

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

東大院工¹, 九大先導研², JST さきがけ³

○(M1)黒瀬峻平¹, 井上暉英², 細見拓郎^{1,3}, 長島一樹^{1,3}, 高橋綱己^{1,3}, 張国柱¹, 金井真樹², 柳田剛^{1,2}

Eng., The Univ. of Tokyo,¹ IMCE, Kyushu Univ.², JST PRESTO³.

°S. Kurose¹, A. Inoue², T. Hosomi^{1,3}, K. Nagashima^{1,3}, T. Takahashi^{1,3}, G. Zhang¹, M. Kanai², and T. Yanagida^{1,2}

E-mail: kurose-shumpei792@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】 一般的な金属酸化物半導体を用いたセンサ材料において、同種の官能基を持つ構造異性体の分子群を識別することは重要かつ困難な課題の一つである。一方で最近我々は耐久性と比表面積に優れた酸化亜鉛(ZnO)ナノワイヤ表面において、炭素数 7-11 からなる直鎖ケトンの構造異性体によって表面酸化反応の進行度が著しく異なることを明らかにした(井上暉英,2018,修士論文)。現在、固体表面における直鎖ケトン酸化反応の詳細なプロセスは知られておらず、酸化進行の有無を決定するファクターについてもケトンのアルキル鎖と ZnO 結晶面との弱い相互作用が重要だと示唆されているが、詳細なメカニズムは未解明である。そこで本研究では、直鎖ケトンの吸着条件を変調させ、IR を用いて酸化の進行度を確認することでケトンの酸化反応プロセスを推定し、ナノワイヤ表面における分子の選択的酸化反応のメカニズムの解明に取り組んだ。

【実験方法】 C9 ケトンを経験として用いる。これらを ZnO ナノワイヤ表面に気相吸着させた場合、FT-IR スペクトルから官能基の位置によって酸化反応の進行度が大きく異なることがわかる(図 1a)。ここで特に 4-nonanone について、(1)ケトンを経験パラフィンに溶かすと蒸気圧が降下することを利用した、吸着時の蒸気濃度を変調させることによるナノワイヤ表面でのケトン酸化への影響、及び(2) α 水素を重水素置換した 4-nonanone-d₄ の酸化反応性を調べ、ケトンの酸化反応プロセスを推定した。

【結果および考察】 蒸気濃度を変調させて気相吸着を行なった時、IR スペクトルから観測されるアルキル基のピーク面積がほとんど変化していないことから、蒸気濃度が減少した場合でもナノワイヤ表面でのケトンの吸着サイトはほとんど全て埋まっていることがわかる(図 1b 青)。また、IR スペクトルの $\nu(\text{C}=\text{O})$ 、 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ のピーク面積の合計に対する、 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ のピーク面積の割合を考えると、蒸気濃度が下がるに従い酸化するケトンの割合が落ちていることがわかる(図 1b 橙)。このことから、ナノワイヤ表面でのケトンの酸化反応では吸着ケトンと蒸気ケトンとを交えた 2 分子以上の会合反応が起きていることが示唆される。また、 α 水素を D 置換した 4-nonanone-d₄ の酸化反応は大幅に進行しないことも確認された(図 1c)。ここから、ケトンの酸化反応プロセスでは α 水素の C-H 結合の引き抜きが関与しているとわかる。これらのことから、基板表面でのケトン同士のアルドール反応を経由した酸化プロセスなどが予想される。

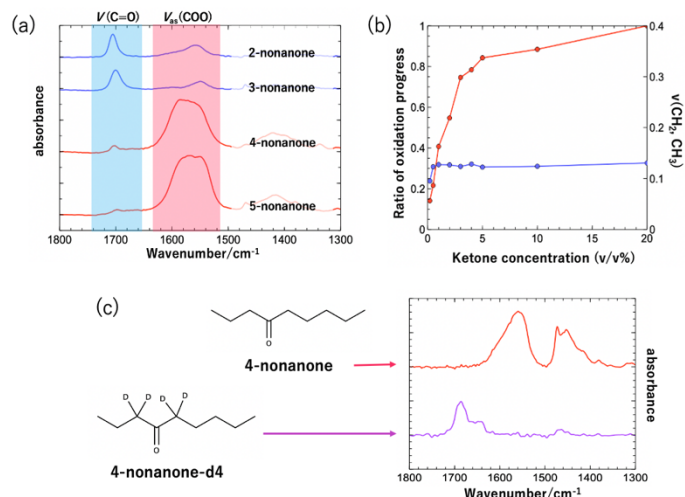


図 1:(a),(c) IR spectra of various nonanones adsorbed, (b) Relationship between solution concentration of adsorbed ketone and oxidation progress

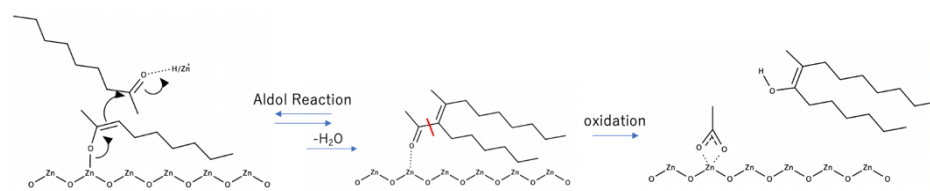


図 2: Plausible oxidation mechanism of ketones via aldol reaction.