

アルミノシリケートの固体酸性に対する 分子軌道法の応用

吉 田 郷 弘

京都大学工学部石油化学教室・分子工学専攻 〒606 京都市左京区吉田本町

(1990年3月26日 受理)

Application of Molecular Orbital Method to Solid Acidity of Aluminosilicates

Satohiro YOSHIDA

Department of Hydrocarbon Chemistry and Division of Molecular Engineering,
Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida Hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received March 26, 1990)

石油化学工業で主要な触媒の一つであるアルミノシリケートの固体酸性質についての分子軌道法による研究の現状を紹介した。まず固体表面をクラスター分子でモデル化することの妥当性について述べ、分子軌道計算を行うに当たっての問題点を概説した後、表面酸点は Si と Al 原子を架橋している OH 基であり、その局所構造はシリカ中の Si 原子を Al で同型置換したものではなく、Al-O 結合は Si-O 結合よりかなり長いことを示した。次に、この架橋 OH 基が強酸性を示す原因について、これまで提案されている説を紹介し、その中で電子移行相互作用が本質であるとの説を詳しく述べた。この説に従うと、3 配位の Si の存在が許されれば超強酸を生じる可能性があるが、この 3 配位の Si の安定性について考察した。最後に、炭化水素変換反応の中間体とされているカルベニウムイオンの実在性に疑問を投げかけた研究を紹介した。

1. はじめに

近年の電子計算機の発達で化学現象を計算機による理論計算により解明しようとする機運を高め、特別に理論に対する素養のない実験化学者も理論計算を試みる時代となって来た。中でも分子軌道計算はプログラムが容易に入手できることから、化学の広い分野で利用されている。触媒研究の分野でも分子軌道法の応用に関心を持つ研究者は多く、専門誌である“Journal of Catalysis”, “Journal of Molecular Catalysis” にこの種の研究が毎年発表されている。その中には固体触媒の研究も含まれる。

本来“分子”の諸性質、さらに進んで反応性を量子力学の原理に基づいて理解するために発展して来た分子軌道法を、固体触媒反応、すなわち固体表面で生じる化学反応の理解に応用しようとするのは大それたことにちが

いない。化学者が分子を思い浮かべるとき、分子中で原子は“化学結合”で結ばれている—電子はある領域に局在化しているというイメージを持つ。さらに、特定の原子団は基本的に同様な性質を示すとする官能基の概念によって分子を整理する。例えば ROH と表記することにより、アルコール類一般を指す。これが意味を持つのは電子の局在性のためである。

このような分子の概念からは固体は扱い難いものである。Al₂O₃ では 3 価の Al 原子が 4 個または 6 個の酸素原子に取り囲まれているが、Al 原子が 4 または 6 の結合手を持つとするイメージは湧き難い。そこで固体化学では酸化物を基本的にイオン結晶と見て来た。しかし、化学結合の立場から固体の性質を眺めることは可能であり、したがって、Hoffmann が力説しているように分子に対して発展して来た分子軌道法は固体の研究にも有用である¹⁾。

固体触媒の作用の本質を理解しようとする、どうしても固体表面の反応分子との相互作用を原子・分子のレベルで解明しなければならない。近年の表面分光法の発展は触媒表面の構成原子の電子状態や、これらと反応分子との化学的相互作用の結果生じる反応中間体の構造について多くの情報を与えてくれる。ここで得られた重要な事は化学的相互作用はかなり局所的なもので、反応分子は固体表面の極く限られた原子と化学結合を作ることにより反応が進行するとする、昔から触媒化学者が持っていた概念が近似的に妥当であるとみられる点である。

固体触媒の作用が局所的であるならば、固体表面のある限られた部分を“分子”として扱うことが許されるのではない、そして分子に対して威力を発揮した分子軌道法が適用できるのではないかと期待を抱かせる。この方法は実験的には得られない、あるいは極めて困難な情報を提供してくれる可能性があり、固体触媒の作用の電子論的な意味付を行うことにより、一般的な触媒探索の指針を与えてくれることも期待される。ただし、固体は分子そのものでないから分子軌道法の適用にあたってはかなりの工夫が必要である。本稿では触媒の中で、最もよく分子軌道法による研究が進んでいるアルミノシリケートの酸構造についての研究の現状を述べる。

