

# ZnO ナノワイヤによる官能基位置選択的な直鎖ケトンの自動酸化促進

## Single-Crystal ZnO Nanowire Discriminates the Regioisomers of Linear Aliphatic Ketones to Promote Molecular Selective Auto-oxidation

<sup>1</sup>九大 先導研, <sup>2</sup>JST さきがけ

○細見拓郎 <sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>IMCE, Kyushu Univ., <sup>2</sup>JST-PRESTO Sakigake

○T. Hosomi<sup>1, 2</sup>

E-mail: hosomi.takuro.36r@cm.kyushu-u.ac.jp

【背景および目的】脂肪鎖中に含まれる官能基の位置の違いを識別して選択的に有機化合物を活性化・反応させることは、反応点まわりの電子的・立体的差異が限定的とならざるを得ないことから、基質選択的な有機化学反応の中でも最難関に位置づけられる課題の一つである。従って、選択性発現には複雑かつ精密に立体的構造が規定された分子触媒が必須であると考えられており、実際、既報の研究例は天然由来の酵素やホスト-ゲスト化学を駆使した人工触媒系に限られていた。<sup>1)</sup> 一方で、無機固体触媒においても、その再表面構造を精密に制御することができれば、有機分子の骨格構造を識別することが原理上は可能であると考えられる。そこで本研究では、ナノレベルで表面構造が制御された金属酸化物材料である ZnO ナノワイヤに対して官能基位置が異なる種々の脂肪族化合物を吸着させ、その脱離・反応特性の違いを調査した。

【実験方法】炭素数 7~11 からなる脂肪族ケトンを基質として用い、これらを ZnO ナノワイヤ表面に気相吸着させた後に、(1)TPD/MS による分子脱離温度の測定、(2)FT-IR による吸着構造の同定、(3)GC-MS による脱離ガス成分の同定を行った。また、分子動力学シミュレーションを用いて各吸着構造を解析した。

【結果および考察】TPD/MS による脱離温度測定の結果、ノナノンの脱離温度に強い官能基位置依存性があることが判明した (図 1)。

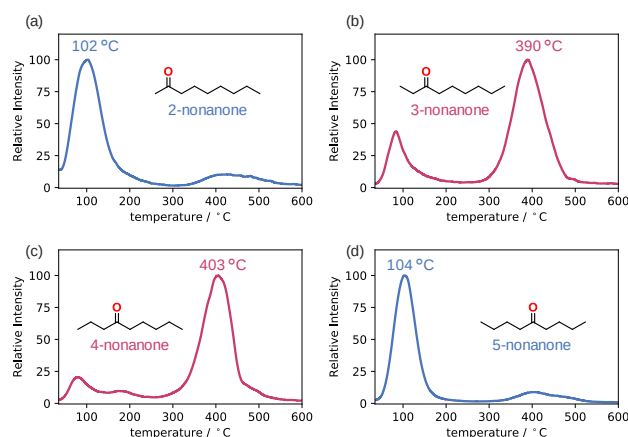


図 1: 各種ノナノンの ZnO ナノワイヤからの脱離プロファイル

3-および 4-ノナノンにおいてのみ選択的に脱離温度が高温化しており、ZnO ナノワイヤが脂肪族ケトンのカルボニル位置を識別可能であることを示している。FT-IR および GC-MS 解析結果から、これがケトンの自動酸化によるカルボン酸生成に由来することを見出した (図 2)。炭素数 7, 11 のケトンでも同様の選択性が見られており、主鎖炭素数に関わらず、2-あるいは対称ケトンにおいて、酸化反応進行度が低下する。分子動力学シミュレーションを用いてこの選択性の起源を調査した結果、表面  $O_2$  イオンと脂肪鎖 C-H の相互作用によってケトンの表面吸着コンフォメーションが室温下で固定化されており、酸化が進行したケトンにおいてのみ反応活性なアンチペリプラナー構造を取ることが示されている。これらの結果は、無機固体を用いて脂肪鎖中の官能基位置を識別して活性化した初めての例である。[1] Fieldler, D.; Leung, D. H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *Chem. Res.* **2005**, *38*, 351.

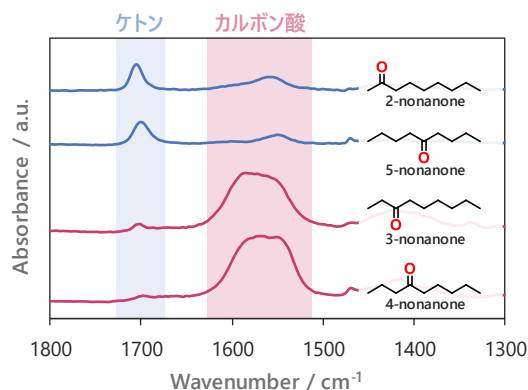


図 2: ZnO ナノワイヤ表面に吸着した各種ノナノンに対する FT-IR スペクトル