

研究終了報告書

「固体表面イオン配列の能動的制御を利用した高選択的触媒化学反応の開発」

研究期間：2019年10月～2023年03月

研究者：細見 拓郎

1. 研究のねらい

不均一系の固体触媒は、優れた耐久性・回収性を有しており、さらに高温高压下といった過酷な条件下においても耐えうることから、現代工業化学における触媒の主役である。一方で、これらの固体触媒は官能基や立体といった分子構造の識別・選択能力には乏しく、医薬品等の複雑・高付加価値な化合物の精密合成は均一系分子触媒の独擅場とされてきた。しかし多くの分子触媒は貴金属錯体を用いているにも関わらず、回収性・耐久性に乏しいことから、コストと廃棄物の増大が避けがたい問題となっている。ゆえに、固体触媒において分子触媒のような高い位置/立体/官能基選択的な反応を触媒することは、従来の物質生産プロセスを劇的に改善する夢の技術と言える。しかしそれを実現させるためには、バルク固体である不均一系触媒の表面で有機分子のミクロな構造情報を見分けるという、根本的に困難な要請に応える必要がある。従って、従来の不均一系触媒の設計の延長では、この技術の実現は原理的に難しかった。

一方で、近年の表面科学の発展により、きわめて単結晶性の高いイオン固体を用いると、その表面に吸着する分子構造が特定の安定なコンフォメーションに収斂することが明らかになりつつある。これは、カチオン/アニオンの配列がサブ nm レベルで一義的に定まっているために、最表面が分子レベルでのミクロな構造情報を有しているためである。ゆえに、このような (1) 単結晶性の高いイオン結晶面を、(2) 他の結晶面と混在させることなく、(3) 大面積で、露出させることができれば、無機固体表面においても有機分子の立体構造を認識し、位置/立体/官能基選択的な反応を実現できると期待される。これらの要請を満たす固体材料として、本提案では「単結晶金属酸化物ナノワイヤ」に着目する。単結晶金属酸化物ナノワイヤは、一義的に定められた単一の結晶面を露出させると同時に、広大な比表面積を有するという特徴を有しており、上述の要請を満たしている。さらに、異種金属酸化物を組みわせることによる構造的歪みを利用することで、イオンの配列やイオン間距離を能動的に制御可能である。

この能動的な結晶表面イオン配列の制御技術を駆使することで、単結晶金属酸化物ナノワイヤ表面に分子認識性界面を形成させ、それを触媒として用いることで、不均一系触媒が有する堅牢性・反応性と分子触媒が有する高選択性とを兼ね備えたこれまでにない触媒化学反応を実現することが、本研究の目的である。

2. 研究成果

(1) 概要

本プロジェクトは、酸化亜鉛ナノワイヤ上において、炭素数 9 の直鎖ケトンの構造異性体間で著しく脱離温度が異なる、という偶然見出された特異な分子吸脱着挙動に端を発している。この吸脱着挙動の違いが金属酸化物ナノ構造体表面におけるイオン配列に基づく酸化反応の進行度差に由来すると仮説を立て、その検証と原理解明・他の反応への制御への展開を試みた。そのために、まずガスクロマトグラフィ質量分析(GC-MS)および p 偏光多角入射分解赤外分光法(pMAIRS)を組み合わせた表面分子反応追跡手法を確立し、その手法を用いた反応特性解析を行った。その結果、たしかに直鎖ケトンの異性体において C—C 結合開裂を伴う酸化反応がすみやかに生じており、その選択律としてカルボニルを挟む 2 つの炭素鎖の長さのバランスが関わっていることを見出した。単純な直鎖脂肪族中の官能基位置に対するこの選択律は反応点まわりの立体・電子状態・末端からの距離といった要因ではいずれも説明できない特異なものであったため、基質濃度依存性・重水素置換および計算化学的手法といった手法を用いた反応機構と分子選択性メカニズムの解明に取り組んだ。結果、(1) 本反応の活性化機構において基質分子間での相互作用・反応が関与すること、(2) アルキル鎖と金属酸化物単結晶表面との間の相互作用が分子選択性の決定要因である、ことを支持する結果を得た。本反応機構に基づき、表面脂肪族カルボニル化合物の反応制御に取り組んだ。表面酸素アニオンの一部をメチルホスホネートアニオンに置き換えたところ、固体触媒や分子センサ表面において疎外要因となる縮合反応の進行を完全に抑制し、目的反応のみを円滑に進行させる表面を得ることに成功した。実際に本表面を用いた分子検知デバイスを作製し、リカバリ時間・動作温度が改善されることを実証した。本プロジェクトで明らかとなった分子選択性メカニズムは当初の仮説とは異なるものの、従来比較的弱いとされてきた疎水鎖—親水性表面の相互作用の重要性を提示する新奇なものであり、現在このメカニズムを利用したより自由度の高い反応制御表面の開発に取り組んでいる。