2. モ デ ル

固体を扱う標準的な理論的手法は、構造の周期性に着目した Bloch の定理に基礎をおくもので、波動関数を原子軌道の一次結合で近似する方法は物理学では“強束縛の近似”として知られたものである。この方法は量子化学では“結晶軌道 (crystal orbital) 法”と呼ばれることがある。金属や半導体の電気伝導など電子の非局在性が本質である問題を扱うには、この方法は良い近似法と言えないが、電子の密度分布や結合エネルギーなど電子状態に係る局所的な性質の多くは金属に対してこの方法が良い結果を与えることが確かめられている²⁾。

酸化物の場合、金属原子と酸素原子との結合はイオン結合と共有結合の混合したものであり、電子はかなり局在している。したがって分子軌道法の適用に都合のよいものである。そこで問題は固体に対して分子軌道計算を行うのに、どのようなモデルを組み立てるべきかということになる。結晶性酸化物に対しては、単位胞が無限に周期的に並んだモデル (周期モデル) をとり、これに結晶軌道法を適用するのが正攻法であるが、精度の高い計算を行おうとすると容易に想像されるように多大の計算時間とメモリーを必要とする。そこで、現在は電子の局在性を利用し、固体の一部を切り取ったクラスターモデルに対して計算することが普通となっている。この方法

だと非晶質物質でもモデル化することが容易である。

固体の一部をいくつかの原子からなるクラスター分子で表現しようとするのは随分乱暴なようであるが、うまくクラスターを選べば意外に良い結果が得られることがわかっている。一例として水晶 (α -クォーツ) について周期モデルとクラスターモデルを比較した Dovesi らの最近の研究を紹介する。この計算は STO-3 G 基底関数系を用いた *ab initio* 法で行われた³⁾。(計算方法の検討については次章で述べる。) クラスターとしては $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ を採用しているが、ここで H は $\text{O}_3\text{SiOSiO}_3$ 部分を結晶から切り出したとき、端の酸素原子の結合を切断したことになるので、これを飽和させるためにおかれたもので、これでもって結晶の他の部分を代表させたことになっている。

各原子の座標を X 線解析から得られた値としたときの結果を Table 1 に示す。簡単なクラスターで得られた結果が周期モデル (Solid) の結果と良く一致しているのがわかる。このようにクラスターモデルで酸化物をかなり良く記述できることは、化学の立場からアプローチしようとする我々を勇気づけてくれる。しかも計算時間は周期モデルの 1/10 である。ここで採られたクラスターの末端を水素原子とする手法は、筆者の知る限り筆者らが最初に用いたものであるが⁴⁾、現在では標準的な手法となっている。

クラスターモデルが予想以上に良い結果を与えることがわかったが、それでも固体の他の部を水素原子で代表させることには不安が残る。これを改善するために二つの方法が提案されている。その一つはクラスターの周辺に電荷をおき、固体の静電場の影響をとり込もうとするものである。例えば Vetrivel らは結晶性アルミノシリケートであるゼオライトの酸性を議論するために、ゼオライト骨格の原子 (Si, Al, O) の位置に約 80 個の点電荷をおき、その中心にイオンクラスターをはめ込んだモデルについて計算を行った⁵⁾。点電荷の数と値はマードリング定数が精度よく固体を再現することから決められ

Table 1 Energy and Mulliken's populations data for α -quartz and $(\text{HO})_3\text{SiO}(\text{OH})_3$ molecule³⁾

	Solid	Molecule
Si net charge	1.40	1.52
O net charge (bridging atom)	- 0.70	- 0.71
O net charge	- 0.70	- 0.59
SiO bond population	0.25	0.255
Binding energy per SiO bond (kcal mol ⁻¹)	-61.96	-60.90

た。しかし、この計算は SiOSi の架橋酸素に対するプロトンの安定化エネルギーとして 21eV という大きな値を与える。この酸素はプロトンを安定化できないという実験事実と、もっと簡単な $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ クラスタに対しての計算値が 11eV であったことを考えると、この点電荷モデルの優位性はないものと判断される。

今一つの改良法として、末端の水素原子の特性を変化させる擬原子法がある。この方法は主にソ連の研究者が半経験的分子軌道計算で採用している。ab initio 計算にもこの手法を取り入れることは可能であるが、その場合基底関数を適当に変えることになり、経験的パラメータを持ち込まないとする ab initio 計算の意味がなくなる。

結局、酸化物表面の局所的な電子状態を議論するのは、定量的に実験値と一致するような計算結果を得ることは諦めて、半定量的議論を行うのなら、末端に水素原子を置く比較的単純なクラスタモデルを採用するのが良いということになる。定量的な議論を行うには、モデルの問題に加えて、次章で述べる計算方法自体の精密化が必要で、実は上述の Dovesi らの固体を忠実にモデル化した周期モデルの計算でも、計算により最適化した構造は実際のものと異なっている。

