared macrocycles covering one side of disilylanthracenes as molecules emitting from monomers and excimers in the aggregated state to investigate relationship between the structure and emission properties.

Macrocycles containing 9,10-disilylanthracene moieties were obtained by intermolecular cyclization of 9,10-bis(triethoxysilyl)anthracene with organolithium reagents, followed by reaction with lithium aluminum hydride. The packing structures revealed by single crystal X-ray analysis implied that the shorter straps of the macrocycles tended to isolate the anthracene dimers leading to emission from excimer states.

Keywords : Organosilicon; Macrocycle; Aromatic Compound; Luminescence; Organic Crystal

多環芳香族炭化水素 (PAH) は凝集状態で π - π スタッキングを形成しやすく、しばしば発光強度低下の原因となる。PAH のモノマー単位を空間的に孤立させるための嵩高い置換基の導入やマクロサイクルによる被覆が凝集状態での発光強度を高める手法として知られている。また、近年では PAH ダイマーを空間的に孤立にさせることで強いエキシマー発光性の結晶を作製することも可能になってきている。本研究では、モノマー発光とエキシマー発光の両方が起こり得る分子としてジシリラントラセンの片面を被覆したマクロサイクルを合成し、その構造と発光特性の関係について調査した。

9,10-ビス(トリエトキシシリル)アントラセンと有機リチウム反応剤による分子間環化反応を行った後、水素化アルミニウムリチウムと反応させることにより、9,10-ジシリラントラセン部位を含有したマクロサイクルを得た。単結晶 X 線構造解析によりパッキングを確認したところ、架橋鎖が短い方が、エキシマー発光の原因となるダイマーが空間的に孤立しやすいことが示唆された。

