

## 4P058

金クラスター担持触媒によるアリルアルコール転化反応に関する理論的研究

(大阪大院・理<sup>1</sup>, 京都大・触媒電池<sup>2</sup>) ○多田 幸平<sup>1</sup>, 古賀 裕明<sup>2</sup>, 坂田 晃平<sup>1</sup>, 小國 敦<sup>1</sup>, 近藤 勇大<sup>1</sup>, 齋藤 徹<sup>1</sup>, 川上 貴資<sup>1</sup>, 山中 秀介<sup>1</sup>, 奥村 光隆<sup>1,2</sup>

Theoretical investigation on isomerization of allyl alcohols over Au clusters  
(Osaka Univ.<sup>1</sup>, ESICB<sup>2</sup>) ○K. Tada<sup>1</sup>, H. Koga<sup>2</sup>, K. Sakata<sup>1</sup>, A. Oguni<sup>1</sup>, Y. Kondo<sup>1</sup>, T. Saito<sup>1</sup>,  
T. Kawakami<sup>1</sup>, S. Yamanaka<sup>1</sup>, M. Okumura<sup>1,2</sup>

【序】不飽和アルコールの飽和アルデヒドへの転化反応は化学プロセス上、重要な反応の一つである。従来は 2 段階の反応プロセスによりこの転化を行っていたが、1 段階での合成が望まれる。この要請に応えるため、Rh や Ru を用いる様々な貴金属触媒が開発された。しかし、これらの触媒は反応に水素を必要とするため C=C 二重結合の水素化反応が副反応として起こってしまうという難点があった。他方、Au を適切な担体上に数 nm 以下のクラスターで高分散に担持すると選択性と低温活性に優れた触媒となることが知られている。この Au クラスターが示す触媒活性は、バルクの Au のもつ性質と大きく異なるため、その触媒機構を明らかにすべく盛んに研究が行われている<sup>[1]</sup>。このような背景のもと、塩基性酸化物担体上に担持された金クラスターが水素を必要とせずアリルアルコール類の転化を行うことが発見された<sup>[2]</sup>。本研究では、この金クラスター担持触媒によるアリルアルコールの転化反応に関して詳細に検討するため、密度汎関数理論 (DFT) に基づく理論計算を実施した。

【計算手法】周期境界条件を課さない Atomic center 型の基底関数を用いるモデルと、周期境界条件を課す plane-wave を基底関数とするモデルの 2 つのモデルにより検討を行った。周期境界条件を課さないモデル系の計算は Gaussian09 により行った。金の基底関数としては SDD、それ以外の元素の基底としては 6-31+G(d)を用いた。交換相関汎関数としては GGA-PBE、PBE0、B3LYP を検討した。周期境界条件を課すモデル系の計算は VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて行った。内殻電子は PAW 法により取り扱った。波動関数のエネルギーカットオフは 450 eV とした。交換相関汎関数としては GGA-PBE を用いた。

【結果と考察】Au<sub>6</sub> クラスター上でのアリルアルコールの OH 基からの H 引き抜きの障壁を種々の汎関数及び基底関数で計算した。図 1 に得られた 2 通りの反応パスを、表 1 に反応に関わるエネルギーをまとめた。いずれの計算条件でも定性的には同様の結果が得られた。しかし、pure-DFT (GGA-PBE) は hybrid-DFT (PBE0, B3LYP) の結果と比較して、活性化障壁を過小評価した。これは、pure-DFT が遷移状態における電子交換相互作用による不安定化を正確に見積もれていないためだと考えられる。

活性化障壁に着目すると、いずれの計算条件でも非常に高い障壁が得られているのがわかる。この結果は Au<sub>6</sub> クラスター上での trans-2-octen-1-ol の転化反応に関する先行研究<sup>[3]</sup>の結果と同様である。またこの結果は Au クラスター中の原子数に依らない。図 2 に、Au<sub>6</sub> クラ

