

2B13 銀・銅表面におけるプロピレンのエポキシ化反応に対する

Dipped Adcluster Model による理論的研究

(量子化学研究協会, JST-CREST) 石川 敦之, 中辻 博

Partial Oxidation Reaction of Propylene on Silver and Copper Surfaces: Dipped Adcluster Model Study

(QCRI, JST-CREST) Atsushi Ishikawa, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】 銀触媒によりアルケンからエポキシドを生成する部分酸化反応は、化学工業における最も重要な反応の一つである。しかし、その反応メカニズムには不明な点が多く、物理化学的な知見に基づいて触媒設計を行うためにはその解明が必須である。また、プロピレンを基質とした場合、完全燃焼が大部分となるため銀を触媒として用いることはできず、現在のプロピレンエポキシドの生産は多くのプロセスを経由する非効率的なものとなっている。したがって、プロピレンを酸素のみでエポキシ化する触媒を設計することは、表面化学・化学工業の大きな課題である。

近年、これらの系に対する様々な実験的・理論的な発展がみられ、 O_{nuc} (nucleophilic oxygen)、 O_{elec} (electrophilic oxygen)と呼ばれる表面酸素原子の状態が触媒機能に深く関連していることがわかってきた。すなわち、 O_{nuc} は C-H 結合を切断し、燃焼過程を導くが、 O_{elec} は C=C 部分を攻撃し、エポキシ化過程を導く。これらの酸素種の違いは O_{1s} の内殻電子結合エネルギー (Core electron binding energy: CEBE) に見られ、 O_{elec} と O_{nuc} はそれぞれ 530.0 ~ 4、528.3 ~ 5 eV の CEBE が測定されている。しかし、これらの酸素がどのような電子構造や表面構造を持っているかなどの点は不明である。

本研究では、これらの酸素種の詳細を解明し、さらにそれらの酸素によるエチレン・プロピレンの部分酸化反応を理論的に解明するため、DAM(Dipped Adcluster Model)を用いた検討を行った。

【方法】 基底関数には Ag に Los Alamos ECP + valence basis、C, H, O には 6-31+G(d) (構造最適化) と aug-cc-pVTZ (CEBE の計算) を用いた。構造最適化は DFT(B3LYP)法を用い、O 1s CEBE の計算には DFT 法、SECI 法、SAC/SAC-CI(SD-R 法)を用いた。励起演算子の摂動選択は $E_{thre}(S_2) = 1.0 \times 10^{-6}$, $E_{thre}(R_2) = 1.0 \times 10^{-7}$ (LevelThree)とした。表面クラスターの構造については結果の項目で説明する。全ての計算は Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】Ag(111)と Ag(110)に吸着した O 原子に対する、DAM による O_{1s} CEBE の計算結果を Table 1 に示す。DAM + SAC/SAC-CIを用いた時のみ、実験値を再現していることが分かり、それ以外の方法論では実験値と大きく異なっている。Ag(111)表面においては、fcc, hcp hollow サイトの CEBE が、 O_{elec} の実験値と一致しているおり、 O_{elec} は Ag(111)の酸素であると結論できる。また、Ag(110)における CEBE はいずれも O_{nuc} の実験値と近く、 O_{1s} CEBE のみでは O_{nuc} の位置を決定することはできない。しかし、XPSにおける O_{nuc} のピークは added-row 構造の構成を伴うことが走査トンネル顕微鏡および X 線回折の結果からわかっており、Table 1 の結果とこれらの実験結果を総合すると O_{nuc} は Ag(110) added-row 構造の酸素種であると結論できる。

Table 1. Core electron binding energies (in eV) of O atom on silver surface

		DFT(B3LYP)	SECI	SAC/SAC-CI	Experiment
Ag(111) ^a	fcc hollow	515.6	552.5	530.3	530.0-530.4
	hcp hollow	515.5	552.5	530.2	
	subsurface tet	516.2	553.8	531.1	530.6
	subsurface oct	516.4	554.2	531.3	
Ag(110)	four-fold hollow ^b	514.1	550.8	528.5	528.3-528.5
	short-bridge ^b	513.0	545.9	528.2	
	long-bridge ^b	514.9	550.7	528.9	
	added-row ^c	514.4	551.6	528.5	

a) Ag14(9,3) cluster was used. b) Ag13(9,4) was used. c) Ag21(3,12,6) was used.

