

令和元年5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06563

研究課題名(和文)不均一系触媒反応における熱揺らぎと溶媒効果の検討

研究課題名(英文) Thermal and solvent effects on catalytic reactions over heterogeneous catalysis

研究代表者

中山 哲 (NAKAYAMA, AKIRA)

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：10422007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では不均一系触媒反応において、熱揺らぎや溶媒効果が触媒活性に及ぼす影響を第一原理計算によって検討した。特に、酸化セリウム触媒を対象とした第一原理分子動力学計算を行い、界面の酸・塩基点の役割や酸化還元特性について検討した。具体的には、酸化セリウムに2-シアノピリジンが吸着することで強塩基点が発現する機構に関しては、特異な吸着構造を見出し、アクリルニトリルのメタノール付加反応に対して、メタノール溶媒を露わに含んだ計算を行い、反応機構を解明した。また、二酸化炭素とメタノールからの炭酸ジメチル合成においても、分子動力学計算によって酸素欠陥を介する中間体の存在を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの不均一触媒反応の理論計算の多くは、実験的に報告(仮定)された各中間種や活性種において、気相中または簡素にモデル化された溶媒(例えば連続体モデル)中での安定構造と遷移状態を求める研究がほとんどであった。本研究の特色は、これまでの静的なポテンシャル曲面の議論だけでは得ることのできなかった動的な反応機構(熱揺らぎやエントロピーの効果)に着目し、不均一系触媒における触媒反応のシンプルな原理抽出を目指し、さらにその揺らぎや溶媒効果を制御した合理的触媒設計への指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：We aimed to understand the thermal and solvent effects on catalytic reactions occurring at the liquid/solid-oxide interface. First-principle MD simulations were performed to provide microscopic insights into structures and dynamics at the interface. We primarily focused on reactions over CeO₂ and the following two topics were investigated. First one involved the formation of strong base site by unique adsorption of 2-cyanopyridine over CeO₂. We identified the adsorption structure and reaction mechanism of hydromethoxylation of acrylonitrile in methanol were elucidated by the first-principle MD simulations. Second topic is related to the reaction mechanism of the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂. Based on the free energy profiles, we found that intermediate with an oxygen vacancy is formed during the reaction, and the stability of this intermediate is a key factor that makes CeO₂ an efficient catalyst for this reaction.

研究分野：計算化学

キーワード：第一原理計算 不均一系触媒 第一原理分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

不均一系触媒は環境触媒、電極触媒など幅広い用途があり、その触媒プロセスの分子論的理解と高活性な触媒設計は基礎科学的にも工業的応用にも重要な課題である。不均一系触媒反応の多くは、常温や高温で起こる複雑で多段階の反応であり、反応に関与する自由度は非常に大きい。このような系の理論的取り扱いには、ポテンシャル曲面の極小点や遷移状態を探索する従来の孤立分子を対象とした静的な解析では不十分であり、熱揺らぎや溶媒効果を考慮した動的な解析が必要となってくる。とりわけ、化学的な描像を得やすいシンプルな反応座標に沿った自由エネルギープロファイルによる解析が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では不均一系触媒反応の第一原理シミュレーションを行い、熱揺らぎや溶媒効果が触媒活性に及ぼす影響を具体的な例を基に理解する。特に、酸化セリウム触媒を対象とした第一原理分子動力学シミュレーションを行う。酸化セリウムは特異な酸・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おり、最近では、低温条件下での液相有機合成反応に有効であることが示され、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、未だ界面の酸・塩基点の役割や酸化還元特性については不明瞭な部分が多い。本研究では、以下の課題に取り組む。

- (1) 酸化セリウム/2-シアノピリジン触媒の強塩基点発現機構の解明
- (2) 固体酸化触媒を用いた二酸化炭素とメタノールからの炭酸ジメチル合成に関する第一原理計算