(2) 詳細

A 表面反応評価技術の確立と反応特性解析

まず、GC-MS および pMAIRS を金属酸化物ナノワイヤアレイと組み合わせることで、吸着分子状態の経時観測と反応生成物のモニタリング手法を確立し、金属酸化物ナノ構造上における脂肪族ケトン分子の選択的反応挙動の詳細を明らかとした (Figure 1, 5. 主な研究成果リスト(1)-3)。その結果、予備検討で見出されていた脂肪族直鎖ケトンの酸化亜鉛ナノワイヤ上における特異な吸着脱離挙動は、カルボニル炭素と α 炭素との間の C—C 結合の開裂を伴うカルボン酸の生成反応に由来することを明らかとした。一部の異性体において選択的に本酸化反応が室温かつ空気下ですみやかに進行し、ZnO ナノワイヤ表面で強固なカルボキシレート構造として形成する。興味深いことに、この選択性は酸化亜鉛単結晶における特定の結晶面(m 面)でのみ発現し、他の結晶面(c 面)では同様の選択性は見られなかった。さらに、本反応の進行度を炭素数 7~11 までの 19 種類の異性体において調査することで、その選択律の解明を行った。その結果、一部の例外を除き、いずれの鎖長を有するケトンにおいても 2-ケトンおよび対称ケトン(炭素鎖長が奇数の場合のみ存在)選択的に著しく酸化反応が加速されることが判明した。特に対称ケトン選択的ににおいて反応が抑制される点は