3. 計算方法

クラスタモデルを採用するとして、これに対して分子軌道計算を行う際、どのレベルで計算を行うか選択しなければならない。もちろん精度の高い計算が望ましいが、モデル自体が不完全なものである以上、計算精度をやたらに上げてあまり意味がない。概念的な議論なら SCF 計算をしない拡張ヒュッケル法でも有意義な結論が引き出せることを Hoffmann が示しているが¹⁾、半経験的な方法は時に軌道エネルギーの順位さえ狂う場合があり、現在の計算機レベルからすればやはり ab initio 計算を行うべきであろう。

ところで、ab initio 計算は非経験的計算と称せられ、実際イオン化エネルギーなど経験的パラメータは使わないけれども、種々のレベルの計算法があり、一つの決った計算法ではない。まず基底関数系の選択がある。ab initio 計算で用いられる基底関数はスレーター型原子軌道 ($\exp(-\zeta r)$ を含む) をいくつかのガウス型関数 $\exp\{-\frac{1}{2}\zeta^2 r^2\}$ を含む) の一次結合で近似したものであるが、どのようなガウス型関数の一次結合をとるかによって計算結果が異なる。詳しいことは教科書⁶⁾を見ていただくことにして、現在、酸化物クラスタに対する計算の多くは最も簡単な STO-3G 基底関数系が用いられている。ただし、原子価軌道に対しては異なる指数項を組み合わせ

せた split valence タイプのもの、例えば 3-21G を用いた計算が増えつつある。特に本稿では対象にしないが遷移金属酸化物ではこれは重要である。さらに原子が結合する際の電子分布の歪みをより正確に現わすため、s 電子に対して p 型軌道、p 電子に対して d 型軌道といった具合に高い周期の原子価軌道に対応する関数 (分極関数と呼ばれる) を取り入れることもあるが、これは $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ のように極めて単純化したモデルにしただけ適用されていない⁷⁾。なお、先の α -クオーツの計算で Dovesi らは d 型軌道関数を取り入れると、結合の力の定数、結合エネルギーを過大に、原子の電荷を過少に見積るとして、分極関数の採用を推奨していない³⁾。また周期モデルに対する結晶軌道法は現在 STO-3G 基底関数系でしか出来ない。

基底関数系に関連して、基底関数系重ね合わせ誤差 (Basis Set Superposition Error, BSSE) の問題がある。これはある原子が自分に割り当てられた基底関数以外に、他の原子の基底関数を借りることによって、系全体を安定化させ、また余分の電荷移動を惹き起こす現象で、Sauer はこの現象を重視し、標準的な Boys-Bernardi の方法⁸⁾ で補正すべきであることを強調しているが⁹⁾、この補正については種々の議論もあり、この補正を行った研究は多くない。

基底関数系の問題に加えて、計算結果を定量的に実験値と比較するのを困難にする要因として、いわゆる電子相関の問題がある。SCF Hartree-Fock (SCFHF) の方法は電子が他の電子と原子核によって作られる平均化した場を動くとしたもので、そのお蔭で1個のスレーター行列式で系の状態を記述できる訳であるが、これは当然単純化したもので“電子相関”を無視していると言われる。この電子相関の影響をとり入れるため、いくつかのスレーター行列式の一次結合をとる精密な計算がなされるが、固体を対象とした研究ではその例は極めて少ない。

以上のように、モデルの問題も含めて、分子軌道法を固体に適用するには多くの問題がある。これらを Sauer は詳しく論じているので参考にさせていただきたい⁹⁾。実状は相当精度の高い計算でも、それによって予測される最安定構造とか、結合の力の定数などは実験値を再現せず、実験値を用いてスケールリングを行っている。したがってモデルも含めてむやみに精度の高い計算を試みて実験値の再現を目指すより、半定量的にしる実験では得られない電子状態についての情報を得たり、あるいは経験法則の電子論的な意味付に、理論計算の大きな意義があると実験を主に研究を行って来た筆者には思える。次章以下で紹介する研究は、ほとんど STO-3G 基底関数系

