

博士論文

二元金属活性点の構造制御に立脚した
固体触媒設計と脱水素反応の開発

2023年

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

竹井 大輔

目次

第1章 序論	1
1.1. グリーンサステイナブルケミストリー (GSC).....	2
1.2. 触媒.....	6
1.2.1. 触媒とは.....	6
1.2.2. 触媒の分類.....	6
1.2.2.1. 均一系触媒.....	8
1.2.2.2. 不均一系触媒.....	10
1.3. 担持金属ナノ粒子触媒.....	10
1.3.1. 金属ナノ粒子.....	10
1.3.2. 担体.....	11
1.3.3. 担持金属ナノ粒子触媒の調製法.....	12
1.4. 不均一系触媒特有の触媒機能と活性点構造.....	17
1.4.1. 多元的/協奏的触媒作用.....	17
1.4.2. 担体への電子・物質移動.....	18
1.4.2.1. スピルオーバー.....	18
1.4.2.2 Mars van Krevelen (MvK) 機構.....	19
1.4.3. 二元金属触媒.....	21
1.4.3.1. 複酸化物触媒.....	21
1.4.3.2. 金属酸化物-金属ナノ粒子触媒.....	21
1.4.3.3. 二元金属ナノ粒子触媒.....	21
1.4.3.3.1. リガンド効果.....	25
1.4.3.3.2. アンサンブル効果.....	25
1.4.3.3.3. ストレイン効果.....	25
1.5. 二元金属触媒の調製法と構造.....	27
1.5.1. 複酸化物触媒の調製法と構造.....	27
1.5.2. 金属酸化物-金属ナノ粒子触媒の調製法と構造.....	27
1.5.3. 二元金属ナノ粒子触媒の調製法と構造.....	31
1.6. 担持貴金属ナノ粒子触媒.....	36
1.6.1. パラジウム触媒.....	36
1.6.2. 金触媒.....	36
1.6.3. 金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒.....	37
1.6.4. 金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒を用いた反応.....	38
1.7. 環境調和型液相有機合成.....	41
1.7.1. 触媒的C-H結合活性化.....	41

1.7.2. 酸化的脱水素反応.....	41
1.8. 本研究の目的.....	50
1.9 参考文献.....	54

第2章 Pd/Au二元金属触媒を用いたC-H結合活性化を鍵とする飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応.....65

2.1. 背景.....	66
2.1.1. 触媒的 C-H 結合活性化.....	66
2.1.2. α,β -不飽和カルボニル化合物.....	73
2.1.3. α,β -不飽和カルボニル化合物合成.....	74
2.1.3.1. 従来法.....	74
2.1.3.2. 酸化的脱水素による α,β -不飽和カルボニル化合物合成.....	75
2.1.3.3. 酸素を酸化剤とした酸化的脱水素による α,β -不飽和カルボニル化合物合成.....	75
2.2. 本研究の戦略.....	80
2.3. 実験.....	81
2.3.1. 試薬.....	81
2.3.2. 分析装置.....	83
2.3.3. 基質合成.....	85
2.3.4. 実験操作.....	86
2.3.4.1. 触媒調製.....	86
2.3.4.2. 触媒反応.....	88
2.3.4.3. リーチングテスト.....	88
2.3.4.4. 触媒の再使用.....	88
2.4. 飽和ケトンの酸化的脱水素反応における結果と考察.....	89
2.4.1. 触媒のキャラクタリゼーション.....	89
2.4.2. 反応条件の最適化.....	95
2.4.2.1. 触媒効果.....	95
2.4.2.2. 温度効果.....	98
2.4.2.3. 溶媒効果.....	98
2.4.3. リーチングテスト.....	100
2.4.4. 触媒の再使用.....	101
2.4.5. 基質適用性.....	103
2.4.6. 反応機構の検討.....	107
2.4.6.1. 生成物の選択性に関する検討.....	107
2.4.6.2. 律速段階に関する検討.....	110
2.5. アルデヒドの脱水素反応における結果と考察.....	113

2.5.1 反応条件の最適化.....	113
2.5.1.1. 触媒効果.....	113
2.5.1.2. 溶媒効果.....	114
2.5.1.3. 阻害効果.....	115
2.5.1.4. 副反応の検討.....	116
2.4.1.5. 再酸化剤効果.....	117
2.5.2. リーチングテスト.....	118
2.5.3. 触媒の再使用.....	119
2.5.4. 基質適用性.....	120
2.6. まとめ.....	121
2.7. スペクトルデータ.....	122
2.8. 参考文献.....	125

第3章 Pd/Au/CeO₂触媒を用いた環状ケトンの酸化的脱水素反応における活性点構造と反応機構の解明.....	129
3.1. 背景.....	130
3.1.1. 飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応.....	130
3.1.2. 飽和カルボニル化合物の脱水素反応の想定反応機構.....	130
3.1.3. 不均一系触媒を用いた反応機構の検討手法.....	132
3.1.3.1. 実験的な検討手法.....	132
3.1.3.2. 量子計算を用いた検討手法.....	134
3.2. 本研究の目的と戦略.....	136
3.3. 実験.....	137
3.3.1. 試薬.....	137
3.3.2. 分析装置.....	138
3.3.3. 実験操作.....	139
3.3.3.1. 触媒調製.....	139
3.3.3.2. 触媒反応.....	140
3.3.3.3. 計算手法.....	140
3.4. 結果と考察.....	143
3.4.1. 生成物選択性による触媒活性点の推定.....	143
3.4.2. コントロール触媒の活性評価.....	147
3.4.3. コントロール触媒のキャラクタリゼーション.....	148
3.4.3.1. HAADF-STEM.....	148
3.4.3.2. XANES.....	150
3.4.3.3. EXAFSおよびEXAFSフィッティング.....	152

3.4.3.4. 想定活性点構造と形成パス.....	155
3.4.4. DFT計算による反応機構の検討.....	157
3.4.4.1. 想定反応機構とアレニウスプロット.....	157
3.4.4.2. Au ₁₂ Pd ₁ O ₂ 触媒モデルの構築.....	159
3.4.4.3. Au ₁₂ Pd ₁ O ₂ モデルを用いたシクロヘキサノンの脱水素検討.....	160
3.4.4.4. Au ₁₂ Pd ₁ O ₂ モデルを用いたシクロヘキサノンの脱水素検討.....	162
3.4.4.5. Au ₁₂ Pd ₁ O ₂ モデルを用いた置換シクロヘキサノンの脱水素位置選択性検討.....	163
3.4.4.6. Au ₂₄ Pd ₁ O ₂ モデルを用いたシクロヘキサノンのC-H結合活性化検討.....	166
3.4.4.7. Au ₁₂ Pd ₁ 合金モデルを用いたシクロヘキサノンのC-H結合活性化検討.....	167
3.4.4.8. 想定触媒サイクル.....	168
3.5. まとめ.....	169
3.6. 参考文献.....	170
3.7. 構造データ.....	173
第4章 DFT計算を用いた触媒的C-H結合活性化に有効な新規不均一系触媒の提案.....	233
4.1. 背景.....	234
4.1.1. コンピュータを用いた材料開発.....	234
4.1.2. DFT計算を用いた活性点構造と反応機構の解明.....	235
4.1.2.1. DFT計算を用いた均一系触媒開発.....	236
4.1.2.2. DFT計算を用いた不均一系触媒開発.....	236
4.2. 本研究の対象.....	237
4.3. DFT計算.....	238
4.4. 結果と考察.....	240
4.4.1. Au ₁₂ M ₁ O ₂ クラスターの構築.....	240
4.4.2. Au ₁₂ M ₁ O ₂ クラスターの電荷解析.....	242
4.4.3. Au ₁₂ M ₁ O ₂ クラスターによるシクロヘキサノンの α 位C-H結合活性化の検討.....	242
4.4.4. Au ₁₂ M ₁ O ₂ 電荷と α 位C-H結合活性化エネルギーの相関の検討.....	244
4.4.5. Au ₁₂ M ₁ O ₂ クラスターによるシクロヘキサノンの β -H脱離の検討.....	247
4.4.6. Au ₁₂ M ₁ O ₂ 電荷と β -H脱離活性化エネルギーの相関の検討.....	249
4.4.6. Au ₁₂ M ₁ O ₂ クラスター軌道エネルギーと β -H脱離活性化エネルギーの相関の検討.....	252
4.4.8. Pd ₁₂ Pd ₁ O ₂ クラスターの検討.....	254
4.4.9. Au ₁₂ Pd ₁ O ₂ クラスターによるアミドの脱水素検討.....	256
4.5. まとめ.....	257
4.6. 参考文献.....	258
4.7. 構造データ.....	260

第5章 Pd-Au/Al₂O₃触媒を用いたアミンのアクセプターレス酸素化による 単純脱水素型アミド合成.....	323
5.1. 背景.....	324
5.1.1. 単純脱水素型反応.....	324
5.1.1.1. 単純脱水素型アルコール酸化.....	325
5.1.1.2. 単純脱水素型アミン変換.....	327
5.1.1.3. 単純脱水素型芳香環形成反応.....	328
5.2. 本研究の対象.....	330
5.3. 実験.....	331
5.3.1. 試薬.....	331
5.3.2. 分析装置.....	332
5.3.3. 実験操作.....	333
5.3.3.1. 触媒調製.....	333
5.3.3.2. 触媒反応.....	334
5.3.3.3. 計算手法.....	334
5.4. 結果と考察.....	337
5.4.1. 触媒効果.....	337
5.4.2. 触媒のキャラクタリゼーション.....	338
5.4.3. 基質適用性.....	345
5.4.4. DFT計算による反応機構の検討.....	347
5.4.4.1 Pd ₁ Au ₁₉ , Au ₂₀ , Pd ₂₀ モデルの構築モデルの構築.....	348
5.4.4.2. Pd ₁ Au ₁₉ , Au ₂₀ , Pd ₂₀ モデルに対する吸着計算.....	349
5.5. まとめ.....	351
5.6. 参考文献.....	352
5.7. 構造データ.....	355
第6章 総括.....	387

発表状況

謝辞

第 1 章

序論

1.1. グリーンサステイナブルケミストリー (GSC)

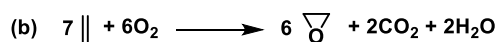
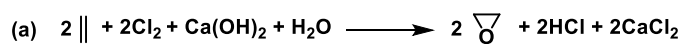
化学は、医薬・農薬の製造は当然のこと、電子産業・自動車産業などにおいても原材料供給などを通じて、豊かな物質文明に大きく貢献してきた。しかしながら、エネルギー・物質の大量消費による資源の枯渇、廃棄された化学物質が引き起こす長期・広範に及ぶ環境汚染や、さらには人体の健康への影響が危惧されている。このような問題への対策として、化学製品の設計から廃棄までのすべての化学プロセスおよび化学製品がもたらす環境負荷を低減し、かつ経済的・効率的にものを作ることで、持続可能な社会の実現に貢献する運動をグリーンケミストリー (定義: 有害な物質の生成や使用を削減もしくは除去するような化学物質や製造プロセスの創出、設計、応用^[1]) という。さらに、グリーンケミストリーは一般市民と化学者との間の信頼関係の契機となることも期待されている^[2]。環境負荷の小さい化学プロセスの指針として、1990年代に Anastas らは具体的にグリーンケミストリーの 12 原則 (Table 1-1) を提唱している^[3]。サステイナブルケミストリーはグリーンケミストリーの新しい活動の一つで、環境に優しく経済的にも有利な化学製品や製造プロセスの開発を促すことを目的としており、1999 年経済協力開発機構 (OECD) 会合では発展にかかわる領域として国際的に以下の定義 (Table 1-2) が確認されている^{[1][4]}。このような環境に優しくかつ経済的な化学製品やプロセスの開発を通じて持続可能な社会の実現に寄与する運動を本邦ではまとめてグリーンサステイナブルケミストリー (GSC) と呼んでいる。

具体的には、製造から廃棄までのライフサイクルアセスメント (LCA) をベースに、化学物質の安全性など特有の評価が必要であり、資源・エネルギーの使用量、環境・人体への悪影響、安全性、経済性・効率、などの因子を考慮すべきであるが^[2]、簡便な指標として E-ファクターと原子効率が知られている。E-ファクターは副生成物と目的生成物の重量比を表し、代表的な化学プロセスにおける値は Table 1-3 のようになる。特に付加価値が高く生産量の少ない医薬・農薬ほど副生成物の割合が劇的に大きいことが明らかである。原子効率は化学反応式右辺の全原子量の合計に占める目的化合物の分子量の割合である^[1]。一例としてエチレンからエチレンオキシドを得るプロセスを Scheme 1-1 (1) に示す。従来は (a) の有害な塩素と塩化カルシウムを原料とし、副生成物として塩酸と塩化カルシウムの生じるクロロヒドリン法で製造されていたが、(b) の酸化アルミニウム担持銀触媒を用いた直接酸化に取って替わられた。それぞれの原子効率は (a) が 32% に対して (b) は 68% であり、廃棄物の少なく環境負荷の小さいプロセスが触媒を用いて可能となっている。また、人体や環境に有害な物質を使用するプロセスの代替手段や、温室効果ガス CO₂ の利用も、触媒によって実現されている。ビスフェノールからのポリカーボネートの合成手法を Scheme 1-1 (2) に示す。従来は (a) の非常に有毒なホスゲンを用いる手法が行われてきたが、旭化成によって酸触媒を用いたエステル交換反応を鍵反応とした、温室効果ガス CO₂ を固定化するポリカーボネート合成法が開発され、商業運転されている。この反応は既存手法で必要とされていた有毒なホスゲンを利用しないのみならず、副生するエチレングリコールも製品価値があるため原子効率が 100% であること、他プロセスで生成した廃棄物であ

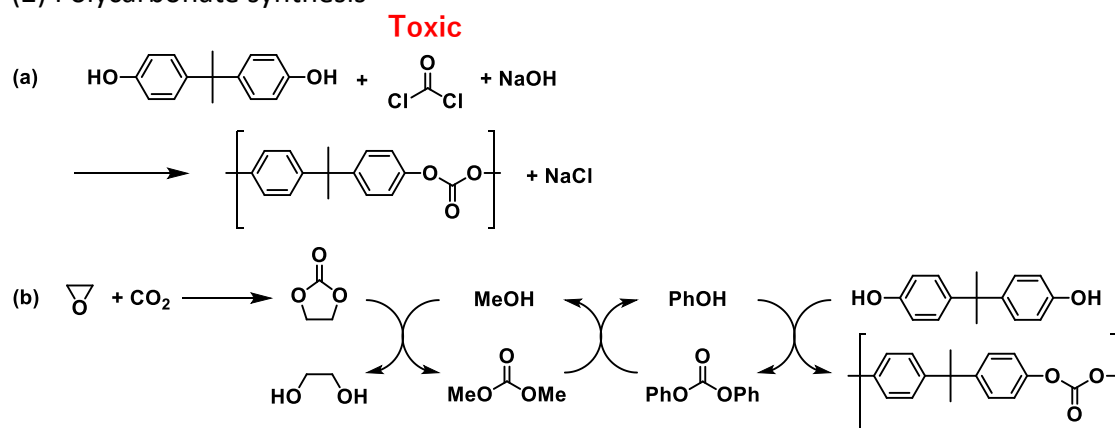
る温室効果ガス CO₂ を反応物としているため、廃棄物を抑制できることなど多くの点から GSC 上のメリットを有する。

このように、触媒を用いた新規反応の開発は GSC を推進する強力な手段である。

(1) Ethylene oxide synthesis



(2) Polycarbonate synthesis



Scheme 1-1. 触媒を用いた新規環境調和型分子変換

Table 1-1. グリーンケミストリーの 12 原則^[3]

-
- 1) 廃棄物は、生成してから処理するのではなく、生成しないようにする (予防)
 - 2) 合成は、使った原料をできるだけ製品の中に取り込むよう設計する (原子効率)
 - 3) 合成は、人の健康や環境に対して毒性が少ない物質を使い、また、有毒物質が生成しないよう設計する (低毒性)
 - 4) 化学製品は、その機能・効能を損なわず、毒性を下げるよう設計する (低毒性)
 - 5) 溶媒、分離剤などの反応補助物質は、できる限り使わないか、もし使っても無害なものを (原子効率、低毒性)
 - 6) エネルギー消費は、環境や経済への影響を考慮して最少にする。合成は室温、大気圧で (省エネルギー)
 - 7) 原材物質は、技術的、経済的に実行可能な限り、枯渇性ではなく再生可能なものを使う (再生可能資源)
 - 8) 保護基の着脱、一時的修飾など反応分子の不要な修飾は可能な限り避ける (原子効率)
 - 9) 量論反応よりも選択的な触媒反応がよい (触媒)
 - 10) 化学製品は、使用后、環境中に残留せず無害物質に分解するよう設計する (生分解性)
 - 11) 進んだ計測技術により、プロセスのリアルタイムモニタリングを行い、有害物質の生成を抑制する (計測制御)
 - 12) 化学物質の排出、爆発、火災などの化学事故の可能性を最少にするよう選択する (防災)
-

Table 1-2. OECD によるサステイナブルケミストリーの定義^[4]

-
- 代替原料の利用: 枯渇性資源でなく再生可能資源で、人体および環境への毒性の少ないものを利用すること
- 無害な試薬の利用: 可能な限り本質的に危険が低く、触媒的なものを利用する
- 自然界のプロセスの活用: 効率や選択性のため生体合成、生体触媒、生体工学的な化学反応を利用すること
- 代替溶媒の使用: 揮発性溶媒や塩素系溶媒や環境に有害な溶媒を代替する、より低毒性な溶媒の開発・利用すること
- より安全な化学物質の設計: 毒性と反応機構の原理を考慮し、機能や効率はそのままに毒性を最小化するような分子設計を行うこと
- 代替反応条件の開発: 生成物の選択性を上げ、分離に化学物質を用いないような条件を開発すること
- エネルギー消費最小化: 機械的や熱的なエネルギー入力量を減らし、過剰なエネルギーによる環境への影響も減らすような化学反応を設計すること
-

Table 1-3. E-ファクター^[2]

	生産量 [ton/year]	E-ファクター
石油精製	$10^6 \sim 10^8$	約 0.1
基礎化学品	$10^4 \sim 10^6$	<1~5
ファインケミカル	$10^2 \sim 10^4$	5~50
医・農薬	$10 \sim 10^3$	25~>100

1.2. 触媒

1.2.1. 触媒とは

触媒とは、「反応物質よりも相対的に少量で、反応速度を促進させ、それ自身は反応中消費されない物質」のように古典的に定義されている^[5]。現在では触媒の本質が理解され、その理論も成熟した結果、1. 触媒 (物質) は、反応物でも生成物でもなく、反応に関与する第3物質である。したがって、溶媒と同様に化学反応 (の量論式) に現れない。2. 触媒は、少量で反応を促進する。しかし、その化学平衡を変化させることはできないが、反応速度を高める機能を持つ。3. 触媒は、化学反応のルート (素反応の経路) を新しく創造するか、既存のルートの活性化エネルギーを低下させることで、結果として全体の反応速度を増大させる。4. 触媒は、素反応段階では、反応物または反応中間体と相互作用を通じてそれ自身は変化することもあるが、全体の反応が完結した段階では元の状態に戻り、繰り返し働くことにより、化学反応を促進する。のように、さらに正確になった^[6]。このような特徴はエネルギー消費量の低減ばかりでなく、環境負荷の小さく安全な新たな合成法が期待できることから、触媒による新規反応開発は重要性がさらに増し、優れた機能を持つ触媒が必要とされていく^[5]。触媒を用いた新規環境調和型プロセスの実現はグリーンサステイナブルケミストリーを実現する有力な手法である。

触媒の機能を評価する主要な特性としては、活性、選択性、寿命の3つが挙げられる^{[5][6]}。活性はもっとも基本的な機能であり、触媒の存在によりエネルギー障壁の小さい素反応の組み合わせから成る新たな反応ルートを経由して、反応がスムーズに進行するようになる^[4]。選択性は希望の反応のみを選択的に進行させる機能であり、目的物質が高収率で得られ、生成物の分離精製が簡略となる^[4]。寿命は特に実用上重要な特性で、触媒は使用とともに次第に機能が低下していくため、一定の期間で新たな触媒への交換や古い触媒の再生を必要とする^[4]。

1.2.2. 触媒の分類

触媒の分類法は構造による分類 (分子、クラスター、アモルファス、層状化合物、担持金属など)、触媒の化合物系の種類や形態による分類 (金属触媒、金属酸化物触媒、金属錯体触媒、結晶性多孔体触媒など)、反応の種類による分類 (酸化触媒、還元触媒、重合触媒など) などさまざまであるが^[6]、特に反応系に注目すると均一系触媒と不均一系触媒に大別される。各々の比較を Table 1-4 に示す^[5]。

Table 1-4. 均一系触媒および不均一系触媒の比較^{[4][5][8]}

比較項目	均一系触媒	不均一系触媒
触媒の形態	水溶液、有機溶媒に溶けている状態が多い	金属あるいは金属酸化物で、無機担体に担持された場合が多い
反応相	多くは液相	多くは気相(反応物)/固相(触媒)
反応温度	溶媒の沸点以下 (多くは 200 °C 以下)	触媒の耐熱温度(事実上無制限) (多くは室温~500 °C)
触媒活性	低い(反応温度が低いため)	高い(反応温度が高いため)
選択性	高い	低い
触媒と生成物の分離	困難	容易
触媒の回収・再生	困難	容易
反応機構	分子レベルでかなり明確に理解される	分子レベルでの反応機構の解明はかなり困難である

1.2.2.1. 均一系触媒

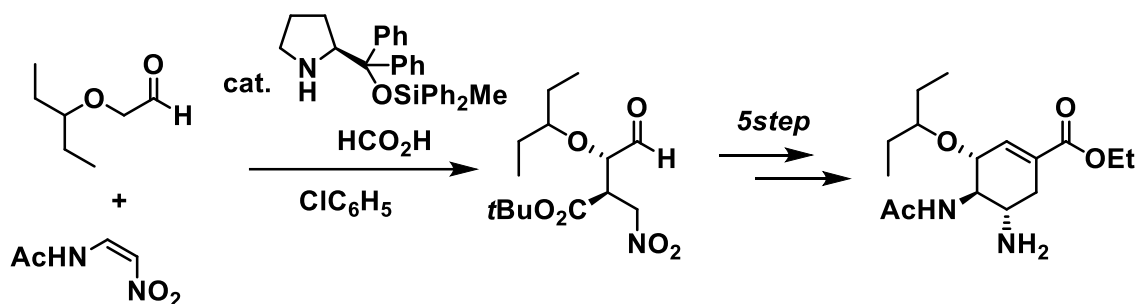
反応系において触媒と反応物がともに気相、またはともに液相で両者に境界面がない場合、この触媒は均一系触媒という^[5]。均一系触媒としては、中心金属と配位子から成る溶媒に可溶性遷移金属錯体を用いられることが多く、錯体の分子レベルでの緻密な設計が可能であることから選択性が高いのが特徴である^[8]。例えば、配位子に新たに置換基を導入することで、中心金属の電子状態や配位子の結合角を制御し、触媒の反応性や錯体の安定性を制御することが広く行われている^[9]。

このため、触媒を用いた新規環境調和型液相有機反応の開発は現在ではほとんどが均一系触媒を用いた反応系である。また、反応活性種が単一の錯体であることから、赤外分光や NMR などによる分析や、反応中間体の単離などが可能であるため、反応機構が解明しやすいといった特長を有する^[5]。一方、触媒と生成物の分離に蒸留などエネルギーを要することや、触媒の回収・再利用が困難である、生成物に触媒由来の金属が混入する恐れがあるといった問題点がある^[5]。実際に均一系触媒を用いて工業的に実現されているプロセスを Table 1-5 に示す。均一系触媒として多用される有機金属錯体の関与する素反応としては以下のようなものが挙げられる。(1) 配位子交換反応, (2) 酸化的付加と還元的脱離反応, (3) 挿入反応と逆挿入反応, (4) 金属に結合した配位子の反応。これら素反応の組み合わせによって触媒サイクルが完結して触媒的有機合成が可能となっている^[10]。特に不斉を有する配位子と金属を組み合わせた有機金属錯体はエナンチオ選択的な触媒として、対応する生成物を選択的に与える触媒的不斉合成を可能にした。近年では炭素-水素結合活性化のみならず炭素-炭素結合活性化や炭素-酸素結合活性化、炭素-フッ素結合活性化など新たな反応機構からなる有機反応が注目されている^{[10][11]}。

近年では金属錯体触媒に加え、有機分子触媒も注目を集めている。有機分子触媒とは金属原子を含まず、炭素・水素・酸素・窒素・硫黄などの元素だけでできた、触媒作用を持つ低分子と定義されている^[5]。こうした”金属を含まないが触媒としての働きをする分子”は塩基触媒や酸触媒のように古くから知られているが、生体分子を模倣した不斉合成への応用が行われていて、1970年代にはプロリンを触媒とする不斉 Robinson 環化反応が報告されているが、当時はほとんど注目されなかった^[12]。2000年になり、List らによりキラルプロリンを触媒とする分子間不斉アルドール反応が、MacMillan らによりキラルイミダゾリジノンを用いた Diels-Alder 反応が相次いで報告された。反応機構に既存反応における知見が活用できる点や、計算化学の発展により分子設計が容易な点などから、魅力的な研究対象となっていて、有機触媒を用いた多くの優れた反応が報告されている^[12]。Hayashi らは、プロリンを触媒とした不斉マイケル付加を鍵反応とするオセルタミビル (タミフル) のワンポット合成を実現している (Scheme 1-2)^[13]。これらの有機分子触媒の研究に関する功績が評価され、List と MacMillan は 2021 年にノーベル化学賞を受賞している。

Table 1-5. 均一系触媒を用いて実現された代表的なプロセス^[7]

プロセス	反応	触媒金属
ヒドロホルミル化	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	Co もしくは Rh
炭化水素酸化反応	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Co
Wacker 酸化	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	Pd, Cu
重合	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{cis-1, 4-ポリブタジエン}$	Co, Ni, Ti
Diels–Alder 反応	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow 1, 4\text{-ヘキサジエン}$	Rh
水素化	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	Ni
ニトリル合成	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{HCN} \rightarrow \text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	Ni
メタノール酸化	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Rh
キラル誘導体合成	桂皮酸誘導体 \rightarrow <i>l</i> -DOPA 前駆体	Rh
不斉異性化	$\text{RC}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Rh



Scheme 1-2. 有機分子触媒を用いたオセルタミビルのワンポット合成^[13]

1.2.2.2. 不均一系触媒

反応系において触媒と反応物が異なる相を形成している場合、この触媒は不均一系触媒といわれる^[7]。一般に金属酸化物、もしくは無機酸化物に担持された金属を触媒とし、気相中の基質を固体触媒と接触させて反応が行われる^[8]。そのほか、金属窒化物や金属硫化物を触媒として用いる例もある。このため、反応温度や圧力を高くでき、活性も大きいのが特徴である^[8]。さらに触媒と生成物が濾過などにより容易に分離できることから、工業触媒として実用化されているものの多くは固体触媒である^[5]。

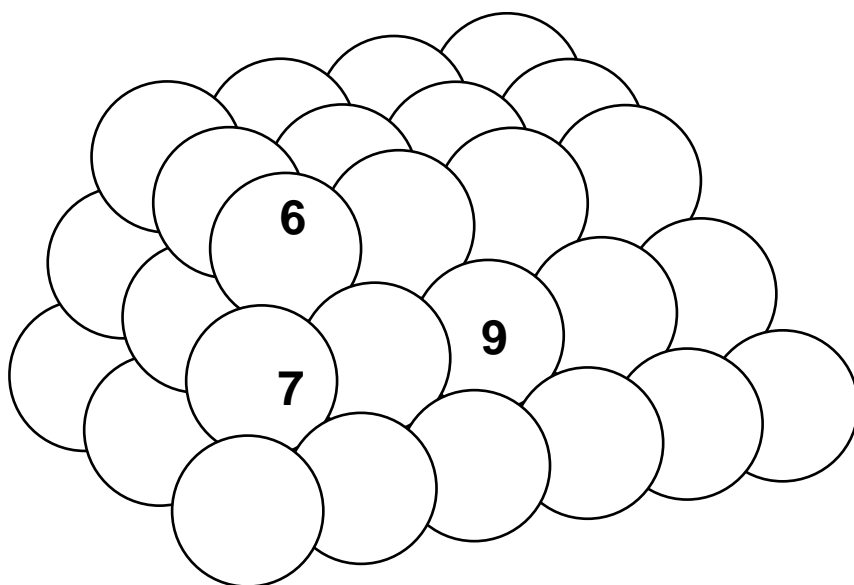
一方、不均一系触媒の作用は、固体表面の活性点が単一でないこと、固体表面で生じる反応中間体が低濃度であり分離・分析が難しいことから反応機構を理解することが困難である。近年、高性能の分光分析技術の発達に伴い表面化合物に関する情報は得られるようになったが、活性点が単一でないことによって、固体表面では同程度の活性化エネルギーを持つ化学反応が並行して生じるさまざまな表面化合物によって逐次的に反応が進行しており、反応機構自体が複雑であるため理解が難しい^[8]。このため、均一系触媒を用いた系における素反応の組み合わせからなる触媒サイクルの解明が不均一系触媒反応の理解に大きく貢献している^[8]。

1.3. 担持金属ナノ粒子触媒

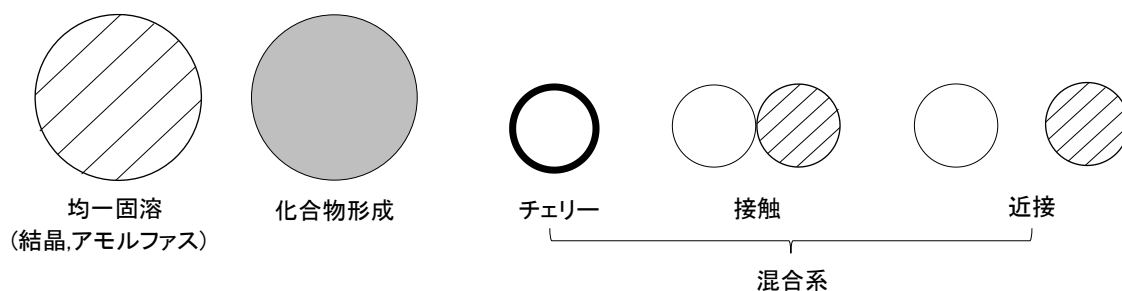
1.3.1. 金属ナノ粒子

金属粒子を数 nm 以下の微粒子にすることで、バルクとは異なる物理的、化学的な特性が発現する^[5]。この原因としてはナノスケールの微粒子にすることによって、表面に露出し配位不飽和な状態の金属原子の割合が増えることである^{[5][7]}。金属ナノ粒子の **truncated octahedron** 構造の一部を **Scheme 1-3** に示す。図中の数字は最隣接原子数を表し、特に頂点や稜の部分に存在する配位不飽和な金属原子は反応分子と優先的に化学吸着を行い、反応の活性点となる^[8]。一般に、金属ナノ粒子のサイズが小さく結晶が小さくなるほど表面に露出する原子が増え、配位不飽和性の高い稜や頂点に位置する原子の割合が増加することが知られている。例えば、白金粒径 15 Å 程度の結晶 1 個には約 85 個の白金原子が含まれており、そのうち 75%が結晶表面に露出している^[8]。触媒活性は金属表面の構造に依存し、原子の種類のみならず、配位の状態や、空間的配置、表面に露出した面によって変化することが知られている^[5]。

金属ナノ粒子の構造は、担体や添加物によって大きく変化し、また活性も変化するが、特に 2 種類以上の金属ナノ粒子を組み合わせた触媒を多元金属ナノ粒子触媒という。多元金属ナノ粒子触媒には、**Scheme 1-4** に示すような多様な構造があり、多彩な機能を潜在的に持っている^[5]。多元金属触媒の機能においては、活性金属種の周囲が異なる金属によって埋められることで電子状態が変化するリガンド効果と、同一金属種の幾何学的構造 (2 個から数個) が変化することによるアンサンブル効果、金属の格子がひずむストレス効果などによって理解されている^{[5][8][12]}。



Scheme 1-3. Octahedron 構造における金属種の状態の違い (数字: 最隣接原子数)^[8]



Scheme 1-4. 多元金属ナノ粒子の構造^[5]

1.3.2. 担体

担体は活性成分を表面に担持して触媒機能を発現させるために必要な触媒成分の一つで、大部分の実用触媒で使われている。担体としては金属酸化物や金属水酸化物、活性炭など主に高比表面積を有する無機材料や多孔質材料が用いられ、その調製法はさまざまである。担体を利用する目的としては、金属粒子と担体が相互作用することで金属ナノ粒子の分散状態を制御し、反応性の高い金属ナノ粒子が凝集して活性が劣化すること (シンタリング) を防ぐことばかりでなく、触媒全体の機械的・熱的安定性には主に担体の特性が影響する^[5]。特に金属-担体間に強く働く相互作用は **SMSI (Strong Metal-Support Interaction)** として知られている^[14]。それ以外にも、担体を介した物質移動として、水素のスピルオーバーや CO の移動など特異な現象が発見されている^[15]。

1.3.3. 担持金属ナノ粒子触媒の調製法

担体表面に金属ナノ粒子を担持する手法は化学吸着を利用した析出沈殿法やイオン交換法と物理吸着を利用した析出還元法や含浸法に大きく分けられる。担体への金属ナノ粒子担持手法を Table1-6 および Scheme1-5 (1)(2)(3)(4) に示す。担持手法や担体以外にも、担持時の pH や触媒の前処理、焼成温度などその他の調製条件によっても金属ナノ粒子の状態や担体との相互作用も異なり、発現する活性も異なってくる^[16]。

析出沈殿法では主に金属ソースを溶解させた水溶液中に担体を分散させ pH 調整を行い、溶液中の金属塩を主に水酸化物として析出させ、水酸化物が固体表面の水酸基などと化学結合を形成することで金属が担持される。担体上に担持した水酸化物前駆体を適切に処理することによって金属ナノ粒子が得られる。

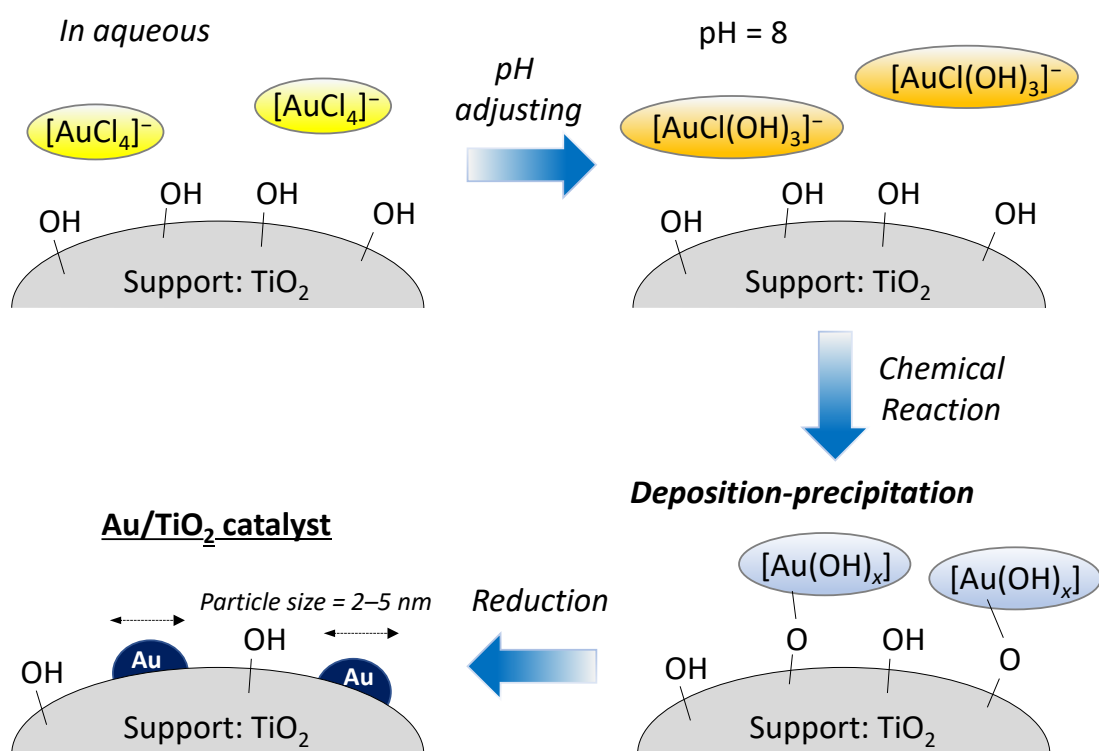
析出還元法は保護剤のポリマーの存在下、金属塩を液相還元することでポリマーと金属ナノ粒子との複合体が含まれたコロイド溶液を得る。その後担体を加え、ポリマーと金属ナノ粒子との複合体を静電的相互作用により担体表面に担持することで金属ナノ粒子を担持する。担持後の適切な処理によってポリマーは除去されることもある。

含浸法はもっとも広く用いられる担持手法で、金属塩の溶液と担体をよく混合することで物理吸着を駆動力として金属を担持する。吸着後に系中から溶媒を除去することで金属イオンが担体表面に吸着し、焼成や還元などの適切な処理によって金属ナノ粒子が生成する。

Table 1-6. 代表的な担持金属触媒調製法^{[5][17]}

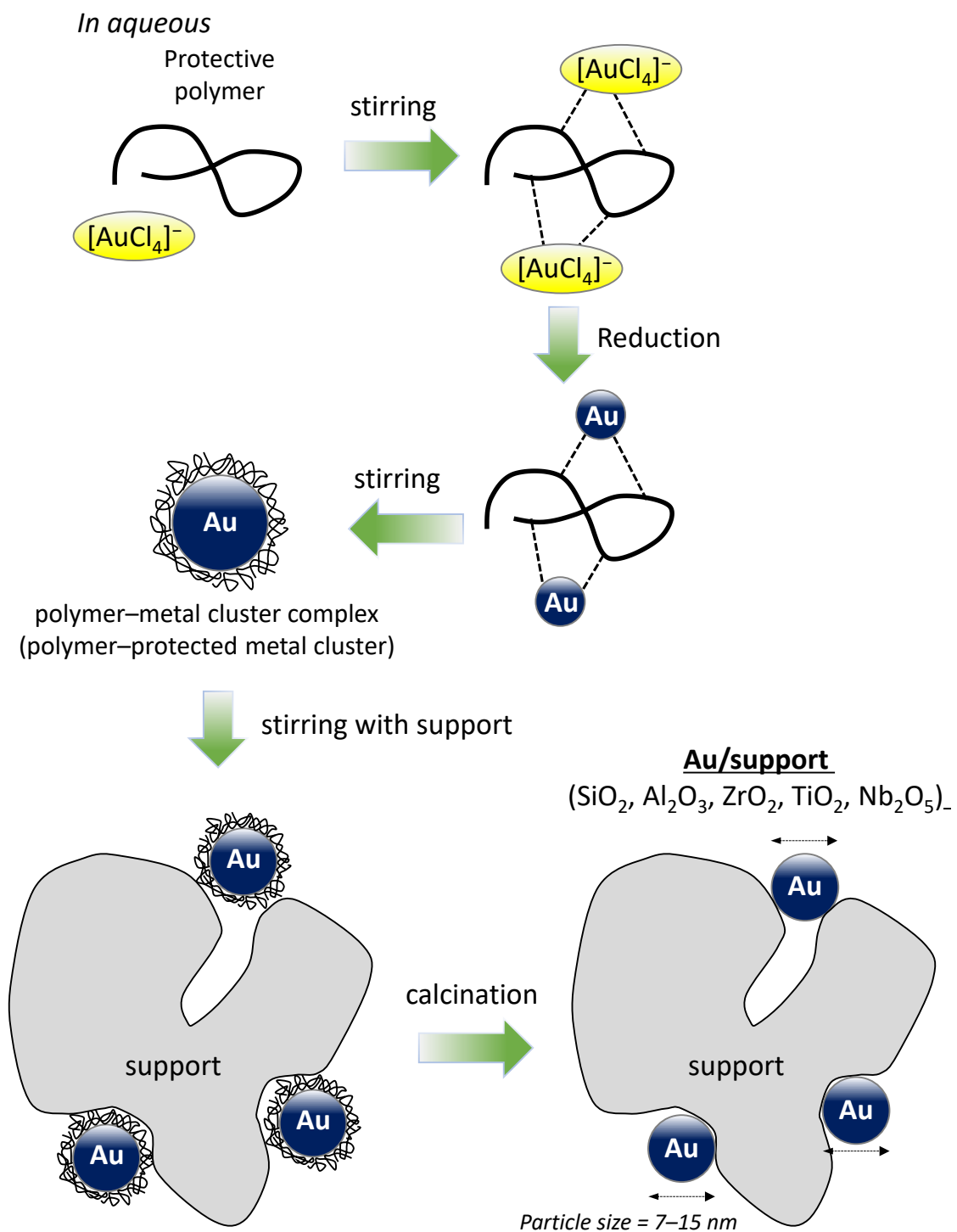
-
- (1) 析出沈殿法 (Deposition-precipitation): 金属塩の溶液 (通常は水溶液) をアルカリで中和して沈殿 (通常は水酸化物) やコロイドを生成させ、その後適当な活性化処理をする方法。沈殿生成時の濃度、中和速度、pH、攪拌などが触媒の構造、活性に大きく影響する。担体表面での化学結合を利用するため、表面化学種によって担持量に制約がある。
 - (2) 析出還元法 (Deposition reduction): 担体がカーボンや有機高分子では、水酸化物では担体表面に金属を分散、固定できないため、金属塩の溶液を直接還元して金属コロイドを得る方法。コロイド保護剤 (分散剤) として PVP (ポリビニルピロリドン) や PVA (ポリビニルアルコール) などのポリマーが用いられることが多い。
 - (3) 含浸法 (Impregnation): 担体を金属塩溶液に浸した後乾燥させることで、金属を担体表面に分散固定する方法。溶液の濃度、液量、乾燥速度、共存成分が物性に大きく影響する。担持量を制御できるものの、粒径が実質制御不能であった。
 - (4) イオン交換法: 担体表面のイオン交換能を利用して、活性成分イオンを含む溶液に担体を浸し、イオン交換により固定化する方法。担持量はイオン交換容量の制約を受ける。
 - (5) 混練法: 担体と活性成分ゲルの混合スラリーを練り合わせた後、乾燥させる方法。
 - (6) その他: 水熱合成法、噴霧乾燥法、逆ミセル法などがある。
-

(1) 析出沈殿法による Au/TiO₂ 触媒の調製^[18a]



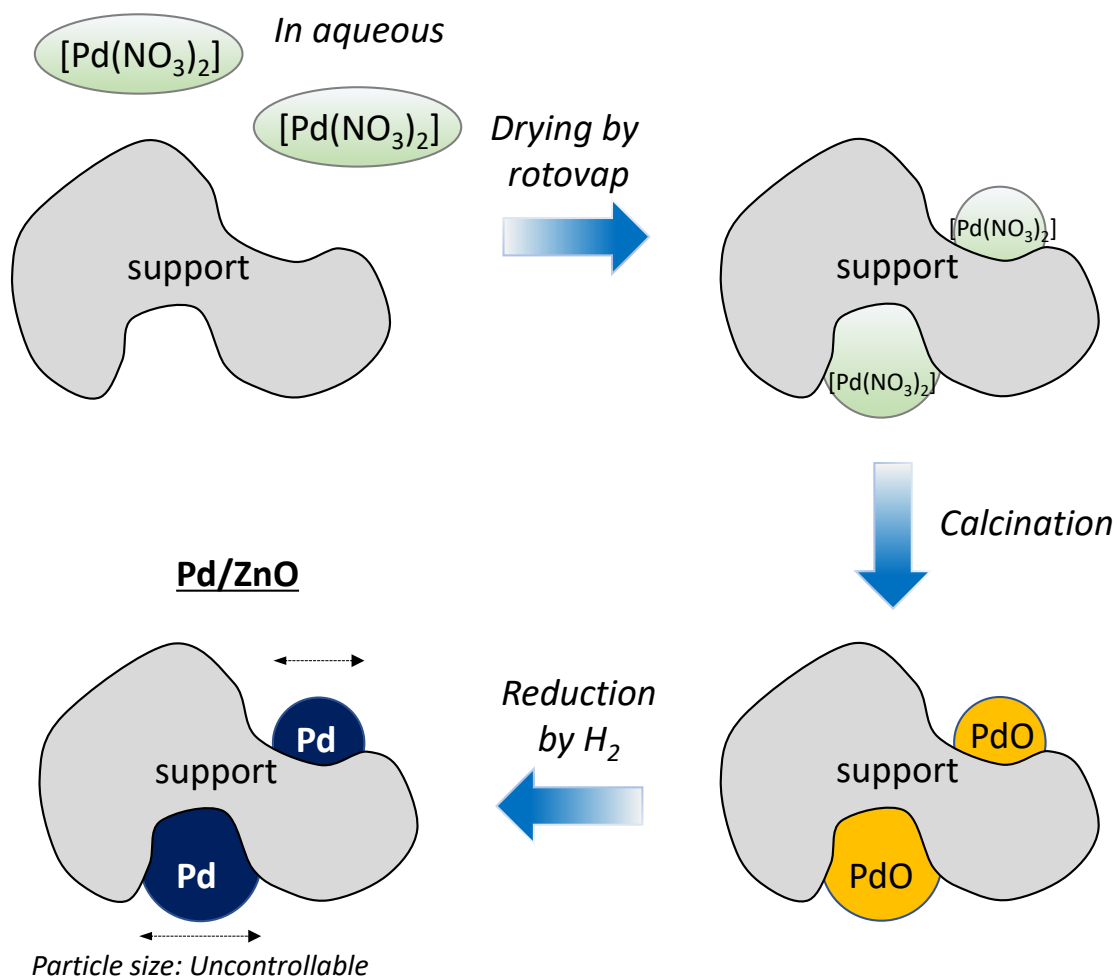
Scheme 1-5. 触媒調製法

(2) 析出還元法による Au ナノ粒子担持触媒の調製^[18b,d]



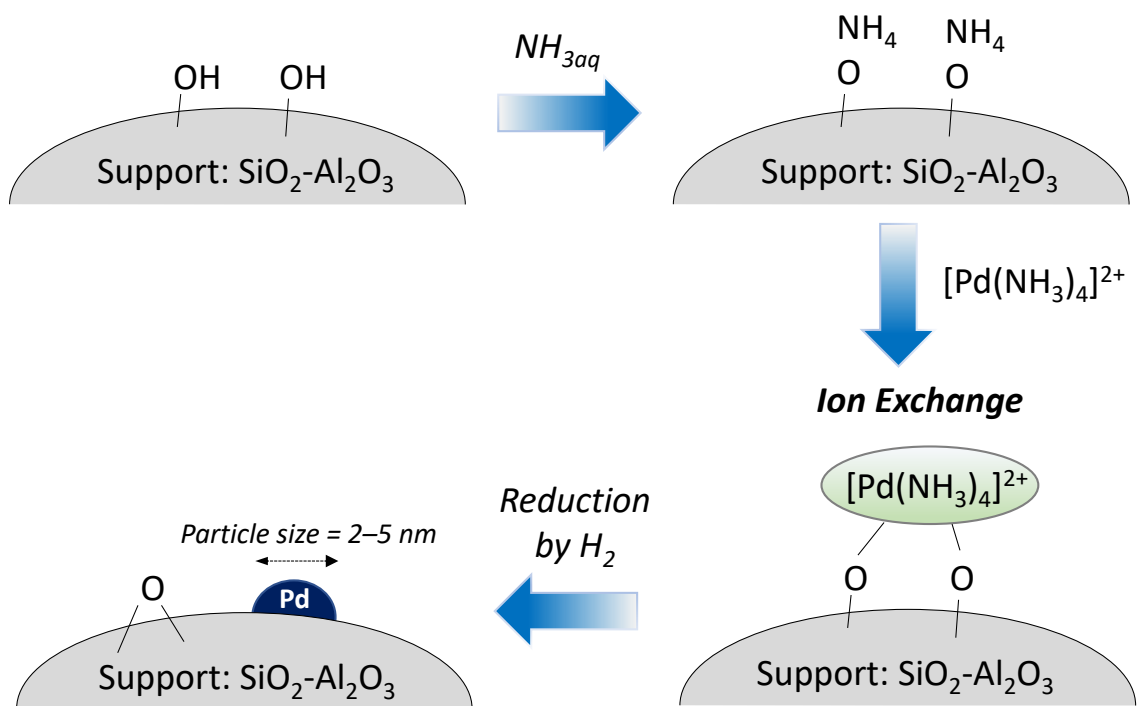
Scheme 1-5. 触媒調製法

(3) 含浸法による Pd ナノ粒子担持触媒 (Pd/ZnO) の合成^{[17][18c]}



Scheme 1-5. 触媒調製法

(4) イオン交換法による Pd ナノ粒子担持触媒 (Pd/SiO₂-Al₂O₃) の調製^[7]



Scheme 1-5. 触媒調製法

1.4 不均一系触媒特有の触媒機能と活性点構造

担持金属ナノ粒子触媒は上記に示したような金属前駆体の選定、担体表面の修飾、担持手法/還元手法の選択によって固体表面に特有の活性点が生じ、さまざまな有機反応の触媒として用いられている。具体的な設計とそれによる反応機構への効果について以下で述べる。

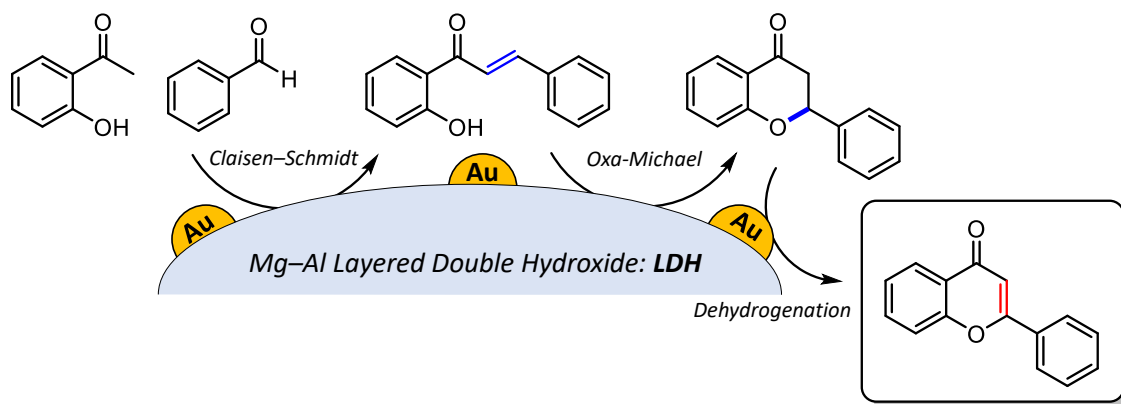
1.4.1. 多元的/協奏的触媒作用

固体触媒は担体上に固定化した活性点や担体が表面に持つ活性点など、単一でない活性点を複数有し、それらを不活性化させることなく集積することが可能である。集積化によって生じた複数の活性点から構成される構造は、均一系触媒にはない固体触媒特有の反応活性点であり、多元的触媒作用や協奏的触媒作用など特異な効果が見出されている。

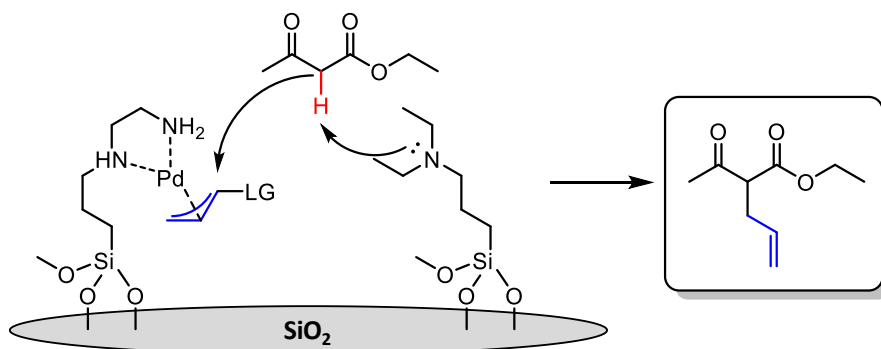
多元的触媒作用は、複数の異なる活性点を用いて連続的に複数反応を行うことで、多数の不均一系 One-Pot 反応が報告されている^[19]。多元的触媒作用の例を Scheme 1-6 に示す。

例えば当研究室では、Au/LDH 触媒がベンズアルデヒドと 2'-ヒドロキシアセトフェノンからフラボンへの環境調和型 one-pot 型反応を実現できることが報告されている。まず、塩基性担体 LDH によるベンズアルデヒドと 2'-ヒドロキシアセトフェノンの Claisen-Schmidt 縮合と続く Oxa-Michael 付加反応によってフラバノンが生成し、最後に Au 触媒による酸化的脱水素反応でフラバノンからフラボンが生成している。

協奏的触媒作用は触媒表面の多数の活性点によって同時に基質が活性化されることによる触媒作用であり、有機物により表面修飾した塩基点を反応に利用した例などが知られている^[20]。協奏的触媒作用の例を Scheme 1-7 に示す。SiO₂ 担体を直鎖アミンで修飾し、さらに Pd 錯体を固定化した SiO₂/diamine/Pd/NEt₂ 触媒が辻-トロスト反応に高活性を示すことが報告されている。この反応では、固定化されたアミンによる脱プロトンと、同一担体上 Pd に配位したオレフィンへの求核反応が協奏的に進行することで、反応が大幅に加速することが見出されている。



Scheme 1-6. Au/LDH による多元的触媒作用を利用した有機反応^[19]



Scheme 1-7. SiO₂/diamine/Pd/NEt₂による協奏的触媒作用を利用した有機反応^[20a]

1.4.2. 担体への電子・物質移動

担体はナノ粒子の分散安定化はもちろん、上記のような多元的/協奏的触媒効果だけでなく、電子移動や物質移動のメディエーターとなることで、反応を効率的に進行させる役割が可能である^[21]。そのため担体の酸化還元特性や電気伝導性、光触媒特性も反応開発をする上で重要な要素である。実際に担体の電子移動を利用して反応を行っている例を **Scheme 1-8** に示す。Au ナノ粒子を OMS-2 (Manganese octahedral molecular sieve) 担体上に担持した触媒はβ-ヘテロ原子置換カルボニル化合物の酸化的脱水素反応に高い活性を示す。OMS-2 の redox が触媒再酸化におけるメディエーターの役割を果たし、内圈的に電子移動を行うことで反応が高効率に進行することが示唆されている^[21a]。ほかにも可視光応答型光触媒による水分解反応においてもナノ粒子と担体間の電子移動が反応に利用されている。可視光によって酸化物の伝導体に励起された電子が担持 Ru 種に移動することで、溶液中プロトンが水素に還元され、水素発生反応が行われている^[21b]。

また、担体への物質移動として水素原子や酸素原子などのスピルオーバーや逆スピルオーバーといった現象が知られている^[22]。これらの現象も水素脱離の機構や分子状酸素活性化機構などを理解する上で重要な物理現象である。

1.4.2.1. スピルオーバー

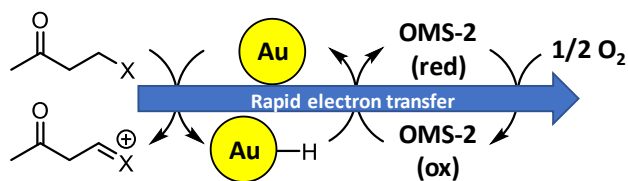
スピルオーバーはある表面上に吸着した分子が解離し、分子を吸着する能力のない他の表面に移動する現象を指す。例えば、Pt/Al₂O₃ と WO₃ の物理混合した場合、Pt/Al₂O₃ 上で水素が解離され WO₃ に移動することで、WO₃ が室温下で還元されることが報告されている^[22]。スピルオーバーは移動現象であるため、質量の小さい物質ほど顕著となり、必然的に水素のスピルオーバーについての報告が多い^[22]。水素のスピルオーバーでは水素を解離する能力のある Pd や Pt などの金属と、解離した水素の受容体となる担体などを組み合わせることで反応性の高いスピルオーバー種が生じ、多くの反応が期待される。例えば、担体表面に副生成物として生じたコークや酸化物表面のヒドロキシ基と、金属からスピルオーバーで生じた水素種が反応することで CH₄ や H₂O として脱離する^[22]。スピルオーバーし

た水素種を利用した反応はベンゼンの水素化などが報告されている^[22]。Rh/TiO₂ 触媒において、ベンゼンの吸着サイトは担体表面、水素の吸着サイトは Rh で異なるサイトであると知られているが、ベンゼンの水素化が進行したため、スピルオーバーが関わっていると結論されている^[22]。スピルオーバーの逆現象で、水素が解離吸着した表面から別の表面に水素が移動し、水素分子として脱離する現象は逆スピルオーバーと呼ばれる。他にも担持金属から担持金属へのスピルオーバーや、酸素のスピルオーバーなど、本来不活性である表面に反応性の高い吸着種が生じる現象が報告されており、スピルオーバーを活用した不均一系触媒特有の触媒機能が期待できる^[22]。

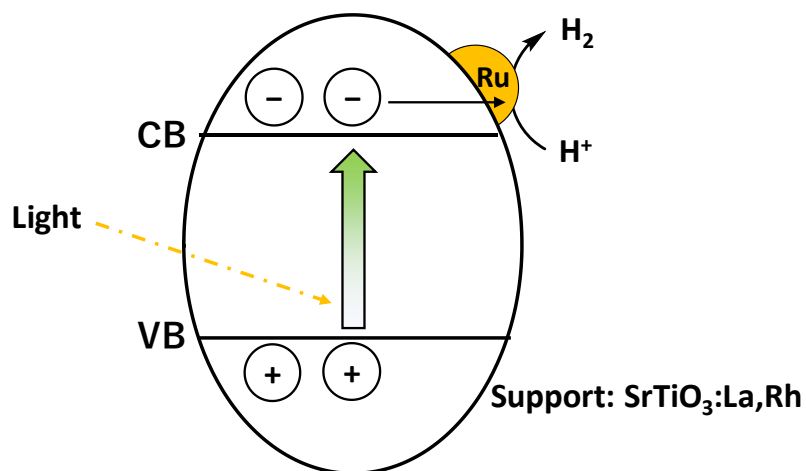
1.4.2.2. Mars van Krevelen (MvK) 機構

金属酸化物触媒上の選択酸化反応や脱水素反応などでは、触媒の格子酸素原子が触媒反応に含まれ酸化還元を繰り返す場合が多く、Mars van Krevelen (MvK) 機構と呼ばれる^[12]。例えば、Au/TiO₂ 触媒を用いた MvK 機構での CO の O₂ による酸化反応は Scheme 1-8 のような反応式によって進行する^[23]。第一段階 (A) で CO との反応によって、担体の表面格子酸素が引き抜かれ触媒が還元される。第二段階 (B) で分子状酸素と欠陥が反応して、触媒が再酸化される。このような反応機構中での酸素欠陥の存在は実験的にも確認されていて、計算化学の面からも裏付けられている。Bi-Mo 複合酸化物触媒を用いたプロピレンのアリル酸化およびアンモ酸化においても MvK 機構に基づく反応機構が提唱されている^[6]。このように MvK 機構は不均一系触媒特有の反応機構であり、MvK 機構を利用したさまざまな反応が開発されている^[23]。

