

# 金属6量体クラスターに触媒されたプロピレン酸化： 合金の反応性に関する系統的理論研究

(<sup>1</sup> 北大 WPI-ICReDD, <sup>2</sup> 北大院理) ○市野 智也<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1,2</sup>

【序論】金属サブナノクラスターの触媒活性に関する研究は広く行われている。このような金属クラスターはバルク状態より高い反応性を示すことがあり、従来の不均一系触媒の代替物質にこれらを利用する取り組みがなされている [1]。

自動車の排ガス浄化触媒に関する研究は、環境保全の観点で重要な課題に位置付けられている。例えば、炭化水素成分(主にプロピレン)の酸化では、単金属・合金触媒の活性評価は行われているものの、活性サイトや反応機構に関する知見はNO還元やCO酸化に比べて数少ない [2]。

我々は以前から、NO+CO反応に対する金属六量体クラスターの反応性を系統的に調べてきた[3, 4]。今回は、プロピレン酸化に対する反応性をDFT計算で調べた。Rh<sub>6</sub>およびPd<sub>6</sub>クラスターに対して、アクリレンまでの酸化経路(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub>O)を系統的反応経路探索手法で計算した。得られた自由エネルギープロファイルから、反応性の相違を議論する。さらに、単金属クラスター(Ni<sub>6</sub>, Cu<sub>6</sub>, Ir<sub>6</sub>, and Pt<sub>6</sub>)や合金クラスターを追加し、それらの反応性を系統的に比較する。

【計算方法】分子構造および反応経路の系統的探索には、開発者版GRRMプログラムの単成分人工力誘起反応法を使用した [5]。モデル衝突エネルギーパラメーターには、 $\gamma = 100$  kJ/molを設定した。探索計算中のDFT計算は、TurbomoleプログラムのRI-PBE/def2-SV(P)レベルで実行した。自由エネルギープロファイルは、RI-PBE+D3/def2-TZVP//RI-PBE/def2-SV(P)レベルで作成した。

【結果】本要旨では、Rh<sub>6</sub>とPd<sub>6</sub>の計算結果について述べる。プロピレンからアクリレンへの酸化反応に関する自由エネルギープロファイルを図1に示す。各反応ステップの障壁値に着目すると、吸着酸素原子がRh<sub>6</sub>のときに $\pi$ -アリルと、Pd<sub>6</sub>のときに吸着水素原子と反応するステップが律速段階になっている(赤色のラベル参照)。反応活性サイトは、Rh<sub>6</sub>では八面体型構造のedgeサイトに、Pd<sub>6</sub>では非八面体型構造の4-fold hollowサイトになっている。しかしながら、両者の反応障壁は類似した高さを示すことから、反応性に相違は見られないと考えられる。

追加した単金属クラスターや合金クラスターの詳細な計算結果は発表当日に示す。

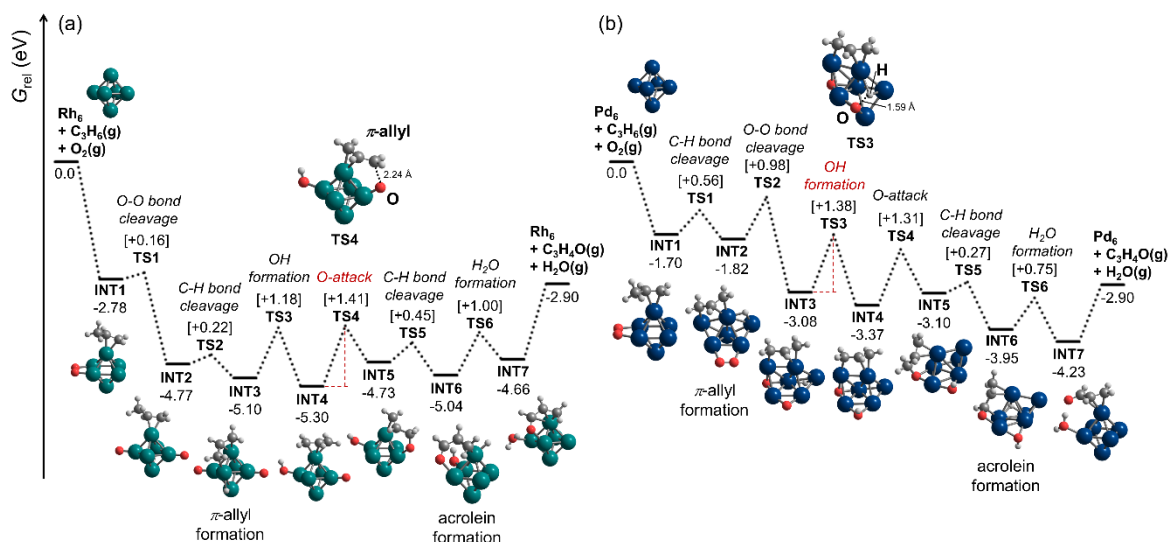


図1. 金属六量体クラスターによるプロピレン酸化 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub>O)の自由エネルギープロファイル (423.15 K); (a) Rh<sub>6</sub>, and (b) Pd<sub>6</sub>. 各反応ステップの反応障壁値を括弧内に示す。

参考文献: [1] L. Liu, and A. Corma, *Chem. Rev.* **118**, 4981 (2018). [2] B. Zhu, M. Ehara, and S. Sakaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 11783 (2020). [3] T. Ichino, M. Takagi, and S. Maeda, *ChemCatChem.* **11**, 1346 (2019). [4] 市野智也, 前田理, 第13回分子科学討論会, 1E16 (2019). [5] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama and, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).