を用いた SCFHF レベルの計算であるが、実験では得られない固体酸についての理解が計算により得られていることが納得していただければ幸いである。

4. アルミノシリケートの酸点の構造

粘土鉱物を初めとして、シリコンとアルミニウムを主成分とする酸化物が表面に酸性を示すサイトを持つことは古くから知られ、さらにこれが硫酸と同様に酸触媒として作用することも気付かれていた。近代化学工業においても固体酸触媒を用いるプロセスが多く見られる¹⁰⁾。その代表的なものは石油の分解で、重質の炭化水素からガソリン成分を得るのに固体酸を触媒とする流動接触分解プロセスが用いられている。この触媒は古くは非晶質アルミノシリケート（普通シリカ・アルミナと呼ばれている）であったが、1950年代からシリカ・アルミナに結晶性アルミノシリケートであるゼオライトを混ぜたものに置き換えられるようになった。

これらの触媒作用が、その強い表面酸性にあることは多くの基礎研究から確立されているが¹¹⁾、酸点の局所構造、さらにほとんど中性であるシリカにアルミニウム原子が加わると何故強い酸性が発現するのかといった問題に対しては永らく明確な解答がなされていなかった。

酸性発現の機構については、いくつかの仮説が出されたが、現在最も整理されたものは田部の仮説である¹²⁾。これは先に述べた固体化学のイオン結合の概念を下敷にし、シリコンの電荷を +4、酸素の電荷を -2 として、シリコン原子が +3 の電荷をもつアルミニウム原子と同型置換されることによって生じる電荷のアンバランスを中和するためプロトンが存在し、これが酸として働くとする Thomas の仮説¹³⁾ に結晶構造論的な考察を加えて一般化したものであるが、純イオン結合を仮定していることの問題以外に、表面プロトンの位置については全く言及できない。

一方、種々の分光学的な研究がなされ、例えば OH 基の伸縮振動の波数や、プロトン NMR の化学シフトなど表面 OH 基の状態と酸性とが密接な関係にあることが示された。また強酸性を示すシリカ・アルミナの表面 OH は Si-OH が支配的であることもわかって来た¹⁴⁾。

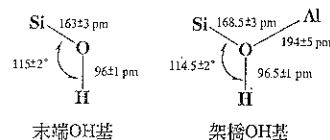
無定形シリカ・アルミナでの結晶化学的な構造は不明であったが、ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであるので、結晶化学的な構造が明らかにされ、これから酸点の局所構造が現実的な裏付けをもって議論できるようになった。すなわち分子軌道計算を行うために必要なモデルの組み立てを現実の構造を参考にして出来るようになったのである。

最初に分子軌道計算から、酸点の局所構造を論じたの

は Kazansky らであった¹⁵⁾。彼等は、 O_3SiOH の H 原子は酸性を示さないが、Si と Al を架橋している酸素についた H 原子は酸性を示すとの結果を報告した。同様な結論はその後、種々のレベルでの計算で確かめられ、アルミノシリケートの酸点は、この架橋 OH 基の水素であることに疑いを持つものはいない。

工業的な重要性もあり、遷移金属を含まない触媒で分子軌道計算が行い易いということもあって、シリカ系固体酸に対する量子化学的研究は触媒を対象とした理論的研究の中で最も進んでおり、これらをまとめて紹介したものとして、主としてソ連の研究を中心に半経験的分子軌道法で得られた成果を述べた Kazansky らの総説¹⁶⁾、ab initio 計算の結果を中心にした Sauer の総説⁹⁾がある。

最近の精度を高めた ab initio 計算から、局所構造について詳しい議論がなされている。ゼオライトの結晶解析からは、Si と Al の位置の区別がつかず、構造論的には Si と Al は同じ位置にあるとされて来た。しかしモデル化合物の分子軌道計算から構造最適化を行った結果は、OH 基からみて Si と Al とは異なる距離にあることを示している。このことは、いくつかの研究の共通した結論であるが、下に Sauer の最近の結果を示す⁷⁾。



この構造は、 H_3SiOH (末端 OH) と $\text{H}_3\text{SiOHA}(\text{H})_3$ (架橋 OH) に対して、6-31 G (d) 基底関数系によって行った計算結果に、実験による情報を考慮して、補正を加えたものである。O と Al の距離が長すぎると思われるが、Si-O よりも O-Al 距離の方が長いことは間違いないと思われる。

5. 複合化による酸性発現の機構

前章で述べたように、架橋 OH 基が酸性を示すのは、H 原子の電子密度が減少し、OH 結合のイオン性が増すからに違いない。そこで、この電子移行がどうして起っているかが問題である。