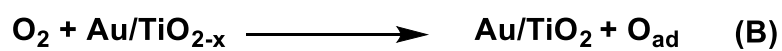
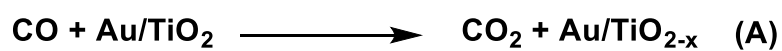
(1) Au/OMS-2 触媒を用いたケトンの脱水素反応^[21]



(2) Ru 種 Cr_2O_3 シェル担持 $\text{SrTiO}_3:\text{La,Rh}/\text{C}/\text{BiVO}_4$ 触媒を用いた水の分解 (水素発生側)^[21b]



(3) Au/ TiO_2 触媒を用いた MvK 機構による CO 酸化



Scheme 1-8. 担体の電子・物質移動を反応に使用した例

1.4.3. 二元金属触媒

複数種の金属元素からなる活性点が触媒として機能するとき、これを二元金属触媒という。主に多座配位子を利用した、同一分子内に異なる種類の金属を有する均一系触媒による反応開発も報告されているが^[24]、本項目では不均一系二元金属触媒について述べる。不均一系触媒として金属硫化物や金属窒化物などが用いられる場合もあるが^[25]、以下では金属酸化物および金属ナノ粒子からなる二元金属触媒について扱う。

1.4.3.1. 複酸化物触媒

二種類の金属が酸化物の状態に含まれている物質は複酸化物と呼ばれる。単一金属の酸化物同士を混合したのみの材料は一般的に複酸化物とは言わず、異種金属が原子レベルで混合され、新たな結晶状態を持つ物質を指すことが多い。複酸化物はスピネル構造、ペロブスカイト構造など、単一金属の酸化物とは異なった結晶構造を有し、強誘電体や光触媒特性などの特異な物性が期待されるのみではなく、結晶構造が同一の場合であっても異種金属の置換や侵入によって単一金属の酸化物とは異なった触媒特性を示すことがよく知られている。例えば、Si と Al を酸化物の状態を含む多孔性結晶アルミノケイ酸塩はゼオライトと呼ばれ、強力な固体酸触媒であり、オレフィンのクラッキングなど多様な触媒特性を示すことが報告されている^[26]。CeO₂ と ZrO₂ の複酸化物である CeO₂-ZrO₂ は大きな酸素吸蔵能力を有し、自動車用三元触媒の担体として用いられるなど、酸素酸化反応の触媒として注目される材料である^[27]。このように、二種類の金属が酸化物同士で複合化した複酸化物は、単一の酸化物とは異なる特異な触媒活性が期待される。

1.4.3.2. 金属酸化物-金属ナノ粒子触媒

金属イオンで構成される金属酸化物と 0 価の金属で構成される金属ナノ粒子は固溶体を形成しないため、複酸化物や二元金属ナノ粒子のような多様な構造を取ることはなく、相が分離した構造となる。このような金属酸化物-金属ナノ粒子構造は多元金属触媒特有の構造の起源となる異なった相同士の界面が、酸化物-酸化物固溶体や金属ナノ粒子-金属ナノ粒子の合金ナノ粒子と比較して少ないことから、二元金属触媒特有の新たな触媒作用が発現している例は複酸化物や合金ナノ粒子と比較すると少なく、その磁気特性など物理的な特性が注目されている^[28]。

金属酸化物-金属ナノ粒子構造の触媒作用に注目している例としては、光触媒による水分解反応において水素発生点である貴金属 (Au, Rh など) の表面を不活性である Cr₂O₃ で被覆することにより、逆反応の水生成を抑制している例がある^[29]。有機反応に利用している例では、PdO_x-Au/CeO₂ 触媒によるオーロン合成が報告されている。副反応のフラボン生成に活性を示す Au 表面を PdO_x で被覆することにより、選択的なオーロン合成が可能となっている^[30]。このように、金属ナノ粒子の表面を金属酸化物で修飾することにより、触媒の反応性を制御することが可能である。

また、少数ではあるが金属酸化物-金属ナノ粒子触媒が別々の機能を持つ反応も報告されている。Ir, Rh, Ruなどの貴金属に ReO_x や VO_x を修飾した触媒は、ポリオールの水素化やエステルの水素化分解に貴金属のみの担持触媒よりも効果的であると報告されている^[31]。実験および計算化学の両面からの検討によって、Rh 表面における ReO_x 種は水素雰囲気下でプロトン化され強い酸性の ReOH 活性サイトとなり、基質をプロトン化する役割を持つ一方、Rh は基質を水素化する役割を持つ^{[31]g}。Rh による基質の水素化からの脱水と隣接する酸性 ReO_x 種による基質の開環といった二元触媒作用によって、反応が効率的に進行すると考えられている。このように金属酸化物と金属ナノ粒子が別々の役割を持つような機能集積型触媒も設計可能である。

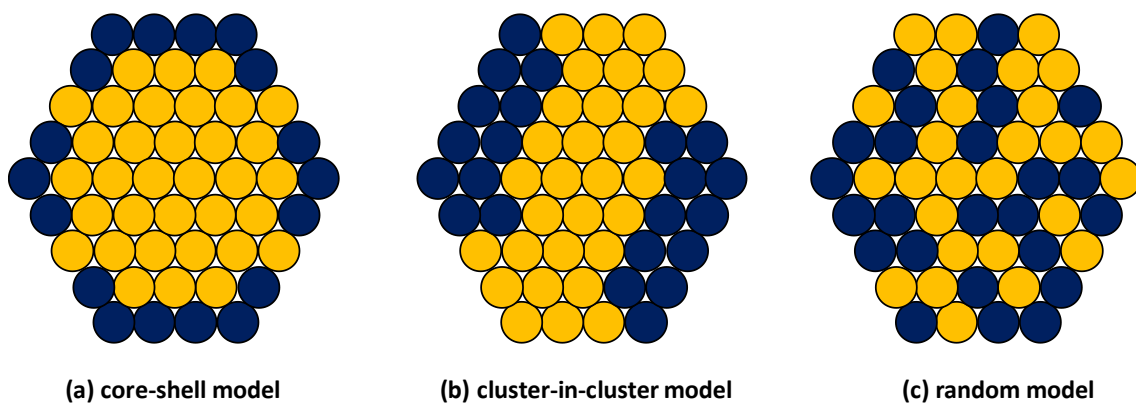
他にも、一般には二元金属触媒としては扱われないが、金属酸化物担持金属ナノ粒子触媒において、金属酸化物担体と金属ナノ粒子の界面が反応活性点であるとの報告は多い^[32]。金属酸化物担体と金属ナノ粒子の界面が反応活性点となる要因としては、SMSI (Strong Metal-Support Interaction) などの担体-ナノ粒子間に働く相互作用による局所的な電子的状態や局所的な構造の変化も挙げられるが^[33]、特に気相反応においては、金属酸化物担体と金属ナノ粒子では吸着・活性化する分子が異なるため、金属酸化物-金属ナノ粒子界面は特異な反応場となると考えられる。このように、金属酸化物-金属ナノ粒子触媒は複酸化物や合金ナノ粒子と比較すると構造の多様性には乏しいが、潜在的な触媒機能を有すると言える^[34]。

1.4.3.3. 二元金属ナノ粒子触媒

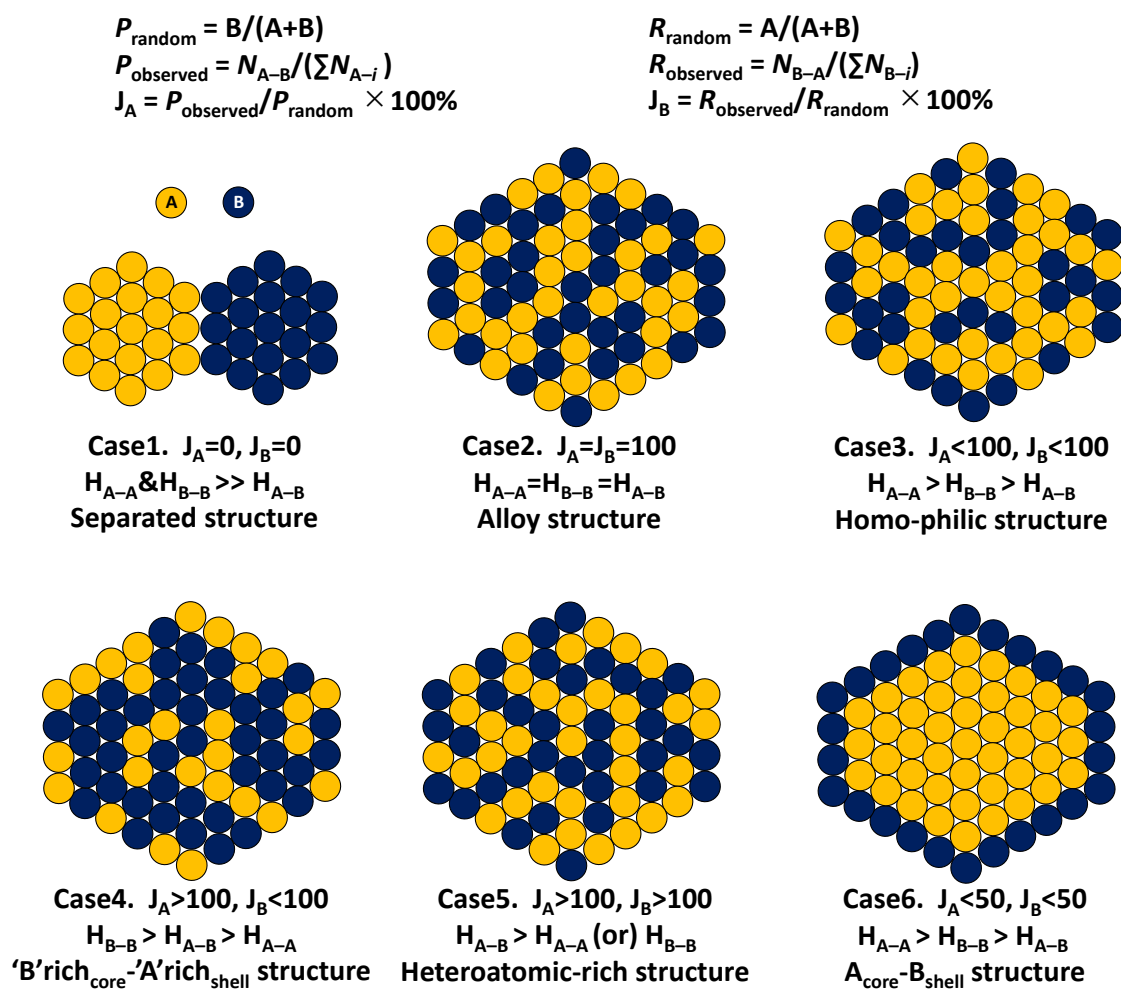
担持金属ナノ粒子に異種金属を添加することで、さまざまな異種金属ナノ粒子構造が生じ、単元金属ナノ粒子では見られないような特異な触媒活性が見られることが広く知られている^[12]。二元金属ナノ粒子触媒の具体的な構造の一例を Scheme 1-9 に示す。二元金属ナノ粒子による触媒効果は、活性金属の電子状態の変化によるリガンド効果、幾何的配列の変化によるアンサンブル効果などで説明されており、二元金属の種類とその構造によって触媒機能が決定される。このような構造変化は連続であり金属ナノ粒子は均一な構造をしていないため、調製した二元金属触媒の触媒構造を実験的に断定するのは難しいが、EXAFS などを用いることにより構造の定量的なキャラクタリゼーションが可能である。例えば、Hwang らは原子同士の相互作用の大小関係から構造が決定されるとし、EXAFS による配位数から決まるパラメータを用いて定量的に Pt-Ru 二元金属ナノ粒子触媒の構造を判断した例を報告している^[35]。パラメータと構造の関係を Scheme 1-10 に示す。この報告では、二元金属の金属比率と EXAFS の配位数から決定されるパラメータ J を用いて、二元金属ナノ粒子触媒の構造を判断し、金属間の相互作用 H の大小を推定している。具体的には金属比率から、理想的な場合での隣接する原子が異なる金属元素となる割合 (P_{random} , R_{random}) を計算する。EXAFS の配位数から、実際の隣接する原子のうちの異なる金属元素となる割合 (P_{observed} , R_{observed}) を計算する。この比率を計算することで、理想的に二種類の

金属が混ざり合った場合との比率 (J_A, J_B) が求まり、これを定量的なパラメータとして二元金属触媒の構造が判断できる。理想的な Alloy 構造を取るときには、金属間の相互作用 H は全ての場合で等しく、 $J_A=J_B=100$ である。Core-Shell 型構造を取るときは、異種金属間の相互作用が同種金属間の相互作用よりも小さく、 $J_A, J_B < 50$ となる。構造決定の駆動力は金属間の相互作用の違いであるから、 J_A, J_B から逆に金属間相互作用 $H_{A-B}, H_{A-A}, H_{B-B}$ を推定することもできる。

このように、二元金属ナノ粒子触媒は金属種とその多様な構造によって規定される触媒効果を通じて、その構造と触媒機能がよく調べられている^[36]。



Scheme 1-9. 二元金属ナノ粒子触媒の幾何的構造の一例^{[18]b}



Scheme 1-10. 構造の定量的理解^[35]

1.4.3.3.1. リガンド効果

複数の金属を合金化することによって、触媒活性が著しく増大することがある^[12]。リガンド (電子的) 効果は電気陰性度の異なる異種金属の混合により、一方の金属から他方の金属に電子が引き寄せられ、電子密度が変化する効果である^[6]。例えば、アルカリ性溶媒中での水素生成反応 (Hydrogen Evolution Reaction: HER) に NiCu 合金ナノ粒子触媒を適用し、その電子状態と反応速度について調べた報告がある^[37]。HER 触媒としては Pt 触媒がよく知られているが、NiCu 合金ナノ粒子触媒が活性を示し、その比率によって活性が大きく変化する、表面 Ni 比率に対して火山型のプロットとなることを報告している。触媒のキャラクター化と DFT 計算によって、Ni と Cu の混合によって金属の d バンド中心準位が変化し、d バンド中心準位が Pt と近い場合に最大の活性となる。リガンド効果は CO などの赤外吸収スペクトルや光電子分光 (XPS) などにより、実験的に確認される。このように、異種金属によって電子状態を制御することで、触媒活性を制御することが可能である^[37]。

1.4.3.3.2. アンサンブル効果

アンサンブル効果 (幾何学的効果) は Au など電子的効果をほとんど示さない金属の添加により、活性金属の幾何学的環境が変化することで、触媒活性が変化する場合である^[12]。通常、金属触媒の反応の場は特定の表面金属原子 1 個の上ではなく、近傍の原子のいくつかを組み合わさって局所的な集合構造 (アンサンブル) を形成し、これが触媒反応の場、すなわち活性点 (活性領域) を形成すると考えられる^[6]。例えば、CO₂ 還元反応における Pd@Au 触媒効果を DFT 計算によってアンサンブル効果と説明している報告がある^[38]。Au ナノ粒子を Pd で修飾していくと、CO₂ から CO への還元反応の触媒活性は Pd 含有量に対して非線形の挙動を示す。これは Pd アンサンブルサイズの変化と対応する吸着特性の制御に起因すると考えられる。DFT 計算により、Pd が原子レベルで分散した Pd@Au 触媒は CO₂ の活性化に Au よりも低い障壁を持ち、Pd₂ 核のような中間的な大きさのアンサンブルは強く結合する *CO 中間体によって Pd よりも被毒されない。この CO₂ の活性化と *CO 中間体の脱離を両立させることで CO₂ 還元活性が最大化される。このように、異種金属の導入により金属原子の幾何学的配列を制御することで、各金属特有の分子の吸着や脱離などを通じて、特有の反応場を構築することが可能である^[38]。

1.4.3.3.3. ストレイン効果

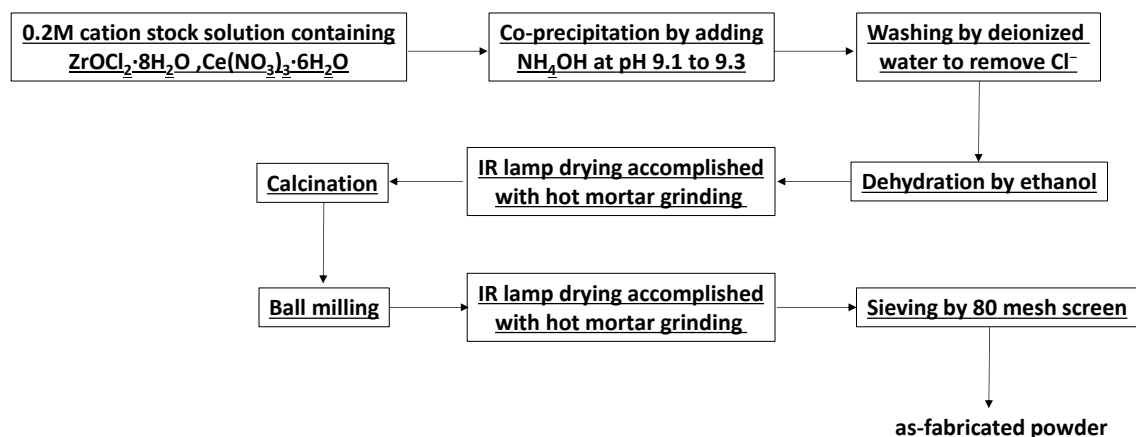
電子的効果の中で異種金属の原子サイズの違いからくる格子ひずみによるものはストレイン効果と呼ばれる^[12]。例えば、酸素の電気還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) において、Gd を添加した触媒 (Pt₅Gd) が Pt 触媒よりも高活性を示す^[39a]。ORR では O を含む反応中間体 (O, OH, OOH) と Pt との結合をわずかに弱めることで活性が向上すること、理想的な触媒は純粋な Pt よりも OH 結合エネルギーが 0.1 eV 程度弱いことが知られている。

DFT 計算によって、2%程度の圧縮ひずみによって純粋な Pt(111)面よりも OH 結合エネルギーが 0.1 eV 弱くなることが明らかになった。使用後の触媒は安定な Pt₅Gd 上に厚い Pt 層が生成しており、リガンド効果ではないと推定される。このように、表面上に露出していない層であっても、格子ひずみによって分子との結合エネルギーを変化させることで、反応活性を最適化することが可能である^[39]。

1.5. 二元金属触媒の調製法と構造

1.5.1. 複酸化物触媒の調製法と構造

複酸化物材料は単一金属の酸化物の構造を維持したままの置換型固溶体となる場合から、スピネル型・ペロブスカイト型など単一金属の酸化物とは全く異なる結晶構造を取る場合もあるなど、多様な構造を有し、その合成法も様々である。例えば、触媒材料としてよく用いられるゼオライトは特有の結晶構造を有し、主に水熱合成法によって合成され、合成条件を制御することで生成物の構造を制御することができる^[40]。また、置換型固溶体である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ は共沈法のちに焼成処理を行うことによって合成することができる (Scheme 1-11)^[41]。Zr ソースおよび Ce ソースを溶解させた水溶液にアンモニア水を加え、溶液を適切な塩基性に維持することで水酸化物前駆体を得る。これを洗浄、乾燥、焼成、破碎することによって、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の粉末を合成することができる。



Scheme 1-11. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の共沈法による合成法

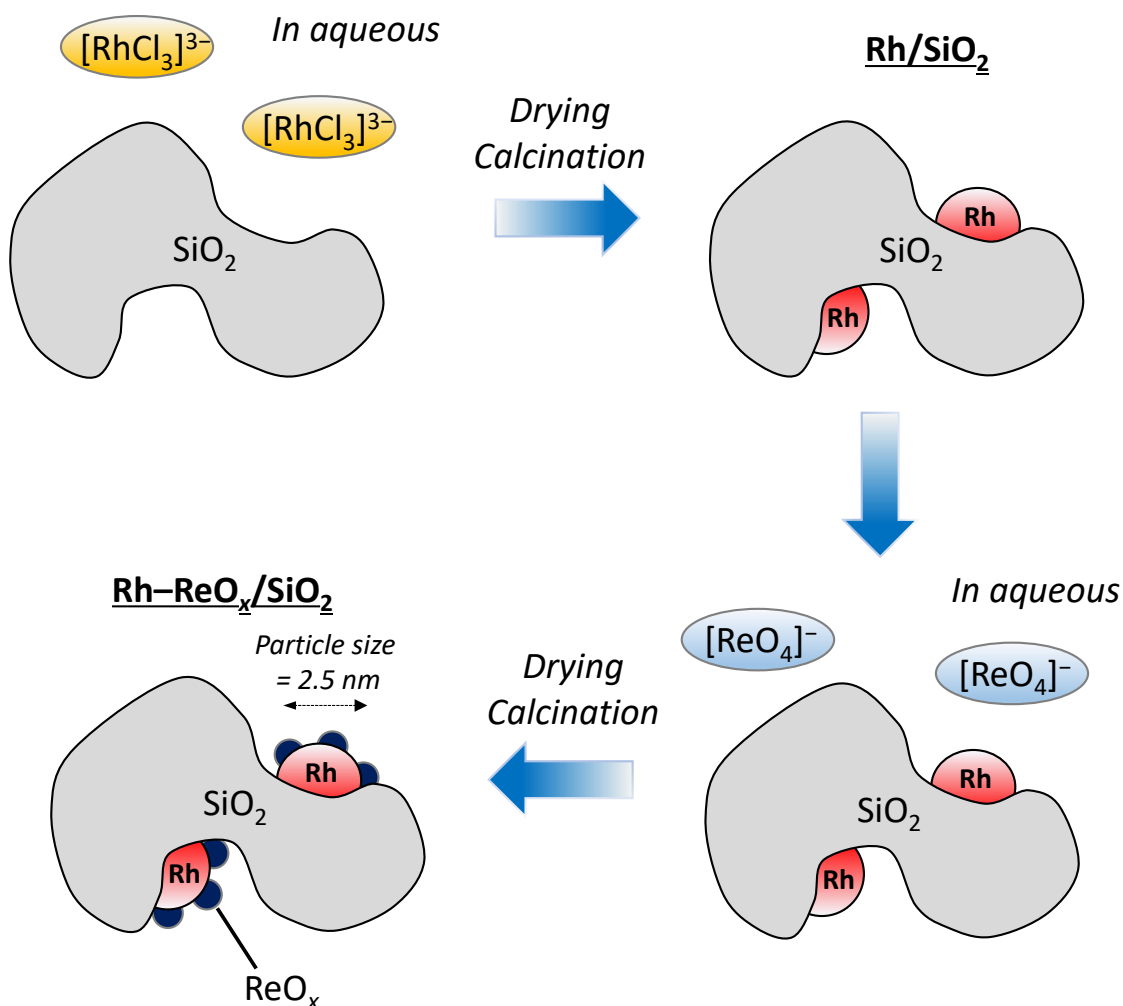
1.5.2. 金属酸化物-金属ナノ粒子触媒の調製法と構造

金属酸化物-金属ナノ粒子触媒材料は、金属酸化物を貴金属ナノ粒子に分散させた材料が主に探索されていて、特に水素化脱酸素反応に適用されている。調製法としては含浸法による担持のちに焼成処理、その後反応系中での還元手法によって主に合成されている。Tomishige らは SiO_2 上に含浸法で Rh を担持し、焼成することによって Rh/SiO_2 を合成したのち、含浸法で Re を担持し、焼成することによって触媒前駆体を合成し、系中で H_2 還元を行うことで、 $\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 触媒を合成している (Scheme 1-12)^[31e]。CO 吸着量の変化から、Rh ナノ粒子表面が ReO_x で被覆されることが明らかになっている。

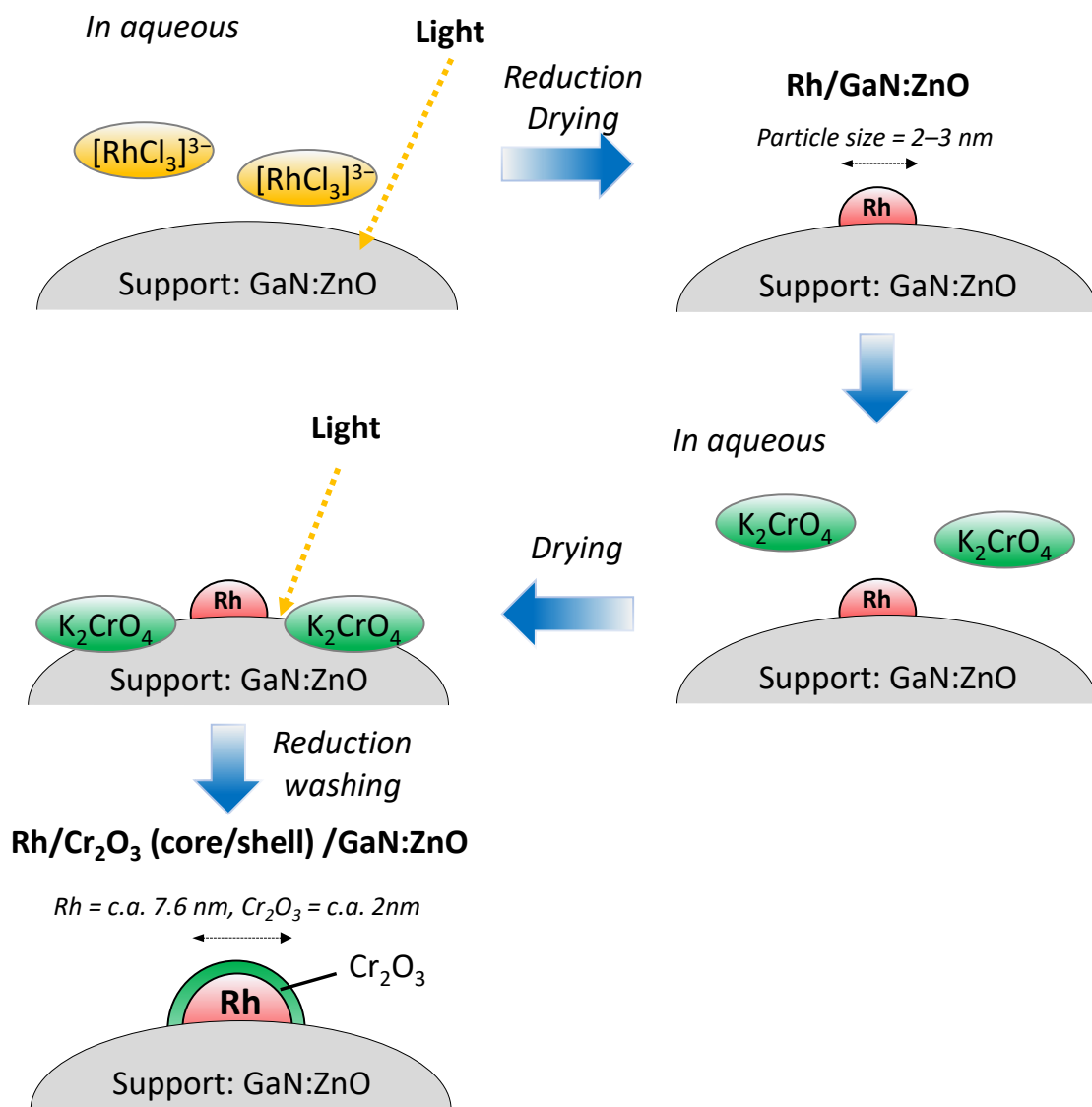
その他に、光触媒材料として注目される Rh/GaN:ZnO 表面を Cr_2O_3 で修飾する手法も報告されている。Domen らは、光触媒として知られる GaN:ZnO 上に、光析出法によって Rh ナノ粒子を担持し Rh/GaN:ZnO を調製したのち、 K_2CrO_4 を含浸担持し、可視光を照射することによって Cr_2O_3 の被膜を Rh 上に複合化した $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ (core/shell) / GaN:ZnO 触媒を調製

している (Scheme 1-13)^[29e]。この系では Rh 表面の Cr_2O_3 被覆によって水分解における逆反応が抑制されている。

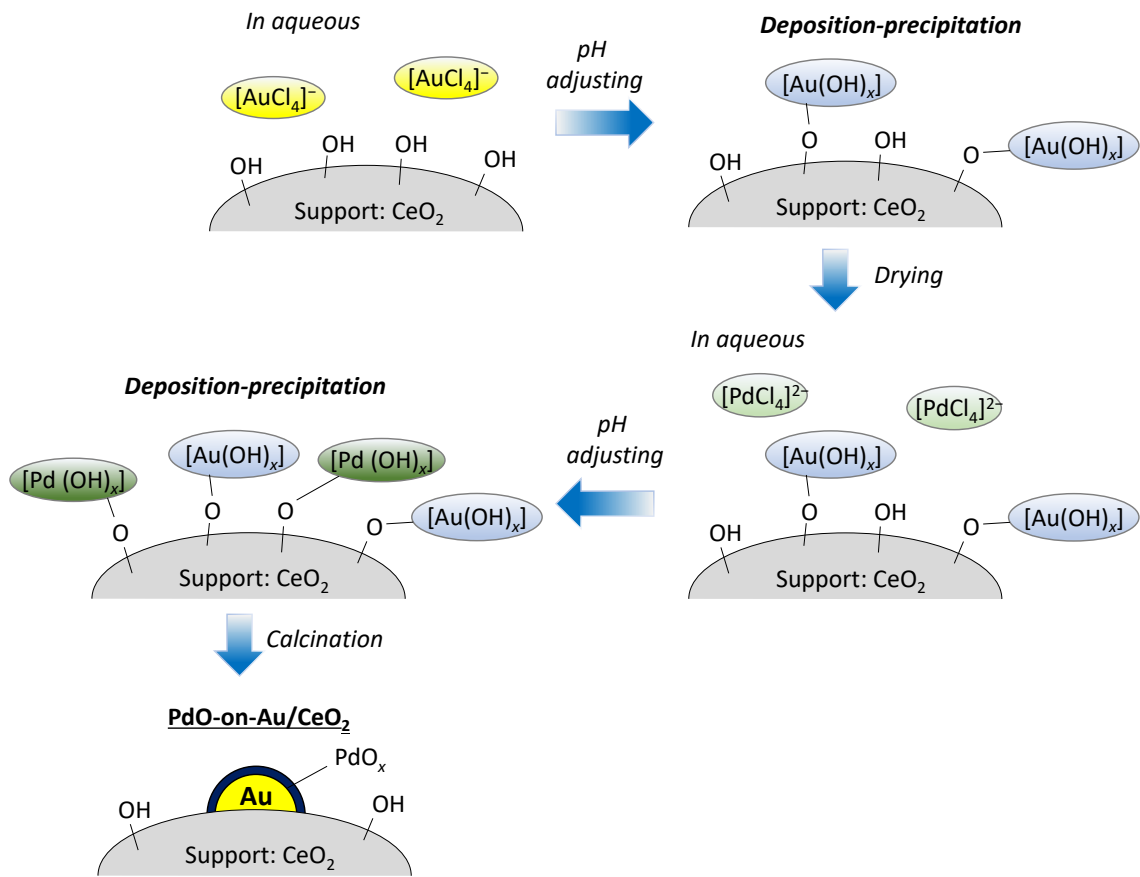
金属酸化物-金属ナノ粒子触媒の合成は主に還元電位の差を利用したものが多く、卑金属酸化物-貴金属ナノ粒子材料の報告が多いが、貴金属酸化物-貴金属ナノ粒子触媒材料の合成も少数ながら報告されている。例えば、当研究室では PdO-on-Au 型のナノ粒子を逐次的な析出沈殿法のち焼成処理によって合成している (Scheme 1-14)^[30]。水溶液中で Au を析出沈殿法によって担持し、 $\text{Au}(\text{OH})_x/\text{CeO}_2$ を合成する。次に Pd を析出沈殿法によって担持し、 $\text{PdAu}(\text{OH})_x/\text{CeO}_2$ 前駆体を合成する。最後に空気雰囲気下で焼成処理を行うことで、 $\text{PdO}_x/\text{Au}/\text{CeO}_2$ ナノ粒子が生成する。この系では Au 上の活性点を PdO が被覆することによって、副反応のフラボン生成を抑制している。



Scheme 1-12. Tomishige らによる Rh-ReO_x/SiO₂ 触媒の合成法と構造



Scheme 1-13. Domen らによる Rh/Cr₂O₃ (core/shell) /GaN:ZnO 触媒の合成法と構造



Scheme 1-14. 当研究室による $\text{PdO}_x/\text{Au}/\text{CeO}_2$ ナノ粒子の合成法と構造

1.5.3. 二元金属ナノ粒子触媒の調製法と構造

二元金属ナノ粒子は多様な構造を持ち、その構造に起因する特異な触媒活性を有する。そのため、調製法と触媒構造についても調べられている。二元金属ナノ粒子触媒の調製法は、その金属固定化手法や還元手法などについて単一金属の場合の手法を応用したものが多い。Hutchings らは PdAu 二元金属触媒の調製法とその構造について調べている^{[42][51w]}。例えば、酸化物担体に含浸法で Pd および Au を同時に担持したのち、焼成処理をすると Au_{Core}-Pd_{Shell} 型ナノ粒子が生成する一方、焼成処理をしたのちに H₂ で還元処理をするとナノアロイ型に構造が変化することを見出している (Scheme 1-15)。このように触媒前駆体からの還元手法の選択によって、構造を作り分けることが可能である。

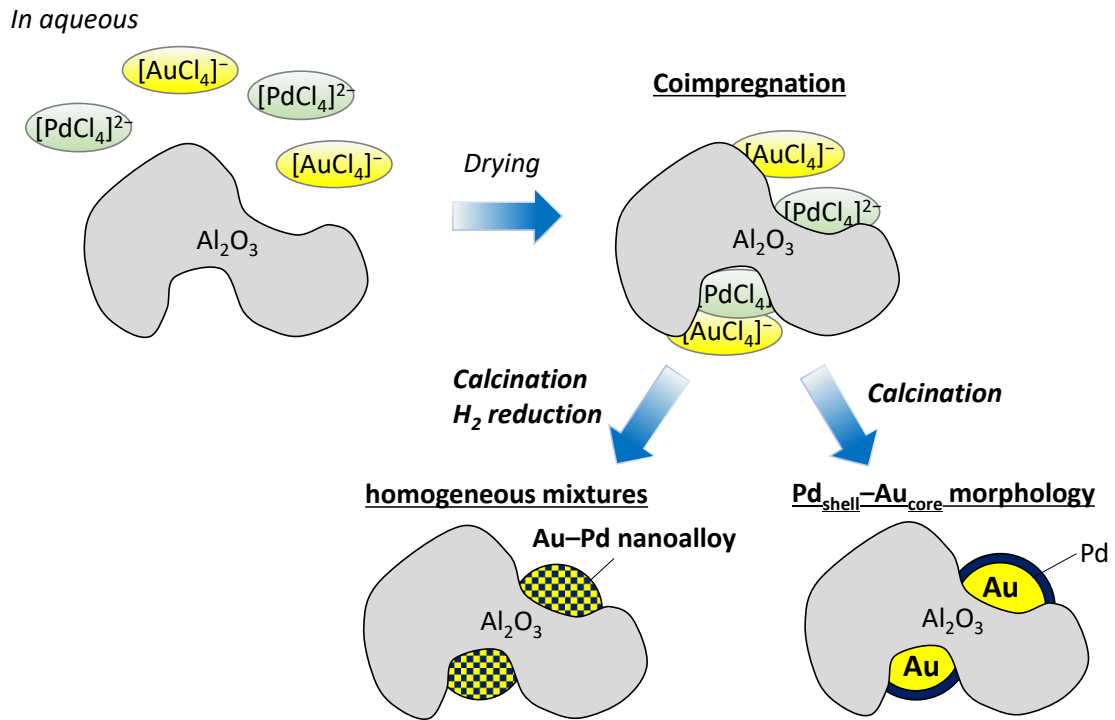
構造が規定されたナノ粒子を合成する手法として、Hutchings らはゾル固定化法を提唱している^{[42][51w]}。ゾル固定化法は保護剤 (PVA) を分散させた水溶液中に金属ソースを溶解させ、還元剤を滴下することによって、金属ナノ粒子のゾルを生成する。担持は金属ナノ粒子コロイドと担体の間の相互作用によって行われ、コロイド溶液中に担体を加え攪拌することで、担持金属ナノ粒子触媒が調製される。このとき、金属ナノ粒子コロイドの合成手法を制御することで、担持金属ナノ粒子の構造を制御することが可能である (Scheme 1-16)。具体的には Pd ソースおよび Au ソースの混合溶液に PVA を加え混合したのち、NaBH₄ 水溶液を加えることで、均一な Pd-Au 合金ナノ粒子を合成することができる。一方、Au ソースの水溶液に PVA を加え、NaBH₄ 水溶液を加えることで Au ナノ粒子コロイドを合成したのちに、Pd ソースと NaBH₄ 水溶液を加えることで、Au_{Core}-Pd_{Shell} 型ナノ粒子を合成できる。逆に Pd ソースの水溶液を先に加えて NaBH₄ 水溶液で還元し Pd ナノ粒子コロイドを生成したのちに、Au ソースの水溶液と NaBH₄ 水溶液を加えることで、Pd_{Core}-Au_{Shell} 型ナノ粒子が合成できることを見出している。

当研究室では、析出沈殿法による水溶液中での金属種の担持と、液相での触媒前駆体の還元処理によって、アロイ型ナノ粒子を合成している^[55b]。Hutchings らの前者の手法は含浸担持を利用しているため粒径の制御が困難であり、ゾル固定化法はコロイド合成時に使用される保護剤を除去するための焼成処理でシンタリングが起き、粒径が増大するといった課題があった。当研究室では析出沈殿法によって、金属水酸化物を担体上に固定化したのち、水溶液中での NaBH₄ 還元によってアロイ型ナノ粒子担持触媒を合成している (Scheme 1-17)。この手法によって、粒径の小さい Au-Pd アロイ型ナノ粒子を合成できることを見出している。まず、Pd ソースと Au ソースを溶解させた水溶液に Mg-Al LDH 担体を加え、懸濁液を攪拌する。LDH 担体は塩基性を示すため、pH 調整の必要なく、析出沈殿法によって金属が担持され、水酸化物前駆体が得られる。固体を回収、洗浄し再度水中に分散させ、NaBH₄ で還元することで粒径が 2-3 nm 程度の Au-Pd アロイナノ粒子担持触媒が合成されている。

二元金属合金のうち、元の金属と異なる結晶構造を有するものは金属間化合物と呼ばれる。金属間化合物はその特異な結晶構造から特有の触媒効果が期待されてきた。金属間化

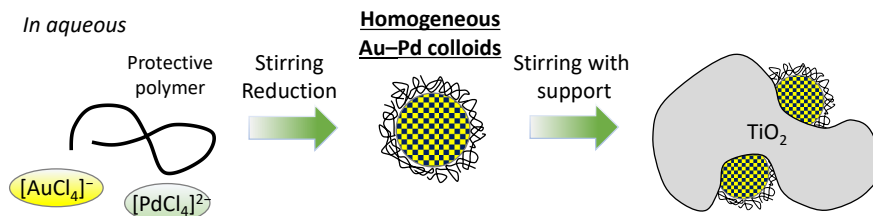
合物は古典的には金属ソースを高温で溶融させることによって合成されている^[43]。近年、Komatsu らは含浸法によって担持した触媒前駆体を、水素雰囲気中で還元することによって金属間化合物ナノ粒子担持触媒が合成できることを見出している (Scheme 1-18)^[44]。典型的な例として PdZn/Al₂O₃ の合成法を示す。まず、Al₂O₃ の懸濁液に、Pd ソースおよび Zn ソースを含む水溶液を滴下する。攪拌したのちホットプレートで乾燥を行い、粉末を得る。これを水素フロー条件で 800 °C, 1 h 還元処理をすることで、粒径 6 nm 程度の担持金属間化合物ナノ粒子触媒である PdZn/Al₂O₃ が得られる。

また近年、バルク状態では混合しない 5 種類以上の金属を合金化したハイエントロピー合金材料が提案されており^[45]、ハイエントロピー合金ナノ粒子も合成されている。例えば、Kitagawa らはトリエチレングリコール中での白金族元素のハイエントロピー合金ナノ粒子の液相合成に成功している (Scheme 1-19)^[46]。PVP を分散剤、トリエチレングリコール (TEG) を溶媒兼還元剤として、230 °C に加温し、白金族元素を含む 6 種の金属ソースを混合した水溶液を滴下することで、金属前駆体が同時に還元され、固溶体合金が生成することが鍵だとしている。この手法によって、粒径 3 nm 程度のハイエントロピー合金ナノ粒子が合成されている。また、Yamashita らは二元金属ナノ粒子の調製に用いた、TiO₂ 上でのスピルオーバーによる担持合金ナノ粒子の合成手法^[47]をハイエントロピー合金にも応用し、含浸法による金属固定化のちの水素還元によって担持ハイエントロピー合金触媒を調製している (Scheme 1-20)^[48]。Pd を含む 5 種類の金属の水溶液に担体を入れ、エバポレーターで乾燥させることで金属種を含浸担持する。次に水素フロー条件で、400 °C, 2 h 還元処理を行い、ハイエントロピー合金ナノ粒子担持触媒の合成に成功している。

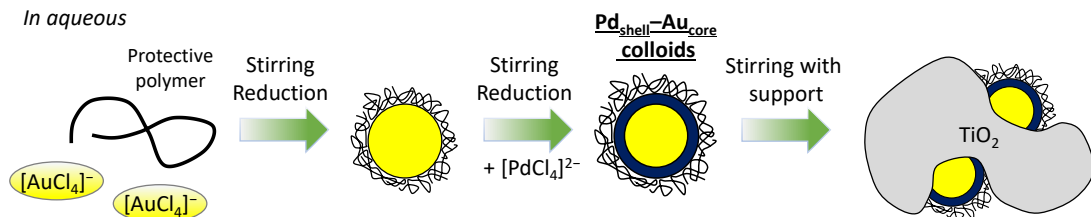


Scheme 1-15. Hutchings らによる PdAu 二元触媒の調製法と構造制御

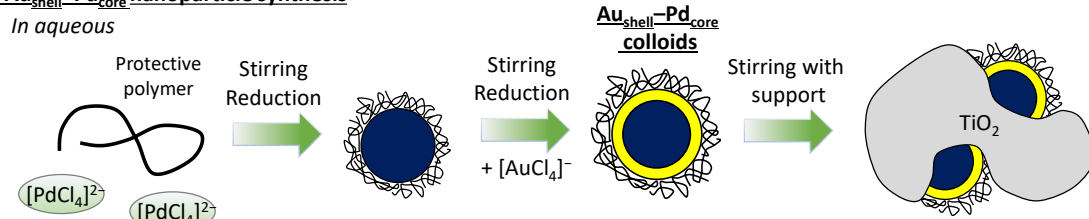
(a) Pd-Au alloy nanoparticle synthesis



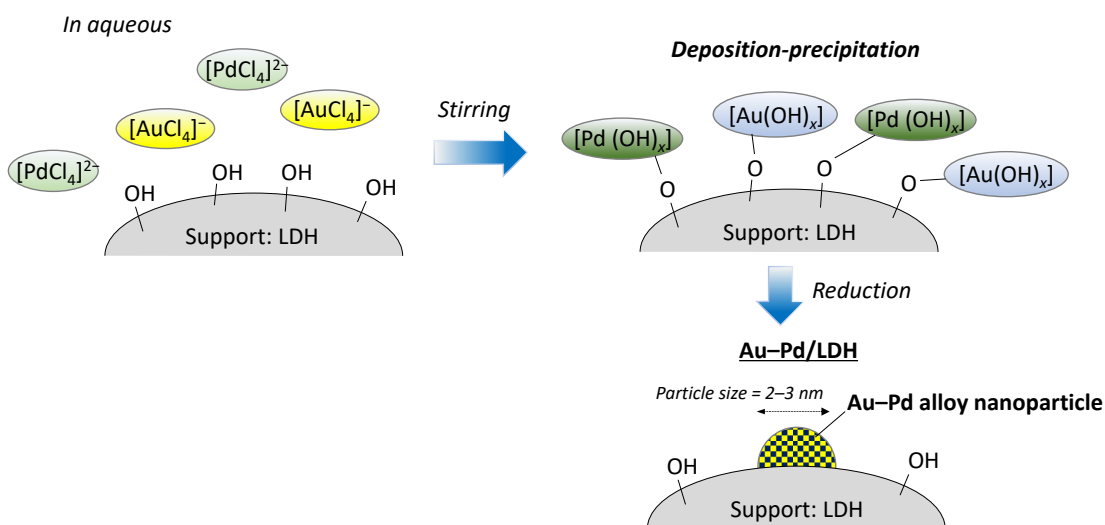
(b) Pd_{shell}-Au_{core} nanoparticle synthesis



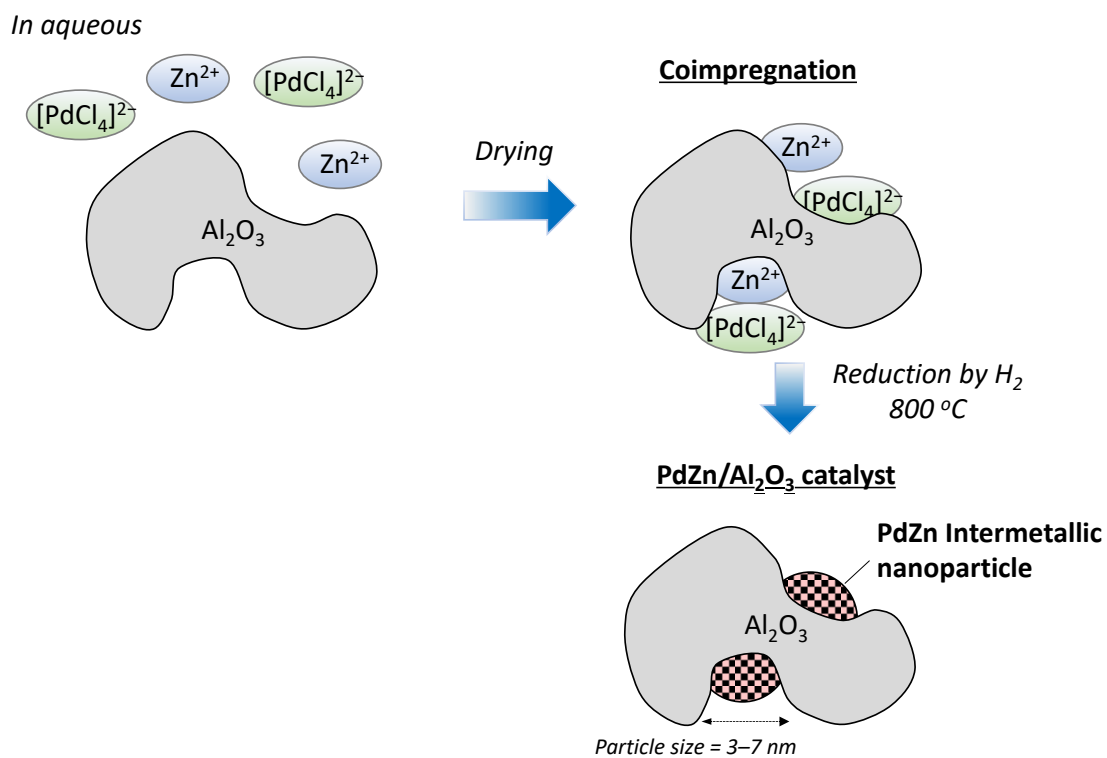
(c) Au_{shell}-Pd_{core} nanoparticle synthesis



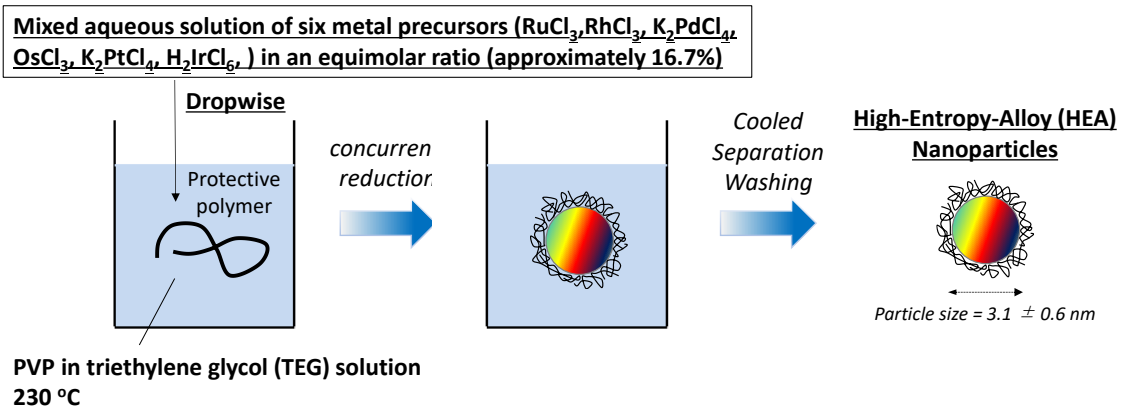
Scheme 1-16. ゴル固定化法による PdAu 二元触媒の調製と構造制御



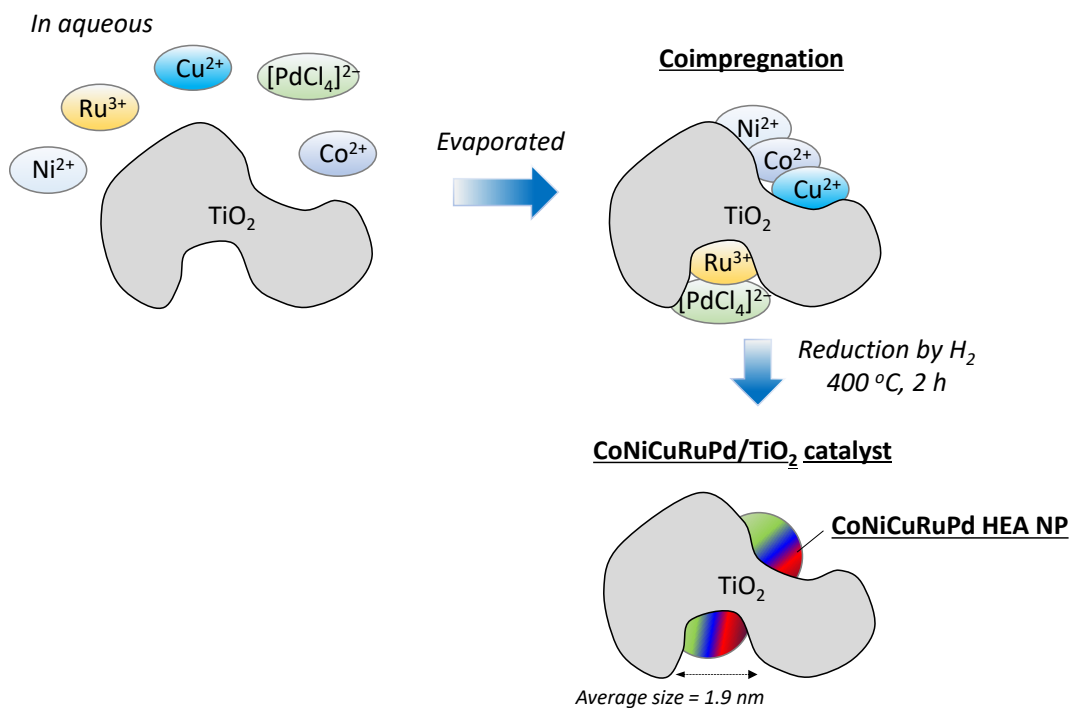
Scheme 1-17. 当研究室による析出沈殿法のち NaBH_4 還元によるアロイ型ナノ粒子合成



Scheme 1-18. Komatsu らによる担持金属間化合物ナノ粒子触媒合成



Scheme 1-19. Kitagawa らによる白金族元素のハイエントロピー合金ナノ粒子合成法



Scheme 1-20. Yamashita らによるハイエントロピー合金ナノ粒子担持触媒の合成法

1.6 担持貴金属ナノ粒子触媒

1.6.1. パラジウム触媒

パラジウムは第 5 周期の 10 族元素であり、1960 年に PdCl_2 を触媒とした Wacker 酸化が工業化されて以来、1979 年に報告された Suzuki カップリングなどさまざまな反応の触媒として利用されてきた元素である^[49]。その素反応機構についても詳細に研究されており、例えば酸化的付加、還元的脱離、 β ヒドリド脱離などを組み合わせた触媒サイクルを用いて説明されている。前述の反応系は均一系 Pd 錯体が用いられているが、不均一系 Pd 担持触媒もさまざまな目的に用いられている。例えば、パラジウム担持活性炭触媒 (Pd/C) は取り扱いが容易な Pd(0)種であるため、水素を用いたオレフィンの還元反応に多用されている。均一系 Pd 錯体をポリスチレンや HAP (ヒドロキシアパタイト) に固定化した固定化触媒を用いた有機反応も開発されてきた^[49a,b]。自動車用三元触媒には Pd を含む貴金属が担持されており、有害物質を同時に酸化・還元する用途に用いられている。このように不均一系 Pd 触媒は均一系 Pd 触媒の固定化による有機合成への適用から気相反応まで幅広く触媒効果が調べられている。

1.6.2 金触媒

金は第 6 周期の 11 族元素であり、その標準電極電位は約 1.52 V と常温常圧下、単体で安定な元素である。一般に、金属を触媒とした触媒反応は金属の酸化還元を利用するため、金を触媒として利用する反応は Pd と比較して注目されるのは遅く、1985 年に Hutchings らによって金触媒を用いたアセチレンから塩化ビニルへのヒドロ塩素化反応 (すでに工業化されている) が開発され^[50a,b]、1987 年 Haruta らによって卑金属酸化物担持金触媒が低温での CO 酸化に高活性を示すことが明らかになった^[50c]。この 2 つの発見以降、金触媒による反応開発は不均一系均一系ともに重要な研究対象となった^[50]。

金触媒を用いた有機反応としてはアルキンへの求核付加反応が有名であるが、近年当研究室では金触媒を用いたメチレン選択的なアミンの α 酸素化反応^[50d]や、 γ ヘテロ原子置換カルボニル化合物の温和な条件下での脱水素反応^[21a]など、金触媒が特異的に活性を示す新反応を報告している。金触媒が高い触媒活性を示すと知られてもなお、不均一系 Au 触媒の活性点構造ははまだ未解決の部分が多く、分光学的手法を用いたさまざまな研究が行われている。2011 年に Haruta は低温 CO 酸化の機構は、酸素が担体表面で超酸化物イオン (O_2^-) として活性化され、CO はクラスター (またはナノ粒子) 2 層目の Au(0)により活性化されて、ヒドロキシ炭酸塩が生成、分解して CO_2 が生成するというものだと報告している^[50e]。

1.6.3. 金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒

以上のように、パラジウムは均一系 Pd 触媒によるさまざまなカップリング反応をはじめ、さまざまな有機反応の触媒として広く用いられている金属である。一方、金はバルクで最も安定な元素のひとつであり、触媒活性は乏しいと考えられてきたが、ナノ粒子の金が低温 CO 酸化、グルコースの酸素酸化によるグルコン酸合成などに高い触媒活性と選択性を持ち、高い酸化触媒活性を有することが明らかとなつて以降、この 2 種類の金属を複合化した触媒についてさまざまな研究が行われている^[51]。金とパラジウムを用いた二元金属触媒は、過酸化水素の直接合成^[52]、アルコールの選択酸化^[53]、トルエン・ベンゼン・メタンの酸化^[54]、芳香環形成反応^[55]など、特に分子状酸素を用いた酸化反応に高い活性を持ち、金とパラジウムの比率を変化させることで、反応の活性が大きく向上したり、選択性が大きく変化したりすることが知られており、その構造と活性の相関が調べられている^[51]。また、金パラジウム二元金属触媒は選択的な還元反応に活性を示すことも知られている^[56]。この活性・選択性の変化は、Scheme 1-4 のような core-shell 構造や alloy 構造など金-パラジウム金属ナノ粒子の構造の違いに起因すると考えられている。これらの構造は、先に core となる Au に shell となる Pd を加える速度^[51h,w]や、ナノ粒子の還元手法など、調製手法によって制御することが可能である^[51e]。

Au-Pd の構造は Au-Pd 二元金属ナノ粒子担持触媒を反応に用いる際に重要である。例えば Au-Pd 合金ナノ粒子において Pd に対する Au の割合を増やしていく場合を考えると、Au ナノ粒子の割合を増やしていくたびに、表面の Pd ナノ粒子は分断されていく。Au の比率をさらに増やしていくと表面の Pd ナノ粒子は粒径が 2 nm 程度と非常に小さくなり Pd が担体上に高分散される。粒径が小さくなり比表面積が増大することで活性が向上し、Pd 周囲が電気陰性度の大きい Au で埋められていくことで電子状態が変化し新たな機能が発現する (リガンド効果) ばかりでなく、Au によって Pd ナノ粒子の粒径の増大が抑制されるため触媒寿命が伸びるといったさまざまな効果が考えられる^[51d,g]。Pd の高分散性以外にも、Au との合金化によって活性は変化する。Pd が Au の格子面に混ざることによって、Pd-Pd 間距離が Pd 格子中よりも長くなり、アンサンブル効果による基質の活性化に適切な距離を取ることができるといった報告もある^[51b]。

1.6.4. 金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒を用いた反応

金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒は、比率を変更することで活性・選択性が大きく変化することから、CO 酸化などをモデルとしてその調製法と構造および触媒活性が調べられることが多い^[51]。その他にも以下に示すような反応が報告されている。

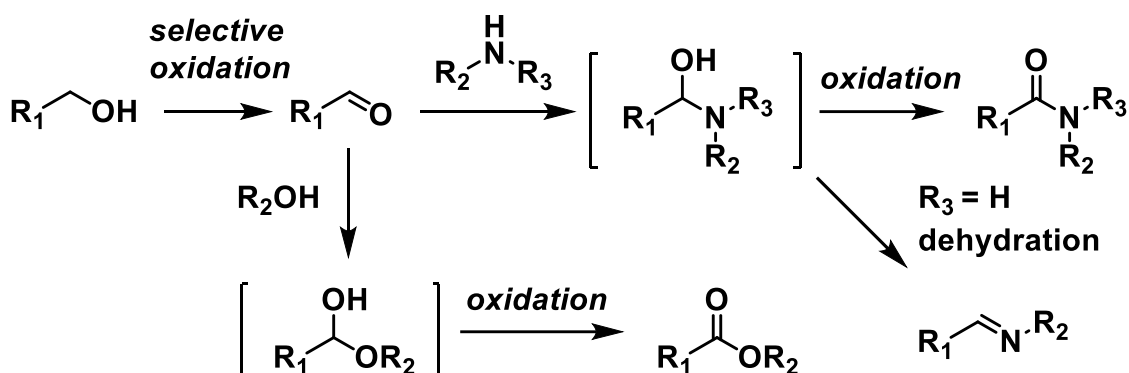
(a): 水素ガス、酸素ガスからの過酸化水素の直接合成

水素と酸素からの過酸化水素の直接合成は理論上原子効率が 100 %となり、環境調和的な合成手法であるが、生成した過酸化水素の水素化や分解による副反応が存在し、選択的な合成は難しい。この反応系において、担持 Au ナノ粒子触媒が活性を持つことが知られているが、Pd と二元化することによって活性を大幅に向上できる^[52]。この反応系では Au の触媒活性が Pd によって促進されており^[52b]、Au-Pd alloy 構造による金属ナノ粒子の分散性が重要であるといわれている^[52b,d,f]。金属ナノ粒子を分散させることで、副反応である過酸化水素の分解を抑制できることも重要である^[51w]。

