

## 特 集

なぜこの触媒が良いのか?

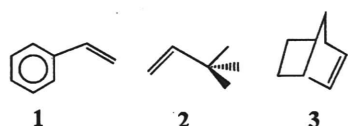
## オレフィンの部分酸化反応

中 辻 博\*<sup>1</sup>, 倉 本 圭\*<sup>2</sup>

銀触媒によるエチレンの部分酸化反応は工業的にも有用な反応である。この表面触媒反応のメカニズムを理論的に明らかにするとともに、プロピレンの部分酸化反応の可能性にチャレンジするための基礎を考える。

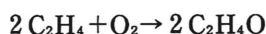
## 1. はじめに

エチレンの部分酸化反応に銀触媒が有用であることは、よく知られている<sup>1-5)</sup>。この表面触媒反応において、金属表面と反応子との間の電子のやりとりは非常に重要である。このような表面-分子相互作用系における電子の授受を滑らかに表現する理論的方法として、Dipped Adcluster Model (DAM) がある<sup>6-10)</sup>。本稿では、このDAMを用いて、銀表面上のエチレンの部分酸化反応の反応ルートとメカニズムを明らかにする。次に、プロピレンに同じ方法を応用するとどのような結果が得られるか、私達の研究<sup>11-18)</sup>を基に紹介し、プロピレンの部分酸化反応を設計するうえの一助としたい。なお、銀がエポキシ化に有効なオレフィンとしてエチレンの他に次のものが知られている。



## 2. エチレンのエポキシ化反応

エチレンのエポキシ化反応



は、その重要性から多くの研究がある<sup>1-5)</sup>。例えば室蘭工大の菖蒲先生によれば、部分酸化の活性酸素種はスーパーオキシドであり原子状酸素は完全酸化を導くとして反応式を立てると、7個のエチレンから6個のエチレンオキシドが生成することになり、選択率は $6/7=85.7$ となって実験のそれとほぼ合致する。ただこれを上回る変換率も報告されている。

エチレンは清浄な銀上には吸着しないので、気相中のエチレンが吸着酸素をアタックすると考え、活性種としては分子状の吸着酸素(スーパーオキシド,  $\text{O}_2^-$ )と原子状の吸着酸素の二つを考える。Fig. 1にエチレンと分子状吸着酸素の反応をDAMを用いて計算した結果を示した。まず、銀に $\text{O}_2$ が吸着して安定化する。それをエチレンが気相からアタックして、11.3 kcal/molのバリアを経て中間体ができる。そこから二つの道があり、一つは端の酸素が炭素をアタックしてエチレンオキシドになるルートで、バリアは1.8 kcal/molと低く、非常に滑らかに反応が進む。もう一つのパスは水素の転移を伴うもので、70 kcal/molという高いバリアがあり、とてもこれを登ることはできない。結局、第一の経路が非常に有利であり、従って分子状酸素は、非常に選択的にエチレンをエチレンオキシドに変換しているという結果になる。

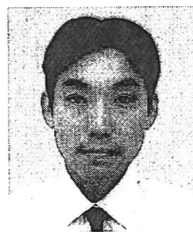
原子状酸素については、省略するが、水素転移をして完全酸化に向かう経路のバリアは同じくらい高く、またエチレンオキシドになる経路のそれも高く、したがってあまりセレクトィブでないということになる。ただ後者のパスでは電子移動がバリアのてっぺんになっており、例えば食塩、つまりアルカリ金属もハロゲンもどちらも助触媒になっているのは、ここに効いているためと思われる。

理論では、銀を取り去って同じ反応が進むか簡単に調べられるが、その結果は、全てが40 kcal/mol以上のバリアを伴うプロセスになって、銀触媒なしではこの反応は到

\*<sup>1</sup>HIROSHI NAKATSUJI

京都大学教授

〔最終学歴〕1971年京都大学工学部博士課程修了。工学博士。〔専門〕量子化学。〔趣味〕園芸。〔連絡先〕〒606-8501京都市左京区吉田 Fax. 075-753-5910 E-mail: hiroshi@sbchem.kyoto-u.ac.jp (勤務先)

