

1P126

Cu-ZSM-5 による酸素分子およびメタン活性化における水分子の影響

(京工織大*、岡山大**) ○廣瀬 裕樹*・湯村 尚史*・若杉 隆*・黒田 泰重**・小林 久芳*

Impact of water molecule on activation of dioxygen and methane by Cu-ZSM-5

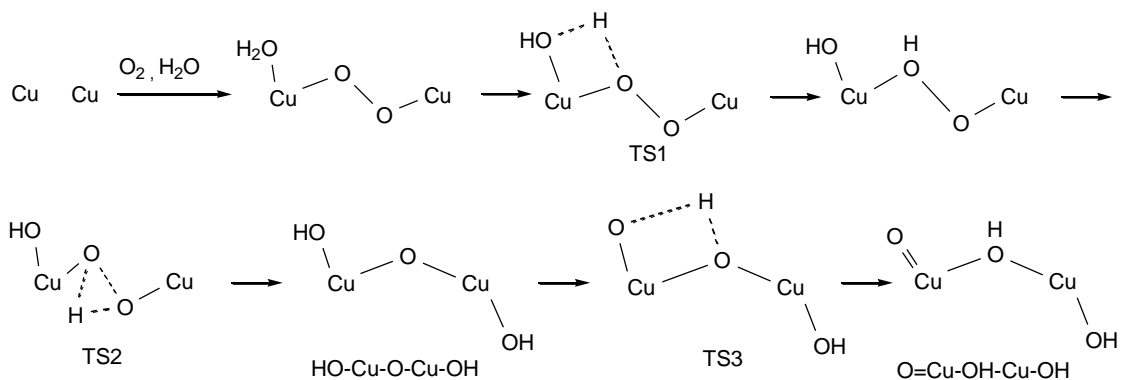
(Kyoto Institute of Technology*, Okayama Univ.***) ○HIROSE Yuuki* ; YUMURA Takashi* ;

WAKASUGI Takashi* ; KURODA Yasushige** ; KOBAYASHI Hisayoshi*

【緒言】 銅担持 ZSM-5 ゼオライト (Cu-ZSM-5) は酸素雰囲気下でメタンをメタノールに変換する [1]。この反応の活性種とし銅二核サイトが知られており、酸素分子が結合することで反応が開始する。この反応の中間体として酸素錯体や銅オキソ種が知られているが [2]、最近メタンを直接酸化する反応中間体として Cu-O-Cu 種の存在も提案されている [3]。しかし、Cu-O-Cu 種がどのように二核銅と酸素分子から生成されるかは明らかでない。一方、同種の酸素分子活性化反応は生体内酵素でも観測されているが、その場合、水分子の介在で容易に反応が進行することが知られている [4]。この生体内反応の類推から考えると、ゼオライトの触媒反応においても水分子が重要な役割をしているものと予想される。そこで本研究では、Cu-ZSM-5 による酸素分子活性化反応に水分子が関与した場合どのような反応中間体を經由するかを密度汎関数法計算で調べ、生成した反応中間体によるメタン活性化反応についても調べた。

【計算方法】 上述の反応に関する知見を得るため、B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法計算を行った。Cu-ZSM-5 のモデルとして $\text{Cu}_2\text{-Al}_2\text{Si}_{192}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$ を用いた。まず、水分子が関与した酸素分子活性化反応を調べるため、このモデルの 10 員環細孔内に水分子および三重項酸素分子を挿入し構造最適化を行った。その後、生成した反応中間体によるメタン活性化反応を調べるためメタン分子を挿入し構造最適化を行った。基底関数として、銅原子に 6-311G* 基底、挿入した水分子、酸素分子、2 つのアルミニウム原子に結合している酸素原子およびメタン分子に 6-31G* 基底、残りの原子に 3-21G 基底を用いた。

【結果・考察】 密度汎関数法計算の結果、水分子存在下 Cu-ZSM-5 における酸素分子活性化反応が Scheme 1 のように進行することが分かった。この機構では、まず二核銅に水および酸素分子が結合する。次に、水分子の水素原子が酸素原子に移り水酸基が新たに生成する。この水酸基の水素原子はもう一方の酸素原子に移り HO-Cu-O-Cu-OH 種に至る。その後、水酸基の水素原子が酸素原子に転移し O=Cu-OH-Cu-OH 種が生成する。HO-Cu-O-Cu-OH 種および O=Cu-OH-Cu-OH 種は、反応の初段階よりもエネルギー的に有利である。このため、これらの中間体の生成がエネルギー的に容易であることが明らかになった。



Scheme 1 水存在下 Cu-ZSM-5 による酸素分子活性化反応メカニズム

さらに、この二つの中間体のスピン密度分布に注目したところ、HO-Cu-O-Cu-OH 種 (Fig. 1) では橋かけ酸素に、O=Cu-OH-Cu-OH 種 (Fig. 2) ではオキソ種にスピン密度が局在していることが分かった。このことは、ラジカル性を有する酸素原子の存在を示唆しているため、このラジカル酸素原子によりメタンの C-H 結合は、直線型の遷移状態を経てホモリティックに開裂するものと考えられる (Scheme 2)。実際、二つの中間体におけるメタン C-H 結合開裂における活性化エネルギーを求めたところ、HO-Cu-O-Cu-OH 種の場合では 11.5 kcal/mol で、O=Cu-OH-Cu-OH 種の場合は 7.9 kcal/mol であった。この活性化エネルギーの値は実験で求められる活性化エネルギーに匹敵するものである [3]。さらに、オキソ種は橋かけ酸素よりもメタンの C-H 結合に対し高い活性を有することが分かった。以上の研究により、水分子存在下で Cu-ZSM-5 による酸素分子活性化反応において水分子が関与することにより触媒活性の高い反応中間体が生成することが密度汎関数法計算により明らかとなった。

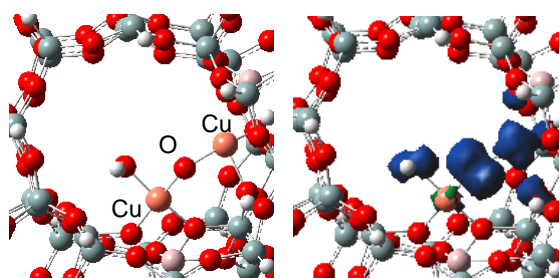


Fig. 1 HO-Cu-O-Cu-OH 種のスピン密度分布

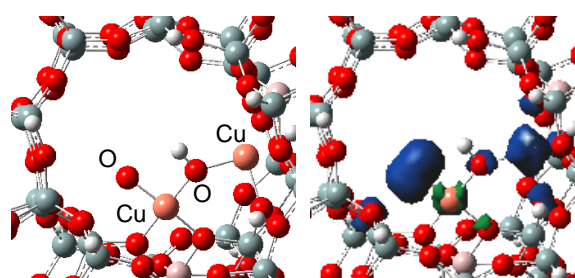
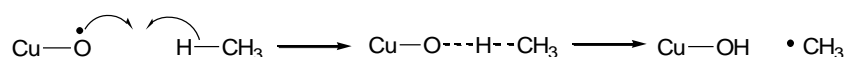


Fig. 2 O=Cu-OH-Cu-OH 種のスピン密度分



Scheme 2 ラジカル酸素原子によるメタン C-H 結合活性化反応機構

[参考文献] [1] Groothaert, M. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1394. [2] Yumura, T. et al., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 508. [3] Woertink, J. S. et al., *PNAS*, **2009**, *106*, 18908. [4] Kamachi, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10686