

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05524

研究課題名(和文) 材料の分野に革新的イノベーションを起こす新規ケイ素化合物の合成

研究課題名(英文) Synthesis of novel silicon compounds that can make innovation in materials field

研究代表者

海野 雅史 (UNNO, Masafumi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：20251126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドロシリル部位(Si-H)を含むヤヌスキューブを合成した。また、基本骨格としてヤヌスリング(環状ヤヌスシロキサン)、はしご型のラダーシロキサン、ダブルデッカーシロキサン(DDSQ)に、反応性置換基として、ビニル基やアリル基などを導入し、さらに官能基変換で、チオール(SH)、アジド基(N<sub>3</sub>)、シリル基(SiR<sub>3</sub>)を導入した化合物を合成した。研究の後半では、特にアルコキシ基を末端に有する次世代シランカップリング剤の合成に注力し、多くの新規化合物を合成した。申請時に上げた内容と比較しても更に多くの化合物合成、新規応用の可能性を含む結果を含んでおり、当初予定を超えた成果であると自認している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の電子機器の機能改良・発展により、既存の材料では要求を満たすことができず、分子構造に立ち返って検討をする必要性が大きくなっている。将来のIoT社会の実現を踏まえ、アジア各国での電子材料開発の競争が激化している現在においては、既存の材料の物性改善のみならず、高輝度LEDや有機ELなどに見られる新しい材料の開発にもつながる研究は可及的速やかに取り組むべき課題であり、特に、資源を持たず少子化が進む日本において、少量でも付加価値が高く、大きな利益を得ることができる材料開拓は、将来に渡る科学技術立国としての基盤を支えるものと考えた。

研究成果の概要(英文)：We successfully obtained the Janus cube with reactive Si-H moiety. In addition, we utilized Janus ring, Laddersiloxane, and double-decker siloxane as base framework and introduced vinyl and allyl group. From this compounds, we synthesized 3D-siloxanes with various substituents (-SH, -SR, -N<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>).

In the later part of research, we also synthesized next-generation silane coupling agents like those contains siloxane ring, long siloxane chain, and cyclic structures.

These results were significantly more fruitful compared to those in the application plan.

研究分野：ケイ素化学

キーワード：シロキサン 電子材料 機能性材料 構造規制 ヤヌス構造

### 1. 研究開始当初の背景

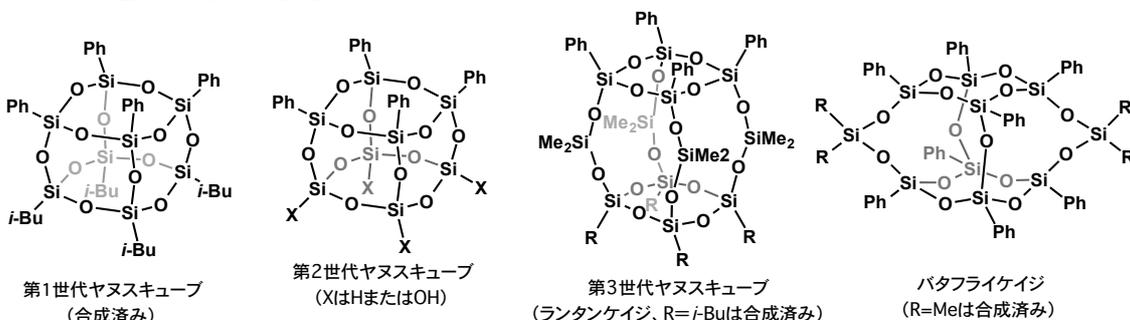
ケイ素化学は現在ではシリコン材料を中心に経済の基盤をなす技術として機能している。その礎になる基礎ケイ素化学は日米欧を中心に発展してきたが、既存の技術を用いた材料開発が限界に達する時期にさしかかっている。すなわち、近年の電子機器の機能改良・発展により、既存の材料では要求を満たすことができず、分子構造に立ち返って検討をする必要性が大きくなっている。将来の IoT 社会の実現を踏まえ、アジア各国での電子材料開発の競争が激化している現在においては、既存の材料の物性改善のみならず、高輝度 LED や有機 EL などに見られる新しい材料の開発にもつながる研究は可及的速やかに取り組むべき課題であり、特に、資源を持たず少子化が進む日本において、少量でも付加価値が高く、大きな利益を得ることができる材料開拓は、将来に渡る科学技術立国としての基盤を支えるものと考えた。

