

ZSM-5 ゼオライト内部で生成する金属カチオンによるメタンの C-H 結合の活性挙動に関する QM/MM ONIOM 計算

(京工織大院¹⁾) ○永久智¹、湯村尚史¹、若杉隆¹

QM/MM ONIOM calculations of methane activation on coinage metal-exchanged ZSM-5 zeolite

○Tomo NAGAHISA¹, Takashi YUMURA¹, Takashi WAKASUGI¹
¹Kyoto Institute of Technology, Japan

【Abstract】 QM/MM ONIOM calculations were used to analyze the reaction mechanism for the methane activation by coinage-metal exchanged ZSM-5 zeolite, and further reaction with carbon dioxide to form acetic acid. Dual and single coinage-metal cations were considered inside ZSM-5 whose two silicon atoms are substituted for two aluminum atoms. ONIOM calculations found potential energy surfaces on the formation of acetic acid mediated by coinage-metal exchanged ZSM-5 zeolite. According to ONIOM calculations, dual copper cations inside ZSM-5 with two substituted Al atoms can exhibit high catalytic activity toward methane and further reaction with carbon dioxide to form acetic acid.

【緒言】 貨幣金属を担持した ZSM-5 ゼオライトは、その内部に金属カチオンを有するため、メタン C-H 結合を活性化することが知られている。このメタン活性化機能は、金属カチオンの種類や数、さらに、ゼオライト骨格に含まれるアルミニウム原子の配置に依存する [1]。さらに、貨幣金属担持ゼオライトのメタン活性化反応で生成する活性種を利用し、温室効果ガスである二酸化炭素を酢酸に変換する反応プロセスが報告されているものの、その反応性は乏しく [2] 問題点の一つになっている。この問題点を克服するために、本研究では貨幣金属担持 ZSM-5 ゼオライトによるメタンの活性化反応と生成する活性種と二酸化炭素との相互作用でどのように酢酸が生成するかを、密度汎関数法 (QM DFT) 計算と分子力場 (MM) 法を組み合わせた QM/MM ONIOM 計算で調べた。

【方法 (実験・理論)】 上述の研究目的を達成するため、ZSM-5 ゼオライトのナノ細孔を合理的に表現するモデルとして $\text{Al}_2\text{Si}_{345}\text{O}_{616}\text{H}_{160}$ を構築した。このゼオライト内部に単核もしくは二核の貨幣金属を挿入し、貨幣金属担持 ZSM-5 ゼオライトモデル ($\text{M}_x\text{-Al}_2\text{Si}_{345}\text{O}_{616}\text{H}_{160}$; $\text{M}_x\text{-ZSM-5(Al}_2)$) を構築した。この $\text{M}_x\text{-ZSM-5(Al}_2)$ モデルを用いてメタンの C-H 結合活性化および、その後の二酸化炭素との反応で生成する局所安定構造と遷移状態を求めた。QM 領域では M06L 汎関数を用いた密度汎関数法計算を、MM 領域では Universal Force Field を用いた。QM 領域の基底関数として貨幣金属には CEP-121 基底、その他の原子には 6-31G*を用いた。

【結果・考察】 単核もしくは二核 $\text{Cu}_x\text{-ZSM-5(Al}_2)$ ゼオライトによる酢酸生成反応のエネルギープロファイルを Figure 1 に示す。この酢酸生成反応は、メタンの C-H が銅カチオンによって活性化する遷移状態 (TS1) を経由することで開始する。このメタンの活性化は、メタン炭素原子と銅カチオンとの間に相互作用が働くことで誘発され、その結果としてメチル基と銅カチオンとの間に共有結合が生成した中間体 (INT) に至る。この中間体では、一つの水素原子がゼオライト骨格に移りブレンステッド酸点を形成する。このブレンステッド酸点は二酸化炭素を水素結合により吸着する。実際、二酸化炭素とブレンステッド酸点との相互作用で生成する中間体 (CO_2 Ads) は、

エネルギー的に安定化であることがわかる (Figure 1). その後、二酸化炭素が折れ線構造に変形することによりメチル基との間に共有結合を生成する遷移状態 (TS2) を経て酢酸が生成する.

