

## 酸化セリウム触媒の酸・塩基特性に関する理論的研究

○中山 哲<sup>1</sup>, 田村 正純<sup>2</sup>, 清水 研一<sup>1</sup>, 長谷川 淳也<sup>1</sup><sup>1</sup>北大触媒研, <sup>2</sup>東北大院工

nakayama@cat.hokudai.ac.jp

酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) 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。

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/酸化セリウム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。

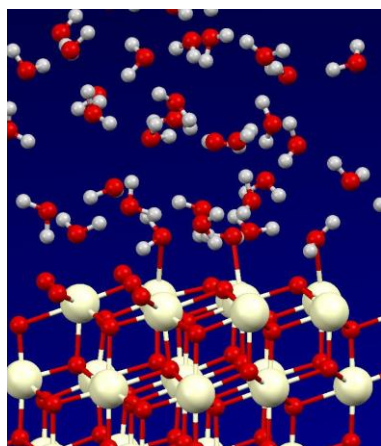
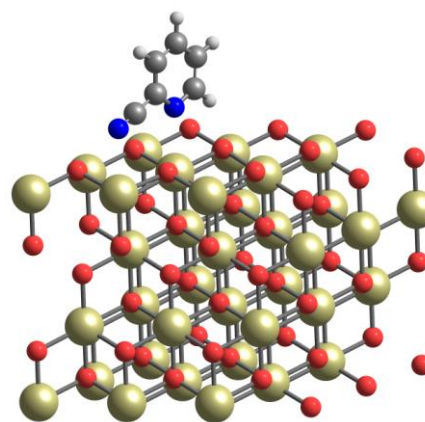
まず、第一原理分子動力学シミュレーションにより、水/CeO<sub>2</sub>(111)界面の状態を解析した。トラジェクトリの解析により、吸着している水の半数程度が解離していること、また、プロトン移動が起こりやすくなっていることがわかり、界面付近で水分子が活性化されていることが観測された。

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 環の N 原子は Ce 原子と強く結合し、CN 基の N 原子も表面の 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。また、CN 基の N 原子のみでの結合では弱いため、水中に解離してしまうこともわかった。

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、表面に吸着して活性化されている水が反応に関与していることがわかった。詳細なメカニズムについては当日報告する。

## 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).

Fig.1 Snapshot of water/CeO<sub>2</sub>(111) interfaceFig.2 Adsorption of 2-cyanopyridine on CeO<sub>2</sub>(111)