



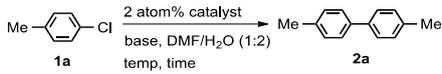
Au/Pd合金ナノクラスターによるウルマンカップリング反応の理論解析

(分子研¹, 京大・ESICB²) Bundet Boekfa^{1,2}, 江原正博^{1,2}, R.N. Dhital¹, 〇櫻井英博¹

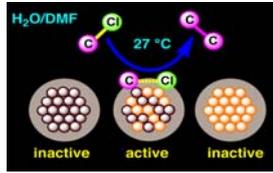


研究目的

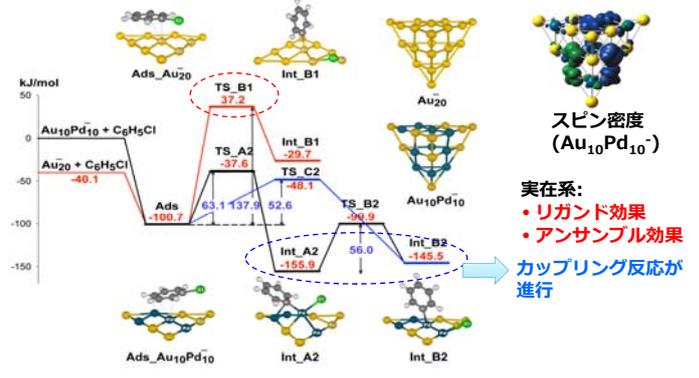
PVPに担持されたAu/Pd合金クラスターは、温和な条件下でC-C結合の活性化を行い、ウルマンカップリング反応が進行する。本反応はAuやPd単独のナノ粒子では不活性であるが、合金では効率的に進行し、様々な基質に対して有効な一般性のある反応である。Au/Pd合金の効果、Au/Pdクラスターの安定構造、酸化的付加のメカニズム、PVPの効果についてDFT(M06)計算による理論解析を行った。



	Catalyst	Base	T/C	t/h	Yield
1	Au:PVP	K ₂ CO ₃	45	24	0
2	Pd:PVP	K ₂ CO ₃	45	24	0
3	Au _{0.8} Pd _{0.2}	K ₂ CO ₃	45	24	30
4	Au _{0.5} Pd _{0.5}	K ₂ CO ₃	45	24	98
...					
18	Au _{0.5} Pd _{0.5}	KOH	27	24	98



金・パラジウム合金クラスターの特異性



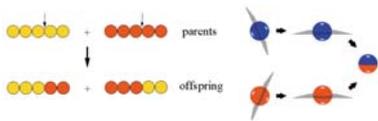
R.N. Dhital, K. Bobuatong, M. Ehara, H. Sakurai et al. J. Am. Chem. Soc. (Commun.) 134, 20250 (2012)

遺伝的アルゴリズムによる安定構造の探索

Birmingham cluster genetic algorithm

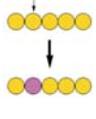
クロスオーバー

Deaven-Ho cut and splice crossover



ミューテーション

Atom displacement, Cluster replace Atom permutation, Twisting, ...



Au/Pdクラスターの安定構造



エネルギー計算

Potential (LJ, Morse, Guputa, ...):

$$V_{\text{clas}} = \sum_i \{ V^r(i) - V^m(i) \} \quad : \text{Guputa potential}$$

$$V^r(i) = \sum_j A(a,b) \exp[-p(a,b) \{ r_{ij}/r_0(a,b) - 1 \}]$$

$$V^m(i) = \left[\sum_j \zeta^2(a,b) \exp[-2q(a,b) \{ r_{ij}/r_0(a,b) - 1 \}] \right]^{1/2}$$

フィットネス関数

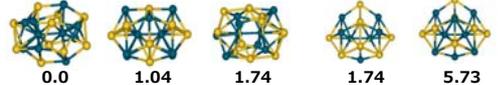
Exponential, Linear, Hyperbolic tangent

Au10Pd10の安定構造

遺伝的アルゴリズム (初期構造)

DFT計算 (スピン状態, 汎関数, ...)

