

Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten katalytischer Reaktionen mit chemischer Genauigkeit

C. Richard A. Catlow*

DFT-Rechnungen · Heterogene Katalyse ·
QM/MM-Rechnungen · Reaktionskinetik · Zeolithe

Die Computerchemie ist heute in allen Bereichen der chemischen Wissenschaften präsent und wird weithin zur Interpretation von Experimenten genutzt. In vielen Fällen ist die gelieferte Information nur semiquantitativ, es werden also Modelle und Trends berechnet und zur Erklärung des Experiments herangezogen. Mit Fortschreiten des Gebiets hin zu einer Vorhersagewissenschaft ist jedoch immer mehr eine quantitative Modellierung mit chemischer Genauigkeit gefordert. In manchen Fällen lässt sich dieses Ziel erreichen. Die Strukturen von Molekülen und Festkörpern können mit hoher Genauigkeit berechnet werden, und tatsächlich werden solche Berechnungen zunehmend Routine. Die Berechnung genauer Bindungs- und Reaktionsenergien ist nicht ganz so einfach, aber möglich. Elektronische Strukturen, einschließlich der Bandstrukturen von Festkörpern, halten ebenfalls Herausforderungen bereit, dennoch gibt es hier bereits genügend Beispiele für erfolgreiche quantitative Berechnungen. Reaktionsgeschwindigkeiten hingegen sind ausgesprochen schwierig. Mit anspruchsvollen quantenchemischen Methoden konnten genaue Geschwindigkeiten von Reaktionen kleiner Moleküle berechnet werden, und insbesondere bei enzymatischen Reaktionen gibt es beträchtliche Fortschritte. Aber lässt sich chemische Genauigkeit auch für Reaktionen mit Beteiligung von Festkörpern erreichen? Dieses Ziel ist ohne Frage eine der größten Herausforderungen der modernen computergestützten Material- und Katalysechemie.

Die jüngste Veröffentlichung von Piccini et al.^[1] liefert eine direkte Antwort auf diese Herausforderung. Die Studie befasst sich mit Reaktionen im Inneren mikroporöser Zeolithkatalysatoren. Es gibt ein grundlegendes Interesse am Verständnis der katalytischen Prozesse und Mechanismen dieser industriell bedeutsamen Materialien. Computertechniken haben in den letzten 30 Jahren dabei geholfen, viele Aspekte der Zeolithwissenschaften aufzuklären, wie durch van Speybroeck et al. kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst wurde.^[2] Die Modellierung mikroporöser Strukturen erfolgt heutzutage genau und prädiktiv,^[3] und auch die Berechnung von Sorptionsprozessen und Diffusi-

onskoeffizienten nähert sich dem Experiment immer mehr an.^[4] Es gibt viele erfolgreiche Studien zu Reaktionsmechanismen in Zeolithen (siehe Lit. [2]). Eine neuere Arbeit von De Wispelaere et al.^[5] illustriert ebenfalls die Leistungsfähigkeit des Metadynamik-Ansatzes für mechanistische Modellierungen. Die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten in Zeolithen ist bisher jedoch nicht gelungen. Die Übergangszustandstheorie (TST) erfordert höchst präzise Enthalpien und präexponentielle Faktoren, um genaue Ergebnisse liefern zu können. Allerdings sind diese Parameter selbst für einfache Prozesse sehr schwierig zu berechnen – und für Reaktionen in Zeolithen erst recht. Die ausführlich und erfolgreich angewendeten Ansätze auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergeben, je nach Funktional, Fehler in den Aktivierungsenergien von 10–20 kJ mol⁻¹ (oder mehr). Fehler dieser Größenordnung würden im Rahmen eines TST-Ansatzes zu Werten der Reaktionsgeschwindigkeiten führen, die dem Kriterium chemischer Genauigkeit (im Allgemeinen definiert als eine Abweichung von bis zu 4 kJ mol⁻¹) nicht genügen.

Piccini et al. gingen dieses Problem mithilfe eines sorgfältig konstruierten Zielreduktionsansatzes an („divide and conquer“), bei dem das Rechenniveau schrittweise erhöht wird, bis der nötige Grad an Genauigkeit erreicht ist. Dies gewährleistet einen möglichst sparsamen Einsatz von Rechenressourcen. Sie betrachteten die Reaktionen von Methanol mit Ethen, Propen und *trans*-2-Buten. Hierbei handelt es sich um Prozesse von realem katalytischem Interesse, für die genaue experimentelle Daten verfügbar sind. Die Autoren begannen mit einem Standard-DFT-Ansatz, um den periodischen Zeolith zu modellieren, und fokussierten dann auf das Reaktionszentrum, das in Abbildung 1 illustriert ist. Ein entscheidender Kniff der Methode, der auch in anderen Bereichen der Festkörperwissenschaften und biomolekularen Modellierung vielfach benutzt wird, ist, dass der quantenmechanisch behandelte Cluster in ein umgebendes Gitter eingebettet wird, das durch ein einfacheres, weniger genaues interatomares Potential beschrieben wird – eine oftmals als QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics) beschriebene Technik. Diese Region wird auf sehr viel höherem Niveau mittels störungstheoretischer Methoden (MP2) modelliert. Um schließlich die Genauigkeit der MP2-Rechnungen zu überprüfen, fokussierten die Autoren auf eine kleine zentrale Region des Reaktionszentrums und behandelten diese auf dem höchsten Rechenniveau mittels Coupled-