3. 研究の方法

固体酸化触媒と水またはメタノール界面における溶媒分子の構造とダイナミクスの影響を取り入れるために、第一原理分子動力学計算を行った。プログラムパッケージとして、CP2KとPLUMEDモジュールを用いた。自由エネルギープロファイルを得るために、blue-moonアンサンブル法、またはmetadynamics法を用いた。また、研究協力者のNairらが開発したレアサンプリング手法であるtemperature-accelerated sliced sampling MD (TASS-MD)を用いて、blue-moonアンサンブル法に対しての効率を検討することも行った。特に、blue-moonアンサンブル法で用いた反応座標に対してumbrellaポテンシャルを課し、その反応に伴うプロトン移動を促進するために、プロトンの配位数を新たな反応座標として加え、その反応座標にはmetadynamics法を適用することを行った。また、酸化物表面でのプロトン移動を促進するために、すべてのプロトンの配位数に対してtemperature accelerated法を導入した。

4. 研究成果

- (1) 酸化セリウム/2-シアノピリジン触媒の強塩基点発現機構の解明

東北大学の富重グループにより、酸化セリウムに2-シアノピリジンが吸着することで強塩基点が発現することが報告されており、第一原理計算を用いて、2-シアノピリジンの吸着構造と塩基点の役割を解析した。酸化セリウムの表面酸素と2-シアノピリジンのCN基のC原子とが結合する特異な吸着構造を見出し(Fig.1a)、CN基のN原子が負電荷を帯びることで、強塩基点が発現することを理論的に予測した。ほとんど反応が進行しない4-シアノピリジンでは、ピリジン環の水素原子と表面との間の立体障害のため、この吸着構造は不安定となる。電子状態解析や置換基の効果等を系統的に調べ、実験結果との比較に基づいて吸着構造の妥当性を検証した。

また、第一原理分子動力学シミュレーションにより(Fig.1b)、この塩基触媒を用いたアクリルニトリルのメタノール付加反応の反応機構を解明し、活性化自由エネルギー障壁を求めた。得られた活性化自由エネルギー障壁は実験結果と良い一致を示し、強塩基点の発現機構に対しての理論的予測が妥当であることを示した。

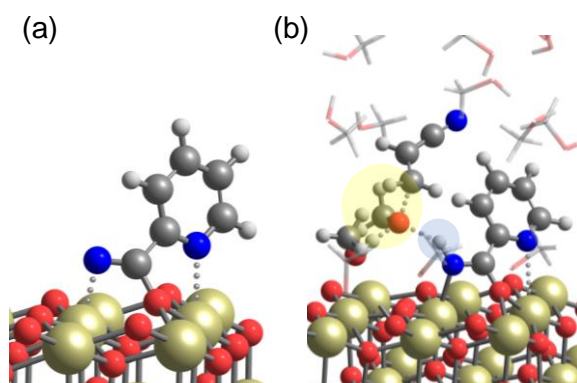


Fig. 1 (a) Adsorption structure of 2-cyanopyridine over CeO₂. (b) Snapshot of the MD simulation during the nucleophilic attack of methoxy moiety for CeO₂-2-cyanopyridine catalyst.

(2) 固体酸化触媒を用いた二酸化炭素とメタノールからの炭酸ジメチル合成に関する第一原理計算

二酸化炭素の資源化の観点から、二酸化炭素を用いた有用化学品の合成反応開発は重要な課題である。二酸化炭素とメタノールからの炭酸ジメチル (DMC) 直接合成反応はその一例であり、本反応に酸化セリウムなどの酸塩基両機能性触媒が有効であることが報告されている。そこで、多数のメタノール分子を配置した第一原理分子動力学計算を行うことで、自由エネルギープロファイルに基づいて反応機構の解明を行った。

