

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

(京工織大院・工学科学<sup>1</sup>,岡山大院・自然科学<sup>2</sup>)○廣瀬 裕樹<sup>1</sup>,湯村 尚史<sup>1</sup>,若杉 隆<sup>1</sup>,黒田 泰重<sup>2</sup>,小林 久芳<sup>1</sup>

Reactive intermediates formed in dioxygen-activated Cu-ZSM-5

with one or two water molecules

(Kyoto Institute of Technology<sup>1</sup>, Okayama Univ.<sup>2</sup>) ○HIROSE Yuuki<sup>1</sup>; YUMURA Takashi<sup>1</sup>;WAKASUGI Takashi<sup>1</sup>; KURODA Yasushige<sup>2</sup>; KOBAYASHI Hisayoshi<sup>1</sup>

## 【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て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、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 [2]。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。さらに、このメタン-メタノール転換反応は水分量をコントロールすることで調整可能であることも報告されている [3]。

以上の実験報告に踏まえ本研究室では、ゼオライトの十員環細孔内部におけるメタン活性化反応のメカニズム解明を目指した密度汎関数法計算を行っている [4]。その結果、Cu-ZSM-5 の活性サイト近傍に 1 分子の水が存在する場合 HO-Cu-O-Cu-OH 種および O=Cu-OH-Cu-OH 種が容易に生成することを明らかにしている。この 2 つの活性種はラジカル酸素原子を有し(Fig. 1)、その結果としてメタンの C-H 結合を効率よく活性化する。しかし、これらの活性種は水分子の数が増えた場合でも生成するのか、またその状況においてもメタンへの活性を示すかについては疑問が残る。そこで、本研究では水分子の数が増加した場合 (2、3、6 分子) において酸素活性化 Cu-ZSM-5 がメタンの C-H 結合を切断することが可能かを密度汎関数法計算を用いて調べた。

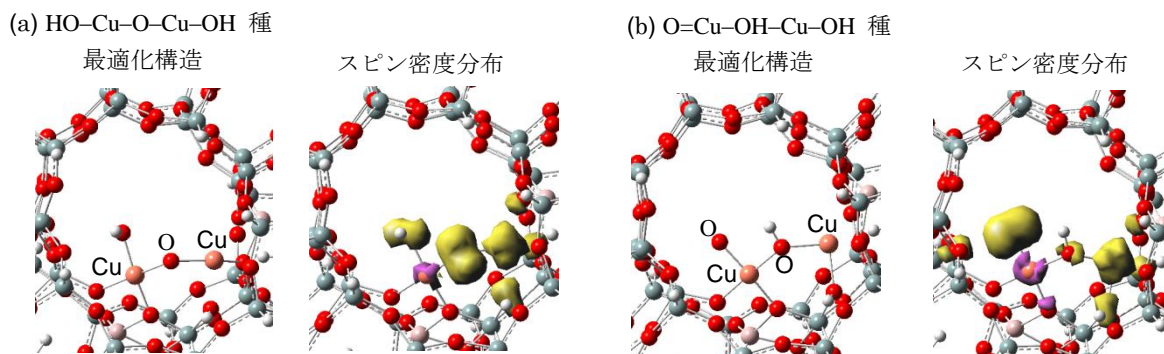


Fig. 1 (a) HO-Cu-O-Cu-OH 種および (b) O=Cu-OH-Cu-OH 種の最適化構造とスピン密度分布

## 【計算方法】

上述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  $\text{Cu}_2\text{-Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$  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]

挿入水分子数の違いにより酸素分子の Cu-ZSM-5 への結合様式がどのような影響を受けるかを調べた。Fig. 2 に挿入水分子数に依存した酸素活性化 Cu-ZSM-5 の最適化構造を示す。水 1 分子が挿入された場合、1 つの銅原子に配位しその配位環境が飽和になるが、もう 1 つの銅原子は配位不飽和となることがわかった (Fig. 2a)。水 2 分子の場合ではそれぞれの銅原子に水分子が結合し、2 つの銅原子が配位飽和となる (Fig. 2b)。それ以上の水分子が挿入する場合は、さらなる水分子は銅原子と直接結合できず、銅に配位した水分子と水素結合を形成することがわかった (Fig. 2c-d)。この場合、銅の配位環境は飽和である。この銅原子の配位環境は酸素分子の結合様式を決定する。実際、水 1 分子の場合ではトランス・エンドオン型であり、水 2、3、および 6 分子の場合ではシス・エンドオン型構造となった。

