

日本－フランス 国際共同研究「分子技術」 平成 27 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	触媒のための新規 2 次元および 3 次元メソスケール構造形成に向けた分子制御ハイブリッドナノビルディングブロックの自己集合
研究課題名（英文）	Molecularly-directed hybrid nanobuilding block self-assembly towards original 2D and 3D mesoscale architectures for catalysis
日本側研究代表者氏名	黒田 一幸
所属・役職	早稲田大学理工学術院・教授
研究期間	平成 27 年 11 月 1 日 ~ 平成 31 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

ワークパッケージ①	オルガノシラン/シロキサン分子および中間体の合成	
氏名	所属機関・部局・役職	役割
黒田 一幸	早稲田大学・理工学術院・教授	分子設計および研究全体の統括
下嶋 敦	早稲田大学・理工学術院・准教授	分子合成と評価

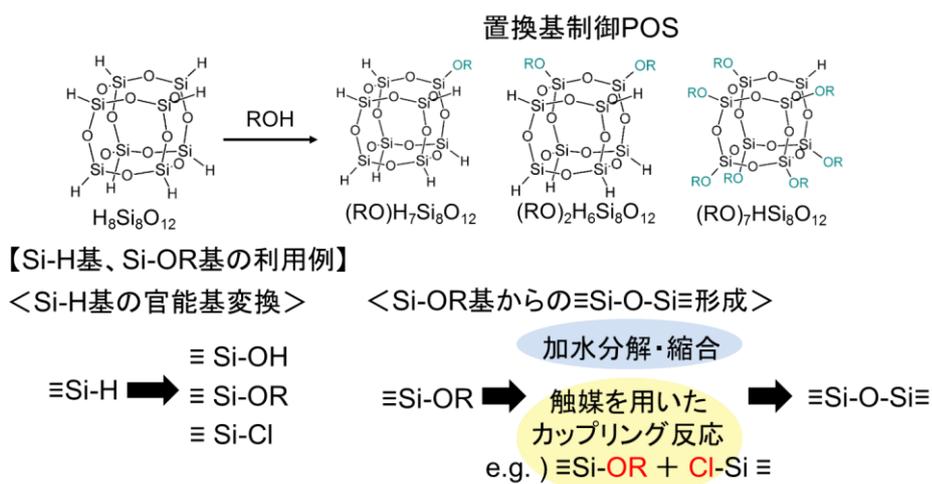
2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

本研究は、シロキサン (Si-O-Si) 系ビルディングブロックを用いて精緻にかつ階層的に構造制御された機能性材料を創出するための新しい分子技術の確立を目指す。本年度は、3次元規則構造を構築するためのビルディングブロックの合成に注力する。日本側は、様々な多面体状オリゴシロキサンの頂点 Si に対して、特定の位置に官能基やヘテロ金属を導入する技術を確認する。一方、フランス側はこれらのオリゴシロキサンを連結し機能化するための有機シラン系リンカー分子の合成を行う。両国が連携することにより、分子レベルで設計された無機-有機ハイブリッド骨格の構築が達成され、高機能触媒設計への展開が期待できる。

3. 日本側研究チームの実施概要

ケイ素(Si)と酸素(O)から構成されるシロキサン(-Si-O-Si-)系材料は三次元多孔性や二次元層状など多様な構造をとり、触媒・触媒担体・吸着剤など幅広い応用が期待されている。シロキサン骨格の構造制御は細孔径や触媒活性サイトの位置および密度などの空間制御にもつながるため極めて重要な課題と言える。本研究は、明確な構造を有するシロキサン系ビルディングブロックを規則的に組み上げることで、原子レベルで構造が制御された高次構造体を作製し、触媒材料へ展開することを目的としている。初年度はビルディングブロックとして、多面体状オリゴシロキサン(POS)に着目した。POSは各頂点Siへ触媒活性点となる有機官能基や金属原子を導入することで分子触媒として利用する試みがこれまでに報告されている。しかしながら、導入できる頂点官能基の位置や種類が限られていることからPOSの連結を制御することは困難であり、その特徴的な分子構造を活かしたシロキサン系高次構造体の作製例はほとんど報告されていないのが現状である。

POSの連結様式を制御し、かつ触媒活性点（各種有機基、金属原子）の位置や密度を制御することを目的として、POSの頂点へ位置選択的に官能基を配置することを試みた。具体的には、多様な有機官能基の導入反応が報告されているSi-H基、およびSi-O-Si骨格形成に広く用いられるSi-OR基(R=アルキル基)を位置選択的に配置したPOS（置換基制御型POS）の合成に成功した(Scheme 1)。また、合成した置換基制御型POSにおける各官能基の反応性について調査し、Si-H基およびSi-OR基をそれぞれ独立に反応させることに成功した。特に $(RO)_7HSi_8O_{12}$ (Scheme 1)におけるSi-OR基と Me_2SiCl_2 を反応させたところ、 $-OSiMe_2O-$ でPOSが架橋されることを確認した。次年度以降は合成した置換基制御型POSへ触媒活性点となる金属種や有機基の導入、作製する高次構造体の構造、形態制御などを行い、優れた機能を有する触媒材料合成への展開を試みる。



Scheme 1 置換基制御型 POS の合成とその反応例