反応経路として、表面カーボネート種に由来する吸着種 $\text{CO}_2(\text{m})$ から出発し、表面酸素原子と結合を持ったメチルカーボネート (MMC_s) 種を経由する経路 (Path A) と解離吸着したメタノールに分子状 CO_2 が挿入されることで生成するメチルカーボネート (MMC) を経由する経路 (Path B) について検討した。自由エネルギープロファイルに基づく解析を行った結果、律速段階の活性化障壁の比較から Path A が有利であることが明らかになった。また、Path A において、酸素欠陥を介する中間体 (INT_A1) が見出され、この中間体の安定性が酸化セリウム触媒の優位性を生み出していることがわかった。

また、本反応の解析に TASS-MD 法を適用し、これまで行ってきた blue-moon アンサンブル法を用いた結果に対しての効率を検討した (Fig. 2)。結果、一次元の blue-moon アンサンブル法では見えていなかった中間体の存在を確認し、反応機構をより正確に理解することが可能となった。同様の計算を酸化ジルコニウム表面の反応へも適用し、酸化セリウムとは異なった機構で反応が進行することも明らかにした。

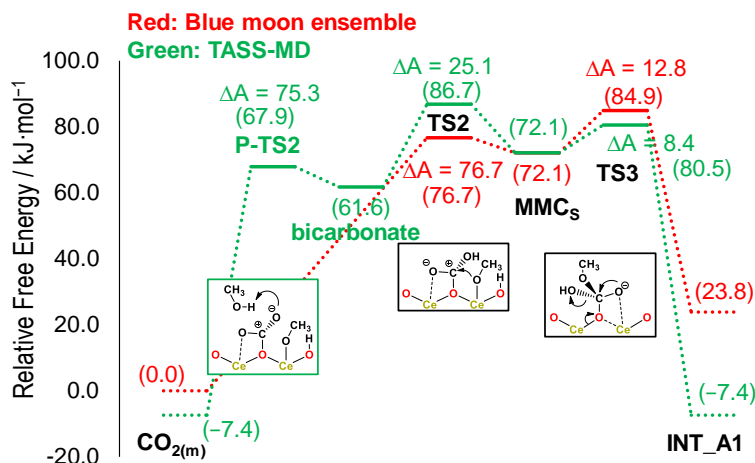


Fig. 2 Free energy profiles for direct DMC formation from CO_2 and methanol over CeO_2 obtained by blue-moon ensemble approach (red) and TASS-MD (green).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) Gu, Y.; Matsuda, K.; [Nakayama, A.](#); Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Direct Synthesis of Alternating Polycarbonates from CO_2 and Diols by Using a Catalyst System of CeO_2 and 2-Furonitrile. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6304–6315. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06870 査読有
- (2) Lyalin, A.; Kuznetsov, V. G.; [Nakayama, A.](#); Abarenkov, I. V.; Tupitsyn, I. I.; Gabis, I. E.; Uosaki, K.; Taketsugu, T. Lithiation Products of a Silicon Anode Based on Soft X-Ray Emission Spectroscopy: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11096–11108. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00489 査読有
- (3) Tamura, M.; Kishi, R.; [Nakayama, A.](#); Nakagawa, Y.; Hasegawa, J.; Tomishige, K. Formation of a New, Strongly Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11857–11867. DOI: 10.1021/jacs.7b05227 査読有
- (4) Zhu, C.; Niimi, K.; Taketsugu, T.; Tsuge, M.; [Nakayama, A.](#); Khriachtchev, L. HXeI and HXeH in Ar, Kr, and Xe Matrices: Experiment and Simulation. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 054305. DOI: 10.1063/1.4906875 査読有
- (5) Buchner, F.; [Nakayama, A.](#); Yamazaki, S.; Ritze, H.-H.; Lübcke, A. Excited-State Relaxation of Hydrated Thymine and Thymidine Measured by Liquid-Jet Photoelectron Spectroscopy: Experiment and Simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2931–2938. DOI: 10.1021/ja511108u

