

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

(東大院工¹・九大先導研²・JST さきがけ³) ○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}・田中 航¹・張 国柱¹・金井 真樹²・柳田 剛^{1,2}

Mechanism of Molecular Selective Auto-oxidation of the Regioisomers of Aliphatic Ketones on ZnO m-face (¹Eng, The Univ. of Tokyo, ²IMCE, Kyushu Univ., ³JST PRESTO) ○Shumpei Kurose¹, Akihide Inoue², Takuro Hosomi^{1,3}, Kazuki Nagashima^{1,3}, Tsunaki. Takahashi^{1,3}, Wataru Tanaka¹, Guozhu Zhang¹, Masaki Kanai², and Takeshi Yanagida^{1,2}

Regioselective chemical reactions of small organic molecules is one of the most challenging issues in organic chemistry. On the other hand, we have recently reported that regioselective oxidations of linear aliphatic ketones proceeds on ZnO (10-10) surfaces (figure 1). In this study, we clarified the origin of this characteristic selectivity by the analyses of substrate concentrations, product distributions, and effects of deuterated substitutions. As the result, we found that reversible aldol reaction is the key activation process. Quantum chemical simulations revealed that the decrease of the alkyl-ZnO(10-10) interactions with the aldol reaction progress was relatively smaller in the isomers which tend to be oxidized on ZnO. This interaction difference is determined by the relative length relationship between the both sides of alkyl chains attached to the carbonyl, which is consistent with the experimentally observed oxidative selectivity of the ketone on ZnO (10-10) surfaces.

Keywords : Nanowire; Auto-oxidation; Aldol Reaction; Multisite Interactions; Selectivity

小分子に対する官能基位置選択的な化学反応の実現は、有機化学における最難関課題の一つである。一方、最近我々は ZnO ナノワイヤの(10-10)表面において、直鎖脂肪族ケトンの官能基位置選択的に酸化反応が進行することを明らかにした(図 1)。本研究では、この選択性の起源を明らかとするべく、表面基質濃度の変調・部分的重水素化・反応生成物分布の解析を行った。結果、(i)基質間反応が酸化反応の起点となること、(ii)α-水素の引き抜きが律速過程であることから、可逆的アルドール反応による基質活性化が反応進行の鍵であることを見出した。量子化学シミュレーションの結果から、酸化反応が進行した異性体においてはアルドール反応進行に伴うアルキル-ZnO(10-10)相互作用の利得減少が相対的に小さいことが明らかとなった。これはカルボニル両端のアルキル鎖の相対的な長さ関係によって決定されるものであり、実験的に観測されたケトンの酸化選択性と結果と良く整合する。

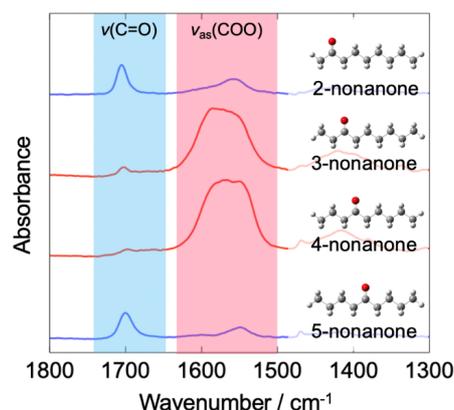


図 1. ZnO(10-10)面におけるノナノンの官能基位置選択的酸化を示す IR スペクトル