興味深く、反応点まわりの立体・電子状態・末端からの距離といった要因では説明できず、次項にてその選択性の解明に取り組んだ。

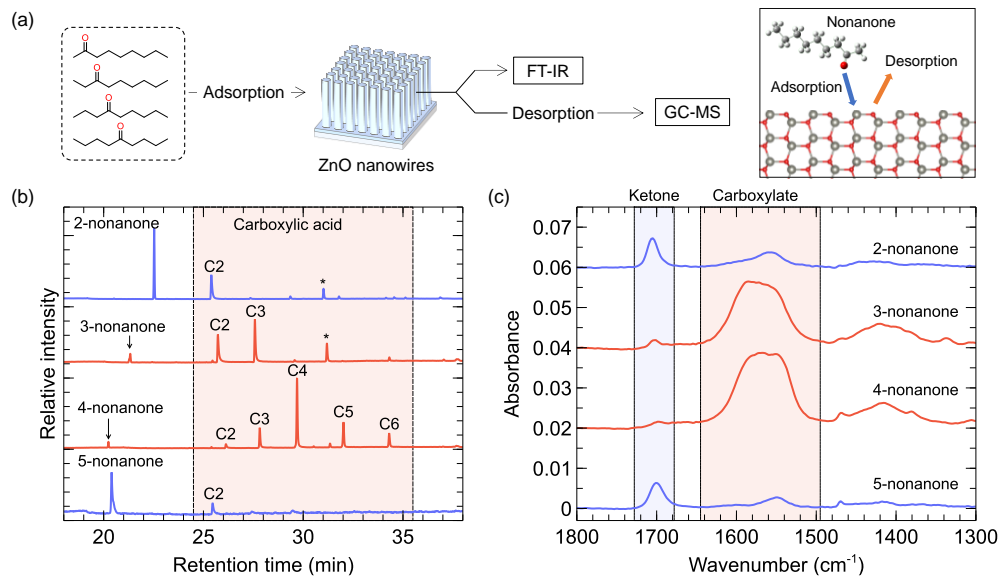


Figure 1. 金属酸化物ナノ構造上における脂肪族ケトン分子の選択的反応挙動

B 反応機構と分子選択性メカニズムの解明

A で見出した反応の機構を突き止めるために、本反応の様々な基礎反応特性を調査した。その結果、特徴的な挙動として、基質であるケトン（気相）の濃度増加に伴って著しく酸化反応の進行が促進されることを発見した（Figure 2b）。被酸化剤濃度の増加に伴う反応進行度の増大は、単純な酸化剤と被酸化剤との 1:1 の化学反応では説明できない。本反応の活性化機構において、基質分子間での相互作用・反応が関与することを示す結果である。よって、Figure 2c に示すような、分子間でのラジカル転移を含む活性化過程の関与が考えられる。ケトンの α 炭素上に生成した炭素ラジカルが酸化され、カルボン酸へと至る過程で、もう一分子のケトンの α 水素を引き抜いて連鎖的な活性化が行われるという機構である。 α 水素をすべて重水素に置換した基質として用いたところ、著しく反応進行度が低下したという実験結果は、本機構の正しさを支持している（Figure 2b, green plot）。この分子間反応機構に基づく、表面ケトンの分子鎖の運動性が、反応起点およびラジカル転移過程において重要と考えられる。以上の結果から、非対称ケトンでは長い側のアルキル鎖と ZnO 表面とが強く相互作用して他端の運動性が担保され、対称ケトンではそれらの相互作用が釣り合うことで運動性が抑制されるという分子選択性メカニズムの提唱に至った（Figure 2c）。このメカニズムは、アルキル鎖と ZnO m 面との間に十分な大きさの相互作用が存在することが前提であるが、DFT 計算から炭素数 7 を超える脂肪族カルボニル化合物において、アルキル鎖と ZnO m 面との間にカルボニル-Zn²⁺結合に匹敵する相互作用が存在することが確認されている（Figure 2a）。現在、結合の組み換えを含む分子動力学計算を行い、本メカニズムのより強固な検証を図っている。

