

電子やイオン等の能動的制御と反応
2019年度採択研究者

2021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

金属酸化物上における脂肪族ケトンの官能基位置選択的酸化反応の原理解明に取り組んだ。固体表面分子構造の第一原理計算を行った結果、ZnO ナノワイヤ表面に対する脂肪族ケトン分子の吸着構造において、分子の吸着エネルギーの過半がアルキル-ZnO 間の分散力に由来しており、分子の表面配座・配向を決定するうえで主要な役割を果たしていることが判明した。さらに、反応機構にかかわる因子として、本反応が基質同士の分子間反応を含むこと、 α -水素脱離が反応の律速課程に含まれることを実験的に特定した。以上の結果から、 α 炭素上の分子間ラジカル転移反応を含む反応機構を提唱した。本反応機構の鍵となるのが分子鎖の自由度であり、反応の進行にはカルボニルを挟むアルキル鎖の長さに違いがあることが必要条件となる。したがって、実験的に観測された対称ケトンにおける非反応性と一致する。実際にカルボニルを挟むアルキル鎖の長さが同一である場合に分子の運動自由度が抑制されることは分子動力学シミュレーションからも明らかとしている。さらに、本メカニズムが正しいとするならば、(i)対称ケトンの存在しない偶数炭素鎖ケトンにおいては非反応性のケトンが2-ケトンのみとなる (ii) 2-ケトンにおいては不安定な1級ラジカルを経由する必要があるため、反応は進行しづらい、という2点が予測されるが、いずれも実験結果と整合している。以上のとおり、ZnO 単結晶ナノワイヤ上における特異な官能基位置選択的酸化反応の原理解明に成功した。また別途検討として、高温状態における in-situ 赤外分光モニタリングデバイスを作製し、ナノワイヤ上に各種ホスホネートアニオンを修飾した際の脂肪族カルボニル分子のターンオーバー促進効果についても検証を行った。その結果、(i)ホスホネートのアルキル鎖部分の変更により分子脱離能を向上させること、(ii) 高温下での反応により高いターンオーバー頻度で反応を進行させること、に成功した。

【代表的な原著論文情報】

1) R. Yamaguchi, T. Hosomi, M. Otani, K. Nagashima, T. Takahashi, G. Zhang, M. Kanai, H. Masai, J. Terao, and T. Yanagida*, "Maximizing conversion of surface click reactions for versatile molecular modification on metal oxide nanowires," *Langmuir*, vol. 37, pp. 5172-5179, 2021. doi:10.1021/acs.langmuir.1c00106