

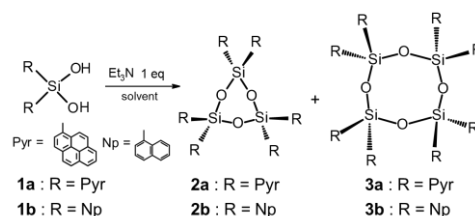


## 複数のナフチル基を有する環状トリシロキサンの合成と評価 Synthesis and Evaluation of a Cyclic Trisiloxane Having Naphthyl Groups

安倍志織・近藤慎一（山形大理）

【緒言】環状シロキサンはシロキサン結合が柔軟で大きな結合エネルギーを有し、多様な官能基の導入によって機能化が可能であることから、魅力的な基本骨格である。当研究室では対応するシランジオール<sup>1,2</sup>を原料に弱塩基を触媒として比較的温和な条件で、報告例の少ない多環式芳香族化合物の一つである1-ピレニル基を有する環状シロキサン**2a**と**3a**を合成することに成功し、酸素を介して隣接したビシナルなピレニル基同士によってエキシマー様蛍光を示すことを報告した。しかし、これらの化合物には溶解度が著しく低いという難点があった。本研究では、分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用をより小さくすることにより溶解度が向上することを期待してより小さな $\pi$ 面を有する1-ナフチル基を官能基に有する環状シロキサンを合成し、その光学特性や溶解度を評価した。

【結果と考察】トリエチルアミンを塩基に用いてジ(1-ナフチル)シランジオール**1b**の脱水縮合を行い**2b**と**3b**の合成を試みたところ、興味深いことに比較的安定である環状テトラシロキサンの**3b**が得られず**2b**のみが得られた。構造はNMRとX線結晶構造解析によって確認した。また、**2b**の光学特性を調査するためにUV-visスペクトルと蛍光スペクトルを測定した。その結果吸収に溶媒依存性はみられず、蛍光スペクトルではモノマー蛍光とエキシマー様蛍光がみられた。エキシマー類様蛍光は**1b**, **2b**, **4**の蛍光スペクトルを比較した結果、ビシナル位のナフチル基同士のエキシマー形成によるものである可能性が高いと考えられた。また、**2b**の各溶媒に対する飽和濃度をUV-visスペクトルを用いて測定したところ、ピレニル基を有する**2a**よりも大幅に向上しており、特にクロロホルム中で高い飽和濃度を示した。この化合物は $\pi$ 面を有し高い溶解度をもつため、カチオン- $\pi$ 相互作用を用いたカチオンレセプターとして有効に働くことが期待できる。



Scheme 1. Synthesis of cyclic siloxanes.

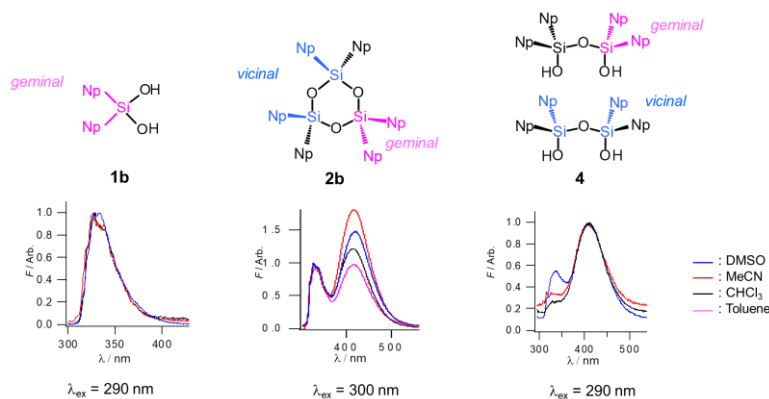


Figure 1. Emission spectra of **1b**, **2b**, and **4**.

### <参考文献>

- 1) Kondo S.; Harada, T.; Tanaka, R.; Unno, M. *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4622.
- 2) Kondo, S.; Bie, Y.; Yamamura, M. *Org. Lett.*, **2012**, *15*, 520.

### 発表者紹介

氏名 安倍志織（あべ しおり）  
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

