

# 3D-RISM-SCF法とSC-AFIR法によるZIF-8触媒の外表面における Knoevenagel反応の経路探索

<sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>WPI-ICReDD, <sup>4</sup>JST-ERATO, <sup>5</sup>NIMS

○佐藤 諒太<sup>1</sup>, 長谷川 太祐<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2,3,4,5</sup>

【序】ZIF-8はMOFsの一種であり、Zn<sup>2+</sup>ノードとmIM(2-methylimidazole)リンカーからなり、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸の一般的合成法として有用なKnoevenagel反応に関して、ベンズアルデヒドとマロノニトリルを反応物とした塩基性の酸化還元触媒としても用いられている。ZIF-8外表面で反応が起こること、マロノニトリル過剰のとき反応効率が良いこと、溶媒の種類により反応性や収率が異なることなどが先行研究で報告されている[1]。本研究ではSC-AFIR法による反応経路探索の結果に対して3D-RISM-SCF法で詳細計算を行うことにより[3]、溶媒効果を考慮した触媒サイクルについて検討した。また、溶媒効果による反応性の差異に関して実験事実との定性的な比較を議論する。

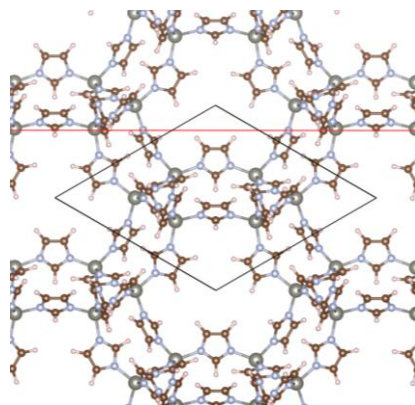


Fig. 1. ZIF-8 structure and a unit cell (black rhomboid). (110) plane is also shown (red line).

【計算詳細】まずZIF-8(110)外表面のスラブモデルを作成し3D-RISM-SCF計算で反応物である液相分子の位置を決定した後に、構造最適化を行い反応経路探索の初期構造をいくつか得た。これを基に反応経路探索を行い、触媒サイクルとして妥当なものを検討した。3D-RISM-SCF計算はQuantum Espresso (Ver. 6.1)を用い、closureとしてKH closureを使用した。電子状態計算では、反応経路探索でGFN1-xTB、その後のエネルギー一点計算では密度汎関数法(DFT法)を用いた。溶媒効果を考慮するため反応経路探索時にはPCM法、一点計算時には3D-RISM-SCF法を利用した。DFT法では平面波基底を用い、PBE汎関数及びウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。反応経路探索にはGRRMプログラム(開発者版)を使用した[2]。

【結果・考察】ZIF-8(110)表面について触媒活性サイトの構造や反応物の数を変化させた初期構造に対して真空中での探索を行った結果、活性サイトが再生するような触媒サイクルを得ることができた。一般にKnoevenagel反応は最終段階で脱水を伴うが、活性サイトのZnに中間生成物のヒドロキシ基が引き抜かれるような経路が得られた。一方、中間生成物から直接脱水が起こる経路について、上述の経路の最も高い活性化障壁より67.2 kJ/mol高い障壁があることが分かった。Knoevenagel反応は塩基性の均一触媒のみで反応が進行することが知られており、本来的にはZnは触媒として機能する必要はないと思われた。しかし、触媒表面の特異な構造において、イミダゾール基の立体的な制約からZnの関与する経路の方が速度論的に有利に進行することが明らかになった。その他の反応経路や、溶媒効果を含めた反応経路のエネルギーダイアグラム、溶媒の種類による反応性の差異などについては当日報告する。

## 【参考文献】

[1] Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S. *ACS Catal.* **2011**, *1* (2), 120–127.

[2] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Saita, K.; Suzuki, K.; Ichino, T.; Sumiya, Y.; Sugiyama, K.; Ono, Y. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39* (4), 233–251.

[3] Sato, H.; Kovalenko, A.; Hirata, F. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (21), 9463–9468