まず、酸性を構成原子（イオン）の平均電気陰性度で整理しようとする試みがある。これは、Pauling の原子価結合論からの自然な発想であり、田部らは多数の二元系酸化物の最高酸強度と、構成金属イオンの平均電気陰性度との相関を認めている¹⁷⁾。

分子軌道計算でも次のようなことが行われている。 $\text{H}_3\text{AlOHSiH}_3$ クラスターに対して、末端の H を F 原子

でおきかえた時の架橋 OH の O と H の電荷 q_O , q_H を Mulliken の population 解析により求められた¹⁸⁾。計算方法は HF レベルの ab initio 計算で、基底関数には 3-21 G を用いている。まず、Si 側の H を F でおきかえた方が、Al 側の H をおきかえるより効果は大きいことがわかった。 $|q_O|$, $|q_H|$ は予想されるように、置換 F 原子の数と共に増大し、OH 結合のイオン性が増すことが示され、また、これらの値は Sanderson によって提唱された平均電気陰性度¹⁹⁾とよい比例関係にあった。したがって、OH 基の周囲の電気陰性度が酸性の強さに影響を与えているという訳である。

以上の議論は一見もっともなようであるが、基本的な問題として、架橋 OH と末端 OH の区別がつけられていないことがある。先に述べたように末端 OH は酸性を示さない。さらに、この考えの根本には F 原子の誘起効果による OH 基の酸性度の増大を主要因子とする仮定がある。上のモデルでは Si または Al に直接 F をつけたために、大きな効果が現われたが、実際の固体酸では Si (Al) は酸素を介して他の金属原子と結合している。このように間に酸素が入ると、誘起効果は著しく減少することは、ハロゲン化シリカの酸強度が、ハロゲンの電気陰性度の順にならないことから明らかにされている⁴⁾。したがって、OH 基に Si と Al が結合していることに酸性発現の本質があると考えられる。

この立場から、Kazansky らは、末端 OH と架橋 OH で O に対する配位数が異なるところに本質があると説明

した²⁰⁾。Brown によると各原子の結合の強さの総和 (S) は、その原子の原子価 (v) に等しい²¹⁾。今の場合、酸素の結合の強さ v_O は $v_O = S_H + S_{Si} + S_{Al}$ となる v_O はほぼ一定とすると、OH 結合の強さは O への配位数が増えると減少するということになる。この考えは酸化物をイオン結晶とみて、原子価を配位数で割る田部の仮説と本質的に同じであり、量子化学的な説明ではない。

以上の考えに対して、筆者らは SiOH の O 原子と Al 原子との間の電子移行相互作用が酸発現の本質であるとの説を提出した²²⁾。これについて少し詳しく述べる。計算に用いたモデルは Fig. 1 に示すもので、図の Hs の酸性を対象とする。他の H は固体の他の部分を代表するためにおかれたものである。酸性の尺度としてこの Hs の脱プロトンエネルギー (ΔE) をとる。原子座標は α -クオーツと同じものとし、STO-3G 基底関数系による HF レベルの計算である。したがって絶対値にはあまり意味がない。

シリカ表面をモデル化した (I) の ΔE はかなり大きいですが、OH 基が Si と Al に架橋した (III) では ΔE は小さく、架橋 OH の酸性が現われている。ここで、bond population をみると、興味あることに、Al-Os 結合は Si-Os 結合よりかなり弱いことがわかる。このモデルでは Si-Os と Al-Os の距離は等しいとしている。先に述べたように Al-Os 距離が実際は Si-Os の距離より長いとすると、この結合はもっと弱いはずである。このことは Si(OH)₄ ユニットに Al(OH)₃ ユニットが配位してい