(b): アルコールの選択酸化

酸化剤として分子状酸素を利用したアルコールの選択酸化は、ファインケミカルの合成において重要なプロセスである。Au-Pd 触媒が分子状酸素を利用したアルコールからアルデヒドへの選択酸化や第 1 級アルコールの選択酸化、グリセリンの選択酸化などに高い活性を持つことが報告されている^[53]。さらにアルコールからアルデヒドへの選択酸化とそれに続く Michael 付加による C-C 結合形成や^[53i,j]、ヘミアセタール化に続く酸化によるエステル合成^[53g,j]、アミン付加からの脱水によるイミン合成^[53h,k]、アミン付加のちの酸化によるアミド合成^[53l]などの分子変換も報告されている (Scheme 1-21)。

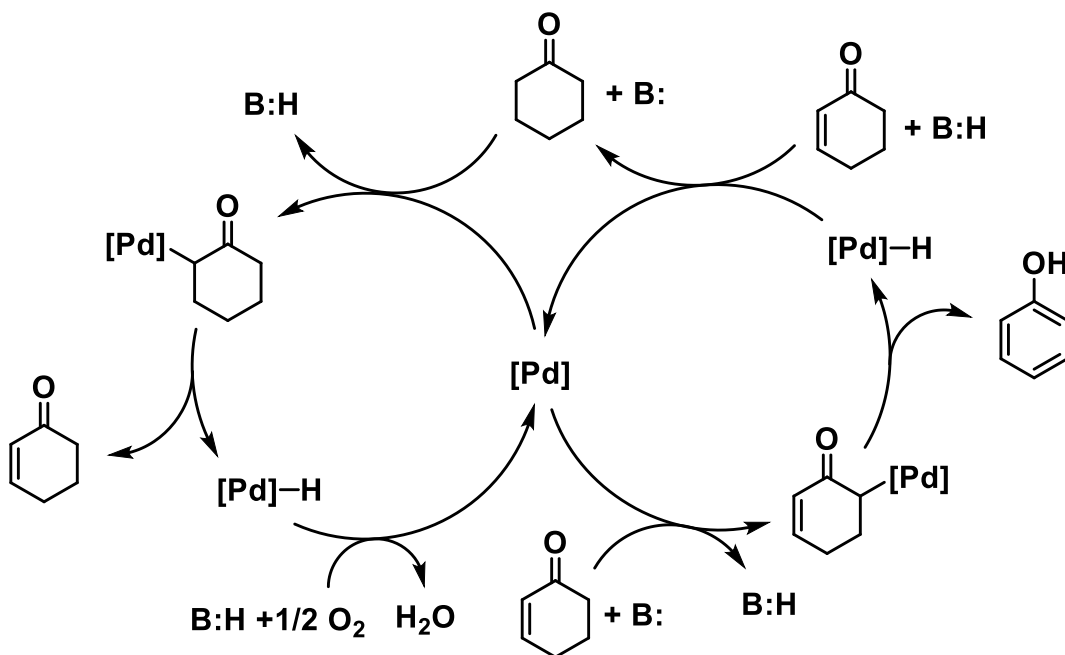
エステル合成の反応系では、Au-Pd のクラスターの金の割合が高くなることで、リガンド効果によってパラジウムがルイス酸性を持ち、ヘミアセタール化が優先的に進行することで選択的なエステル合成が可能となっている^[53g]。また、アミド合成の反応系では Au がアシル基吸着サイトの役割を示すことと、Au による分子状酸素の活性化が Pd の β ヒドリド脱離を促進することが、Au-Pd の活性の高さに寄与している^[53k]。また、Au-Pd 触媒によるメタノールのホルムアルデヒドへの選択酸化をモデルとした理論計算によると、周囲が金で埋められ孤立したパラジウム原子 2 つに分子状酸素とメタノールがともに吸着することで、分子状酸素を酸素ラジカルとしてではなく、ヒドロペルオキシドとして活性化できる、といったメカニズムが報告されている^[53l]。



Scheme 1-21. アルコールの選択酸化に続く Au-Pd 触媒を用いた分子変換

(c): 脱水素芳香環形成反応

Au-Pd 触媒を用いて、シクロヘキサノンからフェノールへの酸素を用いた酸化的脱水素反応、シクロヘキシルアミン類から *N*-置換アニリンへの酸化的脱水素反応、シクロヘキサノンとアニリン類からジアリールアミン類への単純脱水素反応、スチレンを水素アクセプターとしたシクロヘキサノンと 2 級アミンから置換アニリン類への酸化的脱水素反応が進行することが報告されている^[55]。シクロヘキサノンからフェノールへの反応系では、Au-Pd が alloy 構造を取ることでリガンド効果によって Pd の活性が向上し、 β ヒドリド脱離が促進されていると予想されている。反応機構としては、Au のリガンド効果で Pd がシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの酸化的脱水素に活性を持つようになり、Pd によって続くシクロヘキセノンの不均化が進行することで、高効率な芳香環形成が可能となっているが、シクロヘキセノンを選択的に合成することはできない。



Scheme 1-22. Au-Pd 触媒によるシクロヘキサノンの酸化的脱水素サイクル^[55b]

(d) 還元反応

Au で報告されている還元反応における特徴的な生成物選択性と Pd 触媒による水素解離能を複合化した、金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒による還元反応も報告されている^[56]。これらの報告は主に金触媒で報告されているようなシンナムアルデヒドやアセチレンを基質として用いているが、特徴的な還元反応も報告されている。Shishido らはアレンのヒドロシリル化が金-パラジウム二元金属ナノ粒子担持触媒によって進行することを見出し、既存の Pd, Au 触媒とは異なり内部アルケニルシランを選択的に与えることを報告している^[56a]。また、触媒効果においても Pd は生成物を全く与えず、Au は末端アルケニルシランを与える。この触媒効果は、隣接する Pd-Au が活性サイトとなり、Pd 上に H が、Au 上で Si が吸着するようにヒドロシランが解離吸着することで、反応が進行することを想定している。このとき、Pd 上に吸着したヒドリド種が強い求核性を持ち、C-H カップリングが素早く進行することで、内部アルケニルの異性化を抑制し、特有の選択性が発現することが提唱されている。このように還元反応においても、Pd-Au 界面における解離吸着や電子的効果を用いた、Pd-Au 二元金属触媒特有の反応が報告されている。

1.7. 環境調和型液相有機合成

グリーンケミストリーを実現する手段の一つに環境調和型液相有機合成の実現がある。液相有機合成は機能性材料や農薬、医薬品などを製造する際に多用される合成手法であり、目的物の精密な合成を要求するため、古典的には量論試薬を用いた様々なプロセスが開発されてきた。グリーンケミストリーの触媒を用いた省資源・省エネルギー型の有機合成が注目され、その一つとして酸素を最終酸化剤として水のみを副生成物とした環境調和型の反応系がある。これらの触媒反応はほとんどが均一系触媒を用いたものだが、触媒金属の生成物への混入や触媒の分離にエネルギーを要するといった問題点があった。不均一系触媒は触媒金属が混入せず、分離回収再使用が容易といった工学的利点も有し、前述の均一系触媒の問題点を解決できるばかりでなく、固体触媒ならではの触媒設計により高難度反応を実現できうる。そのため、固体触媒を利用した真に環境調和型の反応開発が切望されている。

1.7.1 触媒的 C-H 結合活性化

環境調和型有機反応を実現するために注目されている現象として触媒的 C-H 結合活性化が挙げられる。触媒的 C-H 結合活性化は遷移金属触媒を用いて C-H 結合を直接活性化し、有機金属錯体を得る機構の総称であり、さらに細分化すると酸化的付加、シグマ結合メタセシス、協奏的メタル化脱プロトンなどに分けられる^[57a]。C-H 結合活性化にハロゲンなどを用いることなく直接基質がメタル化して、続く変換で目的物が得られれば、ハロゲンフリーな環境調和的な手法と言える。実際に触媒的 C-H 結合活性化を触媒サイクルに組み込んだ環境調和型反応は多数報告されている^[57]。初期の反応は Fujiwara・Moritani によって開発された Heck 型反応などが挙げられる。この反応は、C-H 結合活性化を遷移金属錯体を用いて行うものの、量論量の Pd を必要とするものであったが、量論量の酸化剤の存在下 Pd を触媒量に減じる工夫がなされ、近年では最終酸化剤を酸素とした触媒反応系が開発されている。前述の Heck 型反応のほかにも、以前はハロゲン化アリールを基質としていたような変換反応を Ar-H 結合を直接活性化して目的物を得られるような環境調和型反応が報告されている。これらの報告はほとんどが均一系触媒を用いたもので、不均一系触媒を用いた報告は非常に少ない。不均一系触媒の活性点や反応機構は不明瞭な点が多く、有効な C-H 結合活性化に対するフィードバックが不十分なことが原因と考えられる。

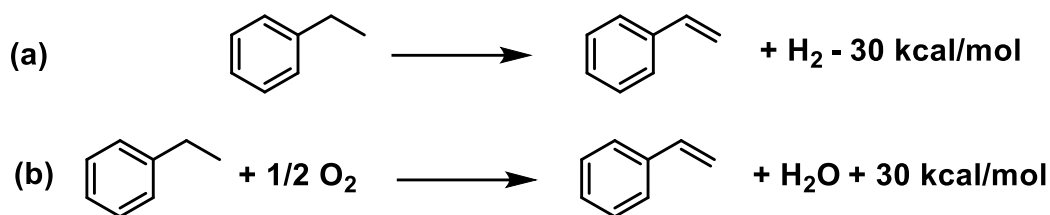
1.7.2. 酸化的脱水素反応

酸化的脱水素反応は、適切な酸化剤を用いて C-H 結合と N-H 結合や O-H 結合から水素を取り除き直接 C-C 結合や C=C 二重結合、C-N 結合や C-O 結合を作る反応であり、予備官能基化が不要であることから原子効率が高い反応である。特に酸化剤として分子状酸素を利用した酸化的脱水素反応は副生成物が水のみとグリーンケミストリーの観点から価値の高い反応である。

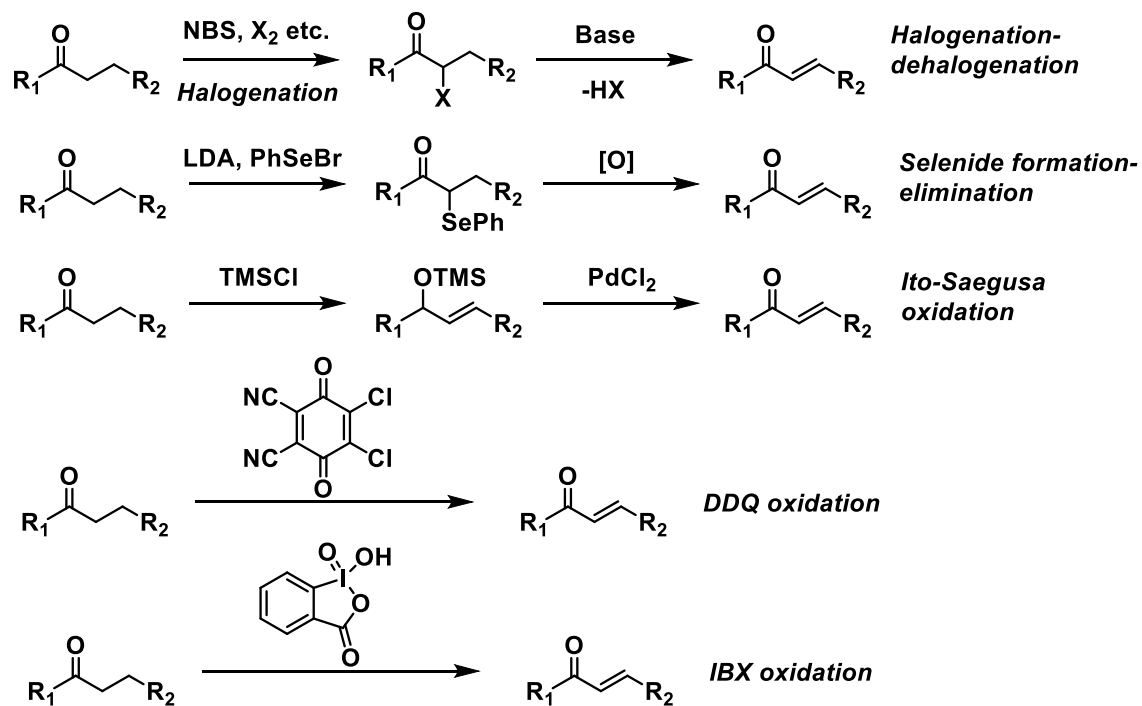
工業的に重要な脱水素反応として、炭化水素の脱水素反応によるスチレンやブタジエンの製造が挙げられる^[58]。この反応は Scheme 1-23 (a) に示すような単純脱水素反応で行われているが、吸熱反応であるため熱力学的制約により高温を必要とし、基質および生成物の分解、触媒の活性低下が激しくなるといった問題がある。この反応を Scheme 1-23 (b) に示すような酸素を酸化剤とした酸化的脱水素反応とすることで、反応全体として発熱反応となり、より低温での反応が可能となる。このように酸素を酸化剤とすることは、単純脱水素と比較して熱力学的に有利な反応といえる。

有機合成化学において注目されている酸化的脱水素反応としては、飽和カルボニル化合物の α,β 位での酸化的脱水素による α,β -不飽和カルボニル化合物合成がある^[59]。この合成は古典的には α 位 C-H 結合のハロゲン化のちのハロゲン化水素脱離や、スルフィド化のちの脱離などの量論試薬を用いた C-H 結合活性化を経る 2 段階の手法が開発されてきた^[60] (Scheme 1-24)。1 段階での合成法としては、2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) を用いた手法が報告されている^[61]。その後、酸化力が強く基質適用性に問題のあった DDQ の代わりに IBX を量論酸化剤として用いた 1 段階での合成が開発され^[62]、特に超原子価ヨウ素試薬を用いた飽和カルボニルの酸化的脱水素反応はその基質適用性の広さから、抗生物質の合成なども可能となっている^[62]。その他、飽和カルボニルから誘導されたシリルエノールエーテルを基質とし、Pd(II) を化学量論量用いた飽和カルボニルの酸化的脱水素反応 (Ito-Saegusa 反応) も報告されてきた^[63]。その後、量論量の Pd(II) によって予備官能基化されていないケトンを直接活性化する手法が開発されたが、これらは Pd(II) の C-H 結合活性化による付加と β ヒドリド脱離によって進行するため、反応後に Pd(0) が生成し、パラジウムを化学量論量用いなければならない^[64]。Pd を触媒量に減じるためには、触媒サイクル (Scheme 1-25) に示す通り生じた Pd(0) を Pd(II) に再酸化する再酸化剤が必須であった^[64]。

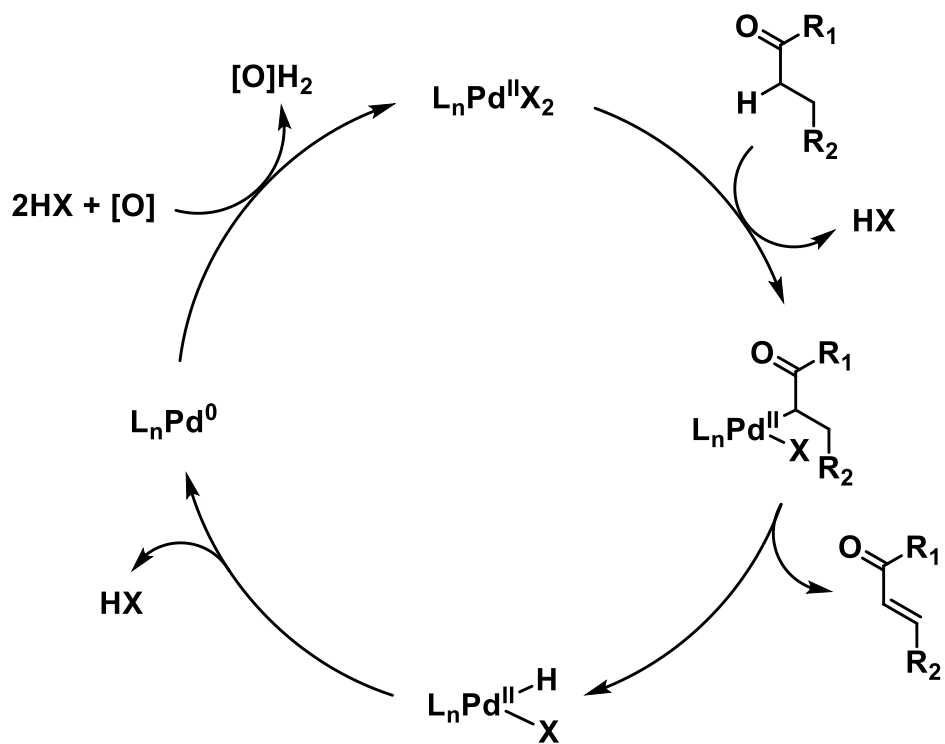
さらに近年では Pd(0) の再酸化を担う量論酸化剤として、分子状酸素を利用した反応系が注目されている^[65]。Tsuji らによって置換シクロヘキサノンからの酸化的脱水素による置換シクロヘキサノン合成、Stahl らによって置換シクロヘキサノンからの置換シクロヘキサノンおよび置換フェノール合成が報告されて以来、分子状酸素を酸化剤とした酸化的脱水素による芳香環形成やカルボニルの α,β 位での選択的な酸化的脱水素反応が報告されている^[65]。これらには主に均一系 Pd 触媒が用いられているが、不均一系 Au 触媒を用いたカルボニルの α,β 位での酸化的脱水素反応も報告されている。しかし、Au 触媒を用いた系はカルボニル γ 位にヘテロ原子を有する基質にしか適用できない^[21a]。酸素を酸化剤とした飽和カルボニルの脱水素反応の報告を Table 1-7 に示した。



Scheme 1-23. スチレン合成における単純脱水素反応と酸化的脱水素反応

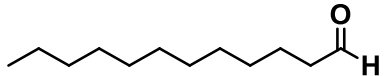
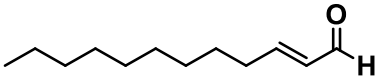
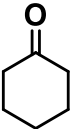
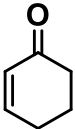
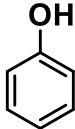
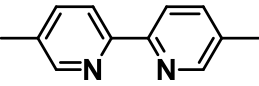
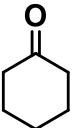
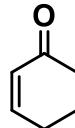
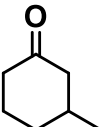
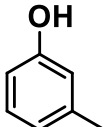
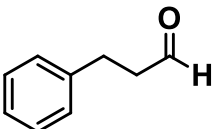
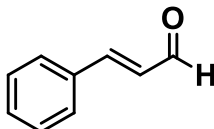
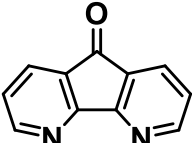


Scheme 1-24. 量論試薬を用いた酸化的脱水素反応による α,β -不飽和カルボニル化合物合成



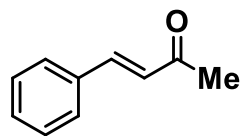
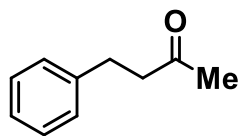
Scheme 1-25. 均一系 Pd 触媒を用いた酸化的脱水素想定サイクル

Table 1-7. 酸素を酸化剤とした酸化的脱水素反応例

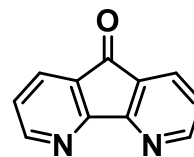
Entry	Substrate	Products	Catalyst/Additives	Conditions	Yield [%]	Ref
1			Pd(PhCN) ₂ Cl ₂ tBuONO, TsOH	tBuOH/Mesitylene 80 °C, O ₂ (1 atm), 8 h	88	[65]a
2		 	Pd(OCOCF ₃) ₂ 	Chlorobenzene 100 °C, O ₂ (1 atm), 48 h MS-4A	84: 4	[65]b
3			Pd(TFA) ₂ DMSO	HOAc 60 °C, O ₂ (1 atm), 24 h	72	[65]c
4			Pd(TFA) ₂ , ² NMe ₂ py TsOH	DMSO 80 °C, O ₂ (1 atm), 24 h	84	[65]d
5			Pd(TFA) ₂ 	DMSO 80 °C, O ₂ (1 atm), 24 h	91	[65]e

(続き)

6



Pd(TFA)₂

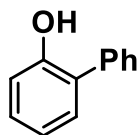
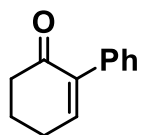


DMSO
80 °C, O₂ (1 atm), 48 h

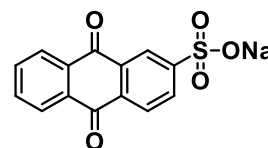
87

[65]e

7



[Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂

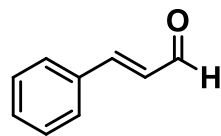
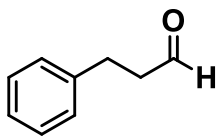


DMSO/H₂O
80 °C, O₂ (1 atm), 10 h

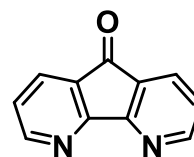
90

[65]f

8



Pd(OAc)₂

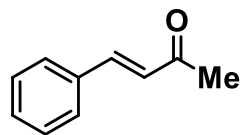
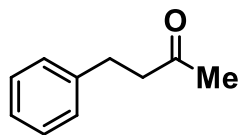


DMF
30 °C, Air (1 atm), 36 h

86

[65]j

9



K₂CO₃

Pd(OAc)₂

K₂CO₃

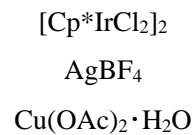
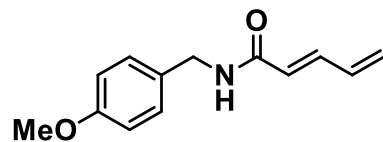
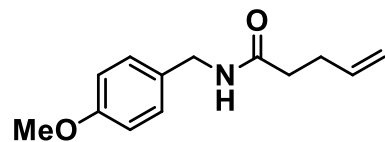
DMF
110 °C, Air (1 atm),
24 h

92

[65]j

(続き)

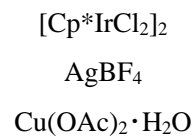
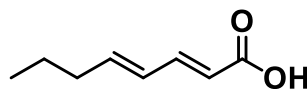
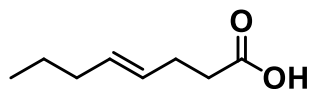
10



Dioxane
60 °C, Air (1 atm),
12 h

>99 [65]k

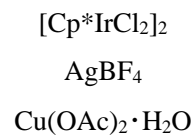
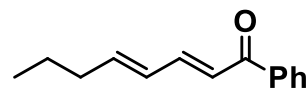
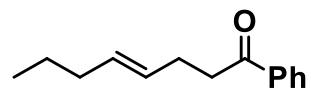
11



Dioxane
50 °C, Air (1 atm),
12 h

64 [65]k

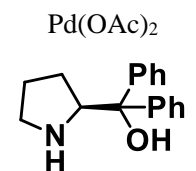
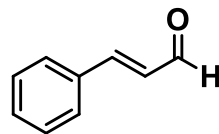
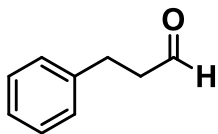
12



Dioxane
90 °C, Air (1 atm),
12 h

55 [65]k

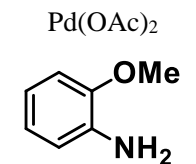
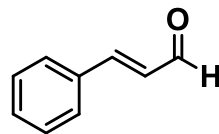
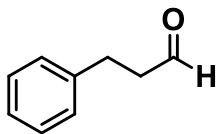
13



DMSO
60 °C, O₂ (1 atm), 24 h

62 [65]l

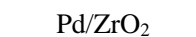
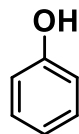
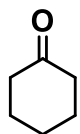
14



DMSO
60 °C, O₂ (1 atm), 16 h

54 [65]m

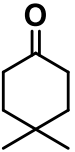
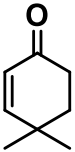
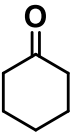
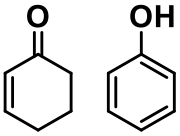
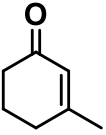
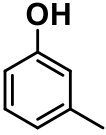
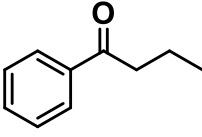
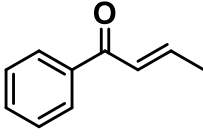
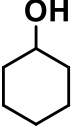
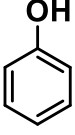
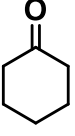
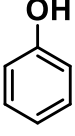
15



DMSO
100 °C, O₂ (0.5 MPa),
24 h

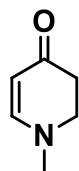
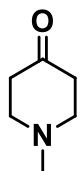
99 [65]n

(続き)

16			Pd(OH) ₂ /ZrO ₂	DMSO 120 °C, O ₂ (0.25 MPa), 20 h	81	[65]n
17			Pd-PVP	DMSO 80 °C, O ₂ (1 atm), 24 h	39:15	[65]o [65]p
18			HB-Pd/C TFA (1.2 eq.)	DMSO 100 °C, 24 h	93	[65]q
19			Pd(OAc) ₂ TFA (1.0 eq.)	DMSO 80 °C, O ₂ (1 atm), 12 h	75	[65]r
20			Au ₉ Pd ₁ /LDH	DMA 130 °C, Air (1 atm), 2.5 h	91	[55]b
21			Au ₉ Pd ₁ /LDH	DMA 130 °C, Air (1 atm), 2.5 h	95	[55]b

(続き)

22



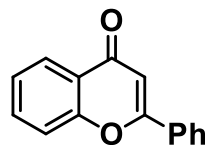
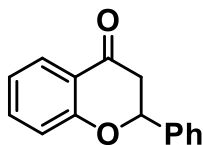
Au/OMS-2

Water
50 °C, Air (1 atm)
8 h

90

[21]a

23



Au/OMS-2

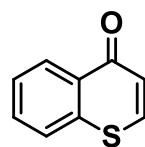
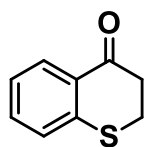
LiBr

Water/Dioxane
90 °C, O₂ (1 atm)
24 h

95

[21]a

24



Au/OMS-2

LiBr

Water/Dioxane
90 °C, O₂ (1 atm)
24 h

60

[21]a

1.8. 本研究の目的

1.1.の通り、ファインケミカルや医・農薬合成は E-ファクターの大きく、原子効率が低い手法を用いているため、触媒を用いた環境調和的な合成法の開発が望まれている。この触媒としては分離・再使用が容易である不均一系触媒がグリーンケミストリーの観点から好ましい。

α,β -不飽和カルボニル化合物は化合物自体が生理活性を示すのみでなく、有機合成における中間体として有用な化合物である。飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素による不飽和カルボニル化合物合成は、炭素骨格を変化させずに対応する不飽和カルボニル化合物が合成でき有用であるため、量論酸化剤を用いた合成が開発されているが、これらは原子効率が低いことや副生成物が有害であることが課題となっている。近年、均一系パラジウム触媒を用いて酸素を酸化剤とした環状ケトン、芳香族ケトン、アルデヒドの酸化的脱水素反応が報告されている。一方、グリーンケミストリーの観点からは回収・再使用が容易な不均一系触媒を用いるのが望ましく、不均一系触媒を用いた反応系は特殊なケトンを除いて報告されていない。また、このような有機反応に不均一系触媒を適用する際の、C-H 結合活性化など重要素反応に基づいた合理的な触媒設計の指針はほとんどない。

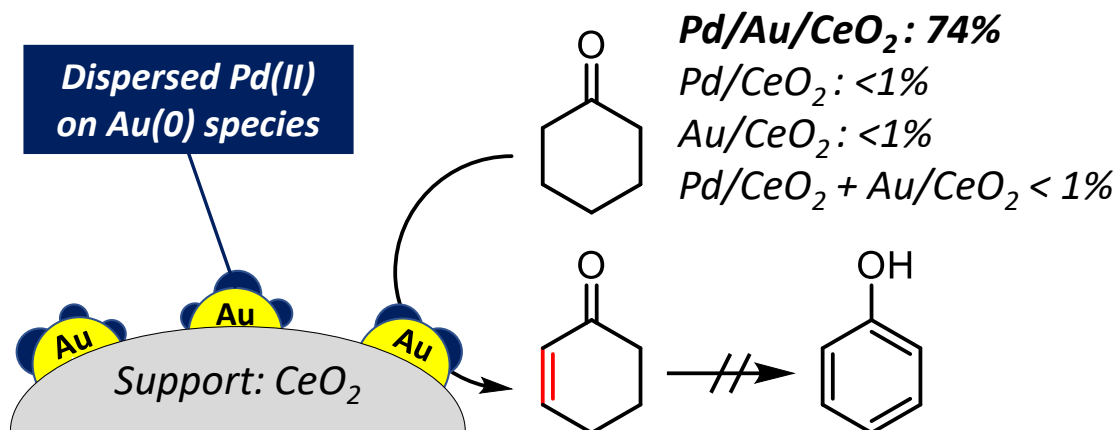
このような背景から、第 2 章では 6 員環環状ケトンのシクロヘキサノンモデル基質として飽和カルボニル化合物から不飽和カルボニル化合物への酸素を用いた酸化的脱水素反応の開発を行ったところ、パラジウム-金二元金属ナノ粒子担持酸化セリウム触媒 (Pd(II)/Au/CeO₂) が優れた触媒作用を示すことを見出した (Scheme 1-26)。触媒のキャラクタリゼーションを行ったところ、酸化セリウムを担体とした場合のみ特異的に Pd(II)が生じていることが明らかになった。種々の実験の結果、律速は α 位 C-H 結合切断であると明らかになり、本触媒は高い C-H 結合切断能 (turn over frequency: 144 h⁻¹) を有することが明らかになった。(Scheme 1-26)。さらに鎖状アルデヒドの 1-オクタナールをモデル基質として、飽和アルデヒドから不飽和アルデヒドへの酸素を用いた選択的酸化的脱水素反応の開発を行ったところ、パラジウム-金合金ナノ粒子担持アルミナ触媒 (Pd-Au/Al₂O₃) が優れた触媒作用を示すことを見出した (Scheme 1-27)。

第 3 章では、第 2 章で開発した Pd/Au/CeO₂触媒による高効率なシクロヘキサノン脱水素反応における触媒活性点構造と反応機構を解明した。調製条件をコントロールした触媒のキャラクタリゼーションと活性試験により、触媒表面に PdO-on-Au 構造が生じていること、Pd(II)-O-Au の量と触媒活性に相関があることが明らかになった。DFT 計算によって反応機構を検討したところ、Pd(II)-O-Au 結合を有する Au₁₂Pd₁O₂ クラスタが反応の活性化エネルギー、律速段階、生成物選択性をよく再現した。これより、Pd(II)-O-Au 活性点の Pd がルイス酸として、O がブレンステッド塩基として協奏的に作用し、高効率に C-H 結合を活性化していることが明らかになった (Scheme 1-28)。

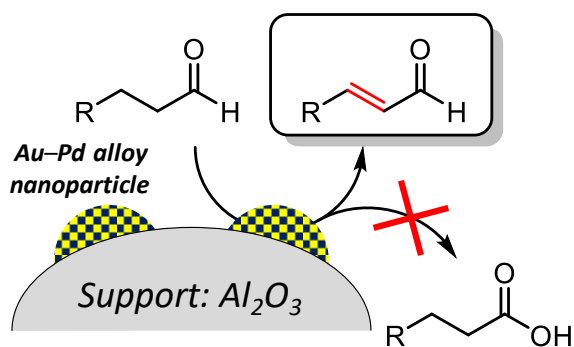
第 4 章では、アミドの酸化的脱水素反応などの高難度 C-H 結合活性化反応を指向して、高活性を有すると期待される触媒材料の予測を、DFT 計算を用いて行った。さまざまな金

属を用いて異種金属クラスターを構築し、シクロヘキサノンの脱水素反応をモデルに活性化障壁とクラスターの物理量を検討したところ、NBO 電荷と α 位 C-H 結合活性化の活性化エネルギーには強い相関が見られることが明らかになり、Mg, Zn などの典型金属が有効であることが示唆された (Scheme 1-29)。また、 β 水素脱離の活性化障壁は貴金属で低くなり、Re などの貴金属が有効であることが明らかになった。同様にクラスター物理量との相関を検討したところ、クラスターの化学硬度と β 水素脱離の活性化障壁には負の相関が見られた。以上より、典型金属と貴金属の複合材料が高難度 C-H 結合活性化を含むアミドの脱水素反応などに有望であることが示唆された。

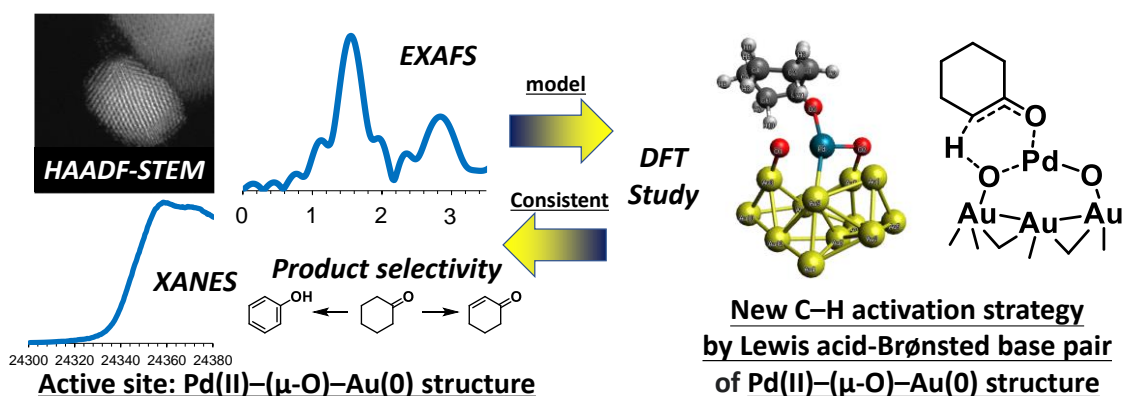
第 5 章では、Pd-Au 合金ナノ粒子触媒を用いたアミンのアクセプターレス α 酸化による選択的アミド合成について検討した。アクセプターレス脱水素反応は、分子変換と同時にエネルギー源として有用な水素を合成することができ、環境負荷の大きい副生成物のない環境調和的型反応である。Pd-Au 合金ナノ粒子触媒を用いることで、環状アミンからの芳香環形成反応を抑制する一方、ヘミアミナル酸化によるアミド生成を促進し、選択的に環状アミドを合成できることが明らかになった (Scheme 1-30)。



Scheme 1-26. CeO₂担持 Pd(II)-on-Au ナノ粒子触媒 (Pd/Au/CeO₂) を用いた環状ケトンの酸化脱水素反応

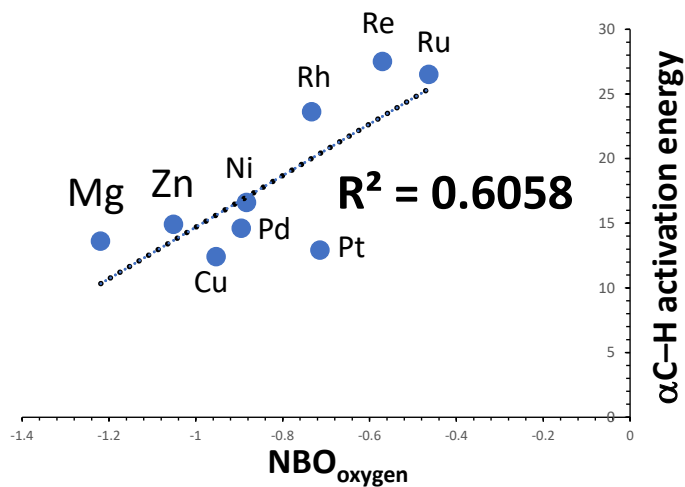
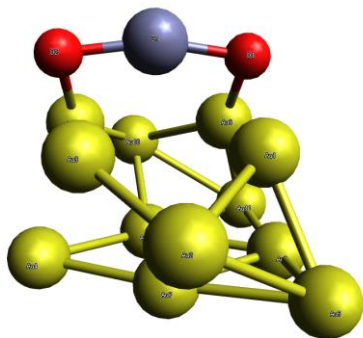


Scheme 1-27. Al₂O₃担持 Pd-Au 合金ナノ粒子触媒 (Pd-Au/Al₂O₃)を用いた飽和アルデヒドから α,β -不飽和アルデヒドへの酸化的脱水素反応

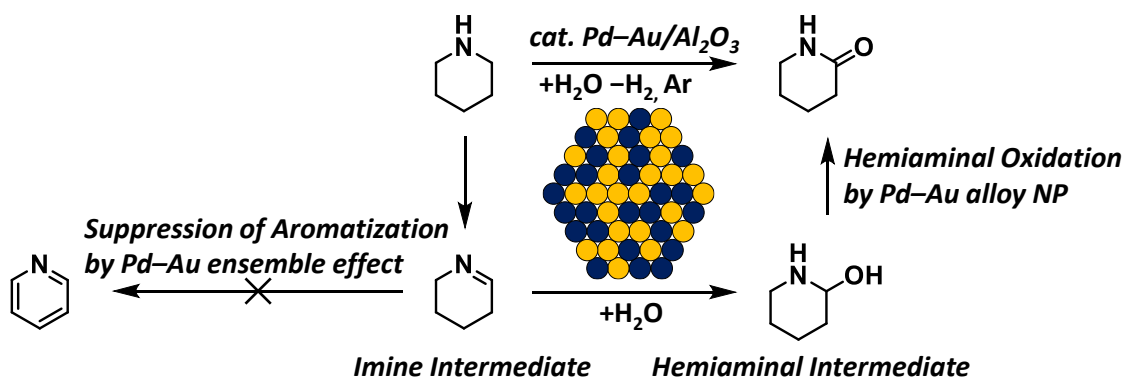


Scheme 1-28. CeO₂担持 Pd(II)-on-Au ナノ粒子触媒の活性点構造の推定と触媒的 C-H 結合活性化機構

Au₁₂M₁O₂ model
 (M = Mg, Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Re, Ru)



Scheme 1-29. 触媒的 C-H 結合活性化障壁と NBO 電荷との相関



Scheme 1-30. Pd-Au 合金ナノ粒子触媒による環状アミンから環状アミドへの選択的アクセプターレスα酸化反応

1.9. 参考文献

- [1] 宮本 純之 監訳, 北島 昌夫 訳, *グリーンケミストリー*, 化学同人, **2001**.
- [2] 御園生 誠, 村橋 俊一 編, *グリーンケミストリー—持続的社會のための化学*, 講談社サイエンティック, **2001**.
- [3] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
- [4] OECD, Series on Risk Management No. 10 PROCEEDINGS OF THE OECD WORKSHOP ON SUSTAINABLE CHEMISTRY PART3, Venice, 15-17 October, **1998**, pp204-205.
- [5] 御園生 誠, 斎藤 泰和 共著, *触媒化学*, 丸善出版, **2016**.
- [6] 上松 敬禧, 中村 潤児, 内藤 周弐, 三浦 弘, 工藤 昭彦 著, *応用化学シリーズ 触媒化学*, 朝倉書店, **2004**.
- [7] 服部 英, 多田 旭男, 菊池 英一, 瀬川 幸一, 射水 雄三 共著, *新版 新しい触媒化学*, 三共出版, **1988**.
- [8] 干鯛 眞信, 市川 勝 著, *均一系触媒と不均一系触媒入門—これからの触媒化学—*, 丸善出版, **1983**.
- [9] R. Martin, S. L. Buchwald, *ACC. Chem Res.* **2008**, *41*, 1461.
- [10] 村橋 俊一, 山本 明夫, 野依 良治 編, *均一系触媒反応設計のための戦略*, 化学同人, **1995**.
- [11] 公益社団法人日本化学 編, *CSJ Current Review 不活性結合・不活性分子の活性化—革新的な分子変換反応の開拓*, 化学同人, **2011**.
- [12] 岩澤 康裕, 小林 修, 富重 圭一, 関根 泰, 上野 雅晴, 唯 美津木 著, *化学の指針シリーズ 触媒化学*, 裳華房, **2019**.
- [13] T. Mukaiyama, H. Ishikawa, H. Koshino, Y. Hayashi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17789.
- [14] a) S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *1*, 170; b) J. A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *11*, 2870; c) S. J. Tauter, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, *Science* **1981**, *211*, 1121.
- [15] P. A. Sermon, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **1974**, *8*, 211.
- [16] W.-C. Li, M. Comotti, F. Schüth, *J. Catal.* **2006**, *237*, 190.
- [17] 岩本 正和 監修, *触媒調製ハンドブック*, 株式会社 エヌ・ティー・エス, **2011**.
- [18] a) R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 62; b) N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, 1179; c) N. Iwasa, M. Yoshikawa, W. Nomura, M. Arai, *Appl. Catal. A* **2005**, *292*, 215; d) G.-P. Kim, Y.-S. Jung, S.-B. Yoon, D.-W. Kim, S.-H. Baeck, *Macromol. Res.* **2007**, *15*, 693.
- [19] a) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13302; b) F.-X. Felpin, E. Fouquet, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 718; M. Gruber, S. Chouzier, K. Koehler, L. Djakovitch, *Appl. Catal. A. Gen.* **2004**, *265*, 161; c) K. K. Sharma, A. V. Biradar, S. Das, T. Asefa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3174; d) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. J. Sabater, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 870.

- [20] a) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8017; b) R. K. Zeidan, S.-J. Hwang, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6332;
- [21] a) D. Yoshii, X. Jin, T. Yatabe, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 14314; b) Q. Wang, T. Hisatomi, Y. Suzuki, Z. Pan, J. Seo, M. Katayama, T. Minegishi, H. Nishiyama, T. Takata, K. Seki, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1675.
- [22] a) F. R. Lucci, M. T. darby, N. F. G. Mattera, C. J. Ivimey, A. J. Therrien, M. Stamatakis, C. H. Sykes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 480; b) B. A. Adams, C. K. Ostrom, S. Chen, A. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19875; c) H. L. Tieney, A. E. Baber, J. R. Kitchin, E. C. H. Sykes, *Phys. Chem. Lett.* **2009**, *103*, 246102; d) G. M. Pajonk, *Appl. Catal. A* **2000**, *202*, 157; e) S. K. Konda, A. Chen, *Materials Today* **2016**, *Volume 19*, Number 2; f) R. Prins, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2714; g) W. Karim, C. Spreafico, A. Kleibert, J. Gobrecht, J. VandeVondele, Y. Ekinci, J. A. Bokhoven, *Nature*, **2017**, *541*, 68; h) I. Nakamura, K. Fujimoto, *Sekiyu Gakkaishi*, **2005**, *38*, 291; i) L.-T. Weng, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **1992**, *81*, 141; j) M. Manzoli, F. Menegazzo, M. Signoretto, G. Cruciani, F. Pinna, *J. Catal.* **2015**, *330*, 465; k) S. J. Teichner, *Appl. Catal.* **1990**, *62*, 1; l) Y. Song, S. Zhou, Q. Dong, Y. Li, X. Zhang, N. Ta, Z. Liu, J. Zhao, F. Yang, G. Wang, X. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4617; m) B. Sun, X. Feng, Y. Yao, Q. Su, W. Ji, C.-T. Au, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3099; n) W. C. Conner Jr., J. L. Falconer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759.
- [23] a) P. Schlexer, D. Widmann, R. J. Behm, G. Pacchioni, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6513; b) C. D. Zeinalipour-Yazdi, J. S. J. Hargreaves, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28368; c) D. Widmann, R. J. Behm, *J. Catal.* **2018**, *357*, 263; d) A. M. Ali, E. A. C. Emanuelsson, D. A. Patterson, *Appl. Catal. B* **2010**, *97*, 168; e) J. F. Araujo, F. Dionigi, M. H.-S. Oh, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14981; f) D. Widmann, R. J. Behm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10241; g) J. M. Gracia, F. F. Prinsloo, J. W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 257; h) A. V. Mironenko, D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8104; i) A. R. Almeida, J. A. Moulijn, G. Mul, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1330; j) Y. Maeda, Y. Iizuka, M. Kohyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 906.
- [24] a) P. Buchwalter, J. Rose, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28; b) J. Bhattacharjee, A. Harinath, I. Banerjee, H. P. Nayek, T. K. Panda, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12610; c) P. Mahapatra, S. Ghosh, S. Giri, V. Rane, R. Kadam, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5105; d) J. Kuwabara, D. Takeuchi, K. Osakada, *Chem. Commun.* **2006**, 3815; e) J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1723.
- [25] a) T.-N. Ye, S.-W. Park, Y. Lu, J. Li, M. Sasase, M. Kitano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14374; b) Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296; c) S. Wang, H. Ge, S. Sun, J. Zhang, F. Liu, X. Wen, X. Yu, L. Wang, Y. Zhang, H. Xu, J. C. Neuefeind, Z. Qin, C. Chen, C. Jin, Y. Li, D. He, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*,

- 4815; d) G. Liu, A. W. Robertson, M. M.-J. Li, W. C. H. Kuo, M.T. Darby, M. H. Muhieddine, Y.-C. Lin, K. Suenaga, M. Stamatakis, J. H. Warner, S. C. E. Tsang, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 810; e) T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100.
- [26] a) M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, *Catal. Today* **2010**, *151*, 223; b) V. Blay, B. Louis, R. Miravalles, T. Yokoi, K. A. Peccatiello, M. Clough, B. Yilmaz, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6542; c) A. Corma, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 33; d) D. Verboekend, J. Perez-Ramirez, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 879; e) A. M. Venezia, V. L. Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2004**, *264*, 43.
- [27] a) A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, C. Papadopoulou, *Appl. Catal. A* **2010**, *377*, 16; b) C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, *Catal. Today* **2000**, *59*, 33; c) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, *Catal. Today* **2002**, *74*, 225; d) J. Ashok, M. L. S. Kawi, *Catal. Today* **2017**, *281*, 304; e) C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 565; f) B. M. Reddy, A. Khan, P. Lakshmanan, M. Aouine, S. Loridant, J.-C. Volta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3355; g) K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 71.
- [28] a) T. Seto, H. Akinaga, F. Takano, K. Koga, T. Orii, M. Hirasawa, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13403; b) I. S. Lee, N. Lee, J. Park, B. Y. Kim, Y.-W. Yi, T. Kim, T. K. Kim, I. H. Lee, S. R. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10658; c) X. Lu, T. Zhai, X. Zhang, Y. Shen, L. Yuan, B. Hu, L. Gong, J. Chen, Y. Gao, J. Zhou, Y. Tong, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 938; d) L. Xu, S. Liu, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6745.
- [29] a) T. Kawasaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Akinaga, R. Takahata, K. Wakamatsu, Y. Fujiki, M. Kataoka, S. Kikkawa, A. S. Alotabi, S. Hossain, D. J. Osoborn, T. Teranishi, G. G. Andersson, G. F. Metha, S. Yamazoe, Y. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21340; b) W. Kurashige, R. Kumazawa, D. Ishii, R. Hayashi, Y. Niihori, S. Hossain, L. V. Nair, T. Takayama, A. Iwase, S. Yamazoe, T. Tsukuda, A. Kudo, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13669; c) K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Teranishi, K. Domen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7750; d) M. Yoshida, K. Takanabe, K. Maeda, A. Ishikawa, J. Kubota, Y. Sakata, Y. Ikezawa, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10151; e) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7970; f) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7554.
- [30] T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4969.
- [31] a) B. Liu, N. Sekine, Y. Nakagawa, M. Tamura, M. Yabushita, K. Tomishige, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 1220; b) Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191; c) L. Ma, D. He, *Catal. Today* **2010**, *149*, 148; d) B. Pholjaroen, N. Li, Y. Huang, L. Li, A. Wang, T. Zhang, *Catal. Today* **2015**, *245*, 93; e) K. Chen, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 547; f) Y. Amada, S. Koso, Y. Nakagawa, K.

- Tomishige, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 728; g) M. Chia, Y. J. Pagan-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675; h) Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B* **2011**, *105*, 117; i) M. Tamura, Y. Amada, S. Liu, Z. Yuan, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *388*, 177; j) J. Cao, M. Tamura, R. Hosaka, A. Nakayama, J. Hasegawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12040; k) S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2535; l) S. Liu, Y. Okuyama, M. Tamura, Y. Nakagawa, A. Imai, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 628; m) S. Liu, S. Simonetti, W. Zheng, B. Saha, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1446; n) K. Sakoda, S. Yamaguchi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, *JACS Au* **2022**, *2*, 665.
- [32] a) Y. Cao, R. Ran, X. Wu, D. Weng, *Appl. Catal. A* **2015**, *501*, 17; b) D. Li, N. Ichikumi, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A* **1999**, *180*, 227; c) S. Aranifard, S. Cheettu, A. Heyden, *J. Catal.* **2014**, *309*, 314; d) X. Zou, Z. Rui, S. Song, H. Ji, *J. Catal.* **2016**, *338*, 192; e) S. Steinhauer, J. Zhao, V. Singh, T. Pavludis, J. Kioseoglou, K. Nordlund, F. Djurabekova, P. Grammatikopoulos, M. Sowwan, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6153; f) S. D. Senanayake, P. J. Ramirez, I. Waluyo, S. Kundu, K. Mudiyansele, Z. Liu, S. Axnanda, D. J. Stacchiola, J. Evans, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1778; g) J. Liu, L. Wang, F. Okejiri, J. Luo, J. Zhao, P. Zhang, M. Liu, S. Yang, Z. Zhang, W. Song, W. Zhu, J. Liu, Z. Zhao, G. Feng, C. Xu, S. Dai, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8950; h) P. M. Souza, R. C. Rabelo-Neto, L. E. P. Borges, G. Jacobs, B. H. Davis, U. M. Graham, D. E. Resasco, F. B. Noronha, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7385; i) T. P. Senftle, A. C. T. Duin, M. J. Janik, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 327; j) Z. Zhou, S. Kooi, M. Flytzani-Stephanopoulos, H. Saltburg, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2801; k) I. N. Remediakis, N. Lopez, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1824; l) T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauer mann, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7601; m) Y.-G. Wang, Y. Yoon, V.-A. Glezakou, J. Li, R. Rousseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10673; n) Y. Y. Wu, N. A. Mashayekhi, H. H. Kung, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2881; o) M. Haruta, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 61; p) X. Liu, M.-H. Liu, Y.-C. Luo, C.-Y. Mou, S. D. Lin, H. Cheng, J.-M. Chen, J.-F. Lee, T.-S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10251; q) S. Kattel, P. Liu, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9739; r) T. Whittaker, K. B. S. Kumar, C. Peterson, M. N. Pollock, L. C. Grabow, B. D. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16469; s) J. Huang, S. He, J. L. Goodsell, J. R. Mulcahy, W. Guo, A. Angerhofer, W. D. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6456; t) Y. Yamada, C.-K. Tsung, W. Huang, Z. Huo, S. E. Habas, T. Soejima, C. E. Aliaga, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 372; u) Y. Zhang, J. Zhang, B. Zhang, R. Si, B. Han, F. Hong, Y. Niu, L. Sun, L. Li, B. Qiao, K. Sun, M. Haruta, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 558; v) C. T. Campbell, *Science* **2004**, *36*, 234; v) J. Saavedra, H. A. Doan, C. J. Pursell, L. C. Grabow, B.

- D. Chandler, *Science* **2014**, *345*, 1599; w) M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 101; x) M. Shen, M. Yang, J. Wang, J. Wen, M. Zhao, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3212; y) P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1220; z) S.-T. Zhang, C.-M. Li, H. Yan, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3514.
- [33] a) Y. Zhang, W. Yan, H. Qi, X. Su, Y. Su, X. Liu, L. Li, X. Yang, Y. Huang, T. Zhang, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1697; b) A. Caballero, J. P. Holgado, V. M. Gonzalez-delaCruz, S. E. Habas, T. Herranz, M. Salmeron, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1097; c) V. A. de la Pena O'Shea, M. Consuelo, A. Galvan, A. E. P. Prats, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7131; d) X. Liu, M.-H. Liu, Y.-C. Luo, C.-Y. Mou, S. D. Lin, H. Cheng, J.-M. Chen, J.-F. Lee, T.-S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10251; e) J. Zhang, J. Ma, T. S. Choksi, D. Zhou, S. Han, Y.-F. Liao, H. B. Yang, D. Liu, Z. Zheng, W. Liu, X. Sun, T. Zhang, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2255.
- [34] a) Y. Yin, J. Liu, W. Zhu, K. Yue, Y. Qin, J. Zhang, Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *481*, 1299; b) E. K. Gibson, A. M. Beale, C. R. A. Catlow, A. Chutia, D. Gianolio, A. Gould, A. Kroner, K. M. H. Mohammed, M. Perdjion, S. M. Rogers, P. P. Wells, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3714; c) H. R. Liu, G. X. Shao, J. F. Zhao, Z. X. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, X. G. Liu, H. S. Jia, B. S. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16182; d) V. G. Chandrashekhar, T. Senthamarai, R. G. Kadam, O. Malina, J. Kaslik, R. Zboril, M. B. Gawande, R. V. Jagadeesh, M. Beller, *Nature Catal.* **2022**, *5*, 20; e) Z. Yin, L. Xie, S. Cao, Y. Xiao, G. Chen, Y. Jiang, W. Wei, L. Wu, *Chem Eng. J.* **2020**, *394*, 125036; f) M. Nazemi, M. A. El-Sayed, *Nano Energy* **2019**, *63*, 103886; g) Y. Lan, C. Gai, P. J. A. Kenis, J. Lu, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1577; h) K. Suzuki, T. Yamaguchi, K. Matsushita, C. Iitsuka, J. Miura, T. Akaogi, H. Ishida, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1845; i) X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7586; j) S. Lee, A. Patra, P. Christopher, D. G. Vlachos, S. Caratzoulas, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9506; k) G. Li, Z. Tang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3995; l) B. Zhang, C. Zhang, H. He, Y. Yu, L. Wang, J. Zhang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4056; m) R. Jiang, D. T. Tran, J. Li, D. Chu, *Energy Environ. Mater.* **2019**, *2*, 201.
- [35] B.-J. Hwang, L. S. Sarma, J.-M. Chen, C.-H. Chen, S.-C. Shih, G.-R. Wang, D.-G. Liu, J.-F. Lee, M.-T. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11140.
- [36] a) K. D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.-C. Peng, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10414; b) D. Wang, Y. Li, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1044; c) M. Sankar, N. Dimitratos, P. J. Miedziak, P. P. Wells, C. J. Kiely, Graham J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8099; d) A. K. Singh, Q. Xu, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 652; e) H.-L. Jiang, Q. Xu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13705; f) M. Gholinejad, F. Khosravi, M. Afrasi, J. M. Sansano, C. Nájera, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 2652; g) Z. Wei, J. Sun, Y. Li, A. K. Datye, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7994; h) R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845; i) F. Tao, M. E. Grass, Y.

- Zhang, D. R. Butcher, F. Aksoy, S. Aloni, V. Altoe, S. Alayoglu, J. R. Renzas, C.-K. Tsung, Z. Zhu, Z. Kiu, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8697; j) Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12480; k) M. S. Nashner, A. I. Frenkel, D. Somerville, C. W. Hills, J. R. Shapley, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8093.
- [37] a) C. Wei, Y. Sun, G. G. Scherer, A. C. Fisher, M. Sherburne, J. W. Ager, Z. J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7765; b) T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Electrochim. Acta*, 2007, *52*, 5512; c) M. B. Griffin, A. A. Rodriguez, M. M. Montemore, J. R. Monnier, C. T. Williams, J. W. Medlin, *J. Catal.* **2013**, *307*, 111; d) N. M. Wilson, P. Priyadarshini, S. Kunz, D. W. Flaherty, *J. Catal.* **2018**, *357*, 163; e) A. Cho, J. Shin, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. T. Oyama, *Top Catal.* **2012**, *55*, 969; f) T. A. Maark, A. A. Peterson, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4275; g) J. Cho, S. Lee, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, S. H. Choi, K.-Y. Lee, H. C. Ham, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22553; h) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801.
- [38] a) Y. Wang, L. Cao, N. J. Libretto, C. Li, Y. Wan, C. He, J. Lee, J. Gregg, H. Zong, D. Su, J. T. Miller, T. Muller, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16635; b) P. Liu, J. A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14871; c) T. Wei, J. Wang, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8781; d) S. Sakong, C. Mosch, A. Gross, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2216; e) H. Li, K. Shin, G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 174705; f) J. Prinz, R. Gaspari, Q. S. Stöckl, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, C. A. Pignedoli, D. Passerone, R. Widmer, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12260; g) C. J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre, J. R. Lomas, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2189; h) H. C. Ham, G. S. Hwang, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14922; i) P. Liu, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3814; j) F. Gao, D. W. Goodman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8009; k) H. C. Ham, J. A. Stephens, G. S. Hwang, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 566; l) N. Kumar, P. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28654; W. Zhong, Y. Qi, M. Deng, *J. Power Sources* **2015**, *278*, 203.
- [39] a) M. Escudero-Escribano, A. Verdager-Casadevall, P. Malacrida, U. Grønbjerg, B. P. Knudsen, A. K. Jepsen, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16476; b) H. Huang, H. Jia, Z. Liu, P. Gao, J. Zhao, Z. Luo, J. Yang, J. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3594; c) X. Wang, Y. Zhu, A. Vasileff, Y. Jiao, S. Chen, L. Song, B. Zheng, Y. Zheng, S.-Z. Qiao, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1198.
- [40] a) M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265; b) P. A. Cox *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [41] J.-G. Duh, H.-T. Dai, W.-Y. Hsu, *J. Mater. Sci.* **1988**, *23*, 2786.
- [42] a) G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1759; b) A. A. Herzing, M. Watanabe, J. K. Edwards, M. Conte, Z.-R. Tang, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 337.

