

「Au および Au/Pd クラスタによる多彩な触媒反応の反応経路」

(分子研・計算センター) 江原正博

金微粒子触媒は春田らによって開拓され[1]、様々な有用な触媒が開発されており[2]、理論研究も盛んに行われている[3,4]。近年では、粒子径を制御することが可能になり、ナノメートルサイズの金微粒子が高い反応性を示すことが知られている。一例として、PVP 等の高分子で安定化された金微粒子が温和な条件で様々な酸化反応を示すことが見出された[2]。本研究では、金クラスターによるメタノールの酸化反応[5]や金・パラジウム合金クラスターによるカップリング反応[6]の反応メカニズムに関して理論的に検討した。

1. 金クラスターにおけるメタノール酸化反応[5]

金クラスターのメタノール酸化反応については、金クラスターの電荷、粒子径、電子親和力の観点から、 Au_{20} クラスタをモデルとして、DFT 計算(M06)によって検討した。様々な酸素の吸着構造と酸素とメトキシの共吸着状態の可能性を検討し、ホルムアルデヒドが生成する反応機構を明らかにした。ホルムアルデヒドからギ酸まで酸化される機構は、中間体としてヘミアセタールを経由することが分かり、金微粒子表面上で酸化が進行する経路、溶液中でヘミアセタールに変換され、再度吸着して反応が進行する経路があることが明らかになった。特に、金微粒子の触媒作用では、粒子径と電荷の制御とともに反応場のフレキシビリティが重要であることが示された。図1に示すとおり、全反応過程は発熱的に進行することを理論的に示した。反応のクラスターサイズ依存性についても検討し、小さなクラスターでは反応性が低下することを理論的に示した。

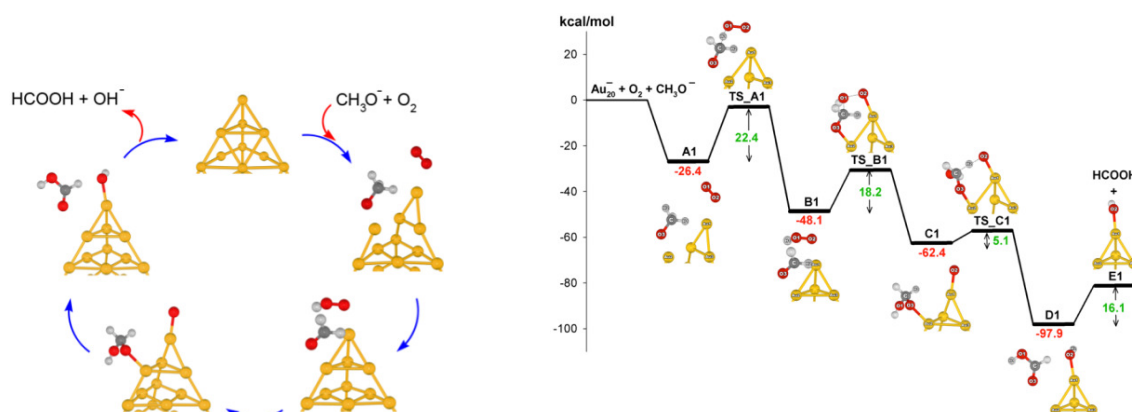


図1. Au_{20} クラスタにおけるメタノール酸化反応の反応メカニズムとエネルギーダイアグラム

2. 金・パラジウム合金クラスターによるカップリング反応[6]

金・パラジウム合金クラスターは特徴的なカップリング反応 (Ullmann Coupling) を示す。この反応は金クラスターやパラジウムクラスターでは進行せず、合金クラスターによって初めて触媒活性を示す。この反応の初期過程であるクロロベンゼンの酸化付加の過程について検討を行い、合金クラスターによる特徴的な効果を明らかにした。また、全反応過程について、いくつかの可能性を検討した。

[1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 405 (1987).

[2] T. Tsukuda, H. Tsunoyama, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* 6, 736 (2011). (feature article)

[3] M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.* 459, 133 (2008).

[4] A. Lyalin, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 1752 (2010).

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

[6] R.N. Dhital, K. Bobuatong, M. Ehara, H. Sakurai et al., *submitted*.