\*<sup>2</sup>KEI KURAMOTO

京都大学

〔最終学歴〕2001年奈良先端科学技術大学院大学 (NAIST-RITE) 博士前期課程修了。工学修士。〔専門〕量子物理化学。〔趣味〕数学, 教育, バスケットボール。〔連絡先〕〒606-8501京都市左京区吉田本町 E-mail: kuramoto@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp (勤務先)

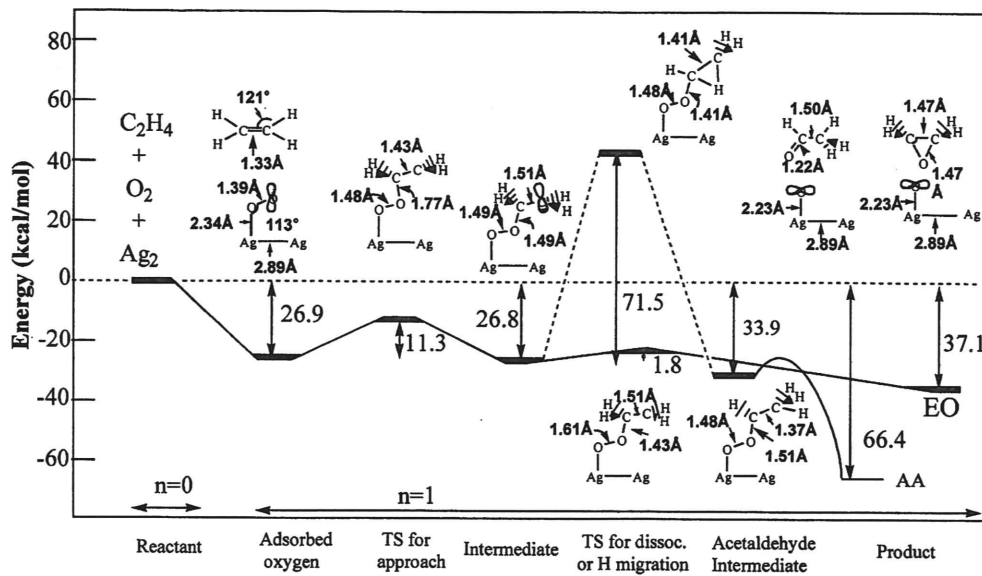


Fig. 1 Energy diagram for the reaction between ethylene and molecularly adsorbed superoxide on Ag surface. The route leading to ethylene oxide (EO) and acetaldehyde (AA) are shown by the solid and broken lines, respectively.

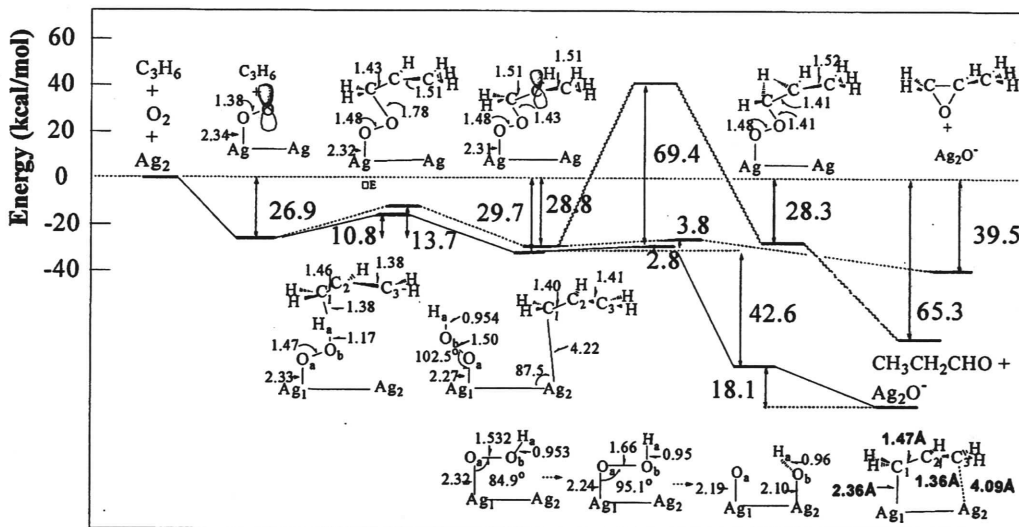


Fig. 2 Comparison of the energy diagrams for the reactions between propylene and molecularly adsorbed oxygen. The Route for the allylic H attack is shown by the solid line, and those for the carbon attack are shown by the broken and waved lines.

