

ゼオライト触媒による新規カルボニル化反応：
 小さい細孔による高い触媒作用の理論的研究
 (京大院工) ○ 松原冬彦, 中尾嘉秀, 佐藤啓文, 榎茂好

【緒言】

ゼオライトは規則的な細孔構造を持つアルミノケイ酸塩であり、カチオン交換能や分子ふるい作用などを利用した触媒として工業的に広く用いられている。学術的にも細孔という特異な空間を反応場に提供することから興味を持たれる。近年、ジメチルエーテル(DME)と一酸化炭素を原料とし、ゼオライトを触媒として用いたカルボニル化反応が報告された [1]。この反応は穏和な条件で高選択的に酢酸メチル(MA)を与える。さらに興味深いことに、8員環細孔(8MR)でのみ反応が進行し、それより大きな細孔では生成物が得られない。また、一酸化炭素により C-C 結合が生成される点もこれまでにない反応であり、興味深い。我々はこの反応の反応機構を解明するとともに、細孔による反応性の相違を明らかにすることを目的として理論的研究をおこなった。

【計算方法】

モルデナイトゼオライト触媒反応をとりあげた。このゼオライトには8MRと12員環細孔(12MR)の大きさの異なる2種類の細孔が存在する。

(1) 8MRにおける全反応経路

8MRのモデルとしてサイト T3(TはTetragonal centerの略)にAlが置換したクラスターモデル $[\text{AlSi}_6\text{O}_{10}\text{H}_5]^-$ (68T, Figure 1)を採用した。構造最適化は3層のONIOM法によりおこない、高精度部分 $[\text{AlSi}_3\text{O}_{13}\text{H}_{10}]^-$ (4T)にDFT(B3LYP)法を、中精度部分 $[\text{AlSi}_4\text{O}_6\text{H}_4]^-$ (42T)にMNDO法を、68T全体にUFF法を用いた。エネルギー変化はONIOMによる最適化構造を用いてDFT(B3LYP)法で求めた。構造最適化計算ではAlとSiには分極関数を加えたLANL2DZを、その他の原子には6-31++G**を用い、クラスター末端の水素原子では分極関数とアニオン関数を除いた。エネルギー変化を求める際にはAlとSiに6-31++G**を用い、それ以外には構造最適化計算と同じ基底関数を用いた。

(2) CO攻撃段階における8MRと12MRの比較

律速とされるCO挿入段階について、(1)よりよい方法で8MRと12MRを比較した。8MRのモデルとして68Tを、12MRのモデルとして $[\text{AlSi}_9\text{O}_{154}\text{H}_{60}]^-$ (92T, Figure 2)を採用した。構造最適化は2

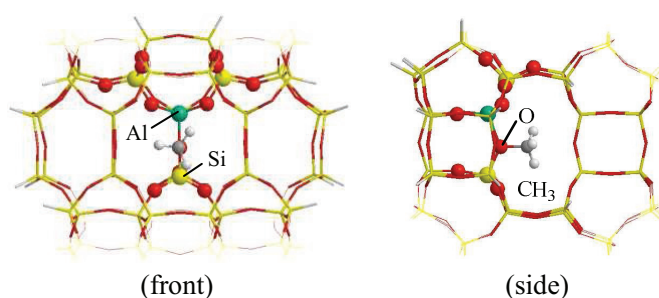


Figure 1. Cluster model 68T for 8MR. Ball & stick and Stick are model 4T and 42T respectively.

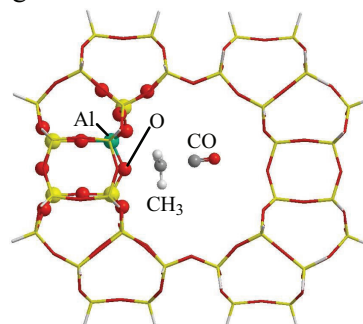


Figure 2. Cluster model 92T for 12MR. Ball & Stick is 6T. (Transition state of CO attack)

