

# アンモニアで制御された Pt クラスタ/βゼオライト触媒によるベンゼンと酸素からの選択的フェノール生成の活性 Pt クラスタ構造と反応経路に関する密度汎関数法による研究

佐々木岳彦<sup>1</sup>・唯美津木<sup>2</sup>・Linsheng Wang<sup>3</sup>・Sachin Malwadkar<sup>3</sup>・岩澤康裕<sup>3</sup>

(1 東大院新領域, 2 名古屋大院理, 3 電通大燃料電池イノベーション研究センター)

現在、フェノールは毎年 910 万トンも製造されているが、ほとんどが 3 段階反応過程のクメン法により生産されている。しかし、爆発性の過酸化中間体を経由すること、濃硫酸を使うこと、フェノールと同量の副生成物のアセトンが生成することなど、クメン法には本質的な問題点が存在する。岩澤グループは  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  前駆体錯体を ZSM-5 ゼオライト細孔内に固定化し  $\text{NH}_3$  処理して得られる新規窒素内包型  $\text{Re}_{10}$  クラスタ触媒 ( $\text{Re}_{10}/\text{ZSM-5}$ ) が、分子状酸素によりベンゼンを直接フェノールに転換する選択酸化触媒作用に高い転化率 (9.8%) と極めて高い選択性 (94%) を示すことを見出している [1-3]。更に、βゼオライトに担持した Pt クラスタ触媒も、アンモニア存在下で、ベンゼン-酸素から高効率でフェノールを生成することを報告している [4]。この Pt 触媒によるフェノール生成の活性サイトの構造と生成メカニズムを検討するために DFT 計算による研究を行った。

密度汎関数法計算には、Dmol3 (Accelrys) を使用し、汎関数としては GGA PBE、double zeta plus polarization function と同等である数値基底関数 (DNP) を用い、Pt に関しては、全電子を含めて、非制限計算による構造最適化を行った。また、遷移状態探索も行った。これらの計算においては、可能な多重項の比較をした上で最安定な結果が得られる。

はじめに、Pt クラスタの核数・構造と、βゼオライトの細孔内での存在可能性について検討したところ、辺共有した 2 個のオクタヘドラルクラスタから成る Pt<sub>10</sub> 核は細孔内で存在可能であるが、分子の吸着のためのスペースがほとんどなく、反応サイトとしては除外することとした。また、アンモニアが系内に存在する際に、白金 6 核上への吸着効果を検討したところ、アンモニア分子 1 個と、ゼオライト中の水酸基から容易に生成するアンモニウムカチオンが 1 個ずつ吸着した場合に、吸着エネルギーが約 1.3 倍大きくなることを見出した。これは、アンモニア吸着により供与された電荷とアンモニウムカチオンの正電荷の相互作用のためと考えられる。

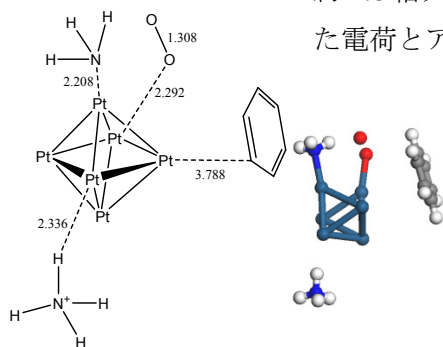


図 1 Pt 6 核クラスタ上の反応初期状態

この状態の白金 6 核の場合に、酸素分子とベンゼン分子が共吸着することを見出した (図 1)。更に、引き続き酸素分子の解離と酸素原子がベンゼンを攻撃し、フェノールが生成に至る過程を遷移状態を含めて求めることができ、最大のエネルギー障壁は 144kJ/mol と求められた。白金 5 核の場合もほぼ同様にフェノール生成が進行することを見出された。

[1] R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 448 (2006).

[2] M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10095 (2007).

[3] T. Sasaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Topics in Catalysis*, **52**, 880 (2009).

[4] L. Wang, S. Yamamoto, S. Malwadkar, S. Nagamatsu, T. Sasaki, K. Hayashizaki, M. Tada, and Y. Iwasawa, *ChemCatChem Communications*, **5**, 2203, (2013).