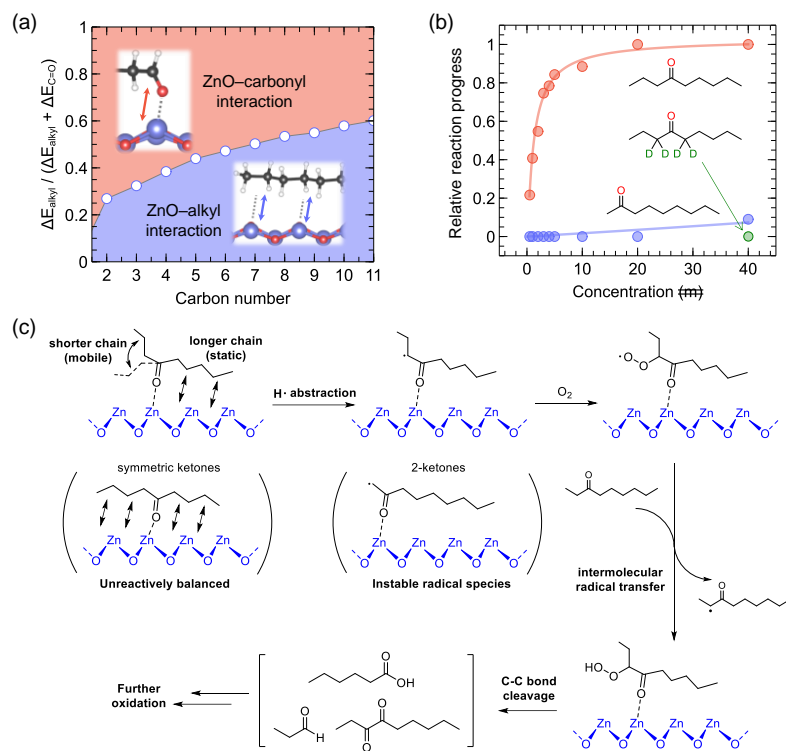


Figure 2. 反応機構および提唱する選択性発現メカニズム

C 分子選択反応の制御: アニオン交換

Bで見出した選択性機構から、脂肪族カルボニル化合物の分子間反応が、金属酸化物ナノ構造表面での反応性を決定する重要な要素であることが明らかとなった。そこで、金属酸化物ナノ構造表面イオンの立体構造を変調することで、その反応性の制御を試み、ホスホネートアニオンの有効性を見出した (Figure 3, 5. 主な研究成果リスト(1)-1, 2)。通常の ZnO 表面に脂肪族アルデヒドを吸着させると、分子間縮合反応を起点とした複雑な表面反応が生じる。この反応は、触媒および分子センサ表面において脱離困難な化合物の生成による表面不活化を引き起こす望まない反応である。一方、表面酸素アニオンの一部をメチルホスホネートアニオンに置き換えたところ、望まない縮合反応の進行を完全に抑制することに成功した。これはメチルホスホネートによる単なる被覆効果ではなく、カルボニル酸素が亜鉛イオンへ配位・活性化されていることも pMAIRS 測定から同時に確認された。実際、本表面を用いた分子検知デバイスを作製し、抵抗値の変化による分子センサ挙動を追跡したところ、電流値の変化量を損なうことなく、縮合反応に由来するリカバリ時間の長時間化・動作温度の高温化を抑制できており、表面反応を望み通りに選択・制御できていることが明らかとなった。本表面は炭素骨格の導入部位を最小限にとどめており、500 °C に至る高温においても構造が安定に保持されることを確認している。以上の結果から、これらのアニオン変調が表面反応の進行制御に有効であることが示された。

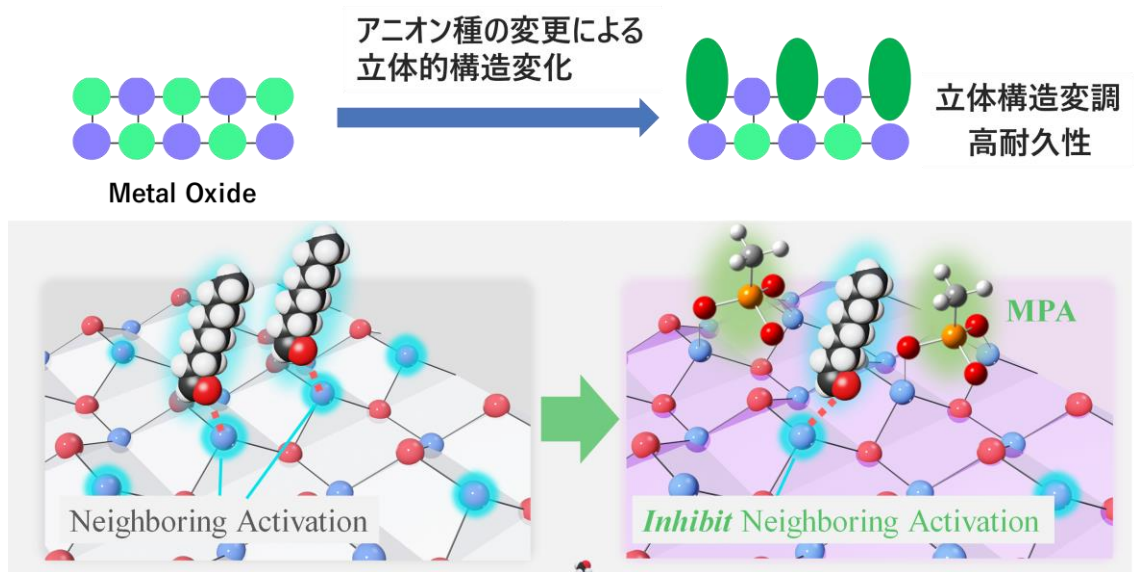


Figure 3. アニオン変調による表面分子間反応制御

D. 分子選択反応の制御: 分子鑄型形成のための原子層堆積手法開発

B で見出した選択性機構において特に重要だったのが、疎水性である脂肪族炭素鎖と親水性である金属酸化物表面との間で、分子の反応選択性を決定しうるほどの強い相互作用がはたらいっているという事実である。この結果をもとに、より自由度の高い反応制御を実現するために、金属酸化物を母材として用いた分子鑄型の形成に必要な要素技術を開発した。鍵となっているのが、原子層堆積 (ALD) を用いた金属酸化物層一層ごとの精密な堆積であり ((5. 主な研究成果リスト(1)-3))、自己組織化単分子膜上端の官能基を利用した金属酸化物層の微細構造制御に成功している (Figure 4)。