これまで申請者の研究室では、一貫して構造が確定されたシロキサン化合物の合成に携わってきた。そのような化合物の物性測定を通じて、耐熱性、気体透過性、屈折率など、骨格によって様々な優れた物性が発現することを見出してきている。以上のような背景の中、有機合成・無機化学・量子化学計算の手法を統合し、構造をはっきりと決定できる材料を合成し、構造と物性の相関を明らかにすることで新材料開拓へとつなげることを学術的意義があり、推進すべき重要な課題と捉え提案した。

### 2. 研究の目的

今回合成を目的とした化合物群を以下に示した。本研究では、かご型シロキサンであるヤヌスキューブ、ランタンケイジとバタフライケイジに反応性置換基を導入する合成法を確立することを目的とする。これには以下のような学術的独自性と創造性があると考えている。

・有機結合部位+高耐熱性骨格+無機結合部位をナノサイズにもつ第二世代ヤヌスキューブ(下図)を合成できれば、多くの反応点により、有機・無機物の強固な結合を形成できる。また、ヤヌスキューブはその高い対称性と立方体構造により、無機物あるいは有機物表面に単分子層を形成することができる。これらの優れた特性は、これらの物質が現在広く用いられているシランカップリング剤に代わり、次世代材料開発において不可欠な物性付与化合物となることを約束する。また、第三世代のランタンケイジ並びにバタフライケイジ(下図)を合成できれば、フレキシブルなホスト分子としての新規性のみならず、かご型骨格内での反応も期待できる。通常反応では、分子から見れば無限の相互作用しながら進むが、分子サイズに近い箱の中で、周辺原子の電子的作用を受けながら起こる反応がどのような特異性を示すかについては予想もつかず独自性・創造性の範疇をも超える。

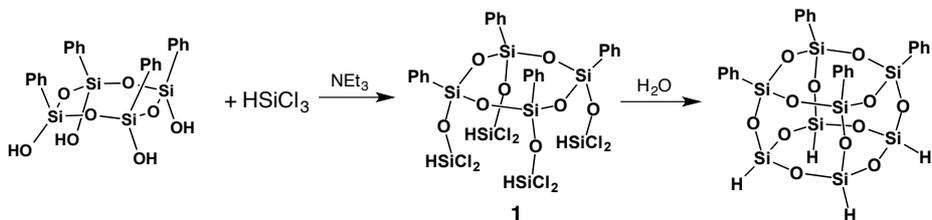


また、本研究では4年間の研究期間において、上記新規骨格シロキサン合成法を確立し、さらにこれらの骨格を有用なモノマーとして次世代材料に適用するため、上記化合物のフェニル基に変え、反応性有機置換基の導入も検討する。具体的には、ビニル基、アリル基を導入し、さらにそこからヒドロシリル化やチオール-エン反応などを通じ、様々な置換基を導入する。これまでこのような新規骨格化合物については、結晶性のよい生成物を与えるフェニル置換のものがほとんどであったが、これまでに培ってきた有機合成技術と、不安定化合物の取扱技術を活かし、反応性モノマーを合成する。

### 3. 研究の方法

無機化合物に分類されるシロキサンは、これまでモノマーとしてケイ素を一つ有する置換トリクロロシランや置換トリアルコキシシランを原料とし、加水分解-脱水縮合により合成されていた。簡便でコストも掛からないが、この方法ではエントロピー的に不利な、構造規制シロキサンを得ることは不可能である。今回我々は、有機合成的手法を適用し、前駆体としてシクロテトラシロキサン環やカゴ型シルセスキオキサンを用い、更に官能基を追加していく新手法を適用した。

