

酸化セリウム触媒の酸・塩基特性に関する理論的研究

(北大触媒研¹, 東北大院工²) ○中山 哲¹, 田村 正純², 清水 研一¹, 長谷川 淳也¹First-Principles Simulations of Catalytic Reactions at the Water/Ceria Interface:
Role of the Acid-Base Sites(Hokkaido University¹, Tohoku University²) ○Akira Nakayama¹, Masazumi Tamura²,
Ken-ichi Shimizu¹, and Jun-ya Hasegawa¹

【概要】

酸化セリウムは表面に特異な酸・塩基点を持つため、特有の触媒機能を持つ。本発表では水中における有機合成反応をターゲットとし、第一原理シミュレーションを用いて酸・塩基点の役割を解析し、それらの協働作用に着目した酸化セリウム触媒の機能について検討する。具体的な触媒反応として、2-cyanopyridine のアミドへの水和反応を取り上げる。

【緒言】

酸化セリウム (CeO₂) は特異な酸・塩基特性や酸化還元特性を示すために、幅広い分野で利用されている。最近では、低温条件下 (<200°C) での液相有機合成反応に有効であることが示されており、触媒としての活用範囲がますます広がってきている。しかし、未だ表面の活性点 (酸・塩基点) の役割については不明瞭な部分が多い。そこで、本研究では、水中における有機合成反応をターゲットとし、水/CeO₂(111)界面における水分子の構造やダイナミクスと酸・塩基の協働作用に着目した酸化セリウム触媒の機能について、第一原理シミュレーションを用いて検討する。具体的な触媒反応として、2-cyanopyridine の水和反応を取り上げ、反応メカニズムと基質特異性について報告する。

【計算手法】

第一原理計算は周期境界 DFT(+U)法を用い、汎関数として PBE を使用した。CeO₂(111)表面のモデルとして、*p*(4x4)を表面領域とした 4 層の O-Ce-O trilayer を用い、64 CeO₂ unit のスラブモデルを採用した。水/CeO₂(111)界面の計算では、室温の密度を再現するように水分子を配置し、第一原理分子動力学計算を行った。反応メカニズムに関しては、メタダイナミクス法により自由エネルギー地形を求めることで解析した。

【結果と考察】

まず、第一原理分子動力学シミュレーションにより、水/CeO₂(111)界面の状態を解析した。トラジェクトリの解析により、吸着している水の一部が解離していること、また、プロトンホッピングが促進されており、界面付近で水分子が活性化されていることが観測された。

次に、2-cyanopyridine の吸着状態とアミドへの水和反応を検討した。最近、この水和反応が低温 (30°C) でも高活性で起こることが示され、さらに興味深いことに、この反応は 4-cyanopyridine ではほとんど起きないことが報告されている [1-2]。この反応メカニズムと基質選択性を議論するために、まずは 2-cyanopyridine の水中での吸着状態を調べたところ、pyridine 環と CN 基の N 原子が表面の Ce 原子と結合することで、二点により吸着状態を保っていることがわかった。自由エネルギー計算を基に反応メカニズムを検討したところ、表面

で解離吸着した OH^- が CN 基に求核攻撃を行うメカニズムがエネルギー的に有利であり、得られた自由エネルギー障壁は、実験と良い一致を示した。詳細なメカニズムについては当日報告する。

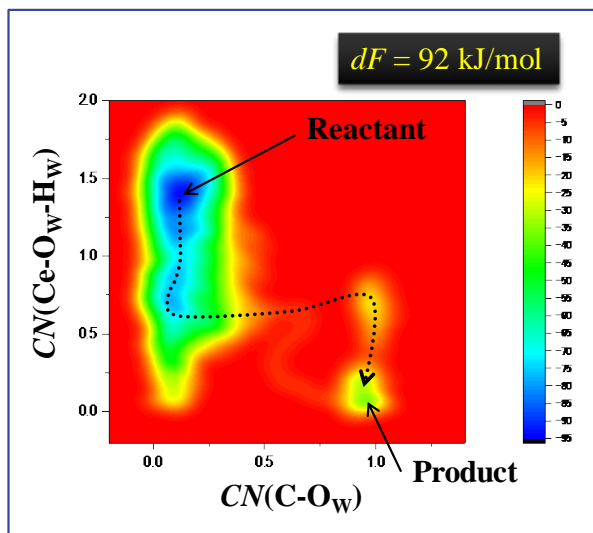
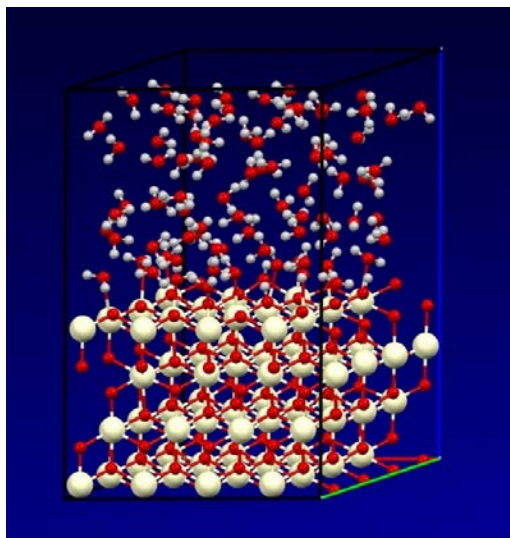


Fig.1 Snapshot of water/ $\text{CeO}_2(111)$ interface.

Fig.2 Free energy landscape for hydration of nitrile.

References

1. M. Tamura, H. Wakasugi, K. Shimizu, and A. Satsuma, Chem. Eur. J. **17**, 11428 (2011).
2. M. Tamura, K. Sawabe, K. Tomishige, A. Satsuma, and K. Shimizu, ACS Catal. **5**, 20 (2015).