- [43] a) A. Onda, T. Komatsu, T. Yashima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2999; b) K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, L. Szentmiklósi, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1784; c) J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 210.
- [44] a) S. Furukawa, R. Suzuki, T. Komatsu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5946; b) T. Takayama, R. Kariya, Y. Nakaya, S. Furukawa, S. Yamazoe, T. Komatsu, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4239.
- [45] a) M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, *Mater. Res. Lett.* **2014**, *2*, 107; b) Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, S. D. Lacey, R. J. Jacob, H. Xie, F. Chen, A. Nie, T. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M. R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-Yassar, J. Li, L. Hu, *Science* **2018**, *359*, 1489.
- [46] D. Wu, K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13833.
- [47] S. Masuda, K. Shun, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4194.
- [48] K. Mori, N. Hashimoto, N. Kamiuchi, H. Yoshida, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Nature Commun.* **2021**, *12*, 3884.
- [49] a) K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11572; D.-H. Lee, J.-H. Kim, B.-H. Jun, H. Kang, J. Park, Y.-S. Lee, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1609; c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; d) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866; e) J. E. Baeckvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411; f) J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9038; g) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [50] a) G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292; b) G. J. Hutchings, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 1095; c) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405; d) X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7212; e) M. Haruta, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 11; f) B. Chowdhury, J. B.-Suárez, M. Daté, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 412; f) W.-C. Li, M. Comotti, F. Schüth, *J. Catal.* **2006**, *237*, 190; g) L. Prati, G. Martra, *Gold Bulletin* **1999**, *32*; h) R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *291*, 62; h) A. S. Alshammari, *Catalysts* **2019**, *9*, 402; i) Y. Gao, L. Zhang, A. J. F. Hoof, H. Friedrich, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11104; j) X. Liu, M.-H. Liu, Y.-C. Luo, C.-Y. Mou, S. D. Lim, H. Cheng, J.-M. Chen, J.-F. Lee, T.-S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10251; k) M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 917; A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096.
- [51] a) A. M. Venezia, V. L. Parola, G. Deganello, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **2003**, *215*, 317; b) M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, D. W. Goodman, *Science* **2005**, *310*, 291; c) A. Hugon, L. Delannoy, J. Krafft, C. Louis, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10823 d) X. Wei, X.-F. Yang, A.-Q. Wang, L. Li, X.-Y. Liu, T. Zhang, C.-Y. Mou, J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6222; e) Y. Chen, H. Wang, C.-J. Liu, Z. Zeng, H. Zhang, C. Zhou, X. Jia, Y. Yang, *J. Catal.* **2012**, *289*, 105

- f) R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250; g) X. Yang, L. Du, S. Liao, Y. Li, H. Song, *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 29; h) A. J. McCue, R. T. Baker, J. A. Anderson, *Faraday Discuss.* **2016**, *188*, 499; i) H. Miura, K. Endo, R. Ogawa, T. Shishido, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1543; j) C. J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre, J. R. Lomas, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2189; k) A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Pantaleo, V. La Parola, G. Deganello, A. Beck, Z. Koppány, K. Frey, D. Horváth, L. Guzzi, *Appl. Catal. A* **2003**, *251*, 359; l) W. Zhou, J. Y. Lee, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1725; m) X. Teng, Q. Wang, P. Liu, W. Han, A. I. Frenkel, W. Wen, N. Marinkovic, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1093; n) P. J. Miedzian, Z. Tang, T. E. Davis, D. I. Enache, J. K. Bartley, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8619; o) H. Guo, M. Kemell, A. Al-Hunaiti, S. Rautiainen, M. Leskela, T. Repo, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1260; p) J. W. Hong, D. Kim, Y. W. Lee, M. Kim, S. W. Kang, S. W. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8876; q) Y. Chen, H. Wang, C.-J. Liu, Z. Zeng, H. Zhang, C. Zhou, X. Jia, Y. Yang, *J. Catal.* **2012**, *289*, 105; r) J. Huang, Y. Zhu, M. Lin, Q. Wang, L. Zhao, Y. Yang, K. X. Yao, Y. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8552; s) Z. D. Pozun, S. E. Rodenbusch, E. Keller, K. Tran, W. Tang, K. J. Stevenson, G. Henkelman, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7598; t) P. Kittisakmontree, H. Yoshida, S. Fujita, M. Arai, J. Panpranot, *Catal. Commun.* **2015**, *58*, 70; u) A. Ilunga, R. Meijboom, *Appl. Catal. B* **2017**, *203*, 505; v) F. Gao, D. W. Goodman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8009; w) R. C. Tiruvalam, J. C. Pritchard, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, J. K. Edwards, A. F. Carley, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 63; x) J. Pritchard, M. Piccinini, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, J. K. Edwards, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 308.
- [52] a) P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058; b) P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1917; c) J. K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4595; d) B. E. Solsona, J. K. Edwards, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2689; e) J. K. Edwards, E. Ntainjua N., A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8512; f) J. K. Edwards, J. Pritchard, M. Piccinini, G. Shaw, Q. He, A. F. Carley, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2012**, *292*, 227; g) J. K. Edwards, J. Pritchard, L. Lu, M. Piccinini, G. Shaw, A. F. Carley, D. J. Morgan, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2381; h) V. Paunovic, V. Ordonsky, M. F. N. D'Angelo, J. C. Schouten, T. A. Nijhuis, *J. Catal.* **2014**, *309*, 325.
- [53] a) N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, *J. Catal.* **2006**, *244*, 113; b) D.

- Wang, A. Villa, F. Porta, D. Su, L. Prati, *Chem. Commun.* **2006**, 1956; c) A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. S. Su, L. Prati, *Appl. Catal.* **2009**, 364, 221; d) A. Savara, C. E. Chan-Thaw, J. E. Sutton, D. Wang, L. Prati, A. Villa, *ChemCatChem.* **2017**, 9, 253; e) Y. Feng, H. Yin, A. Wang, D. Gao, X. Zhu, L. Shen, M. Meng, *Appl. Catal.* **2014**, 482, 49; f) X. Wan, C. Zhou, J. Chen, W. Deng, Q. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, *ACS Catal.* **2014**, 4, 2175; g) K. Kaizuka, H. Miyamura, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15096; h) J. Soule, h. Miyamura, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 355; i) H. Miyamura, G. C. Y. Choo, T. Yasukawa, W.-J. Yoo, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9917; j) H. Miyamura, S. Kobayashi, *ACC. Chem. Res.* **2014**, 47, 1054; k) L. Zhang, W. Wang, A. Wang, Y. Cui, X. Yang, Y. Huang, X. Liu, W. Liu, J.-Y. Son, H. Oji, T. Zhang, *Green Chem.* **2013**, **15**, 2680; l) C.-R. Chang, B. Long, X.-F. Yang, J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 9, 16072; l) S. Sarina, H. Zhu, E. Jaatinen, Q. Xiao, H. Liu, J. Jia, C. Chen, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5793; m) S. Sarina, S. Bai, Y. Huang, C. Chen, J. Jia, E. Jaatinen, G. A. Ayoko, Z. Bao, H. Zhu, *Green. Chem.* **2014**, 16, 331; o) K. Kunimori, Y. Ikeda, M. Soma, T. Uchijima, *J. Catal.* **1983**, 79, 185; p) M. Abid, V. Paul-Boncour, R. Touroude, *App. Catal. A Gen.* **2006**, 297, 48.
- [54] a) L. Kesavan, R. Tiruvalam, M. H. A. Rahim, M. I. bin Saiman, D. I. Enache, R. L. Jenkins, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, S. H. Taylor, D. W. Knight, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Science* **2011**, 331, 195; b) R. Su, L. Kesavan, M.M. Jensen, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, S. Wendt, M. Glasius, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Besenbacher, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12612; c) S. Xie, J. Deng, Y. Liu, Z. Zhang, H. Yang, Y. Jiang, H. Arandiyani, H. Dai, C. T. Au, *Appl. Catal.* **2015**, 507, 82; d) N. Agarwal, S. J. Freckley, R. U. McVicker, S. M. Althahban, N. Dimitratos, Q. He, D. J. Morgan, R. L. Jenkins, D. J. Willock, S. H. Taylor, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Science* **2017**, 358, 223.
- [55] a) K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14969; b) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 5371; c) K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 3929; d) K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2131.
- [56] a) H. Miura, S. Sasaki, R. Ogawa, T. Shishido, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1858; b) X. Yuan, L. Zheng, L. Li, H. Dong, S. Chen, W. Zhu, C. Hu, W. Deng, Z.-J. Zhao, J. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4791; c) T. Ricciardulli, S. Gorthy, J. S. Adams, C. Thompson, A. M. Karim, M. Neurock, D. W. Flaherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5445; d) B. Bachiller-Baeza, A. Iglesias-Juez, G. Agostini, E. Castillejos-López, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 2503; e) K. Kim, J. Byun, H. Kim, K.-S. Lee, H. S. Lee, J. Kim, T. Hyeon, J. J. Kim, J. W. Han, *ACS Catal.* **2021**, 11, 15089; f) G. X. Pei, X. Y. Liu, A. Wang, L. Li, Y. Huang, T. Zhang, J. W. Lee, B. W. L. Jang, C.-Y. Mou, *New J. Chem.* **2014**, 38, 2043; g) T. Sadhukhan, A. Junkaew, P. Zhao, H. Miura, T. Shishido, M. Ehara, *Organometallics* **2020**, 39, 528; h) X. Yang, D. Chen, S. Liao, H. Song, Y.

- Li, Z. Fu, Y. Su, *J. Catal.* **2012**, *291*, 36.
- [57] a) F. Roudesly, J. Oble, G. Poli, *J. Mol. Catal. A* **2017**, *426*, 275; b) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403; c) D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754; d) H. M. L. Davies, J. Du Bois, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1855; e) S. A. Girard, T. Knauber, C.-L. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 74; f) B.-J. Li, S.-D. Yang, Z.-J. Shi, *Synlett* **2008**, *7*, 0949; g) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681; h) K. Godula, D. Sames, *Science*, **2006**, *312*, 67; i) S.-Y. Zhang, F.-M. Zhang, Y.-Q. Tu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1937; j) Y. Park, Y. Kim, S. Chang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9247; k) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094; l) E. M. Stang, M. C. White, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 547; m) Y. Qin, L. Zhu, S. Luo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9433; n) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; o) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; p) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *ACC. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013; q) H. M. L. Davies, D. Morton, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 343.
- [58] 触媒学会編, 触媒講座 第7巻(工業触媒反応編1) 基本工業触媒反応, 講談社サイエンティフィック.
- [59] S. S. Stahl, T. Diao, *Comp. Org. Synth.* **2014**, *7*, 178.
- [60] a) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6137; b) B. M. Trost, T. N. Salzmann, K. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4887.
- [61] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153
- [62] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245
- [63] a) Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011; b) T. Hirao, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1687.
- [64] a) S.-I. Murahashi, Y. Mitsue, T. Tsumiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3285; b) R. J. Theissen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 752; c) Y. Shvo, A. H. I. Arisha, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5640; d) R. Giri, N. Maugel, B. M. Foxman, J.-Q. Yu, *Organometallics* **2008**, *27*, 1667.
- [65] a) M.-M. Wang, X.-S. Ning, J.-P. Qu, Y.-B. Kang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4000; b) M. Tokunaga, S. Harada, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6860; c) T. Diao, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14566; d) Y. Izawa, D. Pun, S. S. Stahl, *Science*, **2011**, *333*, 209; e) T. Diao, T. J. Wadzinski, S. S. Stahl, *Chem Sci.* **2012**, *3*, 887; f) Y. Izawa, C. Zheng, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3672; g) T. Diao, D. Pun, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8205; h) D. Pun, T. Diao, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8213; i) A. V. Iosub, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8201; j) W. Gao, Z. He, Y. Qian, J. Zhao, Y. Huang, *Chem Sci.* **2012**, *3*, 883; k) Z. Wang, Z. He, L. Zhang, Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 738; l) J. Zhu, J. Liu, R. Ma, H. Xie, J. Li, H. Jiang, W. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1229; m) J. Liu, J. Zhu, H. Jiang, W. Wang, J. Li, *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 1712; n) Z. Zhang, T. Hashiguchi, T. Ishida, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Org.*

Chem. Front., **2015**, 2, 654; o) M. Shah, F. Zhang, A. Ahmad, *Appl. Catal. A* **2017**, 531, 161; p) M. Shah, Q.-X. Guo, Y. Fu, *Catal. Commun.* **2017**, 89, 60; q) T. Xue, Z. Lin, C.-Y. Chiu, Y. Li, L. Ruan, G. Wang, Z. Zhao, C. Lee, X. Duan, Y. Huang, *Sci. Adv.* **2017**, 3: e1600615; r) G.-F. Pan, X.-Q. Zhu, R.-L. Guo, Y.-R. Gao, Y.-Q. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 4774.

第 2 章

Pd/Au 二元金属触媒を用いた
C-H 結合活性化を鍵とする
飽和カルボニル化合物の
酸化的脱水素反応

2.1. 背景

2.1.1. 触媒的 C-H 結合活性化

予備官能基化されていない C-H 結合と O-H 結合や N-H 結合を活性化して、新規 C-C 結合、C=C 二重結合、C-N 結合、C-O 結合を形成する脱水素型新規結合形成反応は、対象物の自在な合成を目指す有機合成化学において重要な反応である^[1]。これらの結合形成反応は酸化剤としてハロゲンなどを用い、C-H 結合 C-X 結合に予備官能基化するなど、あらかじめ反応しやすい基質に誘導しておくことで、カップリング反応などさまざまな反応が開発されてきたが、C-H 結合を変換するためにはハロゲン化水素などが副生することや、2 段階での反応が必要などの問題点があった (Scheme 2-1)^[2]。

触媒的 C-H 結合活性化は、遷移金属触媒を用いて、C-H 結合を温和な条件下活性化し基質と遷移金属との有機金属錯体を得る機構のことで、具体的には酸化的付加 (Oxidative addition)、協奏的脱プロトンメタル化 (CMD)、 σ -bond metathesis などの機構が知られている^[6b,6](Scheme 2-2)。これを遷移金属の触媒サイクル中に組み込むことで、ハロゲンなどを用いずに C-H 結合を変換することが可能となる。さらに、仮に C-H 結合を触媒的に活性化した上で、分子状酸素を最終酸化剤として、もしくは酸化剤フリーで反応が進行すれば、副生成物が環境負荷のない水もしくは水素のみとなるため、非常に環境調和的な合成法を実現できる^[1]。実際にこのような想定のもと、多くの触媒的 C-H 結合活性化を鍵とする脱水素型反応が報告されてきており、その反応機構についても考察されている。

反応例を以下に示す。1967 年に Moritani, Fujiwara らによって、予備官能基化の必要ない Mizoroki-Heck 型反応が報告された^[3a]。オリジナルの報告は触媒 Pd 種の再酸化が進行せず、触媒サイクルとしては不完全で等量の Pd を必要とする有機合成手法であったが、その後再酸化剤の存在下 Pd を触媒量に減じる工夫がなされ、さらに近年では均一系 Pd 触媒を用いて酸素を最終酸化剤とできる同様な形式のアリール C-H 結合活性化を鍵とする脱水素型クロスカップリング反応が報告されている (Scheme 2-3)^[3]。また、オリジナルの条件では溶媒量の芳香族化合物を要し、カップリング反応で生成した末端オレフィンがさらに芳香族化合物とカップリングする (例えば、エチレンとベンゼンからスチルベンとスチレンが生成する) ため、選択性も課題であったが、生成物の選択性を向上させるような研究もおこなわれている。

2002 年に報告された Hartwig-Miyaura ホウ素化反応は直接 Ar-H を活性化し、ホウ素化アリール種を得る反応である。以前の Miyaura-Ishiyama ホウ素化 (Scheme 2-1) はハロゲン化アリールを出発物質としていたため、無置換の芳香族化合物から水素のみを副生成物とした点で環境調和的である (Scheme 2-4)^[4]。

1993 年に Murai らによって報告された触媒的 C-H 結合活性化を伴う還元的ヘック型反応による新規結合形成反応例など酸化剤の必要ない例で予備官能基化なしに行うカップリング反応も報告されている (Scheme 2-5)^[5]。

強固な C-H 結合を活性化する機構は単一ではなく、触媒によってさまざまである。例

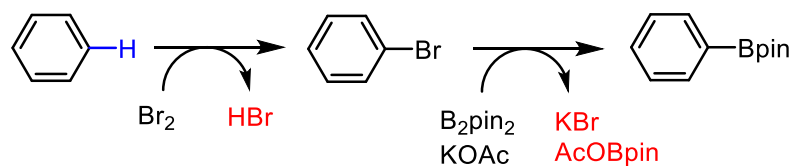
例えば、協奏的メタル化脱プロトン機構 (CMD) では C-H 結合からのプロトン引き抜きと遷移金属触媒への配位が同時に進行するような想定がされている^[6a]。このような形式の場合、C-H 結合のプロトン解離能が反応性の指標となり、炭素の結合形式で代表すれば C(sp³)-H (pK_a~50) が最も反応しにくく C(sp)-H (pK_a~23) が最も反応しやすいと想定されている。一方、C-H 結合切断がラジカル的に起こる機構の場合は、その結合解離エネルギーがその反応性の指標となり、アリル基を除けばおおよそ pK_a とは逆順になる (Scheme 2-6)^[6b]。具体的な官能基に注目すれば、カルボニル基 α 位プロトンは pK_a の面から反応性に優れる、ベンジル位やヘテロ原子 α 位はラジカル的な反応性に優れると予想される^[6m]。もちろんこの2つの指標だけでは不十分だが、このような駆動力で C-H 結合活性化は説明される。

また、基質の C-H 結合自体のプロトン解離能や結合解離エネルギーなどの反応性のみならず、基質内の配向基 (特に窒素原子を有する) が遷移金属触媒へのキレート効果を及ぼし、反応速度を大幅に向上させることが実験的に知られている。さらに、遷移金属錯体の配位子が C-H 結合活性化に寄与することも知られており、実験的に中間体が単離されているばかりでなく^[6l]、理論の面からも考察されている (Scheme 2-7)^[6c]。実際、このような C-H 結合活性化を鍵とするクロスカップリング反応は、基質内に配位子効果を有する配向基を利用した例がほぼすべてであり、基質適用性の広い汎用的な触媒的 C-H 結合活性化型脱水素カップリング反応はほとんど報告されてない。一方、その適用性の狭さすなわち基質特異性の高さを活用し、選択的なカップリングを Late-Stage Functionalization として利用し全合成を行った例もある (Scheme 2-8)^[6l]。

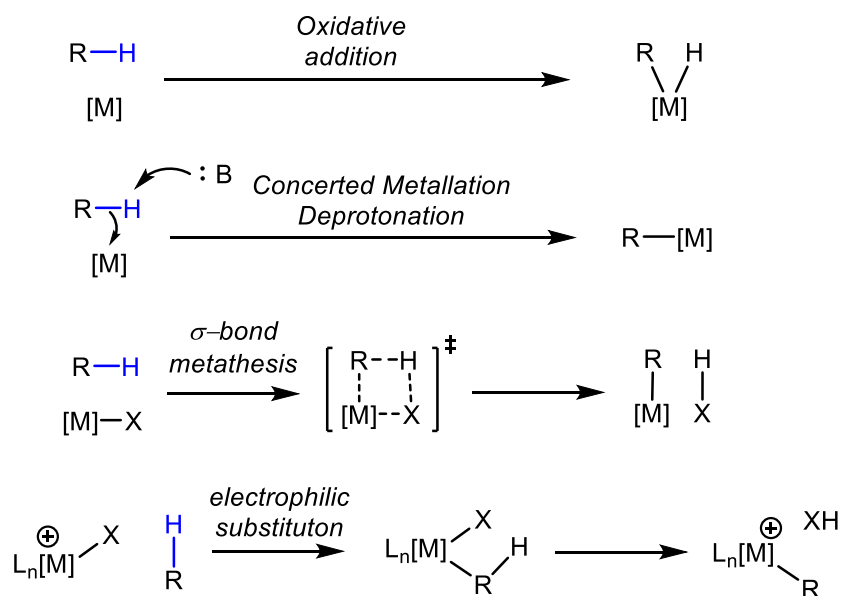
また、これらの C-H 結合活性化に関する報告は大半が均一系触媒を用いたもので、不均一系触媒を用いた C-H 結合活性化を鍵とする新規結合形成反応に関する研究はほとんど行われていない。不均一系触媒を用いた C-H 結合活性化を伴う反応として、Au 触媒を用いた芳香族化合物のホモカップリング反応が報告されている^[7]。実験的な検討により、基質の C-H 結合活性化が不可逆かつ、KIE が確認されたことから、反応機構は以下のように考察されている (Scheme 2-9)。この反応機構では、基質が Au に化学吸着したのち、担体表面の塩基点がプロトンを引き抜くような metalation-deprotonation のメカニズムが想定されているが、実験的なメカニズムの裏付けや DFT 計算による反応機構の解明は行われていない。

不均一系触媒を用いた C-H 結合活性化を鍵とする結合形成反応の報告が少ない理由として、CMD 機構などに必須である協奏的に作用する塩基点を持つ触媒の精密設計が不均一系では難しいこと、不均一系触媒を用いた反応は気相反応や新規材料による収率向上に注目したものがほとんどで C-H 結合活性化に注目している例が少ないこと、その C-H 結合活性化に関する知見の少なさゆえに新規反応に対して機構面から行うことのできるフィードバックが少なく触媒設計指針がほとんどないこと、さらに新規反応を発見したとしても表面活性点が均一でないため中間体の確認や量子計算による機構の検討が困難であることが挙げられる。以上の点から、不均一系触媒の活性点構造と液相有機合成において重要な C-H 結合活性化機構の関連はほとんど調べられていないのが現状である。

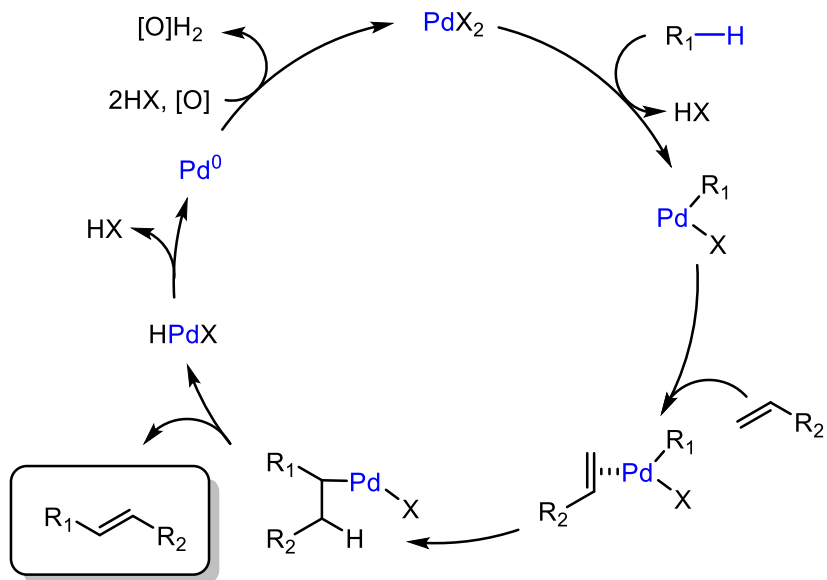
不均一系触媒による C-H 結合活性化機構は、主に均一系触媒が適用しにくい気相反応について、DFT 計算などによって調べられている。例えば、不均一系触媒によるメタンの C-H 結合活性化機構の解明が報告されている^[8]。しかし、メタンの C-H 結合活性化は C-H 結合が非常に強固であるため高温を必要とするなど液相有機合成とは反応条件が大きく異なり、活性点構造に関する知見が液相有機合成に適用しづらいといった課題がある。



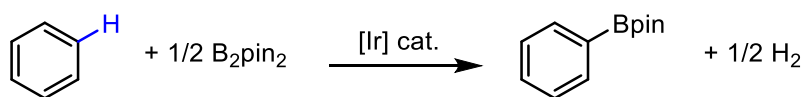
Scheme 2-1. ハロゲンを用いた C-H 結合の変換 (宮浦・石山ホウ素化)



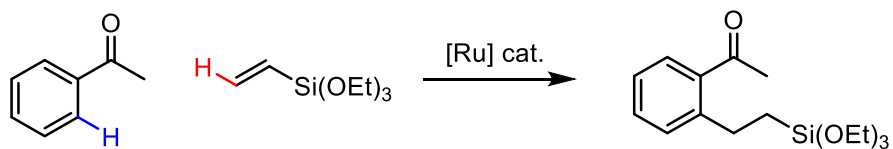
Scheme 2-2. 触媒的 C-H 結合活性化機構



Scheme 2-3. 守谷・藤原反応



Scheme 2-4. ハートウィグ・宮浦ボウ素化反応



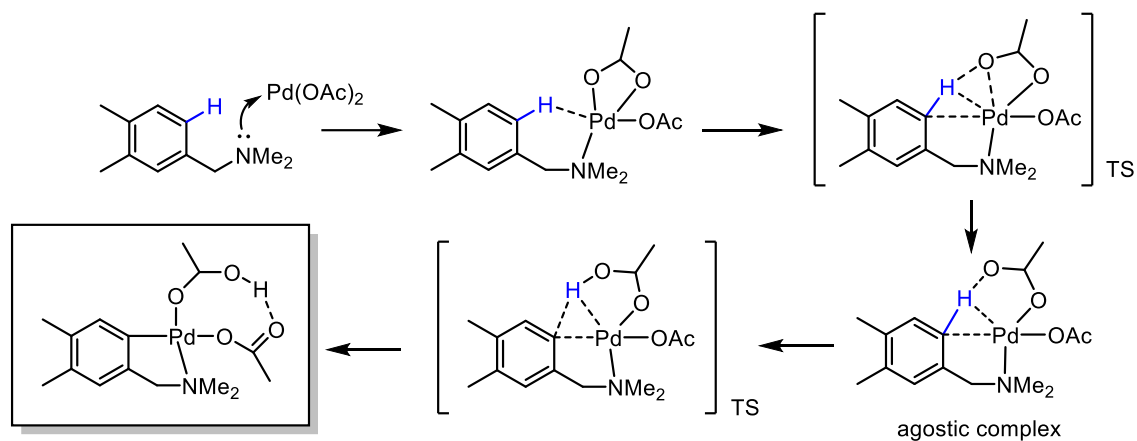
Scheme 2-5. 触媒的 C-H 結合活性化を伴う還元的ヘック型反応^[5]

Type of C-H	C(sp)	C(sp ²) _{arom}	C(sp ²) _{vinyl}	C(sp ³) _{1°}	C(sp ³) _{2°}	C(sp ³) _{3°}	C(sp ³) _{allylic}
structure							
BDE (kcal/mol)	132.7	113.0	110.0	98.2	95.1	93.2	86.3
pK _a	~25	43	44	~50	~50	~50	43

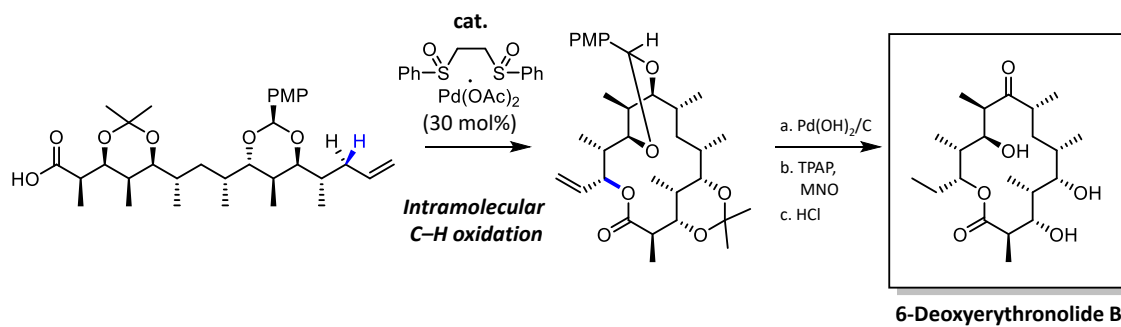
sp ³ C-H	pK _a	BDE(kcal/mol)	sp ³ C-H	pK _a	BDE(kcal/mol)
	57 (DMF)	105.0 ± 0.1		26.5 (DMSO)	96 ± 2.2
	59 (DMSO)	95.6 ± 1		26.4 (DMSO)	94.2
	43 (DMSO, R = H)	89.7 ± 1.2		16.7 (H ₂ O, X = H)	94.3 ± 2.2
	32.3 (DMSO, R = Ph)	84 ± 2		29.4 (H ₂ O, X = NMe ₂)	----
	44 (DMSO)	88.2 ± 0.7		24 (H ₂ O, X = OMe)	97.1 ± 2.5
	----	80-97		21 (H ₂ O, X = SMe)	----
X = N, O, S					

sp ² C-H	pK _a	BDE(kcal/mol)	sp ² C-H	pK _a	BDE(kcal/mol)
	----	88.7 ± 2.6		43 (H ₂ O)	112.9 ± 0.5
	50 (DMSO)	111.1		----	110~118
	28.8 (DMSO)	133 ± 5			

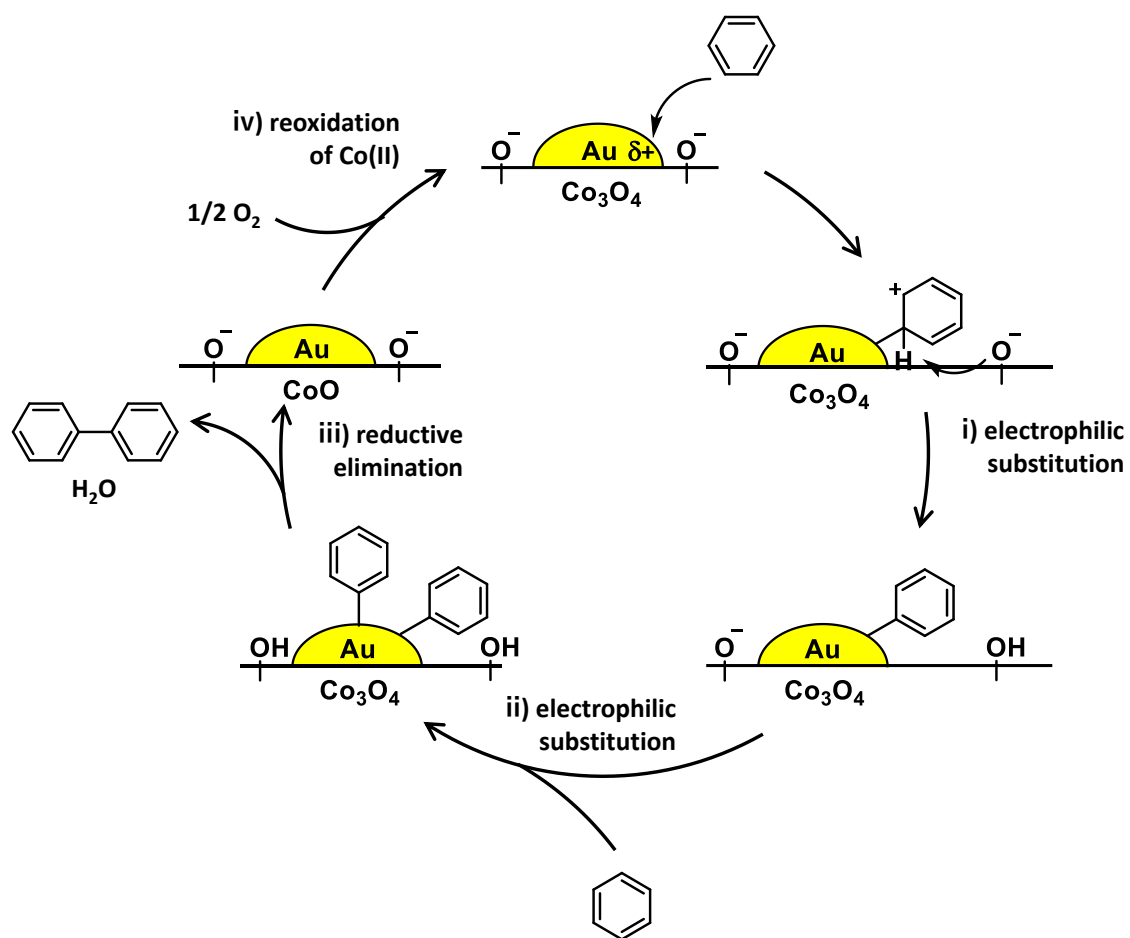
Scheme 2-6. C-H 結合の反応性^[6b]



Scheme 2-7. 触媒的 C-H 結合活性化における NMe₂ 基のキレート効果および酢酸イオンの協奏的脱プロトン機構 (ジメチルベンジルアミンの環状パラジウム錯体生成)



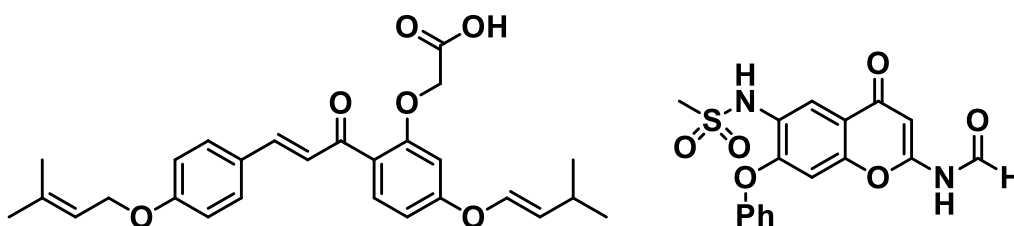
Scheme 2-8. 触媒的 C-H 結合活性化の全合成への応用^[6]



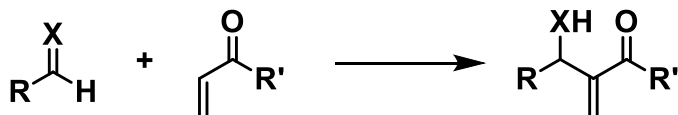
Scheme 2-9. Au 触媒を用いた C-H 結合活性化の想定反応機構 (芳香環の置換基は省略)^[7]

2.1.2. α,β -不飽和カルボニル化合物

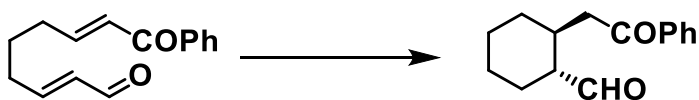
α,β -不飽和カルボニル化合物はカルコン類やクロモン類に代表されるような生理活性を持つ物質に含まれる構造である (Scheme 2-10)^[9]。また、 α,β -不飽和カルボニル化合物は生理活性を示すばかりでなく、合成中間体としても有用な化合物で、カルボニル β 位での共役付加だけでなく、Morita-Baylis-Hillman 反応など有用な反応が多数開発されている (Scheme 2-11)。 α,β -不飽和ケトンには抗がん剤など分子標的薬に多く見られる構造であり、マイケル付加受容体として効果的に働くことが知られている^[9a]。また不飽和ケトンの中でも環状 6 員環不飽和ケトンであるシクロヘキセノン類は全合成における 6 員環導入のビルディングブロックであり、全合成における出発物質としても多用される化合物である^[10]。



Scheme 2-10. 生理活性を持つ α,β -不飽和カルボニル化合物^[11]



X = O, NCO₂R'', NSO₂Ar etc.



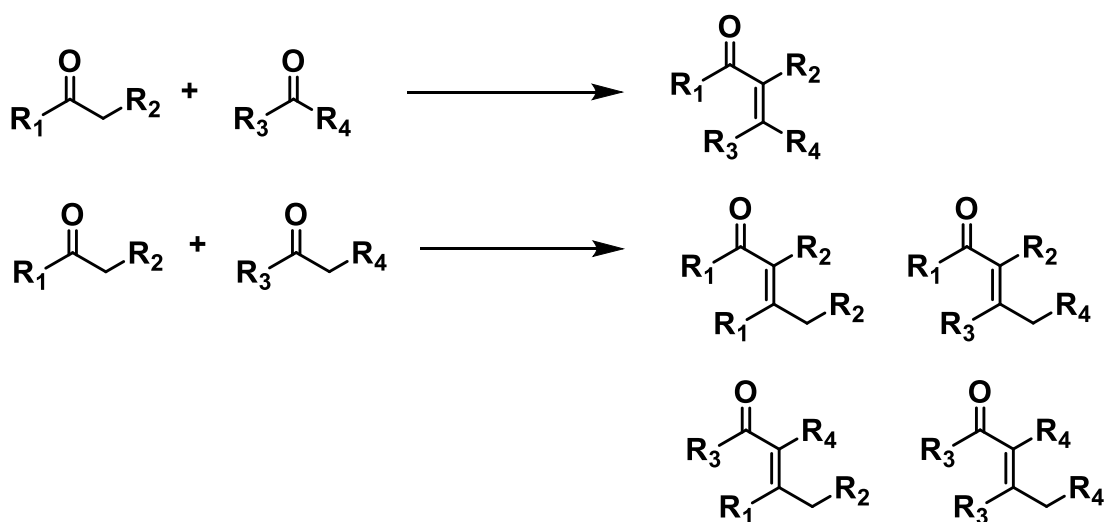
Scheme 2-11. α,β -不飽和カルボニル化合物を用いた分子変換^[12]

2.1.3. α,β -不飽和カルボニル化合物合成

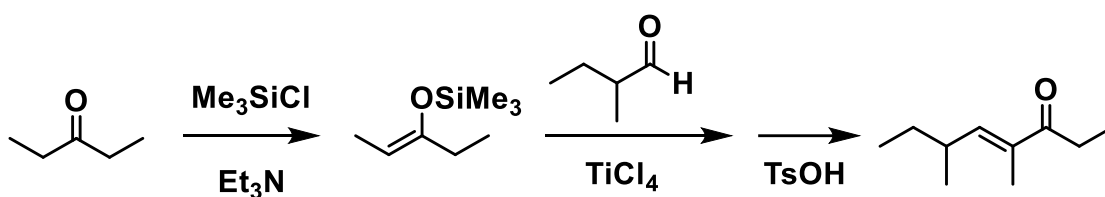
2.1.3.1. 従来法

α,β -不飽和カルボニル化合物を合成する手法として、第一にカルボニル化合物 2 分子によるアルドール縮合が挙げられる (Scheme 2-12)。この反応は酸または塩基を触媒とすることで進行し、原子効率も高く副生成物も水のみと環境調和的な方法である。

しかしながら基質に異なるカルボニル化合物を用いる場合、交差アルドール反応によって多数の化合物が生成するため、用いることのできる基質が限定されるもしくは等価体にするといった予備官能基化を必要とする (Scheme 2-13)^[13]。また環状 α,β -不飽和カルボニル化合物には適用するのが難しいといった問題点もある。



Scheme 2-12. アルドール縮合による α,β -不飽和カルボニル化合物合成



Scheme 2-13. 予備官能基化を必要とするアルドール反応^[13]

2.1.3.2. 酸化的脱水素による α,β -不飽和カルボニル化合物合成

α,β -不飽和カルボニル化合物合成の最もシンプルな手法としては、飽和カルボニル化合物の脱水素反応が挙げられる。対応する飽和カルボニルを基質とすることで適用性が広いことからさまざまな手法が開発されており、 α 位の官能基化 α,β 位での脱離による2段階反応や量論酸化剤を用いる1段階の合成法が開発されてきたが^[14]、近年は触媒を用いて酸素を最終酸化剤とした合成法が開発されている^[15]。

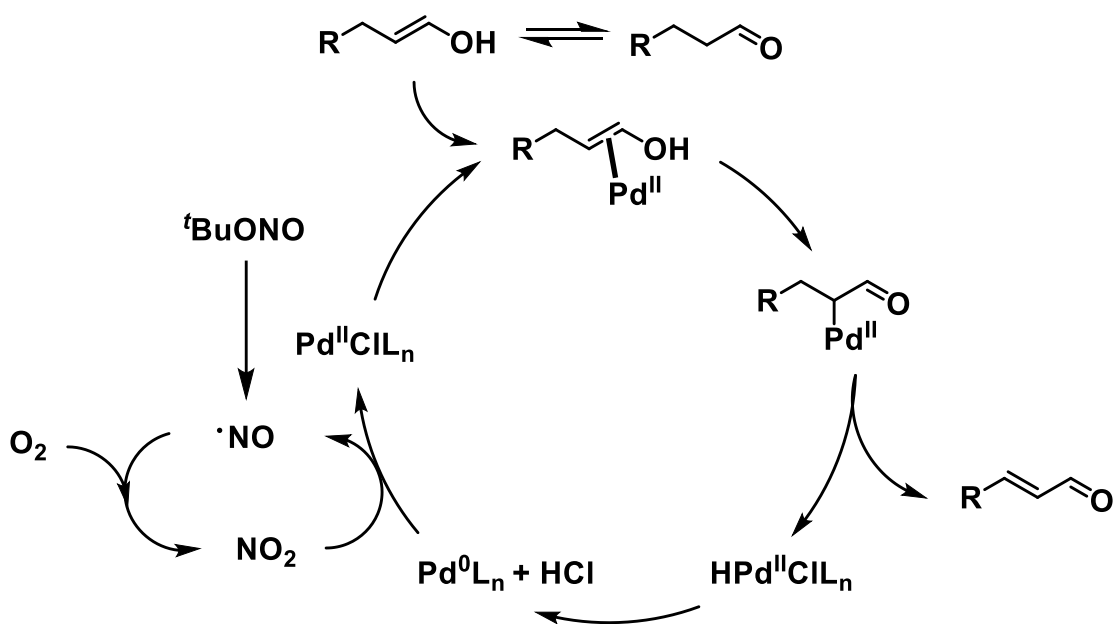
2.1.3.3. 酸素を酸化剤とした酸化的脱水素による α,β -不飽和カルボニル化合物合成

1.7でも触れたとおり、飽和ケトンの脱水素反応によって α,β -不飽和ケトン合成する手法は炭素骨格を維持したまま目的の α,β -不飽和ケトン合成でき有用な手法である。この反応はハロゲン試薬などの量論酸化剤を用いて C-H 結合を活性化する手法が開発されてきた。近年遷移金属触媒を用いた C-H 結合活性化を触媒サイクルに組み込み、酸素を最終酸化剤とした環境調和的な手法が開発されている。これらの報告は多くが均一系 Pd 触媒を用いたものであるが^{[16][17][18]}、均一系 Ir 触媒^[19]や不均一系 Au 触媒^[20]を用いた報告もある。量論酸化剤を用いた手法に関しては 1.7.2 で述べたため、以下では触媒的反応における特徴的な既報について述べる。

(a): 脂肪族アルデヒドを基質とした酸化的脱水素

飽和カルボニル化合物の酸素を酸化剤とした酸化的脱水素の中でも、脂肪族アルデヒドを基質とした反応系は1報報告されているのみで、アルデヒドの酸化的脱水素はケトンと比較して高難度と言える。アルデヒドのカルボニル α 位水素の反応性自体はケトンと比較すると高いものの、シクロヘキサノンなどの飽和ケトンと違い、アルデヒドは自動酸化等によりカルボン酸を生成しやすい。さらに α 位水素の反応性が高いため、アルドール反応などの副反応も進行しやすい。このため、酸素分圧を高くする、高温にする、といった手法を取ると副生成物との選択性が問題になることが高難度の原因と言える。

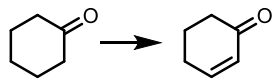
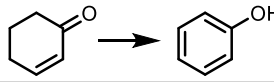
Kang らは Pd 錯体と再酸化を担う $t\text{BuONO}$ 、酸触媒を用いることで、25 °C、酸素 1 気圧といった非常に温和な条件での酸素を酸化剤とした脂肪族アルデヒドの酸化的脱水素反応の開発に成功した^[16]。しかし、この反応系はアルデヒドの基質適用性は幅広いものの、ケトンの酸化的脱水素には適用できない。Kang らはその反応機構についても推定しており、酸触媒の存在下アルデヒドがエノール化し、Pd(II)種への配位、 β 水素脱離によって生じた Pd(II)ヒドリド錯体から還元的脱離が進行し、生じた Pd(0)不活性種を $t\text{BuONO}$ から生成する NO と NO₂ の酸化還元サイクルによって再酸化する機構が想定されている。



Scheme 2-14. 均一系 Pd 触媒と再酸化剤 $t\text{BuONO}$ を用いたアルデヒドの酸化的脱水素サイクル

(b) シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの酸化的脱水素

2007 年に Tsuji, Tokunaga らによって $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ と 5,5-dimethyl-bpy を触媒としてモレキュラーシーブ存在下、シクロヘキサノンおよび 4 位置換シクロヘキサノンの酸化的脱水素反応によって、酸素を酸化剤としたシクロヘキセノン類への脱水素反応が進行することが見出された^[17a]。2011 年に Stahl らはシクロヘキサノンからフェノールへの脱水素反応を開発したのち、シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの脱水素反応を $\text{Pd}(\text{TFA})_2(\text{DMSO})_2$ によって開発し^[17b]、2 つの脱水素反応の選択性とその触媒活性種との関連を明らかにした^[17c,d,e](Scheme 2-15)。Stahl らは種々のコントロール実験によって $\text{Pd}(\text{II})$ 錯体を用いた場合、1 段階目のシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの脱水素反応よりも 2 段階目のシクロヘキセノンからフェノールの反応速度が遅いことで選択的な不飽和ケトン合成ができる一方、系中で $\text{Pd}(\text{II})$ 凝集によって生じる可溶性 $\text{Pd}(\text{0})$ ナノ粒子は 1 段階目の脱水素よりも 2 段階目の脱水素を素早く進行させることで選択的にフェノールが生成することを明らかにした。さらに不均一系 Pd 触媒のような Pd 凝集体はどちらの脱水素反応にも不活性であると予想している。実際に不均一系触媒を用いたシクロヘキサノンの選択的なシクロヘキセノンへの脱水素反応は報告されていなかった。

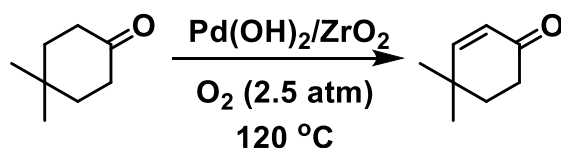
	Pd(II) complex	Pd(0) NPs	Pd aggregates
	Fast	Moderate	Inactive
	Slow	Moderate	Inactive

Scheme 2-15. Pd 触媒の脱水素反応選択性^[17c]

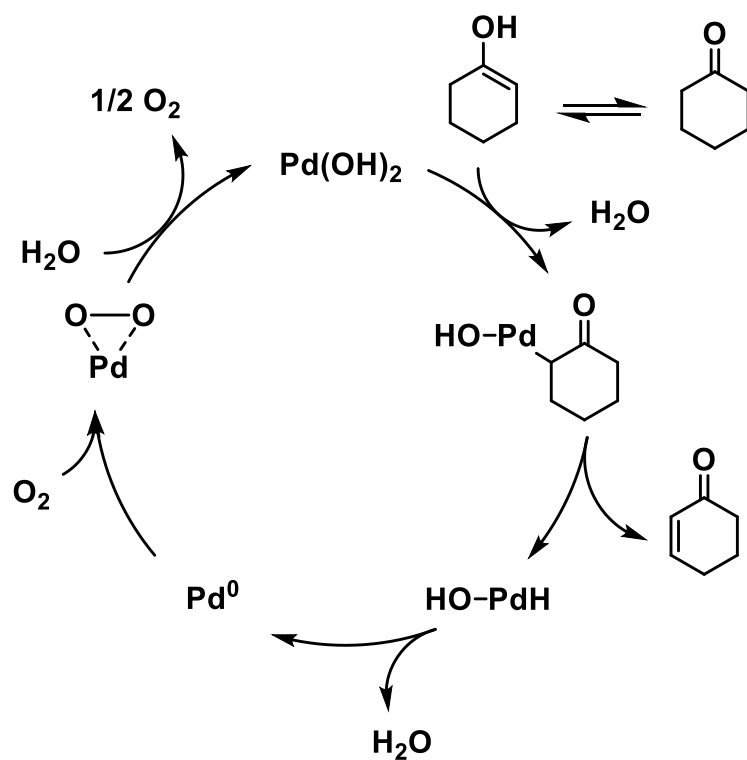
(c): 不均一系 Pd 触媒を用いた酸化的脱水素

Tokunaga らによって、不均一系 Pd 触媒 Pd(OH)₂/ZrO₂ を用いてシクロヘキサノンからフェノールへの酸化的脱水素による芳香環形成が報告されている^[18a]。基質を 4,4-dimethylcyclohexanone とすると芳香環形成が進行しなくなり 1 脱水素体として α,β-不飽和カルボニル化合物が生成する (Scheme 2-16)。

しかし 120 °C, 酸素 2.5 気圧下という反応条件を必要とし、酸素 1 気圧下では反応が進行しない。これは β 水素脱離によって生じた Pd(II)ヒドリド錯体から還元的脱離によって生成した Pd(0)を活性種である Pd(II)に再酸化する段階が、酸素分圧が低い条件では進行しないためであると考えられる (Scheme 2-17)。そのため、自動酸化を起こしやすいアルデヒドなど、酸素に敏感な基質の酸化的脱水素にはそのままでは適用が困難であり、実際にアルデヒドの基質適用性は検討されていない。また、無置換のシクロヘキサノンなど芳香環形成の優先する基質の場合、選択的に α,β-不飽和カルボニル化合物を合成することもできない。その他にも、不均一系 Pd 触媒存在下、シクロヘキサノンの脱水素反応によって、シクロヘキサノンおよびフェノールが生成するといった報告もあるが、真に不均一系触媒作用によるものかが明らかになっていない報告もある^[18]。



Scheme 2-16. Pd 不均一系触媒を用いた酸化的脱水素による α,β-不飽和カルボニル化合物合成

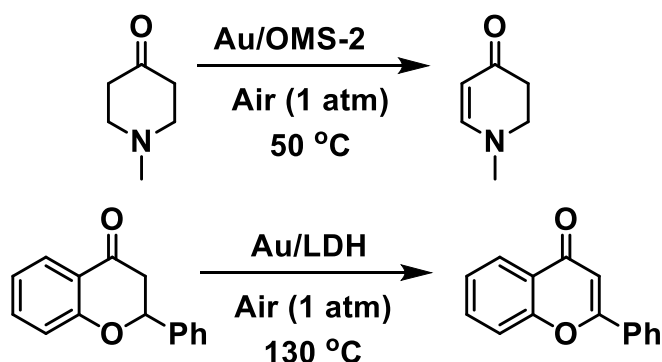


Scheme 2-17. Pd 不均一系触媒を用いた酸化的脱水素における触媒サイクル^[18a]

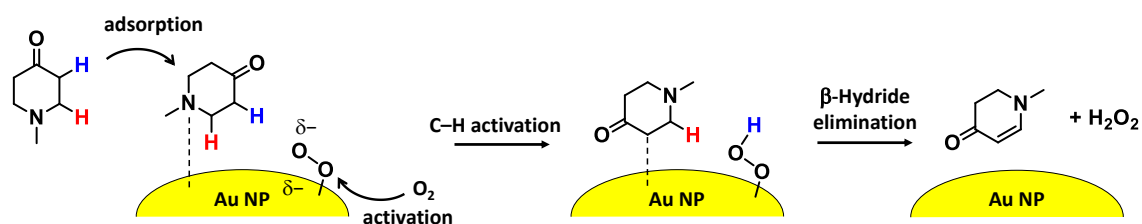
(d): 不均一系 Au 触媒を用いた酸化的脱水素

当研究室の知見として、担持 Au ナノ粒子触媒が酸化的脱水素に活性を持つことが知られている (Scheme 2-18)^[20]。例えばマンガン酸化物 OMS-2 上に Au ナノ粒子を担持した Au/OMS-2 は 50 °C, Air (1 atm) と温和な条件において、酸素を酸化剤とした 1-Methyl-4-piperidone の酸化的脱水素反応に高い活性を示す。また、Au ナノ粒子を層状複水酸化物の LDH に担持した Au/LDH 触媒は Michael 付加によって生成するフラバノンからフラボンへの酸化的脱水素を高効率に進行させる。

しかし、不均一系 Au 触媒はカルボニル γ 位に酸素、窒素、硫黄といったヘテロ原子を含む基質のみ触媒活性を示し、基質適用性が非常に狭いといった問題がある。この原因としては、均一系を含め Pd 触媒がカルボニル α 位での配位子による脱プロトン/基質のメタル化から脱水素が進行する機構であるのに対し、Au 触媒では Au によるカルボニル β 位での Au 上に吸着した酸素種による水素引き抜きから脱水素が進行するアミン酸化/脱プロトン機構や、N 原子が配向基となり Au 上に基質が吸着し、吸着した酸素種によってカルボニル α 位が脱プロトンされる O_2 促進型 C-H 結合活性化/ β 水素脱離機構などが考えられており、ヘテロ原子は配向基としての役割も持っていると考えられている (Scheme 2-19)。実際、Au 触媒は 1-Methyl-4-piperidone の脱水素を進行させるものの、同様の炭素骨格を有するシクロヘキサノンの脱水素は進行させない。



Scheme 2-18. 不均一系 Au 触媒を用いた酸化的脱水素による α,β -不飽和カルボニル化合物合成



Scheme 2-19. Au 触媒による O_2 促進型 C-H 結合活性化/ β 水素脱離想定機構^[20c,d]

2.2. 本研究の戦略

本研究では、シクロヘキサノン類からシクロヘキセノン類への選択的な酸化的脱水素に適用可能な飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応を実現するために、以下のような戦略を立てた。まず Pd(II)種を触媒として利用することを想定した。既存の Pd(0)ナノ粒子や Pd-Au 合金ナノ粒子触媒ではフェノールへの脱水素が同等以上の速度で進行してしまい^[21]、選択的脱水素は実現できない一方、Pd(II)種であれば 2つの脱水素反応の速度差から選択的脱水素を実現できると想定した。特に既報で律速段階と想定されている α 位 C-H 結合活性化には Pd(II)への基質のメタル化が重要であると想定した。

そこで、不均一系触媒で Pd(II)を錯体のような高分散度で担持することを目的として、固体触媒ならではの触媒設計手法である CeO₂ 担体や異種金属複合化に注目した。Pd/CeO₂ 触媒は担体とナノ粒子が強い相互作用を持ち、CeO₂ は表面での Pd(II)安定化効果や、生じた Pd(0)金属ナノ粒子を Pd(II)に再酸化する効果が知られている^[22]。また異種金属複合化による合金構造、core-shell 型構造、cluster-in-cluster 型などさまざまな構造が発現し、金属ナノ粒子の分散度を制御できる。このような想定のもと調製した Pd/Au/CeO₂ 触媒がシクロヘキサノン類の選択的脱水素に高活性を示すことを見出した。また、アルデヒドを基質とした場合に関しても条件最適化を行ったところ、Pd-Au/Al₂O₃ 触媒が飽和アルデヒドから α,β -不飽和アルデヒドへの酸化的脱水素反応に活性を示すことを見出した。

2.3. 実験

2.3.1. 試薬

触媒調製、触媒反応に使用した試薬およびその購入先を Table 2-1. に示す。

金属酸化物担体については使用前に 550 °C で 3 h 焼成を行った。

安定剤が含有されている試薬、劣化しやすい試薬については使用前に適宜蒸留を行った。

Table 2-1. 実験に使用した試薬および購入先

試薬名	購入先
TiO ₂ (ST-01)	石原産業
CeO ₂ (JRC-CEO5), ZrO ₂	第一稀元素化学工業
ヒドロキシアパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	富田製薬
γ-Al ₂ O ₃ (KHS-24)	住友化学
HAuCl ₄ ·4H ₂ O, Mesitylene, Chromanone, 1-Octanal, 1-Meethyl-AZADO, 1,3-Diphenylpropan-1-one, 1-Thiochroman-4-one, Pd 標準液	富士フィルム和光純薬
NaBH ₄ , Cyclohexanone, Cyclohexanone- <i>d</i> ₁₀ , Biphenyl, HNO ₃ aq., HCl aq., NH ₃ aq., NaOH, Na ₂ CO ₃ , Acetonitrile, Ethanol, Butyl acetate, Dimethyl sulfoxide, Toluene, Hexane, Heptane, Diethylene glycol dimethyl ether, <i>N,N</i> -Dimethylformamide, 1,4-Dioxane, Acetone, Au 標準液	関東化学
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide, Methoxycyclopentane, 1-Methyl-2-pyrrolidone, Propiophenone, 1-Dodecanal, 3-Phenylpropionaldehyde, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl free radical (TEMPO), 2-Methylcyclohexanone, 3-Methylcyclohexanone, 4-Methylcyclohexanone, 2,6-Dimethylcyclohexanone, 3,5-Dimethylcyclohexanone, 4,4-Dimethylcyclohexanone, 2-Phenylcyclohexanone, 4-Phenylcyclohexanone, 4-(4-Hydroxyphenyl)cyclohexanone, 2-Chlorocyclohexanone, 2-Methoxycyclohexanone, 4-(1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-8-yl)cyclohexan-1-one, Ethyl 4-oxocyclohexane-1-carboxylate, 4-Oxo-1-phenylcyclohexane-1-carbonitrile, Tetrahydro-4 <i>H</i> -pyran-4-one, 1-Benzylpiperidin-4-one, 1-Methylpiperidin-4-one, 2-Allylcyclohexan-1-one,	東京化成

(続き)	
[1,1'-bi(Cyclohexane)]-4,4'-dione, <i>N</i> -(4-Oxocyclohexyl)acetamide, 2-Acetylcyclohexan-1-one, Ethyl 2-Oxocyclohexane-1-carboxylate, 3-Octanone, Cyclopentanone, 6-Fluoro-4-chromanone, Flavanone, 6-Methoxy-4-flavanone, Cyclooctanone, Phenylboronic acid.	
4- <i>tert</i> -Buthylcyclohexanone, Cyclohexanone- <i>d</i> ₄ , Rh(cod) ₂ Cl ₂	Aldrich
4-Trifluoromethylcyclohexanone	Combi-blocks
PdCl ₂	小島化学薬品
KCl	ナカライテスク

2.3.2. 分析装置

GC

(株)島津製作所製 GC-2014 AFsc を用いた。ケトンの定量については、キャリアガスは窒素、検出器は FID、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 TC-5 (長さ 60 m, 内径 0.25 mm) を用いた。昇温条件は 70 °C (0 min) — (1 °C/min) —80 °C (0 min) — (10 °C/min) —200 °C — (20 °C/min) —280 °C (4 min)とした。アルデヒドの定量については、キャリアガスは窒素、検出器は FID、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 TC-5 (長さ 60 m,内径 0.25 mm) もしくは TC-1 (長さ 30 m,内径 0.25 mm)、InertCapFFAP (長さ 30 m,内径 0.25 mm) を用いた。昇温条件は 90 °C (5 min) — (10 °C/min) —100 °C (5 min) — (10 °C/min) —200 °C — (20 °C/min) — 280 °C とした。

GC-MS

(株)島津製作所製 GCMS-QP2010 を用いた。キャリアガスは He、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 InertCap5 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm) を用い、イオン化電圧は 70 V とした。

ICP-AES

(株)島津製作所製 ICPS-8100 を用いた。分析線は Au では 242.795 nm、Pd では 340.458 nm とした。

XANES 測定 (あいちシンクロトロン光センター)

あいちシンクロトロン光センター-BL11S2 を用いた。

XANES・EXAFS 測定 (SPring-8)

SPring-8, BL14B2 を用いた。

TEM

東京大学微細構造解析プラットフォームにおいて(株)日本電子製 JEM-2000EXII を用いた。

STEM

東京大学微細構造解析プラットフォームにおいて(株)日本電子製 JEM-ARM200F を用いた。

XRD

(株)Rigaku 製 SmartLab を用いた。測定には CuK α 線を利用した。

IR

(株)日本分光製 FT/IR4100 フーリエ変換赤外分光光度計を使用した。

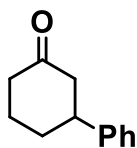
XPS

(株)日本電子製 JPS-9000 を用いた。線源として Mg K α 線 ($h\nu = 1253.6$ eV, 8 kV, 10 mA) を利用した。

NMR

(株)日本電子製 ECA-500 を用いた。 ^1H および ^{13}C -NMR はそれぞれ 500.2 MHz および 125.8 MHz で測定し、テトラメチルシラン (TMS) を内標準物質とした ($\delta = 0$ ppm)。

2.3.3. 基質合成



3-Phenylcyclohexanone (CAS No. 20795-53-3)

100 mL ナスフラスコに[Rh(cod)₂Cl₂] (0.05 mmol), シクロヘキセノン (10 mmol), フェニルボロン酸 (10 mmol), 炭酸ナトリウム (20 mmol), イオン交換水 (10 mL), 攪拌子を入れ、80 °C で 1 h 反応させた。反応後の溶液を CH₂Cl₂ (10 mL) で 3 回抽出し、エバポレーターで濃縮した。濃縮物をカラムクロマトグラフィーで分離し (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 85/15)、黄色油状の生成物を得た。(収率: 69%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ 7.34–7.17 (m, 5H), 3.03–2.96 (m, 1H), 2.62–2.32 (m, 4H), 2.17–2.03 (m, 2H), 1.89–1.71 (m, 2H). MS (70 eV, ED): *m/z* (%): 175 (11), 174 (86) [*M*⁺], 146 (6), 145 (6), 132 (12), 131 (79), 130 (8), 129 (6), 128(5), 118 (31), 117 (100), 116 (8), 115 (25), 105 (19), 104 (77), 103 (34), 102 (6), 92 (7), 91 (39), 83(18), 82 (7), 78 (27), 77 (24), 70 (14), 65 (10), 63 (6), 55 (9), 52 (6), 51 (17) 50 (6).