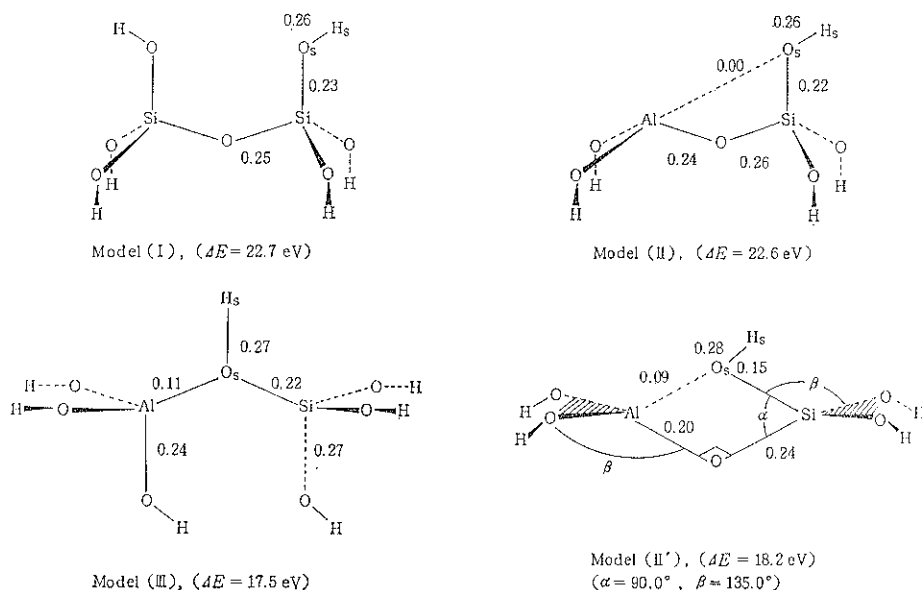


Fig. 1 Cluster models for surface silica and silica-alumina. Os and Hs indicate surface oxygen and hydrogen atoms, respectively. ΔE : deprotonation energy of Hs. Values on bonds are Mulliken's bond populations.

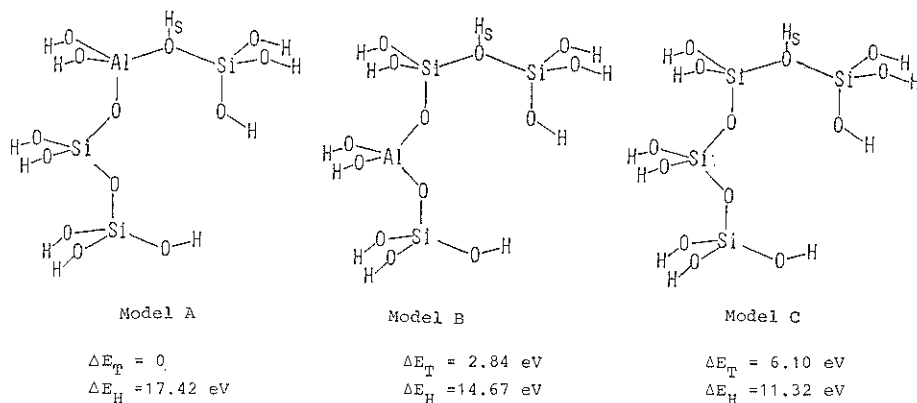


Fig. 2 Cluster models for Brønsted acid sites and calculated indices of the relative instability (ΔE_T) and the deprotonation energy (ΔE_H).

るというイメージにつながる。そう考えると、3配位のAl（ルイス酸の性質をもつ）へのOの電子移行相互作用が酸性発現の本質であるということになる。この点を調べるためにモデル(II)と仮想的なモデル(II')との比較を行った。(II)では ΔE は(I)とほとんど変わらないのに、構造を歪ませてAlとOとの相互作用が可能な(II')では、その ΔE は(III)の ΔE に近い。

このように考えると、シリカ系複合酸化物の酸性は、表面SiOHに対して、ルイス酸としての性質を持つ他種金属を含むユニット(X)が電子移行相互作用することによって生じ、その酸性の強さはXのルイス酸としての強さによって決まると予想することができる。ある分子の電子の受容能力は対手が一定のとき、そのLUMOのエネルギーが低い程大きい。したがって、Xユニットとして、Al以外の金属を含むものを考え、そのLUMOを調べれば、複合化したシリカ系酸化物の酸性の強さの少くとも順位を予測することができるだろう。実際Xとして、 $Mg(OH)_2(H_2O)$ をとると、LUMOのエネルギーとして11.2eVの値が得られ、Al(OH)₃の6.7eVよりかなり大きな値であることから、シリカ・マグネシアはシリカ・アルミナより弱い酸であるという実験事実を説明することができる。

ここで興味あるのはXとして $(HO)_3AlOSi(OH)_2$ を選ぶと、LUMOエネルギーとして1.3eVと極めて低い値が得られたことである。これは、もし3配位のSiが存在し、これがSi(OH)と相互作用すれば、極めて強い酸性が生じることを予測させる。実はシリカ・アルミナやある種のゼオライトでは少量ながら極めて強い酸点（超強酸点）が存在することが報告されている²³⁾。この超強酸点は3配位のSiと相互作用したOH基ではないかということになる。組成だけから考えると、そのようなサイトは高温で脱水したシリカにもあり得るように思え

