

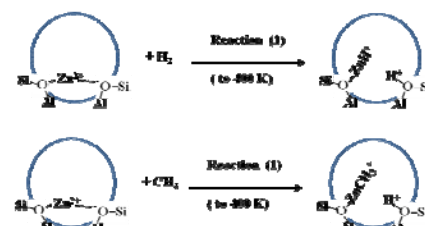
ZnMFI を利用した水素・メタンの活性化とその活性サイト

(岡山大¹・京都工繊大²) 織田 晃¹・鳥越裕恵¹・板谷篤司¹・
大久保貴広¹・湯村尚史²・小林久芳²・○黒田泰重¹

【緒言】ゼオライト中にイオン交換された金属イオンは、バルク中の金属イオンとは全く異なり、特異な現象（たとえば、室温における N_2 、 H_2 吸着現象や Xe 化合物形成など）を発現させることを明らかにしてきた。これらの現象はゼオライト空間を利用した新物質の創製という点から大変興味深い。これらの特異性発現に関連して、最近、亜鉛イオン交換 MFI 型ゼオライト (ZnMFI) において、 H_2 や CH_4 が室温付近でさえ活性化されることがわかってきた。^{1,2)} それらの分子を活性化するサイトの状態解明をめざして本研究を行った。結果として、MFI 中の M7 サイトで、しかも特殊な Al 配列を有するサイト (M7-S2 サイトと呼称) 上において、 H_2 と CH_4 を容易に活性化できることがわかった。^{1,2)} それらの活性化プロセスについて、実験と DFT 計算結果に基づいて、提案モデルの妥当性を議論する。

【結果と考察】ZnMFI は室温で H_2 と反応し、新たなバンドが 3615 と 1933 cm^{-1} に出現する。それぞれ、B 酸点の-OH 種と-ZnH 種に帰属できる。 CH_4 との反応では、B 酸点の-OH 種に帰属できる 3615 cm^{-1} のバンドおよび-ZnCH₃ 種中の C-H 伸縮振動バンドが 2930, 2892 cm^{-1} に観測される。これらの結果は、いずれの系でも H_2 および CH_4 の不均一結合開裂過程を経て解離吸着種が形成されたことによると解釈できる (Scheme 1)。また、最初に CH_4 を解離吸着させた後、 H_2 で処理しても、解離吸着 H_2 種による-ZnH バンドは出現しないこともわかった。このことは、 H_2 と CH_4 との活性化は同一のサイト上で起こることを示す。これらの解離過程を、計算化学実験により、検討した。まず、MFI 中の M7 サイトに対して、Al を二個導入した (Fig. 1)。このモデル上で H_2 の解離は自発的に生ずることがわかった。さらに、このモデルにより、 CH_4 の解離過程も再現できた。 H_2 および CH_4 の解離過程 (安定化エネルギー) を Fig. 2 に示す。また、他の種々の導入位置も検討した結果、 H_2 の解離が自発的に生じるサイトは、この提案したサイトのみであることがわかった。以上のように、室温付近での水素と CH_4 の解離吸着は ZnMFI 中の M7-S2 サイト上で引き起こされることが明らかになった。 CH_4 の活性化過程における活性化のメカニズムの検討を行った結果、メタンから亜鉛の 4s 軌道への電子供与が大きな役割をしていることが明らかになった。また、これらの結果は、ゼオライト中のアルミニウムの配置に対する情報が初めて得られたことを示している。

【参考文献】1) Oda, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 57, 7719. 2) Oda, A. et al., submitted for publication.



Scheme 1 Reaction with H_2 or CH_4 observed in ZnMFI.

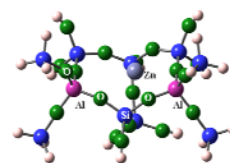


Fig. 1 The M7-S2 model: $ZnAl_2Si_9O_{20}H_{20}$.

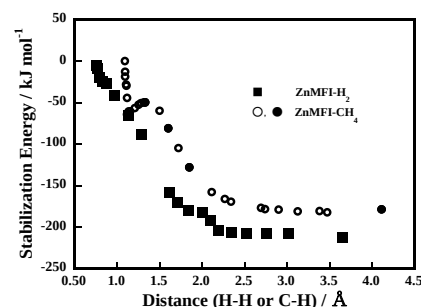


Fig. 2 Energy changes in the dissociation processes of H_2 and CH_4 on the M7-S2 site.

Activation of H_2 and CH_4 Utilizing ZnMFI as a Prominent Reaction Field

A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda (Okayama Univ.; e-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp)

We have recently succeeded in specifying the location of the Zn^{2+} ion in MFI that exhibits the potential for H-H bond cleavage in an H_2 molecule at room temperature, and have found that an unprecedented reversible redox behavior, involving formation of a stable atomic Zn^0 , takes place on a particular site. On the basis of such fundamental work, we planned to use H_2 as a probe molecule for examining the state of the CH_4 activation site in ZnMFI. By combining the IR spectroscopy with a DFT calculation, it has become apparent that the heterolytic C-H bond dissociation of CH_4 has an activation energy of 15 $kJ\ mol^{-1}$ and takes place on a monomeric Zn^{2+} at the M7-S2 site. The M7-S2 site has a specific Al arrangement in MFI. It was proved that this site is the same one to exhibit a pronounced reactivity for the H-H bond cleavage of H_2 , even at 300 K.