まず骨格となるカゴ型シロキサンの合成は以下のように行った。



Scheme 1. ヤヌスキューブ合成

ヤヌスキューブは、後にヤヌスリングと名付けた環状シクロテトラシロキサンに上下に4つずつ異なる置換基を有する化合物 **1** を原料とし、クロロシランの縮合により環下部を形成する方法を適用する。また、ランタンケイジは、同様に上記化合物 **1** のジクロロシリル基部位をジメチルクロロ基とした化合物と環状シラノールの反応により合成する。バタフライケイジについては、最初に水酸基または、そのカリウム塩を4つ持つ骨格を合成し、置換基を導入していく。合成の詳細については、次項にまとめて示す。

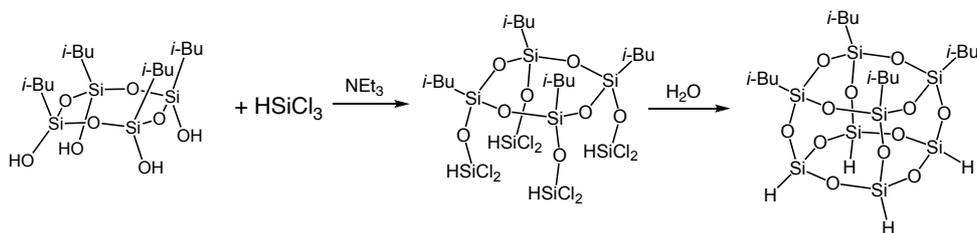
#### 4. 研究成果

本研究では、構造が規制されたシロキサンが実現できる材料の可能性を一気呵成に明らかにし、さらに材料としての応用を検討するため4年間の研究期間を設定した。以下の結果をあげることができた。

##### (1) ヒドロシリル基またはシラノールを有するヤヌスキューブの合成

最初の試みとして、温和な条件でクロロシラン更にはシラノールと官能基変換が可能なアニシル基を導入し、 $T_8$ 骨格を形成した後に、官能基変換でシラノールヤヌスキューブを合成する方法を検討した。しかしながら、その前駆体となるアニシル置換の環状シラノールについて、置換基の高い反応性により不安定化が起こり、目的物を得ることができなかった。そこで、Scheme 1に示した合成法に立ち戻って検討を加えた。研究計画書ではフェニル基とSi-H部位を有するヤヌスキューブの合成を提案したが、出発原料の合成の際の収率がやや低いこと、最終ステップのかご形成反応における化合物の分離が困難であったことを受け、置換基を溶解性の高いイソブチル基とし、合成を検討した (Scheme 2)。その結果、目的とするSi-H部位を有するヤヌスキューブの合成に成功し、論文発表を行った (Y. Egawa, C. Kobuna, N. Takeda, M. Unno, Synthesis of Janus cube containing Si-H moieties, *Mendeleev Commun.*, 32, 35–36 (2022))。興味深いことに、通常の $T_8$ かご型シルセスキオキサンは多くが高い融点を示し、 $300^\circ\text{C}$ 以上となることが多いのに対し、本ヤヌスキューブの融点は $80^\circ\text{C}$ で、非対称な骨格が物性にも大きな影響を与えていることがわかる。このことは溶媒を用いず加熱により液化して材料の原料や添加剤として用いえる可能性を示唆しており、応用が期待される。

