

3P-121

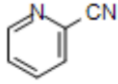
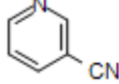

DFT 計算を用いたニトリルの水和反応における CeO₂触媒の基質特異性の検討

(名古屋大学大学院・工) 吉川幸男, 沢邊恭一, 薩摩篤

Theoretical study on substrate specificity of a CeO₂ catalyst for nitrile hydration using DFT calculation

(Nagoya Univ.) Yukio Yoshikawa, Kyoichi Sawabe, Atsushi Satsuma

【序】 塩基性触媒を用いたニトリルのアミド化は、OH⁻の CN 基への求核攻撃による水和反応で開始する。水溶液中で OH⁻を供給できる CeO₂触媒はニトリルの水和反応に高活性であることが報告された^[1]。NaOH 水溶液を用いたニトリル水和反応では、α 位にヘテロ原子を持つ 2-シアノピリジン(以下 2CNPy)よりも γ 位にヘテロ原子を持つ 4-シアノピリジン(同 4CNPy)のほうが高収率であり、これは各基質分子の LUMO による求核試薬反応性の予想と一致する。しかし、CeO₂触媒を用いた反応では、Table 1 に示すように 2CNPy の収率が 99%となり、3CNPy と 4CNPy はほとんど反応しない。さらに、他の基質でも $X-\text{C}\equiv\text{N}$ (X:ヘテロ原子)の構造を持つ基質に対し、高収率でアミド化が進行するという基質特異性が CeO₂触媒で発現した^[1]。この反応の律速段階は CeO₂表面で生成した OH⁻の求核攻撃であることが示唆されている。したがって、基質の CN 基が表面 OH 基と隣接する吸着構造をとると、反応

	(a)2CNPy	(b)3CNPy	(c)4CNPy
Nitrile			
Yield [%]	>99 (30°C, 12h)	5 (100°C, 24h)	4 (100°C, 24h)

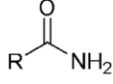
$R-\text{C}\equiv\text{N}$	+	H_2O	$\xrightarrow{\text{CeO}_2}$	
Nitrile				

Table 1 CeO₂触媒を用いたアミド化の基質適応性

が進行しやすいと考えられる。我々は、基質特異性を発現する基質分子は、ニトリルの N とヘテロ原子の両者が表面と二点結合する吸着構造をとることで、CN 基が触媒表面と接近可能になると予想した。そこで、反応活性と予測されている CeO₂(110)表面における 2CNPy と 4CNPy の吸着構造を DFT 計算によって研究し、CeO₂触媒の基質特異性について検討した。

【計算方法】 DFT 計算には 30Ry のカットオフエネルギーを持つ平面波基底を用い、擬ポテンシャルとして Vanderbilt の ultrasoft 型のものを採用した。CeO₂表面には 2×2 の大きさの (110)面を 6 層または 3 層重ねたスラブ模型を用い、真空層の厚さは 14 Å とした。汎関数は PBE を使用し、1.5eV の Hubbard U 値で DFT+U 計算を行った。サンプル k 点は Monkhorst-Pack による 2×2×1 を使用した。吸着エネルギーは $E_{\text{ad}} = E(\text{孤立系}) - E(\text{吸着系})$ と定義し、正の値が安定な吸着を示す。計算プログラムは pwscf を用いた。構造最適化計算では、表面 2 層と吸着分子の座標を自由にして最適化計算した。

【結果と考察】 CeO₂表面には Lewis 酸点となる Ce 原子が存在するので、この酸点と基質の塩基点である N 原子が相互作用して吸着すると考えられる。そこで、最初に欠陥のない CeO₂表面と 2CNpy および 4CNpy の吸着構造を調べることで、2CNpy が二点のヘテロ原子を介して吸着するかどうかを検討した。6 層のスラブ模型上での吸着構造と吸着エネルギーを Fig. 1 に示す。

¹ M. Tamura, H. Wakasugi, K. Shimizu, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.*, **17**(2011), 11428.

