

実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新
2017年度採択研究代表者

2018年度
実績報告書

清水 研一

北海道大学触媒科学研究所
教授

触媒インフォマティクスの創成のための実験・理論・データ科学研究

§ 1. 研究成果の概要

カルボン酸やエステルとアミンからの触媒的アミド縮合は原子効率の高いアミド製造法であるが、幅広い基質に対して有効な固体触媒の報告は極めて少ない。我々は、 Nb_2O_5 が(1)-(4)のアミド縮合反応に対して他の酸化物や従来触媒 ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) よりも高活性を示すことを報告した(図 1)。本研究では、実験・理論化学により触媒設計指針を提案した。(1)-(4)すべての反応において、固体 Lewis 酸が固体塩基性や Brønsted 酸より高活性を示した。Lewis 酸間の活性序列は $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{Nb}_2\text{O}_5$ の順であった。本結果を考察するために、理論・実験研究を行った。はじめに、反応中溶液に存在する分子のモデル(酢酸, メチルアミン, 水分子)の上記 3 種の酸化物表面上の吸着を理論計算により検討した。種々の吸着サイトを検討した結果、吸着エネルギー等から、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ では 4

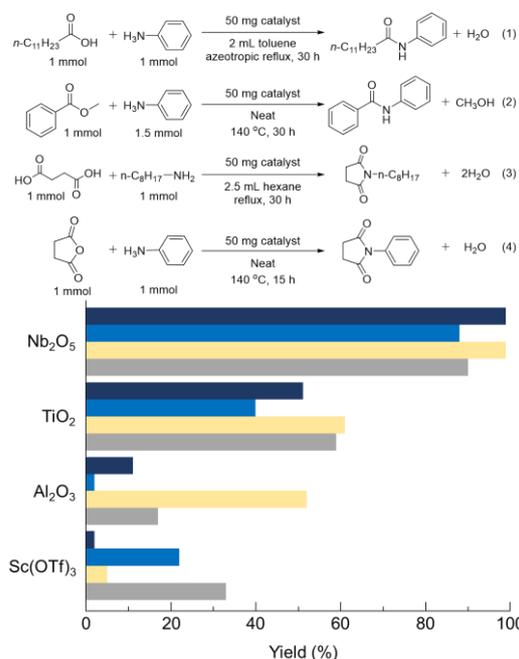


図 1. 各種触媒上でのアミド縮合反応

配位の Al サイト, anatase $\text{TiO}_2(101)$ では 5 配位の Ti サイト, T 相- $\text{Nb}_2\text{O}_5(100)$ では 5 配位の Nb サイトを採用し、カルボニル酸素がカチオンに配位した吸着構造を得た。吸着エネルギーの序列は、アミンと水では $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5$ の順であった。酢酸の場合も Nb_2O_5 上の分子状吸着種は Al_2O_3 , TiO_2 上より熱力学的に不安定であった。活性との比較より、吸着エネルギーを尺度とする従来型の酸性の序列は活性序列とは符合しないことが明らかである。

酢酸吸着 IR 実験より、分子状吸着した酢酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動バンドの波数は $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5$ の順で低エネルギー側にシフトした。理論計算より求めた $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の波数($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)の序列は実験と一致し、 $\text{C}=\text{O}$ 結合距離は $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ が小さいほど長かった。 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の実験値に対して触媒活性をプロットすると、 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ が低いほど触媒活性が高い傾向が得られた。即ち、Lewis 酸点による $\text{C}=\text{O}$ 基の活性化能が高い方が一連の反応に対して高活性である。4 配位の Al サイト, 5 配位の Ti サイト, 5 配位の Nb サイトの状態密度を計算した結果(図 2), Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 の conduction band の中心と Fermi レベルのエネルギー差は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ の序列で減少した。触媒活性及び吸着酢酸の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の序列と比較すると、金属イオン(Lewis 酸点)の conduction band の順位が低いほど、そこに配位した $\text{C}=\text{O}$ 基が活性化し、結果的にアミド化(アミンのカルボニル炭素への求核攻

