

C-X結合解離反応におけるPdクラスター触媒の 活性支配因子の理論的研究

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}

【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^[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、C-X結合の解離反応に対するPdクラスターの触媒活性に焦点をあて、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。

【計算方法】 スピン非制限のDFT計算に基づき、SC-AFIR法によりPd_nクラスター($n=3, 4, 7, 8$)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-AFIR法を用いてPdクラスターによる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B3LYP、基底関数にはLan12dz(Pd, Br), 6-31G*(C, H)を使用し、Gaussian09を利用して計算を行った。化学結合の解析にはNBO法を用いた。

【結果・考察】 Pdクラスターは様々なスピン状態をとる可能性があるため、各クラスター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クラスター($n=3, 4, 7, 8$)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。クラスター単体では、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法を適用してC-X結合解離反応の反応経路を得た。クラスターのサイズが大きくなると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通して明らかにした。詳細については当日報告する。




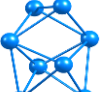




$n =$	3	4	7	8
				
ΔE (kJ/mol)	1.4	72.9	3.1	36.7
Spin/Symmetry	singlet/D _{3h}	singlet/D _{2d}	singlet/C _s	singlet/D ₂
				
ΔE (kJ/mol)	0.0	0.0	0.0	0.0
Spin/Symmetry	triplet/C _{2v}	triplet/C _{3v}	triplet/C ₁	triplet/C ₁

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