

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14475

研究課題名（和文）金属酸化物ナノ材料上における分子捕捉空間構築

研究課題名（英文）Development of Molecular Capturing Spaces on Metal Oxide Nanostructures

研究代表者

細見 拓郎（Hosomi, Takuro）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：40830360

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：VOC（揮発性有機化合物）分子センサにおいて、金属酸化物チャネル上に自己組織化単分子膜上（SAM）を修飾することが分子選択性向上に効果的との報告がなされている。しかし、高密度なSAM内にVOC分子が取り込まれることを明確に示した研究例はなく、SAMとVOC分子との相互作用についても未解明であった。本研究では、SAMの完全重水素化という手法を考案することで、分子取り込み時のSAMの構造変化を赤外スペクトル上で捉えることに成功し、アルキル-アルキル相互作用がVOC分子貫入において重要な役割を果たしていることを突き止めた。さらに、この効果を利用した分子の枝分かれ構造識別が可能であることも実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「脂肪族鎖に囲まれた空間内での脂肪族の構造変化を捉える」という課題に対して、完全重水素化という手法を考案し、その有効性を示した。本研究では分子センサ表面における自己組織化単分子膜への揮発性有機化合物の取り込みと言う現象に着目したが、類似の現象は生物学分野をはじめとした様々な分野で提唱されており、それらへの応用可能性を示したという点で意義深い。また、本研究で達成した単純アルカンの構造異性体の識別は社会的ニーズが大きい一方で、その化学的反応性の乏しさから一般に困難とされる識別対象である。本研究で提唱する多空隙構造を利用した分子センサのさらなる発展がこの課題を打破することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In the field of VOC molecular sensors, several reports have shown that modification of self-assembled monolayers (SAMs) on metal oxide channels is effective in obtaining molecular selectivity. However, the penetration of VOC (volatile organic compounds) molecules into dense SAMs has not been experimentally confirmed, and the interactions between SAMs and VOC molecules have not been clarified. In this study, we succeeded in observing the structural changes of the SAM during molecular adsorption in the infrared spectra with perdeuterated SAMs and found that alkyl-alkyl interactions play a crucial role in the penetration of VOC molecules into the SAMs. Furthermore, we have successfully demonstrated to identify the branching structure or chain lengths of VOC molecules using the wavenumber shifting effect we found in this study.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：自己組織化単分子膜 重水素化 赤外分光 金属酸化物 分子センサ アルカン 分子識別

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機械学習等のデータ解析技術が急速に発展した近年、周辺環境からのデータ収集を行うための基盤技術となるセンサデバイスの重要性が増している。そのセンシング対象として、人間の五感における視覚・聴覚・触覚にあたる光・振動・温度といった物理量センサの小型化・普及は目覚ましく、スマートフォンをはじめとする多くのモバイルデバイスに既に搭載されている。一方、味覚や嗅覚といった化学量に相当するセンサ技術は比較的発展が遅れた段階にある。化学量センサには化学物質の種類を識別し目的の化合物だけを選択的に検出することが求められるが、一般に混合物から特定の物質を分離するにはクロマトグラフィ等の大型で高価な装置が必要となり、小型センサにおける識別能に限界があることが、化学量センサの発展における最大の課題の一つである。例えば、気相中の揮発性有機化合物 (VOC) をセンシングするための小型センサとして、現在金属酸化物半導体を用いた抵抗変化型のセンサデバイスが実用化されている。これらのデバイスは半導体チャネル表面における有機化合物の酸化を検出原理としているため、金属酸化物表面上における酸化のされやすさが似通った分子同士を識別することは原理的に困難とされてきた。この課題に対して、金属酸化物チャネル表面に自己組織化分子膜 (SAM 膜) を修飾することが単純な脂肪族分子のセンシングに有効であるとの報告が近年なされている。検出対象となる脂肪族 VOC と化学的に親和性が高いとされる官能基や骨格を有する SAM 膜を用いることで、チャネル表面における VOC 分子の濃度を増大させることがその動作原理として提唱されている。しかし、密に金属酸化物チャネル表面上に修飾された SAM は金属酸化物チャネル上の分子吸着サイトを占有してしまうと考えられるため、何故 VOC 分子の検出が可能なのか、VOC 分子が直接金属酸化物チャネル上で酸化されているとすればどのような経路を経るのか、反応性に乏しいアルキル鎖が分子センシングに対して果たしている役割は何なのか等、その選択性発現や分子検出メカニズムにおいて多くの点が未解明な状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、金属酸化物上に SAM 修飾を施した VOC センサにおける標的の脂肪族化合物のふるまいを、赤外分光測定を用いて明らかにする。それらの知見をもとに、脂肪族 VOC の金属酸化物チャネルへの接近を効果的に促進する空間を有する多空隙型有機分子修飾を実現することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 重水素化 SAM 修飾を用いた SAM-脂肪族分子間相互作用の分光的分析