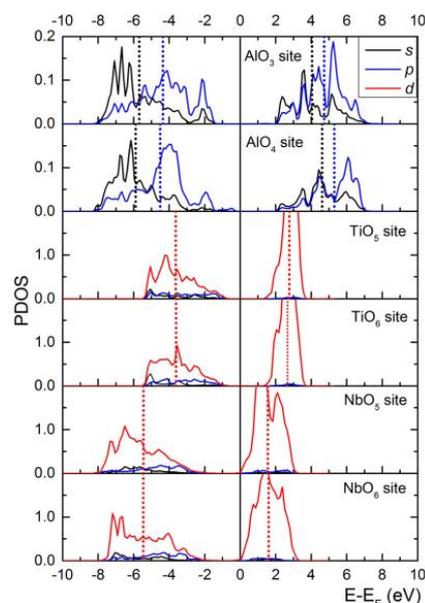


図 2. 各種金属サイトの PDOS

撃)に対する触媒活性が向上すると解釈できる. つまり, カルボン酸の HOMO から表面の conduction band への電子供与性の軌道間相互作用が大きいほど, Lewis 酸性酸化物触媒によるアミド化反応が進行しやすい. 酢酸とメチルアミンをモデル基質に用いて C-N 結合生成プロセスの活性化障壁を DFT 計算により求めた結果も本仮説を支持している(表 1).

Nb₂O₅ が水中で酸触媒作用を示し, エステルの加水分解等を進行させることはよく知られている. Nb₂O₅ の耐水 Lewis 酸触媒作用を広義に解釈すると, Nb₂O₅ は塩基性阻害分子共存条件でも働く可能性がある. 式 3 の反応でのアニリン及び水に対する反応次数はいずれの触媒でも負の次数(塩基による反応阻害効果)を示したが, 絶対値は Nb₂O₅ < TiO₂ < Al₂O₃ の序列で増加した. この結果は塩基(アニリン, 水)による反応阻害効果が Nb₂O₅ < TiO₂ < Al₂O₃ の序列で増加することを示す. 同様の実験より, Nb₂O₅ 上での反応(1), (4)における水の阻害効果, 及び反応(2)におけるアニリンの阻害効果は TiO₂ より小さいことがわかった. 反応(1),(3),(4)では水の副生を伴うことも考慮すると, Nb₂O₅ の Lewis 酸点によるカルボキシル基の活性化過程が塩基性の反応物(アミン)や副生成物(水)による阻害を受けにくいことも本系における Nb₂O₅ の高活性の一因であると結論される.

表 1 各種金属酸化物表面上での C-N 結合生成プロセスの活性化障壁と酢酸の C=O 伸縮振動バンドの波数.

金属酸化物表面	活性化障壁(eV)	酢酸の C=O 伸縮振動バンドの波数(cm ⁻¹)
Al ₂ O ₃ (110)	1.11	1685
TiO ₂ (101)	0.92	1623
Nb ₂ O ₅ (100)	0.84	1616

Nb₂O₅がカルボキシル基の活性化を鍵とする種々の反応に高活性を示すことを明らかにした. Nb₂O₅の高い活性はNb₂O₅がC=O基をLewis酸的に活性化する能力が高い点, この活性化過程が塩基性共存分子による阻害を受けにくい点に起因する. 本特性は表面Nbサイトのconduction band レベルが低いいためカルボン酸のHOMOとの軌道間相互作用が大きいことに起因すると解釈した.

【代表的な原著論文】

1. Pussana Hirunsit, Takashi Toyao, S. M. A. Hakim Siddiki, Ken-ichi Shimizu, Masahiro Ehara, "Origin of Nb₂O₅ Lewis Acid Catalysis for Activation of Carboxylic Acids in the Presence of a Hard Base", ChemPhysChem, 19, 2848, 2018
2. Yoyo Hinuma, Takashi Toyao, Takashi Kamachi, Zen Maeno, Satoru Takakusagi, Shinya Furukawa, Ichigaku Takigawa, Ken-ichi Shimizu, "Density Functional Theory Calculations of Oxygen-Vacancy Formation and Subsequent Molecular Adsorption on Oxide Surfaces", J. Phys. Chem. C, 122, 51, 29435, 2018
3. Takashi Toyao, Keisuke Suzuki, Shoma Kikuchi, Satoru Takakusagi, Ken-ichi Shimizu, Ichigaku Takigawa, "Toward Effective Utilization of Methane: Machine Learning Prediction of Adsorption Energies on Metal Alloys", J. Phys. Chem. C, 122, 8315, 2018

§ 2. 研究実施体制

(1)「清水」グループ

- ① 研究代表者:清水研一 (北海道大学触媒科学研究所 教授)
- ② 研究項目
 - ・理論先導型触媒設計
 - ・実験先導型触媒設計
 - ・文献値先導型触媒設計

(2)「蒲池」グループ

- ① 主たる共同研究者:蒲池 高志 (福岡工業大学工学部生命環境科学科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・理論・データ科学による触媒設計手法の構築

(3)「日沼」グループ

- ① 主たる共同研究者:日沼 洋陽 (千葉大学先進科学センター 特任助教)
- ② 研究項目
 - ・理論材料科学による触媒設計手法の構築