

## 粘土が出合いのチャンスを広げる

～触媒とは異なる反応加速手段～

配布日時：2023年3月22日 14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構とクイーンズランド大学からなる研究チームは、粘土だけで、加温にも触媒（希少金属を含むことが多い）にも頼らずに室温近傍で化学反応を加速できることを見出しました。これはエネルギーも希少金属も必要とせず反応加速する、新しい手段の提案であると言えます。
2. 化学反応を加速するためには通常、反応系の温度や反応物質の濃度を上げます。または触媒（活性化エネルギー（反応に必要なエネルギー）を低くする物質）の導入で反応を加速できる場合があります。しかし、物質の安定性などの問題で温度を上げられない、溶解度が低いなどの理由で濃度を上げられない、触媒となるものが見つからない反応も数多く、その様な反応を効果的に加速する方法は知られていませんでした。

3. z 本研究では、赤血球のヘモグロビンの活性中心に似た環状有機色素分子ポルフィリン（POR）を粘土表面に吸着させることで、PORが亜鉛イオンを取り込む反応を2.3倍に加速することに成功しました。この反応速度定数（反応物が増減する速さを表す量、 $k$ ）の温度依存性（直線の傾き；図）から、粘土の有無で活性化エネルギーはほとんど変わらず、粘土に触媒としての機能はないことがわかります。一方で、PORと金属イオンの衝突頻度の尺度（頻度因子）が3桁程度増える事を明らかにしました。種々の分光測定の結果、粘土の表面（負に帯電）に吸着したPORの外側（粘土の反対側）で電子密度（負電荷）が増大することが判りました。POR分子表面の負電荷の増大が、静電的な相互作用により金属イオン（陽イオン）との衝突を効率よく起こすことで反応の加速につながったと考えられます。

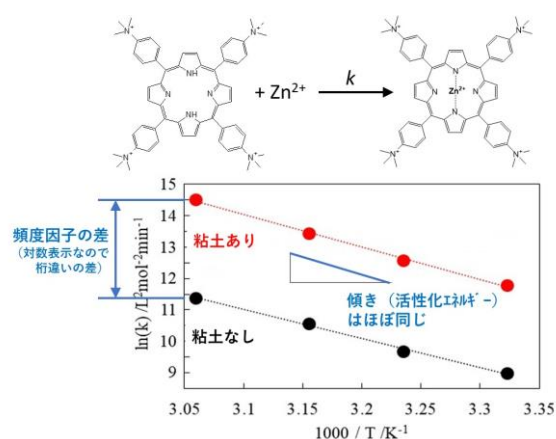


図. 上：PORが亜鉛イオンを取り込む反応、下：PORが亜鉛イオンを取り込む反応の速度定数（ $k$ ）の温度依存性。傾きから活性化エネルギー、縦軸切片から頻度因子の情報が得られます。

4. 粘土は地球上に遍在する、環境負荷の低い材料です。この材料の新しい活用法を見出しました。今後、より難易度の高い化学反応、より需要の高い化学反応をこの方法で加速する方法を最適化します。さらに、粘土以外の表面を利用して同様の効果を観察することを目指します。
5. 本研究は、NIMS国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 メソスケール物質化学グループの 江口美陽主任研究員を中心とした、クイーンズランド大学との国際共同研究チームで行われました。また、本研究の一部は、JST-ERATO 山内物質空間テクトニクスプロジェクトの支援の下で行われました。
6. 本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(ERATO)「山内物質空間テクトニクスプロジェクト」の一環として行われました。
7. 本研究成果は、Small誌にonline掲載されました。

## 研究の背景

化学反応を加速するためには通常、反応系の温度や反応物質の濃度を上げます。または触媒<sup>1</sup>の導入で反応を加速できる場合があります。これに対し、本研究では「触媒特性をもたない物質でも化学反応を加速させ得る」という仮説を証明しました。

今回用いた物質は、層状アルミノシリケート (LAS)<sup>2</sup>、いわゆる「粘土」です。表面が帯電しているため、吸着剤としてよく利用されています。これまでの研究で、LAS (負に帯電) に吸着したエレクトロクロミック物質では正電荷が中和され、これを用いたエレクトロクロミックデバイスの動作電圧を低下することを明らかにしてきました (江口ら、*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**)。この結果を受けて、LAS の表面電荷が別の化学反応にも影響を与える可能性があると思に至りました。

## 研究内容と成果

図1に示したポルフィリン (POR)<sup>3</sup>という有機色素化合物が金属イオンを取り込む反応 (図1) を、LAS の有無で比較すると、LAS が共存する場合の方が反応効率が顕著に高くなることがわかりました。

例えば、POR と亜鉛イオンのモル比が 1 : 20 の時では、LAS の添加により反応速度が 2 3 倍にも速くなることが判明しました。さらに反応速度を測定することで、この反応の活性化エネルギーと頻度因子<sup>4</sup>を算出したところ (図2 ; アレニウスプロット)、活性化エネルギーはLASを導入してもほとんど変化しなかったにもかかわらず、頻度因子は3桁近くも増幅していることもわかりました。

この「頻度因子の増幅による反応速度の増大」の原因を明らかにするために、X線光電子分光や核磁気共鳴による吸着分子の観察を行い、LAS の有無で比較しました。この結果、吸着分子はLAS の負電荷が作り出す電場によって層面と垂直の方向に誘電分極している可能性が示唆されました (図3)。