スター上と Au<sub>2</sub> クラスタ上での OH 基の H 引き抜きの遷移状態の電子状態を示した。この結果から H 引き抜き時の電荷分布とフロンティア軌道の形は同様のものとみなせる。活性化障壁も 54.1 kcal mol<sup>-1</sup> (Au<sub>6</sub>) と 51.5 kcal mol<sup>-1</sup> (Au<sub>2</sub>) であり、同等である。これらの結果は、bare の金クラスタ上での OH 基からの H 引き抜きは非常に起こりにくい反応であり、塩基性担体上の塩基点を必要とすることを示唆している。

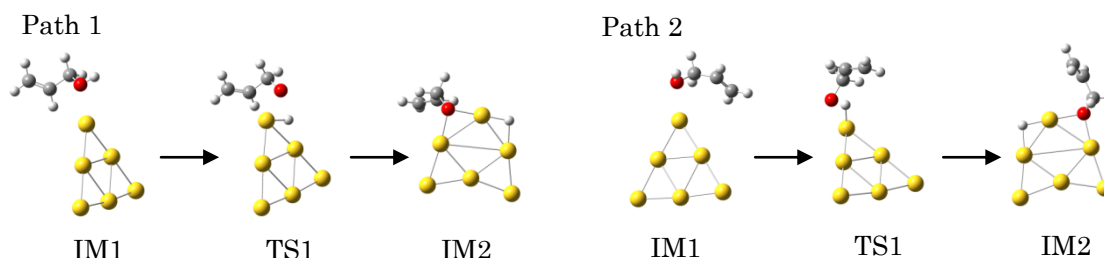


図1 Au<sub>6</sub> クラスタ上でのアリルアルコールからの H 引き抜きの 2 通りの反応パス。

表1 Au<sub>6</sub> クラスタからの H 引き抜きにかかわる種々のエネルギー。

汎関数	基底関数	$E_{\text{ads}}(\text{IM1})^*$		$E_{\text{a}}^*$		$\Delta E^*$	
		Path1	Path2	Path1	Path2	Path1	Path2
B3LYP	SDD, 6-31+G(d)	-8.4	-8.5	<b>55.5</b>	<b>56.6</b>	10.5	10.1
PBE0	SDD, 6-31+G(d)	-10.5	-10.5	<b>54.1</b>	<b>56.5</b>	8.4	8.4
GGA-PBE	SDD, 6-31+G(d)	-11.3	-12.9	<b>42.6</b>	<b>47.1</b>	5.2	9.5
GGA-PBE	plane wave	-9.8	-9.8	<b>39.9</b>	<b>44.3</b>	5.7	5.6

\* $E_{\text{ads}}(\text{IM1})$ ; 構造 IM1 におけるアリルアルコールの吸着エネルギー (負が安定)、 $E_{\text{a}}$ ; 活性化障壁、 $\Delta E$ ; 反応エネルギー (正が吸熱反応)、単位は全て kcal mol<sup>-1</sup>。

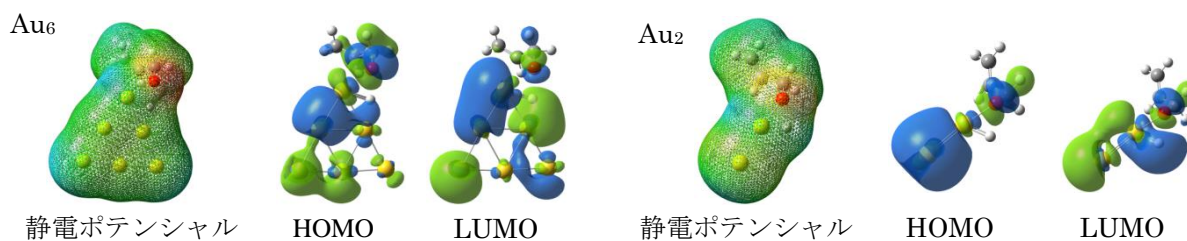


図2 Au<sub>n</sub> (n=6, 2) クラスタ上でのアリルアルコールの H 引き抜きの遷移状態の電子構造。

[1] M. Haruta *et al.*, *Adv. Catal.*, **55**, 1 (2012)

[2] T. Ishida, M. Okumura, M. Tokunaga *et al.*, *Chem. Lett.*, **43**, 1368 (2014)

[3] K. Sakata, M. Okumura *et al.*, *Gold Bull.*, DOI 10.1007/s13404-015-0157-1 (2015)