2.3.4. 実験操作

2.3.4.1. 触媒調製

既報^[21]と同様に析出沈殿法、 NaBH_4 処理で調製した。 Pd/Au/CeO_2 を調製する手順を以下に示す。

- ① $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (154 mg, 0.375 mmol), PdCl_2 (8.8 mg, 0.05 mmol), KCl (7.5 mg, 0.10 mmol) を純水 60 mL に溶かした。
- ② 550 °C で 3 h 焼成した CeO_2 2.0 g を①に加え、15 min 攪拌した。
- ③ 1 M NaOH_{aq} で pH = 10 となるように調整し、24 h 攪拌した。
- ④ 吸引濾過後、純水 2 L で洗浄し室温で吸引乾燥させ、黄色固体を得た。
- ⑤ 得られた固体を純水 50 mL に再分散させ、15 min 攪拌した。
- ⑥ NaBH_4 70 mg を加え、2 h 激しく攪拌した。
- ⑦ 吸引濾過後、純水 2 L で洗浄し吸引乾燥させ、暗色固体を得た。(収量 1.9 g)

他の担体についても同様の方法で調製した。ただし LDH 担体については③の pH 調整は行わなかった。Au および Pd の担持量を変える際には①での金属量を調整した。KCl は PdCl_2 の 2 倍の物質質量を用いた。Ar 雰囲気下で触媒を還元する場合は、④で得られた固体をグローブボックスに持ち込み、同様の手法で還元したのち、洗浄はエタノール 100 mL を用いた。

担持量測定

ICP-AES によって Au および Pd の担持量を測定した。 Pd/Au/CeO_2 (20 mg) に王水 (1 mL) を加え担持金属を溶出させ、残った固体を濾別し、濾液を 100 mL にメスアップし試料溶液とした。検量線溶液は Au について 0, 2, 4, 6 ppm, Pd について 0, 1, 2, 3 ppm となるようにし、各溶液に同一ロットの王水を 1 mL 加えた。測定波長は Au: 242.795 nm、Pd: 340.458 nm を用いた。(担持量 Pd/Au/CeO_2 : Au: 2.1 wt%, Pd: 0.21 wt %)

XANES 測定 (あいちシンクロトロン光センター)

サンプル 130 mg を適切な圧力でプレスすることで、 Φ : 10 mm のペレットを作成し、あいちシンクロトロン光センター-BL11S2 において蛍光法で Pd-K 端を測定した。標準サンプルとして Pd foil および PdO を用いた。この手法によって、 Pd/Au/CeO_2 および $\text{Pd-Au/Al}_2\text{O}_3$ 触媒の Pd K 端 XANES 測定を行った。

XANES・EXAFS 測定 (SPring-8)

サンプル 130 mg を適切な圧力でプレスすることで、 Φ : 10 mm のペレットを作成し、SPring-8BL14B2 において蛍光法でその他のサンプルの Pd-K 端および Au-L3 端を測定した。標準サンプルとして Pd foil, PdO, Au foil を用いた。Ar 雰囲気で作製したサンプルについては、グローブボックス内で封入することによって大気に触れさせずに測定を行った。

TEM

エタノール中に微量の触媒を分散させ、超音波洗浄機で 15 分間分散させたのち、30 分静置して大きい粒子を沈殿させ、上澄みを分取し銅マイクログリッド上に滴下し乾燥させたものをサンプルとして用いた。

STEM

TEM と同様にサンプルを調製した。

2.3.4.2. 触媒反応

典型的な触媒反応の手順を以下に示す。ねじ付きガラス製試験管 (容量: 20 mL) に磁気攪拌子、ビフェニル (15.4 mg, 0.1 mmol)、基質 (0.5 mmol)、Pd/Au/CeO₂ (140 mg)、溶媒 (2 mL) を入れ、蓋を被せて (締めない)、反応装置を用いて一定温度で反応させた。一定時間経過後、パストゥールピペットで反応液を分取し、ディスポーザブルシリンジで触媒を濾別し、濾液をエタノール (0.3 mL) に分散させ試料溶液とした。基質および生成物の定量には GC、定性には GC-MS を用いた。

酸素分圧を変更させて実験を行う際には、シュレンク管とバルーンを用いて雰囲気を変更した。

2.3.4.3. リーチングテスト

2.3.4.2. に示した手順で反応を行い、30 min 経過後にディスポーザブルシリンジを用いて触媒を取り除いた。攪拌子と濾液を新たな試験管に入れ、反応装置を用いて 4 h 経過後まで反応を行った。また標準条件下で 4 h 反応後に熱時ろ過を行い、溶液中の金属量を ICP-AES を用いて測定した。アルデヒドを基質とした場合は、2 h 経過後にディスポーザブルシリンジを用いて触媒を取り除いた。濾液と攪拌子を新たな試験管に入れ、反応装置を用いて 24 h 経過後まで反応を行った。

2.3.4.4. 触媒の再使用

2.3.4.2. に示した手順で反応を行い、1 h 経過後に反応を停止させた。メンブレンフィルターを用いて反応液から触媒を濾別し、アセトン 100 mL で洗浄した。吸引乾燥後、固体を回収し再度反応に用いた。回収後の触媒を 300 °C で 2 h 焼成し、これも反応に用いた。さらに回収、焼成後の触媒 200 mg を水 5 mL に分散させ、NaBH₄ 7 mg を加えて 2 h 激しく攪拌し NaBH₄ 還元も検討した。使用後の洗浄したのみの触媒もあいちシンクロトロン光センサーで XANES 測定を行った。

アルデヒドを基質とした場合は、2.3.4.2. に示した手順で反応を行い、24 h 経過後に反応を停止させた。メンブレンフィルターを用いて反応液から触媒を濾別し、アセトン 100 mL で洗浄した。吸引乾燥後、固体を回収し再度反応に用いた。

2.4. 飽和ケトンの酸化的脱水素反応における結果と考察

2.4.1. 触媒のキャラクタリゼーション

上記手法にて調製した Pd/Au/CeO₂ 触媒について ICP-AES, XRD, TEM, STEM, XPS, XAFS などによる分析を行った。まず ICP-AES によって元素分析を行い、2.3.4.1.の手法で担持した触媒に Au: 2.1 wt%, Pd: 0.21 wt%が担持されていることを確認した。XRD パターンからは CeO₂ に帰属されるピークが見られる一方、Au や Pd, PdO に帰属されるピークは見られなかった (Figure 2-1)。このことから、CeO₂ の格子構造 (赤線) が崩れていないことおよびパラジウムや金は高分散状態で担持されていることが明らかになった。次に TEM 像によってナノ粒子の粒径測定を行ったところ、不鮮明な像が得られ粒径分布は算出できなかった (Figure 2-2)。不鮮明な像が得られた原因を TEM の分解能によるものと考察し、より鮮明な像が得られる STEM を用いて観察を行い、同時に特性 X 線分析による元素マッピングを行った。STEM および STEM-EDS を用いて得られた像を Figure 2-3 に示す。STEM 像から貴金属ナノ粒子の粒径は平均 2.5 nm と計算され (Figure 2-4)、Pd と Au の特性 X 線マッピングの位置が一致したことから、Pd と Au が二元金属ナノ粒子を形成していることが示唆された (Figure 2-3 (b) (c))。以上のことから、CeO₂ 担体上に Pd と Au の二元金属ナノ粒子触媒が粒径 2.5 nm 程度で担持されていることが明らかになった。

次に金属種の価数測定を行った。まず XPS を用いて Pd および Au の価数を測定した。キャリブレーションは C 1s: 284.0 eV で行った。Au のスペクトルからは Au(0)に帰属できるようなスペクトルが得られた (Figure 2-5)。一方、Pd の 3d において XPS スペクトルを得ようとしたところ、スペクトルの積算が不十分でピークが確認できなかった。長時間の XPS 測定は、測定中に Pd 種の還元が起こることも課題である。そこで蛍光法 XANES によって Pd の価数を決定することを試みた。Pd K 端での吸収立ち上がりを標準試料と比較したスペクトルを Figure 2-6 に示す。Pd/Au/CeO₂ の立ち上がりは PdO とよく一致しており、Pd は 2 価の状態に担持されていることが明らかになった。NaBH₄ で処理したにもかかわらず Pd が 2 価で存在している理由を検討するため、Ar 雰囲気下、酸素を除去した条件で NaBH₄ 処理を行った触媒を調製した。Ar 雰囲気下で NaBH₄ 処理した触媒の XANES 測定および EXAFS 解析の結果を Figure 2-7 および Figure 2-8 と Table 2-2 (フィッティングパラメータ) に示す。Pd K 端の XANES 測定の結果、Ar 雰囲気下で NaBH₄ 処理した触媒の Pd は 0 価であり、EXAFS 解析の結果より Pd と Au が合金を形成していることが明らかになった。このことから Pd/Au/CeO₂ の Pd(II)生成パスは以下のようなと考えられる。Au(OH)_x と Pd(OH)_x が析出沈殿法によって担体表面に化学吸着する。NaBH₄ で処理することで Pd と Au の合金が生成する。最後に酸素で Pd が再酸化されることで、Pd(II)が生成する。Al₂O₃ で空気雰囲気下同様の調製法を行った場合、Pd はほとんど 0 価種だったこと (Figure 2-9) から、このような Au との合金を形成している Pd(0)種の酸素酸化によって Pd(II)が生成するパスは CeO₂ を担体として用いた場合特有のパスであると示唆された。

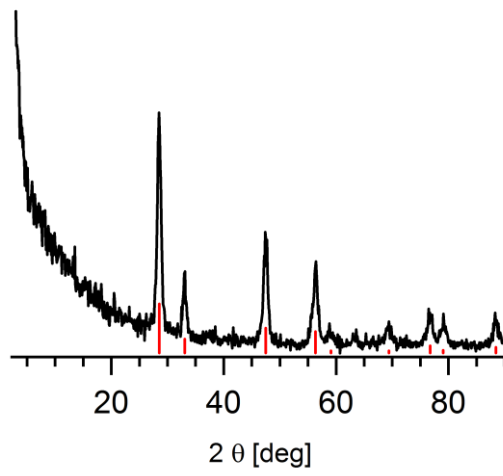


Figure 2-1. Pd/Au/CeO₂ 触媒の XRD パターン.

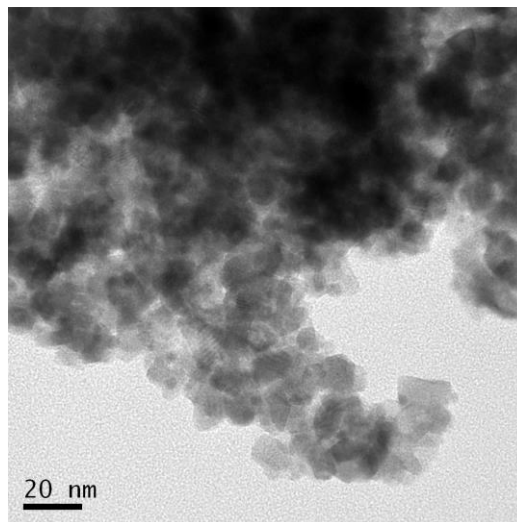


Figure 2-2. Pd/Au/CeO₂ 触媒の TEM 像.

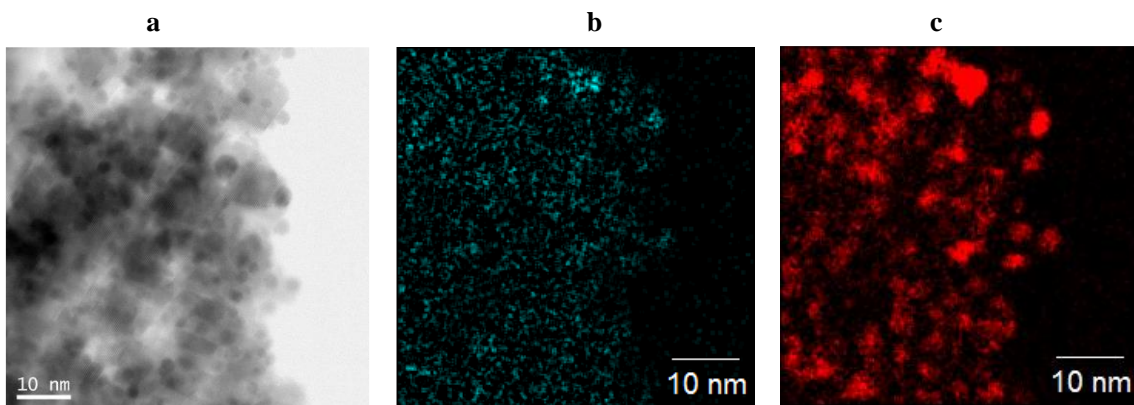


Figure 2-3. (a) Pd/Au/CeO₂ 触媒の STEM 像, (b) Pd/Au/CeO₂ 触媒の EDS マッピング (Pd: シアン), (c) Pd/Au/CeO₂ 触媒の EDS マッピング (Au: 赤),

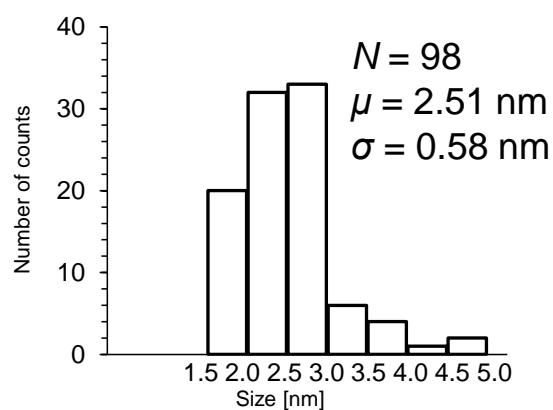


Figure 2-4. Pd/Au/CeO₂ 触媒上のナノ粒子粒径分布.

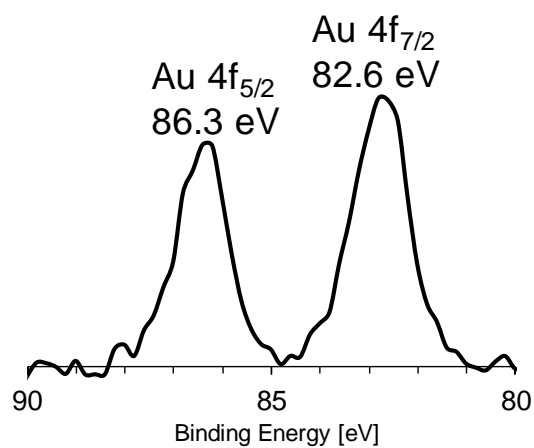


Figure 2-5. Pd/Au/CeO₂ 触媒の Au 4f XPS スペクトル.

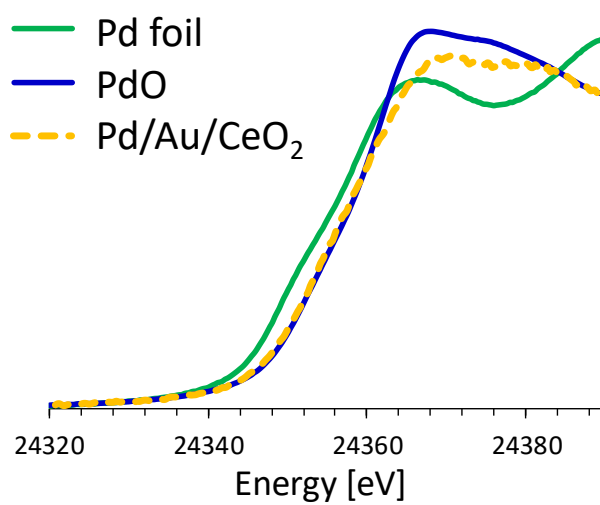


Figure 2-6. Pd/Au/CeO₂ 触媒の Pd K 端 XANES スペクトル.

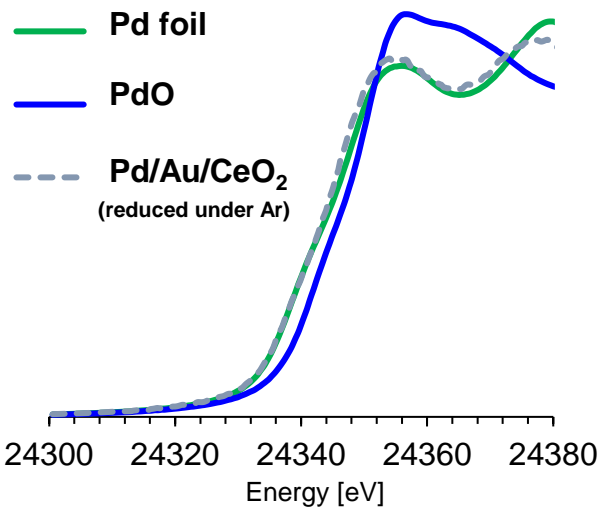


Figure 2-7. Ar 雰囲気下還元した Pd/Au/CeO₂ 触媒の Pd K 端 XANES スペクトル.

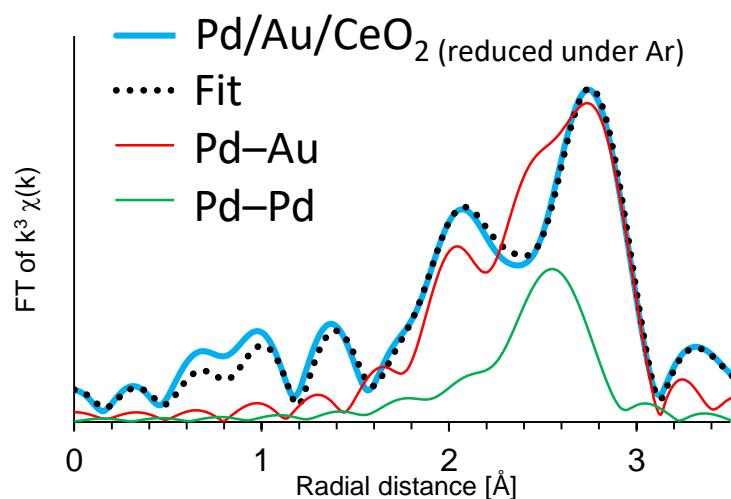
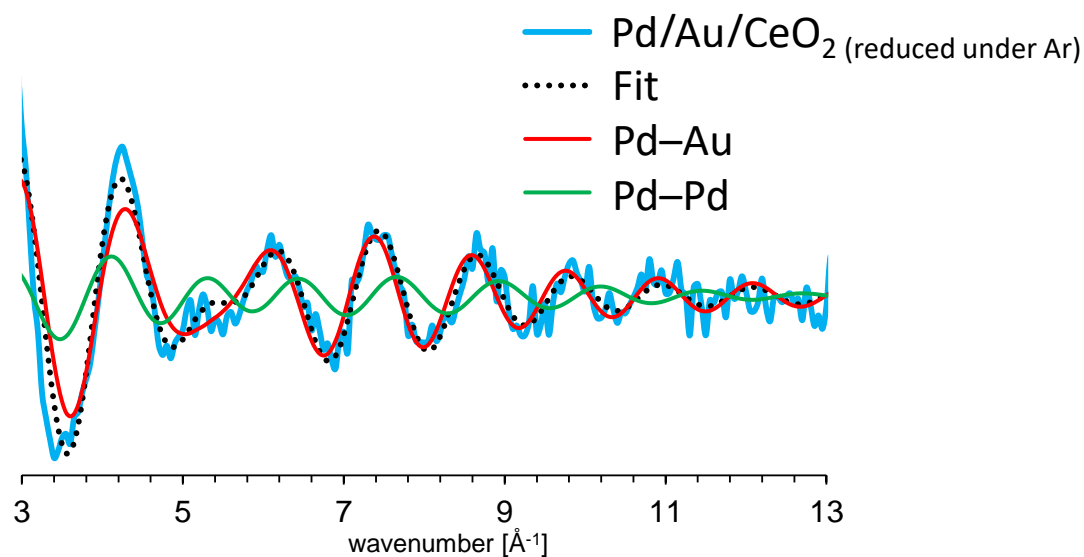


Figure 2-8. Ar 雰囲気下還元した Pd/Au/CeO₂ 触媒の Pd K 端 EXAFS スペクトルおよび動径分布関数と Au-Pd, Pd-Pd の結合によるフィッティングスペクトル ($k=3-13$)

Table 2-2. フィッティングパラメータ

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j_0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Au-Pd	6.28	2.82	-1.408	0.00981	0.00928
Pd-Pd	1.49	2.82	-4.571	0.01013	

CN: 配位数, R : 原子間距離, ΔE_{j_0} : 吸収端位置補正項, σ^2 : Debye-Waller 因子, R_f : path とのズレ

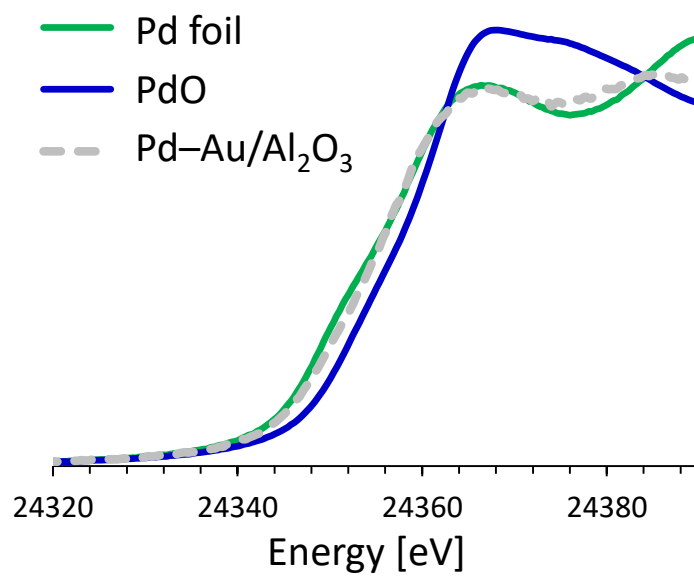


Figure 2-9. Pd-Au/Al₂O₃ 触媒の Pd K 端 XANES スペクトル.

2.4.2. 反応条件の最適化

2.4.2.1. 触媒効果

CeO₂担体上に種々の金属を担持した触媒を用いて、シクロヘキサノン (**1a**) からシクロヘキセノン (**2a**) への脱水素反応をモデルとして活性を評価した。

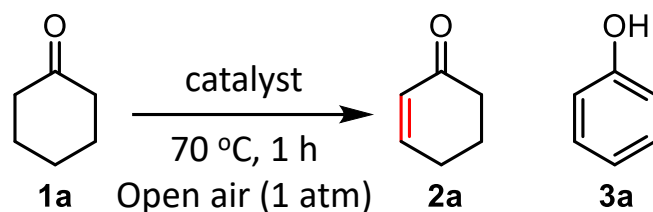
Pd, Pd(OH)_x や Au のみを担持した触媒では全く反応が進行しなかった一方、Au と Pd を担持した触媒 (Pd/Au/CeO₂) を用いた場合に反応が高効率で進行することを見出した (Table 2-3, entries 1–4)。Au/CeO₂ と Pd/CeO₂ の物理混合でも本反応は進行せず (Table 2-3, entry 8)、Pd(II) と Au が近接した構造が本反応に有効であると示唆された。担体のみや触媒がない条件では反応は全く進行しなかった (Table 2-3, entries 5, 6)。Ar 雰囲気では反応が全く進行しなかったことから、本反応は空气中酸素を酸化剤として利用していると明らかになった (Table 2-3, entry 7)。この反応を時間あたりの触媒回転数 (Turnover frequency: TOF) で評価すると約 122 h⁻¹ であり、均一系 Pd 触媒による反応系 (TOF: 2–3 h⁻¹) を上回る活性を示すことを見出した。

次に Au と Pd の比率を検討した。前駆体溶液の HAuCl₄ と K₂PdCl₄ の濃度を変えることで担持量を調製し、モデル反応の活性を比較した。結果を Table 2-4 に示す。Pd 量を固定して Au 量を変化させた場合の結果から、Pd に対する Au の割合が大きいほど収率が上がる傾向が示された (Table 2-4, entries 4–6)。一方、AuPd 比率を変化させずに担持量を変化させた結果から、本反応には金属比率のみでなく Pd 量も活性に影響を与えると明らかになった (Table 2-4, entries 2, 3)。このことから Pd 種の分散状態が重要であると示唆された。

さらに、Au 以外の金属と Pd を二元化した触媒を調製し、同反応の活性を比較した結果を Table 2-5 に示す。本反応には Pd–Au 以外の金属の組み合わせは活性を示さなかった。

次に担体効果を比較した。同様の触媒調製手法で、Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, LDH 上に二元金属ナノ粒子を担持し、同反応の活性を比較した (Table 2-6)。いずれの担体も CeO₂ より活性が劣る、もしくは活性を全く示さなかった。Al₂O₃ の XANES 結果 (Figure 2-9), Pd–Au/TiO₂ および Pd–Au/LDH に関する既報^{[21][23]} から Pd–Au/Al₂O₃, Pd–Au/TiO₂, Pd–Au/LDH の Pd は 0 価が主な種であることが知られている。一方、Pd/Au/CeO₂ の Pd は 2 価が主な種であることから、本反応は Pd(II) が触媒となって効率的に進行していることが示唆された。

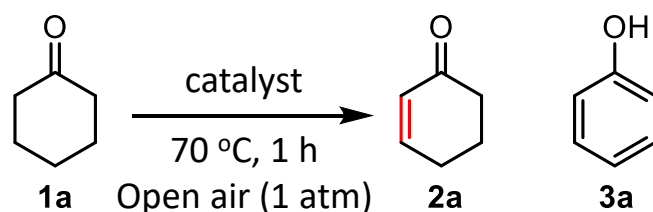
Table 2-3. 触媒効果^[a]



Entry	Catalyst	Conv. of 1a [%]	Yield of 2a [%]	Yield of 3a [%]
1	Pd/CeO ₂	29	<1	<1
2	Pd(OH) _x /CeO ₂	16	<1	<1
3	Au/CeO ₂	23	<1	<1
4	Pd/Au/CeO₂	75	74	<1
5	CeO ₂	7	<1	<1
6	None	<1	<1	<1
7 ^[b]	Pd/Au/CeO ₂	22	<1	<1
8 ^[c]	Pd/CeO ₂ + Au/CeO ₂	12	<1	<1

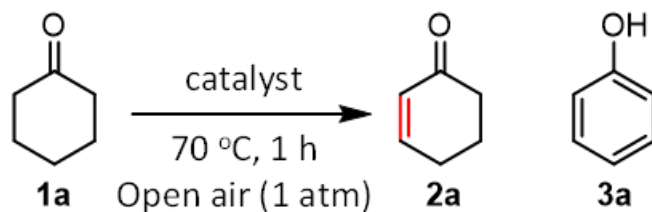
[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/CeO₂ (Pd: 4.9 mol%), Pd(OH)₂/CeO₂ (Pd: 4.9 mol%), Au/CeO₂ (Au: 3.9 mol%), Pd/Au/CeO₂ (Pd: 0.6 mol%, Au: 3.0 mol%), DMA (2 mL), 70 °C, open air (1 atm), 1 h. [b] Ar (1 atm). [c] Physical mixture (Au: 2.0 mol%, Pd: 2.5 mol%). Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

Table 2-4. 金属比率効果^[a]



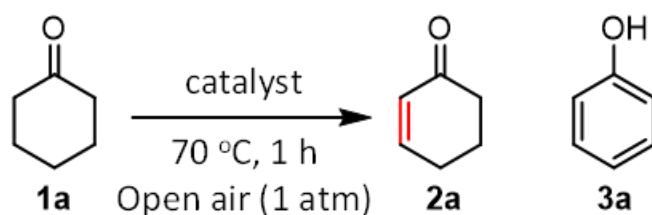
Entry	Au [mol%]	Pd [mol%]	Yield of 2a [%]	Yield of 3a [%]
1	3.5	0.6	74	<1
2	3.0	1.5	68	<1
3	2.9	2.9	32	<1
4	1.4	0.6	56	<1
5	0.5	0.5	54	<1
6	0.07	0.6	9	<1

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (140 mg), DMA (2 mL), 70 °C, open air (1 atm), 1 h. [b] Ar (1 atm). [c]: Physical mixture (Au: 2.0 mol%, Pd: 2.5 mol%). Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

Table 2-5. 異種金属効果^[a]

Entry	Catalyst	Conv. of 1a [%]	Yield of 2a [%]	Yield of 3a [%]
1	Pd–Fe/CeO ₂	24	<1	<1
2	Pd–Ru/CeO ₂	18	<1	<1
3	Pd–Pb/CeO ₂	20	<1	<1
4	Pd–Cu/CeO ₂	13	<1	<1

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Catalyst (140 mg, Pd: 0.6 mol%, another metal: 2.5 mol%), DMA (2 mL), 70 °C, open air (1 atm), 1 h. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

Table 2-6. 担体効果^[a]

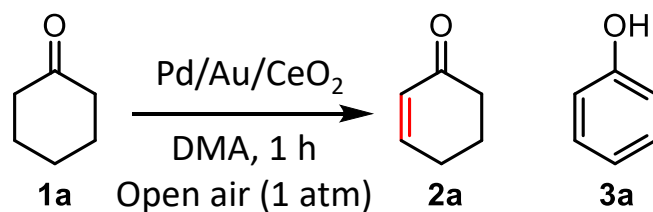
Entry	Catalyst (mol%)	Yield of 2a [%]	Yield of 3a [%]
1	Pd/Au/CeO ₂ (Pd: 0.6, Au: 3.0)	74	<1
2	Pd–Au/Al ₂ O ₃ (Pd: 0.6, Au: 0.2)	18	<1
3	Pd–Au/Al ₂ O ₃ (Pd: 0.6, Au: 3.5)	25	<1
4	Pd–Au/ZrO ₂ (Pd: 0.5, Au: 0.2)	<1	<1
5	Pd–Au/TiO ₂ (Pd: 0.5, Au: 0.2)	<1	<1
6	Pd–Au/LDH (Pd: 0.6, Au: 0.4)	<1	<1

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Catalyst (140 mg), DMA (2 mL), open air (1 atm), 70 °C, 1 h. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

2.4.2.2. 温度効果

次に反応系の温度効果について検討した。反応温度を通常条件の 70 °C から上昇させたところ、転化率は向上した一方、収率が低下し、目的物の分解が示唆された。これより反応温度は 70 °C を最適とした。

Table 2-7. 温度効果^[a]

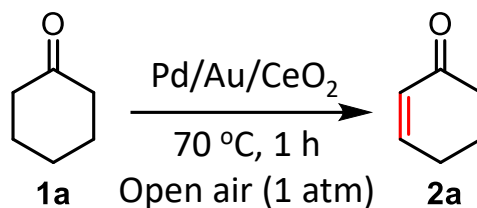


Entry	Temp. [°C]	Conv. of 1a [%]	Yield of 2a [%]	Yield of 3a [%]
1	70	82	80	<1
2	80	90	65	<1
3	90	89	34	<1

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (200 mg, Pd: 0.8 mol%, Au: 4.3 mol%), DMA (2 mL), open air (1 atm), 1 h. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

2.4.2.3. 溶媒効果

種々の溶媒を用いて反応活性を比較した。結果を Table 2-8 に示す。本反応は極性溶媒の DMA (*N,N*-dimethylacetamide) を用いた場合に最も効率的に進行したが、toluene や DMF などの汎用溶媒を用いても十分に進行した。一方、均一系 Pd 触媒を用いた系で溶媒兼配位子として利用されている DMSO (dimethyl sulfoxide)^[17]を用いた場合では反応は全く進行しなかった。DMSO は Pd に配位することでシクロヘキセノンからフェノールへの過剰脱水素を抑制することが知られている^[17]。DMSO 溶媒で反応が全く進行しない本反応系は均一系 Pd 触媒と異なった機構で選択的脱水素を実現していることが示唆された。また担持 Pd 触媒と DMSO を用いて疑均一系触媒作用で脱水素反応を行っている報告も存在するが^[18]、本反応系は異なった触媒作用を示すことが明らかになった。

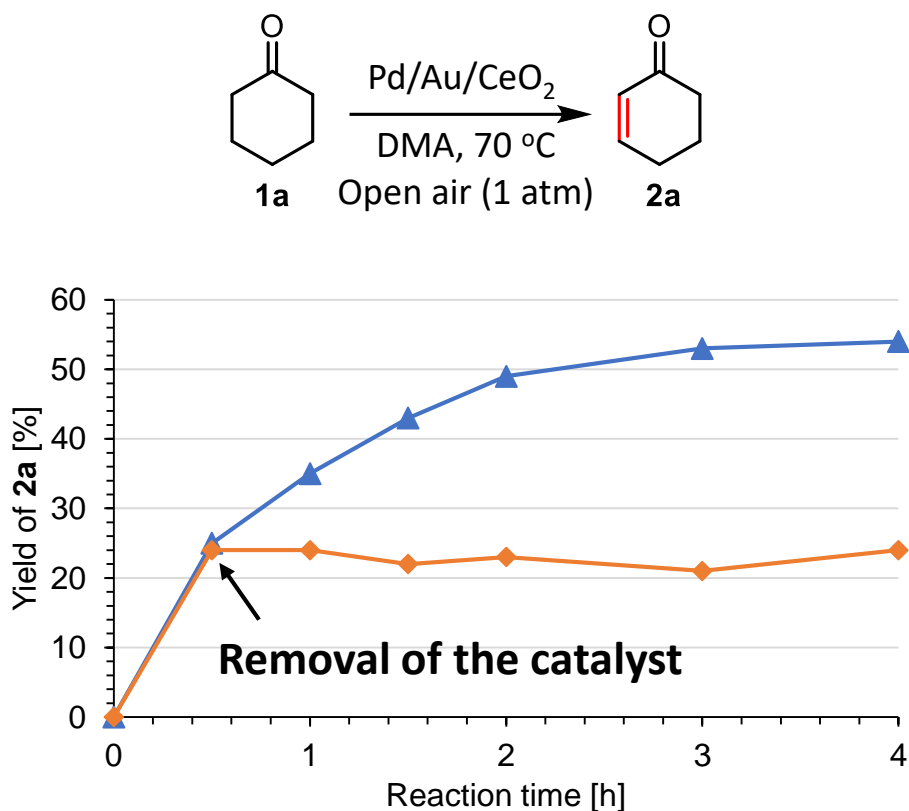
Table 2-8. 溶媒効果^[a]

Entry	Solvent	Conv. of 1a [%]	Yield of 2a [%]
1	DMA	75	74
2	CPME	86	56
3	Toluene	73	51
4	Dioxane	65	43
5	Butyl Acetate	49	37
6	Heptane	69	32
7	DMF	60	32
8	Mesitylene	61	31
9	NMP	39	16
10	Diglyme	18	<1
11	Dioxane/H ₂ O (1:1)	18	<1
12	DMSO	2	<1

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (140 mg, Pd: 0.6 mol%, Au: 3.0 mol%), solvent (2 mL), open air (1 atm), 70 °C, 1 h. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard. DMF: Dimethyl formamide, CPME: Cyclopentylmethylether, NMP: *N*-Methyl pyrrolidone, DMSO: Dimethyl sulfoxide.

2.4.3. リーチングテスト

本反応系が不均一系触媒作用か確認するため、リーチングテストを行った。反応開始後 30 min 後の溶液を熱時ろ過したところ、目的物の収率は増加せず、反応がただちに停止していることが確認された (Scheme 2-20)。また、反応開始後 4 時間後の溶液からも金属種がほとんど検出されなかった (Pd: <0.24 %, Au: <0.04 %)。このことから本反応系は真に不均一系であると示唆された。



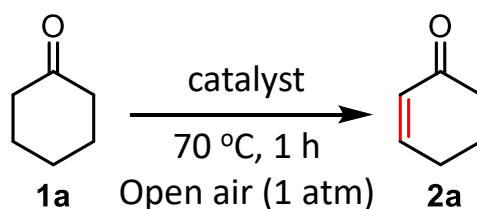
Scheme 2-20. リーチングテスト^[a]

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (100 mg, Pd: 0.4 mol%, Au: 2.5 mol%), DMA (2 mL), open air (1 atm), 70 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

2.4.4. 触媒の再使用

触媒の再使用が可能か検討した。反応終了後の触媒をろ過によって回収・洗浄して 2 回目の反応に用いたところ、反応が全く進行しなかった (Table 2-9, entry 2)。使用後の触媒の Pd K 端 XANES 測定と IR 測定を行った。Pd K 端 XANES 測定の結果から、Pd の価数が 0 価に変化していることが明らかになった (Figure 2-10)。また IR の結果から、触媒に有機物が付着していることが示唆された (Figure 2-11)。使用後の触媒は焼成することで収率が 38% まで改善し、焼成した触媒を NaBH₄ 処理することで活性が 61% まで復活した (Table 2-9, entries 3, 4)。空気雰囲気下 300 °C での焼成は表面に付着していた有機物を除去する効果のみならず、Pd(0)を Pd(II)に酸化させる効果が知られている^[22]。また NaBH₄還元によって再度合金化→空気酸化の調製時と同じパスを経由することで、特異な活性点が復活することが考えられる。

Table 2-9. 触媒の再使用^[a]



Entry	Catalyst	Conv. of 1a [%]	Yield of 2a [%]
1	Fresh	75	74
2	Used	8	<1
3	Used, Calcination	42	38
4	Used, Calcination, Reduction	71	61

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (140 mg, Pd: 0.6 mol%, Au: 3.0 mol%), DMA (2 mL), open air (1 atm), 70 °C, 1 h. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

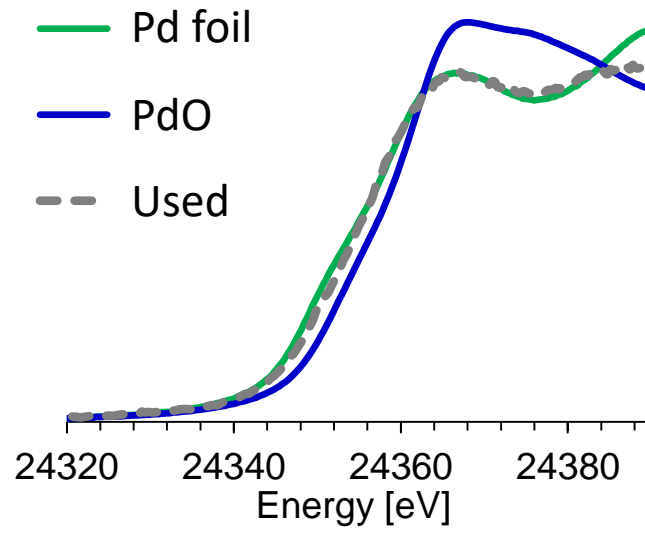


Figure 2-10. 使用後の Pd/Au/CeO₂ 触媒の Pd-K 端 XANES スペクトル

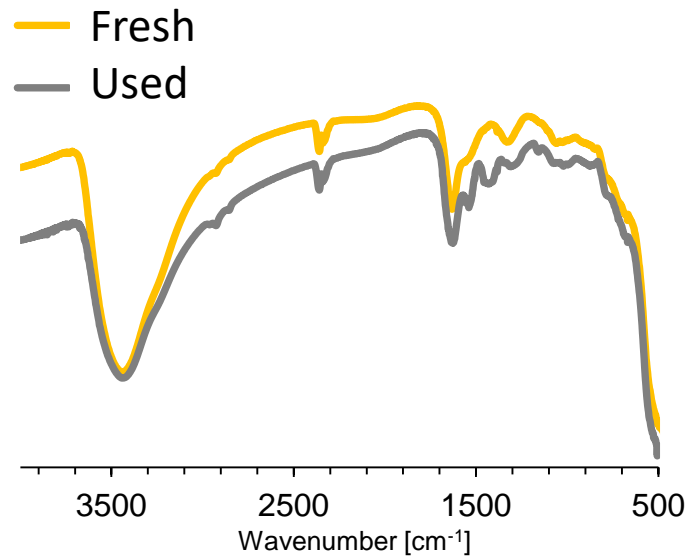


Figure 2-11. 使用前触媒と使用後触媒の IR スペクトル

2.4.5. 基質適用性

本反応系の基質適用性について検討した。まず無置換のシクロヘキサノン (**1a**) について触媒量を増加させたところ、GC 収率 80%で目的物が得られた。また 4 位置換シクロヘキサノンについては Ph, CF₃ 基 (**2b**, **2f**) を除いて良好な収率で反応が進行した (**2c**, **2d**, **2e**, **2j**)。このような電子求引基で置換されている場合には基質が芳香環形成した化合物が確認され、**2.4.6.1.**のようなパスで芳香環形成が逐次的脱水素反応により進行していると予想された。2 位を置換した基質として 2-メチルシクロヘキサノン (**2g**) と 2-フェニルシクロヘキサノン (**2h**) を基質として脱水素反応を行ったところ、2-メチルシクロヘキサノンでは無置換のシクロヘキサノンと比較して収率が低下し、脱水素の位置選択性も見られなかった。一方、2-フェニルシクロヘキサノンをを用いた場合にはフェニル基の側が脱水素された不飽和ケトン (**2h**) が選択的に得られた。このことから本反応系の反応機構を考察するとまずシクロヘキサノンの α 位が脱プロトンされ、メタル化が起こる。この時の脱プロトンされたアニオンの安定性を考えると、2-フェニルシクロヘキサノンでは芳香環側が脱プロトンされたアニオンのほうが共鳴効果で安定である。そのため、2-フェニルシクロヘキサノンの選択的な脱水素は芳香環による遷移状態および中間体安定化効果で説明できる。2-メチルシクロヘキサノンでは、脱水素の位置選択性が見られず、置換基による安定化効果はないと考えられる。

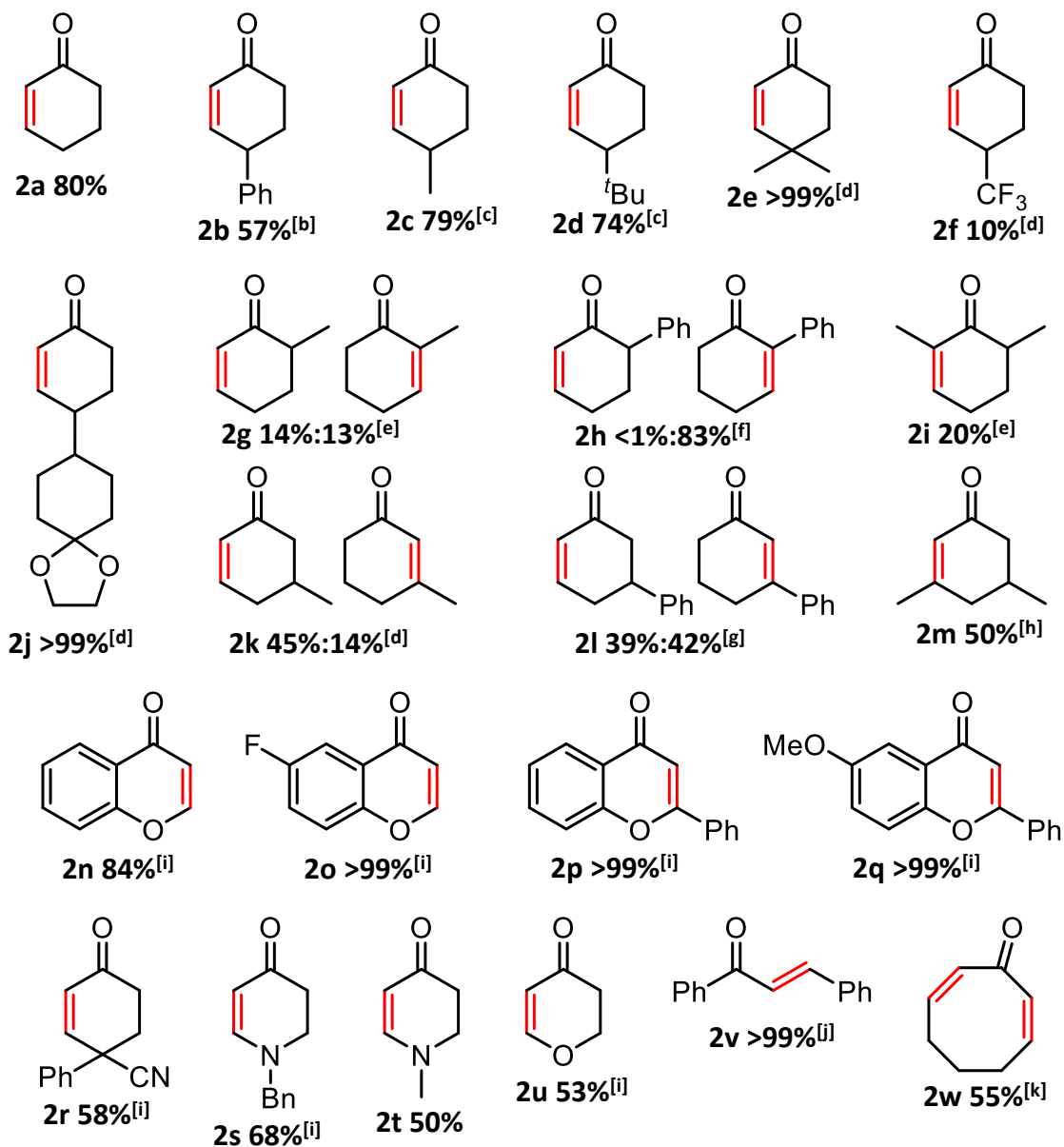
次に 3 位が置換されたシクロヘキサノンとして 3-メチルシクロヘキサノン (**2k**) および 3-フェニルシクロヘキサノン (**2l**) を基質として反応を行ったところ、3-メチルシクロヘキサノンの場合は選択的に無置換側の脱水素体が得られた一方、3-フェニルシクロヘキサノンの場合はほぼ同量の脱水素体がそれぞれ得られた。3 位置換体の場合で選択性に寄与する反応機構は β 水素脱離と予想されるが、3 位置換基が *S* 体、*R* 体のいずれであっても、置換基がエカトリアルにある場合、 α 位プロトンのうち片方のみしか続く β 水素脱離が進行しないと考えられる。(Scheme 2-21)。シクロヘキサノン類の環反転エネルギーは約 4.0 kcal/mol 程度であることが知られており^[24a]、室温で十分環反転は進行し、置換基をエカトリアル側に有するものと考えられる。実際、3-メチルシクロヘキサノンのエカトリアル/アキシシャルの 303 K での平衡定数は約 15 とほとんどがエカトリアルであることが報告されている^[24b]。3-フェニルシクロヘキサノンのデータはないが、フェニルシクロヘキサノンのアキシシャル/エカトリアルエネルギー差は 2.7 kcal/mol であることが報告されている^[24c]。どちらの基質も純品の光学純度は不明だが、反応条件においてエカトリアル側に偏っているとすると、いずれの光学異性体であっても置換基側の α 位プロトンのうち片方のみを脱プロトンした場合しか β 水素脱離が進行しないため、置換基のない側の 5, 6 位で脱水素が優先的に起こると予想される。実際に 3-メチルシクロヘキサノンは置換基のない側が選択的に脱水素されている一方で、3-フェニルシクロヘキサノンは非選択的に脱水素体が得られている。理由として、置換基によって α プロトンの反応性が変化する、エノール型で α 位活性化が起こる、などが考えられる。3 位に置換基を有することで α 位プロトンの反応

性が増加すれば、置換基側脱水素の反応速度は向上する。ケト型でなくエノール型で α 位活性化が進行するならば $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$ の区別がなくなるため非選択的となる。

本反応系はシクロヘキサノン類のみならずヘテロ原子を有する基質 (**2s**, **2t**, **2u**) や、シクロオクタノン類 (**2w**)、芳香族ケトン (**2v**)、生物活性物質として有用なクロモン類 (**2n**, **2o**)、フラボン類 (**2p**, **2q**) に適用可能であり、またシアノ基 (**2r**)、フルオロ基 (**2o**)、メトキシ基 (**2q**) に対する官能基耐性を示した。フラボン類の脱水素反応は金触媒を用いても開発されている。**2p** と同様の条件で金触媒 (Au/CeO_2) による脱水素反応を行ったところ、収率は 63% で本反応系より劣る結果が得られた。このことから本反応系の触媒作用は金だけによるものではないことが示唆された。

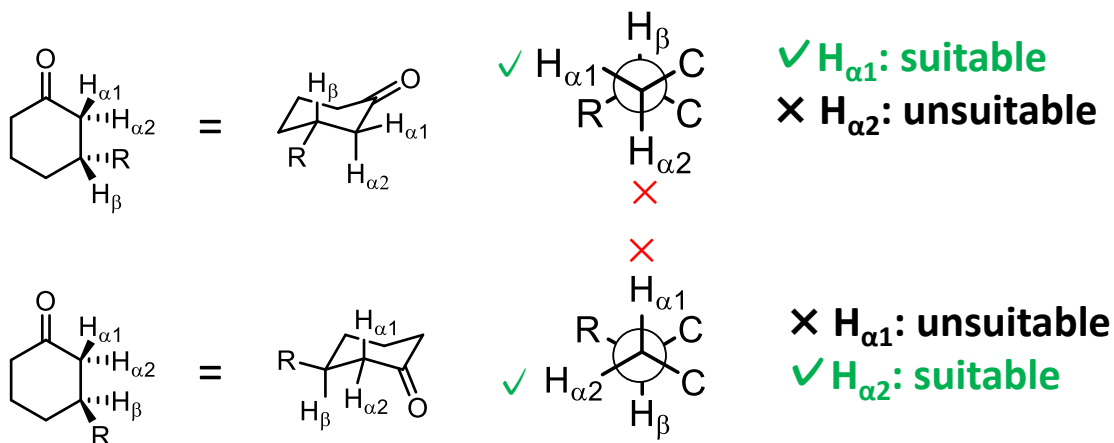
一方、選択的脱水素反応が進行しなかった基質として Table 2-11 に示すような基質が挙げられる。2 位にクロロ基やメトキシ基、4 位にアミド基やフェノール性ヒドロキシ基を有する基質は全く反応が進行しなかった。クロロ基やメトキシ基は α 位脱プロトンを阻害する効果、4 位アミドやフェノール性ヒドロキシは触媒への付着による阻害効果などが予想される。4 位にエステルや 2 位にカルボニルが導入された基質では芳香環形成反応が同時に進行し、不飽和ケトンが得られなかった。これらの反応パスは 4 位フェニル置換や 4 位トリフルオロメチル置換基質などと同様 2.4.6.1. で述べる。分子内に硫黄を有するチオクロマノンの脱水素反応は、金触媒で反応が進行することが報告されているものの、本反応系は目的物が得られなかった。このことから金触媒とは異なった触媒作用によるものと示唆された。直鎖ケトンを経験した時も反応は進行しなかった。直鎖ケトンは pK_a がシクロヘキサノン類よりも大きいことが知られており、そのため反応が進行しないと示唆された。アリル基を有する基質は、オレフィン部分が末端に移動した化合物が確認された。

Table 2-10. 基質適用性^[a]



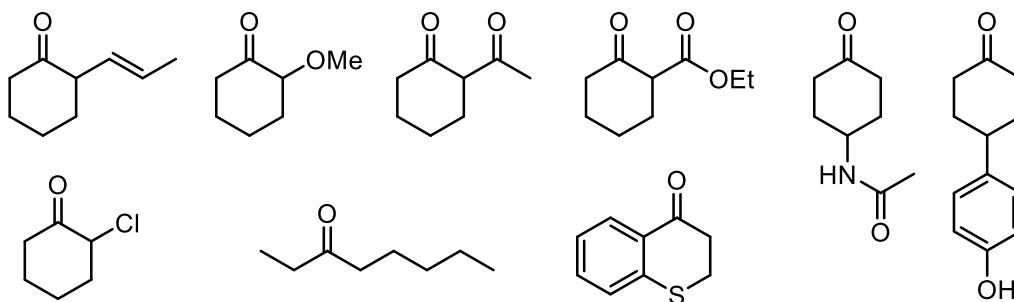
[a] Reaction conditions: Substrate (0.05 mmol), Pd/Au/CeO₂ (200 mg, Pd: 0.8 mol%, Au: 4.3 mol%), DMA (2 mL), open air (1 atm), 70 °C, 1 h. [b] 60 °C, 4 h. [c] Pd/Au/CeO₂ (140 mg, Pd: 0.6 mol%, Au: 3.0 mol%). [d] 4 h. [e] 120 °C. [f] 85 °C, 1 h. [g] 90 °C 2 h. [h] 80 °C, 4 h. [i] 24 h. [j] 120 °C, 24 h. [k] 100 °C, 24 h.

Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.



