

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05492

研究課題名(和文) 高密度単分子層触媒のマイクロデバイス化

研究課題名(英文) Utilization of High-Density Monolayer Catalyst as a Micro Device

研究代表者

原 賢二 (HARA, Kenji)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：10333593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究代表者らがこれまでに見出した金属錯体を精密かつ高密度に単分子層として集積することにより発現する特異な触媒機能をマイクロ流路中で利用して、汎用的かつ有用な新規物質変換デバイスを開発した。特に、マイクロ流路の利用による接触効率の向上に伴う触媒性能の向上と迅速な触媒のスクリーニングを達成することを目標とした。金属錯体を集積した単分子層をマイクロ流路に組み込んだ新規物質変換デバイスを構築するための要素技術を確立することができた。重要な医薬や機能性化合物およびそれらの合成中間体の高効率合成や診断・投薬技術などで貢献し得る革新的な技術へと展開できると期待される。

研究成果の概要(英文)：This study developed the methods to utilize unique catalytic performances found in high-density monolayers of metal complex in a form of micro fluid device for chemical transformation. The purposes of this study include having improvement in catalytic performance due to additionally gained contact efficiency, and enabling rapid screening of optimized catalyst. Several key techniques for such novel chemical transformation device based on micro fluid system incorporated with monolayer of metal complex have been established. The developments obtained in this study can be applied for efficient synthesis of important pharmaceutical or functional compounds and their precursor intermediates, and will be contributed for future clinical and medicinal technology.

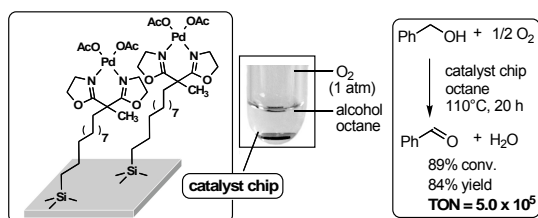
研究分野：触媒化学、有機合成化学、表面科学

キーワード：触媒 単分子層 マイクロ流路 有機合成 金属錯体 金表面

1. 研究開始当初の背景

資源・エネルギー問題は今後さらに深刻化すると予測され、その解決には新しい設計概念に基づく革新的な触媒の開発が望まれる。また、医薬、化成品、機能性材料など多岐にわたる化合物のそれぞれに対して、低環境負荷かつ安価に合成する触媒を迅速かつ系統的にスクリーニングできる汎用的な手法が確立されることは望ましい。さらに、これまで困難であった反応を実現する触媒系の創成も取り組むべき課題である。

研究代表者は、有機合成と表面科学を融合した独自の手法により、構造が規定された表面上にデザインした金属錯体を精密に固定化することにより、既存の範疇を超える触媒活性や基質選択性を示す触媒系を複数見出してきた(例: Chem. Commun. 4280-4282 (2007); Angew. Chem. Int. Ed. 47, 5627-5630 (2008); Chem. Commun. 50, 5046-5048 (2014))。



しかしながら、これらの特異な触媒機能を見出した系は、表面積の限られた平板上に作製した触媒を反応容器中に静置する方式による検討にとどまっていた。この方式では、反応物と触媒表面との接触効率および触媒のスクリーニング効率に限界が存在する。そこで本研究では、研究代表者の手法により作製される高密度単分子層触媒をマイクロ流路に組み込むことにより、迅速かつ系統的に最適触媒構造のスクリーニングを可能にする実用的な物質変換デバイスとして確立することを着想した。この確立により、種々の有用標的化合物の合成および難反応の実現に貢献できると期待された。

2. 研究の目的

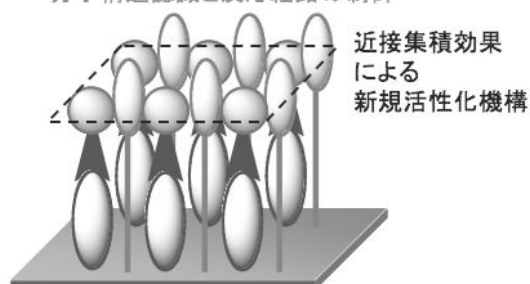
本研究では、精密かつ高密度に金属錯体を集積した平板表面上の触媒系をマイクロ流路に組み込むことにより、標的となる種々の反応に対する最適触媒構造を迅速かつ系統的にスクリーニングできることを実証することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに研究代表者が開発した手法で作製される高密度な単分子層触媒をマイクロ流路に組み込むことにより、触媒と反応物との接触効率の良い流通系の反応システムを構築することとした。また、触媒を構成するユニット(有機分子+金属中心)の数多くの組み合わせを簡便にかつ系統的に検討することができることを活用し、目的

に応じた最適な触媒構造を迅速なスクリーニングにより見出す手法を確立することとした。

隣接周辺分子による微細な分子構造認識と反応経路の制御



規整表面上に精密に集積構築した金属錯体

4. 研究成果

はじめに、高密度金属錯体単分子層からなるマイクロ流路の製作を開始した。研究代表者がこれまでに開発した手法により調製した単分子層触媒チップを予めチュービングを施したピーク材質のヘッド部分と貼り合わせることで、流通系の反応システムの構築を目指した。二つの面の接合部は化学的に安定な材質のO-リングを介して密着させることとした。

