

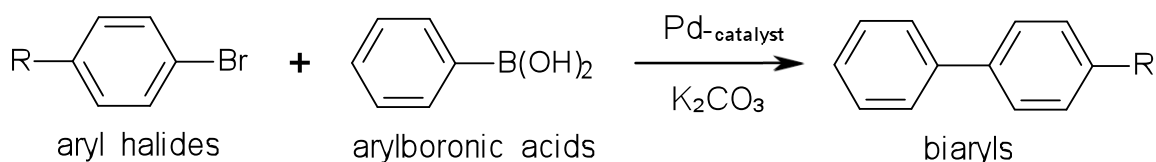
パラジウム-インテリジェント触媒を用いた
鈴木・宮浦カップリング反応の第一原理シミュレーション

(阪大院工¹, 原子力機構²) 武田 篤哉¹, 柳澤 将¹, 池田 隆司², 森川 良忠¹

【序】インテリジェント触媒[1]は、貴金属をイオンとしてペロブスカイト型結晶に複合した自動車用三元触媒である。排気ガスの酸化・還元雰囲気の周期的な変動を利用し、貴金属が結晶から固溶・析出を繰り返す自己再生機能により高活性を維持する。

このインテリジェント触媒は鈴木・宮浦クロスカップリング反応[2]の有機合成触媒としても有効であることが明らかにされており[3]拡張が期待されるが、その活性種がどのようなものか詳しく分かっていない点がある。そこで本研究では、鈴木・宮浦クロスカップリングにおける、パラジウム触媒の様々な状態についてそれらの反応性を第一原理分子動力学法により調べ、高効率な触媒作用をもたらす要因を明らかにすることを旨とする。ここでは差し当たり、Pd原子の触媒作用の機構を調べる。

鈴木・宮浦クロスカップリング



【計算】本研究では、全ての計算は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算パッケージ「STATE(Simulation Tool for Atom TEchnology)」を用いて行った。交換相関エネルギーは一般化勾配近似(GGA)により近似している。また原子核付近の内核部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャルで表現し、価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される。またPdがブロモベンゼンに酸化的付加する反応経路の反応障壁を求めるため、NEB(Nudged elastic band)法[4,5]と、結合距離R(Pd-C)とR(Br-C)の差を一定にする拘束をかけた状態で自由エネルギーの変化を計算するBlue Moon法[6]を行った。このとき、R(Pd-C)−R(Br-C)=3.5, 2.0, 1.0, 0.5, 0.0, -0.5, -1.0, -2.0, -3.5(bohr)のそれぞれを考えた。

【結果と今後】鈴木・宮浦クロスカップリング反応は、Pdがブロモベンゼンに酸化的付加することによりサイクルがスタートすると考えられている。この初期過程を調べるために分子動力学シミュレーションを行った。ただし、本来は水溶液中の反応であるが、本シミュレーションでは簡単のため水分子を除いている。

まず、Pd(0)がブロモベンゼンに結合する過程における反応障壁を求めるためNEB法によるシミュレーションを行った。ここでPdは、ブロモベンゼンのC原子がなす面に対して垂直方向から近づき、Br-C結合の間に入る反応経路を考えている。しかし、このシミュレーションによるとPdはベンゼンとほぼ同一面にあり、Br-Pd-Cが三角形をなして結合することが分かった。

そこでさらに詳しく調べるために、この反応経路においてBlue Moon法によるシミュレーションを実行すると、図1のように自由エネルギーの変化が得られ、この過程における反応障壁は44kJ/molであることが分かった。

Pdについては0価で2配位の錯体や、2価で4配位または6配位の錯体などが考えられるが、何が活性種となっているのかを特定するのが重要である。現在は0価のPdを調べているが、今後は異なる電荷を持つPdについても調べていく予定である。

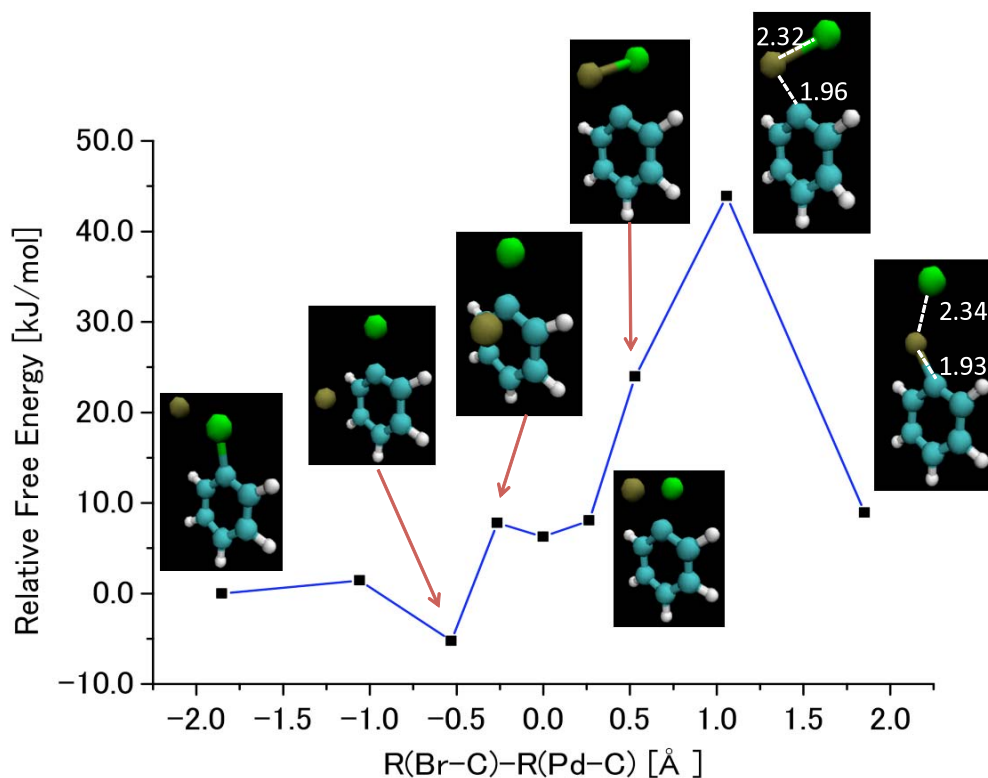


図1 Pdのブロモベンゼンへの酸化的付加反応における自由エネルギー変化と各反応座標での構造のスナップショット(図中の原子間距離の単位はÅ)

【参考文献】

- [1] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, *Nature*. 418,164-167 (2002)
- [2] N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 2457-2483 (1995)
- [3] S. P. Andrews, A. F Stepan, H. Tanaka, S. V. Ley, and M. D. Smith, *Adv. Synth. Catal.* 347, 647-654 (2005)
- [4] G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Sur.Sci*, 324, 305-327 (1995)
- [5] P. Maragakis, S. A. Andreev, Y. Brumer, D. R. Reichman, and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 117, 4651-4658 (2002)
- [6] M. Sprik and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* 109, 7737-7744 (1998)