Scheme 2-21. 3 位置換シクロヘキサノン類の置換基側での β 水素脱離パス

Table 2-11. 選択的脱水素反応が進行しなかった基質



2.4.6. 反応機構の検討

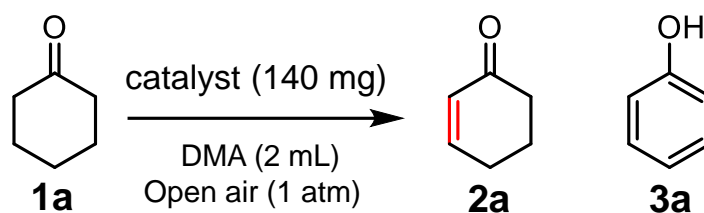
本反応系の反応機構および反応パスを検討した。Pd(0)-Au/LDH 触媒では 130 °C においてシクロヘキサノン類からフェノールへの合成が報告されている一方、本触媒 (Pd(II)-on-Au/CeO₂) は 70 °C でシクロヘキサノン類からシクロヘキセノン類への選択的な脱水素反応を実現している。この選択性や本反応系の律速段階を検討するために種々の実験を行った。

2.4.6.1. 生成物の選択性に関する検討

既報^[21]に従って Pd(0)₁-Au₉/LDH 触媒 (Au content: 0.148 mmol/g, Pd content: 0.024 mmol/g) を調製し、それと同程度の担持量の Pd/Au/CeO₂ 触媒を用いてシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの脱水素反応を行った。結果を Table 2-12 に示す。70 °C においては Pd/Au/CeO₂、Pd(0)₁-Au₉/LDH いずれもシクロヘキセノンが生成し、フェノールは得られなかった。100 °C では Pd/Au/CeO₂ はシクロヘキサノン転化率シクロヘキセノン収率ともに向上した一方、Pd(0)₁-Au₉/LDH はシクロヘキセノンがほとんど得られずフェノールが得られた。Pd(0)₁-Au₉/LDH 触媒を用いた系ではシクロヘキセノン 2 分子からフェノールとシクロヘキサノンへの不均化反応が進行することが報告されている^[21]。Pd(0)₁-Au₉/LDH を用いた場合はこの不均化機構によって選択的にフェノールが得られることが示唆された。130 °C においては Pd/Au/CeO₂ を用いた場合でもフェノールが生成したが、同条件でシクロヘキセノンはまだ残存していた。このことから Pd/Au/CeO₂ 触媒を用いた場合にはシクロヘキセノンからフェノールへの反応速度は Pd(0)₁-Au₉/LDH 触媒と比較して遅く、不均化機構ではないことが示唆された。基質適用性の実験においてシクロオクタノンを基質とした場合も 1 脱水素体を經由し 2 脱水素体が最終生成物となったことから、130 °C で Pd/Au/CeO₂ を用いた場合のフェノール生成パスは逐次脱水素によるものだと示唆された。反応パスをまとめた結果を Scheme 2-22 に示す。既報^[21]の Pd(0)₁-Au₉/LDH 触媒 (100 mg) を用いて 70 °C でシクロヘキサノンからシクロヘキセノンの生成速度を、反応開始後 30 分間で 5 分ごとに測定したところ、1 段階目のシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの脱水素速度は約 0.27 mM/min (TOF: 0.23 min⁻¹) と遅く、またフェノールも生成しない。既報^[21]では反応温度 130 °C において、Pd(0)₁-Au₉/LDH 触媒 (105 mg) を用いた場合に、シクロヘキサノンからのフェノールの生成速度が約 4 mM/min (TOF: 3.2 min⁻¹)、シクロヘキセノンからフェノールとシクロヘキサノンへの不均化反応の速度が約 25 mM/min (TOF: 20 min⁻¹) であることが報告されている。このとき、シクロヘキサノンの脱水素速度よりも、シクロヘキセノンの不均化反応の速度のほうが速いため、主生成物はフェノールとなり、シクロヘキセノンを選択的に得ることはできない。本研究で見出した Pd/Au/CeO₂ 触媒は 70 °C で 1 段階目の脱水素が約 1.2 mM/min (TOF: 2.4 min⁻¹) と素早く進行する上、70 °C では不均化反応を進行させず、逐次脱水素の反応速度が 1 段階目の脱水素と比較して遅いため、シクロヘキセノンが選択的に合成できると明らかになった。

以上の実験結果より、シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの選択的な脱水素反応が Pd(0)₁-Au₉/LDH では困難であったが Pd/Au/CeO₂ 触媒を用いて実現できた理由は、Pd/Au/CeO₂ 触媒が温和な条件下でシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの脱水素反応を進行させる特異な活性点を有するためと示唆された。

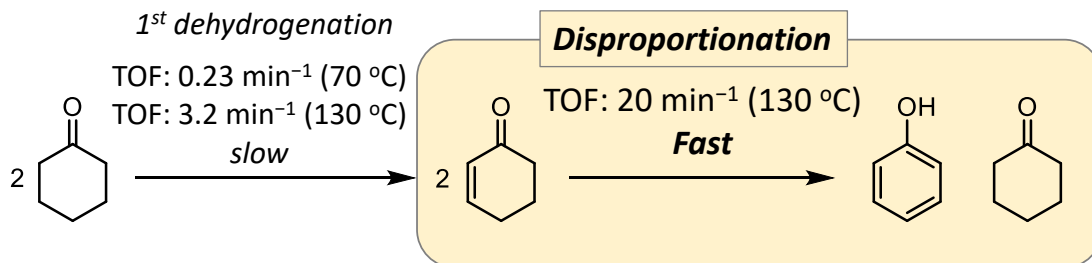
Table 2-12. LDH 担体との比較^[a]



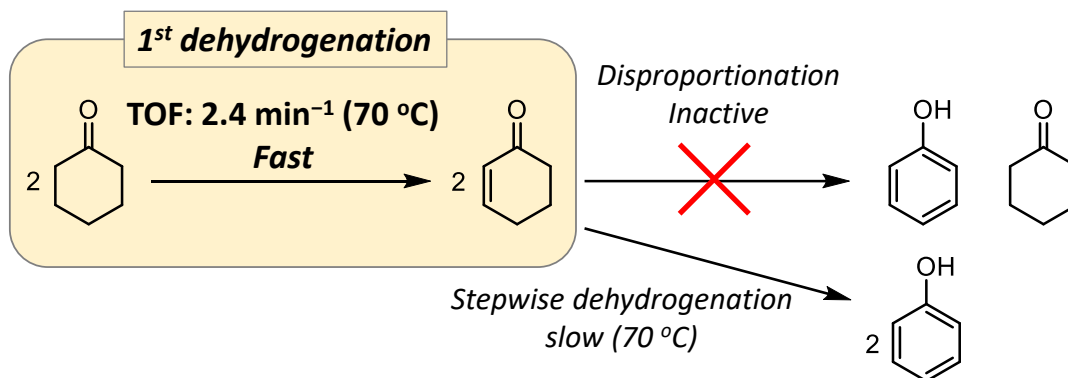
Entry	Support	Temp. [°C]	Time [h]	Conv. of 1a [%]	Yield of 2a [%]	Yield of 3a [%]
1	CeO ₂	70	1	57	33	<1
2	CeO ₂	70	2	64	38	<1
3	LDH	70	1	28	3	<1
4	LDH	70	2	31	8	<1
5	CeO ₂	100	1	91	53	<1
6	CeO ₂	100	2	95	48	<1
7	LDH	100	1	96	1	49
8	LDH	100	2	96	1	59
9	CeO ₂	130	1	89	18	13
10	CeO ₂	130	2	93	15	15
11	LDH	130	1	99	<1	41
12	LDH	130	2	>99	<1	50

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd-Au/LDH (Pd: 0.5 mol%, Au: 3.1 mol%), Pd/Au/CeO₂ (Pd: 0.6 mol%, Au: 3.0 mol%), DMA (2 mL), open air (1 atm). Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

■ The dehydrogenation path using Pd–Au/LDH



■ The dehydrogenation path using Pd/Au/CeO₂



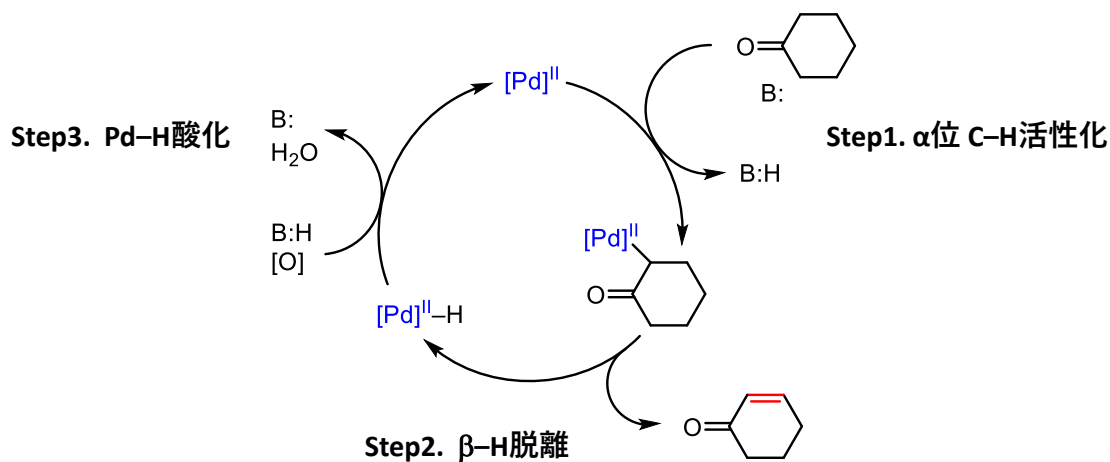
Scheme 2-22. Pd–Au/LDH および Pd/Au/CeO₂ を用いた場合のシクロヘキサノン脱水素パス

2.4.6.2. 律速段階に関する検討

次に Pd/Au/CeO₂ 触媒を用いた本反応系の律速段階を検討した。本反応系の触媒サイクルを Scheme 2-23 に示すような α 位 C-H 結合活性化とメタル化、 β ヒドリド脱離、Pd-H 種再酸化の 3 段階からなると想定し、それぞれの段階について速度論解析を行った。

まず、酸素分圧を変更した条件でシクロヘキサノン (**1a**) からシクロヘセノン (**2a**) への速度論解析を行ったところ、酸素分圧 0.1 atm: 0.84 mM/min, 0.21 atm: 1.19 mM/min, 0.3 atm: 1.03 mM/min, 0.4 atm: 1.01 mM/min と酸素濃度と反応速度に依存性は見られなかった (Figure 2-12)。このことから、本反応系の律速段階は Pd-H 種再酸化ではないと明らかになった。

次に重水素化された基質を用いて速度論的同位体効果を検討した。空気雰囲気下、 α 位プロトンが重水素化されたシクロヘキサノン-*d*₄ を基質として用いたところ、反応速度は無置換の場合よりも低下し ($k_H/k_D = 2.2$)、速度論的同位体効果が確認された (Figure 2-13)。一方で、すべての水素が重水素化されたシクロヘキサノン-*d*₁₀ を基質に用いたところ、反応速度はシクロヘキサノン-*d*₄ と同程度だった ($k_H/k_D = 1.1$) (Figure 2-14)。以上の実験結果から、本反応の律速段階は α 位 C-H 結合活性化であると明らかになった。



Scheme 2-23. 本反応の想定触媒サイクル

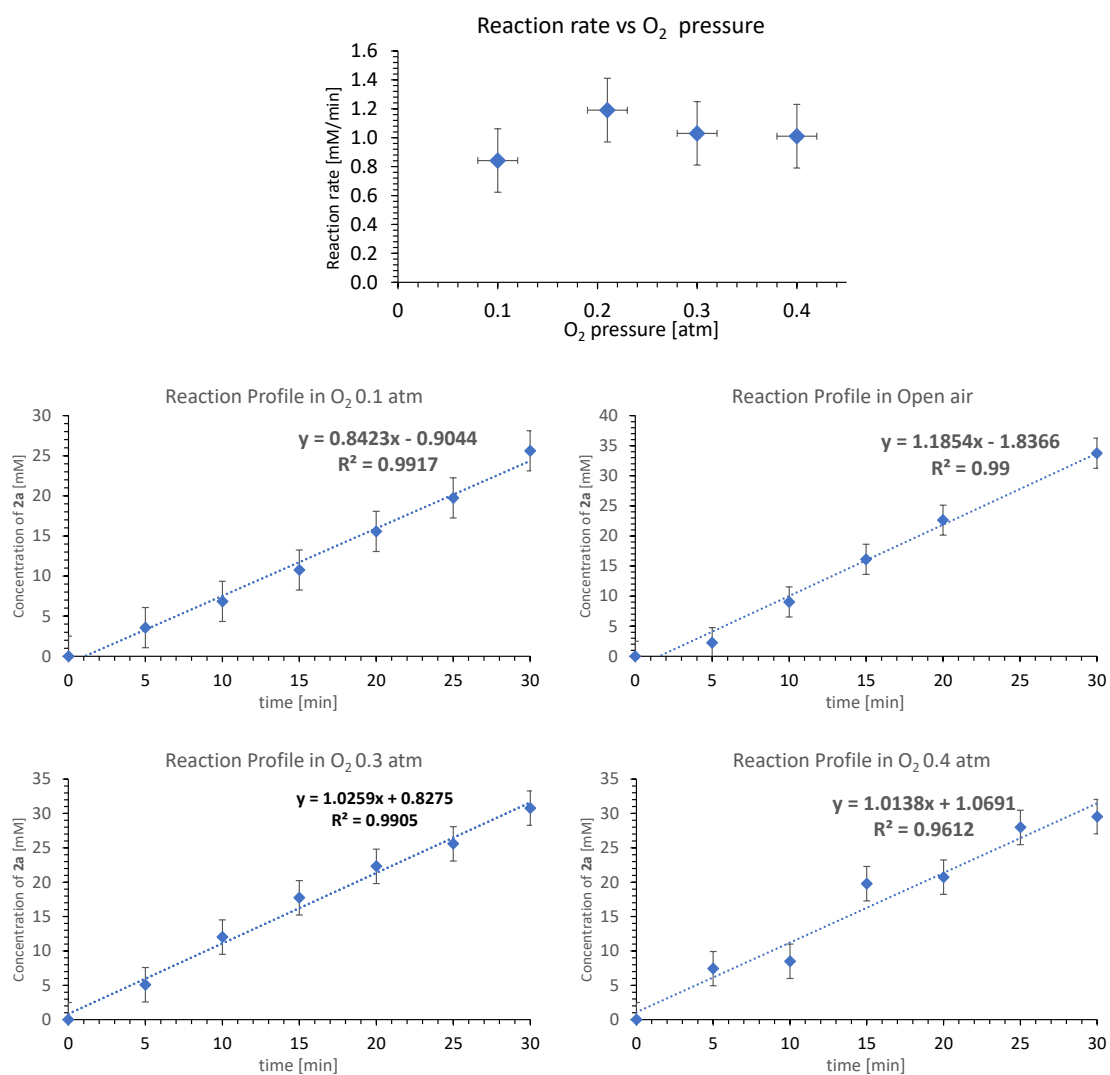
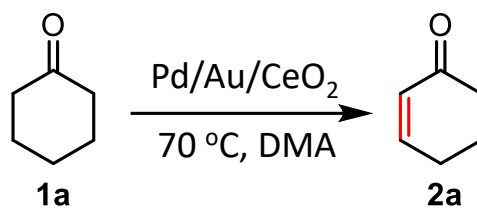


Figure 2-12. 反応速度の酸素分圧依存性^[a]

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (50 mg, Pd: 0.2 mol%, Au: 1.3 mol%), DMA (2 mL), 70 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

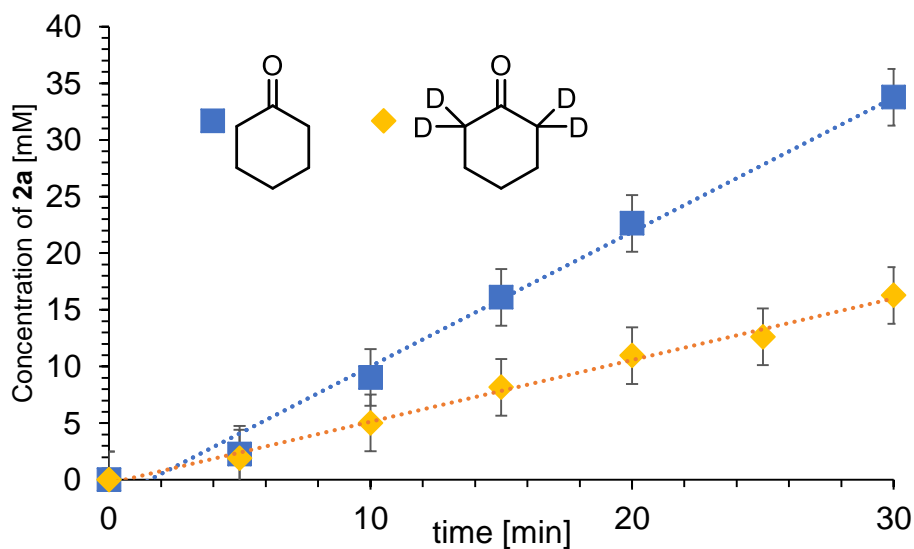


Figure 2-13. シクロヘキサノン- d_4 を用いた速度論解析^[a]

[a] Reaction conditions: Cyclohexanone (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (50 mg, Pd: 0.2 mol%, Au: 1.3 mol%), DMA (2 mL), 70 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

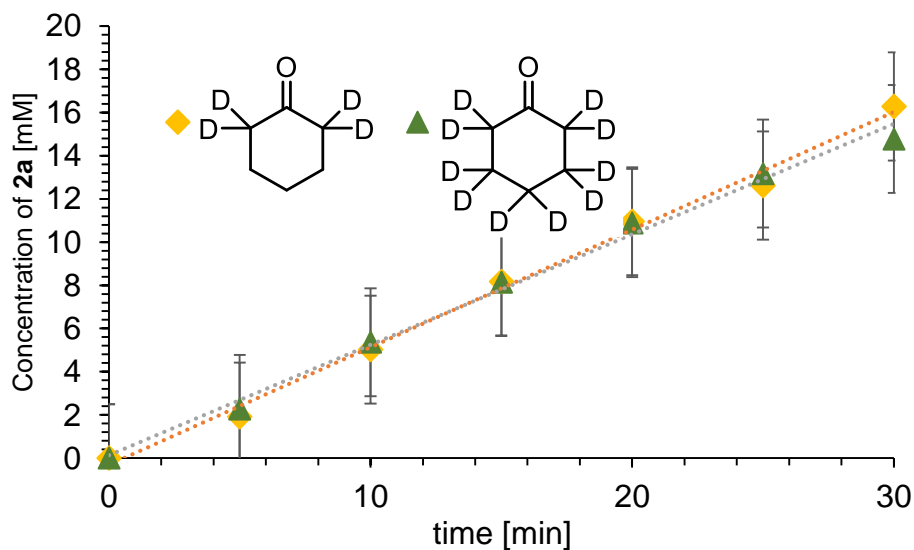


Figure 2-14. シクロヘキサノン- d_{10} を用いた速度論解析^[a]

[a] Reaction conditions: Cyclohexanone (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ (50 mg, Pd: 0.2 mol%, Au: 1.3 mol%), DMA (2 mL), 70 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

2.5. アルデヒドの脱水素反応における結果と考察

2.5.1 反応条件の最適化

2.5.1.1. 触媒効果

Au および Pd もしくはその両方を担持した触媒を用いて、1-オクタナール (**1x**) をモデル基質として反応を行い、その触媒効果について検討した (Table 2-13)。Au/Al₂O₃ や Pd/Al₂O₃ など Au, Pd のいずれか片方のみを担持した触媒では目的生成物の *trans*-2-オクテナール (**2x**) は全く生成せず、オクタン酸 (**3x**) のみが生成した (Entries 1–3)。また、Au/Al₂O₃ と Pd/Al₂O₃ の物理混合についても **2x** が生成したが Pd–Au/Al₂O₃ と比較して **2x** 収率が大幅に低いことから、同一担体上に Au, Pd ナノ粒子が高分散担持された触媒が本反応に有効であることが明らかとなった (Entry 4)。担体効果を検討したところ、酸化物担体の中で Al₂O₃ が最も高活性を示した (Entries 5–8)。担体の Al₂O₃ のみを添加した場合に **1x** の転化および **3x** の生成が抑制されたため、Al₂O₃ は **1x** の自動酸化を抑制していることが明らかとなった (Entries 9–11)。Ar 雰囲気では **2x**, **3x** とともに全く生成しなかったことから本反応系は酸素を最終酸化剤としていることが示された (Entry 12)。

Table 2-13. 触媒効果^[a].

Reaction scheme: 1x (1-octanal) $\xrightarrow[\text{DMA (2 mL)}]{\text{catalyst, open air (1 atm)}}$ 2x (*trans*-2-octenal) + 3x (octanoic acid)

Entry	Catalyst	Conv. of 1x [%]	Yield [%]	
			2x	3x
1	Au/Al ₂ O ₃	17	<1	15
2	Pd/Al ₂ O ₃	48	<1	23
3 ^[b]	Pd–Au/Al ₂ O ₃	83	56	14
4	Au/Al ₂ O ₃ + Pd/Al ₂ O ₃	37	9	15
5	Pd/Au/CeO ₂	85	41	12
6	Pd–Au/TiO ₂	91	12	39
7	Pd–Au/ZrO ₂	34	<1	9
8	Pd–Au/LDH	54	<1	26
9	None	78	<1	71
10	Al ₂ O ₃	<1	<1	<1
11	CeO ₂	46	<1	34
12 ^{[b][c]}	Pd–Au/Al ₂ O ₃	7	<1	<1

[a] Reaction conditions: Catalyst (100 mg, total metal: 4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), DMA (2 mL), 50 °C, open air (1 atm), 24 h, DMA: Dimethyl acetoamide. [b] Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%. [c] Under Ar (1 atm).

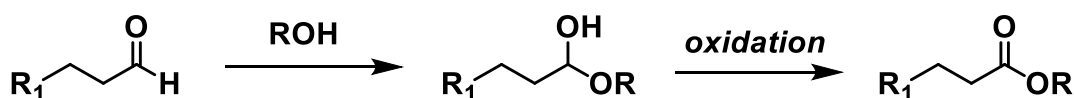
2.5.1.2. 溶媒効果

Pd–Au/Al₂O₃ を触媒として用いて、本反応系における溶媒効果を検討した (Table 2-14)。非プロトン性極性溶媒の DMA (*N,N*-dimethylacetamide) において **2x** の収率、選択率が良く、プロトン性極性溶媒や無極性溶媒では **2x** が全く生成しなかった。非プロトン性極性溶媒である DMSO (Dimethyl sulfoxide) やアセトニトリルでは **2x** が生成しなかったのは (Entries 2 and 3)、溶媒が Pd ナノ粒子に強く配位することで触媒活性点を失活させていると示唆された。またアセトニトリルや水、酢酸ブチルを用いた場合は更に **3x** が生成した (Entries 3, 5 and 6)。このことから、アルデヒドに水が付加してジオール中間体が生成し、ジオールが酸化されることでカルボン酸が生成しているパスが考えられた (Scheme 2-24)。また、溶媒としてエタノールを用いるとエステルが生成したが、これも同様の反応経路で説明が可能であった。

Table 2-14. 溶媒効果^[a].

Entry	Solvent	Conv. of 1x [%]	Yield [%]	
			2x	3x
1	DMA	83	56	14
2	DMSO	20	<1	<1
3	Acetonitrile	>99	<1	64
4 ^[b]	Ethanol	>99	<1	16
5	DMA/H ₂ O (1:1)	>99	<1	89
6	Butyl acetate	60	<1	28
7	Toluene	17	<1	<1

[a] Reaction conditions Pd–Au/Al₂O₃ (Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), solvent (2 mL), open air (1 atm), 50 °C, 24 h, DMSO: Dimethyl sulfoxide. [b]: Yield of ethyl octanoate = 79 %



Scheme 2-24. カルボン酸およびエステル生成想定パス

2.5.1.3. 阻害効果

モデル反応のプロファイルを取ったところ、反応開始 4 時間後から **2x** の生成速度が低下することが明らかとなったため、生成物 **2x** および副生成物 **3x** による反応の阻害効果の有無を確認した (Table 2-15)。反応開始時から **2x** および **3x** を **1x** と等量添加して反応を行ったところ、**2x** 収率はいずれも低下した (Entries 4 and 5)。また反応後の溶液に触媒を新たに追加しても **2x** 収率は向上しなかったことから (Entries 2 and 6)、**2x** の収率を伸ばすには副反応による **3x** 生成を抑制する必要があると考えられた。また、阻害効果とは無関係に 50 °C、DMA 溶液中で触媒を 24 h 攪拌すると、触媒が失活し **2x** が全く生成しないことが明らかとなった (Entry 3)。2.5.1.2. 溶媒効果での DMSO やアセトニトリル中で **2x** が生成しなかったことと同様、溶媒が Pd に配位して活性が失われていくと考えられた。後述する再使用が可能であったことから、不可逆的な触媒構造変化などではなく、DMA が活性点に一時的に付着している可能性が示唆された。

Table 2-15. 阻害効果^[a].

Reaction scheme: **1x** (heptanal) $\xrightarrow[\text{open air (1 atm)}]{\text{catalyst}}$ **2x** (hept-2-enal) + **3x** (heptanoic acid)

Entry	Additive	Conv. of 1x [%]	Yield [%]	
			2x	3x
1	None	83	56	14
2 ^[b]	None	95	50	13
3 ^[c]	None	15	<1	15
4	2x (100 mol%)	36	36	9
5	3x (100 mol%)	32	16	-22
6 ^[d]	2x (50 mol%), 3x (15 mol%), H ₂ O (50 mol%)	92	51	12

[a] Reaction conditions: Catalyst (100 mg, Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), DMA (2 mL), 50 °C, open air (1 atm), 24 h. [b] Entry1 と同じ条件で 24 h 反応後の溶液に触媒 100 mg を追加した. [c] 50 °C, DMA 中で触媒 100 mg を 24 h 攪拌した後、**1x** (0.5 mmol) を加えた. [d]: **1x** (0.1 mmol, 20 mol%) として Entry1 の状態の溶液を模擬した、数値は 0.5 mmol を 100 mol% として算出した.

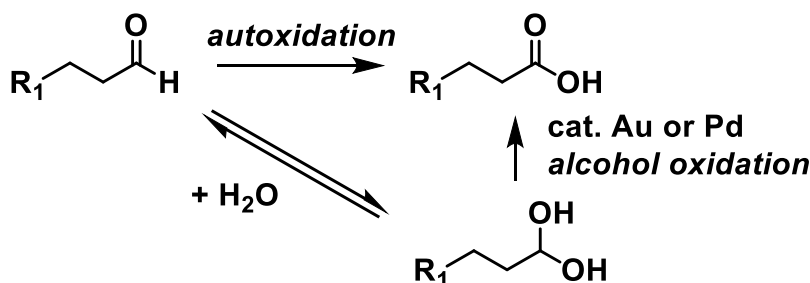
2.5.1.4 副反応の検討

2x の収率を向上するために **3x** の生成を抑制する必要性が示唆されたため、**3x** 生成の要因について検討を行った (Table 2-16)。まず、単純に 50 °C, DMA 中で 24 h, **1x** を攪拌したところ、**1x** が自動酸化され **3x** が 71 % 生成した (Entry 2)。同様の条件で Al₂O₃ を添加することにより、**3x** の生成は大幅に抑制されたことから、Al₂O₃ がラジカル捕捉剤として作用し^[25]、自動酸化による **3x** 反応に対する阻害効果を持つことが明らかとなった (Entry 3)。しかし、Au/Al₂O₃ を触媒として用いた場合でも **3x** が Pd-Au/Al₂O₃ と同様 15 % 程度生成した (Entry 4)。このことから、自動酸化とは別の反応経路でもカルボン酸が生成していることが示唆され、可能性の高い反応パスとして 2.4.1.2. 溶媒効果と同様、溶媒中もしくは空気中に含まれる、もしくは **2x** 生成によって生じる微量の水によるジオール経由でのカルボン酸生成に Au または Pd が触媒活性を示し **3x** が 24 h で 15% 程度生成していると考えられた (Scheme 2-25)。

Table 2-16. カルボン酸生成検討^[a].

Entry	Solvent	Conv. of 1x [%]	Yield [%]	
			2x	3x
1	Pd-Au/Al ₂ O ₃	83	56	14
2	None	78	<1	71
3	Al ₂ O ₃	<1	<1	<1
4 ^[b]	Au/Al ₂ O ₃	17	<1	15
5 ^[c]	Pd/Al ₂ O ₃	48	<1	23

[a] Reaction conditions: Pd-Au/Al₂O₃ (100 mg, Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), DMA (2 mL), open air (1 atm), 50 °C, 24 h. [b] Au: 4 mol%. [c] Pd: 4 mol%.



Scheme 2-25. 想定副反応パス

2.5.1.5 再酸化剤効果

カルボン酸 **3x** を抑制するため、再酸化剤を添加した条件でより低温での反応を検討した。既報^[26]において、金属ヒドリド種の再酸化剤として TEMPO などの 1 電子酸化剤が有効なことが示されている。系中に TEMPO などの 1 電子酸化剤を添加して、条件検討を行った (Table 2-17)。添加剤なしで室温の条件下では、**2a** は全く得られない一方、TEMPO を添加した条件では収率 24% で脱水素体が得られた。TEMPO の添加量は 3 mol% であったのに対し、**2x** が収率 24% で得られたことから、TEMPO が触媒的に機能することが明らかになり、TEMPO と固体触媒から構成される新たな活性化障壁の低い触媒機構が存在することが示唆された。一方、1-methyl-AZADO を添加した条件では **2x** は全く得られなかった。このことから、*N*-oxyl の還元電位が重要な可能性が示唆された。反応温度 50 °C では、TEMPO の有無で収率の差は見られなかった。1-methyl-AZADO を添加した場合は収率が 26% と低く、反応を阻害していることが示唆された。また、本反応系で TEMPO が 1 電子酸化剤ではなくラジカル捕捉剤として機能し、収率を向上させている仮説を確認するため、1 電子酸化剤として働かないラジカル捕捉剤の BHT (dibutylhydroxytoluene) を加えた条件で検討を行ったところ、収率に変化はなかった。このことから、TEMPO の効果はラジカル捕捉作用でないことが示された。

Table 2-17. 1 電子酸化剤検討^[a].

Entry	Additive	Temp. [°C]	Conv. of 1x [%]	Yield [%]	
				2x	3x
1	None	r.t.	2	n.d.	17
2	TEMPO	r.t.	38	24	9
3	1-methyl-AZADO	r.t.	4	n.d.	4
4	None	50	79	52	14
5	TEMPO	50	78	51	12
6	1-methyl-AZADO	50	47	26	6
7 ^[b]	BHT	50	85	53	17
8 ^[c]	TEMPO	50	85	63	9

[a] Reaction conditions: Pd–Au/Al₂O₃ (100 mg, Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), DMA (2 mL), open air (1 atm), *N*-oxyl (3 mol%) 24 h. [b]: BHT (0.5 mmol), [c]: TEMPO (0.25 mmol).

2.5.2. リーチングテスト

本反応系が不均一系触媒作用によって進行していることを確認するため、リーチングテストを行った。1-オクタナールを基質、Pd-Au/Al₂O₃を触媒として反応を行い、開始2時間後に熱時濾過によって触媒を取り除き、濾液のみで反応を継続させたところ、反応は停止した (Figure 2-15)。

このことから、Pd-Au/Al₂O₃ は本反応系において不均一触媒として作用していることが示された。

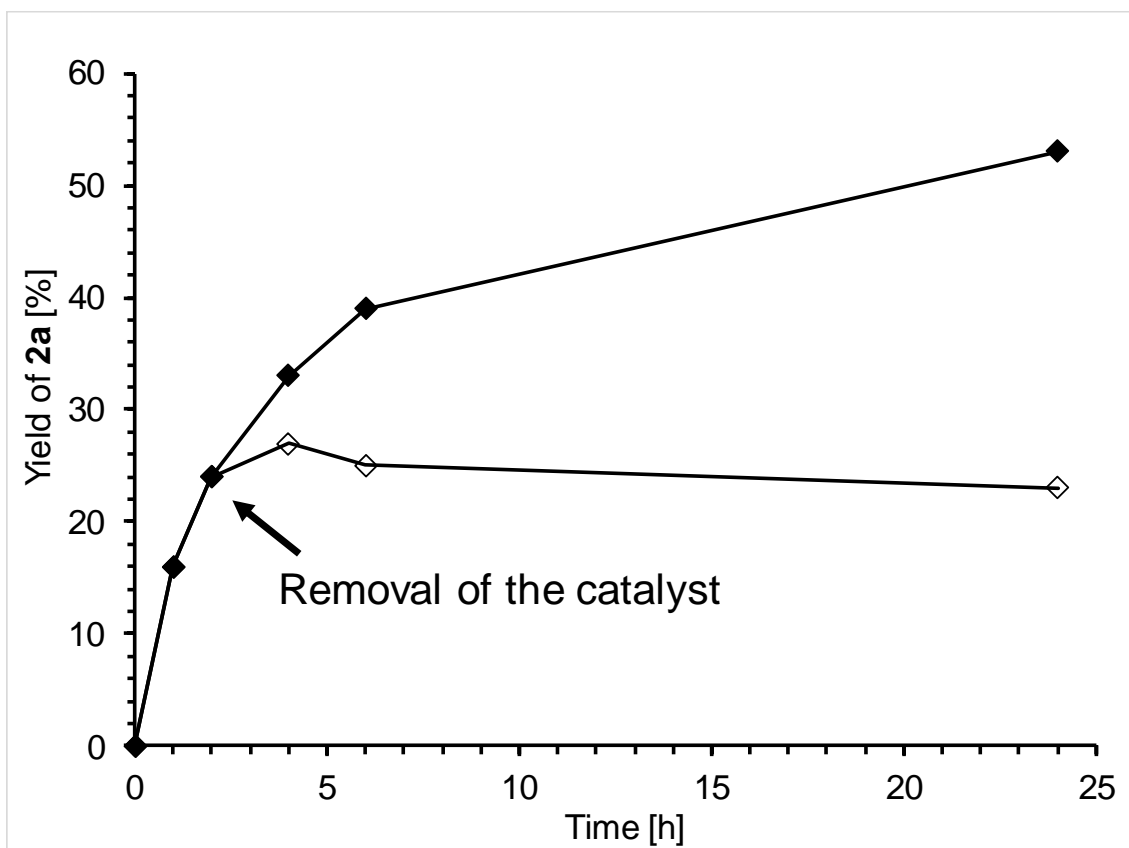
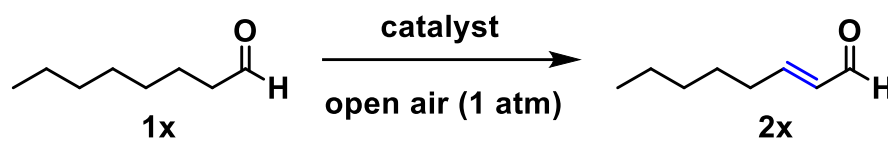


Figure 2-15. リーチングテスト^[a]

◆: 触媒を除去せず、◇: 開始2 h後に触媒を除去

[a] Reaction conditions: Pd-Au/Al₂O₃ (100 mg, Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), DMA (2 mL), open air (1 atm), 50 °C

2.5.3. 触媒の再使用

本反応系における触媒 Pd–Au/Al₂O₃ の再使用について検討した。反応開始後 24 時間後の触媒をメンブレンろ過によって回収し、アセトンで洗浄したのちに再使用に用いた。結果は Figure 2-16 のようになった。再使用するたびに活性が低下していくものの、3 回まで使用可能であった (Figure 2-16)。

2.5.1.4. で述べたように DMA 中では 24 h 後には活性がなくなるにもかかわらず、再使用が可能であったことから、触媒の活性低下は主に活性点への DMA の吸着によるものであり、洗浄を十分に行うことで触媒を再生できることが示唆された。

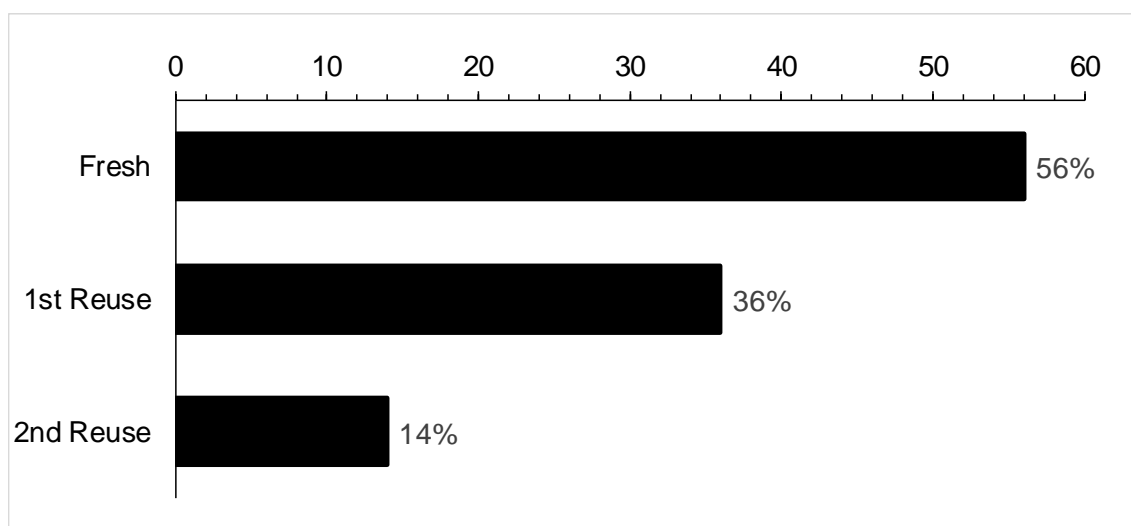
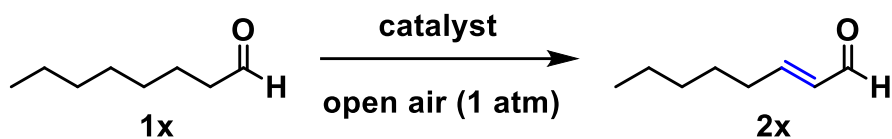


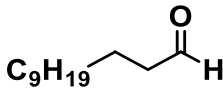
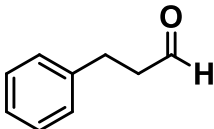
Figure 2-16. 触媒の再使用^[a]

[a] Reaction conditions: Pd–Au/Al₂O₃ (100 mg, Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), **1x** (0.5 mmol), biphenyl (0.1 mmol), DMA (2 mL), open air (1 atm), 50 °C

2.5.4. 基質適用性

1-オクタナール以外の飽和アルデヒドの酸化的脱水素へ適用可能であるか検討した。基質として 1-ドデカナール、3-フェニルプロピオンアルデヒドを用いて、1-オクタナールと同様の条件で反応を行ったところ、酸素を酸化剤とした酸化的脱水素により対応する α,β -アルデヒドが得られた (Table 2-18, Entries 1-2)。このようなアルデヒドに適用可能な不均一系触媒を用いた飽和アルデヒドの酸化的脱水素反応は初の報告である。

Table 2-18. 基質適用性^[a]

Entry	Substrate	Conv. of 1 [%]	Yield[%]	
			2	3
1		63	42	8
2		92	44	10


[a] Reaction conditions: Pd–Au/Al₂O₃ (50 mg, Au: 3.0 mol%, Pd: 0.4 mol%), Substrate (0.25 mmol), biphenyl (0.05 mmol), DMA (1 mL), open air (1 atm), 50 °C, 24 h


2.6 まとめ


基質のメタル化に有用な Pd(II)を、酸素活性化能を有する Au 上に分散させた Pd(II)-on-Au 二元金属ナノ粒子触媒 (Pd/Au/CeO₂) を、空気雰囲気下水中での NaBH₄ 処理によって合成可能であることを見出した。他の担体を用いた場合 Pd(II)は生成せず、Pd(II)/Au/CeO₂ を用いることでシクロヘキサノン類からシクロヘキセノン類への酸化的脱水素反応が、酸素を酸化剤として効率的に進行することを見出した。温和な条件下で均一系 Pd 触媒以上の活性を示した。本反応系は、シクロヘキサノン類をはじめ芳香族ケトンやクロマノン類やフラバノン類など種々のケトンの酸化的脱水素に適用でき、真に不均一系触媒として作用した。洗浄のみで触媒を再使用することは困難だったが、焼成や再度の NaBH₄ 還元によって活性が再生した。Pd/Au/CeO₂ 触媒が高いシクロヘキセノン選択性を有する理由は、70 °C における高いシクロヘキサノン脱水素活性とシクロヘキセノン不均化に対する不活性だと示唆された。律速段階を検討したところシクロヘキサノン-*d*₄ を用いた場合に速度論的同位体効果が確認され、律速段階は α 位 C-H 結合活性化と明らかになった。

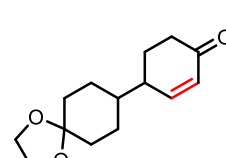
また、アルデヒドの脱水素反応についても条件最適化を行い、Pd-Au/Al₂O₃ 触媒が 1-オクタナールの酸化的脱水素に中程度の活性を示すことを見出した。Pd-Au/Al₂O₃ 触媒は真に不均一系触媒として作用し、芳香族アルデヒドの酸化的脱水素にも適用可能であった。このような不均一系触媒を用いたアルデヒドの α,β -脱水素は初の報告である。


2.7. スペクトルデータ


 **2-Cyclohexen-1-one** (CAS No. 930-68-7), 80% GC yield. MS (EI): m/z (%): 96 (37) [M^+], 69 (5), 68 (100), 67 (5), 55 (6), 53 (5).


 **4-Methyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 5515-76-4), 79% GC yield. MS (EI): m/z (%): 110 (54) [M^+], 82 (100), 81 (25), 68 (56), 67 (30), 55 (21), 54 (50), 53 (20).

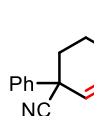
 **4-(*tert*-Butyl)-1-cyclohexen-2-one** (CAS No. 937-07-5), 74% GC yield. MS (EI): m/z (%): 96 (100), 95 (29), 67 (15), 57 (97).


 **4-(1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-8-yl)cyclohex-2-en-1-one**, >99% GC yield, 49% isolated yield. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.68–6.64 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 5.86–5.81 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 6.44–6.41 (m, 1H), 2.48–2.42 (m, 2H), 1.90–1.84 (m, 2H), 1.18–1.15 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 25.87, 27.13, 27.33, 34.85, 37.56, 40.55, 41.14, 64.43, 108.68, 129.79, 154.24, 200.16. MS (EI): m/z (%): 236 (12) [M^+], 100 (15), 86 (33), 55 (18). Anal. Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$: C, 69.57; H, 8.59. Found: C, 69.67; H, 8.57.

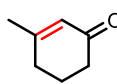
 **4-Phenyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 51171-72-3), 57% GC yield. MS (EI): m/z (%): 174 (12), 172 (65) [M^+], 144 (26), 131 (13), 130 (100), 129 (53), 128 (16), 117 (18), 116 (53), 115 (90), 104 (20), 91 (22), 89 (13), 77 (11), 63 (12), 58 (17), 57 (11), 51 (14).

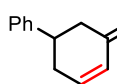
 **4-(Trifluoromethyl)-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 81206-69-1), 10% GC yield. MS (EI): m/z (%): 164 (41) [M^+], 136 (100), 108 (55), 87 (35), 68 (81).

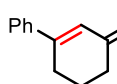
 **4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 1073-13-8), 94% GC yield, 49% isolated yield. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.68–6.64 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 5.86–5.81 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 6.44–6.41 (m, 1H), 2.48–2.42 (m, 2H), 1.90–1.84 (m, 2H), 1.18–1.15 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 27.92, 33.04, 34.61, 36.31, 127.07, 160.07, 199.84. MS (EI): m/z (%): 124 (49) [M^+], 109 (10), 96 (86), 95 (16), 82 (100), 81 (92), 79 (22), 68 (33), 67 (62), 55 (13), 53 (36), 51 (12).

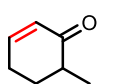
 **4-Cyano-4-phenyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 106920-49-4), 58% GC yield. MS (EI): m/z (%): 197 (48) [M^+], 170 (13), 169 (100), 141 (65), 140 (41), 115 (20), 114 (25), 113 (11), 77 (11), 77 (11), 70 (14), 68 (55), 63 (12), 51 (18).

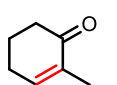
 **5-Methyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 7214-50-8), 43% GC yield. MS (EI): m/z (%): 110 (22) [M^+], 68 (100).^[27]

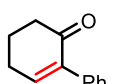
 **3-Methyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 1193-18-6), 14% GC yield. MS (EI): *m/z* (%): 110 (36) [*M*⁺], 82 (100), 54 (33).^[27]

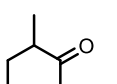
 **5-Phenyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 35376-41-1), 39% GC yield, 29% isolated yield. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.38–7.32 (m, 2H), 7.28–7.23 (m, 3H), 7.08–7.03 (m, 1H), 6.16–6.11 (m, 1H), 3.39–3.31 (m, 1H), 2.75–2.62 (m, 3H), 2.58–2.50 (m, 1H); ¹³CNMR (125 MHz, CDCl₃): δ 33.91, 41.18, 45.09, 126.91, 127.21, 128.99, 130.00, 143.41, 149.68, 199.38. MS (EI): *m/z* (%): 172 (43) [*M*⁺], 130 (15), 128 (10), 104 (92), 103 (16), 78 (18), 77 (15), 68 (100), 51 (10).

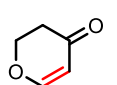
 **1-Phenyl-1-cyclohexen-3-one** (CAS No. 10345-87-6), 42% GC yield, 27% isolated yield. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.57–7.51 (m, 2H), 7.44–7.38 (m, 3H), 6.44–6.41 (m, 1H), 2.82–2.75 (m, 2H), 2.52–2.45 (m, 2H), 2.20–2.12 (m, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 23.02, 28.32, 37.47, 125.63, 126.29, 128.97, 130.20, 139.00, 160.09, 200.19. MS (EI): *m/z* (%): 172 (49) [*M*⁺], 145 (12), 144 (100), 129 (11), 128 (13), 116 (56), 115 (70).

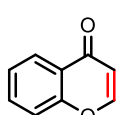
 **6-Methyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 6610-21-5), 14% GC yield. MS (EI): *m/z* (%): 110 (21) [*M*⁺], 68 (100).^[28]

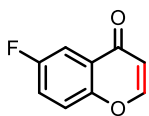
 **2-Methyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 1121-18-2), 13% GC yield. MS (EI): *m/z* (%): 110 (59) [*M*⁺], 82 (100), 67 (15), 54 (53), 53 (12).^[27]

 **2-Phenyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 4556-09-6), 83% GC yield, 46% isolated yield. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.38–7.28 (m, 5H), 7.04–7.00 (t, *J* = 4.5 Hz, 1H), 2.60–2.56 (m, 2H), 2.55–2.50 (m, 2H), 2.12–2.06 (m, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 24.00, 26.70, 39.24, 127.76, 128.20, 128.80, 136.73, 140.54, 148.14, 197.19. MS (EI): *m/z* (%): 173 (11), 172 (88) [*M*⁺], 144 (78), 130 (26), 129 (25), 128 (24), 117 (21), 116 (96), 115 (100), 103 (20), 102 (15), 89 (14), 77 (11), 63 (14), 51 (14).

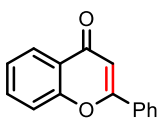
 **2,6-Dimethyl-2-cyclohexen-1-one** (CAS No. 40790-56-5), 20% GC yield. MS (EI): *m/z* (%): 124 (34) [*M*⁺], 82 (100), 54 (38).

 **2,3-Dihydro-4H-pyran-4-one** (CAS No. 84302-42-1), 53 % GC yield. MS (EI): *m/z* (%): 98 (100) [*M*⁺], 87 (14), 71 (21), 70 (79), 69 (97), 44 (29), 43 (29), 41 (12), 29 (18), 28 (33), 27 (18), 26 (14).

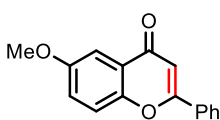
 **Chromone** (CAS No. 491-38-3), 84% GC yield. MS (EI): *m/z* (%): 147 (10), 146 (100) [*M*⁺], 120 (23), 118 (61), 92 (43), 90 (15), 89 (12), 64 (17), 63 (23), 50 (12).



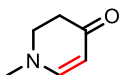
6-Fluoro-4-chromone (CAS No. 105300-38-7), >99% GC yield. MS (EI): m/z (%): 165 (11), 164 (100) [M^+], 138 (30), 136 (53), 110 (40), 108 (15), 107 (14), 82 (27), 81 (16), 63 (11).



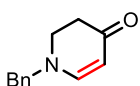
Flavone (CAS No. 525-82-6), >99% GC yield, 66% isolated yield. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.23–8.20 (dd, $J = 8.0$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.91–7.88 (m, 2H), 7.70–7.65 (m, 1H), 7.56–7.47 (m, 4H), 7.41–7.37 (m, 1H), 6.98 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 107.63, 118.20, 124.03, 125.32, 125.75, 126.36, 129.14, 131.71, 131.80, 138.88, 156.31, 163.44, 171.24, 178.50. MS (EI): m/z (%): 223 (16), 222 (100) [M^+], 221 (34), 165 (15), 120 (74), 102 (13), 97 (18), 92 (57), 82 (17), 64 (18), 63 (16).



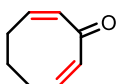
6-Methoxy-4-flavone (CAS No. 26964-24-9), >99% GC yield, 73% isolated yield. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.89–7.86 (m, 2H), 7.57–7.55 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.53–7.44 (m, 4H), 7.28–7.24 (m, 2H), 6.98 (s, 1H), 3.88 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 56.00, 104.97, 106.89, 119.63, 124.00, 126.30, 129.11, 131.59, 131.91, 151.12, 157.07, 163.18, 178.34. MS (EI): m/z (%): 253 (17), 252 (100) [M^+], 251 (83), 223 (19), 222 (29), 150 (62), 135 (18), 122 (14), 107 (34), 102 (10), 79 (34), 51 (15).



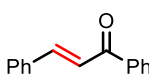
1-Methyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-one (CAS No. 35488-00-7), 50% GC yield. MS (EI): m/z (%): 111 (100) [M^+], 83 (28), 82 (62), 55 (62), 54 (12).



1-Phenylmethyl-2,3-dihydropyridin-4(1H)-one (CAS No. 35487-98-0), 68% GC yield. MS (EI): m/z (%): 185 (30), 91 (100), 65 (17).



2,7-cyclooctadien-1-one (CAS No. 1073-76-3), 55% GC yield. MS (EI): m/z (%): 122 (26) [M^+], 94 (38), 91 (10), 81 (100), 80 (43), 79 (74), 77 (24), 68 (23), 66 (39), 65 (10), 55 (12), 53 (78), 51 (14).



Chalcone (CAS No. 94-41-7), >99% GC yield, 74% isolated yield. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.03–7.98 (m, 2H), 7.82–7.77 (m, 1H), 7.64–7.58 (m, 2H), 7.56–7.45 (m, 4H), 7.40–7.36 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 122.09, 128.55, 128.59, 128.71, 129.04, 130.64, 132.89, 134.93, 138.25, 144.87, 190.51. MS (EI): m/z (%): 209 (12), 208 (79) [M^+], 207 (100), 179 (21), 178 (11), 165 (12), 131 (44), 130 (15), 105 (35), 103 (46), 102 (15), 89 (12), 77 (99), 76 (13), 51 (35), 50 (10).

2.8. 参考文献

- [1] a) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681; b) J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2.
- [2] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [3] a) I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1119; b) T. Yokota, M. Tani, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1476; c) T. Nishikata, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1972.
- [4] a) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka Jr., M. R. Smith III, *Science* **2002**, *295*, 305; b) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390; c) T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924.
- [5] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529.
- [6] a) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848; b) F. Roudesly, J. Oble, G. Poli, *J. Mol. Catal. A* **2017**, *426*, 275; c) D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754; d) H. M. L. Davies, J. Du Bois, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1855; e) S. A. Girard, T. Knauber, C.-L. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 74; f) B.-J. Li, S.-D. Yang, Z.-J. Shi, *Synlett* **2008**, *7*, 0949; g) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681; h) K. Godula, D. Sames, *Science*, **2006**, *312*, 67; i) S.-Y. Zhang, F.-M. Zhang, Y.-Q. Tu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1937; j) Y. Park, Y. Kim, S. Chang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9247; k) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094; l) E. M. Stang, M. C. White, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 547; m) Y. Qin, L. Zhu, S. Luo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9433; n) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960; o) L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315; p) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *ACC. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013; q) H. M. L. Davis, D. Morton, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 343; r) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [7] T. Ishida, S. Aikawa, Y. Mise, R. Akebi, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Tsuji, Y. Yamamoto, M. Miyasaka, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 695.
- [8] a) I. M. Ciobica, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6200; b) S. Wannakao, C. Warakulwit, K. Kongpatpanich, M. Probst, J. Limtrakul, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 986; c) J. Niu, H. Liu, Y. Jin, B. Fan, W. Qi, J. Ran, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2022**, *16*, 1485; d) I. M. Ciobîcă, F. Frechard, R. A. van Santen, A. W. Kley, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3364.
- [9] a) P. A. Jackson, J. C. Widen, D. A. Harki, K. M. Brummond, *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 839; b) S. Shukla, S. Gupta, *Pharm. Res.* **2010**, *27*, 962; c) J. R. Dimmock, D. W. Elias, M. A. Beazely, N. M. Kandepu, *Cur. Med. Chem.* **1999**, *6*, 1125; d) C. Li, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095; e) V. K. Aggarwal, A. Mereu, *Chem. Commun.* **1999**, 2311; f) M. M. Heravi, M. Dehghani, V. Zadsirjan,

- Tetrahedron Asymmetry* **2016**, *27*, 513; g) A. L. Gottumukkala, J. F. Teichert, D. Heijnen, N. Eisink, S. Dijk, C. Ferrer, A. Hoogenband, A. J. Minnaard, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3498; h) E. Lewandowska, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2107; i) G. Zou, Z. Wang, J. Zhu, J. Tang, *Chem. Commun.* **2003**, 2438.
- [10] a) X. Zhang, H. Shao, Y. Tu, F. Zhang, S. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8174; b) T. Shigeyama, K. Katakawa, N. Kogure, M. Kitajima, H. Takayama, *Org. Lett.* **2007**, *20*, 4069. c) M. Saeki, M. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4620; d) S. Kopp, W. B. Schweizer, K. Altmann, *Synlett* **2009**, *11*, 1769.
- [11] a) M. Kimura, R. Saziki, I. Arai, Y. Tarumoto, S. Nakane, *Jpn. J. Pharmacol.* **1984**, *35*, 389; b) Y. Nozaki, *Life* **2021**, *11*, 457.
- [12] a) L. G. Y. Chung, N. A. B. Juwaini, J. Seayad, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1270; b) J.-W. Xie, W. Chen, R. Li, M. Zeng, W. Du, L. Yue, Y.-C. Chen, Y. Wu, J. Zhu, J.-G. Deng, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 393; c) G. Bartoli, M. Bartolacci, M. Bosco, G. Foglia, A. Giuliani, E. Marcantoni, L. Sambri, E. Torregiani, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4594; d) D. Enders, C. Grondal, M. R. M. Hüttl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1570; e) X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 455; f) J. F. Austin, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1172; g) E. Amoah, R. K. Dieter, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2870; h) P. M. C. Roth, S. P. Fletcher, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 912; i) T. den Hartog, Y. Huang, M. Fananas-Mastral, A. Meuwese, A. Rudolph, M. Perez, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 560; j) Y. Wei, M. Shi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6659.
- [13] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren 著, 野依 良治, 奥山 格, 柴崎 正勝、檜山 爲次郎 監訳, ウォーレン有機化学 (上), **2003**.
- [14] a) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6137; b) B. M. Trost, T. N. Salzman, K. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4887 c) Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011; d) T. Suzuki, J. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 655; e) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245.
- [15] S. S. Stahl, T. Diao, *Compr. Org. Synth.* **2014**, *7*, 178.
- [16] M.-M. Wang, X.-S. Ning, J.-P. Qu, Y.-B. Kang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4000
- [17] a) M. Tokunaga, S. Harada, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6860; b) T. Diao, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14566; c) A. V. Iosub, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8201; d) T. Diao, D. Pun, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8205; e) D. Pun, T. Diao, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8213; f) M. Wang, X. Ning, J. Qu, Y. Kang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4000; g) J. Zhu, J. Liu, R. Ma, H. Xie, J. Li, H. Jiang, W. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1229; h) J. Liu, J. Zhu, H. Jiang, W. Wang, J. Li, *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 1712; i) G. Pan, X. Zhu, R. Guo, Y. Gao, Y. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4774; j) Y.

- Izawa, D. Pun, S. S. Stahl, *Science* **2011**, 333, 209; k) J. Muzart, J. P. Pete, *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 373; l) J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3779; m) J. L. Bras, J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 2411; n) J. L. Bras, J. Muzart, *Catalysts* **2020**, 10, 111.
- [18] a) Z. Zhang, T. Hashiguchi, T. Ishida, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2, 654; b) M. Shah, F. Zhang, A. Ahmad, *Appl. Catal. A* **2017**, 531, 161; c) M. Shah, Q.-X. Guo, Y. Fu, *Catal. Commun.* **2017**, 89, 60.
- [19] Z. Wang, Z. He, L. Zhang, Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 735.
- [20] a) D. Yoshii, X. Jin, T. Yatabe, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 14314; b) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302; c) R. Miyazaki, X. Jin, D. Yoshii, T. Yatabe, T. Yabe, M. Mizuno, K. Yamaguchi, J. Hasegawa, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 3333; d) K. Xia, T. Yatabe, K. Yonesato, T. Yabe, S. Kikkawa, S. Yamazoe, A. Nakata, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202205873.
- [21] X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 5371.
- [22] a) L. Xiao, K. Sun, X. Xu, X. Li, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 796; b) W.-J. Shen, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 153, 165; c) S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, J. Llorca, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1263; d) S. Colussi, A. Gaven, M. F. Camellone, M. Boaro, J. Llorca, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8481; e) L. Meng, A.-P. Jia, J.-Q. Lu, L.-F. Luo, W.-X. Huang, M.-F. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 19789; f) M. Romero, K. Bak, J. E. Fallah, F. L. Normand, L. Hilaire, *Surf. Interface Anal.* **1993**, 20, 508; g) A. Trovarelli, *Catal. Rev.* **1996**, 38, 439.
- [23] K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem Sci.* **2017**, 8, 2131.
- [24] a) F. A. L. Anet, G. Chmurny, J. Krane, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4423; b) T. J. Cornish, T. Bear, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2852; c) M. E. Squillacote, J. M. Neth, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 198.
- [25] O. Roth, A. Hiroki, J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115, 81.
- [26] X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7212.
- [27] M. Schittmayer, A. Glieder, M. K. Uhl, A. Winkler, S. Zach, J. Schrittwieser, W. Kroutil, P. Macheroux, K. Gruber, S. Kambourakis, J. D. Rozzell, M. Winkler, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 268.
- [28] F. A. Marques, C. A. Lenz, F. Simonelli, B. Helena, L. N. S. Maia, A. P. Vellasco, M. N. Eberlin, *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 1939.