層の ONIOM 法によりおこない、高精度部分 $[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}\text{H}_{12}]$ (6T) に DFT (B3LYP) 法を、全体を MNDO 法により求め、高精度部分以外は結晶構造 [2] のまま固定した。エネルギー変化は最適化構造について DFT (B3LYP) あるいは DFT (M06) 法で求めた。基底関数には 6-31++G** を用い、クラスター末端の水素原子では分極関数とアニオン関数を除いた。モデルサイズに対する活性障壁の収束も検討した。

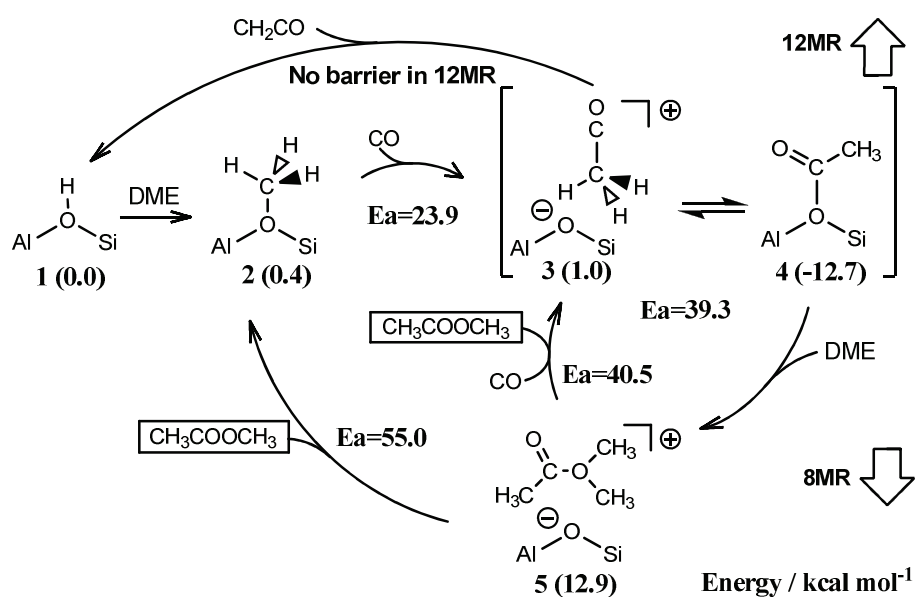
【結果と考察】

(1) 8MR における全反応経路

これまでは、**2** に CO が攻撃してカルボニル基を有する中間体を経由した後、DME の攻撃により MA を生成し、**2** を再生すると考えられていた (Scheme 1)。全経路を計算した結果、従来の経路では **5**→**2** が律速となった。この結果は CO 攻撃が律速である実験結果に矛盾する。反応過程を詳細に検討したところ、CO が **5** のメチル基と反応する新しい経路 **5**→**3** が見出された。この経路は **5**→**2** の過程に比べ活性障壁が低く、その結果 CO 攻撃が律速となり、実験結果と矛盾しない。

(2) CO 攻撃段階における 8MR と 12MR の比較

CO 攻撃 **2**→**3** の活性障壁を DFT (B3LYP) 法により評価したところ、8MR (モデル 68T) では $24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、12MR (モデル 92T) では $25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、有意な差は認められない。モデルサイズに対する依存性を検討したが、8MR では $24.8 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、12MR では $25.6 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、活性障壁に細孔環境の違いは現れない。一方、分子間相互作用の記述がよいとされる汎関数を用いると反応性に有意な差が認められ 8MR の活性障壁は 12MR のそれより低くなった。さらに、細孔による反応性の違いは CO 攻撃後の中間体 **3** の安定性にもみられる。**3** は 8MR の立体的な拘束のもとでは安定に存在するが、12MR では構造変化が可能のため活性障壁なしで H^+ が移動し、 CH_2CO を生成する。 CH_2CO の活性点への吸着は弱く、容易に解離して **1** に戻る。このため、12MR では触媒反応が進行しないことが明らかとなった。



Scheme 1

[1] Bhan, A.; Allian, A.; Sunley, G.; Law, D.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4919-4924.

[2] Alberti, A.; Davoli, P.; Vezzalini, G. *Z. Kristall.* **1986**, *175*, 249-256.