次に、DFT法でこれら O_{elec} , O_{nuc} とエチレン・プロピレンの反応を検討した。Ag(111)とAg(110)に対して $Ag_{25}(16,9)$ と $Ag_{24}(3,12,9)$ クラスターを用いた(括弧内の数字は第1, 2, 3層の原子数を示す)。

Ag(111)およびAg(110)におけるエチレン・プロピレンの反応は、エポキシ化・アルデヒド化ともにエチレンがO原子に近づく遷移状態(TS1)、中間体(Int)、エポキシ化・アルデヒド化の遷移状態(TS2)を経由する。Ag(111)- O_{elec} におけるエチレンの反応ではTS2が律速段階であり、アルデヒド化とエポキシ化の活性化エネルギー(E_a)はそれぞれ17.4、18.8 kcal/molとなり、1.4 kcal/molしか差が無い。これに対して、Ag(110)- O_{nuc} ではTS1($E_a = 10.8$ kcal/mol)が律速となり、その E_a はAg(111)- O_{elec} の律速段階の E_a (~18 kcal/mol)よりも小さい。したがって、Ag(110)- O_{nuc} ではAg(111)- O_{elec} より部分酸化反応は速度論的に有利であるが、律速段階は選択的な過程では無いため、生成熱の大きいアルデヒド(43.7 kcal/mol)がエポキシド(15.8 kcal/mol)よりも多く生成することになる。

次に、Ag(111)、Ag(110)におけるプロピレンの反応も検討した(Figure 1)。プロピレンでは、エポキシ化・アルデヒド化に加えてアリルカチオン生成の反応経路も存在する。Ag(111)における反応では、エチレン同様にアルデヒド化の E_a がエポキシ化の E_a よりもわずかに低い。したがって、プロピレンでエポキシ化が特に不利であるわけではない。しかしながら、アリル水素引き抜きの E_a は9.7 kcal/molとエポキシ化・アルデヒド化よりも5 kcal/mol程度低いため、アリル水素の引き抜きが優先して起こる。

また、Ag(110)ではエチレン同様TS1($E_a = 12.4$ kcal/mol)がエポキシ化・アルデヒド化の律速段階である。これに対し、アリル化の律速段階は $E_a = 7.7$ kcal/molで起こり、Ag(111)同様にアリルカチオン生成が他の経路よりも5 kcal/mol程度有利である。よって、Ag(110)もAg(111)同様プロピレンのエポキシ化は困難である。

さらに、銀に代わる触媒の可能性としてCu(111)も検討した。しかし、この場合もアリル化の経路が $E_a = 13.9$ kcal/molとエポキシ化の $E_a(= 22.3$ kcal/mol)やアルデヒド化の $E_a(= 33.2$ kcal/mol)を大きく下回ることからやはりアリル化が優先的に起こるといった結果が得られた。

【結論】

1. SAC/SAC-CIによるO1s CEBEの計算結果から、エポキシ化機能に関連が深い O_{elec} , O_{nuc} はそれぞれAg(111) fcc/hcc hollow site, Ag(110) added-rowに吸着した酸素種であると決定できた
2. 今回検討したAg(111), Ag(110), Cu(111)表面でのプロピレンの反応では、エポキシ化の過程はエチレンの場合と同様の E_a で起こるが、いずれもアリルカチオンの生成がそれよりも有利になるため全体としては燃焼過程が有利である
3. Ag(110)- O_{nuc} はAg(111)- O_{elec} よりも反応性が高いが、エポキシドの選択能はAg(111)- O_{elec} に劣っている。したがって、銀触媒を用いる場合はAg(110) added-row構造の生成を抑えることができればエポキシドの選択性が向上すると予測できる
4. Cu表面は、Ag表面よりもアリル化がより優先的に起こる。しかし、Agの場合よりもアルデヒド化とエポキシ化の E_a の差が大きいことから、アリルカチオン生成をブロックすることができればCuはAgよりも優れた選択性を示すことが期待できる

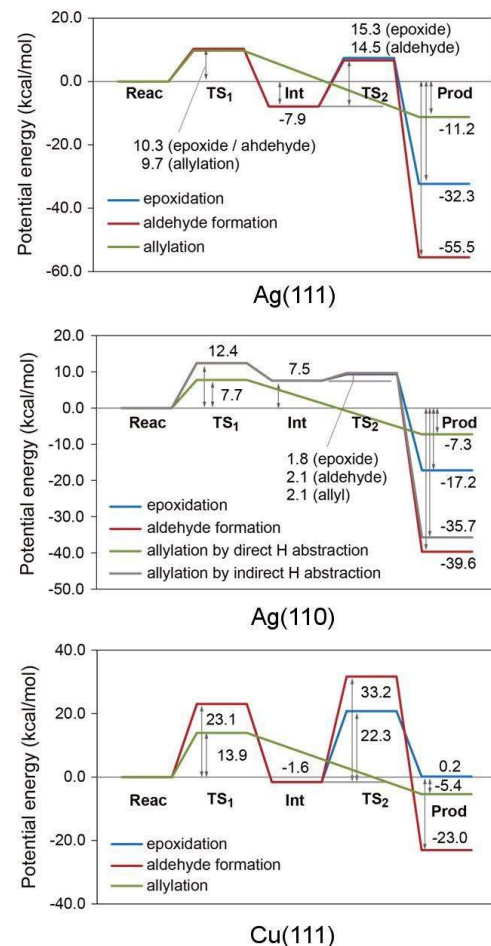


Figure 1. Partial oxidation reaction of propylene on silver and copper surfaces