

## 2B19

### DFT 計算による Pd 表面上の酸素原子の触媒機能解明 (九大先導研<sup>1</sup>、北大触セ<sup>2</sup>) ○蒲池高志<sup>1</sup>、清水研一<sup>2</sup>、井川和宣<sup>1</sup>、 友岡克彦<sup>1</sup>、吉澤一成<sup>1</sup>

DFT study on the catalytic role of atomic oxygen on Pd surfaces  
(Kyushu Univ. IMCE, Hokkaido Univ. CRC) ○Takashi Kamachi,<sup>1</sup> Ken-ich Shimizu,<sup>2</sup>  
Kazunobu Igawa,<sup>1</sup> Katshuhiko Tomooka,<sup>1</sup> Kazunari Yoshizawa<sup>1</sup>

#### 【緒言】

シラノールはシリコン樹脂やカップリング反応に用いられる有用な化合物である。シラノールは一般的にクロロシランの加水分解や重金属酸化剤を用いたシランの酸化などで合成されるが、反応後大量の廃棄物を副生する。グリーンな代替法として水を酸化剤とする中性条件での触媒反応が望まれている。近年清水等が開発した担持 Pd 触媒は、水中・室温・無酸素条件下でのシランのシラノールへの選択酸化に対し既存の Ru, Ir 錯体触媒を 3 桁上回る活性を示した[1]。本研究では、この反応機構を密度汎関数法により明らかにした。

#### 【計算手法】

Pd 触媒表面のモデルとして、3 原子層を含む Pd(111)-5×5 表面に酸素 1 原子を吸着させたスラブモデルを作成した。単位セルサイズは固定し、吸着化学種及び Pd 最上層の構造を緩和させ構造最適化及び遷移状態探索を行った。溶媒効果を考慮するため連続体近似の COSMO 法を適用した。計算には DMol3 を使用し、汎関数は Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)、基底関数は構造最適化に DND を、その後の一点計算に DNP を用いた。

#### 【結果】

DFT 計算から Fig. 1 に示す機構により、酸素修飾した担持 Pd 触媒によるシランの酸化反応が進行していることが判明した。

はじめにシランが Pd(111)表面に解離吸着し、シリル基と水素原子が生成

する。この反応の活性化エネルギーは 0.6 kcal/mol と極めて低く、この解離吸着は事実上活性障壁なしで進行することが明らかとなった。この結果は、その反応速度がシランの濃度に依存しないこととよく一致している。このシリル基に水分子が付加することで、シラノールのプロトン付加体が生成する。光学活性なヒドロシランを酸化させた結果、ケイ素上立体反転を伴って反応が進行した。立体反転に対応する遷移状態の活性化エネルギーは 11.3 kcal/mol となり、実験的に測定された 18.0 kcal/mol と矛盾のない値となった。また、この遷移状態のエネルギーは立体保持の場合に比べ 10 kcal/mol 以上低く、この反応が立体反転を

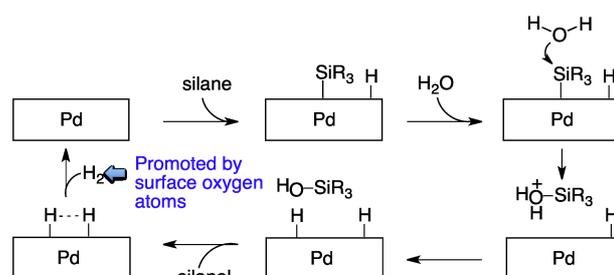


Fig.1 DFT 計算により明らかになった反応機構

伴って進行することが DFT 計算からも確認された[2](Fig. 2)。この反応の反応速度は水分子にのみ依存し、水付加の遷移状態がシランの解離吸着後、最もエネルギー的に高い点であったことから、水付加過程が律速段階であると結論づけられる。

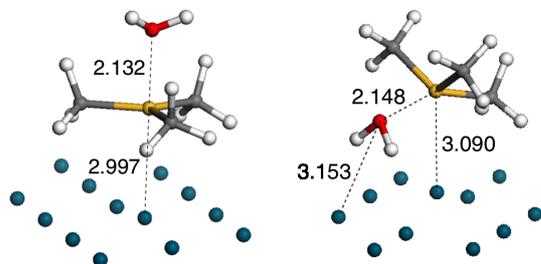


Fig.2 シリル基への水付加反応の遷移状態:  
立体反転(左)と立体保持(右) 単位は Å

シラノールのプロトン付加体がプロトン  
を Pd 表面に放出することで、シラノール  
が生成するとともに、Pd 表面が水素原子  
に覆われる。酸素修飾していない Pd 表  
面では、この水素原子を空気中の酸素分  
子などで取り除かない限り触媒活性が失  
われる。しかし、酸素修飾した本 Pd 触媒  
では、水素原子が脱離して水素ガスが副

生成物として得られ、酸素分子による水素の除去は必要ない。この結果は、表面の酸素原子が脱水素を促進することを示唆している。Fig.3 に示すように、DFT 計算により脱水素過程を検討したところ、表面酸素原子の被覆率が高くなるにしたがって、水素脱離の活性化エネルギーが低下し、OH の生成より有利となることが判明した。ニトリルの水添反応について、表面酸素は水の分解を促進することを以前報告したが[3]、本研究で表面酸素の脱水素という新たな触媒機能を見出した。

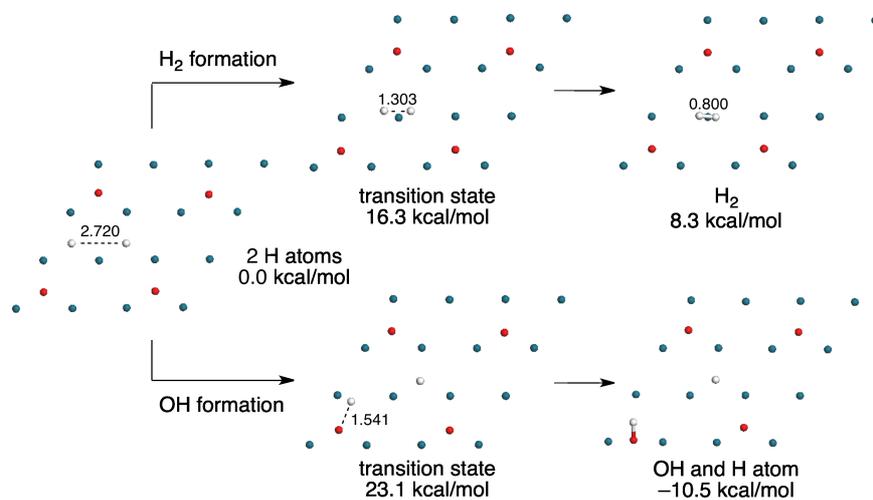


Fig.3 酸素修飾 Pd(111)表面での H<sub>2</sub> および OH 生成

#### 【参考文献】

- 1) K. Shimizu, T. Kubo, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.* **18**, 2226 (2012).
- 2) T. Kamachi, K. Shimizu, D. Yoshihiro, K. Igawa, K. Tomooka, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* submitted.
- 3) K. Shimizu, T. Kubo, A. Satsuma, T. Kamachi, K. Yoshizawa, *ACS Catal.* **2**, 2467 (2012).