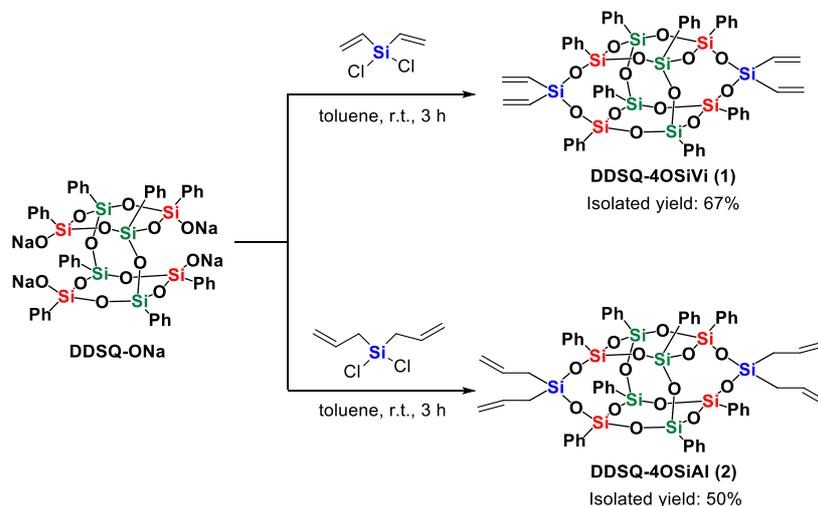
得られた化合物を酸化することで、シラノール部位を有するヤヌスキューブが合成できるが、反応条件、酸化剤を各種検討したが、ヒドロシリル体の反応性が高く、目的とするシラノールヤヌスキューブを得ることができなかった。なお、後に相模中央化学研究所の田中博士らにより、別合成方法で、シラノールヤヌスキューブの合成が達成された。



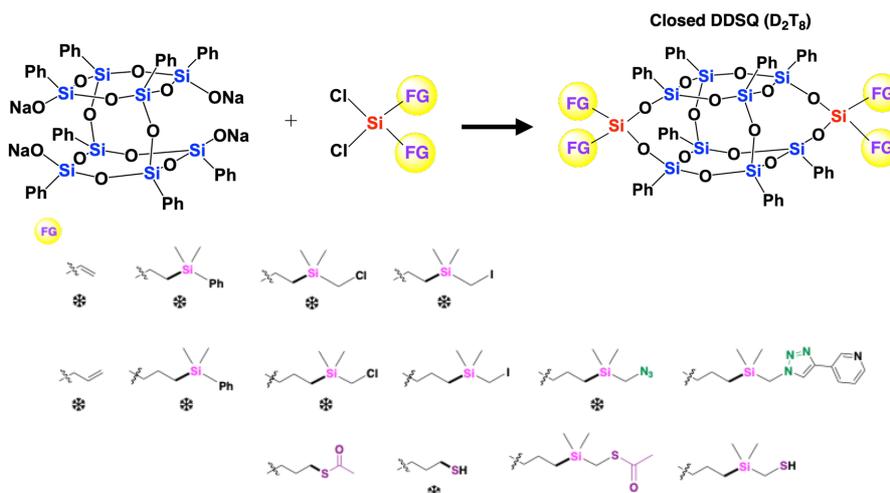
Scheme 2. ヒドロシリル部位を有するヤヌスキューブ合成

##### (2) 反応性置換基を導入したバタフライケイジの合成

剛直な胴体部分(Tユニット)と柔軟な羽部分(Dユニット)の双方を有するバタフライケイジはTユニットにフェニル基、Dユニットにメチル基を有するものを報告しているが、今回はScheme 3に示した通り、Dユニットにビニル基またはアリル基を有する化合物の合成を行った。反応性置換基の導入に成功したことで、さらにヒドロシリル化やチオール-エン反応を行い、様々な置換基を有するバタフライケイジの合成に成功した (Scheme 4)。無機のシロキサン骨格を有する化合物の強みとして、これらの化合物は多くが安定な白い固体として得られ、反応後カラムクロマトグラフィーやHPLCを必要とせず、適当な溶媒で再結晶をすることでほぼ純度100%の化合物が高収率で得られた。これらの結果は2報の論文誌に発表した。



