

密度汎関数法を用いた Ag_{13} クラスタによる C-H 活性化機構の解明
 (名大院工) 春日部 秀明・沢邊 恭一・清水 研一・薩摩 篤

【序】アルコールのカルボニル化合物への選択酸化は有機合成化学における基本反応の一つである。当研究室は、 Ag/Al_2O_3 触媒系でアルコール部分酸化反応が進行することを見出した^[1]。この反応では、 Al_2O_3 担体や MgO 担体上にアルコールが解離吸着し、アルコキッドが担体に吸着することが実験的に示された。また、高活性な触媒では Ag クラスタが形成されており、その粒径は 1 nm 程度であることも示された。

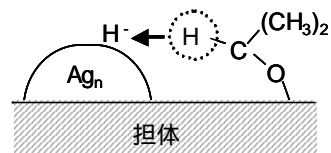


図1 担持Ag触媒による C-H活性化の模式図

したがって、このアルコールの部分酸化反応では、図1に示すように吸着アルコキッドから Ag クラスタが水素を引き抜く機構が示唆されている。さらにアセトンの生成も確認されていることから、水素はヒドリドとして引き抜かれることも示唆された。

そこで、本研究では粒径 1 nm 程度の活性クラスターとして Ag_{13} クラスタを扱い、その構造や反応性に関する研究をした。 Ag_{13} クラスタの最安定構造は、 I_h 対称構造^[2] や buckled biplanar (BBP) 構造^[3] であるという報告例があり、確定的ではない。また、活性クラスターは Al_2O_3 担体への電荷移動でカチオン状態となっている可能性もあるので、本研究では中性の Ag_{13} クラスタに加えてカチオンの構造についても計算した。さらに、 Ag クラスタへの水素(ヒドリド)吸着、吸着アルコキッドからのヒドリド引き抜き、を個別に検討して C-H 活性化機構の解明を行った。

【計算方法】単独の Ag_{13} クラスタ構造は本文に示すように対称性を制限せずに構造最適化計算した。 Ag クラスタ上のヒドリドの吸着構造は、クラスタ構造を固定した部分最適化を行った。アルコールのモデルとしては 2-propanol、担体のモデルには Mg_4O_4 を採用した。担体上のアルコールが解離吸着した構造やヒドリドの引き抜きに関する計算では、 Mg_4O_4 の構造をバルク構造に固定して部分最適化を行った。計算プログラムは Gaussian03 を使用し、汎関数は PBE1PBE、基底関数は、 Ag 、 Mg に Lanl2DZ、アルコールやアルコキッドの C、H、O に 6-31G(d)、 MgO の O には 6-31+G を用いた。電子密度解析では、Mulliken Population Analysis (MPA) の基底関数依存性が大きいいため、Natural Population Analysis (NPA) を用いた。

【結果と考察】 Ag_{13} クラスタの安定構造を求めるために、まず対称性の高い I_h 、 O_h 対称構造から構造最適化計算した。 I_h 対称構造では対称種の最大縮重度が 5 であることから、スピン多重度が Ag_{13} のときは 2、4、6、 Ag_{13}^+ のとき 1、3、5 の状態を考慮した。安定構造の探索では電子状態の対称性と構造の対称性が一致するように、最適化計算を繰り返した。例えば、スピン多重度が 4 の Ag_{13} では、 I_h 対称の初期構造を最適化すると構造は I_h 対称になるが、電子状態の対称性は D_{2h} に近いものとなった。この場合、初期構造を D_{2h} 対称構造に修正して構造最適化を再計算し、構造と電子状態の対称性が一致するまでこの手続きを繰り返した。最終的に得られた構造は振動数計算によって安定構造であることを確認した。なお、虚数振動が現れた場合、IRC 計算によって安定構造側へ構造を変化させた。その結果、 Ag_{13} ではスピン多重度が 2 のときに最安定構造となり、対称性が大きく崩れて C_1 対称構造となった(図 2a)。 Ag_{13}^+ ではスピン多重度が 1 の C_{2v} 対称構造が最安定となった(図 2b)。得られた Ag_{13} と Ag_{13}^+ の平均 Ag 間距離はそれぞれ 2.975、2.889 であった。活性クラスターの平均 Ag 間距離の実測値は 2.89 であったので、計算値と比較すると活性クラスターが Ag_{13}^+ であることが示唆された。そこで、水素引き抜きに関与する活性 Ag クラスタを Ag_{13}^+ として以降の計算を行った。

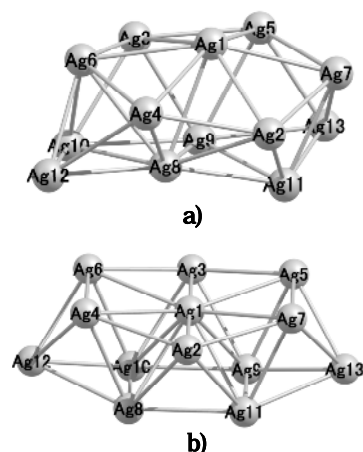


図2 Ag_{13} クラスタの基底状態の構造
 a) Ag_{13} (C_1 対称)、 b) Ag_{13}^+ (C_{2v} 対称)