典型的な標的 VOC の一種である脂肪族化合物を対象として、VOC 曝露時のアルキル SAM または SAM に取り込まれた VOC 分子の構造変調を赤外分光法により捉える。標的物質と SAM 骨格のアルキル鎖を分光的に区別するために、SAM の完全重水素化という手法を新たに考案して用いる。

(2) 多空隙型有機分子修飾を志向した SAM 末端修飾方法の開発

標的物質の金属酸化物チャネルへの接近の程度を制御する上で SAM 末端に対する様々な立体または電子的構造変調が必要であると考えられる。そこで、簡便かつ適用範囲の広い SAM 末端の修飾方法を開発する。

4. 研究成果

(1) 重水素化 SAM 修飾を用いた SAM-脂肪酸分子間相互作用の分光的分析

金属酸化物上表面における有機分子の化学挙動追跡においては、赤外分光法を始めとする分光的手法が強力なツールである。一方、本研究で対象とする、SAM 中に取り込まれた脂肪酸 VOC 分子の解析に用いることは一般に困難と考えられる。これは、SAM および標的物質が共通して持つアルキル鎖構造に由来する吸収バンドの区別がほとんど不可能なためである。そこで本研究では、SAM 分子としてアルキル鎖が完全に重水素化されたホスホン酸分子を用いることで、SAM アルキル鎖の赤外吸収を大きく低波数シフトさせ、通常のアルキル吸収域において SAM 骨格を「透明化」することでこの観測を可能とした (図 1)。

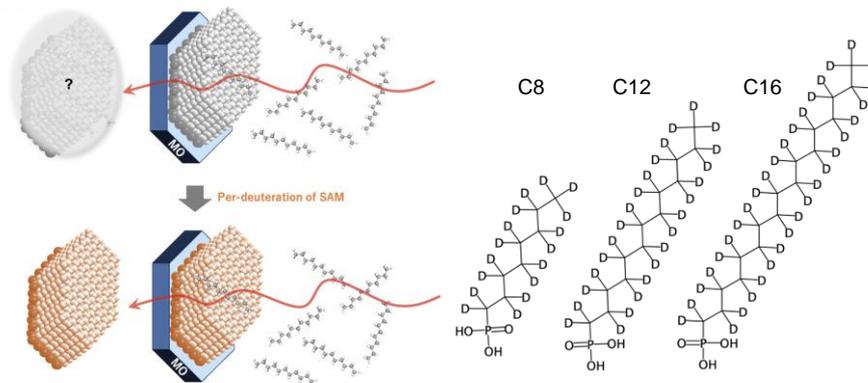


図 1. SAM の完全重水素化による赤外ピークシフトおよび用いた重水素化 SAM 構造

表面積を増大させるために酸化亜鉛ナノワイヤアレイを用い、重水素化ドデシルホスホン酸 (DDPA) の IR スペクトルを測定し、目的の波数遷移が生じていることを確認した (図 2)。アルキル鎖に特徴的な CH_3 基・ CH_2 基の C-H 伸縮振動は、通常 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるが、アルキル鎖の重水素化により、この吸収が $2000\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ へと低波数化していることが分かる。ホスホン酸の官能基に由来する吸収からも、SAM 分子吸着を確認することが出来た。ナノワイヤ基板を SAM 分子の溶液に浸す時間を変調することで、SAM 膜の表面修飾密度を制御した。 CD_2 の伸縮振動に由来するピーク波数は修飾 SAM 量が増大するにつれて減少し、DDPA による SAM が分子間相互作用によりトランス配座支配的な高密度 SAM を形成していることが確認された。