るが、シリカは強い酸性を示さない。これは $\equiv SiOHSi \equiv$ 構造が不安定（Si-Oの強い共有結合性のためプロトン安定化しない）ためであろうと考え、周辺にAl原子が存在すれば、 $\equiv SiOHSi \equiv$ 構造の不安定性が減少するのではないかと予想の下にFig. 2のモデルについて検討を行った²⁴⁾。この計算はSTO-3G基底関数系を用いたHFレベルのものであり、結果は定性的に見ていただきたい。ここで、 ΔE_T は基準モデルAからの不安定化のエネルギーで、シリカモデルCは、6.10eVであるのに対して、そのSiの1個をAlでおきかえたモデルBでは2.84eVと半減している。したがって、モデルBに似た局所構造をもったサイトは少量ながら存在し得ると期待される。この脱プロトンエネルギー ΔE_H は基準モデルの値より約3eV低く、SiとAlを架橋するOHより強い酸点であることを示している。

近傍のSiをAlでおきかえることによって、3配位のSiが安定化する理由は、 AlO_4 ユニット部分の負の電荷が、3配位Siを含むユニットへしみ出すことにあるとの結論が、電子分布を調べることによりなされた。

ところで、筆者らがSiOH基の隣接原子への電子移動相互作用という概念で酸性発現を説明したのは1984年であったが、同じ年にMortierら²⁵⁾、Geerlingsら²⁶⁾もGutmannの経験則²⁷⁾から電子対受容体-供与体相互作用として、酸発現作用を説明した。この概念は筆者らと本質的に同一であるが、彼らは隣接イオン1個のみとの相互作用を考えたのに対して、筆者らはXユニット全体のルイス酸性を問題としており、このことはXユニットにおける金属イオンの配位数の変化による酸性の変化の説明に役立つので筆者らの方が一般的な概念である。

なお、これまで問題にして来た架橋OH基以外に、隣接OH基間の水素結合による酸性発現もあるとSauerらは考えているが²⁸⁾、この効果は小さいものであ

ろう。

6. 反応中間体

酸触媒反応では、プロトンが反応分子に付加したカチオンを反応中間体とする反応機構で進むと考えられている。このことを議論するには、今まで述べて来た酸点への分子の吸着状態を調べる必要がある。この場合当然モデル系が複雑になり、計算の実行には種々の困難が伴うので、この種の研究はまだ少ない。CO, H₂O, NH₃ 分子を吸着させたときの OH 伸縮振動の変化を議論した研究もあるが²⁶⁾、ここでは炭化水素の変換で一般に仮定されるカルベニウムイオンの実在性を議論した、Kazansky らの研究を紹介する²⁹⁾。

オレフィンの二重結合の移動 (例えば 1-ブテンから 2-ブテン) がプロトンを触媒として進行することはよく知られ、強酸溶液中ではオレフィンにプロトンが付加したアルキルカチオン (カルベニウムイオン) の生成が確められている。固体酸触媒反応でも、この中間体の生成を仮定されてきたが、実は確実な実験的証明はされていない。むしろ、アルコキシ中間体の生成を示唆する研究もある³⁰⁾。

Kazansky らは、(HO)₃SiOHAl(OH)₃ クラスターの架橋 OH の H をメチルまたはエチル基におきかえたモデルについて分子軌道を行ったところ、表面酸素とアルキル基の結合は共有結合性が強く、アルキル基の電荷はほとんど対応するアルコールのものと同様であるとの結果を得た。したがって、中間体はカルベニウムイオンとはいえず、アルコキシ中間体とみなすべきである。ただし、酸素と炭素間の距離を延ばすと、アルキル基の電荷は増大し、またこの中間体からカルベニウムイオンを引き抜くエネルギーは、アルコールからの脱イオンエネルギーより、ずっと小さく、遷移状態ではカルベニウムイオンの性格の強い種になるだろうとしている。

この研究については検討すべき点が多く残っており、(例えば静電場効果を見逃してよいかなど)、これにより従来の概念が否定されたとするのは早尚であろうが、注目すべき提案である。

7. おわりに

酸化物表面の化学現象に対する分子軌道法の有用性は今や確立されたと言ってもよいであろう。本稿では紙数の関係で触れられなかったが、固体酸関係の研究ではシリカ系固体酸以外に、アルミナの酸・塩基性³¹⁾、遷移金属酸化物の酸性³²⁾ についての研究が行なわれている。ただ、本文でも述べたように、現在の計算機性能では、議論は半定量的にならざるを得ず、特に多くの要因が微妙