底進まないことが示される。

結論として、分子状の吸着酸素（スーパーオキサイド、 $O_2^-$ ）は非常に選択性が高いけれど、原子状吸着酸素は低いということになる。結局、触媒設計としては、 $O_2^-$ の方はいいので、原子状酸素の選択性をどうして高めていくかということになるかと思う。どうも電子移動がバリアに当たっていると思われるので、食塩などその電子移動を滑らかにするものがあるかという考え方になるかと思われるが、そのあたりの(助)触媒設計は今後の課題である。

### 3. プロピレンの部分酸化

プロピレンの部分酸化反応も工業的に重要である。しかしエチレンの場合には上のように銀触媒がうまくいくの

に、プロピレンの場合5%の収率しかない<sup>4,19~21</sup>。もったいないことに、ほとんどが燃えてしまう。どうしてだろうか？ プロピレンにはメチル基があるから、その置換基効果によって反応ががらっと変わるのだろうか？あるいはプロピレンになるとエチレンではなかった別の反応ルートが現れるのだろうか？理論的に検討してみよう<sup>15,16</sup>。

Fig. 2にエチレンの時と同様DAMを用いてプロピレンと銀表面上のスーパーオキサイドとの反応の経路とそのエネルギーレベルを調べた結果を示した。まず末端の炭素をアタックしてエチレンと同じ反応経路とたどらせてみると、Fig. 2の上の二つの経路がえられる。これらはエチレンのときと何も変わる所はない。つまり、完全酸化に導くアルデヒドに至るパスには69.4 kcal/molもの高いバリ

アがあるのに対して、プロピレンオキシドに至るルートは13.7 kcal/molのバリアがあるだけで極めて滑らかで、エチレンの時とよく似ている。省略するが、原子状酸素との反応の場合も非常によく似ている。要するに、HをCH<sub>3</sub>に変えたぐらいでは物事はあまり変わらないという直感のほう为正しい、そういう結果になっている。

だから、もしプロピレンの部分酸化がエチレンの部分酸化と同じくこの反応経路で進むとすれば、プロピレンオキシドは選択的に生成するはずであるということになり、明らかに実験の結果と矛盾する。ここで大事なことは、こういう反応経路が確かにあるんだということである。でも、実験と矛盾しているのはなぜだろうか？

そこで次に考えたのは、プロピレンにはメチル基があるので、このメチル水素を酸素がアタックする経路である。この経路では、Fig. 2の下段に示したようにヒドロパーオキシとアリルが生成しているが、ヒドロパーオキシは非常に不安定で、原子状酸素とOHになっていくと思われる。原子状酸素の場合は、直接OHとアリルになるだろう。こうして、銀の上にアリルが生成する経路が考えられる。この反応経路について計算するとFig. 2の一番下の経路が得られた。この経路は、先のプロピレンオキシドに至るルートよりすこし安定で、ほとんどバリアもない。原子状吸着酸素の場合も、省略するが、極めて滑らかにOHとアリルを生成するルートが計算された。このようにプロピレンオキシドができるのとは別の、吸着酸素がメチル水素を攻撃するパスがあり、明らかにそちらのほうが有利なパスであることがわかった。この経路では、アリルとOHができ、その後の反応についてはまだわかっていないが、このアリルはアリルアニオンに類似して反応性に富み、気相に脱離するという事は考えられないから、べちゃっとくっついて、それがたくさんいる酸素にどんどん食われて、最終的には、炭酸ガスと水になってしまうと考えられる。

