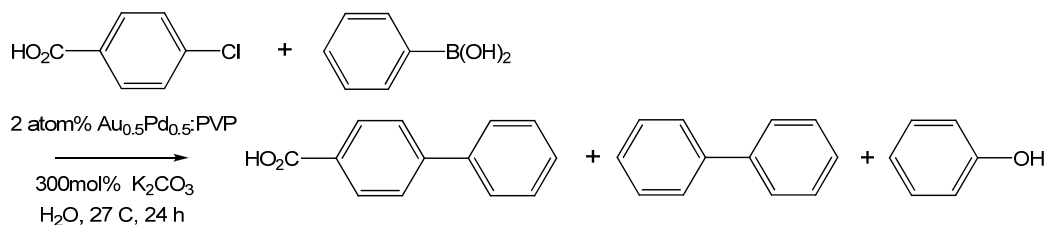


Au/Pd 合金クラスターによるヘテロカップリング反応に関する理論的研究

江原正博^{1,2}, Bundet Boekfa^{1,2,3}, Jumras Limtrakul³, Raghu Nath Dhital¹, 櫻井英博¹

(分子科学研究所¹, 京都大学 ESICB², Kasetsart 大学³)

【序】 PVP に担持された Au/Pd 合金クラスター(Au/Pd:PVP)は, 温和な条件で C-Cl 結合の活性化を行う[1]. 本反応系は Au, Pd 単独のクラスターまたは混合系では進行せず, 合金クラスターであることが必須であり, C-Br, C-I では収率が低下または進行しない. これまでに Au/Pd:PVP 系におけるこの特徴的な反応場に着目し, C-Cl 結合活性化と ArCl のホモカップリング反応のメカニズムを理論計算によって明らかにした[1]. Au/Pd:PVP 系は C-B 結合の活性化も可能であり, 室温でスキーム1で示すボロン酸によるヘテロカップリング反応が進行する[2]. 本反応は C-B 結合の活性化の観点から興味深い反応である. 本反応は化学量論的にも複雑であり, 実験的に反応メカニズムは解明されていない. そこで本研究では, Au/Pd 合金クラスターが如何に C-Cl 結合および C-B 結合を活性化し, 反応を制御するか, 密度汎関数理論を用いて理論的に検討を行った.



スキーム1. Au/Pd: PVP によるヘテロカップリング反応

【理論計算】 これまでの Au:PVP 系や Au/Pd:PVP 系の研究[1,3]に基づいて, 反応系のモデルとして Au₁₀Pd₁₀⁻クラスターを採用し, M06/6-31G(d,p)によって反応中間体, 遷移状態の理論計算を行った. 構造最適化では全座標の最適化と振動解析を行った.

【結果と考察】 ArCl および Ar'B(OH)₂ が酸化的付加し, カップリング反応が進行する反応経路について計算を行った. 反応サイクルのエネルギーダイアグラムから, 反応は発熱的であり, 全てのステップにおいてエネルギー障壁は約 23kcal/mol 以下で進行する結果が得られた. しかしながら, 生成物の化学量論など説明できていない部分もあり, C-B 結合の活性化など各々のステップについて詳細に検討を行っている. 発表ではこれまでに得られた結果について progress report として報告したい.

[1] R.N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250-20253 (2012).

[2] R.N. Dhital, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **41**, 360 (2012).

[3] K. Bobuatong, S. Karanjit, R. Fukuda, M. Ehara, H. Sakurai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103-3111 (2012).