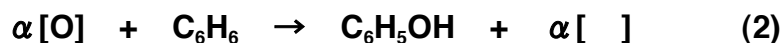


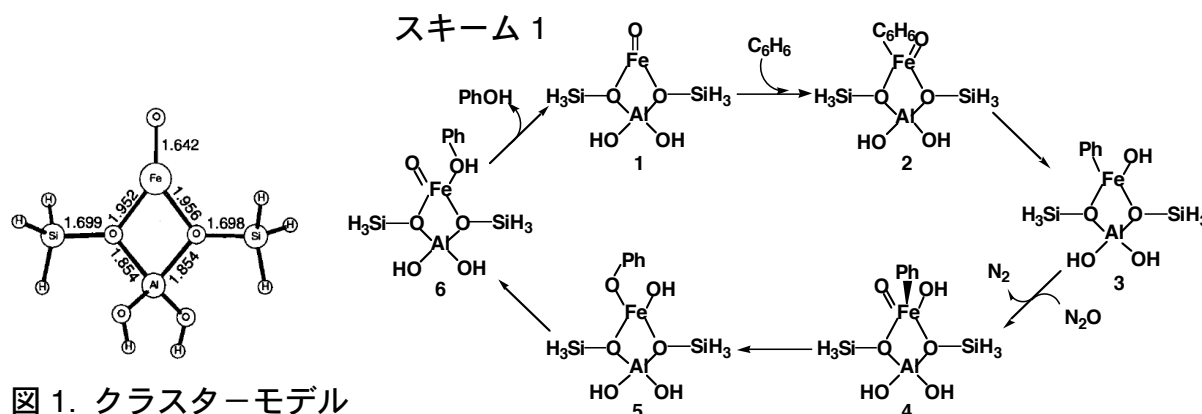
# 1P066 QM/MM 法による Fe-ZSM-5 細孔内の反応場の理論的研究

(九大先導研) ○鈴木邦彦 塩田淑仁 吉澤一成

【序】 Fe-ZSM-5 においてベンゼンと  $N_2O$  が反応し、フェノールを生成することが報告されている。この反応では、ゼオライト表面に吸着した  $N_2O$  が分解し、その結果できた  $\alpha$ -酸素と呼ばれる活性種とベンゼンが反応することで、100%に近い転化率でフェノールが生成する[式(1)(2)]。<sup>[1]</sup>



この Fe-ZSM-5 における反応では、活性種である  $\alpha$ -酸素が重要な役割を果たしていると考えられている。以前、我々のグループは、 $\alpha$ -酸素は Fe-ZSM-5 に吸着した  $N_2O$  が分解することで生成した  $FeO^+$ を含むものと考え、Fe-ZSM-5 から部分的に活性サイト周辺を抜き出したクラスター（図 1）を計算モデルとし、密度汎関数法を用いて、この反応を理論的に解析した。<sup>[2]</sup>その結果、次に示すスキーム 1 の触媒サイクルが存在し、反応が自発的に進行することが明らかとなった。しかし、実験事実からゼオライト細孔の立体効果は反応性の向上に重要な寄与をしていると考えられており、以前の研究では細孔の効果を評価することができなかった。そこで、本研究では、十分に細孔の立体効果を取り込むために計算モデルを拡大し、活性サイトを最も大きな空間に面している T12 サイトに設置し、量子力学計算(QM 法)と分子力学計算(MM 法)を組み合わせた QM/MM 計算を用いて、Fe-ZSM-5 細孔内におけるベンゼンの反応性を理論的に解析した。



【計算方法】 QM/MM 法としては ONIOM 法を用いた。<sup>[3]</sup>QM 領域の計算方法は B3LYP 法、基底関数は鉄以外には D95\*\*基底、鉄の基底関数には Wachters-Hay 基底を用いた。MM 領域は UFF 法を用いた。電荷は 0、スピン多重度は 4 重項状態と 6 重項状態を考え、反応物、遷移状態、中間生成物及び生成物の構造最適化を実行した。全ての計算には、GAUSSIAN03 プログラムを用いた。

【結果と考察】 我々は図 2 に示すような現実系モデルを用い、スキーム 1 の触媒サイクルを解析した。この触媒サイクルでは、まず、ゼオライト表面に吸着した  $N_2O$  が鉄原子上で分解され、 $\alpha$ -酸素を含む反応物 1 を生成する。次に、ベンゼンが鉄原子に配位して反応物錯体 2 を形成する。ベンゼンの C-H 結合が開裂し、 $\alpha$ -酸素によって水素原子は引き抜かれ、フェニル基とヒドロキシル基が鉄原子に配位した中間体 3 を形成する。この C-H 結合開裂のステップは律速段階であり、活性化エネルギーは 14.9 kcal/mol と非常に小さな値になった。再び、 $N_2O$  が鉄原子上で分解され、オキシ基が新たに配位した中間体 4 を形成する。次に、フェニル基が鉄原子からオキシ基に転位し、中間体 5 を形成する。さらに、フェニル基がヒドロキシル基に転位し、フェノールが鉄原子に配位した生成物錯体 6 を形成する。そして、フェノールが脱離すると、再度、反応物 1 になる。この触媒サイクルにおいて、中間体 4 を形成する段階までは 4 重項状態で、それから再び反応物 1 を形成する段階までは 6 重項状態で、反応が進行しやすいことがわかった。また、クラスターモデルと比べて、現実系モデルでは遷移状態の相対的なエネルギーが安定となり、反応が進行しやすいため、細孔の立体効果はベンゼンの反応性の向上に重要な寄与をしていることが明らかとなった。

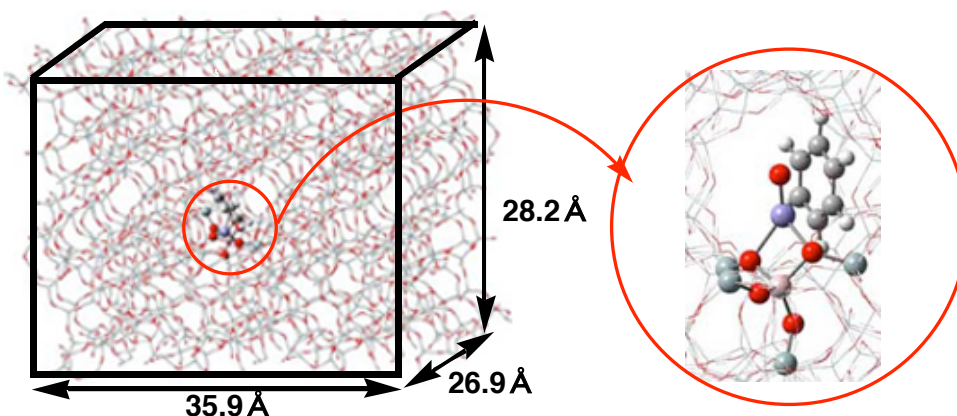


図 2. 現実系モデル (左 : MM 領域のモデル, 右 : QM 領域のモデル)

#### 【参考文献】

- (1) Sobolev, V. I.; Panov, G. I.; Kharitonov, A. S.; Romannikov, V. N.; Volodin, A. M.; Ione, K. G. *J. Catal.* **1992**, 139, 435.
- (2) Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Kamachi, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11404.
- (3) Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357.