第3章

Pd/Au/CeO₂触媒を用いた環状ケトンの
酸化的脱水素反応における
活性点構造と反応機構の解明

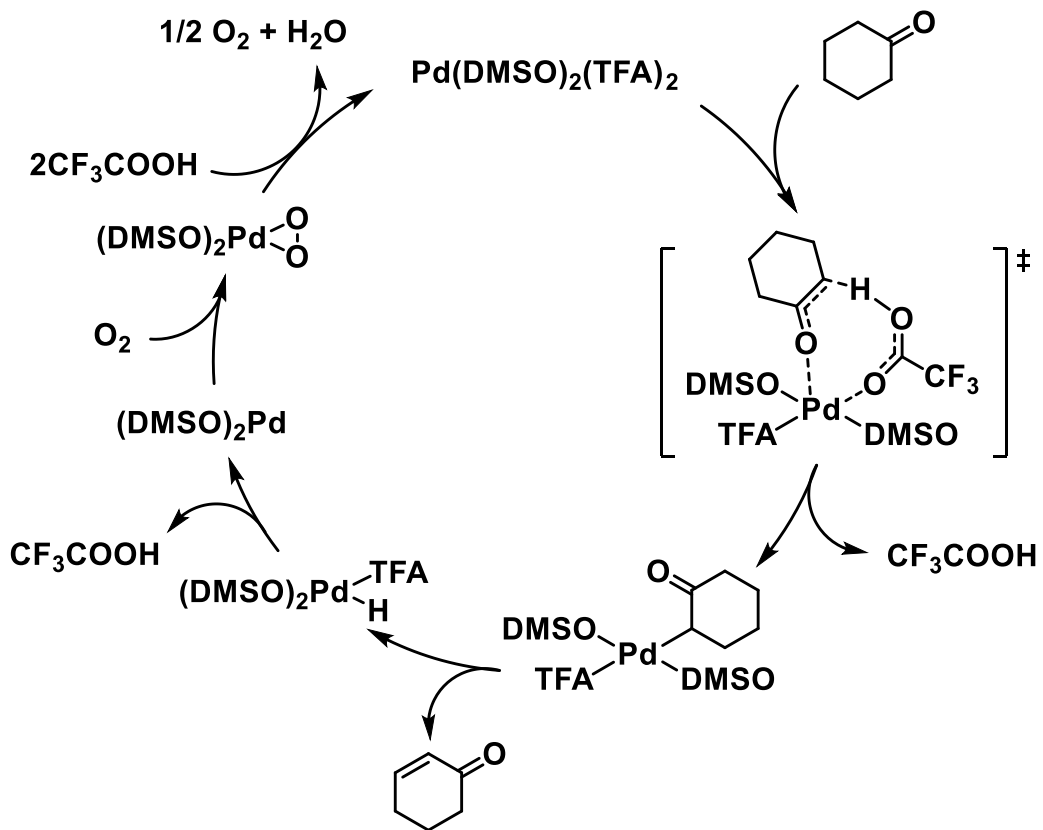
3.1. 背景

3.1.1. 飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応

飽和カルボニル化合物の脱水素反応は、天然物に遍在する飽和カルボニル化合物から炭素骨格を維持したまま、有用な α,β -不飽和カルボニル化合物に変換できる重要反応である。古典的には量論酸化試薬を用いた反応が多数開発されてきたが、近年分子状酸素を量論酸化剤とした環境調和型の反応が報告されている^[1]。これらの報告はほとんどが均一系Pd(II)触媒を用いたもので^[2]、不均一系触媒を用いた系は基質適用性が狭いといった課題を有している^[3]。近年、当研究室によってPd(II)/Au/CeO₂触媒を用いた飽和カルボニル化合物から α,β -不飽和カルボニル化合物への酸化的脱水素反応が報告されている^[4]。触媒効果として、Pdのみ (Pd/CeO₂, Pd(OH)_x/CeO₂) やAuのみ (Au/CeO₂) やその物理混合は触媒活性を示さず、Pd/Au/CeO₂のみが特異的に活性を示す。この系は真に不均一系であるにもかかわらず、PdあたりのTOF (turn over frequency) が均一系を凌駕しており、不均一系触媒特有の高効率な活性点が示唆されている。しかし、その活性点構造やその生成メカニズム、反応機構に関する詳細な考察は行われていない。

3.1.2. 飽和カルボニル化合物の脱水素反応の想定反応機構

Stahlらはシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの酸化的脱水素反応がPd(TFA)₂触媒、DMSO添加条件で進行することを報告したのち、その反応機構について実験的に検討している^[2d]。これによると、反応系中でPd種はPd(TFA)₂(DMSO)₂の形で存在しており^[5]、シクロヘキサノンの α 位C-H結合活性化が律速段階である。Stahlらの想定反応機構をScheme 3-1に示す。シクロヘキサノンのカルボニルがPdに配位し、配位子のTFAによるCMD (Concerted Metalation-Deprotonation) 機構でC-H結合が活性化されると同時に、Pd-C結合が生成する。 β -H脱離によって目的生成物のシクロヘキセノンが生成し、Pd(DMSO)₂(TFA)H種が生じる。還元的脱離によるPd(0)種と生成と酸素の酸化的付加によるPd(II)種の再生によって触媒サイクルが完結する。しかし、この反応機構は中間体の観察や量子化学計算などによって裏付けられてはいない。



Scheme 3-1. StahlらによるPd(TFA)₂(DMSO)₂を用いた想定反応機構

3.1.3. 不均一系触媒を用いた反応機構の検討手法

触媒反応機構を知ることにより、触媒作用と触媒の役割を理解することができ、高効率な触媒材料を開発することができる。均一系触媒反応では、核磁気共鳴や各種分光法による反応中間体の計測、中間体単離、同位体効果、反応経路の理論計算などを基に反応機構が議論される^[6]。一般に不均一系触媒反応では、活性点や活性種が微量であることも多く、反応機構の解明は難しいとされているが、近年気相反応を中心に、実験的な検討と量子計算による検討を組み合わせ、反応機構を解明した例が報告されている^[7]。以下では、不均一系触媒を用いた反応機構の解明手段について述べる。

3.1.3.1. 実験的な検討手法

実験的には、活性の異なる数種類の触媒を作り分け、キャラクタリゼーションなどにより支配的なパラメータを明らかにし、活性点を推定する手法が一般的である。例えば、Au/CeO₂触媒によるCO酸化反応では、CeO₂-cubeとCeO₂-octaを作り分け、両者に活性差があることを確認し、H₂-TPRによって酸素放出能力に差があること、XPSによってCe³⁺/Ce⁴⁺比率に違いがあることを明らかにしている^[7a]。これらより、CeO₂-cubeが放出しやすい酸素原子を有し、Au-CeO₂界面が活性点となり、MvK機構で反応が進行することを想定している。Au/TiO₂によるCO酸化の系では、触媒の乾燥条件によって担体表面の水分量を制御した触媒を調製している^[7b]。担体表面の水分量と触媒活性に相関が見られたことから、Au上に吸着した酸素と担体上に弱く吸着したH₂Oから*OOH種が生じることで、反応が進行すると推定している。このように、実験的に活性と相関があるパラメータを発見することは、反応機構の理解につながる^[8]。

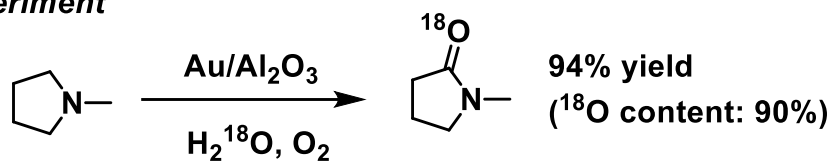
支配的なパラメータ (物理量) と触媒活性の相関には、単純な線形関係の場合と、極大値を有する火山型の関係になる場合が知られている。パラメータと線形関係となる場合として、Brønsted (Bell) –Evans–Polanyi則 (BEP則) が、パラメータと火山型となる場合として、Sabatier則が知られている。BEP則は同様の反応においてエンタルピーと活性化エネルギーに線形関係が見られることをいう。固体触媒におけるBEP則に則った関係として、吸着分子の化学解離エネルギーを横軸に、活性化エネルギーを縦軸にした場合に、線形関係が与えられる例が報告されている^[9]。反応速度を決める指標として活性化エネルギーだけでなく、生成物の脱離が律速となる場合を考慮すると、吸着分子の解離吸着エネルギーが大きい物質は生成物の脱離が律速になり、化学解離エネルギーや基質分子の吸着エンタルピーを横軸、反応速度を縦軸にした場合に極大値を持つ火山型のプロットが得られる。これをSabatier則という。支配的なパラメータが吸着分子の解離吸着エネルギーでない場合も含め、このようにパラメータに対して火山型の関係が与えられる例も報告されている^[10]。

他に実験的に反応機構を推定する手法として、同位体の利用が挙げられる。例えば、Au/Al₂O₃触媒によるアミンの酸素化反応においては、¹⁶O₂雰囲気下H₂¹⁸O中で反応を行うことにより、¹⁸Oが含まれた生成物が主に得られたことから、アミンからイミニウムもしくは

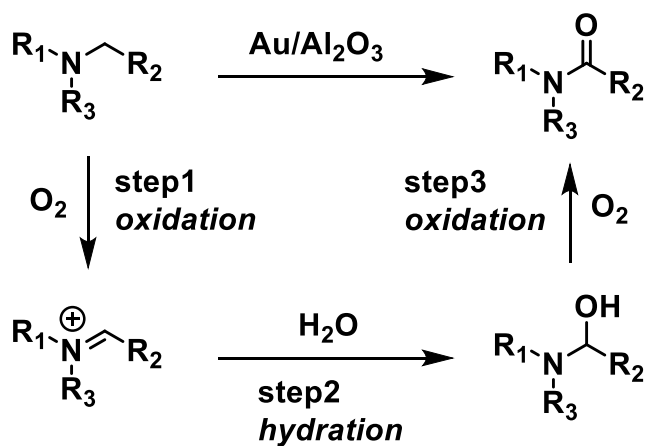
イミニウムカチオンが生じ、水和によるヘミアミナル中間体を經由して反応が進行することが想定されている (Scheme 3-2)^[11]。

また、各種の分光法によって中間体吸着種や触媒活性構造を直接観察することも、重要な実験手法である。CO₂の還元反応などでは、吸着したCO₂種の状態をキャラクタリゼーションすることによって、反応機構や触媒活性点構造を明らかにしている^[12]。

Experiment



Supposed mechanism

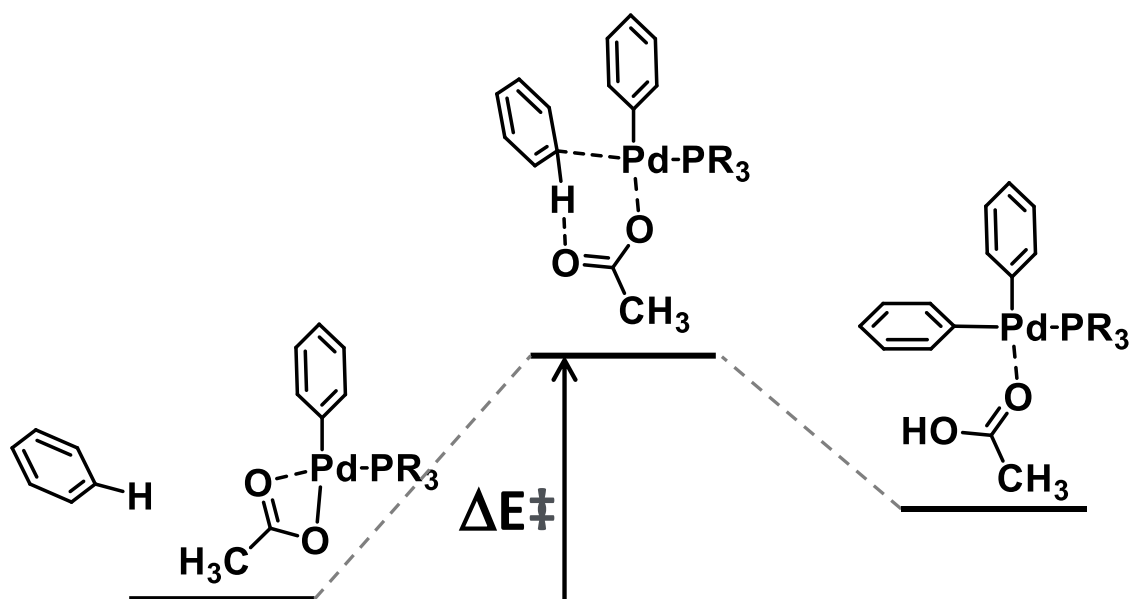


Scheme 3-2. 同位体を用いた反応機構の検討

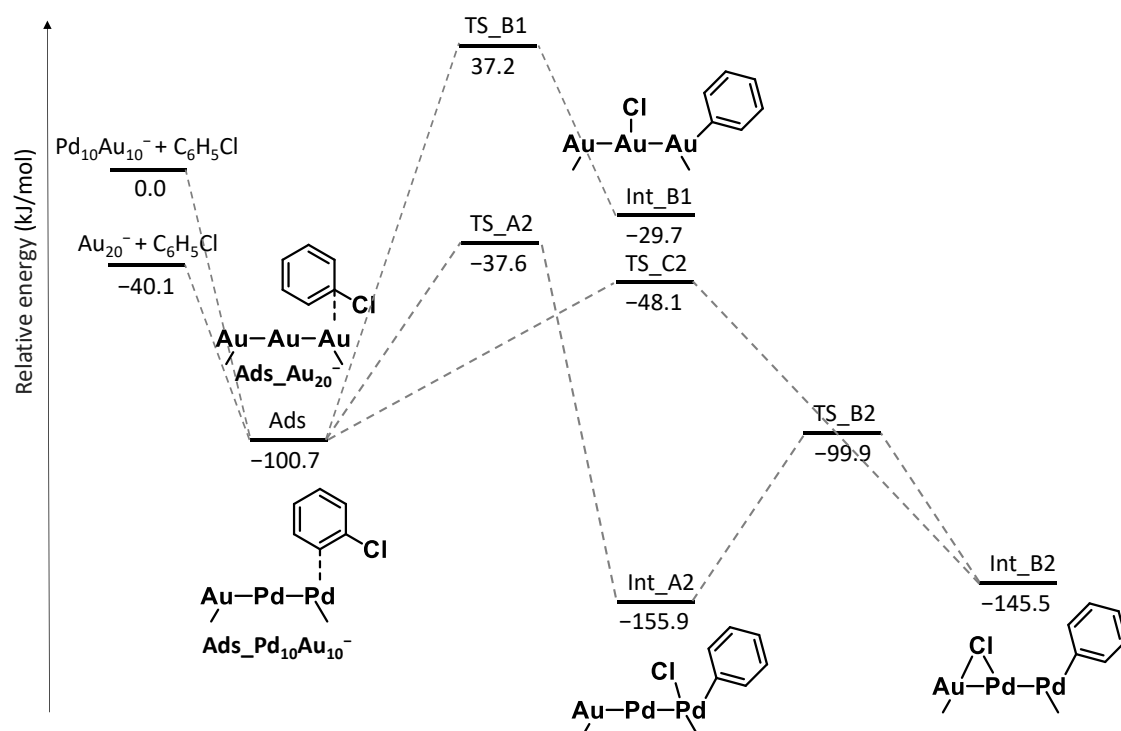
3.1.3.2. 量子化学計算を用いた検討手法

密度汎関数理論 (DFT) などの発展により、均一系触媒においては量子化学計算によって反応機構を議論することが当然となってきた。例えば、均一系触媒においてはDFT計算によって触媒的C-H結合活性化機構が解明されている^[13]。Pd触媒を用いた芳香族化合物のカップリング反応において、C-H結合活性化が配位子によるCMD機構で進行することが明らかになっている (Scheme 3-3)。

不均一系触媒においても、量子化学計算を用いた触媒のキャラクタリゼーションや、量子化学計算を用いた反応機構の解析も一般的になってきており、量子化学計算のみを行っている報告も多い^[14]。金属ナノ粒子は一般的に平均数 nm程度で担持されているが、量子化学計算ではこのような数百個-数千個のナノ粒子を構築し計算するのは現状では現実的ではなく、その反応サイト (ステップ、テラス、キンクなど) に注目して、ある程度の単純化が行われている。例えば、Pdクラスターサイズを変えてCOの吸着エネルギーを計算した例では、30核以上のクラスターでは吸着エネルギーがほぼ一定になると報告されている^[15]。原子軌道基底を用いた金属ナノ粒子のクラスターによるモデル化以外にも、酸化物担体などでは平面波基底で周期境界条件を用いたモデル化もなされている。また担持金属ナノ粒子のモデルでは、担体部分を周期境界条件モデルで表し、担持金属ナノ粒子をクラスターモデルで表している例もある。このような不均一系触媒を用いた量子化学計算では、多くの例がCO酸化などの気相反応の機構解明であり、液相有機反応に適用している例^[16]は少ない。固体触媒による液相有機反応に量子化学計算を適用している例として、SakuraiらによるPdAu合金ナノ粒子触媒によるUllmann カップリングの反応機構の解明が挙げられる。20核クラスターモデルを用いて、C-Cl結合の酸化的付加によるクラスターへの解離化学吸着を計算し、Au₂₀モデルよりAu₁₀Pd₁₀モデルのほうが活性化障壁が低いことを示している (Scheme 3-4)。しかし、C-H結合活性化など液相有機合成における重要素反応機構に着目している例はほとんどない。



Scheme 3-3. 均一系触媒を用いたC-H結合活性化の機構解明^[13a]



Scheme 3-4. クラスターモデルを用いたUllmannカップリングの機構解明^[16c]

3.2. 本研究の目的と戦略

本研究では、Pd/Au/CeO₂触媒による飽和カルボニル化合物から α,β -不飽和カルボニル化合物への酸化的脱水素反応における、反応活性点と反応機構の解明を目的とした。Pd/Au/CeO₂触媒は温和な条件下で、均一系Pd触媒既報を凌駕する活性を有し、重水素化基質を用いた速度論的同位体効果により律速段階はともに α 位C-H結合活性化であることが明らかになっている。高効率な触媒的C-H結合活性化を実現している固体触媒特有の活性点構造と、触媒的C-H結合活性化の反応機構を明らかにすることで、触媒的C-H結合活性化を伴う液相有機反応に固体触媒を適用する際の合理的な触媒設計指針を提供できる。

本研究では、触媒の活性試験と詳細なキャラクタリゼーションによって、固体触媒特有の活性点構造とその形成パスを明らかにし、得られた知見をもとにDFT計算を行い、また実験的な結果とDFT計算による検討を比較することによって、実験とDFT計算に一貫性を持たせることを重視した。その結果、詳細なキャラクタリゼーションによって触媒表面にPd(II)-(μ -O)-Au(0)活性点構造が生成していることが明らかになり、Pd-O-Au結合を有するクラスターモデルを用いたDFT計算が反応の活性化エネルギー、律速段階、生成物選択性をよく再現した。

3.3. 実験

3.3.1. 試薬

触媒調製、触媒反応に使用した試薬およびその購入先を **Table 3-1** に示す。

金属酸化物担体については使用前に 550 °C で 3 h 焼成を行った。

安定剤が含有されている試薬については適宜蒸留を行った。

Table 3-1. 実験に使用した試薬および購入先

試薬名	購入先
CeO ₂	第一稀元素化学工業
ヒドロキシアパタイト (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	富田製薬
HAuCl ₄ · 4H ₂ O	富士フィルム和光純薬
NaBH ₄ , Cyclohexanone, Biphenyl, Toluene, NaOH, HNO _{3aq} , HCl _{aq}	関東化学
<i>N, N</i> -Dimethylacetamide, 2-Cyclohexen-1-one	東京化成
PdCl ₂	小島化学薬品
KCl	ナカライテスク

3.3.2. 分析装置

GC

(株)島津製作所製 GC-2014 AFsc を用いた。キャリアガスは窒素、検出器は FID、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 TC-5 (長さ 60 m, 内径 0.25 mm) もしくは InertCap5 (長さ 60 m, 内径 0.25 mm) を用いた。昇温条件は 70 °C (0 min) — (1 °C/min) — 80 °C (0 min) — (10 °C/min) — 200 °C — (20 °C/min) — 280 °C とした。

GC-MS

(株)島津製作所製 GCMS-QP2020 を用いた。キャリアガスは He、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 InertCap5 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm) を用い、イオン化電圧は 70 V とした。

ICP-AES

(株)島津製作所製 ICPS-8100 を用いた。分析線は Au では 242.795 nm、Pd では 340.458 nm とした。

XANES・EXAFS 測定 (SPring-8)

SPring-8, BL14B2 を用いた。

STEM

東京大学微細構造解析プラットフォームにおいて(株)日本電子製 JEM-ARM200F を用いた。

3.3.3. 実験操作

3.3.3.1. 触媒調製

2.3.4.1.と同様に析出沈殿法、 NaBH_4 処理で調製した。 Pd/Au/CeO_2 を調製する手順を以下に示す。

- ① $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (154 mg, 0.375 mmol), PdCl_2 (8.8 mg, 0.05 mmol), KCl (7.5 mg, 0.10 mmol) を純水 60 mL に溶かした。
- ② 550 °C で 3 h 焼成した CeO_2 2.0 g を①に加え、15 min 攪拌した。
- ③ 1 M NaOH_{aq} をマイクロピペットを用いて滴下し pH = 10 に達した時点で滴下をやめ、24 h 攪拌した。
- ④ 吸引濾過後、純水 1 L で洗浄し室温で吸引乾燥させ、黄色固体を得た。
- ⑤ 得られた固体を純水 50 mL に再分散させ、15 min 攪拌した。
- ⑥ NaBH_4 70 mg を加え、2 h 激しく攪拌した。
- ⑦ 吸引濾過後、純水 1 L で洗浄し吸引乾燥させ、暗色固体を得た。(収量 1.9 g)

他の担体についても同様の方法で調製した。 Au および Pd の担持量を変える際には①での金属量を調整した。 KCl は PdCl_2 の 2 倍の物質質量を用いた。

$\text{Pd/Au/CeO}_2\text{-Ar}$ を調製する手順を以下に示す。

- ① $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (154 mg, 0.375 mmol), PdCl_2 (8.8 mg, 0.05 mmol), KCl (7.5 mg, 0.10 mmol) を純水 60 mL に溶かした。
- ② 550 °C で 3 h 焼成した CeO_2 2.0 g を①に加え、15 min 攪拌した。
- ③ 1 M NaOH_{aq} で pH = 10 となるように調整し、24 h 攪拌した。
- ④ 吸引濾過後、純水 1 L で洗浄し室温で吸引乾燥させ、黄色固体を得た。
- ⑤ 得られた固体 1 g をグローブボックスに持ち込み、脱気した純水 25 mL に再分散させ、15 min 攪拌した。
- ⑥ NaBH_4 35 mg を加え、2 h 激しく攪拌した。
- ⑦ メンブレン濾過後、エタノール 25 mL 程度で洗浄し乾燥させ、暗色固体を得た。

$\text{Pd/Au/CeO}_2\text{-air}$ は $\text{Pd/Au/CeO}_2\text{-Ar}$ を 2 h 以上空気にさらすことで合成した。 $\text{Pd/Au/CeO}_2\text{-water}$ は $\text{Pd/Au/CeO}_2\text{-Ar}$ 200 mg を水 5 mL 中で空気中で攪拌し、200 mL の純水で桐山濾過をすることで合成した。

担持量測定

ICP-AES によって Au および Pd の担持量を測定した。 Pd/Au/CeO_2 (20 mg) に王水 (1 mL) を加え担持金属を溶出させ、残った固体を濾別し、濾液を 100 mL にメスアップし試料溶液とした。検量線溶液は Au について 0, 2, 4, 6 ppm, Pd について 0, 1, 2, 3 ppm となるようにし、各溶液に同一ロットの王水を 1 mL 加えた。測定波長は Au : 242.795 nm、

Pd: 340.458 nm を用いた。(Pd/Au/CeO₂ 担持量 Au: 2.1 wt%, Pd: 0.21 wt %, Pd/Au/CeO₂_air 担持量 Au: 2.9 wt%, Pd: 0.23 wt %, Pd/Au/CeO₂_water 担持量 Au: 2.6 wt%, Pd: 0.21 wt %, Pd-Au/LDH 担持量 Au: 2.5 wt%, Pd: 0.26 wt %)

XANES・EXAFS 測定 (SPring-8)

サンプル 130 mg を適切な圧力でプレスすることで、Φ: 10 mm のペレットを作成し、SPring-8BL14B2 において蛍光法で Pd-K 端および Au-L3 端を測定した。標準サンプルとして Pd foil, PdO, Au foil を用いた。Ar 雰囲気中で調製したサンプルについては、グローブボックス内で封入することによって大気に触れさせずに測定を行った。エネルギーのキャリブレーションは Pd K-edge については Pd foil, Au L₃-edge については Au foil を用いた。XANES (X 線吸収端近傍構造) および EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) は Athena および Artemis (Demeter, ver. 0.9.025; Bruce Ravel) を用いて解析した。*k*³-weighed EXAFS スペクトルは $R = 3\text{--}13 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲をフーリエ変換し、解析に用いた。

STEM

エタノール中に微量の触媒を分散させ、超音波洗浄機で 15 分間分散させたのち、30 分静置して大きい粒子を沈殿させ、上澄みを分取し銅マイクログリッド上に滴下し乾燥させたものをサンプルとして用いた。

3.3.3.2. 触媒反応

典型的な触媒反応の手順を以下に示す。ねじ付きガラス製試験管 (容量: 20 mL) に磁気攪拌子、ビフェニル (15.4 mg, 0.1 mmol)、基質 (0.5 mmol)、Pd/Au/CeO₂ (100 mg)、溶媒 (2 mL) を入れ、蓋を被せて (締めない)、反応装置を用いて一定温度で反応させた。一定時間経過後、パストゥールピペットで反応液を分取し、ディスパーザブルシリンジで触媒を濾別し、濾液をエタノール (0.3 mL) に分散させ試料溶液とした。基質および生成物の定量には GC、定性には GC-MS を用いた。

反応速度を測定する場合の実験手順を以下に示す。ねじ付きガラス製試験管 (容量: 20 mL) に磁気攪拌子、ビフェニル (15.4 mg, 0.1 mmol)、Pd/Au/CeO₂ (50 mg)、溶媒 (2 mL) を入れ、蓋を被せて (締めない)、反応装置を用いて一定温度で加温し、10 分後に基質 (0.5 mmol) を加えた。反応開始から 1, 2, 3, 4, 5 分後にパストゥールピペットで反応液を分取し、ディスパーザブルシリンジで触媒を濾別し、試料溶液とした。基質および生成物の定量には GC を用いた。

3.3.3.3. 計算手法

Gaussian 16^[17]を用いてDFT計算を行った。汎関数としてM06^[18]、基底関数はSDD^[19] (Pd,Au) および6-31G(d,p)^[20] (その他の元素) を用いた。溶媒効果はCPCM (toluene) とした。

インプットファイルの座標作成、アウトプットファイルの描画にはAvogadroを用いた。安定状態については虚振動がないこと、遷移状態については単一の虚振動を有することを確認し、IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 計算で遷移状態の前後の状態を決定した。分子科学研究所の計算機資源を用いたAu₂₄Pd₁O₂に対するシクロヘキサノンの吸着構造計算のインプットファイルを以下に示す。

```
%mem=100GB
%NProcShared=40
%chk=Pd1Au24O2-cyclohexanone.chk
#p opt freq Pop=NBO gen pseudo=read M06 SCRF(CPCM,solvent=toluene)
```

PdAucluster optimize

0 1

Au	2.39577	-1.55559	1.69905
Au	-2.49496	1.26707	-1.53072
Au	1.40570	-3.71387	0.00010
Au	-2.62510	3.71415	-0.00073
Au	-0.00025	-2.96633	2.41468
Au	-0.00032	2.78070	-1.45317
Au	2.39647	-1.55530	-1.69864
Au	-2.49604	1.26784	1.53187
Au	4.19139	-3.17097	0.00009
Au	-4.95559	2.27063	0.00093
Au	0.00071	-2.96626	-2.41468
Au	-0.00030	2.77960	1.45131
Au	-4.19096	-3.17172	-0.00034
Au	4.95532	2.27150	0.00008
Pd	-0.00090	5.29893	0.00031
Au	-1.40467	-3.71330	-0.00011
Au	2.62475	3.71449	0.00053
Au	0.00039	-0.03724	-2.10404
Au	-0.00043	-0.03740	2.10386
Au	-2.39638	-1.55560	1.69867
Au	2.49544	1.26809	-1.53122
Au	-2.39565	-1.55609	-1.69926

Au	2.49530	1.26759	1.53171
Au	-4.47832	-0.40979	-0.00088
Au	4.47842	-0.40905	0.00060
O	1.91364	5.58630	0.00006
O	-1.91528	5.58641	0.00112
H	1.09577	11.42431	-1.11063
H	2.22480	9.18865	-1.31296
H	3.50839	10.45549	0.14948
C	0.58194	11.24442	-0.15450
H	-0.82444	9.89573	-1.15881
C	2.07196	8.90217	-0.26033
H	-0.07106	12.10912	0.01107
C	-0.24805	9.96631	-0.22596
C	2.63641	10.01290	0.64636
H	2.57674	7.94303	-0.11176
C	0.58525	8.70486	-0.11238
C	1.60679	11.10609	0.96483
H	2.11559	12.05717	1.15987
O	0.07325	7.61521	0.05353
H	3.00757	9.57159	1.57837
H	-0.98762	9.93226	0.58600
H	1.06748	10.85045	1.88993

Au Pd 0

SDD

C O H 0

6-31G(d,p)

Au 0

SDD

Pd 0

SDD

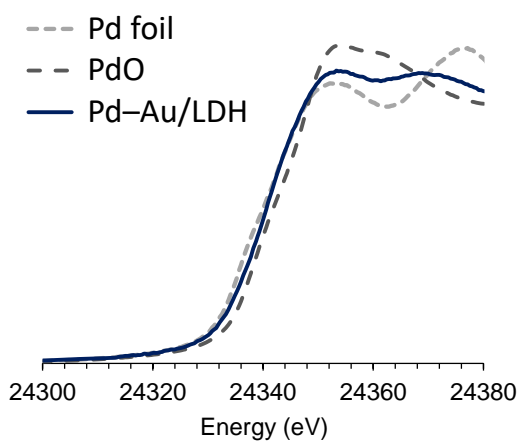
3.4. 結果と考察

3.4.1. 生成物選択性による触媒活性点の推定

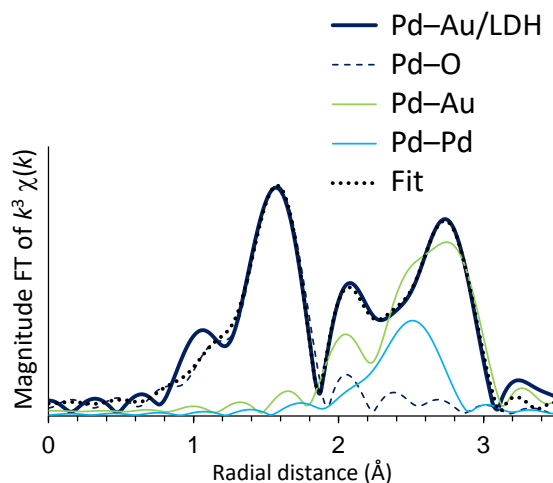
まず、Pd/Au/CeO₂の触媒活性点構造がPd(0)かPd(II)を推定するため、実験的な検討を行った。Pd, Au二元金属触媒を析出沈殿法による水酸化物前駆体の合成のうちNaBH₄還元によって調製した場合、Al₂O₃担体^[21]やLDH担体^[22]ではPd(0)-Au(0)合金ナノ粒子が生成するが、CeO₂を担体とした場合のみPd(II)-on-Au(0)の二元金属ナノ粒子が生成することが報告されている。LDH担体で析出沈殿法のうちNaBH₄還元によって調製した触媒のキャラクタリゼーションをScheme 3-5に示す。しかし、2.4.4.で示したように使用後の触媒のキャラクタリゼーションにより、Pd/Au/CeO₂のPd(II)は反応使用後にはPd(0)に還元されていることが明らかになっている。また、Pd(0)-Au(0)合金ナノ粒子をLDH上に担持したPd-Au/LDH触媒はシクロヘキサノンからフェノールへの酸化的脱水素による芳香環形成反応に活性を示すことが知られており、芳香環形成反応はシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの1脱水素反応を経由して反応が進行することが想定されている。このことから、Pd(II)/Au/CeO₂の系中での還元によって生じたPd(0)種が真の活性種として機能している可能性がある。

シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの高効率な脱水素の活性種がPd(II)かPd(0)か判断するため、100 °Cにおけるシクロヘキサノン脱水素の選択性をPd(II)/Au/CeO₂とPd-Au/LDHで比較した。結果をFigure 3-1に示す。(a)のPd/Au/CeO₂を用いてシクロヘキサノン(1a)を脱水素した場合、シクロヘキセノン(2a)がただちに生じ、その後時間経過とともにフェノール(3a)が生成する。シクロヘキサノンからのシクロヘキセノン生成速度が、シクロヘキセノンからのフェノール生成速度よりも速く、実際シクロヘキセノンからフェノールへの生成速度は遅い(Figure 3-2a)。一方、Pd-Au/LDHを用いてシクロヘキサノン(1a)を脱水素すると、シクロヘキセノン(2a)は系中でほとんど観測されず、フェノール(3a)の収率が時間経過とともに上がっていき、シクロヘキサノンからのシクロヘキセノン生成速度よりも、シクロヘキセノンからのフェノール生成速度のほうが速いことが示唆される。シクロヘキサノンの芳香環形成反応においては、シクロヘキセノン2分子からフェノールとシクロヘキサノンが生成する不均化機構によって、フェノールが素早く生成することが知られており^[22]、実際Pd-Au/LDHを用いてシクロヘキセノンを脱水素すると、不均化機構によってシクロヘキサノンが生成する(Figure 3-2b)。よって、Pd(II)/Au/CeO₂の活性サイトは、シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの α,β -脱水素に効果的であり、シクロヘキサノンからフェノールへの逐次脱水素による芳香環形成には低活性である(Figure 3-3a)。この傾向は、Pd(0)-Au/LDHの活性サイトがシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの選択的な α,β -脱水素に適用できず、シクロヘキセノン2分子からフェノールとシクロヘキサノンを生じる不均化機構に高活性を示したのとは異なる結果となった(Figure 3-3b)。これらの結果より、シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの α,β -脱水素に効果的なPd/Au/CeO₂の活性点はPd(II)の系中での還元によって生じたPd(0)ではないと結論づけた。

(a) Pd-K edge XANES



(b) Pd-K edge EXAFS and fitting parameters



Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j_0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Pd-O	1.66 ± 0.12	2.02	5.75	0.00372	
Pd-Au	3.14 ± 0.33	2.82	-8.88	0.00745	0.0075
Pd-Pd	0.84 ± 0.22	2.82	1.55	0.00732	

Scheme 3-5. Pd-Au/LDH触媒のキャラクタリゼーション

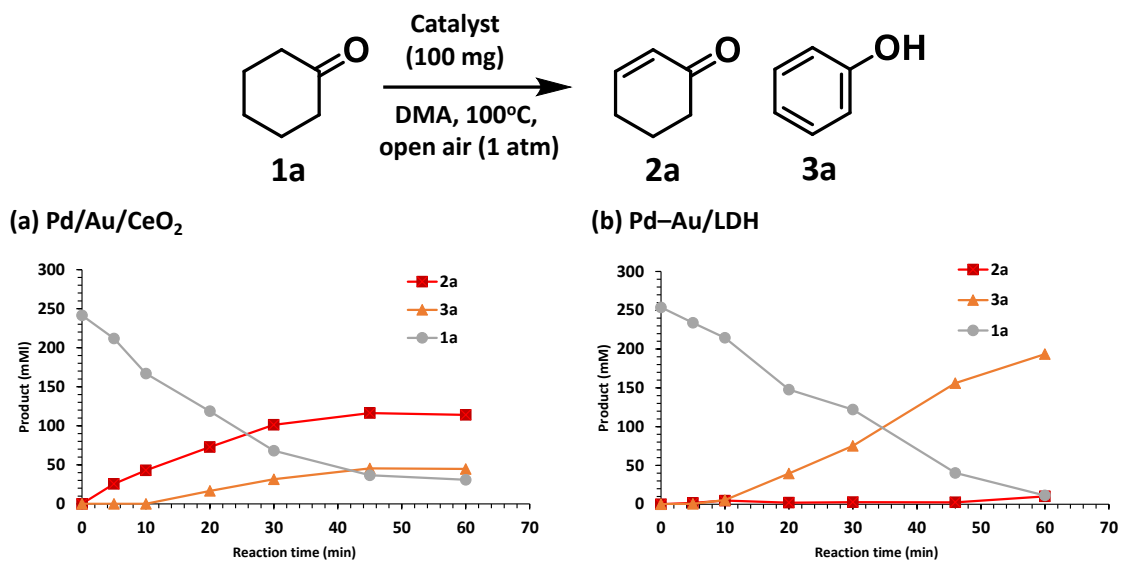


Figure 3-1. シクロヘキサノン脱水素のプロファイル^[a]

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ or Pd-Au/LDH (100 mg), DMA (2 mL), open air, 100 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

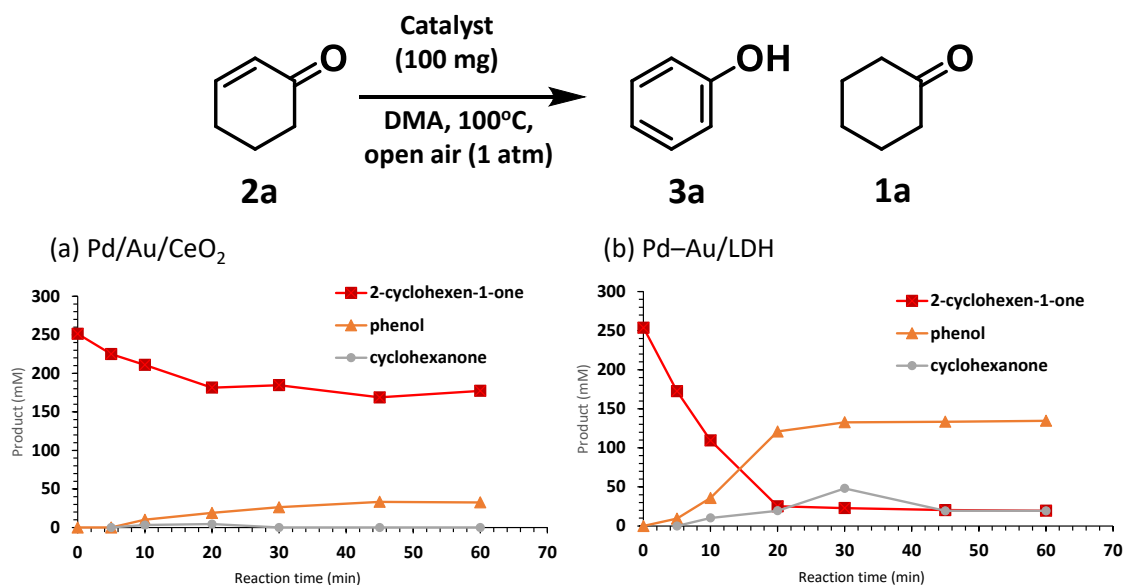
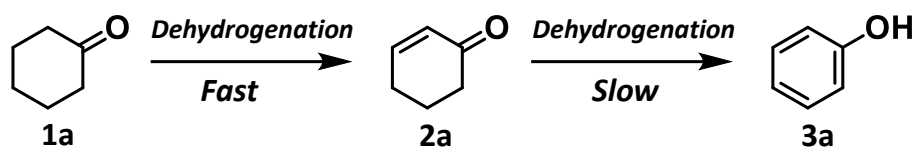


Figure 3-2. シクロヘキセノン脱水素のプロファイル^[a]

[a] Reaction conditions: **2a** (0.5 mmol), Pd/Au/CeO₂ or Pd-Au/LDH (100 mg), DMA (2 mL), open air, 100 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

(a) Using Pd(II)/Au/CeO₂



(b) Using Pd(0)-Au/LDH

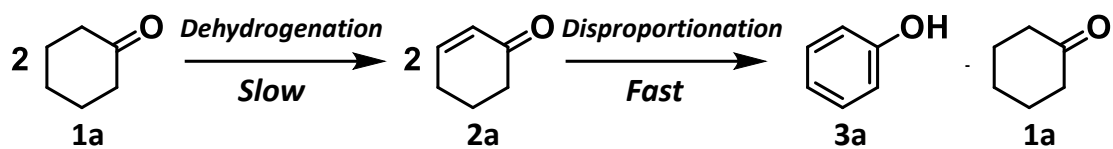
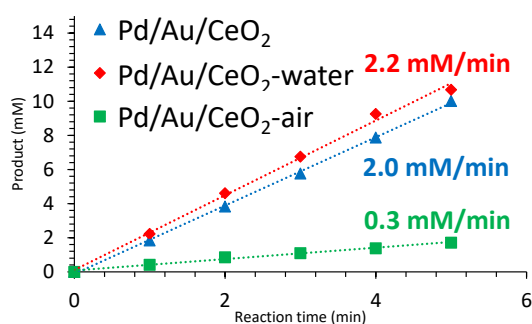


Figure 3-3. Pd(II)/Au/CeO₂とPd(0)-Au/LDHの反応性の違い

3.4.2. コントロール触媒の活性評価

次にPd(II)-on-Au(0)ナノ粒子の活性点構造と形成パスを明らかにするため、最適触媒のPd/Au/CeO₂の調製条件を制御することで、コントロール触媒を調製した。2.4.1では、水酸化物前駆体をAr雰囲気下でNaBH₄処理をすることによって0価のPdを有するPd/Au/CeO₂-Arが合成できることを述べている。更なる詳細な検討として、Pd/Au/CeO₂-Arを空気に十分さらすことによってPd/Au/CeO₂-airを、Pd/Au/CeO₂-Arを空気雰囲気下で水にさらすことによってPd/Au/CeO₂-waterを合成した。空気雰囲気下シクロヘキサノンの脱水素活性の結果をFigure 3-4に示す。すべての触媒でフェノール (3a) は全く生成せず、シクロヘキサノン (2a) が選択的に生成した。2a生成初速度はPd/Au/CeO₂ (2.0 mM/min) とPd/Au/CeO₂-water (2.2 mM/min) ではほぼ同じであった一方、Pd/Au/CeO₂-airでは反応速度が低かった (0.3 mM/min)。同様の傾向は1 h後の収率においても見られ、Pd/Au/CeO₂とPd/Au/CeO₂-waterの収率は比較的似ていたのに対し、Pd/Au/CeO₂-waterの収率は低かった。このことから、Pd/Au/CeO₂とPd/Au/CeO₂-waterは脱水素反応に効果的な類似の活性点構造を有する一方で、Pd/Au/CeO₂-airは異なった活性点構造を有していることが示唆された。

(a) Kinetic profiles



(b) Catalyst effects

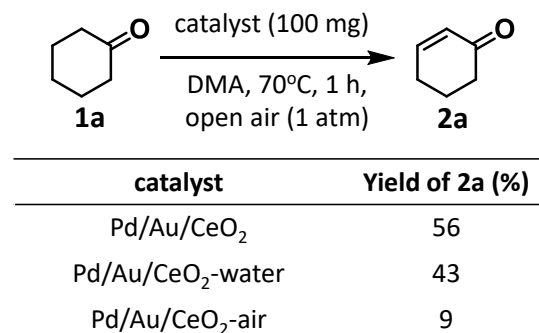


Figure 3-4. (a) シクロヘキサノン脱水素反応速度^[a]; (b) シクロヘキサノン脱水素触媒効果^[b]

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Catalyst (50 mg, Pd: 0.2 mol %, Au: 1.1 mol %), DMA (2 mL), open air, 70 °C. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

[b] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), Catalyst (100 mg, Pd: 0.4 mol %, Au: 2.1 mol %), DMA (2 mL), open air, 70 °C, 1 h. Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as the internal standard.

3.4.3. コントロール触媒のキャラクタリゼーション

3.4.3.1. HAADF-STEM

この触媒活性の違いが粒径に起因するのではないかという仮説を調べるため、触媒のHAADF-STEM像を撮影し、粒径分布を観察した。**Figure 3-5**に触媒のHAADF-STEM像と粒径分布を示す。ナノ粒子の平均粒径はPd/Au/CeO₂が2.51 nm、Pd/Au/CeO₂-airが2.77 nm、Pd/Au/CeO₂-waterが2.49 nmとほとんど違いはなかった。このことから、触媒活性の違いは粒径の違いによるものではないと示唆された。次にPd/Au/CeO₂触媒の微細構造を観察するため、HAADF-STEM像の解析を行った。1粒子のHAADF-STEM像を**Figure 3-6**に示す。担持ナノ粒子は明るい中心部と暗い外周部から構成され、中心部の格子面間隔はそれぞれ2.31 Åおよび2.36 ÅとAu(111)面の格子面間隔2.35 Å^[23]に帰属されるものであった。外周部の格子面間隔はそれぞれ2.62 Åおよび2.02 Å^[24]とPdOの(101)面および(111)面に帰属されるものであった。このことから、Pd/Au/CeO₂触媒はAu核上にPdOが分散した構造を有していることが示唆された。一方で、PdO部分が明瞭に確認できず、Au(111)面のみが確認できる粒子も存在していた。次項で述べるXANESや2.4.1のSTEM-EDSなどの結果も考慮すると、Pdは2価でPdOの形で存在しているものの、格子面間隔が確認できるようなPdOの数十核のような形態のみで存在しているのではなく、少ない核数のPdOとして高分散な状態の種も存在していることが推定される。

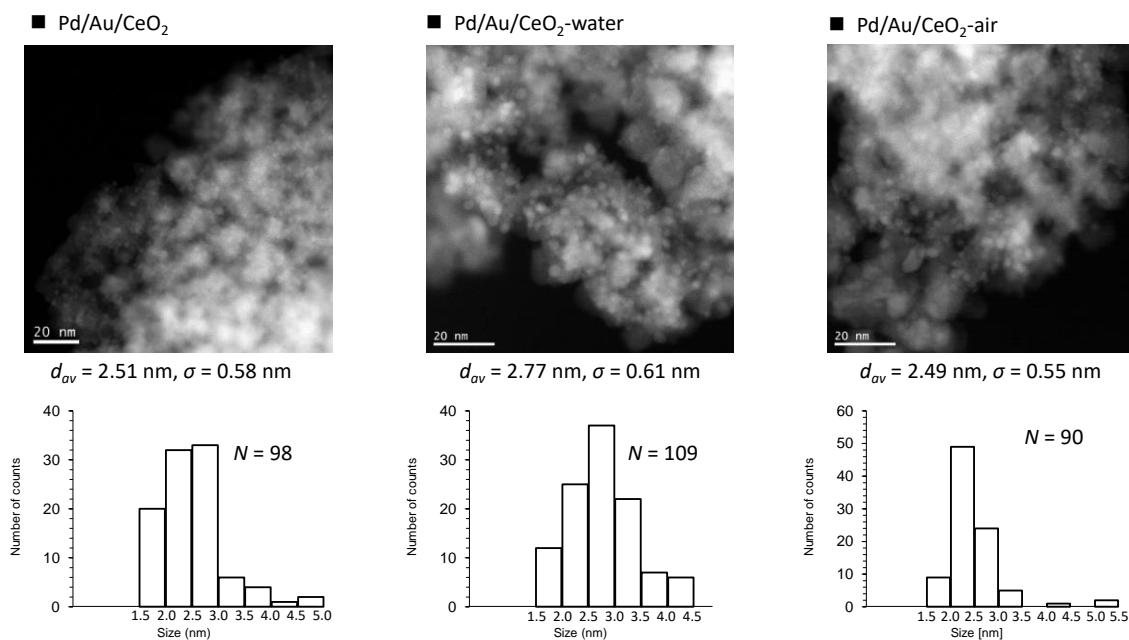


Figure 3-5. 触媒のHAADF-STEM像と粒径分布

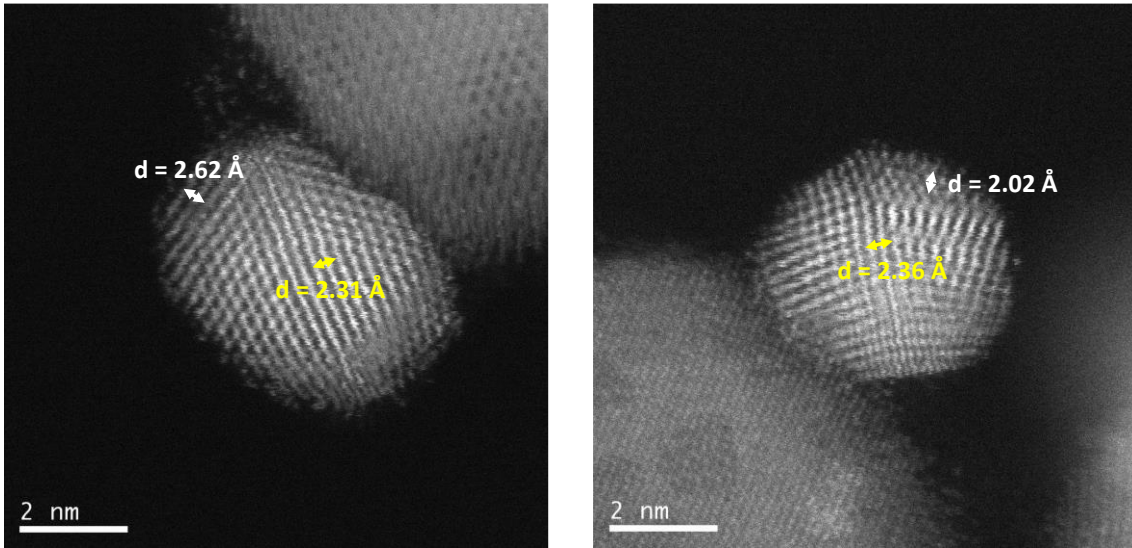


Figure 3-6. Pd/Au/CeO₂触媒における1粒子のHAADF-STEM像

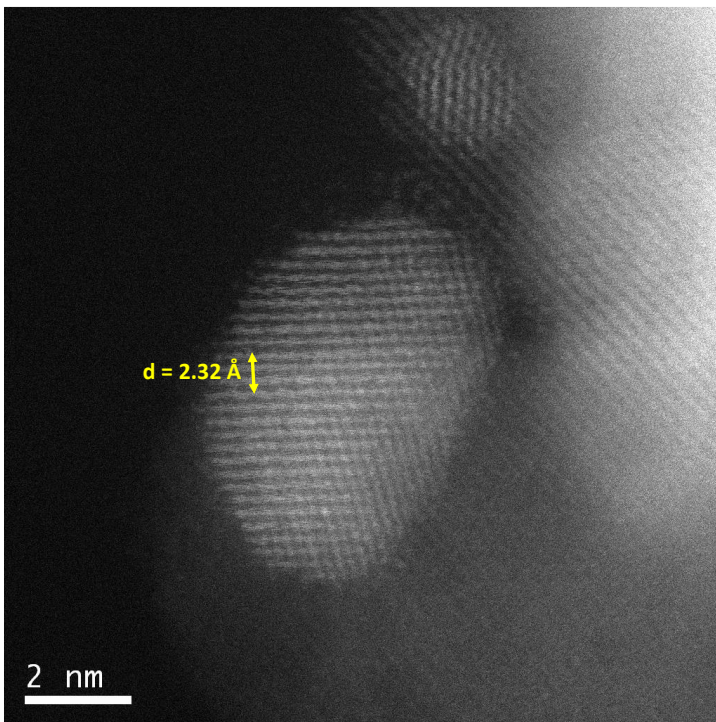


Figure 3-7. Au格子面のみが確認できる担持ナノ粒子のHAADF-STEM像

3.4.3.2. XANES

触媒のPd K端およびAu L₃端のXANES測定を行った。触媒サンプルのPd K端スペクトルおよび参照物質のスペクトルを**Figure 3-8**に示す。左のスペクトルに示すPd/Au/CeO₂およびPd/Au/CeO₂-waterのXANES領域の立ち上がりはPdOとほぼ一致しており、Pdはほとんど2価であった。一方、Pd/Au/CeO₂-ArとPd/Au/CeO₂-airのスペクトルの立ち上がりはPd foilとほぼ一致しており、Pdはほとんどが0価であった。次にAu L₃端のXANES測定を行ったところ、すべてのサンプルでスペクトルはAu foilに一致しており、Auは0価であった (**Figure 3-9**)。以上の結果より、次のような活性点構造の形成パスが示唆された。まず析出沈殿法により、Pd(II)とAu(III)が水酸化物 (PdAu(OH)_x) として担体上に担持される。次にNaBH₄処理によって、Pd(0)種とAu(0)種が生成する。最後に、空気雰囲気下で水にさらすことにより、Pd(0)のPd(II)への酸化が進行し、Pd(II)種とAu(0)種となる。既報^{[21][22]}やPd-Au/LDHの場合を考慮すると、Pd(0)からPd(II)への酸化はCeO₂を担体として用いた場合の特有の現象である。これらの結果は、Pd(II)種とAu(0)種の同時担持が α,β -脱水素に必須である触媒効果の結論と矛盾しない。以上の結果より、Pd/Au/CeO₂の触媒活性点構造はPd(II)種とAu(0)種を含むことが示された。

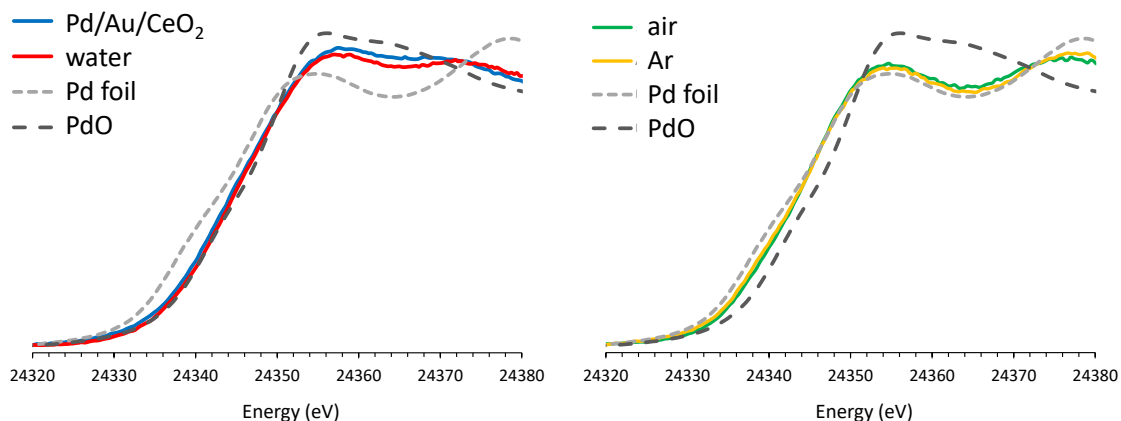


Figure 3-8. コントロール触媒のPd K-edge spectra

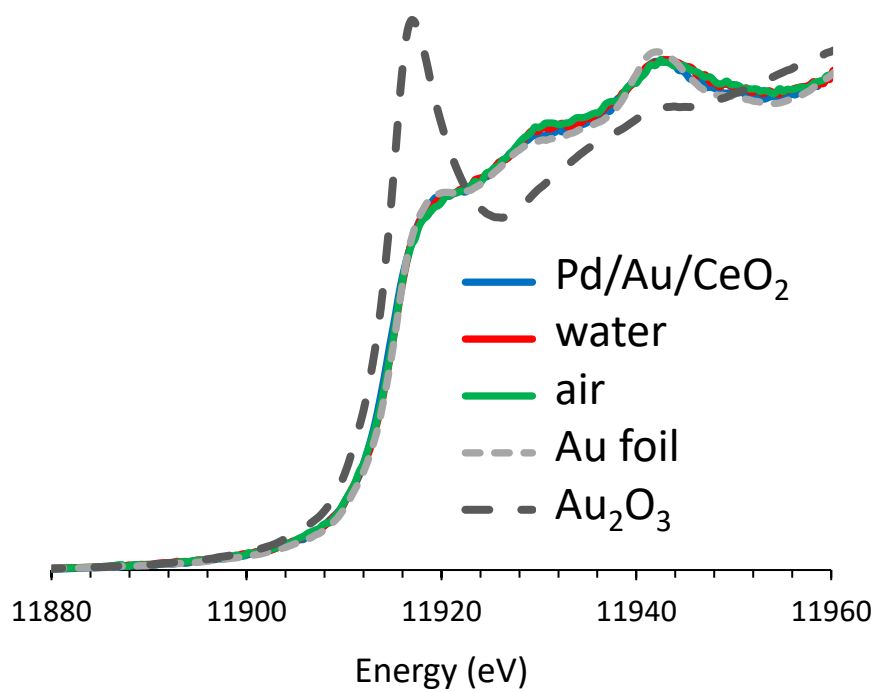


Figure 3-9. コントロール触媒のAu L₃-edge spectra

3.4.3.3. EXAFSおよびEXAFSフィッティング

活性点構造の微細構造と形成パスを明らかにするため、Pd K端のEXAFS測定を行った。触媒のEXAFSスペクトルおよびフィッティングスペクトルをFigure 3-10に示す。フィッティングパラメータをTable 3-2にまとめた。Pd/Au/CeO₂-ArのスペクトルはPd foilに由来するPd-PdシェルとPd foilをAuで置換したモデルに由来するPd-Auシェルを用いてフィッティングが可能であった。これより、Pd/Au/CeO₂-Ar中のPdはAuとのランダム合金の形で存在していることが示唆された。次にPd/Au/CeO₂-airのスペクトルは、1.4 Å付近のPd-Oに帰属されるピークが小さく、XANESのPd(II)比率と矛盾しない結果が得られた。Pd/Au/CeO₂-airのスペクトルはPdOに由来するPd-OシェルとPd-Auシェルを用いてフィッティングが可能であった。これよりPd/Au/CeO₂-airにおいては、Pd(0)が酸化されて生じたPd(II)種がわずかに存在する一方、ほとんどのPd種はPd-Au合金として残存していることが明らかになった。Pd/Au/CeO₂-waterとPd/Au/CeO₂のスペクトル形状はPd/Au/CeO₂-airやPd/Au/CeO₂-Arとは明らかに異なっており、1.4 Å付近のPd-Oに帰属されるピークがはっきり見られた一方で、2.8 Å付近の金属-金属結合に帰属されるピークが見られなくなった。2.8 Å付近のピークはPdOの第二もしくは第四配位に存在するPdとのPd...Pd相互作用に起因するものだと考えられる。Pd/Au/CeO₂-waterとPd/Au/CeO₂のスペクトルは、PdO由来のPd-OシェルとPd...Pdシェルを用いることでフィッティングが可能であった。Pd/Au/CeO₂のPd-Oシェル配位数は2.36と小さく、PdOの平均サイズはHAADF-STEMで観察されたような数十核程度のPdOよりも小さいことが推定される。一方で、2.4.1.1.触媒効果の項で示した通り、単なるPd(II)/CeO₂やPd(OH)₂/CeO₂は触媒活性を示さないことから、Pd-O-Ce結合やPd-O-Pd結合は触媒活性点構造ではないことが考えられる。またPd/Au/CeO₂のHAADF-STEMやEXAFS解析より、少ない核数のPdOがAu上に分散した構造が示唆されたことから、PdOとAu(0)界面に生じたPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が触媒活性点という仮説を立てた。そこで、PdOとPd/Au/CeO₂のEXAFSスペクトルのPd-O結合に起因する1.2-1.9 Åおよび2.7-3.0 Åのフーリエ変換虚部に着目したところ、虚部にシフトが見られた (Figure 3-11)。このようなシフトは、金属酸化物を異種元素で置換した場合に見られる現象であることから^[25]、仮説と矛盾しない結果となった。Table 3-2に示したように、Pd/Au/CeO₂のPd-O配位数とPd/Au/CeO₂-waterのPd-O配位数はほぼ同じであった一方、Pd/Au/CeO₂-airのPd-O配位数はそれよりも低かった。このPd-O配位数の順序は3.4.2.触媒活性の順序と一致している。フーリエ変換のシフトによりPd-O配位数がPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造に起因することを考慮すれば、この相関はPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が活性点構造だという仮説と矛盾しない。

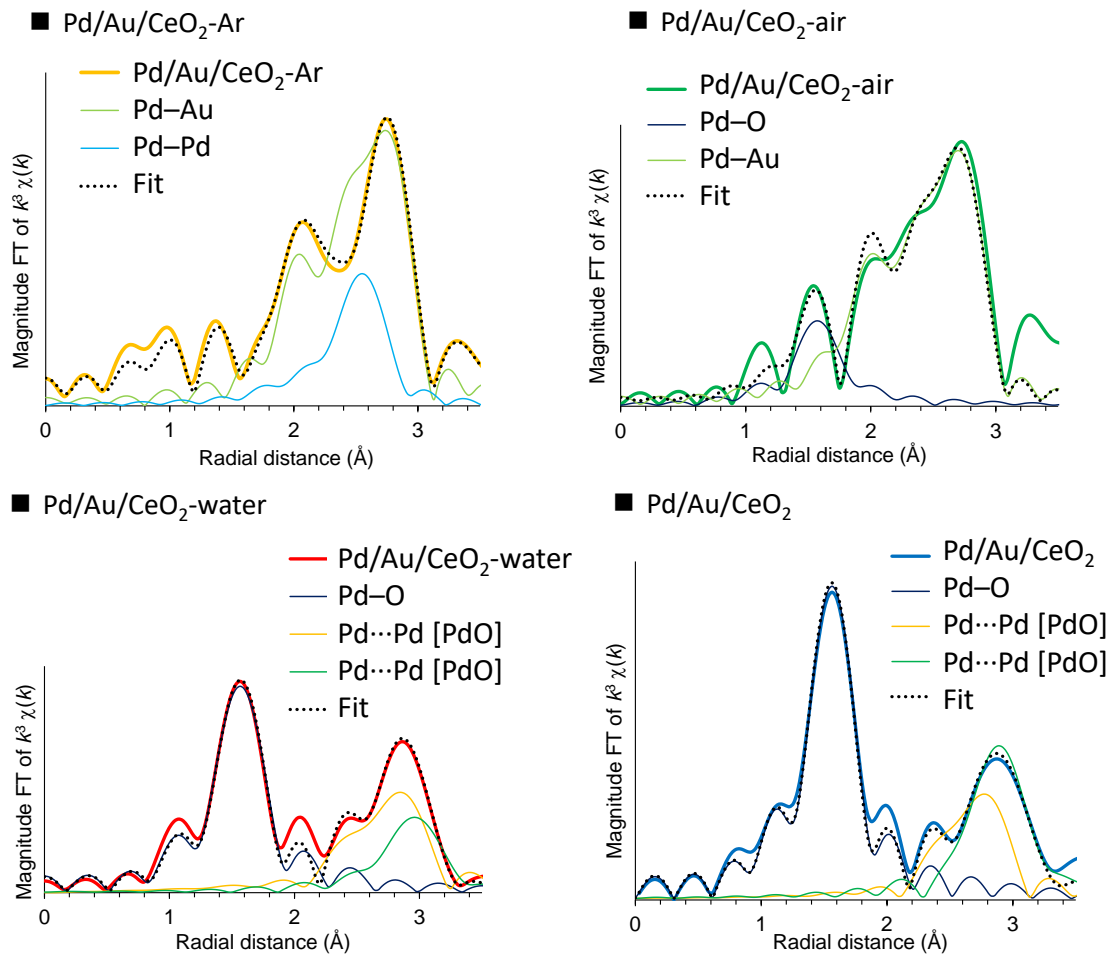


Figure 3-10. 触媒のEXAFSスペクトルおよびフィッティングスペクトル

Table 3-2. フィッティングパラメータ

■Pd/Au/CeO₂-Ar

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Pd-Au	6.28± 0.69	2.82	-1.41	0.00981	0.00928
Pd-Pd	1.49± 0.39	2.82	-4.57	0.01013	