結局、オレフィンの酸化反応をまとめると、アリル型の水素がある場合には、アリルアニオン中間体できて、これが完全酸化に向かってしまう。なければ、エポキシ化が進む。

だから、現実にはエポキシ化反応が起こっている例は、すべてアリル水素がない場合である。化合物3にはアリル水素があるが、アリルアニオンが安定化するには構造がきつすぎる。

従って、次の触媒設計の基本は、Fig. 2の下のルートをブロックする事を考えたらいいということになる。実際、プロピレンオキシドに至る安定なルートもあるのだから、アリルアニオンへのパスをつぶしさえすれば、そのパスが生きてくる可能性があるということである。アリル水素を他のグループで置き換えるというのは上に書いたようにOKだが、プロピレンでなくなってしまう。この小稿をお読みいただいた方の中でなにかいい方法を思いつかれた方は是非試していただけたらと思う。

最後に本稿に取り上げた研究成果は、現在早稲田大学の中井浩巳氏、カナダの胡振明氏およびその他中辻研の学生諸君の努力によって得られたもので<sup>11-18)</sup>、ここに記して感謝したい。また、文部省の特別推進研究によるサポートにも深く感謝したい。

## 文 献

- 1) 葛蒲明巳, 触媒講座7巻—基本工業触媒反応, 触媒学会編, 講談社サイエンティフィックス, p. 170. (1985)
- 2) K.A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, 89, 431 (1989)
- 3) 葛蒲明巳, 加納久雄, 触媒, 20, 381 (1978)
- 4) N.W. Cant, W.K. Hall, *J. Catal.*, 52, 81 (1978)
- 5) 小林正義, 菅野亨, 表面, 23, 331 (1985)
- 6) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 87, 4995 (1987)
- 7) H. Nakatsuji, H. Nakai, Y. Fukunishi, *J. Chem. Phys.*, 95, 640 (1991)
- 8) H. Nakatsuji, R. Kuwano, H. Morita, H. Nakai, *J. Mol. Catal.*, 82, 211 (1993)
- 9) H. Nakatsuji, *Proc. Surf. Sci.*, 54, 1 (1997)
- 10) H. Nakatsuji, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, 174, 283 (1990); *Can. J. Chem.*, 70, 404 (1992); *J. Chem. Phys.*, 98, 2423 (1993)
- 11) 中辻 博, 1996年基礎化学研究所懇話会講演集, p. 19 (1996)
- 12) H. Nakatsuji, H. Nakai, K. Ikeda, Y. Yamamoto, *Surf. Sci.*, 384, 315 (1997)
- 13) H. Nakatsuji, Z.M. Hu, H. Nakai, K. Ikeda, *Surf. Sci.*, 387, 328 (1997)
- 14) H. Nakatsuji, K. Takahashi, Z.M. Hu, *Chem. Phys. Lett.*, 277, 551 (1997)
- 15) H. Nakatsuji, Z.M. Hu, H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, 65, 839 (1997)
- 16) Z.M. Hu, H. Nakai, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, 401, 371 (1998)
- 17) Z.M. Hu, H. Ito, S. Hara, H. Nakatsuji, *Theo Chem.*, 461-462, 29 (1999)
- 18) 中辻 博, 胡振明, 表面, 37, 108 (1999)
- 19) M.F. Portela, C. Henriques, M.J. Pires, L. Ferreira, M. Baerna, *Catal. Today*, 1, 101 (1987)
- 20) P.V. Geenen, H.J. Boss, G.T. Pott, *J. Catal.*, 77, 499 (1982)
- 21) M. Akimoto, K. Ichikawa, E. Echigoya, *J. Catal.*, 76, 333 (1982)

Partial Oxidation of Olefins. Hiroshi NAKATSUJI and Kei KURAMOTO (Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan)

Partial oxidation of ethylene on a silver surface is an important industrial reaction. Here, the mechanism and the route of this catalytic reaction are clarified theoretically. Similar reactions of propylene are investigated, which offers a basis for challenging catalysis design for propylene oxide formation.

Key-words: Partial oxidation, Ethylene oxide, Propylene oxide, Olefin, Dipped adcluster model, Catalysis design

(© 2003 Catalysis Society of Japan)