査読有

- (6) Niimi, K.; Taketsugu, T.; Nakayama, A. Matrix Site Effects on Vibrational Frequencies of HXeCCH, HXeBr, and HXeI: A Hybrid Quantum-Classical Simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 7872–7880. DOI: 10.1039/C5CP00568J 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- (1) A. Nakayama, “Catalytic reactions at the liquid/metal-oxide interface: first-principle molecular dynamics simulation”, The 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry, Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand, Sep. 9-14, 2018. (Invited Talk)
- (2) A. Nakayama, “Role of the Acid-Base and Redox Sites on Catalytic Reactions at the Liquid/Metal-Oxide Interface: First-Principle Simulations”, PERCH-CIC Congress X: 2018 International Congress for Innovation in Chemistry, Jomtien Palm Beach Hotel & Resort, Pattaya, Chonburi, Thailand, Jul. 4-7, 2018. (Invited Talk)
- (3) 中山哲, 「第一原理シミュレーションによる固体触媒反応解析」, 日本セラミックス協会第52回基礎科学部会セミナー「セラミックスと計算科学」, 2018年6月1-2日, かんぽの宿小樽, 北海道小樽市. (依頼講演)
- (4) 中山哲, 「第一原理反応ダイナミクス計算による光機能性材料と不均一系触媒の理論的設計」, 日本化学会第98春季年会, 中長期テーマシンポジウム「複雑系のための分子科学—分子機能はどこまで予言できるか」, 2018年3月20日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 千葉県船橋市. (依頼講演)
- (5) A. Nakayama, “Catalytic Reactions at the Liquid/CeO₂ Interface: Role of the Acid-Base and Redox Sites”, Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON 2018), The 60th Anniversary of His Majesty the King’s Accession to the Throne International Convention Center (ICC Hat Yai), Hat Yai, Songkhla, Thailand, Feb. 7-9, 2018. (Invited Talk)
- (6) 中山哲, 「第一原理計算による酸化セリウム触媒の機能解析」, 第120回触媒討論会, 2017年9月12-14日, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛県松山市. (依頼講演)
- (7) A. Nakayama, “First-Principles Simulations of Catalytic Reactions at the Liquid/Ceria Interface”, The 9th International Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-9), Berjaya Times Square Hotel, Kuala Lumpur, Malaysia, Aug. 8-11, 2017. (Invited Talk)
- (8) A. Nakayama, “Catalytic Reactions at the Liquid/Metal-Oxide Interface: Role of the Acid-Base Sites”, The 21th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21), Thailand Science Park, Pathum Thani, Thailand, Aug. 3-4, 2017. (Invited Talk)
- (9) A. Nakayama, “Catalytic reactions at the liquid/metal-oxide interface: role of the acid-base sites”, Japan-France-Spain Joint Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, Kyoto University, Kyoto, Japan, Oct. 26-28, 2016.
- (10) A. Nakayama, “Catalytic Reactions at the Water/Ceria Interface: Role of the Acid-Base Sites”, JST International Symposium on Multi-Scale Simulation of Condensed-Phase Reacting Systems (MSCRS2016), Nagoya University, Nagoya, Japan, Oct. 10-13, 2016.
- (11) A. Nakayama, “Vibrational spectroscopy of noble-gas compounds in matrix environments: a hybrid quantum-classical simulation”, PACIFICHEM 2015, Symposium (#199), Recent Progress in Matrix Isolation Species, Honolulu, HI, USA, Dec. 15-20, 2015.
- (12) A. Nakayama, “Computational Study of Excited-State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Bases”, The International Conference on Theoretical and High-Performance Computational Chemistry (ICT-HPCC15), Qingdao, China, Sep. 26-29, 2015.
- (13) A. Nakayama, “Excite-State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Bases”, The 15th ICQC Satellite Meeting, “Recent Advances in Quantum Dynamics and Thermodynamics of Complex Systems”, Peking University, Beijing, China, Jun. 4-7, 2015.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.qsim.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名： ニシヤン・ナイエル
ローマ字氏名： Nair N. Nisanth

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。