Scheme 3. 反応性置換基を有するバタフライケージ合成

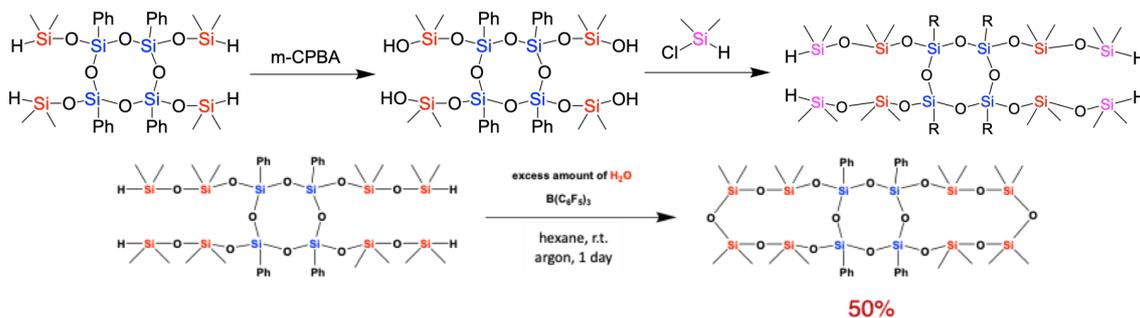


Scheme 4. 種々の官能基を有するバタフライケージ合成

### (3) ヤヌスリングを基軸とした新規骨格化合物の合成

バタフライケージにおいて、官能基の導入が効率よく、かつ簡便に行えることが明らかになったことを受け、新たにヤヌスリングを出発物とする新しいシルセスキオキサン骨格の合成と官能基の導入に着手した。

我々はこれまではしご型構造を有する各種ラダーシロキサン（構造が確定しているはしご型シルセスキオキサン）を合成してきたが、数ステップを経て骨格形成を行うため、応用することができていなかった。そこでヤヌスリングの一方の置換基を伸長する新しい方法を検討した。予め環状シロキサンにヒドロシリル部位を導入し、反応点を遠くした後に、さらに置換基を延長する方法を検討したところ、既存方法では合成できなかった、両端に12員環を有する三環式ラダーシロキサンを50%という収率で初めて合成することができた (Scheme 5)。



Scheme 5. 両端に大きな環を有するラダーシロキサン合成

また、本反応の応用として、特異な物性を示す化合物として、イオウ原子を含むラダーシロキ

サンの合成も行った。この化合物は大きなシロキサン+イオウの環を分子内に有することから、ホスト分子としても有望であるが、特に最近の電子材料用途で強く求められている低誘電率材料(分子内に空孔を有すると絶縁性が向上する)、高屈折率材料(ディスプレイのコーティングなど、空孔やフェニル基、イオウ原子を有することで高くなる)として有望であると考え、共同研究先において合成した5種類の新規化合物について、屈折率の測定、応用の可能性を図っていた。

#### (4) 高機能材料への応用展開

研究期間内に合成した官能基を有する様々な骨格を有するシロキサン化合物に対し、高機能材料のモノマーとして用いることを検討し、共同研究を行っている企業(計7社)を通じ、様々な材料への展開を検討し、実用化に結びつける試みが進行している。いずれの化合物も、シロキサン骨格のハイブリッド性を反映し、合成後は濃縮、溶媒洗浄のみで、純粋な目的物を得ることが可能で、実用化においても大変有望である。また、これまでは耐熱性の高いシルセスキオキサンを骨格とするモノマーの合成に注力していたが、これらの化合物の合成において、新しいシランカップリング剤としてハイブリッド材料のよい原料となる可能性が示され、合わせてその検討も行った。