[*] Prof. C. R. A. Catlow
Dept. of Chemistry, University College London
20 Gordon St, London WC1H 0AJ (Großbritannien)
und
School of Chemistry, Cardiff University
Cardiff CF10 3AT (Großbritannien)

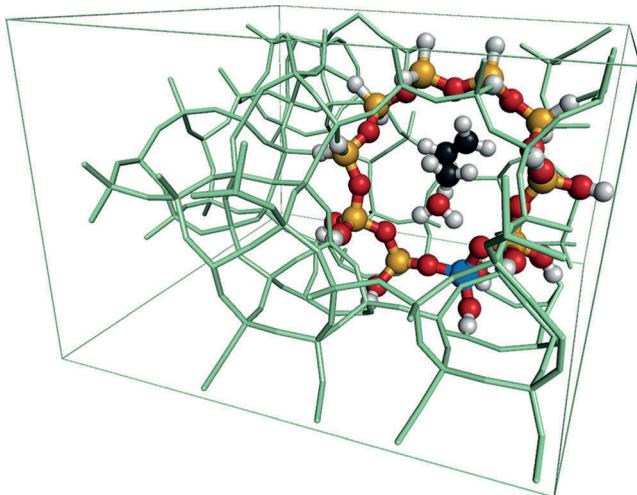


Abbildung 1. Der eingebettete Cluster, der in den QM/MM-Rechnungen verwendet wurde. Der auf hohem quantenmechanischen Niveau behandelte Cluster ist hervorgehoben. Aus Lit. [1].

Cluster-Theorie (CCI). Dieser stufenweise Ansatz ermöglicht es, bei Verwendung realistischer Modelle und mit verfügbaren Computerressourcen Berechnungen mit hoher Genauigkeit durchzuführen und zu überprüfen. Um die präexponentiellen Faktoren zu berechnen, müssen Schwingungsfrequenzen ermittelt werden, wofür die mittels DFT berechnete Potentialenergiefläche inklusive anharmonischer Terme genügt.

Der computergestützte Ansatz lieferte Geschwindigkeitskonstanten, die dann mit den experimentellen Daten verglichen werden konnten. Die Ergebnisse sind bemerkenswert. Aktivierungsenthalpien wurden erhalten, die das Kriterium chemischer Genauigkeit erfüllen; sie liegen innerhalb 4 kJ mol^{-1} des Experiments. Die noch anspruchsvollere Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgte ebenfalls mit beeindruckender Genauigkeit. Die experimentellen Daten haben eine Unsicherheit von Faktor 10, und die berechneten Werte liegen innerhalb von Faktor 3 bis 8 des Experiments.

Die in dieser Studie entwickelten Prozeduren sind alles andere als Routine. Der mehrstufige Ansatz ist eine anspruchsvolle Methode, und die erforderlichen Rechenressourcen sind substanzIELL. Die Auswirkungen dieser Arbeit sind jedoch beträchtlich. Reale, wichtige katalytische Prozesse wurden mit chemischer Genauigkeit behandelt. Uns stehen nun Prozeduren zur Verfügung, die die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten heterogen katalysierter Reaktionen innerhalb des experimentellen Fehlers erlauben. Präzise Voraussagen der Variationen von Reaktionsgeschwindigkeiten an aktiven Zentren werden möglich sein, und wir bekommen eine engere Kopplung von Modellierung und experimentellen Ansätzen. Zeolithe haben den Vorteil, dass wir in vielen Fällen die Struktur des aktiven Zentrums kennen, während sie bei vielen Oxiden und oxidgeprägten Metallkatalysatoren weitaus weniger gut definiert ist. Aber die Computermodellierung hat nun ein Stadium erreicht, wo sie verlässliche und quantitative Geschwindigkeiten katalytischer Reaktionen liefern kann, und diese Errungenschaft ist ein sehr wichtiger Meilenstein auf dem Gebiet.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9132–9133
Angew. Chem. **2016**, *128*, 9278–9279

- [1] G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5235–5237; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5321–5323.
- [2] V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7044–7111.
- [3] M. D. Paz, F. A. Almeida, F. O. Delgado, M. D. Foster, A. Simpler, R. G. Bell, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1040–1047.
- [4] A. O’Malley, C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1943–1948.
- [5] K. De Wispelaere, C. Wondergem, B. Ensing, K. Hemelsoet, E. J. Meijer, B. M. Weckhuysen, V. Van Speybroeck, J. Ruiz-Martinez, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1991–2002.

Eingegangen am 22. April 2016
 Online veröffentlicht am 22. Juni 2016