LAS が吸着分子へ及ぼす静電的な影響が反応速度に何らかの影響を与えることは予想出来たとは言え、吸着物質は片側をLAS で覆われているために金属イオンとの衝突効率は低下するはずであり、このような反応速度の大幅な増大は予想を超えるものでした。しかし実験結果からは「LAS への吸着により、分子の吸着面とは反対側 (図3の分子上部の青い部分) で負電荷密度が増加するため、これが金属イオン (陽イオン) とより効率よく衝突できる状況を作り出している。そしてこの効果が分子の被覆による衝突効率の低下を大きく凌駕する。」とすることができます。ここで見出された反応効率の増大は触媒反応とは異なるメカニズムによるものであり、これまで加速できなかった化学反応に導入できる可能性があります。

## 今後の展開

層状アルミノシリケートは「粘土」と呼ばれるように人々の生活に古くから馴染みのある、環境負荷の低い材料です。今回見つけた新しい機能を実際の化学物質合成プロセスに組み込み、これらをより安

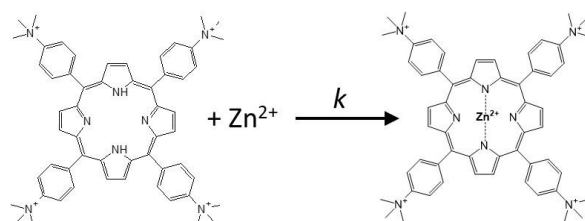


図1. ポルフィリンが亜鉛イオンを取り込む反応。

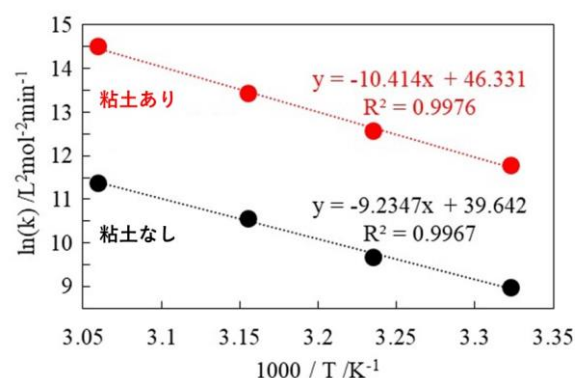


図2. ポルフィリンが亜鉛イオンを取り込む反応の速度定数 (k) の温度依存性。傾きから活性化エネルギー、縦軸切片から頻度因子の情報が得られます。

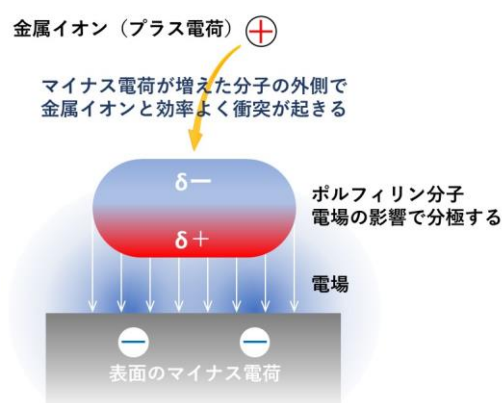


図3. LAS 上の POR 分子が LAS 表面と垂直方向に誘電分極を受ける様子を示しています。

全でクリーンなものとすることを目指します。このために今後は、より難易度の高い化学反応、より需要の高い化学反応をこの方法で加速する方法を最適化します。さらに、層状アルミノシリケート以外の表面を利用して同様の効果を見出すことを目指します。

## 掲載論文

題目：Extraordinary Acceleration of an Electrophilic Reaction Driven by the Polar Surface of 2D Aluminosilicate Nanosheets

著者：Nagy Torad, Yuta Tsuji, Azhar Alowasheer, Masako Momotake, Kazuki Okazawa, Kazunari Yoshizawa, Michio Matsumoto, Masafumi Yamato, Yusuke Yamauchi, and Miharuru Eguchi\*

雑誌：Small doi 10.1002/sml.202205857

掲載日時：2023年1月9日

## 用語解説

- (1) 触媒：化学反応の活性化エネルギーを下げることで反応速度を速める物質で、自身は反応の前後で変化しないものです。
- (2) 層状アルミノシリケート：ケイ酸塩中にあるケイ素原子の一部をアルミニウム原子に置き換えた構造を持つ化合物です。「粘土」という呼び方でも知られています。
- (3) ポルフィリン：赤血球のヘモグロビン（鉄の化合物）や葉緑素のクロロフィルの活性中心に似た分子。環状構造を持つクッション型の有機色素化合物のことです。
- (4) 頻度因子：反応分子同士が衝突する頻度の尺度となる値です。

## 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 メソスケール物質化学グループ

主任研究員 江口美陽

E-mail: [eguchi.miharu@nims.go.jp](mailto:eguchi.miharu@nims.go.jp)

TEL: 029-860-4978

（2024年4月1日以降のお問い合わせ先）

早稲田大学 理工学術院 応用化学科

江口美陽

[eguchi@waseda.jp](mailto:eguchi@waseda.jp)

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)

（補助事業に関する問い合わせ先）

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(ERATO)

ERATO 研究総括 山内悠輔

クイーンズランド大学・教授

国立研究開発法人物質・材料研究機構・グループリーダー

[y.yamauchi@uq.edu.au](mailto:y.yamauchi@uq.edu.au)