4CNpy ではニトリルまたはピリジン環の N のどちらかで吸着し、分子が直立した構造となる。

それに対して、

2CNpy ではニトリル

とピリジン環の二つの N が表面 Ce 原子

と結合する。この構造では CN 基が表面

に対して斜め横の配向となるが、N 原子

二点と表面 Ce 原子間

で共有結合していることは Fig.1(d)の電子密度で確認された。

なお、構造(c)の吸着エネルギーは

構造(a)と同じであり、二点で吸着しているにも関わらず吸着結合は強くなっていない。これは、

二点結合をすると各 N 原子とルイス酸点の間の距離(Fig.1(c) 2.93 Å, 2.89 Å)が、一点結合で吸着

する構造(Fig.1(a) 2.73 Å)より離れてしまうためである。

次に表面 OH 基が存在する CeO₂(110)表面の酸点の強さについて

考察する。なお、以下はすべて 3 層のスラブ模型を用いた計算結果

である。CeO₂ 触媒の水和反応では、酸素欠陥サイトで水が解離して

生成した表面 OH 基が水と反応に参与すると示唆されている^[1]。

そこで、欠陥サイト上で水が解離した構造を最適化計算したところ、

Fig.2 の結果を得た。表面 OH 基は表面に対する配向が異なる 2 種類

の構造が得られた。したがって、これらの OH 基に隣接する Ce

原子のルイス酸点も二種類存在する。垂直な OH 基側の Ce 酸点を

A サイト、横向きの OH 基側の Ce 酸点を B サイトとする(Fig. 2)。

これらの酸点と OH 基のない表面の酸点の強さを比較するため、塩基分子として HCN 分子を用

いて吸着エネルギーを計算した(Table 2)。

その結果、OH 基が存在する表面の方が A、

B サイトでそれぞれ 0.03、0.05 eV 吸着エ

ネルギーが小さくなった。したがって、

OH 基の存在下では、ルイス酸強度はやや

弱くなっている。しかし、2CNpy の吸着

エネルギーは、OH 基が存在する表面の方

が 0.13 eV 大きい。各酸点の強さは弱い

が、

OH 基の存在下で Ce 間距離が 3.88 Å から 4.02 Å に伸び、2CNpy の CN 側の吸着で Ce-N-C の間の

角度が 121° から 126° に広がったため、CN 側の酸-塩基相互作用が強くなり、二点吸着が強

まったと考えられる。

以上の結果より、次のことが示唆される。CeO₂(110)表面の $[\bar{1}10]$ 方向に並んだ Ce 間距離は約

4 Å である。基質分子において、塩基点となる N 原子とヘテロ原子 X が 4 Å より若干短い距離で

横に並ぶ構造 $X \backslash \text{N}$ があると、CeO₂(110)表面はこの基質分子を二点で吸着できる。そのた

め、CN 基は表面に接近可能となり、水と反応において基質特異性が現れる。

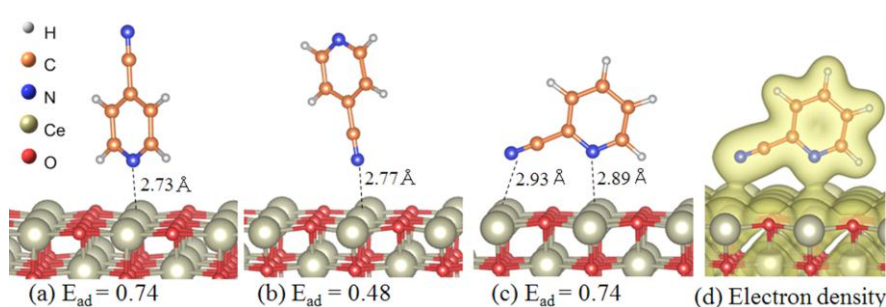


Fig.1 4CNpy(a) (b)と 2CNpy(c)の吸着構造および吸着エネルギー(eV). (d)は 2CNpy 吸着の電子密度等高面(0.02 a.u.⁻³) .

次に表面 OH 基が存在する CeO₂(110)表面の酸点の強さについて考察する。なお、以下はすべて 3 層のスラブ模型を用いた計算結果である。CeO₂ 触媒の水和反応では、酸素欠陥サイトで水が解離して生成した表面 OH 基が水と反応に参与すると示唆されている^[1]。そこで、欠陥サイト上で水が解離した構造を最適化計算したところ、Fig.2 の結果を得た。表面 OH 基は表面に対する配向が異なる 2 種類の構造が得られた。したがって、これらの OH 基に隣接する Ce 原子のルイス酸点も二種類存在する。垂直な OH 基側の Ce 酸点を A サイト、横向きの OH 基側の Ce 酸点を B サイトとする(Fig. 2)。

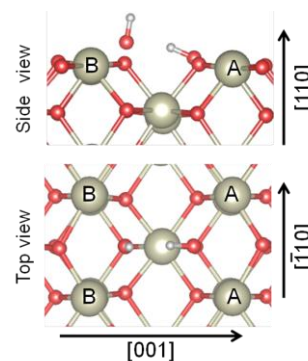


Fig.2 酸素欠陥上で解離吸着した H₂O の最適化構造

これらの酸点と OH 基のない表面の酸点の強さを比較するため、塩基分子として HCN 分子を用いて吸着エネルギーを計算した(Table 2)。

その結果、OH 基が存在する表面の方が A、

B サイトでそれぞれ 0.03、0.05 eV 吸着エ

ネルギーが小さくなった。したがって、

OH 基の存在下では、ルイス酸強度はやや

弱くなっている。しかし、2CNpy の吸着

エネルギーは、OH 基が存在する表面の方

が 0.13 eV 大きい。各酸点の強さは弱い

が、

OH 基の存在下で Ce 間距離が 3.88 Å から 4.02 Å に伸び、2CNpy の CN 側の吸着で Ce-N-C の間の

角度が 121° から 126° に広がったため、CN 側の酸-塩基相互作用が強くなり、二点吸着が強

まったと考えられる。

以上の結果より、次のことが示唆される。CeO₂(110)表面の $[\bar{1}10]$ 方向に並んだ Ce 間距離は約

4 Å である。基質分子において、塩基点となる N 原子とヘテロ原子 X が 4 Å より若干短い距離で

横に並ぶ構造 $X \backslash \text{N}$ があると、CeO₂(110)表面はこの基質分子を二点で吸着できる。そのた

め、CN 基は表面に接近可能となり、水と反応において基質特異性が現れる。

CeO ₂ 表面	吸着分子	吸着サイト	E _{ad} (eV)
with OH adsorbates	HCN	A site	0.23
		B site	0.21
without OH adsorbates	2CNpy	A sites	0.75
		HCN	0.26
	2CNpy		0.62

Table 2 CeO₂表面に 3 層スラブ模型を用いたときの吸着エネルギー