まとめると、基本骨格として環状ヤヌスシロキサン、ラダーシロキサン、ダブルデッカーシロキサン(DDSQ)に、反応性置換基として、ビニル基やアリル基などを導入し、さらに官能基変換で、チオール(SH)、アジド基( $N_3$ )、シリル基( $SiR_3$ )を導入した化合物を合成した。研究の後半では、特にアルコキシ基を末端に有する次世代シランカップリング剤の合成に注力し、多くの新規化合物を合成した。申請時に上げた内容と比較しても更に多くの化合物合成、新規応用の可能性を含む結果を含んでおり、当初予定を超えた成果であると自認している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 22件 / うち国際共著 22件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Wang Qingzheng, Unno Masafumi, Liu Hongzhi	4. 巻 10
2. 論文標題 Organic/Inorganic Hybrid Near-Infrared Emitting Porous Polymer for Detection and Photodegradation of Antibiotics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 7309 ~ 7320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c00935	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Laird Mathilde, Carcel Carole, Unno Masafumi, Bartlett John R., Wong Chi Man Michel	4. 巻 27
2. 論文標題 Thiolated Janus Silsesquioxane Tetrapod: New Precursors for Functional Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 7680 ~ 7680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27227680	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Chaiprasert Thanawat, Chanmungkalakul Supphachok, Liu Yujia, Bureerug Teeraya, Silpcharu Komthep, Unno Masafumi, Xiaogang Liu, Ervithayasuporn Vuthichai, Chang Young-Tae, Rashatasakhon Paitoon	4. 巻 208
2. 論文標題 Fluorescent Janus ring siloxanes for detection of Au(III) and L-cysteine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dyes and Pigments	6. 最初と最後の頁 110793 ~ 110793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2022.110793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Liu Yujia, Chaiprasert Thanawat, Ouali Armelle, Unno Masafumi	4. 巻 51
2. 論文標題 Well-defined cyclic silanol derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4227 ~ 4245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT04270J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Liu Yujia, Katano Mai, Yingsukkamol Pa-kwan, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi, Ouali Armelle	4. 巻 959
2. 論文標題 Tricyclic 6-8-6 laddersiloxanes derived from all-cis-tetravinylcyclotetrasiloxanolate: Synthesis, characterization and reactivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 122213 ~ 122213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2021.122213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Laird Mathilde, Tot?e C?dric, Gaveau Philippe, Silly Gilles, Van der Lee Arie, Carcel Carole, Unno Masafumi, Bartlett John R., Wong Chi Man Michel	4. 巻 50
2. 論文標題 Functionalised polyhedral oligomeric silsesquioxane with encapsulated fluoride ? first observation of fluxional Si?F interactions in POSS	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 81 ~ 89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03057K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Liu Yujia, Kigure Mana, Okawa Riho, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi, Ouali Armelle	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis and characterization of tetrathiol-substituted double-decker or ladder silsesquioxane nano-cores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3473 ~ 3478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00042J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Qingzheng, Unno Masafumi, Liu Hongzhi	4. 巻 14
2. 論文標題 Silsesquioxane-Based Triphenylamine-Linked Fluorescent Porous Polymer for Dyes Adsorption and Nitro-Aromatics Detection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3851 ~ 3851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14143851	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Chaiprasert Thanawat, Liu Yujia, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi	4. 巻 14
2. 論文標題 Vinyl-Functionalized Janus Ring Siloxane: Potential Precursors to Hybrid Functional Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2014 ~ 2014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14082014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Guan Jun, Sun Zejun, Ansari Ramin, Liu Yujia, Endo Aimi, Unno Masafumi, Ouali Armelle, Mahbub Shahrea, Furgal Joseph C., Yodsinn Nuttapon, Jungsuttiwong Siriporn, Hashemi Daniel, Kieffer John, Laine Richard M.	4. 巻 60
2. 論文標題 Conjugated Copolymers That Shouldn't Be	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11115 ~ 11119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202014932	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chaiprasert Thanawat, Liu Yujia, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi	4. 巻 14