また、高密度に錯体を集積した触媒の開発も平行して行った。作製した触媒の構造解析は、X線光電子分光(XPS)、赤外分光法、X線吸収分光(XAS)法、原子間力顕微鏡(AFM)などを駆使して行った。このように作製・構造決定した触媒を種々の有機化合物の変換反応に応用し、触媒機能を精査した。

続いて、新しいナノ構造構築の鍵となる有機分子を新たに設計し、合成を行った。さらに、活性となる金属種についても多様な種類の化学種を検討し、固定化を実施した。また、本手法で作製するデバイスを適用する触媒反応については、これまで検討を行ってきた有機合成反応に限らず、将来的に医療へも応用する可能性を考慮して、生体関連反応への適用についても検討を行った。

また、触媒反応を高精度かつ高効率に解析するために、低濃度試料の分析が可能なBID検出器搭載のガスクロマトグラフ装置を導入した。作製した種々の触媒を多様な有機化合物の変換反応に応用し、それらの触媒機能を精査した。

以上の検討や精査により、種々の反応に対する最適触媒構造を迅速かつ系統的にスクリーニングするための基盤となる手法を確立することができた。

これらの成果の一部を、学術誌や国内外の学会などにおいて発表するとともに、同分野の研究者と議論を行ない、研究遂行に関する有用な情報および意見を得た。また、国内外の研究者との共同研究に関する議論も行った。

以上のように、本研究では金属錯体を集積

した単分子層をマイクロ流路に組み込んだ新規物質変換デバイスを構築するための要素技術を確立した。

重要な医薬や機能性化合物およびそれらの合成中間体の高効率合成や診断・投薬技術などで貢献し得る革新的な技術へと展開できると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

S. Sato, S. Iwase, S. K. Namba, T. Ono, K. Hara, A. Fukuoka, K. Uosaki, K. Ikeda, Electrical Matching at Metal/Molecule Contacts for Efficient Heterogeneous Charge Transfer, ACS Nano, 12, 1228 (2018). [査読有]
DOI: 10.1021/acsnano.7b07223

V. Sable, K. Maindan, A. R. Kapdi, P. S. Shejwalkar, K. Hara, Active Palladium Colloids via Palladacycle Degradation as Efficient Catalysts for Oxidative Homocoupling and Cross-Coupling of Aryl Boronic Acids, ACS Omega, 2, 204 (2017). [査読有]
DOI: 10.1021/acsomega.6b00326

N. Ishito, H. Kobayashi, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, K. Hara, A. Fukuoka, Ruthenium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application for Selective Oxidation of Alkanes, Chem. Eur. J., 21, 15564 (2015). [査読有]
DOI: 10.1002/chem.201502638

原 賢二、規整表面上における高密度金属錯体単分子層の形成と触媒としての応用、触媒, 57, 240 (2015). [査読有]

〔学会発表〕(計12件)

K. Hara, High-density Organic Monolayer as a Novel Type of Support Material for Sustainable and Unique Catalysis [Invited], Indo-Japan Conference (ICJ-2018) on New Insights into Multifunctional Catalysis for Biomass Transformation (2018).

原 賢二、構造規整表面固定化錯体触媒の開発と XAFS による構造解析 [招待講演]、X 線スペクトロスコーピー利用研究会 第5回会合 (2018).

K. Hara, High Density Molecular Array for Catalyst Preparation [Invited], 2017 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2017) (2017).

P. Shejwalkar, K. Hara, Y. Maegawa, Y. Teraji, S. Inagaki, Iron-immobilized Periodic Mesoporous Organosilica as Active and Selective Catalyst for Amino Alcohol Synthesis, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (2017).

K. Hara, Catalysis with High Density Molecular Monolayers for Organic Transformation [Invited], The 2nd European Organic Chemistry Congress (2017).

K. Hara, High-Density Monolayers of Metal Complex for Catalytic Application, International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2017) (2017).

K. Hara, High-Density Monolayer of Metal Complex: Preparation and Catalysis [Invited], Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2016)(2016).

原 賢二、高密度固定化錯体触媒の調製と応用 [招待講演]、第13回触媒相模セミナー (2016).

原 賢二、XAFS による金属触媒の構造解析および中性子散乱への期待 [招待講演]、第2回放射光・中性子の相補利活用セミナー (2016).

K. Hara, N. Ishito, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Fukuoka, Ru-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica as Selective Catalyst in Alkane Oxidation [Invited], 2015 International Conference on Nanospace Materials from fundamental to Advanced Applications (ICNM 2015) (2015).

K. Hara, N. Ishito, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Fukuoka, Immobilization of Ru Complexes on Periodic Mesoporous Organosilica and Catalytic Application in Selective Alkane Oxidation, 4th North American Catalysis Society Meeting (2015).

原 賢二、メソポーラス有機シリカ - 金属錯体触媒固定化担体としての活用 - [招待講演]、116回触媒討論会 (2015).

〔図書〕(計1件)

有賀 克彦 監修、原 賢二 他 78 名著、エヌ・

ティール・エス、ナノ空間材料ハンドブック、
2016、55-60

〔その他〕

ホームページ等

<https://haralab2016.wixsite.com/haralab>

<http://www.teu.ac.jp/info/lab/project/es/dep.html?id=18>

6．研究組織

研究代表者

原 賢二 (HARA, Kenji)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：10333593