

かご型シリケート八量体を出発物質としたゲルマニウム一置換かご型シリケートの合成

(¹早大先進理工・²早大材研・³東大院新領域) ○筒井瑠子¹・村松奏紀¹・林 泰毅^{2,3}・松野敬成^{1,2}・下嶋 敦^{1,2}

Synthesis of Germanium-Monosubstituted Cage-Type Silicates Using Cage-Type Octameric Silicate as a Starting Material

(¹School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University, ³Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo) ○Yoko Tsutsui,¹ Souki Muramatsu,¹ Taiki Hayashi,^{2,3} Takamichi Matsuno,^{1,2} Atsushi Shimojima^{1,2}

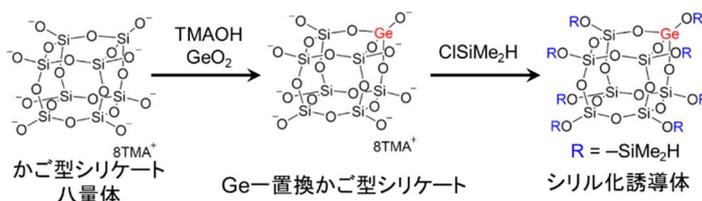
Heteroatom-substituted cage-type siloxanes are promising building blocks to construct siloxane-based nanomaterials with unique properties. In this study, we report on the synthesis of Ge-monosubstituted cage silicates from cage silicate octamer and germanium oxide, and on organosilylation of the cage corners.

Keywords : Building block; Cage compound; Siloxane oligomer; Germanosilicate

【緒言】骨格中の Si 原子の一部がヘテロ原子に置換されたかご型シロキサン分子をビルディングブロックとして用いることで、ヘテロ原子由来の特性や機能を有するシロキサン系ナノ材料の合成が期待できる。二重四員環(double-4-ring; D4R)構造のかご型シリケート八量体($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$)は、第四級アンモニウムイオン存在下で選択的に生成し、Al や Ge などのヘテロ原子の導入が報告されている^{1,2)}。これらの安定化及び様々な反応性の付与には、D4R 骨格頂点への有機シリル基の修飾³⁾が有効であると考えられる。本研究では、かご型シリケート八量体と酸化ゲルマニウム(GeO_2)から、Ge 一置換かご型シリケートを合成し、さらに頂点の有機シリル化を行った。

【実験方法】水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)と $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ の水溶液に GeO_2 を添加して加熱攪拌した後、溶液を濃縮・冷却することで白色固体を得た(Scheme 1 左)。

さらにメタノールに溶解し、ヘキサンを添加して 2 相系でクロロジメチルシラン (ClSiMe_2H) と反応させた。ヘキサソ相を分取し、減圧下で除去することでシリル化誘導体を得た(Scheme 1 右)。



Scheme 1 Ge 一置換かご型シリケートの合成とシリル化.

【結果】 GeO_2 との反応後に得られた白色固体の ^{29}Si NMR スペクトルにおいて、かご型シリケート八量体(-98.96 ppm)と Ge 一置換かご型シリケートの Si に帰属される 3 つの Q^3 シグナル(-99.32, -98.76, -96.91 ppm)を積分比 3:1:3 で観測した。また、 HSiMe_2Cl でシリル化して得られた試料の ^{29}Si NMR スペクトルには、シリル化された頂点 Si に帰属される Q^4 シグナルおよびジメチルシリル基に帰属される M^1 シグナルが観測された。これらと質量分析の結果から、8 頂点がジメチルシリル化された分子の合成が確認された。

- 1) Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Hoebbel, *Sov. Phys. Dokl.* **1987**, 32, 943.
- 2) C. T. G. Knight, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 30.
- 3) A. Shimojima, K. Kuroda, *Molecules*, **2020**, 25, 524.