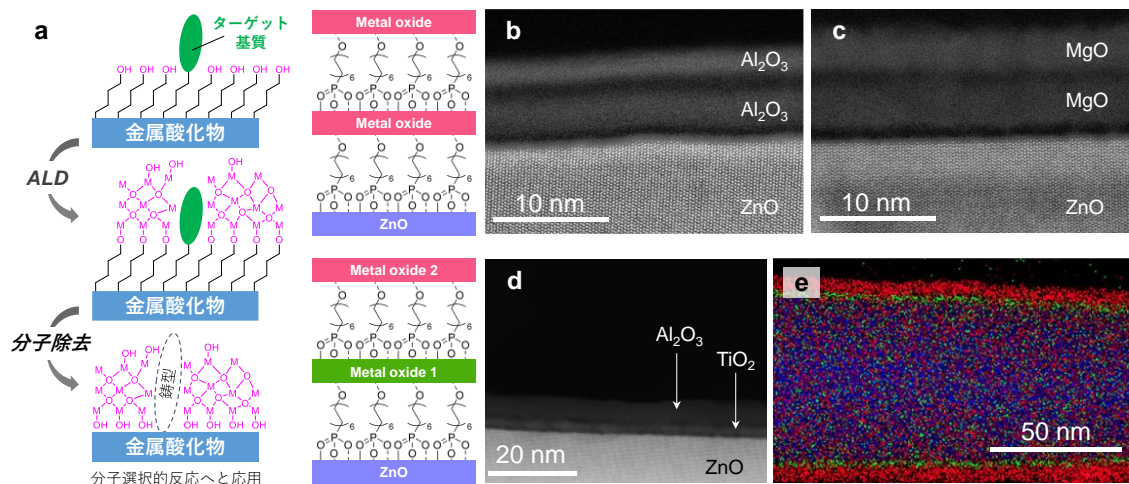


Figure 4. 自己組織化単分子膜上への金属酸化物 ALD を用いた分子鑄型形成の概略図 (a) , および分子膜に堆積された金属酸化物の電子顕微鏡像 (b-d) および元素マッピング像 (e) .

さきがけ領域内外での共同研究

同一領域に所属する九州大椿准教授・神戸大杉本准教授との共同研究として、ZnO ナノ構造を用いた局所電磁場増強による反応制御に取り組んだ。現在までの間に、ZnO ナノ構造体を用いた幾何構造制御による局所電磁場増強が可能であることを見出している。今後の共同研究を継続して更に進展させる予定である。

3. 今後の展開

本さきがけ研究では、金属酸化物表面における特異的な高選択的化学反应の機構を解明し、その機構に基づいたイオン配列の能動的制御を利用した表面反応制御等に成功した。特に、炭化水素鎖と金属酸化物との相互作用が分子選択性制御に利用可能であることを実証した点が重要な成果であり、今後はその相互作用を利用した新たな選択的分子反応・捕集界面の実現へと展開することで、資源・エネルギーおよび環境問題をはじめとする社会課題の解決に資する基礎的かつ画期的な反応制御技術創出に向けた研究を推進する。

4. 自己評価

本研究では、「固体表面イオン配列の能動的制御を利用した高選択的触媒化学反応」の開発研究を行い、金属酸化物ナノ材料上における脂肪族カルボニル化合物の酸化反応を中心とした反応制御を行った。実反応材料表面での有機分子変換の追跡手法を確立・利用することで、研究開始時に目標としていたナノ材料表面における分子選択挙動の解明と制御とを達成した。加えて、開発したナノ材料の応用先として、物質生産に加えて物質検出への展開性についても実証することもでき、新たな研究の方向の開拓に至った。無機ナノ材料表面の制御による有機分子の表面反応制御という、今後の自身の研究活動における独自の強み・核を確立することができたと考えている。

