

日本－フランス 国際共同研究「分子技術」 平成 28 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

ワークパッケージ②	2D, 3D 構造体の合成と機能化	
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	2D, 3D 構造体の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	機能性 2D, 3D 構造体の合成およびそれらの評価

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、前年度までに合成したビルディングブロックを用いた 2D, 3D 構造体の合成に注力する。日本側は、様々な多面体状オリゴシロキサンの骨格内外の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。この際、フランス側が合成した有機リンカー等も利用し、機能性の高次構造体を合成することを目標とする。また、合成した構造体のシミュレーションを踏まえた構造解析（フランス側と共同）を行う。

3. 日本側研究チームの実施概要

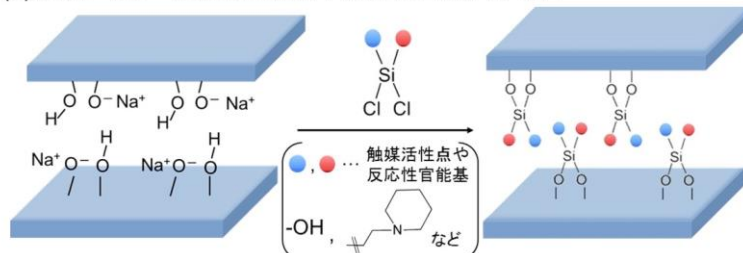
ケイ素(Si)と酸素(O)から構成されるシロキサン(-Si-O-Si-)系材料は三次元多孔体や二次元層状など多様な構造をとることから触媒・触媒担体・吸着剤など幅広く応用されている。その機能（触媒能や吸着能）は細孔形状やシロキサン骨格中の触媒活性サイトの位置および密度などに依存することが知られているため、シロキサン骨格の構築を制御することは極めて重要な課題と言える。本研究は、明確な構造を有するシロキサン系ビルディングブロックを規則的に組み上げることで、原子レベルで構造が制御された高次構造体を作製し、触媒材料へ展開することを目的としている。今年度は多面体状オリゴシロキサン(POS)および二次元層状シリカをビルディングブロックとして、「シロキサン骨格の精密な制御に向けた POS の連結制御」、「二次元層状シリカへの触媒活性点の付与」の 2 つの観点から研究を展開した。

POS の連結制御はシロキサン結合可能な官能基である Si-OH 基を一頂点に配置した化合物を利用し、配置した Si-OH 基のみを脱水縮合させることで 2 分子の POS が特定の頂点で連結した 2 量体の合成に成功した(Scheme (a))。POS の 2 量体は無色の結晶として得られたことから、ダンベル型の分子が三次元的に集積した分子集合体であることが予想される。二次元層状シリカについては、層表面に存在する反応部位(Si-OH もしくは Si-O⁻)へシランカップリング剤等を反応させることで触媒活性点となる官能基の導入に成功した(Scheme (b))。

(a) 置換基制御POSの連結制御



(b) 層状シリカへの触媒活性点や反応性官能基の導入



Scheme POS の連結制御と層状物質への触媒活性点の付与