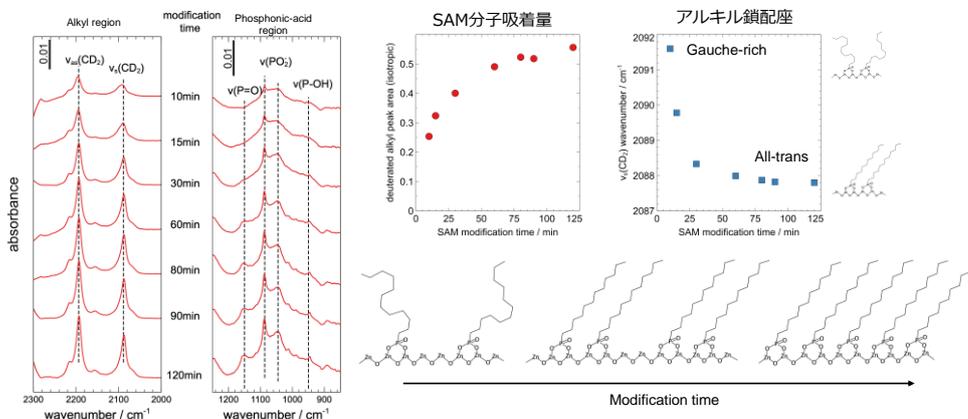


図 2. 完全重水素化 SAM の FT-IR スペクトルとアルキル配座の表面分子存在量依存性

こうして作成した種々の密度の SAM を、独自設計した VOC 曝露と赤外分光測定とを同時に行うことが出来るシステム (ガスフロー IR システム) を用いて測定した。C16 の炭素鎖長を

持つ重水素化 SAM に対し、鎖長の異なる 3 種類のノルマルアルカン蒸気と乾燥空気とを交互に曝露し、そのスペクトル変化を観測した。その結果、アルカン曝露時のみ SAM アルキルメチレンの伸縮振動が明確に低波数化 (SAM のアルキル鎖) することをはじめて観測した。アルカン分子が SAM 内部に侵入していることを明確に示す成果であり、SAM のアルキル鎖との間の相互作用によって、SAM 骨格が *trans* 構造に近づける効果があることが見出された。この *trans* 化の程度は、曝露するアルカンの鎖長が長いほど大きくなる。したがって、本研究で作製した重水素化 SAM 膜は気相アルカン分子の炭素鎖長の違いを認識するセンサと機能する。鎖長の長いアルカン分子が SAM 膜の中に縦に入り込み、あたかも SAM のアルキル鎖の一部のように周辺の SAM 分子と相互作用することで、SAM のアルキル鎖が直鎖構造に近づくと考えられる。

興味深いことに、重水素化 SAM の鎖長を変化させることで、この *trans* 化効果に変調が見られた。炭素数の長い C16 の SAM を用いた際は、特に低密度 SAM において大きな *trans* 化効果が見られたのに対し、炭素数の短い C8 の SAM を用いた際にはごく小さな波数変化しか観測されなかった。これは、多空隙構造に VOC を侵入させるためには一定以上のアルカンの長さが必要であることを示す結果である。より立体的嵩高さが大きな長鎖アルキル鎖が分子の近接において有利であるという点で、特異的な挙動と言える。「1. 研究開始当初の背景」で述べたように、既報の SAM 修飾ナノワイヤセンサにおいて比較的大きなセンサ応答が見られるメカニズムは未解明であったが、SAM と気相分子の間のアルキル-アルキル相互作用が重要な役割を果たしていることを本結果は示唆している。

さらに、炭素数 8 のアルカンの 3 種類の構造異性体 (イソオクタン、2-メチルヘプタン、ノルマルオクタン) を重水素化 SAM 修飾表面に曝露したところ、それぞれの波数変化量が異なることを見出した。分子形状に枝分かれが少なく直線的な形状であるほど SAM アルキル鎖を *trans* 化させる効果が小さく、特に、イソオクタン分子をフローした場合は、SAM アルキル鎖が修飾直後と比べてむしろ *gauche* 化するような傾向が観測された。これは、直線的な VOC の取り込みがアルキル-アルキル相互作用により SAM の構造規則性を高めるという先ほどモデルと合致しており、本システムで分枝構造の有無も判別可能であることを示す結果である。以上の通り、アルキル SAM 内の空隙を利用して VOC 分子の細かな構造識別を行うことに成功した。