プロジェクト開始時はさきがけ専任研究員として研究活動を行っていたが、本研究を中心とした研究活動への取り組みを評価され、本さきがけ期間内に東京大学大学院工学研究科・助教として採用された。採用にあたっては、異動に伴う機器移送等で追加での支出が必要となったが、柔軟な支援を頂くことで円滑に研究を継続することができた。領域内での椿先生(九大)・杉本先生(神戸大)との共同研究についても進めており、異分野融合による新技術創出のシーズとなる専門家ネットワークを構築できたことも本プロジェクトを通じて得た成果である。

上記のように本さきがけ研究で得られた科学的・技術的・人的成果をもとに、今後も重要な社会課題の克服に向けた基礎研究を今後も加速していきたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:3件

<p>1. Wang, C.; Hosomi, T.; Nagashima, K.; Takahashi, T.; Zhang, G.; Kanai, M.; Yoshida, H.; Yanagida, T. Phosphonic Acid Modified ZnO Nanowire Sensors: Directing Reaction Pathway of Volatile Carbonyl Compounds. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2020, <i>12</i> (39), 44265–44272.</p>
<p>単結晶金属酸化物ナノワイヤ表面酸素アニオンの変調により、固体触媒や分子センサ表面において疎外要因となる縮合反応の進行を完全に抑制し、目的反応のみを円滑に進行させる表面を得ることに成功した。実際に本表面を用いた分子検知デバイスを作製し、リカバリ時間・動作温度が改善されることを実証した。</p>
<p>2. Yamaguchi, R.; Hosomi, T.; Otani, M.; Nagashima, K.; Takahashi, T.; Zhang, G.; Kanai, M.; Masai, H.; Terao, J.; Yanagida, T. Maximizing Conversion of Surface Click Reactions for Versatile Molecular Modification on Metal Oxide Nanowires. <i>Langmuir</i> 2021, <i>37</i> (17), 5172–5179.</p>
<p>単結晶酸化亜鉛ナノワイヤ上に対する様々な構造を持つホスホネートアニオンの導入方法を網羅的に調査し、効率的かつ汎用的な条件と導入を妨げる制限要素を明らかとした。さらに、表面上におけるホスホネート構造の耐熱性についても評価し、その堅牢性を高める方法について提案した。</p>
<p>3. Ono, T.; Mitamura, S.; Hosomi, T.; Saito, H.; Ikeuchi, M.; Liu, J.; Nagashima, K.; Takahashi, T.; Tanaka, W.; Kanai, M.; Yanagida, T. Interfacial Molecular Compatibility for Programming Organic-Metal Oxide Superlattices. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2023, accepted.</p>
<p>原子層堆積法(ALD)を用いて、有機-金属酸化物多層膜多層構造を様々な金属酸化物材料(Al-, Hf-, Mg-, Sn-, Ti-, Zr 酸化物)の組み合わせに対して応用する手法の開発に成功した。反応起点となる自己組織化単分子膜上の官能基の種類を変調することで、堆積される金属酸化物の微細構造を制御することが可能である。分子鑄型を利用した金属酸化物の微細構造制御へと本手法を応用することで、より高度な分子選択的反応制御への展開が期待される。</p>

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

5 件抜粋

(受賞)

1. 細見拓郎, 講演奨励賞, 応用物理学会, 2020 年 3 月 12 日.
2. 山口優, 中村健太郎, 細見拓郎, 高橋綱己, 長島一樹, 田中航, 金井真樹, 柳田剛, 講演奨励賞, 応用物理学会, 2021 年 11 月 22 日.

3. Takuro Hosomi, ICYRAM2022 Young Researcher Awards, 2022/08/07.

(招待講演)

4. 細見拓郎, ” 金属酸化物上の脂肪族分子の pMAIRS 測定を用いた吸着挙動追跡” 第 6 回 MAIRS ワークショップ, 2022 年 11 月 18 日

(国際学会)

5. Takuro HOSOMI, Shumpei KUROSE, Akihide INOUE, Kazuki NAGASHIMA, Tsunaki TAKAHASHI, Wataru TANAKA, Wataru MIZUKAMI, Masaki KANAI, Takeshi YANAGIDA, “Discrimination of Similar Hydrophobic Linear Ketones Regioisomers on Hydrophilic ZnO Surface”, IUMRS-ICYRAM2022、2022/08/04