

希土類元素で置換したかご型シルセスキオキサンの合成

(東理大理工¹) ○谷 深雪¹・佐藤 陽平¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

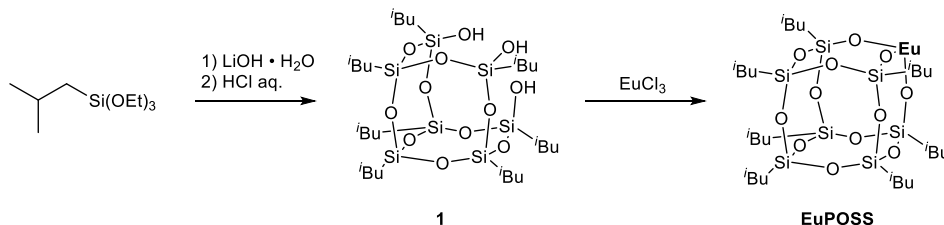
Synthesis of Cage Silsesquioxanes Substituted with Rare-Earth Elements (¹ Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Miyuki Tani,¹ Yohei Sato,¹ Kazuki Yamamoto,¹ Takahiro Gunji¹

Cage silsesquioxanes (POSS) has been attracting attention as a building block for organic-inorganic hybrid materials because it has heat resistance and mechanical stability derived from siloxane bonds and can be modified with various functional groups on the side chains. In particular, metallasilsesquioxanes, in which silicon is substituted with different metals, has been studied as a precursor for silica-supported catalysts and inorganic polymers. However, there have been few studies on POSS incorporating luminescent rare-earth metals such as europium (Eu), and the detailed structure and properties are unknown. In this study, we synthesized europium-containing POSS (EuPOSS) and aimed to analyze its structure and explore its properties. Triethoxy(isobutyl)silane and lithium chloride monohydrate (LiOH · H₂O) were refluxed in methanol/acetone solution for 24 hours, and hydrochloric acid was added and stirred to obtain incomplete POSS **1** with one vertex missing in 30% yield. Subsequently, **1** and europium chloride were refluxed in THF for 24 hours and the reaction solution was concentrated to obtain a viscous liquid. ESI-MS, NMR and UV-Vis spectra of the viscous liquid suggested the formation of EuPOSS.

Keywords : Silsesquioxane; Europium

かご型シルセスキオキサン(POSS)は、シロキサン結合由来の耐熱性と機械的安定性を有し、側鎖に様々な官能基で修飾できることから有機-無機ハイブリッド材料のビルディングブロックとして注目されている。中でも、ケイ素を異種金属で置換したメタラシルセスキオキサンは、シリカ担持触媒や無機ポリマーの前駆体として研究されている。しかし、ユーロピウム(Eu)のような発光性の希土類金属を組み込んだ POSS の研究は少なく、詳細な構造や性質が不明である。そこで本研究では、ユーロピウムを含んだ POSS(EuPOSS)を合成し、その構造解析と性質の探索を目的とした。

トリエトキシ(イソブチル)シランと塩化リチウム水和物(LiOH · H₂O)をメタノール/アセトン溶液中で 24 時間還流し、更に塩酸を加えて攪拌することで一頂点が欠けた不完全 POSS **1** を収率 30% で得た。続いて **1** と塩化ユーロピウムを THF 中で 24 時間還流し、反応溶液を濃縮することで粘性液体を得た。粘性液体の ESI-MS、NMR、UV-Vis スペクトルにより EuPOSS の生成が示唆された。



1) S. Marchesi, F. Carniato, E. Boccaleri, *New. J. Chem.*, **2014**, 38, 2480-2485.