(2) 多空隙型有機分子修飾を志向した SAM 末端修飾方法の開発

(1) で述べたとおり、SAM と VOC 分子との相互作用を決定する上で、その立体構造が大きな役割を果たすことが判明した。そこで、本項目では SAM 末端の立体構造を種々変調させることを目的として、簡便かつ適用範囲の広い SAM 末端の修飾方法を開発した。

金属酸化物ナノ構造上でのヒュスゲン環化反応は、幅広い分子基質に強い共有結合を形成することが知られている。そこで、酸化亜鉛ナノワイヤ上にアジド末端を有する SAM を修飾し、その反応経過を赤外分光により追跡することで、様々な立体構造を有する分子の導入を行った。表面クリック反応において、Cu(I)触媒、トリアゾリル配位子、溶媒、導入対象となるアルキンの濃度など様々な反応パラメータを系統的に検討した。しかし、反応効率の最適化を行ってもなおナノワイヤ表面の末端アジドの 10%~30% は未反応のままであった。VOC 分子センサにおいては、一般に動作温度は 200 °C 以上が想定されることから、温度依存赤外分光測定によ

り、このような未反応の残留アジドが SAM 修飾分子センサの安定性に与える影響を調べた。その結果、アルキル主鎖と比較してアジド基の分解温度が明確に低く、残留アジドの存在が修飾分子層の熱安定性に悪影響を及ぼし得ることを見出した (図 3)。

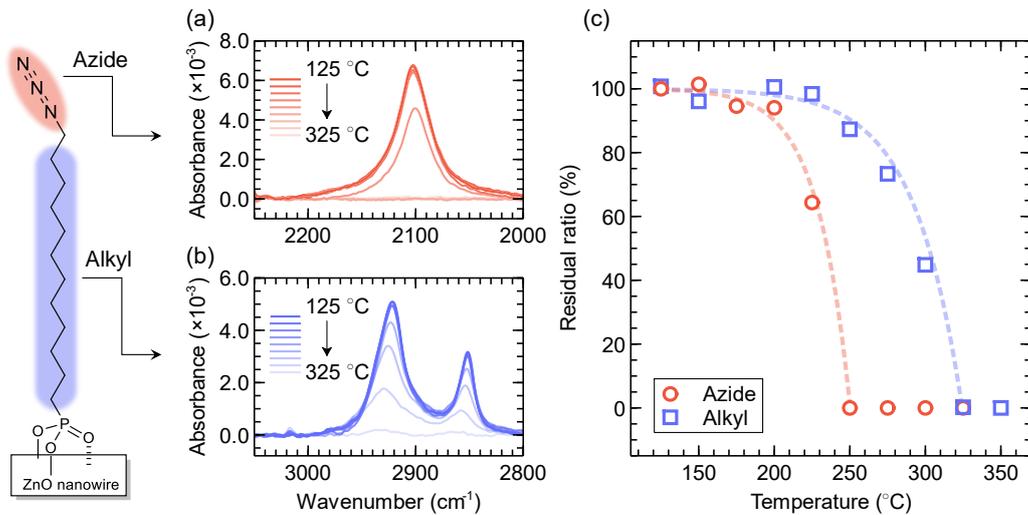


図 3. アジド末端 SAM の熱安定性評価

そこで、前述した反応上限の要因として、密に詰まった SAM 反応点周辺の立体障害を仮定し、メチル末端 SAM にアジド末端 SAM を分散させた混合 SAM の反応性を検討した (図 4)。結果、混合 SAM 化によって著しく反応性が向上し、アジド変換率をほぼ 100%まで向上させることが出来た。この反応法により、有害な未反応アジド基を含まない、金属酸化物ナノワイヤアレイ上の空間的にパターン化された分子表面修飾を構築することにも成功した。アレイ型分子センサの反応パターンを利用したより高度な分子識別デバイスへの応用が期待される。

