

PdクラスターによるC-X結合解離反応の サイズ依存性の理論的研究

¹北大院総化, ²北大触媒研, ³北大院理, ⁴京大ESICB

○岩渕雄太¹, 高敏^{1,2,4}, 武次徹也^{1,3,4}

Size-dependent catalytic activity of Palladium clusters for C-X bond dissociation

○Yuta Iwabuchi¹, Min Gao^{1,2,4}, Tetsuya Taketsugu^{1,3,4}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysis and Batteries, Kyoto University, Japan

【Abstract】 The application of heterogeneous catalysts such as metal clusters supported on surface has attracted lots of attention because it is more easily recycled than homogenous catalyst. Recently, extensive studies have been done to develop the heterogeneous catalysts which has higher catalytic ability than the homogenous ones. However, the reaction mechanism for the supported metal clusters is still unclear as the metal clusters possess various isomers. The purpose of this research is to elucidate the catalytic activity of Pd clusters for the C-X bond dissociation, which is the key step in the Suzuki-coupling reaction. All the possible energetical low-lying isomers are considered for dissociation of C-X. The effect of the cluster size, geometry, charge, substituted group etc. are investigated, and the detailed result will be presented in the presentation.

【序】 表面に担持した金属クラスターなどの不均一系触媒は、触媒が反応物と異なる相であるため、反応後の触媒の分離及び再使用が容易であるという利点をもつ。近年、均一系触媒と同等あるいはより高活性・高選択性を示す不均一系触媒の開発が注目を集めている。その一方で、金属クラスターには異性体が多数存在し、触媒活性の支配因子や、反応機構の解明が困難であるといったことが知られている。当研究室では金クラスター触媒による水素解離反応について GRRM(Global Reaction Route Mapping)^[1]を適用し、多数の構造異性体の活性を系統的に解析して必ずしも最安定な構造異性体が最も高い触媒活性を示すわけではないことを明らかにした^[2]。本研究では鈴木-宮浦クロスカップリング反応の反応律速段階として知られる、C-X結合の解離反応に対するPdクラスターの触媒活性をArtificial Force Induced Reaction (AFIR)法により反応経路を網羅的に求め、構造を比較することで触媒活性を解析した。反応経路の探索結果に基づき、それぞれの反応経路における遷移状態のエネルギーが最も低い経路の反応物の構造について構造の解析を行い、構造と反応障壁の相関関係について考察を行

い、触媒活性における Pd クラスターのサイズや構造依存性、反応分子の置換基効果を理論的に調べた。

【方法(理論)】 DFT 計算に基づき、SC(Single Component)-AFIR 法により Pd_n クラスタ (n=3, 4, 7, 8) の構造探索を行い、最も安定なスピン状態と構造を求めた。その結果に基づき、MC(Multi Component)-AFIR 法を用いて Pd クラスタによる C₂H₃X (X = H, Cl, Br, I) における C-X 結合の解離反応経路を探索した。DFT 計算の汎関数には UB3LYP, 基底関数には Lanl2dz(Pd, Br), 6-31G*(C, H) を使用し、Gaussian09 を利用して計算を行った。分子軌道の解析には NBO 法を用いた。

【結果・考察】 Pd クラスタは様々なスピン状態をとる可能性があるため、各クラスタについて複数のスピン状態で計算を行い、より安定になるスピン状態を求めた。Pd_n クラスタ (n=3, 4, 7, 8) の最も安定なスピン状態と、次に安定なスピン状態の構造を Fig. 1 に示す。クラスタ単体では、3 重項状態が最も安定であることが分かった。一方、反応後にスピン状態が変化する可能性を考え分子の吸着構造についても構造探索を行ったところ、1 重項状態が最も安定であることが分かった。これらの結果も踏まえ、MC-AFIR 法を用い、C-X 結合解離反応の反応経路を得た。クラスタのサイズが大きくなるとその反応経路数は増大し、反応障壁は小さくなる。また、反応障壁に影響を与える因子について解析を行い、明らかにした。具体的な詳細については当日報告する。




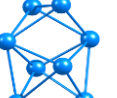



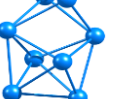
n =	3	4	7	8
				
ΔE (kJ/mol)	1.4	72.9	3.1	36.7
Spin/Symmetry	singlet/D _{3h}	singlet/D _{2d}	singlet/C _s	singlet/D ₂
				
ΔE (kJ/mol)	0.0	0.0	0.0	0.0
Spin/Symmetry	triplet/C _{2v}	triplet/C _{3v}	triplet/C ₁	triplet/C ₁

Fig. 1. The most stable structures and relative energies of Pd_n clusters (n = 3, 4, 7, 8).

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM14 (A Developmental Version) Hokkaido University. 2016
 [2] M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theo. Comp.*, **2014**, 10, 1623-1630