(DFT-fit)



(Exp-fit)



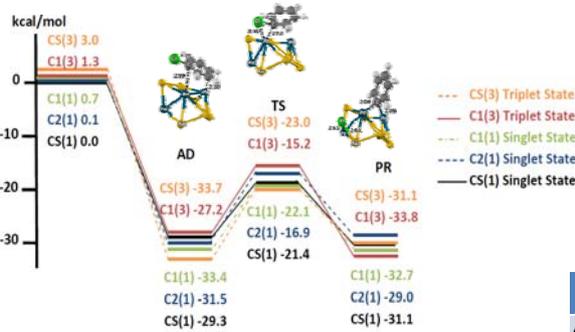
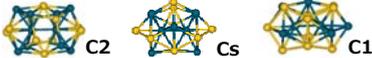
DFT(M06/DZP)による相対エネルギー(kcal/mol)

酸化的付加のエネルギー・ダイアグラム

Energy of bare cluster, AD, TS, and IM (kcal/mol)

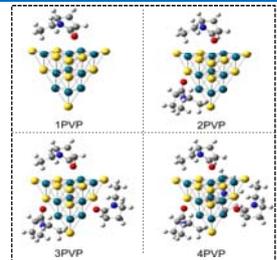
	St.	Spin	Bare	AD	TS (E _a)	IM
M06	Cs	1	0.0	-29.3	-21.4 (7.9)	-31.1
	C2	1	0.1	-31.5	-16.9 (14.6)	-29.0
	C1	1	0.7	-33.4	-22.1 (11.3)	-32.7
	Cs	3	1.3	-27.2	-15.2 (11.8)	-33.8
B3LYP	C1	3	0.0	-15.2	-5.9 (9.2)	-28.7
	C1	5	1.0	-12.2	0.5 (12.6)	-26.5
TPSS	C1	3	0.0	-26.2	-21.4 (4.7)	-39.5
	Cs	3	1.0	-23.6	-13.2 (10.3)	-30.7
	C1	5	2.9	-20.5	-14.8 (5.6)	-38.0
	C1	1	3.1	-28.8	-23.9 (4.9)	-36.0

- Pdが含まれると高いスピン状態が安定になる (擬縮重性)
- 様々な局所安定構造, 汎関数依存性, ...



熱的に可能な幾つかのスピン状態・反応経路がある

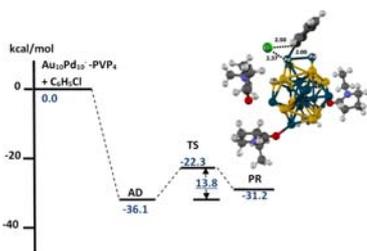
PVPの効果



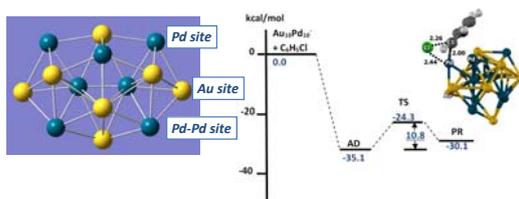
Optimized structures of Au₁₀Pd₁₀:nPVP complexes

	q(Au ₁₀ Pd ₁₀)	E _{ads} (kcal/mol)
Au ₁₀ Pd ₁₀ : 1PVP	-0.345	-23.1
Au ₁₀ Pd ₁₀ : 2PVP	-0.724	-24.7
Au ₁₀ Pd ₁₀ : 3PVP	-1.074	-24.7
Au ₁₀ Pd ₁₀ : 4PVP	-1.403	-24.7

PVPのエネルギーに与える効果



Au/Pdクラスターの反応活性点



Model	DE _{ads}	E _a	DE _{im}
Au ₁₀ Pd ₁₀ (Au site)	-26.3	26.4	-35.0
Au ₁₀ Pd ₁₀ (Pd site)	-25.1	17.8	-15.8
Au ₁₀ Pd ₁₀ (Pd-Pd site)	-35.1	10.8	-30.1

Only the lowest pathway was compared.

Some thermally accessible adsorbed structures show exothermic pathway.

E_a: AuPd (anion) < AuPd: PVP < AuPd (neutral)

まとめ

- Au/Pd:PVP合金クラスターによる、ウルマンカップリング反応について、Au/Pd合金の効果、Au/Pdクラスターの安定構造、酸化的付加のメカニズム、PVPの効果について、DFT計算 (M06汎関数) によって明らかにした。
- ArClの酸化的付加では、様々な電子状態 (スピン状態) が関与することを示した。
- PVPは電子供与して系を安定化させるが、エネルギーに与える効果は小さい。(5 kcal/mol未満)
- 反応はAuサイトではなく、PdサイトまたはPd-Pdサイトで進行する。

謝辞

- Element Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University
- JSPS, Specially Promoted Research (22000009)
- JSPS, Grants-in-Aid for Scientific Research (B) (24350017)

