

DFTによるCsを導入したゼオライトの反応性の研究

(東大院新領域) 佐々木岳彦

アルカリ金属の添加は触媒作用への促進効果が知られているが、アルカリ金属イオンそのものは不活性な電子構造を持つため、遷移金属や金属酸化物などによるC-H結合を活性化して有用な官能基に変換するような選択的酸化触媒作用に関しては不活性であると考えられてきた。岩澤康裕教授(電気通信大学)のグループは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを β ゼオライトに導入した場合に、ベンゼン、酸素、アンモニアが存在するとフェノール生成に有効となることを報告している[1,2]。また、アルカリ金属イオンシングルサイト/Yゼオライト触媒が、 O_2+NH_3 によるトルエンおよび誘導体のさまざまなニトリルへの選択的アンモ酸化に有効であることも発見している[3]。更に、アルデヒドの選択的なC-Cカップリング(アルドール反応)の触媒作用も報告している[4]。実験的には、最も有効であったのはCsであった。これらの系について、DFTによる反応メカニズムの検討を行った。Fig. 1にその概要を示す。Fig. 1(a)は、 β ゼオライトモデルについてのCs⁺イオンの吸着構造、(ベンゼン、酸素、アンモニア)の共吸着状態、アンモニアがアシストしている協奏的な酸素分子の解離とベンゼンの炭素原子への酸素原子の攻撃の遷移状態、その後到達する中間体と、最終段階として生成したフェノール分子が吸着している状態を示している。Fig. 1(b)は、YゼオライトモデルについてのCs⁺イオンの吸着構造、トルエン、酸素、アンモニアの共吸着状態、PhCHO中間体、PhCH=NH中間体、最終段階として生成したベンズニトリル分子(PhCN)が吸着している状態を示している。ゼオライト上のアルカリ金属イオンシングルサイトが示すC-H活性化によるC-O、C-N、およびC-C結合形成の触媒作用に関してアルドール反応の結果も含めて当日紹介する。



Fig. 1(a) Cs/ β 上のフェノール生成過程 (b) Cs/Y上のベンズニトリル生成過程

References

1. Ghosh, S.; Acharyya, S. S.; Kaneko, T.; Higashi, K.; Yoshida, Y.; Sasaki, T.; Iwasawa, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11979.
2. Acharyya, S. S.; Ghosh, S.; Yoshida, Y.; Kaneko, T.; Sasaki, T.; Iwasawa, Y., *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 2069.
3. Acharyya, S. S.; Ghosh, S.; Yoshida, Y.; Kaneko, T.; Sasaki, T.; Iwasawa, Y., *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6698.
4. Ghosh, S.; Acharyya, S. S.; Yoshida, Y.; Kaneko, T.; Iwasawa, Y.; Sasaki, T.: *ACS Applied Materials and Interfaces* **2022**, *14*, 18464.