

尿素誘導体合成触媒としての Bi 系トポロジカル絶縁体の応用

(東京科学大¹) ○成田 翔海¹・Jiang Li¹・宮崎 雅義¹・細野 秀雄¹・北野 政明¹
 Application of Bi-based topological insulators as catalysts for the synthesis of urea derivatives
 (¹Institute of Science Tokyo) ○Sekai Narita,¹ Jiang Li,¹ Masayoshi Miyazaki,¹ Hideo Hosono,¹
 Masaaki Kitano¹

Topological insulators (TIs) are insulators in the bulk interior, but exhibit unique high electronic conductivity at their surfaces. This surface state is known as topological surface states (TSSs), and it is theoretically extremely robust and attractive as a catalyst.

In this study, we applied Bi-based TIs as catalysts for synthesizing urea derivatives from CO, O₂, and amines. When using n-butylamine as a substrate, the corresponding urea derivative was synthesized even at room temperature, and 99% yield was achieved in 4 h at 40°C. The recycling test revealed that only Bi₂Se₃ with topologically insulating ground state showed stable activity over at least twenty times (Fig. 1) and no catalyst leaching into the reaction solution. This stable catalytic activity is considered to be realized by TSSs of TIs.

Comparing the electronic state of Bi₂Se₃ before and after the catalytic reaction, oxygen species bonded with surface Se is estimated to be an intermediate of the reaction. The reaction mechanism analysis using DFT calculations revealed that O₂ is activated to the singlet state by the strong spin-orbit coupling of Bi.

Keywords: Synthesis of Urea Derivatives; Topological Insulators; Spin-Orbit Coupling

トポロジカル絶縁体 (TIs) は、バルク内部は絶縁体である一方で、特異的に高い電子伝導性を示す安定な表面状態 (TSSs) を有している。

本研究では、アミンと CO と O₂ を用いた尿素誘導体合成の触媒として、Bi 系 TIs を適用した。基質に n-ブチルアミンを用いると室温でも反応が進行し、40°C では 4h で収率 99% を達成した。再利用実験の結果、TIs である Bi₂Se₃ では少なくとも 20 回にわたって安定した活性を示し (Fig. 1)、Bi および Se の溶出も起こっていないことが確認された。ゆえに、この触媒の安定性は TIs の TSSs によるものと考えられる。

触媒反応前後の Bi₂Se₃ の電子状態から、触媒表面の Se と結合した酸素種が反応中間体だと推測された。DFT 計算を用いて反応機構を解析したところ、Bi の強いスピン軌道相互作用によって O₂ が一重項状態へ活性化されることが判明した (Fig. 2)。

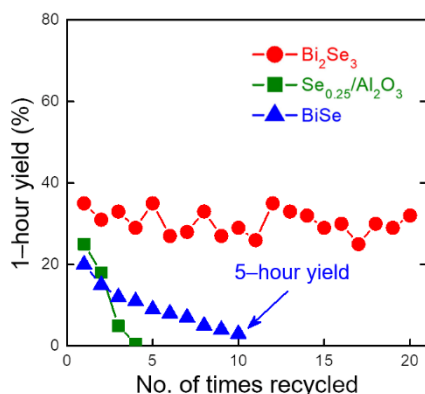


Fig. 1 Recycle measurement of Bi₂Se₃, Se/Al₂O₃ and BiSe

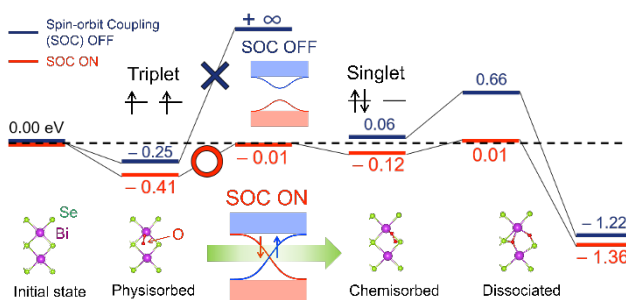


Fig. 2 Dissociation process of molecular oxygen over Bi₂Se₃ estimated by DFT calculations