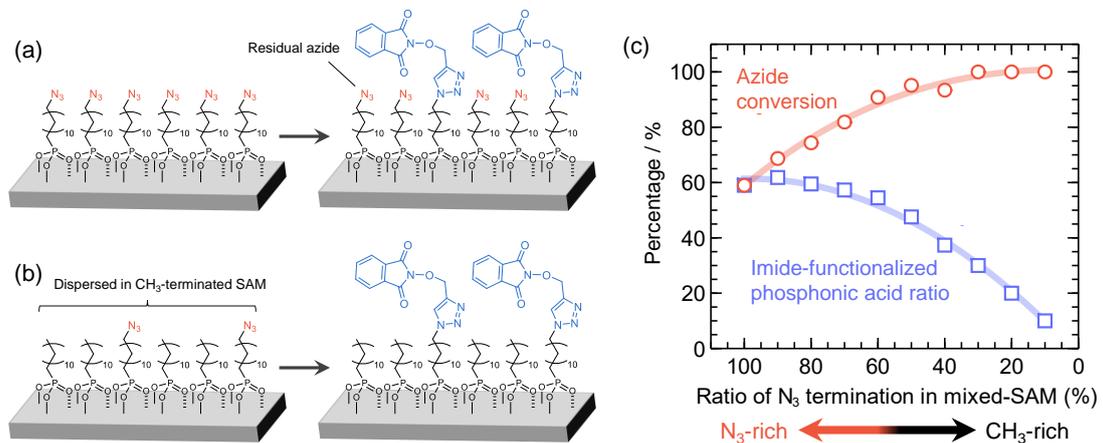


図 4. 混合 SAM 化による表面ヒュスゲン環化反応効率の向上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamaguchi Rimon, Hosomi Takuro, Otani Masaya, Nagashima Kazuki, Takahashi Tsunaki, Zhang Guozhu, Kanai Masaki, Masai Hiroshi, Terao Jun, Yanagida Takeshi	4. 巻 37
2. 論文標題 Maximizing Conversion of Surface Click Reactions for Versatile Molecular Modification on Metal Oxide Nanowires	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5172 ~ 5179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c00106	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 -

1. 著者名 K. Nakamura, T. Takahashi, T. Hosomi, Y. Yamaguchi, W. Tanaka, J. Liu, M. Kanai, K. Nagashima, T. Yanagida	4. 巻 7
2. 論文標題 Surface dissociation effect on phosphonic acid self-assembled monolayer formation on ZnO nanowires	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1462-1467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06183	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 黒瀬峻平, 井上暉英, 細見拓郎, 長島一樹, 高橋綱己, 張国柱, 金井真樹, 柳田剛
2. 発表標題 ZnO m面上における脂肪族ケトンの官能基位置選択的な自動酸化反応の機構解明
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 小野起, 細見拓郎, 長島一樹, 高橋綱己, 田中航, 金井真樹, 柳田剛
2. 発表標題 有機分子膜上の官能基を利用した金属酸化物の空間選択的原子層堆積
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 SAM修飾ナノワイヤセンサにおけるアルキル鎖の寄与の重水素化SAMによる解明
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 殿元裕介, 長島一樹, 劉江洋, 細見拓郎, 高橋綱己, 田中航, 金井真樹, 柳田剛
2. 発表標題 単結晶ZnOナノワイヤ面上における炭素鎖-固体相互作用を介した揮発性脂肪族カルボン酸混合物の分子輸送制御
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuro Hosomi, Shumpei Kurose, Akihide Inoue, Kazuki Nagashima, Tsunaki Takahashi, Wataru Tanaka, Wataru Mizukami, Masaki Kanai, Takeshi Yanagida
2. 発表標題 Discrimination of Similar Hydrophobic Linear Ketones Regioisomers on Hydrophilic ZnO Surface
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口 悟暉, 宮岸 拓路, 細見 拓郎, 正井 宏, 岩井 智弘, 柳田 剛, 寺尾 潤
2. 発表標題 ナノスケール熱測定を志向したアジドSAM型熱センサの開発
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三田村 紗江, 小野 起, 細見 拓郎, 池内 みどり, 斉藤 光, 田中 航, 高橋 綱己, 長島 一樹, 金井 真樹, 柳田 剛
2. 発表標題 ZnOナノワイヤ上における有機単分子膜-金属酸化物の多層構造の合成とその特性評価
3. 学会等名 本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山岡 晃輔, 柳田 剛, 長島 一樹, 高橋 綱己, 細見 拓郎, 田中 航, 金井 真樹, 劉 江洋
2. 発表標題 酸化物ナノワイヤアレイQCMを用いた低濃度VOCの識別
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村健太郎, 高橋綱己, 山口優, 細見拓郎, 田中航, 金井真樹, 長島一樹, 柳田剛
2. 発表標題 自己組織化単分子膜による酸化亜鉛ナノワイヤ表面分子吸着状態制御と分子センシング特性向上
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------