



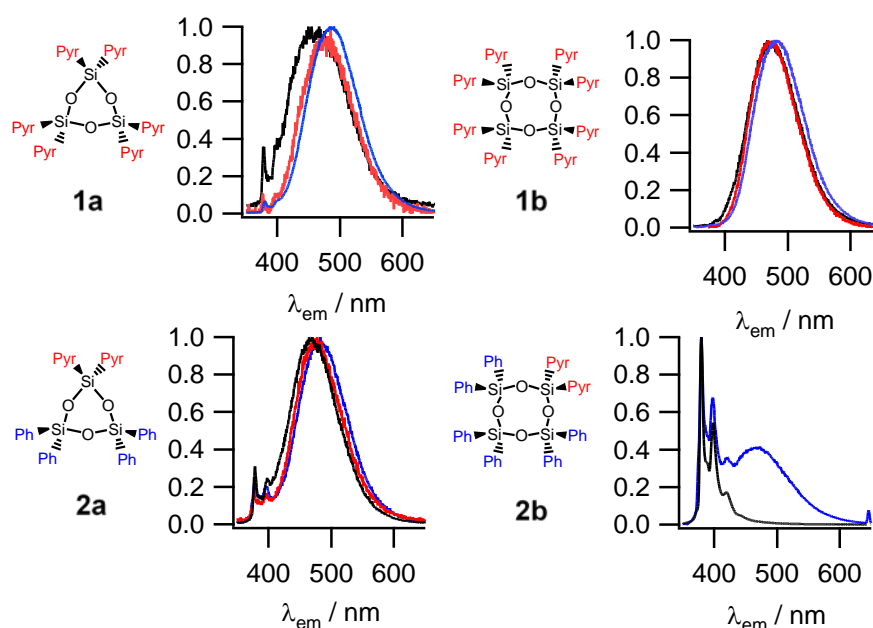
# ピレニル基を有する環状シロキサンの合成と特異な光化学特性 Synthesis and specific photochemical properties of cyclic siloxanes having pyrenyl groups

伊藤真琳、小川大貴、近藤慎一（山形大理）

シロキサンは熱的安定性や結合の柔軟性を持ち、ケイ素上への有機置換基の導入による機能化が可能であるなど、有機化合物と無機化合物両方の性質を持つハイブリット材料として、幅広く研究が展開されている。シロキサン結合による環状構造を持つ環状シロキサンの合成は、通常二官能性シランを原料として加水分解および脱水縮合によって行われる。嵩高い置換基の場合、その立体障害を解消するために、触媒として強酸や強塩基を加える、もしくは加熱することによって反応性を上げている。しかしこのような条件では、多環式芳香環の炭素とケイ素との結合が開裂しやすい。

そこで本研究では強塩基や激しい加熱条件を用いることなく、穏和な条件で嵩高い置換基であるピレニル基を有するシランジオールから環状シロキサンの合成を試みた。ジ(1-ピレニル)シランジオールを原料とし、アセトニトリル中で弱い塩基性を持つ酢酸アニオンを 60℃ で作用させることで複数のピレニル基を有する環状シロキサンである **1a** と **2a** を得た。**1a** については単結晶 X 線結晶構造解析によってその構造を明らかとした。環状シロキサン **1a** と **2a** はピレニル基由来の蛍光を示すこと期待できるため、蛍光測定を行なった結果、どちらも全ての溶媒中でエキシマー蛍光が観測された。このエキシマー蛍光の由来には同一ケイ素上のピレニル基間によるエキシマー形成と、酸素を介して隣接ケイ素上のピレニル基間によるエキシマー形成の 2 種類が考えられる。この由来を調査するため、類似

化合物 **2a** と **2b** を同様の条件で合成し、蛍光測定を行った結果、蛍光スペクトルは **2a** では溶媒に依存せずエキシマー蛍光を示し、**2b** では溶媒に依存してエキシマー蛍光とモノマー蛍光が観察された。この結果から、**1a** は同一ケイ素上のピレニル基間によるエキシマー形成が、**1b** は隣接ケイ素上のピレニル基間がエキシマー蛍光の主な由来であることが明らかとなった。



**Fig. 1.** Fluorescence spectra of cyclic siloxanes **1a**, **1b**, **2a**, and **2b** in  $\text{CHCl}_3$  (black), MeCN (red), DMSO (blue).

## 1) (最新 Publication List を含む)

### 発表者紹介

氏名 伊藤 真琳 (いとう まりん)  
所属 山形大学大学院理工学研究科理学専攻  
学年 博士前期課程 1 年  
研究室 近藤研究室