その結果、 Ag_{13} ではスピン多重度が 2 のときに最安定構造となり、対称性が大きく崩れて C_1 対称構造となった(図 2a)。 Ag_{13}^+ ではスピン多重度が 1 の C_{2v} 対称構造が最安定となった(図 2b)。得られた Ag_{13} と Ag_{13}^+ の平均 Ag 間距離はそれぞれ 2.975、2.889 であった。活性クラスターの平均 Ag 間距離の実測値は 2.89 であったので、計算値と比較すると活性クラスターが Ag_{13}^+ であることが示唆された。そこで、水素引き抜きに関与する活性 Ag クラスタを Ag_{13}^+ として以降の計算を行った。

Ag₁₃⁺ クラスターの NPA 電荷を表 1 に示す。Ag₁₃⁺ はカチオンにもかかわらず、クラスター表面の中心にある Ag (図 2b の Ag1) は負に帯電していた。Al₂O₃ 表面には表面塩基点の O が存在し、Ag クラスターはこの O と結合していることが実験的に示されている。したがって、正に帯電した Ag から構成される面 (図 2b の Ag8 ~ Ag13) が、Al₂O₃ 表面に接地していると考えられる。

Atom	Charge
Ag1	- 1.104
Ag2,Ag3	0.312
Ag4 ~ Ag7	0.214
Ag8 ~ Ag11	0.012
Ag12,Ag13	0.289

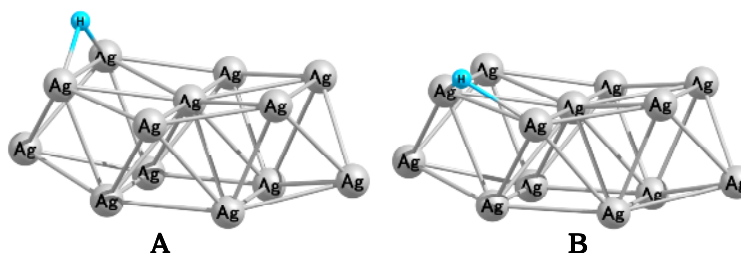


図3 ヒドリドのAg₁₃⁺へのbridge型吸着構造

そこで、水素(ヒドリド)が吸着するサイトとして、図 2b のクラスターの上側に位置する Ag1 ~ Ag7 で構成されるサイトを検討した。ヒドリドの吸着サイトの候補として on top、bridge、3-hollow のサイトを考慮して構造最適化を行った。その結果、安定構造として bridge 型に吸着している A、B の 2 種類が得られた(図 3)。中心原子 Ag1 やエッジサイトである Ag2 への on top 型吸着の構造計算では、最適化構造は得られたものの虚数振動が現れたため安定構造ではなかった。

Ag₁₃⁺ へのヒドリドの吸着エネルギーを、相対エネルギー変化 $E[\text{Ag}_{13}^{+}] + E[\text{H}^{\cdot}] - E[\text{Ag}_{13}^{+}\text{-H}^{\cdot}]$ で求めたところ、それぞれ 818.7、818.4 kJ/mol であった。吸着構造 A、B の系では H の NPA 電荷がそれぞれ -0.28 および -0.33 であった。したがって、H が Ag₁₃⁺ と結合した状態となっており、H-Ag 間におけるイオン結合の寄与が大きいため吸着エネルギーが大きくなったといえる。吸着構造 A と B を比較すると、吸着構造 A の二面角 (Ag-Ag-Ag-H) は 104.3 度とクラスター上面に対して立ち上がっているのに対し、吸着構造 B では 146.7 度とクラスターの縁から外側に突き出した構造となっていた。エネルギー的にはサイト A、B のどちらもヒドリド引き抜きの反応サイトとなりうるが、Al₂O₃ 等の担体上でのクラスターと吸着アルコキシドの幾何学的配置を考慮すると、B のサイトの方が水素の引き抜きに有利と考えられる。

2-propanol 分子から水素をヒドリドとして引き抜く反応は 1096.5 kJ/mol の吸熱反応である。Ag₁₃⁺ へのヒドリドの吸着エネルギーが 818.4 kJ/mol なので、孤立分子からヒドリドを引き抜いて Ag₁₃⁺ に吸着させたとしても反応には 280 kJ/mol のエネルギーが必要となる。Mg₄O₄ 担体に 2-propanol が解離吸着したモデルでは、不均一解離してアルコキシドが Mg に結合する。このときの吸着アルコキシドの NPA 電荷は -0.75 とアニオン性が強くなり、この吸着アルコキシドからヒドリドを引き抜きのに必要なエネルギーは 846.3 kJ/mol に減少した。したがって、このヒドリドが Ag₁₃⁺ に吸着すれば、ヒドリド引き抜きに必要なエネルギーは 28 kJ/mol となるので、エネルギー的にヒドリド引き抜きが可能であることが提案された。

以上の結果および考察から、Ag/Al₂O₃ 触媒における CH 活性化機構では次の 3 点が反応を促進する要因であることが示唆された。

- 1) 酸・塩基点が隣接する担体上でアルコールが不均一解離してアニオン性の吸着アルコキシドを生成し、そこから水素がヒドリドとして引き抜かれる。
- 2) 担体上での活性クラスターは Ag₁₃⁺ クラスターであり、Ag₁₃⁺ クラスターへのヒドリド吸着はイオン結合性の寄与があるため吸着エネルギーが大きくなる。
- 3) Ag₁₃⁺ クラスター構造は、その上面のブリッジ吸着サイトが吸着アルコキシドの水素部に近くに位置しているので、水素を引き抜きやすくする。