2. 論文標題 Vinyl-Functionalized Janus Ring Siloxane: Potential Precursors to Hybrid Functional Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2014 ~ 2014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14082014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Laird Mathilde, Gaveau Philippe, Trens Philippe, Carcel Carole, Unno Masafumi, Bartlett John R., Wong Chi Man Michel	4. 巻 45
2. 論文標題 Post-synthesis modification of functionalised polyhedral oligomeric silsesquioxanes with encapsulated fluoride ? enhancing reactivity of T8-F POSS for materials synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4227 ~ 4235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nj06008a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chaiprasert Thanawat, Liu Yujia, Intaraprecha Pa kwan, Kunthom Rungthip, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi	4. 巻 42
2. 論文標題 Synthesis of Tricyclic Laddersiloxane with Various Ring Sizes (Bat Siloxane)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000608 ~ 2000608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Laird Mathilde, Herrmann Niklas, Ramsahye Naseem, Tot?e C?dric, Carcel Carole, Unno Masafumi, Bartlett John R., Wong Chi Man Michel	4. 巻 60
2. 論文標題 Large Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cages: The Isolation of Functionalized POSS with an Unprecedented Si 18 0 27 Core	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 3022 ~ 3027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010458	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Laird M., Yokoyama J., Carcel C., Unno M., Bartlett J. R., Wong Chi Man M.	4. 巻 95
2. 論文標題 Sol?gel processing of polyhedral oligomeric silsesquioxanes: nanohybrid materials incorporating T8 and T10 cages	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 760 ~ 770
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-020-05314-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chaiprasert Thanawat, Liu Yujia, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi	4. 巻 49
2. 論文標題 Janus ring siloxane: a versatile precursor of the extended Janus ring and tricyclic laddersiloxanes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13533 ~ 13537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03045G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Liu Yujia, Kigure Mana, Koizumi Kyoka, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi, Ouali Armelle	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of Tetrachloro, Tetraiodo, and Tetraazido Double-Decker Siloxanes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15478 ~ 15486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02515	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Laird Mathilde, Van der Lee Arie, Dumitrescu Dan G., Carcel Carole, Ouali Armelle, Bartlett John R., Unno Masafumi, Wong Chi Man Michel	4. 巻 39
2. 論文標題 Styryl-Functionalized Cage Silsesquioxanes as Nanoblocks for 3-D Assembly	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1896 ~ 1906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Du Yajing, Unno Masafumi, Liu Hongzhi	4. 巻 3
2. 論文標題 Hybrid Nanoporous Materials Derived from Ladder- and Cage-Type Silsesquioxanes for Water Treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1535 ~ 1541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b02325	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chaiprasert Thanawat, Channungkalakul Supphachok, Liu Yujia, Bureerug Teeraya, Silpcharu Komthep, Unno Masafumi, Xiaogang Liu, Ervithayasuporn Vuthichai, Chang Young-Tae, Rashatasakhon Paitoon	4. 巻 208
2. 論文標題 Fluorescent Janus ring siloxanes for detection of Au(III) and L-cysteine	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dyes and Pigments	6. 最初と最後の頁 110793 ~ 110793
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dyepig.2022.110793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Zheng Zhanjiang, Liu Yujia, Takeda Nobuhiro, Unno Masafumi	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis and characterization of sulfide/sulfone-containing 18-8-18-membered-ring ladder-type siloxanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9737 ~ 9743
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT01227A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Liu Yujia, Tokuda Midori, Takeda Nobuhiro, Ouali Armelle, Unno Masafumi	4. 巻 28
2. 論文標題 New Janus Tricyclic Laddersiloxanes: Synthesis, Characterization, and Reactivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5699 ~ 5699
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules28155699	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 Masafumi Unno, Yujia Liu, Michel Wong Chi Man, Thanawat Chaiprasert, Mana Kigure, Kyoka Koizumi, Riho Okawa, Manae Takahashi, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali
