

電子やイオン等の能動的制御と反応  
2019 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書
------------------

細見 拓郎

東京大学 大学院工学系研究科  
助教

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

## § 1. 研究成果の概要

単結晶酸化亜鉛ナノワイヤ上における脂肪族ケトンの特異的な反応選択性について、その選択律を探るために、新たに炭素数 7 および 11 の直鎖ケトン、計 8 種類の構造異性体の反応性を調査した。その結果、酸化反応進行の有無を決定する上で、カルボニルからメチル末端への炭素数だけではなく、左右の炭素鎖の相対的な長さ比が重要であることが明らかとなった。この結果は、分子動力学シミュレーションの結果からも支持されている。

また、金属酸化物側についても新たな選択性を見出すために、(1)異種金属酸化物ヘテロ構造の歪みによるイオン間距離の変調、(2)アニオン変更による反応性変調を行った。(1)については、ナノワイヤ表面に異種金属酸化物層 (CuO) をエピタキシャル成長させ、その透過型電子顕微鏡測定を行うことで、結晶の方位及び原子間距離の測定から「ナノワイヤ表面に異種金属酸化物を堆積させた際にエピタキシャル成長が起きること」「堆積させた金属酸化物層のイオン間距離が界面付近で変調していること」の実証に成功した。(2)については、ホスホネートアニオン(メタンホスホネート: MPA)を表面アニオン種として用いた際に、脂肪族アルデヒドの縮合反応をほぼ完全に抑制し、酸化反応だけを選択的に進行させることを新たに見出した。縮合反応の進行は金属酸化物表面を被毒することから望まない反応経路であり、その抑制に成功したことは重要である。また、このアニオン置換表面は空气中 500 °C で長時間加熱しても破壊されず、「高選択的でありながら堅牢」という本研究の目標に合致するものである。興味深いことに、より長い炭素鎖を有するホスホネートを用いた際にも同様の現象が観測されており、これらのホスホネートは従来考えられていた単なるパッシベーションレイヤーではなく、内部への分子取り込みと反応促進を行う有望な反応性界面であることを初めて見出した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Rational Method of Monitoring Molecular Transformations on Metal–Oxide Nanowire Surfaces”  
Chen Wang, Takuro Hosomi, Kazuki Nagashima, Tsunaki Takahashi, Guozhu Zhang, Masaki Kanai, Hao Zeng, Wataru Mizukami, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka, Takehiro Tamaoka, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, Takao Yasui, Yoshinobu Baba, Yuriko Aoki, Jun Terao, Takeshi Hasegawa, and Takeshi Yanagida, *Nano Letters* **2019** 19 (4), 2443–2449
- 2) “Phosphonic Acid Modified ZnO Nanowire Sensors: Directing Reaction Pathway of Volatile Carbonyl Compounds”, Chen Wang, Takuro Hosomi, Kazuki Nagashima, Tsunaki Takahashi, Guozhu Zhang, Masaki Kanai, Hideto Yoshida, and Takeshi Yanagida, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020** 12 (39), 44265–44272.