

4E17

ベンゼン水酸化反応における鉄活性点とゼオライト反応場の理論的解析 (九大先導研) ○塩田淑仁, 鈴木邦彦, 吉澤一成

【序論】Fe-ZSM-5は N_2O とベンゼンを直接反応させ、窒素とフェノールに変化させる。この反応は、クメンを経由しないベンゼンの直接酸化反応として重要である。反応メカニズムは次のように提案されている。まず N_2O が活性点で分解されて、活性種の α -酸素を生じる。ついで、 α -酸素がベンゼンと反応しフェノールを生じる。しかし、その詳しいメカニズムは明らかにされていない。そこで我々はまず、 α -酸素のモデル化を行い、その反応性を検討した上で、密度汎関数法を用いて反応経路を決定し、可能な触媒サイクルを提案する。さらに、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ゼオライトの役割についても考察した。

【計算方法とモデル】活性点モデルの計算には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。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。スピン多重度は4重項状態と6重項状態を考えた。活性点として図1に示すようなモデルを考えた。QM/MM法は、計算モデルをQM領域とMM領域に分割し、中心部分をQM法、周辺部分をMM法で計算する方法である(1式)。鉄活性点近傍のQM領域を密度汎関数法で、周辺ゼオライト骨格のMM領域をUFF法で計算した。QM領域にはAl原子に配意する4つのOSiH₃とFeOに設定し、MM領域には約2000原子のSiO₂をゼオライト骨格として活性点周辺に配置した。(図2)

$$E^{total} = E^{QM}(B3LYP) + E^{All}(UFF) - E^{QM}(UFF) \quad (1)$$

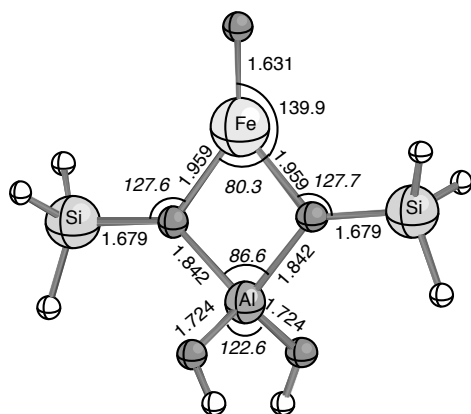


図1 活性点モデル

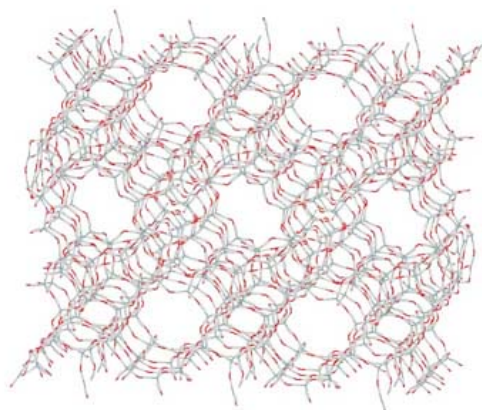


図2 QM/MM計算のMM領域

【結果および考察】触媒サイクルは4段階で進行することが明らかとなった。(図3) N_2O はゼオライト内の鉄原子上で分解され、窒素と鉄オキシ種 $[FeO]Z$ を生じる。(i) $[FeO]Z$ がベンゼンと活性な錯体 $[FeO(C_6H_6)]Z$ をつくり、反応が開始される。C-H結合は 14.9 kcal/mol の活性化エネルギーにより切断されて中間体 $[Fe(OH)(C_6H_5)]Z$ となる。中間体 $[Fe(OH)(C_6H_5)]Z$ は鉄イオンに水酸基とフェニル基が配位した構造をもち、エネルギーは 22.9 kcal/mol だけ $[FeO(C_6H_6)]Z$ よりも安定化する。(ii) 中間体 $[Fe(OH)(C_6H_5)]Z$ で、鉄イオンがさらに N_2O によって酸化され、中間体 $[Fe(O)(OH)(C_6H_5)]Z$ を生じる。(iii) 次に中間体 $[Fe(O)(OH)(C_6H_5)]Z$ からフェニル基が鉄から酸素側に転位して中間体 $[Fe(O)(C_6H_5OH)]Z$ になる。中間体 $[Fe(O)(C_6H_5OH)]Z$ はフェノールがAに配位した構造をもち、(iv) 最後に、フェノールが脱離して、鉄オキシ種 $[FeO]Z$ となりサイクルの最初にもどる。フェノールの脱離には 16.1 kcal/mol 必要であるが、ベンゼンと鉄オキシ種は 13.2 kcal/mol の安定化エネルギーがある。そのため、この交換反応はそれほど困難ではなく、触媒サイクルは自発的に進行すると考えられる。

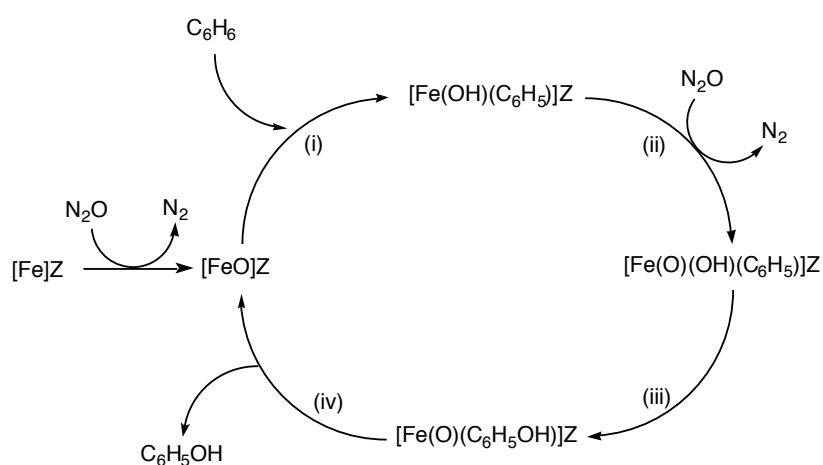


図3 触媒サイクル

【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.
- (4) Shiota, Y.; Suzuki, K.; Yoshizawa, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3118.