2. 発表標題 Versatile Monomers from Cyclic and Double-Decker Silanols
3. 学会等名 21st International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yujia Liu, Aimi Endo, Mai Katano, Riho Okawa, Manae Takahashi, Midori Tokuda, Mana Kigure, Kyoka Koizumi, Kazuki Onodera, Peiyao Zhang, Jun Guan, Nobuhiro Takeda, Richard Laine, Armelle Ouali, Masafumi Unno
2. 発表標題 Innovative Multifunctional Silsesquioxanes: Building Blocks for New Materials in Various Applications
3. 学会等名 21st International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masafumi Unno, Thanawat Chaiprasert, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Yujia Liu
2. 発表標題 Some modern methods of siloxane synthesis
3. 学会等名 The 8th Asian Silicon Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masafumi Unno, Thanawat Chaiprasert, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Bat siloxane has flown; new synthesis of laddersiloxanes
2. 発表標題 Bat siloxane has flown; new synthesis of laddersiloxanes
3. 学会等名 Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yujia Liu, Masafumi Unno, Armelle Ouali, Richard M. Laine, Nobuhiro Takeda, Manae Takahashi, Kyoka Koizumi
2. 発表標題 Novel Functionalized Silsesquioxanes for Catalysis and Materials
3. 学会等名 Japan-US Workshop on Organic/Inorganic Hybrid Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masafumi Unno, Yujia Liu, Thanawat Chaiprasert, Nobuhiro Takeda
2. 発表標題 Janus ring and new synthesis of laddersiloxanes
3. 学会等名 The 5th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masafumi Unno, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Mathilde Laird, Michel Wong Chi Man
2. 発表標題 Well-defined silsesquioxanes with novel structures
3. 学会等名 The 3rd Struchkov meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masafumi Unno, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali
2. 発表標題 Synthesis and reaction of double-decker siloxanes with reactive substituents
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masafumi Unno, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda
2. 発表標題 Synthesis of silsesquioxanes with well-defined new structure
3. 学会等名 ACS Fall 2020 Virtual Meeting & Expo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masafumi Unno
2. 発表標題 Recent development of Silsesquioxanes with New Framework
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (SFM20) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kyoka Koizumi, Yujia Liu, Armelle Ouali, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno
2. 発表標題 Synthesis of Novel Cage Silsesquioxanes for Applications to Catalysis and Materials
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (SFM20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Aimi Endo, Kazuki Onodera, Armelle Ouali, Jun Guan, Richard M. Laine, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno
2. 発表標題 Synthesis, Characterization and Functionalization of Divinyl-substituted Laddersiloxanes
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (SFM20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mai Katano, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Armelle Ouali, Masafumi Unno
2. 発表標題 Synthesis of Tricyclic Laddersiloxanes for Various Applications
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (SFM20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chaiprasert Thanawat, Yujia Liu, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno
2. 発表標題 Janus Ring Siloxane: Versatile Precursor of Extended Janus Ring and Tricyclic Laddersiloxanes (Bat-shaped Silsesquioxane)
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Silsesquioxanes-based Functional Materials (SFM20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 海野雅史
2. 発表標題 新規骨格を有するシルセスキオキサンの合成と反応性置換基の導入
3. 学会等名 超分子研究会・精密ネットワークポリマー研究会 第4回合同講座（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 海野雅史
2. 発表標題 次世代シランカップリング剤について；最近の研究より
3. 学会等名 第9回 有機 / 無機接合研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 海野雅史（分担）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 231
3. 書名 シランカップリング剤の最新技術動向	

1. 著者名 海野雅史（分担）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー	5. 総ページ数 360
3. 書名 シランカップリング剤の使い方と応用事例	

1. 著者名 海野雅史（分担）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 R&D支援センター	5. 総ページ数 168
3. 書名 添加剤の最適使用法	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	武田 亘弘  (Takeda Nobuhiro)		
研究協力者	劉 雨佳  (Liu Yujia)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	ENSCM			
オーストラリア	Western Sydney University			
米国	University of Michigan			
中国	杭州師範大学			