

表面反応場の最適化によるヒドロホルミル化 固体触媒の開発と活性サイトの解明

応用化学専攻 物質機能化学コース
固体触媒化学領域 古川研究室 岡田 碧斗

1. 緒言

アルケン、水素、CO からアルデヒドを合成する反応であるヒドロホルミル化 ($C_nH_{2n} + CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}CHO$) は年間約 2400 万トン規模で行われている¹⁾。本反応の生成物であるアルデヒドはプラスチックや医薬品の製造に利用されており、高付加価値な基礎化学品である¹⁾。現在の工業プロセスでは主に Rh 均一系触媒が利用されているが、①触媒の分離・回収にコストがかかる、②配位子に含まれるリンが環境負荷の大きい廃棄物となる、という課題を抱えている。このような背景の下、前述の点に優れる不均一系触媒の研究が盛んに行われている¹⁾。

近年、均一系触媒に匹敵する触媒活性を示す不均一系触媒の報告例は増えつつある²⁾⁻³⁾。しかし、不均一系触媒を開発する上で不可欠な「どのようなアンサンブル（複数の隣接する金属から構成される活性サイト）が活性サイトなのか」は未解明であり、広く支持される触媒設計は確立されていない。この要因の 1 つに不均一系触媒における体系的な研究の不足が挙げられる。例えば、スチレンのヒドロホルミル化では土台となる担体や活性金属である Rh 粒子のサイズは論文によって様々である。すなわち、触媒の性能を重視した研究が盛んに行われる一方、活性点について調査した研究例は限られている。

そこで本研究では粒子サイズが 2 nm 未満のクラスター領域に注目した。クラスター領域ではわずかな粒子サイズの変化によってアンサンブルの幾何的構造が劇的に変化することから、ユニークな活性を有することが知られている。我々はクラスター領域でも粒子のサイズを精密に制御可能な触媒調製法を確立し、サイズのみ異なる一連の Rh/TiO₂ 触媒を合成した。これらの触媒を用いてスチレンのヒドロホルミル化反応を行い、最適な Rh 粒子サイズ (=最適なアンサンブル構造) を探索した。また速度論的検討と DFT 計算を用いて、ヒドロホルミル化反応の活性サイトの解明を試みた。

2. 結果と考察

a) スチレンのヒドロホルミル化における質量活性の Rh 粒子サイズ依存性

クラスター (<2 nm) およびナノ粒子 (≥ 2 nm) 触媒は尿素沈殿法を用いて、焼成・還元条件を変化させることでサイズ制御に成功した。また、金属が原子状に分散した単原子触媒 (single-atom: SA) は Strong Electrostatic Adsorption 法を用いて合成した⁴⁾。STEM 観察により評価した粒子サイズを元に、以下では各種触媒を xnm-Rh/TiO₂ (x = SA, 1.0, 1.1, 1.2, 1.5, 2.1) と表記する。これらの触媒を用いてスチレンのヒドロホルミル化反応 (60°C, 4 MPa; H₂/CO=1/1, 16 h) を行った。活性は質量活性 (活性金属 1 g あたりのアルデヒド生成速度) を基に評価した。

反応の結果、Rh サイズに対する質量活性は火山型の傾向を示した (Fig. 1a)。特に、最適なサイズであった 1.2nm-Rh/TiO₂ 触媒では、110°C での反応において高い質量活性 (285 mol g_{Rh-total}⁻¹ h⁻¹) を達成した (Fig. 1b)。本研究は活性金属のサイズを最適化=表面反応場を最適化、というシンプルな方法によって既報触媒の活性を凌駕することに成功した。

次に、ナノ粒子触媒とクラスター触媒について速度論的検討を行った (Fig. 1c)。見かけの活性化障壁は同程度であったのに対し、CO の反応次数はナノ粒子で 0.57 となった一方、クラスターでは 0 へと低下した。この結果から、クラスター触媒は CO を強く吸着し、飽和吸着状態であることが示唆された。

