

# 密度汎関数法による Pt クラスタ上でのアンモニア存在下での ベンゼン-酸素からのフェノール生成機構の研究

(東大院新領域<sup>1</sup>、名古屋大院理<sup>2</sup>、電通大<sup>3</sup>) ○佐々木岳彦<sup>1</sup>、唯美津木<sup>2</sup>、岩澤康裕<sup>3</sup>

<序> フェノールは化学工業で重要な化合物であり、大部分がクメン法により製造されている。クメン法は3段階の工程から成り、過酸化水素中間体を経由し、硫酸を使用する、等モルのアセトン副生する、などの点から、フェノールをベンゼンの直接酸素酸化により製造することが期待されている。今までに多数のグループが O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CO, O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> などの様々な酸化剤の使用を試みているが、依然として気相プロセスでのフェノールの直接合成は極めて困難である。我々のグループでは、H-ZSM-5 骨格内に Re<sub>10</sub> 核クラスタを固定化した触媒で、アンモニア存在下で、分子状酸素を用いて、ベンゼンから高選択的にフェノールが生成することを見出し[1]、DFT[2]による詳細な検討を行った。更に、最近、βゼオライトに担持した Pt 触媒がアンモニア存在下でベンゼン-酸素からフェノールの生成を行い、93.6%という最高の選択性を示すことを見出した[3]。本研究では、密度汎関数法計算により、Pt/βゼオライト触媒の反応機構、中間体、フェノール生成のエネルギープロファイルの検討を行った。

<計算方法> 計算には、Dmol3 ver 4.3.1 (Accelrys, USA)を用いた。6-31G\*基底関数と同等のクオリティを持つ数値基底 (DNP) を使用した。全電子を計算に取り入れ、Perdew-Wang 91 (PW91)汎関数を使用した。遷移状態計算には、QST/LST オプションを使用した。

<結果と考察> βゼオライト細孔内の Pt クラスタをモデリングするために、Pt<sub>2</sub> から Pt<sub>13</sub> クラスタの範囲を考慮した。アイコサヘドラルの Pt<sub>13</sub> クラスタは、構造最適化を行うと直径は、5.523 Å である。βゼオライトの[100]方向の12員環の直線状細孔の直径は 6.6 Å であり、[001]方向の交差する12員環細孔は直径 5.6 Å である。Pt クラスタ上で吸着や反応過程が起こることを考えるとβゼオライト細孔内では Pt<sub>13</sub> クラスタは存在が不可能と考えられる。Pt クラスタの原子あたりの安定化エネルギーは単調なカーブを描くことが見出されたので、本研究では、まずオクタヘドラル型の Pt<sub>6</sub> (直径 3.924 Å) について詳細に検討し、Pt<sub>4</sub>、Pt<sub>5</sub>、Pt<sub>10</sub> (2個のオクタヘドラルが辺共有している) の場合との比較を行った。フェノール生成反応はアンモニア存在下で進行するので、NH<sub>3</sub> および NH<sub>4</sub><sup>+</sup>カチオンとの共存状態を考慮する必要がある。Pt<sub>6</sub> について、NH<sub>3</sub> および NH<sub>4</sub><sup>+</sup>カチオンとの相互作用による安定化エネルギーを比較したところ、NH<sub>3</sub> および NH<sub>4</sub><sup>+</sup>カチオンが共吸着した場合に最も大きい安定化エネルギーを示すことが見出された。カチオンが隣接することで、NH<sub>3</sub> から Pt クラスタへの電荷移行がより安定化されるためと考えられる。更にベンゼンと酸素分子を Pt クラスタと相互作用させることで、図1に示すように共吸着状態、酸素分子の解離、酸素原子のベンゼン中の炭素原子への攻撃 (O-C結合の生成)、水素原子の移動によるフェノールの生成の各中間状態が求められた。遷移状態等については当日報告するが、活性化エネルギーとしては、Pt<sub>5</sub> 核、Pt<sub>10</sub> 核もほぼ同様の結果が得られ、実験で観測されたフェノール生成を説明することができた。なお、Pt<sub>4</sub> 核については酸素原子によるアンモニアとの反応が起こりフェノールが安定して生成しないことが見出された。

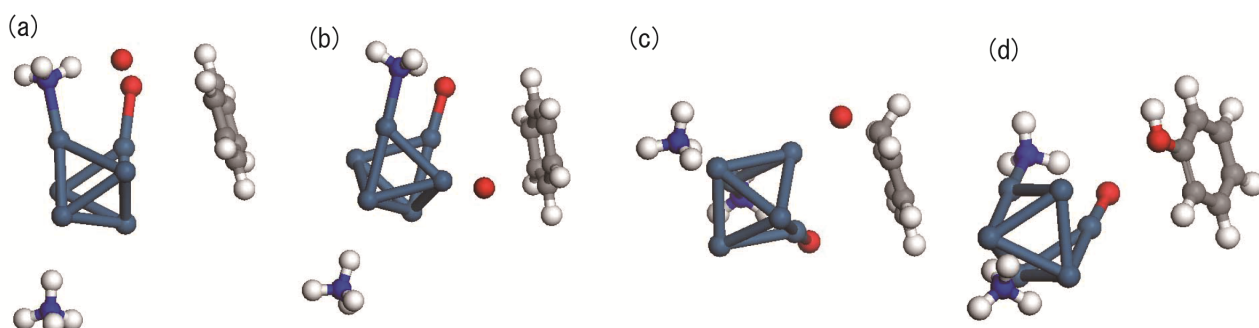


図1. アンモニア存在下での Pt<sub>6</sub> クラスタ上でのベンゼン-酸素分子の間の反応について求められた中間状態 (a): 分子状吸着種の共吸着状態. (b) 酸素分子の解離. (c) O-C 結合の生成. (d) フェノールの生成.

## References

1. R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 448.
2. T. Sasaki, M. Tada, Y. Iwasawa, *Top. Catal.*, 52 (2009) 880.
3. L. Wang, S. Yamamoto, S. Malwadkar, S. Nagamatsu, T. Sasaki, K. Hayashizaki, M. Tada, Y. Iwasawa, *ChemCatChem.*, 5 (2013) 2203.