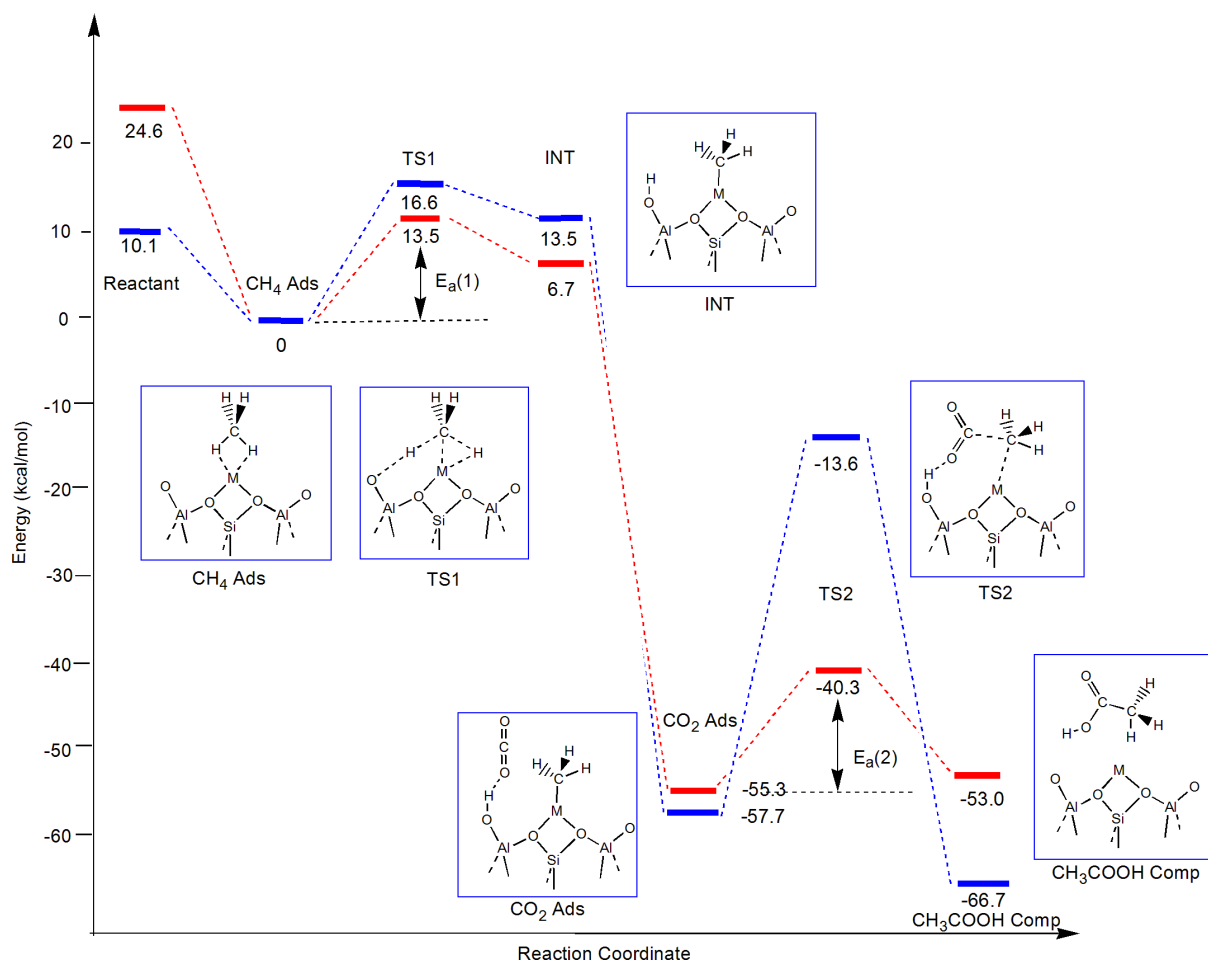


Figure 1 Energy profiles for formation of acetic acid by the reaction between methane and carbon dioxide on Cu-ZSM-5(Al₂) (blue) and Cu₂-ZSM-5(Al₂) (red).

このエネルギープロファイルから、メタン活性化の遷移状態 (TS1) の方が、酢酸生成の遷移状態 (TS2) よりもエネルギー的に不利であることがわかる。つまり、メタン活性化がこの反応全体での律速段階であることを示唆している。さらに、TS1 および TS2 の活性化エネルギーを $E_a(1)$ および $E_a(2)$ とし、ゼオライトに担持された貨幣金属の反応性を比較した (Table 1). Table 1 より、 $E_a(1)$ 値は二核金および二核銅を担持した ZSM-5(Al₂) 最少となった。さらに、Cu₂-ZSM-5(Al₂) では最小の $E_a(2)$ 値を示すことが明らかとなった。従って本研究により、二核銅を担持した ZSM-5(Al₂) は、メタン-二酸化炭素を酢酸に変換する有望な触媒であることが予測された。

Table 1 $E_a(1)$ and $E_a(2)$ values in the reaction mediated by M_x-ZSM-5(Al₂) in kcal/mol

M _x	Au ₁	Ag ₁	Cu ₁	Au ₂	Ag ₂	Cu ₂
$E_a(1)$	17.2	27.4	16.6	13.4	52.1	13.5
$E_a(2)$	47.7	24.1	44.1	80.0	43.6	150.

【参考文献】[1] (a) Yumura, T. et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 508. (b) Itadani, A. et al., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10680. (c) Oda, A. et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19525.

[2] Brian D. et al. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6719.