

ケイ素で架橋した環状分子の合成と特性評価 Synthesis and Property Evaluation of Silicon-Bridged Macrocycle

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 大谷 俊介

研究成果概要

我々の研究グループで開発したピラー[n]アレーンは、 n 枚のベンゼン環がメチレン基により架橋された正多角柱型の環状分子として知られる。本研究では、炭素と同族元素であるケイ素原子によって架橋されたピラー[6]アレーンの合成を行い、構造解析及び物性評価を行うことで架橋部位の変換による効果を検証した。

エトキシ基を有するケイ素架橋ピラー[6]アレーン (**Si6Et**) を用いてトルエン希薄溶液状態での紫外・可視吸収スペクトル測定を行い、ケイ素架橋が電子状態に及ぼす影響について調べた。その結果、紫外・可視吸収スペクトルにおいて、ケイ素架橋によって長波長側にシフトすることが明らかになった (Figure 1)。この吸収スペクトルで観測された長波長シフトについて、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用した密度汎関数理論計算により考察した (Figure 2)。このとき、炭素架橋 (**CdiEt**)、ケイ素架橋部位 (**SidiEt**) を有するユニットモデルをそれぞれ用いて計算を行った。最高被占軌道 (HOMO) および HOMO-1 準位には大きな変化は見られなかったものの、最低空軌道 (LUMO) 準位においては、ケイ素架橋によってエネルギー準位の大幅な低下が観測された。LUMO に着目すると、ケイ素原子の σ^* 軌道と、ベンゼン環の π^* 軌道との間で相互作用が観測された。この相互作用により LUMO 準位が安定化し、結果としてより狭い HOMO-LUMO エネルギーバンドギャップを示したことで、長波長側にシフトしたと結論付けた。

発表論文(謝辞あり)

Ohtani, S.; Akine, S.; Kato, K.; Fa, S.; Shi, T.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, in press (DOI: 10.1021/jacs.3c12093).

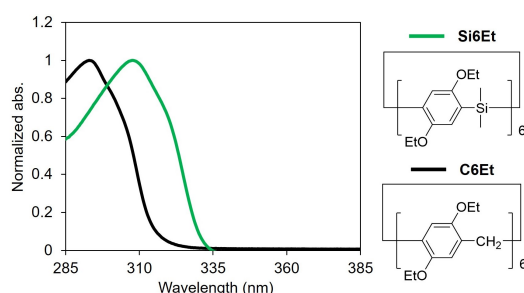


Figure 1. UV-vis absorption spectra of **Si6Et** and **C6Et** in 1.0×10^{-5} M toluene solution.

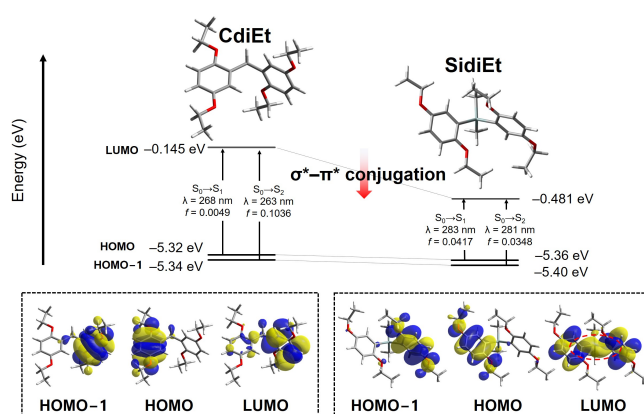


Figure 2. Geometrical structures and molecular orbital diagrams of LUMO, HOMO and HOMO-1 of **CdiEt** and **SidiEt**.