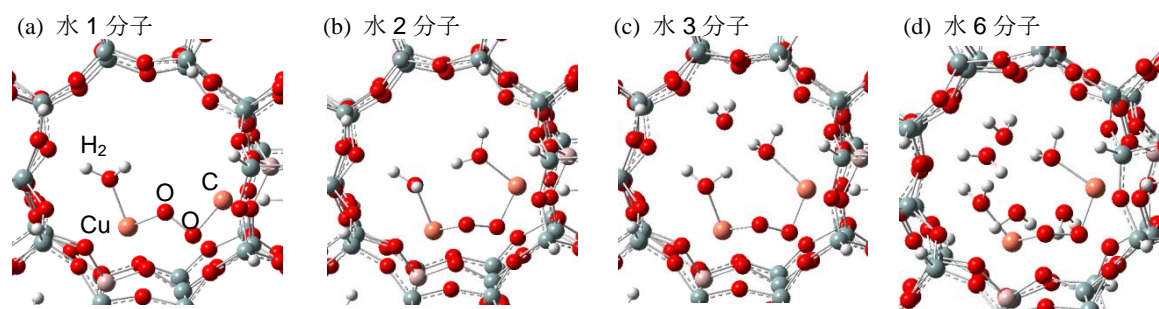
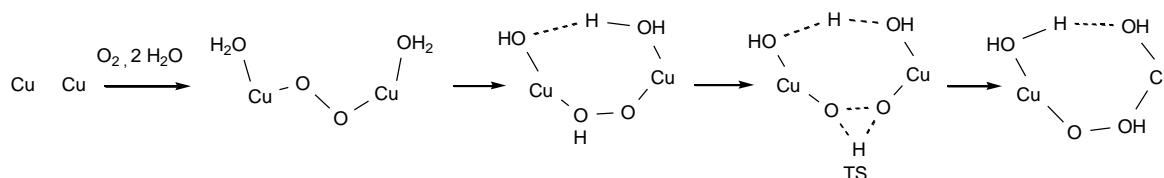


Fig. 2 Cu-ZSM-5 に水を (a) 1 分子、(b) 2 分子、(c) 3 分子、(d) 6 分子挿入した場合の最適化構造

Fig. 2c および 2d の場合の構造は Fig. 2 b の構造と類似しているため、水 2 分子存在下における Cu-ZSM-5 における酸素分子活性化を議論する (Scheme 1)。この反応の初段階では、1 つの水分子の水素原子が橋かけ酸素原子に移り 2 つの水酸基が生成する。この時、生成した水酸基と残りの水分子との間に水素結合が働くことがわかった。その後、橋かけ酸素に移動した水素原子が、残りの橋かけ酸素原子に移動する。この時、水素結合で結び付いている水酸基と水分子の間で水素原子の移動が起こる。このステップで注目すべきことは酸素分子が活性化されないことである。これは水酸基-水分子間における水素原子の移動が影響している。実際、この水素原子の移動により銅原子から橋かけ酸素へ電子が移動せず、その結果として OO 結合は開裂しないことがわかった。この OO 結合の開裂はラジカル酸素の生成に不可欠であることから、水 2 分子の挿入された酸素活性化 Cu-ZSM-5 ではラジカル酸素種が生成しないためメタンに対する活性を示さないことが明らかとなった。この現象は、ラジカル種が生成する水 1 分子の場合とは対照的である。従って、酸素活性化 Cu-ZSM-5 によりメタンの C-H 結合を活性化するには含有水分量のコントロールが重要であることが理論的にも明らかになった。



Scheme 1 水 2 分子を加えた場合の反応メカニズム

## [参考文献]

- [1] Groothaert, M. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1394. [2] Woertink, J. S. et al., *PNAS*, **2009**, 106, 18908. [3] Alayon, E. M. et al., *ACS Catal.*, **2014**, 4, 16. [4] Yumura, T. et al., *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 508.