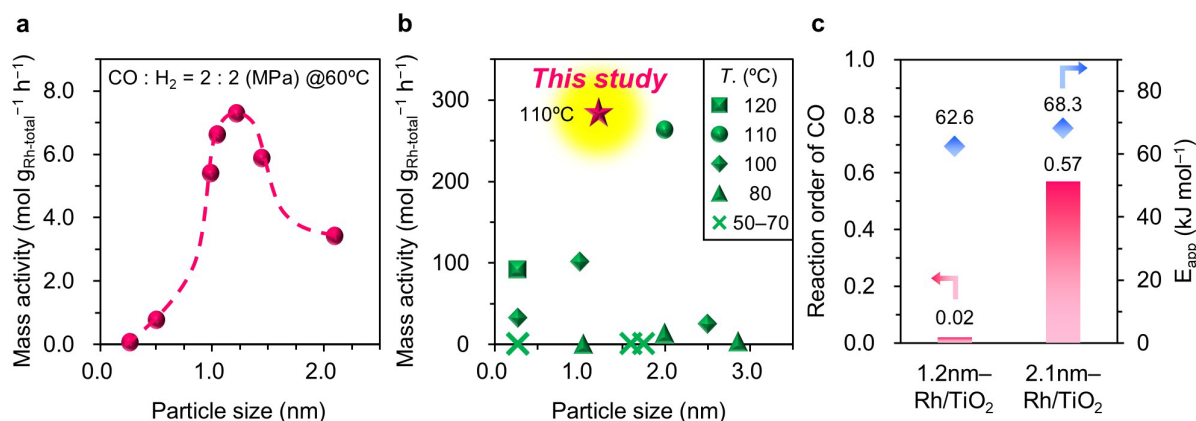


図1 (a) 60°C のスチレンのヒドロホルミル化反応における粒子サイズに対する質量活性 (b) 先行研究との比較 (c) クラスター触媒とナノ粒子触媒についての CO の反応次数と見かけの活性化障壁

b) クラスター触媒における高活性の要因と活性サイトの同定

最適な活性点を明確にするために、クラスター表面上の各サイトについての基質吸着性に注目した。Rh₃₈ クラスターを用いて DFT 計算を行ったところ (Fig. 2a)、低位配位数サイト (LCS) は浅い d バンド中心を持ち、強く CO を吸着することが確認された。一方で、スチレンを安定吸着するには高配位数サイト (HCS) が必要になることが示唆された。これはサイズの大きなスチレン分子を吸着するには広い Rh アンサンブルが不可欠だからである。そこで、スチレンの安定吸着サイトである HCS と CO の強い吸着サイトである LCS について、両者が隣接した HCS-LCS アンサンブルに着目した。この特異なアンサンブルの密度を粒子サイズに対してプロットしたところ、反応結果と一致する火山型のサイズ依存性を示した (Fig. 2b)。

以上の結果を踏まえ、スチレンのヒドロホルミル化がクラスター領域において高い質量活性を示す要因について、以下のようなメカニズムを考察した。

- ① スチレンが吸着した際に、最適なサイズを有するクラスター上では、芳香環は HCS に吸着し、ビニル基は隣接する LCS に吸着する事で活性化される。
- ② LCS は強い CO の吸着サイトとして機能する。
- ③ LCS 上で活性化されたビニル基と CO が近接することによって CO 挿入反応が速やかに進行する。

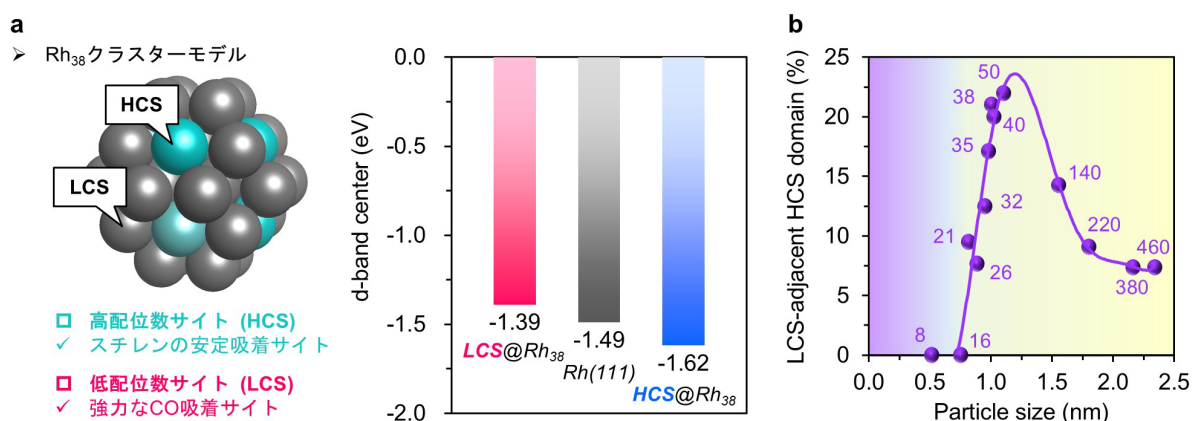


図2 (a) Rh₃₈ クラスターモデルと各サイトにおける d バンド中心 (b) 全原子中の活性アンサンブルの推定密度

参考文献

- 1) Liu, B.; Wang, T., *et al.*, *Chem* **2022**, 8, 2630-2658.
- 2) Liu, Y.; Xiao, F. S., *et al.*, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 2531.
- 3) Shi, Y.; Huang, W., *et al.*, *New J. Chem.* **2020**, 44, 20-23.
- 4) Tan, T.; Philippe S., *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 4488