にからみ合う触媒反応の機構に踏み込んだ議論となると信頼性に欠ける。

計算機性能の向上は目を見張るものがあり、定量的な議論が出来る日はいずれ来るであろうが、少なくとも触媒研究にあっては、理論的研究はそれ自身で全てを解決するのではなく、実験化学と協同し、互いに相補的な役割を果たす時代が、かなりの期間続くものと考えられる。

文 献

- 1) R. Hoffmann: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 846 (1987).
- 2) 塚田 捷: “固体物性と触媒作用” 触媒学会編触媒講座第2巻, (講談社, 1985) p. 25.
- 3) R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and B. Silvi: *J. Chem. Phys.* **86**, 6967 (1987).
- 4) S. Yoshida, S. Tai and K. Tarama: *J. Catal.* **45**, 242 (1976).
- 5) R. Vetrivel, C. R. A. Catlow and E. A. Colbourn: *Studies in Surf. Sci., Catal.* **37**, 309 (1988); **46**, 409 (1989).
- 6) 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: “三訂量子化学入門” (化学同人, 1983) p. 373.
- 7) J. Sauer: *J. phys. Chem.* **91**, 2315 (1987).
- 8) T. Clark: “A Hand Book of Computational Chemistry” (John Wiley, New York, 1985); “計算化学ガイドブック”, 大澤, 田辺, 杉江, 水野訳 (丸善, 1988) p. 298.
- 9) J. Sauer: *Chem. Rev.* **89**, 199 (1989).
- 10) 触媒学会編: “工業触媒反応 I, II” 触媒講座第8, 9巻, (講談社, 1985).
- 11) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori: “New Solid Acids and Bases” (Kodansha, 1990).
- 12) K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura and J. Kitagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1067 (1974).
- 13) C. L. Thomas: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2564 (1964).
- 14) M. R. Basila: *J. P. C.* **66**, 2233 (1962).
W. K. Hall, H. P. Leffin, F. J. Cheselske and D. E. O'Reilly: *J. Catal.* **2**, 506 (1963).
- 15) I. D. Mikheikin, I. A. Abronin, G. M. Zhidomirov and V. B. Kazansky: *J. Mol. Catal.* **3**, 435 (1977).
- 16) G. M. Zhidomirov and V. B. Kazansky: *Adv. Catal.* **34**, 131 (1986).
- 17) K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumikoshi and K. Tanabe: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2985 (1973).
- 18) J. Datka, P. Geerlings, W. Mortier and P. Jacobs: *J. Phys. Chem.* **89**, 3488 (1985).
- 19) R. T. Sanderson: “Chemical Bonds and Bond Energy” 2nd ed. (Academic Press, New York, 1976).

- 20) I. N. Senchenya, V. B. Kazansky and S. Beran : J. Phys. Chem. **90**, 4857 (1986).
- 21) I. D. Brown : Struct. Bonding Cryst. **2**, 1 (1981).
- 22) 吉田郷弘, 川上博史 : 表面 **21**, 737 (1983).
S. Yoshida, H. Kawakami : J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**, **80**, 205 (1984).
- 23) H. Hattori, O. Takahashi, M. Takagi and K. Tanabe : J. Catal. **68**, 132 (1981).
- 24) S. Yoshida and H. Kawakami : "Acid-Base Catalysis", ed. by K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi and T. Tanaka (Kodansha, Tokyo, 1989) p. 123.
- 25) W. J. Mortier, J. Sauer, J. A. Lercher and H. Noller : J. Phys. Chem. **88**, 905 (1985).
- 26) P. Geerlings, N. Taniel, A. Botrel, R. Lissilour and W. J. Mortier : J. Phys. Chem. **88**, 5752 (1984).
- 27) V. Gutmann : "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions" (Plenum Press, New York, 1978).
- 28) J. Sauer and W. Schirmer : Studies Surf. Science Catalysis **37**, 323 (1988).
- 29) V. B. Kazansky and I. N. Senchenya : J. Catal. **119**, 108 (1989).
- 30) G. B. McVicker, G. M. Kramer and J. J. Ziemak : J. Catal. **83**, 286 (1983).
- 31) H. Kawakami and S. Yoshida : J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**, **81**, 1117 (1985) ; **81**, 1129 (1985) ; **82**, 1385 (1986).
- 32) J. Bernholc, J. A. Horsley, L. L. Murrell, L. G. Sherman and S. Soled : J. Phys. Chem. **91**, 1526 (1987).