■Pd/Au/CeO₂-air

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Pd-O	0.36± 0.17	2.02	-0.93	0.00032	0.0238
Pd-Au	7.90± 1.05	2.81	-5.67	0.01127	

■Pd/Au/CeO₂-water

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Pd-O	1.96± 0.12	2.02	4.93	0.00170	0.0203
Pd...Pd [PdO]	1.25± 0.14	3.01	12.56	0.00485	
Pd...Pd [PdO]	2.18± 0.36	3.30	-11.13	0.00821	

■Pd/Au/CeO₂

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Pd-O	2.36± 0.08	2.00	3.90	0.00141	0.0108
Pd...Pd [PdO]	0.92± 0.09	2.95	13.93	0.00455	
Pd...Pd [PdO]	1.71± 0.12	3.25	-14.12	0.00435	

CN: 配位数, R : 原子間距離, ΔE_{j0} : 吸収端位置補正項, σ^2 : Debye-Waller 因子, R_f : path とのズレ

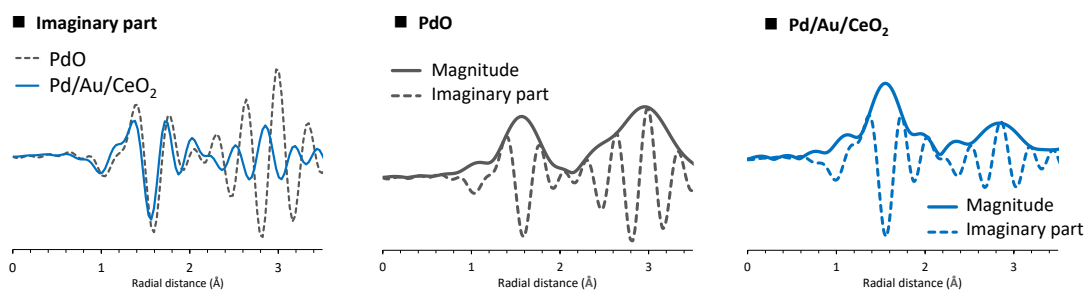


Figure 3-11. PdOおよびPd/Au/CeO₂のフーリエ変換スペクトルおよびその虚部の比較

3.4.3.4. 想定活性点構造と形成パス

ここまでの実験的な活性点構造に関する検討をまとめると、まずPd/Au/CeO₂とPd-Au/LDHの100 °Cにおけるシクロヘキサノン脱水素の選択性を比較することで、Pd/Au/CeO₂の活性点構造はPd(II)であると明らかになった。触媒活性試験とXANESの結果から、Pd(II)とAu(0)が活性点に含まれることが示された。HAADF-STEM像の観察から、Pd/Au/CeO₂上にPdO-on-Au(0)構造が生成していることが示された。EXAFSの解析から、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が存在すること、Pd-Oの配位数が触媒活性と相関があることが示唆された。以上の実験的な考察より総合的に、PdO-on-Auナノ粒子の界面に生じるPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が脱水素活性点だと結論づけた。

実験的な検討から活性点構造の形成パスを想定すると、以下のようになる (Figure 3-12)。Pd(II)-(μ-O)-Au(0)構造を有するPd/Au/CeO₂触媒は、水酸化物前駆体 (PdAu(OH)_x/CeO₂) の空気雰囲気下水中NaBH₄処理によって合成される。Ar雰囲気下で水酸化物前駆体をNaBH₄処理するとPd-Au合金ナノ粒子が得られ、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)構造は生成しない。Pd-Au合金ナノ粒子からなるPd/Au/CeO₂-Arを単に空気にさらすことでは、Pd(0)からPd(II)への酸化が十分に進行せず、Pd-Au合金が残存する。一方、Pd/Au/CeO₂-Arを空気雰囲気下で水にさらすことによって、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)構造を有するPd/Au/CeO₂-waterが合成でき、Pd/Au/CeO₂とほぼ同等の触媒活性を示す。水酸化物前駆体 (PdAu(OH)_x/CeO₂) の空気雰囲気下水中NaBH₄処理によって、Pd(0)-Au(0)合金ナノ粒子の生成とPd(0)からPd(II)への酸化を経由して、特異な活性を持つPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が生成することが明らかになった。LDHやAl₂O₃などを担体として同様の調製手法で触媒を合成した場合、シクロヘキサノンのα,β-脱水素反応に低活性なPd(0)-Au(0)合金ナノ粒子が生成することから^{[21][22]}、CeO₂担体がPd(0)からPd(II)への酸化過程で不可欠なことが示された。

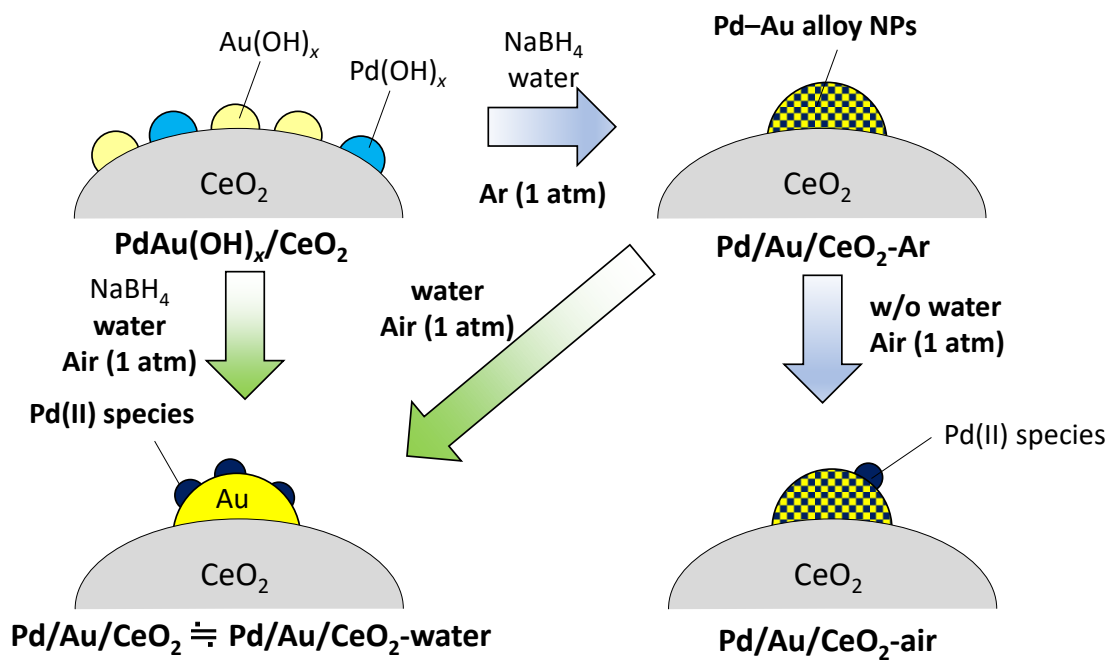
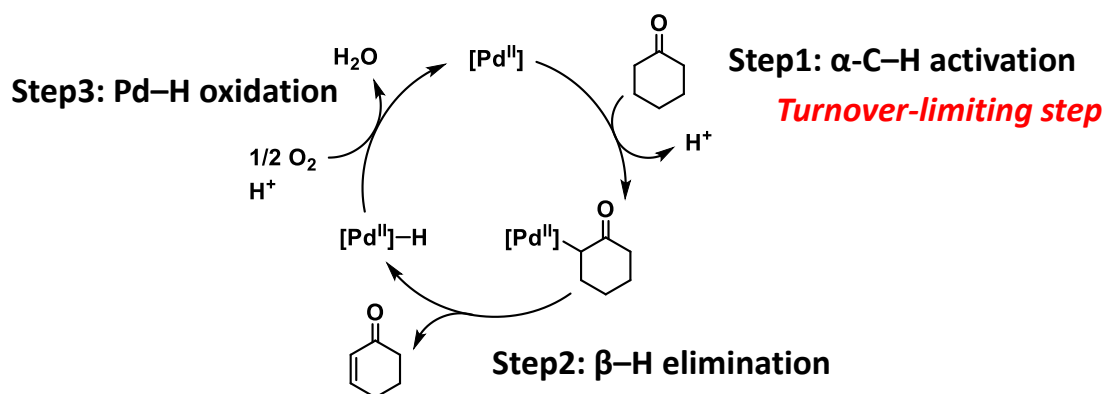


Figure 3-12. 活性点構造形成パス

3.4.4. DFT計算による反応機構の検討

3.4.4.1. 想定反応機構とアレニウスプロット

実験的な検討からPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造がシクロヘキサノン脱水素の活性点構造であることが示唆された。そこでDFT計算を用いて、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)活性点におけるシクロヘキサノンのC-H結合活性化機構を明らかにすることを試みた。まず、シクロヘキサノン脱水素の触媒サイクルをScheme 3-6に示すように、(i) シクロヘキサノンα-C-H結合の活性化によるPd(II)-エノラートの生成；(ii) Pd(II)エノラートからのβ-H脱離によるシクロヘキサノンとPd(II)ヒドリド種の生成；(iii) Pd(II)ヒドリド種のO₂による再酸化の3段階からなる想定した。2.4.6.2.でシクロヘキサノンとシクロヘキサノン-α-d₄を用いた場合に速度論的同位体効果(k_H/k_D = 2.2)が確認され、シクロヘキサノン-α-d₄とシクロヘキサノン-d₁₀では速度論的同位体効果が確認されなかったこと(k_H/k_D = 1.1)、反応速度は酸素分圧(0.1–0.4 atm)に依存しなかったことから、反応の律速段階はα-C-H結合活性化に関わる段階だと明らかになっている。トルエン溶媒中で脱水素反応のアレニウスプロットを行ったところ。反応初速度に温度依存性が見られ、見かけの活性化エネルギーは11.3 kcal/molであることが実験的に明らかになった (Figure 3-13)。



Scheme 3-6. 想定触媒サイクル

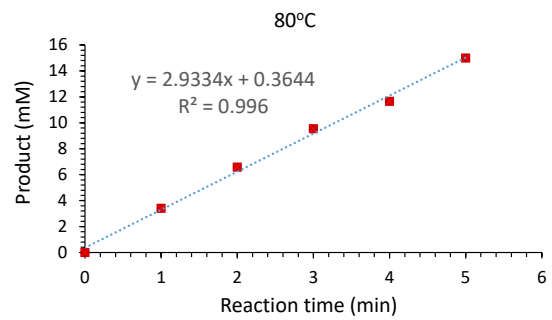
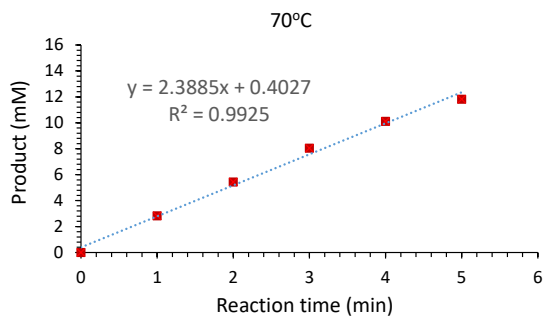
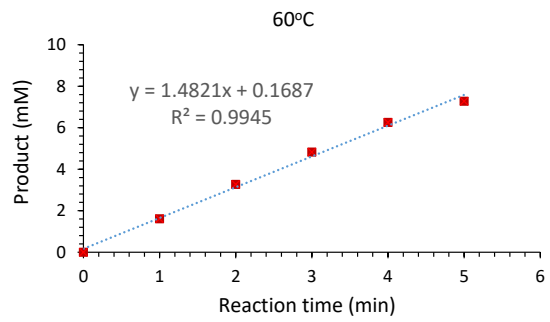
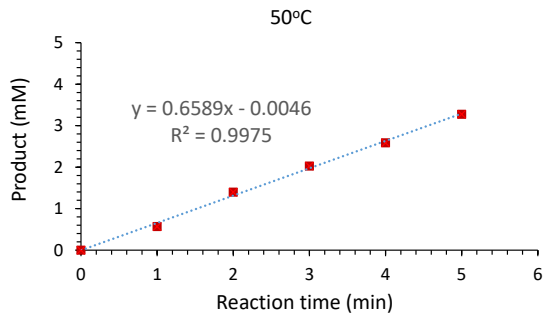
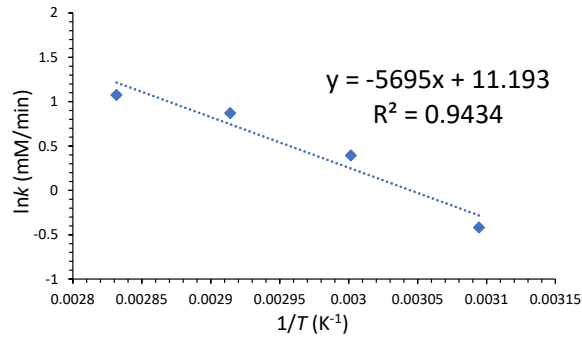
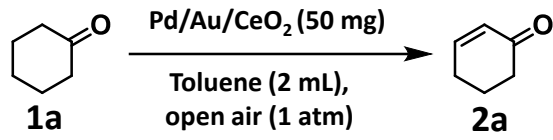


Figure 3-13. 反応のアレニウスプロット

3.4.4.2. Au₁₂Pd₁O₂触媒モデルの構築

実験的にPd(II)-(μ-O)-Au(0)構造が示唆されていることから、既報のAu₁₃モデル^[26]の頂点のAuをPdに置換し、隣接するAuとの中点にOを配置することで、Au₁₂Pd₁O₂モデルを構築した。3.4.3.2.でPd/Au/CeO₂のAu L₃端XANESスペクトルがAu foilと一致していたことから、クラスターの電荷は0価に固定し、スピン多重度を検討した。1重項状態、3重項状態、5重項状態について最適化計算を行ったところ、1重項状態が最安定であることが明らかになった (Figure 3-14)。

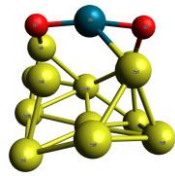
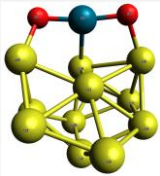
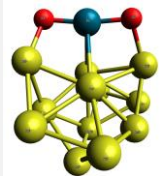
	singlet	triplet	quintet
Charge = 0	1 (±0) 	2 (+2.0 kcal/mol) 	3 (+16.7 kcal/mol) 

Figure 3-14. スピン多重度の検討

3.4.4.3. Au₁₂Pd₁O₂モデルを用いたシクロヘキサノンの脱水素検討

構築したクラスターモデル (1) を用いて、シクロヘキサノンからシクロヘキサノンへの脱水素反応を検討した。反応機構の検討結果をFigure 3-15に示す。まずシクロヘキサノンをクラスターに近づけたところ、安定な吸着構造**1-1**が発見され、吸着は6.3 kcal/molで発熱的に進行した。シクロヘキサノンのC=O距離は吸着前で1.215 Åだったが、Pdへの吸着後は1.232 Åに伸びていた。さらにシクロヘキサノンのα水素の一つとPd(II)-(μ-O)-Au(0)のO原子は2.405 Åと相互作用がある距離に存在していた。α水素のNBO (Natural Bond Orbital) 電荷は0.278から0.308とPdへの吸着によって増加していた。Pd(II)-(μ-O)-Au(0)のLewis酸-Brønsted塩基ペア活性点によってシクロヘキサノンが活性化され、α水素がプロトンとして引き抜かれやすくなっていることが示唆された。この吸着構造 (1-1) を基にC-H結合が切断される向きにscan計算を行うことで反応経路を検討したところ、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)のO原子がBrønsted塩基として働き、α水素を引き抜くTS1 (1-3) が発見された。IRC計算によって**1-1**から**1-4**への活性化エネルギーを求めたところ、活性化自由エネルギーは**1-1**から**1-3**へのエネルギーに対応し、15.4 kcal/molであった。TS後の状態**1-4**ではカルボニルのO原子がPdに配位したO-エノラート種であり、想定反応機構のβ-H脱離が進行しないことが予想されたため、O-エノラート種からβ-H脱離が進行するようなエノラート種の形成を検討したところ、TS2 (1-6) が発見された。エノラート種 (1-7) への活性化自由エネルギーは**1-4**から**1-6**へのエネルギーに対応し、15.2 kcal/molとTS1への活性化自由エネルギーよりわずかに小さかった。最後にエノラート種からのβ-H脱離について検討したところ、TS3 (1-9) が発見され、活性化自由エネルギーは**1-7**から**1-9**への10.6 kcal/molであった。なお、Pd(II)ヒドリド種の酸素による再酸化の段階については計算していない。このDFT計算結果は実験的な速度論的同位体効果による律速段階と矛盾がなく、アレニウスプロットによる見かけの活性化エネルギーの値 (11.3 kcal/mol) を大まかに再現した。

DFT計算によって、Pd(II)種がシクロヘキサノンのカルボニルが配位するLewis酸として働き、Pd(II)-(μ-O)-Au(0)のO原子がシクロヘキサノンのα水素を引き抜くBrønsted塩基として働くことが示唆された。この反応機構ではPd(II)-(μ-O)-Au(0)が隣接するLewis酸-Brønsted塩基ペア活性点として働き、協奏的な触媒作用によって脱プロトンが促進される。このメカニズムは均一系Pd(TFA)₂(DMSO)₂触媒で想定されているような、TFA配位子のPdに直接配位していないO原子による脱プロトン機構とは異なる。Pd(II)-(μ-O)-Au(0)構造では、Pdに直接配位しているO原子がBrønsted塩基として働く。このような不均一系触媒特有の隣接するLewis酸-Brønsted塩基ペア活性点による協奏的な触媒効果は、均一系を上回る不均一系触媒を設計する際に利用可能である。

次に、項間交差を伴う反応機構として、3重項遷移状態を経由する反応経路を想定した。1重項と同様に反応経路を検討したところ、TS1に対応する**1-3-triplet**が発見され、IRC計算によって前後の**1-2-triplet**および**1-4-triplet**を決定した (Figure 3-16)。活性化エネルギーは**1-2-triplet**から**1-3-triplet**への12.4 kcal/molであり、1重項よりも低い活性化障壁であった。し

かし、C-H結合活性化後の状態である、**1-4-triplet**に着目すると、シクロヘキサノン側に Mulliken スピン密度が合計0.9程度存在し、ラジカル的な水素移動機構 (HAT) であることがわかる。一方、**2.5.1.5.**において類似反応のアルデヒドの脱水素反応では、ラジカル捕捉剤の収率に対する効果がないことが明らかになっている。以上より、3重項遷移状態を経る HAT 機構によるシクロヘキサノンの活性化は現実的ではないことが示された。

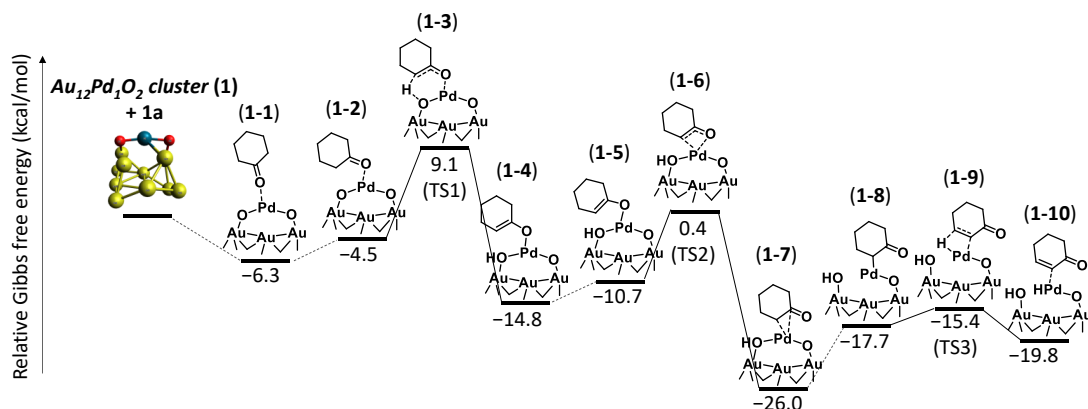


Figure 3-15. $\text{Au}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ クラスターモデルを用いたシクロヘキサノン脱水素のDFT計算

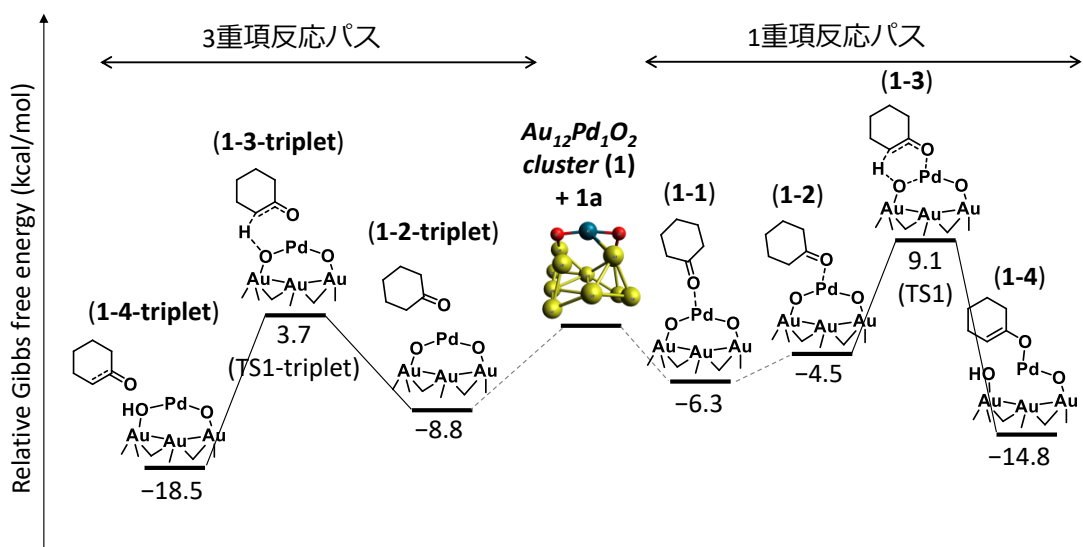


Figure 3-16. 3重項反応パス

3.4.4.4. Au₁₂Pd₁O₂モデルを用いたシクロヘキセノンの脱水素検討

次にDFT計算の妥当性を確認するため、シクロヘキセノン脱水素の検討を行った。3.4.1.においてPd/Au/CeO₂触媒は70 °Cではフェノールを全く生成しないことが明らかになっている。シクロヘキサノンと同様の反応機構を想定してシクロヘキセノン脱水素のDFT計算を行ったところ、同様のTS1', TS2', TS3'が発見された (Figure 3-17)。活性化自由エネルギーはTS3'への27.7 kcal/molであり、シクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの α,β -脱水素よりも活性化障壁が高かった。この結果は、Pd/Au/CeO₂触媒を用いて70 °Cでシクロヘキサノンを脱水素した場合に、フェノールを全く生成しなかったことと矛盾がなかった。

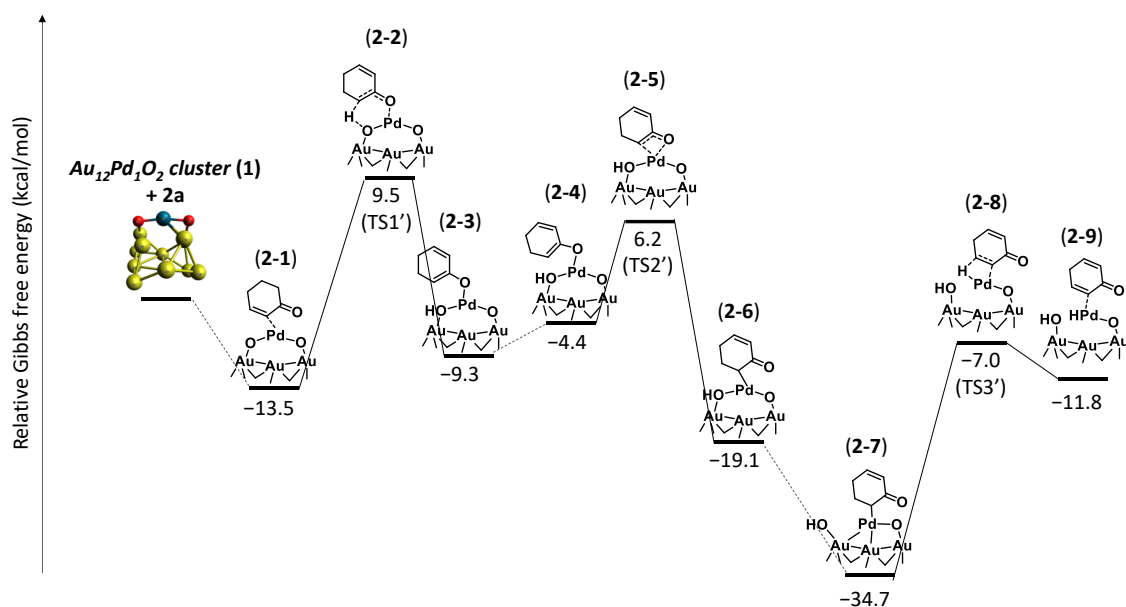


Figure 3-17. Au₁₂Pd₁O₂クラスターモデルを用いたシクロヘキセノン脱水素のDFT計算

3.4.4.5. Au₁₂Pd₁O₂モデルを用いた置換シクロヘキサノンの脱水素位置選択性検討

さらにDFT計算の妥当性を確認するため、置換シクロヘキサノンの脱水素位置選択性についてDFT計算を行った。Pd/Au/CeO₂触媒を用いて2-フェニルシクロヘキサノンを脱水素すると、2-フェニルシクロヘキセノン (**2b**) が選択的に生じ、6-フェニルシクロヘキセノン (**2b'**) は全く生成しないことが知られている^[4] (**Figure 3-18**)。また、3-フェニルシクロヘキサノンを脱水素した場合は3-フェニルシクロヘキセノンと5-フェニルシクロヘキセノンがほぼ同量得られ、2-メチルシクロヘキサノンを脱水素した場合は2-メチルシクロヘキセノン (**2c**) と6-メチルシクロヘキセノン (**2c'**) がほぼ同量生成し (**Figure 3-19**)、3-メチルシクロヘキサノンを脱水素した場合は3-メチルシクロヘキセノン (**2d**) よりも5-メチルシクロヘキセノン (**2d'**) が優先的に生成することが知られている^[4] (**Figure 3-20**)。それぞれの置換シクロヘキサノンにおいて、DFT計算によって選択性を決定する脱プロトン過程の活性化エネルギーを計算した。

まず、2-フェニルシクロヘキサノンにおいて脱プロトンの活性化自由エネルギーを検討したところ、フェニル置換側の脱プロトン (**3-1**から**3-3**) における活性化自由エネルギーは9.4 kcal/molだったのに対し、無置換側の脱プロトン (**3-1'**から**3-3'**) における活性化自由エネルギーは20.6 kcal/molと、フェニル置換側の脱プロトン活性化自由エネルギーの方が小さかった (**Figure 3-18**)。このDFT計算結果は、実験的な脱水素選択性をよく説明できる結果だった。このエネルギーの違いは、基質が脱プロトンされて生じたアニオンの安定性の違いに起因すると考えられる。フェニル基置換側は共鳴効果によってアニオンが安定化されることで、遷移状態のエネルギーが低くなっていると考えられる。

次に、2-メチルシクロヘキサノンにおいて脱プロトンの活性化自由エネルギーを検討したところ、メチル置換側の脱プロトン (**2Me-3-1**から**2Me-3-3**) における活性化自由エネルギーは12.7 kcal/molだったのに対し、無置換側の脱プロトン (**2Me-3-1'**から**2Me-3-3'**) における活性化自由エネルギーは13.2 kcal/molと、脱プロトンの活性化自由エネルギーにほとんど違いはなかった (**Figure 3-19**)。メチル基には共鳴効果がないため、アニオンが極端に安定化されることがなく、遷移状態のエネルギーにほとんど影響を与えないと考えられる。

さらに、3-メチルシクロヘキサノンにおいて脱プロトンの活性化自由エネルギーを検討したところ、メチル置換側の脱プロトン (**3Me-3-1**から**3Me-3-3**) における活性化自由エネルギーは17.0 kcal/molだったのに対し、無置換側の脱プロトン (**3Me-3-1'**から**3Me-3-3'**) における活性化自由エネルギーは14.5 kcal/molと、脱プロトンの活性化自由エネルギーに違いがあった (**Figure 3-20**)。DFT計算によって求められた脱プロトン活性化エネルギーの違いは2-フェニルシクロヘキサノンで11.2 kcal/mol、2-メチルシクロヘキサノンで0.5 kcal/mol、3-メチルシクロヘキサノンで2.6 kcal/molと、実験的な脱水素位置選択性の序列と一致し、現実と矛盾しない結果であった。残る3-フェニルシクロヘキサノンについても、脱プロトン遷移状態の決定を試みている。

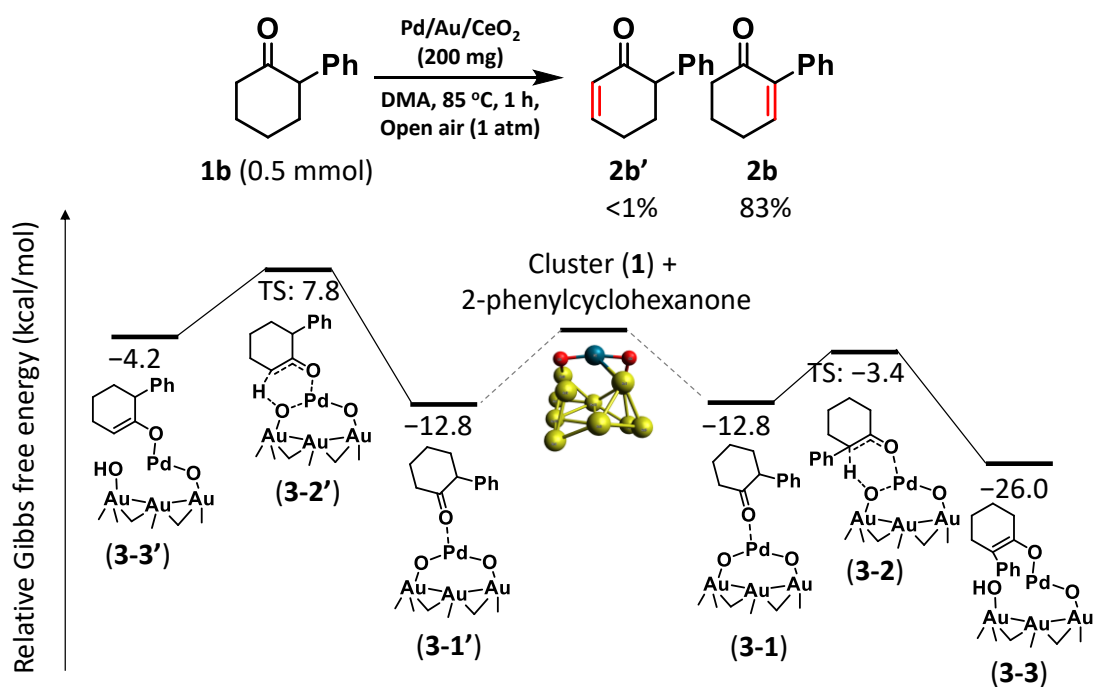


Figure 3-18. 2-フェニルシクロヘキサノン脱水素における実験結果と脱プロトンDFT計算

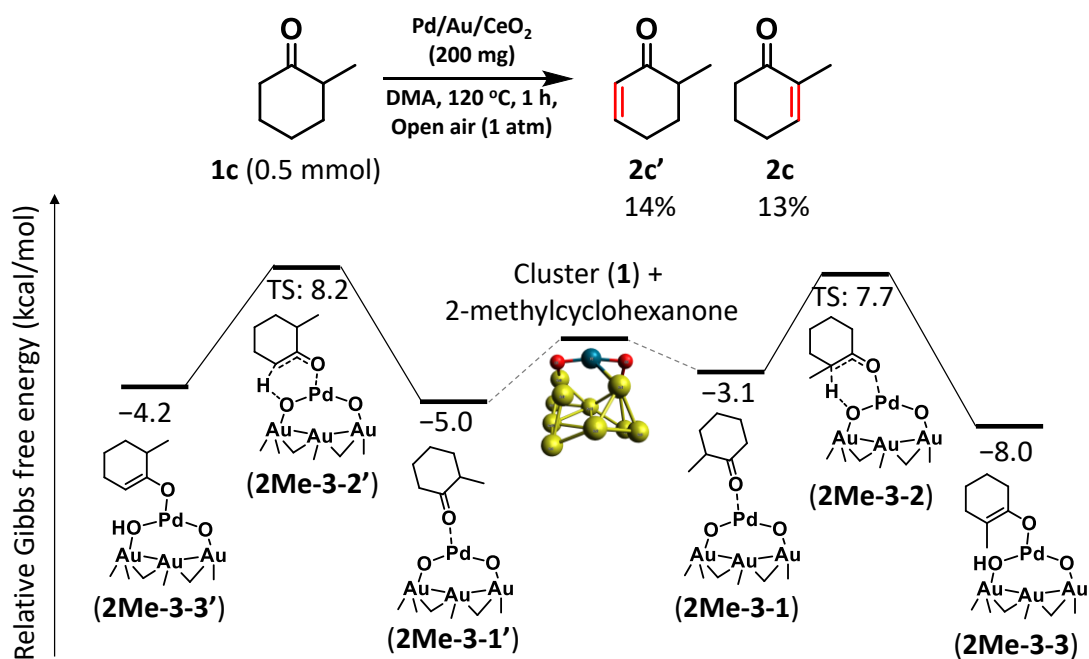


Figure 3-19. 2-メチルシクロヘキサノン脱水素における実験結果と脱プロトンDFT計算

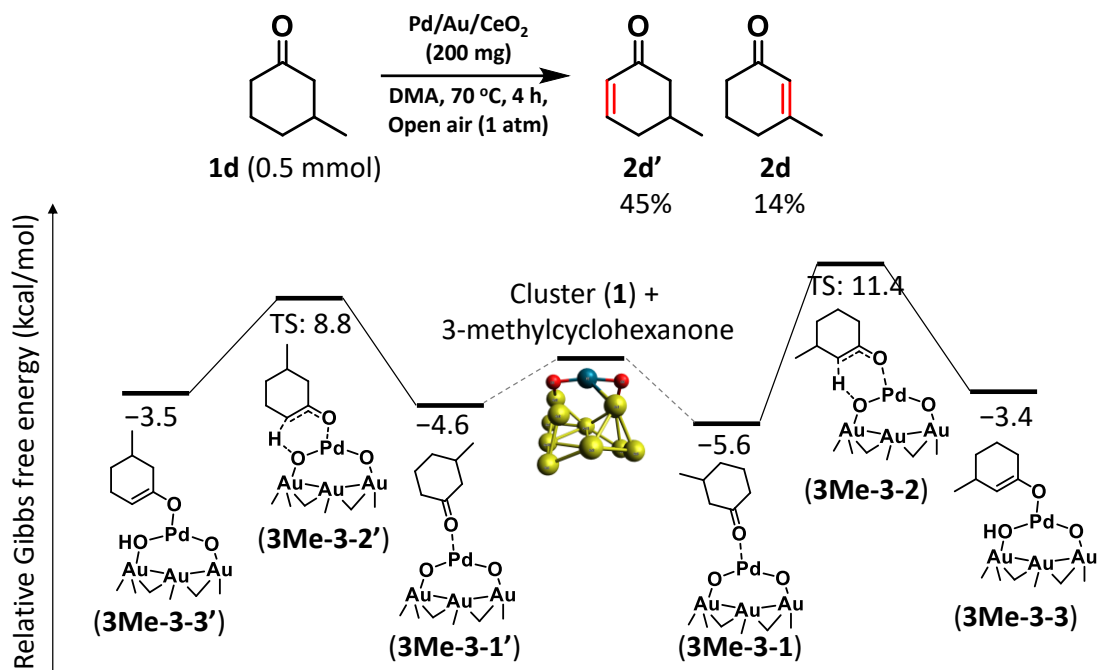


Figure 3-20. 3-メチルシクロヘキサノン脱水素における実験結果と脱プロトンDFT計算

3.4.4.6. Au₂₄Pd₁O₂モデルを用いたシクロヘキサノンのC-H結合活性化検討

3.1.3.2. で述べたように金属ナノ粒子のDFT計算においては、計算コストの都合上実際のナノ粒子と比較して小さいモデルを利用するが多い。一方、大きいナノ粒子の化学的・物理的な特性を形態の似た小さいナノ粒子モデルで予測可能なのは、小さいナノ粒子モデルがスケラブルな範囲である場合である^[27]。すなわち、小さいナノ粒子モデルの粒径が、対象とする特性がバルクサイズまで線形的に変化する範囲内であることが必要である。このスケラブル領域という概念は、大きなナノ粒子の特性を小さい等価体から推定することを可能にするため、モデル化において基本的な概念である。しかし、すべての特性が同じ粒径でスケラブル領域に入るわけではないため、スケラブル領域の始点を発見し、対象物性において線形的に変化する範囲内であることを確認することが必須である^[27]。そのため、本研究で注目する触媒活性という物性においても、より大きいクラスターについてC-H結合活性化についてDFT計算を行い、Au₁₂Pd₁O₂の場合と同様の帰結が得られるか、すなわちスケラブル領域かどうかを検討した。既報^[28]のAu₂₅核モデルを参考に、頂点のAuをPdに置換し、隣接するAuとの中点にO原子を配置することで、Au₂₄Pd₁O₂モデルを構築した。シクロヘキサノンの吸着を検討したところ3.5 kcal/molで発熱的に進行したAu₁₂Pd₁O₂モデルと同様、シクロヘキサノンのC=O結合が1.232 Åに伸び、α位プロトンのNBO電荷も0.291に増大した。構築したAu₂₄Pd₁O₂モデルの吸着構造からα位C-Hが切断されるような反応機構を検討したところ、TS1に対応する構造(4-3)が発見され、活性化エネルギーは11.1 kcal/molとAu₁₂Pd₁O₂モデルとほぼ同様の活性化エネルギーが得られた(Figure 3-21)。以上より、Au₁₂Pd₁O₂モデルはC-H結合活性化についてスケラブルなモデルであると結論づけた。

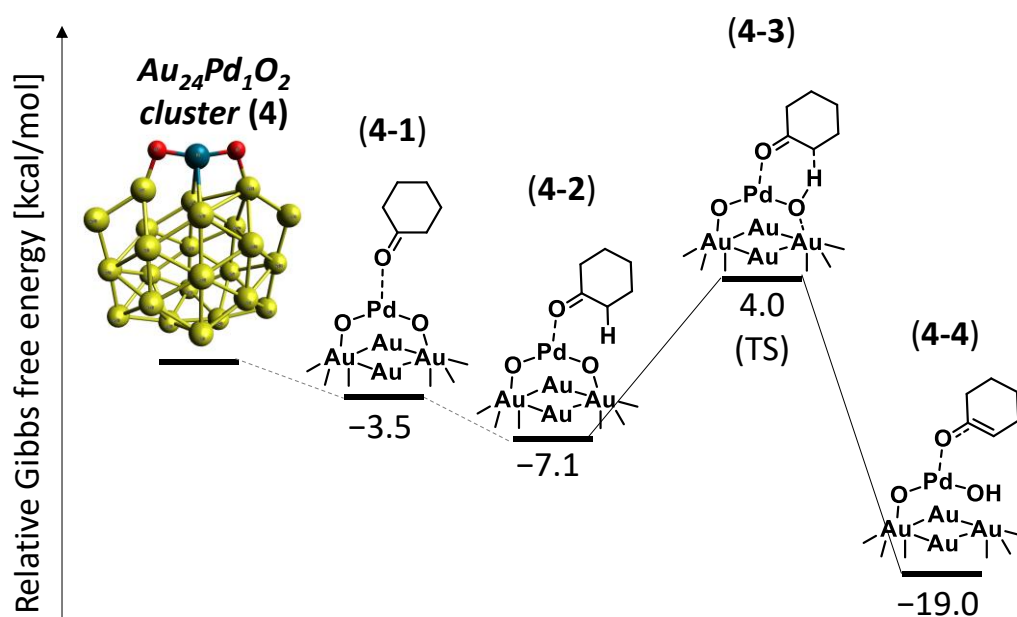


Figure 3-21. Au₂₄Pd₁O₂クラスターによるシクロヘキサノンα-C-H結合活性化計算

3.4.4.7. Au₁₂Pd₁合金モデルを用いたシクロヘキサノンのC-H結合活性化検討

最後に、Au₁₂Pd₁合金モデルを用いたシクロヘキサノンのC-H結合活性化の活性化障壁について検討した (Figure 3-22)。実験項で述べたように、Pd-Au合金ナノ粒子はシクロヘキサノンの α,β -脱水素にほとんど活性を示さない。Pd(II)-(μ -O)-Au(0)活性点のO原子が脱プロトンの形でC-H結合活性化を行うことが重要であることを示すため、その他のC-H結合活性化形式によるPd-Au合金モデルでのシクロヘキサノン活性化について検討した。まずPd上で α 水素が酸化的付加のような形で活性化されるパスについて検討した。シクロヘキサノンはAu₁₂Pd₁合金クラスターのPdに隣接するAu上に発熱的に吸着した。そこから酸化的付加のようにPd上に α 炭素と α 水素が解離吸着する経路を検討したところ、5-2→5-4のような反応経路が発見され、その活性化障壁は29.2 kcal/molであることが明らかになった。また、Au上に α 炭素が、Pd上に α 水素が解離吸着するような経路を検討したところ、5-2'→5-4'のような反応経路が発見され、活性化障壁は37.7 kcal/molであった。以上より、Brønsted塩基サイトによる脱プロトンが合理的な反応経路であることが明らかになった。

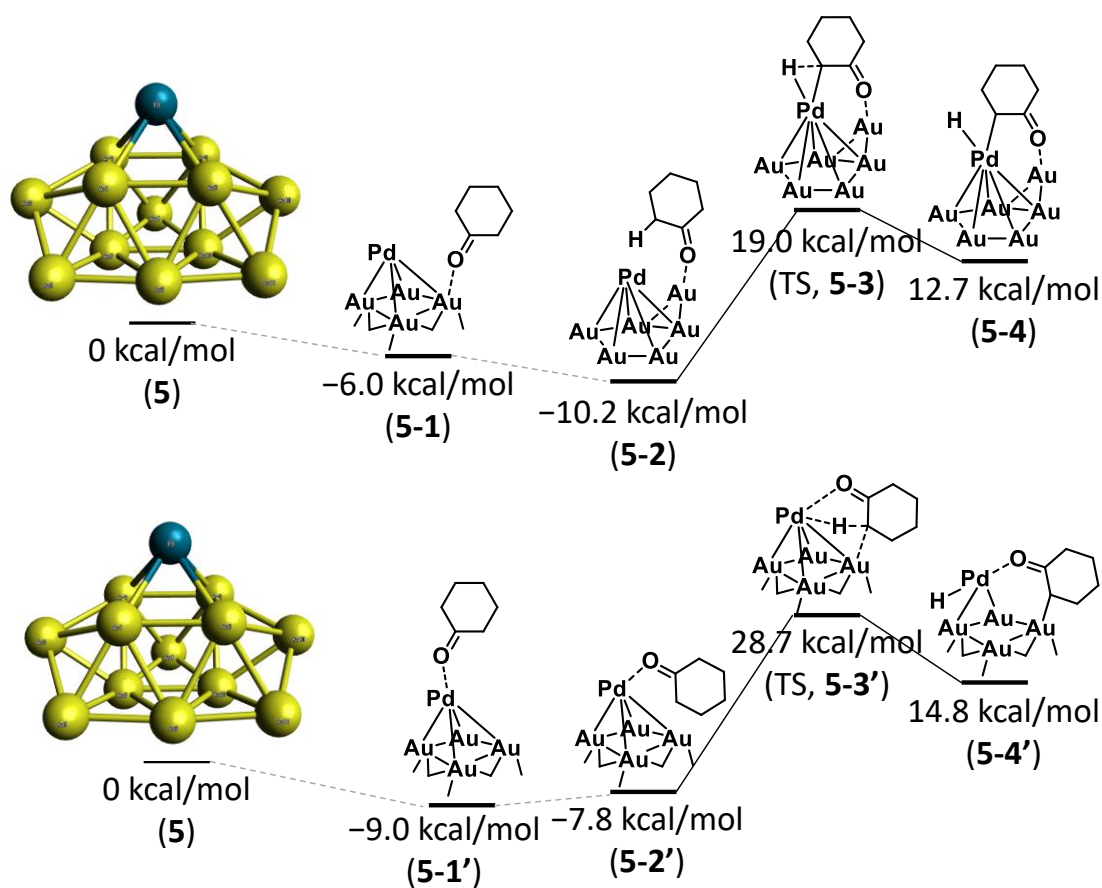


Figure 3-22. Au₁₂Pd₁合金モデルを用いたシクロヘキサノンのC-H結合活性化パス

3.4.4.8. 想定触媒サイクル

触媒の詳細なキャラクターゼーションと $\text{Au}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ モデルを用いたDFT計算によって、 $\text{Pd(II)}-(\mu\text{-O})\text{-Au(0)}$ 活性点におけるシクロヘキサノン脱水素の反応機構はFigure 3-23に示すような機構だと考えられる。まずシクロヘキサノンのカルボニルがPdに吸着し、活性化される。次に $\text{Pd(II)}-(\mu\text{-O})\text{-Au(0)}$ のO原子がBrønsted塩基として働き、シクロヘキサノンの α 水素を脱プロトンする。生成したO-エノラート種からTS2を経由してPd-エノラート種が生成し、 β -H脱離によってシクロヘキセノンが生成する。最後に生じたPdヒドリド種が、分子状酸素によって酸化され、元の $\text{Pd(II)}-(\mu\text{-O})\text{-Au(0)}$ 種が再生する。触媒活性点構造の形成パスにおいて、 CeO_2 担体がPd(0)種をPd(II)に酸化する役割をしていたことから、 CeO_2 担体はPdヒドリド種の酸化による $\text{Pd(II)}-(\mu\text{-O})\text{-Au(0)}$ 種の再生においても、何かしらの役割を行っている可能性があることが推定される。

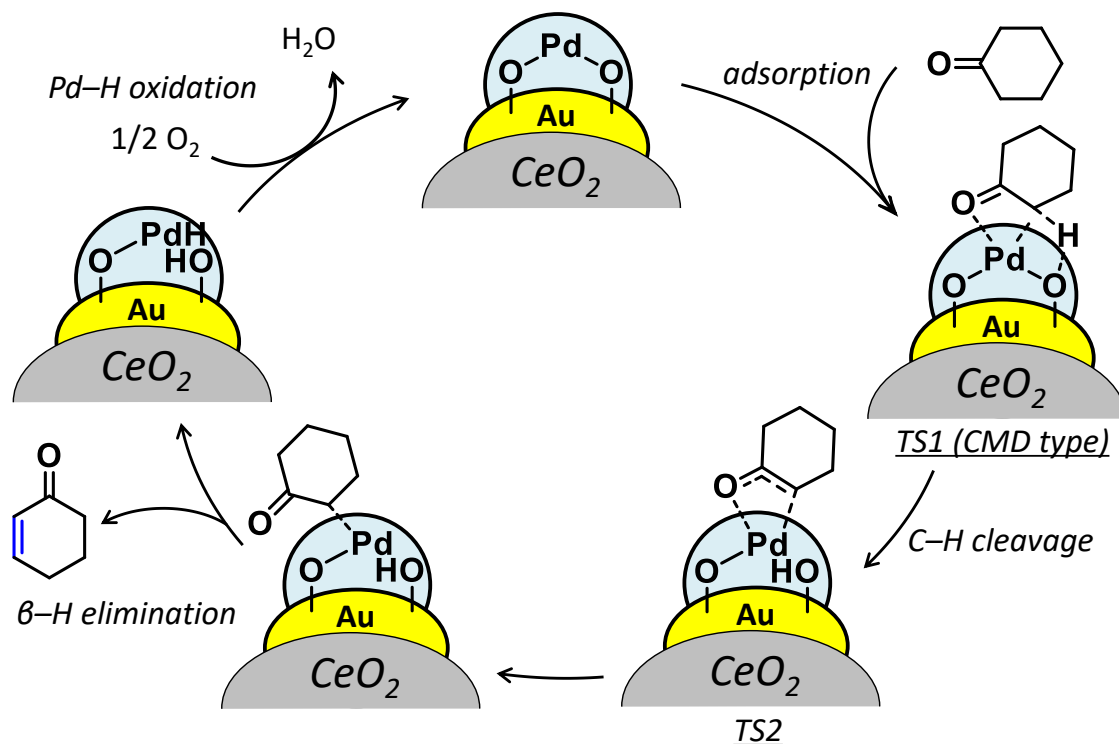


Figure 3-23. 想定触媒サイクル

3.5. まとめ

Pd/Au/CeO₂ 触媒によるシクロヘキサノンからシクロヘキセノンへの高効率な α,β -脱水素反応の活性点構造および反応機構について検討した。脱水素反応の選択性から Pd/Au/CeO₂ の活性種は Pd(II) であること、HAADF-STEM 像観察から PdO-on-Au(0) ナノ粒子が生成していることを明らかにした。コントロール触媒を調製し、それぞれの活性試験とキャラクターゼーションを行うことで、活性点構造を推定した。XANES より反応活性点は Pd(II) と Au(0) を含むこと、空気雰囲気下で水に Pd(0)-Au/CeO₂ を触れさせることで Pd の酸化が進行し、PdO-on-Au(0) ナノ粒子が形成していることが明らかになった。EXAFS スペクトルとその解析から、PdO の第二配位に異種金属の存在が示唆され、Pd-O の配位数と触媒活性に相関が見られ、以上の結果から総合的に PdO-on-Au ナノ粒子界面に生じる Pd(II)-(μ -O)-Au(0) 構造が活性点構造と結論づけた。

DFT 計算によって Pd(II)-(μ -O)-Au(0) 結合を有するクラスターモデルを構築し、反応機構を検討したところ、Pd が Lewis 酸として Pd(II)-(μ -O)-Au(0) 構造の O 原子が Brønsted 塩基として協奏的にシクロヘキサノンの α 水素を脱プロトンする TS1、シクロヘキサノンの配位状態が変わりエノラート種の生成する TS2、エノラートからの β -H 脱離の TS3 を経由して反応が進行することが明らかになった。また、この反応機構によって実験的に求められた反応の律速段階、活性化エネルギー、生成物選択性、置換シクロヘキサノンの脱水素位置選択性をよく再現する結果が得られ、実験と理論で一貫した結論を与えた。本研究で示した、隣接する Lewis 酸-Brønsted 塩基ペア活性点による効率的な C-H 結合活性化は、液相有機合成に固体触媒を適用する際の反応機構に基づく合理的な触媒設計指針になると期待される。

3.6. 参考文献

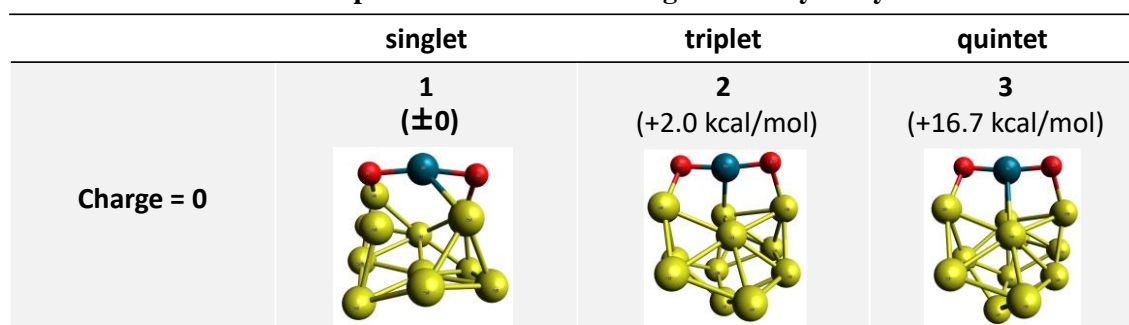
- [1] S. S. Stahl, T. Diao, *Compr. Org. Synth.* **2014**, 7, 178.
- [2] a) M. Tokunaga, S. Harada, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6860; b) T. Diao, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14566; c) A. V. Iosub, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2016**, 6, 8201; d) T. Diao, D. Pun, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8205; e) M. Wang, X. Ning, J. Qu, Y. Kang, *ACS Catal.* **2017**, 7, 4000; f) G. Pan, X. Zhu, R. Guo, Y. Gao, Y. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 4774.
- [3] a) D. Yoshii, X. Jin, T. Yatabe, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 14314; b) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302; c) Z. Zhang, T. Hashiguchi, T. Ishida, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2, 654.
- [4] D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2020**, 10, 5057.
- [5] T. Diao, P. White, I. Guzei, S. S. Stahl, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11898.
- [6] 岩澤 康裕, 小林 修, 富重 圭一, 関根 泰, 上野 雅晴, 唯 美津木 著, *化学の指針シリーズ 触媒化学*, 裳華房, **2019**.
- [7] a) H. Ha, S. Yoon, K. An, H. Y. Kim, *ACS Catal.* **2018**, 8, 11491; b) M. S. Ide, B. Hao, M. Neurock, R. J. Davis, *ACS Catal.* **2012**, 2, 671; c) C. W. Yoon, K. F. Hirsekorn, M. L. Neidig, X. Yang, T. D. Tilley, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1665; d) Z. Cui, S. Meng, Y. Yi, A. Jafarzadeh, S. Li, E. C. Neyts, Y. Hao, L. Li, X. Zhang, X. Wang, A. Bogaerts, *ACS Catal.* **2022**, 12, 1326; e) M. Miyazaki, S. Furukawa, T. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18231; f) M. Bersani, K. Gupta, A. K. Mishra, R. Lanza, S. F. R. Taylor, H.-U. Islam, N. Hollingsworth, C. Hardacre, N. H. de Leeuw, J. A. Darr, *ACS Catal.* **2016**, 6, 5823; g) J. Saavedra, H. A. Doan, C. J. Pursell, L. C. Grabow, B. D. Chandler, *Science* **2014**, 345, 1599.
- [8] B. W. J. Chen, L. Xu, M. Mavrikakis, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 1007.
- [9] a) M. Jørgensen, H. Grönbeck, *ACS Catal.* **2017**, 7, 5054; b) M. Andersen, S. V. Levchenko, M. Scheffler, K. Reuter, *ACS Catal.* **2019**, 9, 2752; c) M. M. Montemore, J. W. Medlin, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 3748; d) R. A. van Santen, M. Neurock, S. G. Shetty, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2005; e) T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* **2004**, 224, 206; f) A. J. Medford, A. Vojvodic, J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2015**, 328, 36; g) A. Michaelides, Z.-P. Liu, C. J. Zhang, A. Alavi, D. A. King, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3704; h) F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T. R. Munter, P. G. Moses, E. Skulason, T. Bligaard, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 016105.
- [10] a) A. J. Medford, A. Vojvodic, J. S. Hummelshøj, J. Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2015**, 328, 36; b) M. D. Wodrich, B. Sawatlon, M. Busch, C. Corminboeuf, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 1107; c) Y. Li, S. H. Chan, Q. Sun,

- Nanoscale* **2015**, *7*, 8663; d) M. D. Wodrich, M. Busch, C. Corminboeuf, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5723; e) M. Tamura, K. Kon, A. Satsuma, K. Shimizu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1904; C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8404.
- [11] X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7212.
- [12] a) L. Falbo, C. G. Visconti, L. Lietti, J. Szanyi, *Appl. Catal. B* **2019**, *256*, 117791; b) A. Cárdenas-Arenas, A. Quindimil, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, A. Bueno-López, *Appl. Catal. B* **2020**, *265*, 118538; c) N. Schreiter, J. Kirchner, S. Kureti, *Catal. Commun.* **2020**, *140*, 105988; d) A. Sápi, G. Halasi, J. Kiss, D. G. Dobó, K. L. Juhász, V. J. Kolcsár, Z. Ferencz, G. Vári, V. Matolin, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5553; e) S. De, A. Dokania, A. Ramirez, J. Gascon, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14147; f) J. A. Loiland, M. J. Wulfers, N. S. Marinkovic, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5267; g) C. Heine, B. A. J. Lechner, H. Bluhm, M. Salmeron, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13246.
- [13] a) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848; b) H. M. Omer, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9909; c) R. Meng, S. Bi, Y.-Y. Jiang, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11150; d) M. A. Sajjad, J. A. Harrison, A. J. Nielson, *Organometallics* **2018**, *37*, 3659; e) M. Anand, R. B. Sunoj, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4802; f) D. R. Pahls, K. E. Allen, K. I. Goldberg, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 6413; g) W.-J. Chen, Z. Lin, *Organometallics* **2015**, *34*, 309; h) A. Marrone, N. Re, R. Romero, *Organometallics* **2008**, *27*, 2215.
- [14] a) J. Zhang, H. Jin, M. B. Sullivan, F. C. H. Lim, P. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1441; b) L. M. Molina, B. Hammer, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 21; c) J. F. Weaver, F. Zhang, L. Pan, T. Li, A. Asthagiri, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1515; d) J.-C. Liu, X.-L. Ma, Y. Li, Y.-G. Wang, H. Xiao, J. Li, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1610; e) J. Prinz, C. A. Pignedoli, Q. S. Stöckl, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, R. Widmer, D. Passerone, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11792; f) D. H. Wells Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Catal.* **2004**, *225*, 69; g) H. Ha, S. Yoon, K. An, H. Y. Kim, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11491; h) H. Y. Kim, G. Henkelman, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2541; i) H. C. Ham, J. A. Stephens, G. S. Hwang, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 566; j) Y. Zhou, Z. Wang, C. Liu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 69.
- [15] I. V. Yudanov, A. Genest, S. Schauerer, H.-J. Freund, N. Rösch, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2134.
- [16] a) C. Shang, Z.-P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9938; b) Y. Ato, A. Hayashi, H. Koga, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *724*, 115; c) M. Boronat, D. Combata, P. Concepción, A. Corma, H. García, R. Juárez, S. Laursen, J. de López-Castro, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24855; d) X. Zhang, Z. Sun, B. Wang, Y. Tang, L. Nguyen, Y. Li, F.

- F. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 954; e) R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250; f) B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22188; g) J. Meeprasert, S. Namuangruk, B. Boekfa, R. N. Dhital, H. Sakurai, M. Ehara, *Organometallics* **2016**, *35*, 1192; h) K. Bobuatong, H. Sakurai, M. Ehara, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4490; i) Y. Zhu, T. Cao, C. Cao, J. Luo, W. Chen, L. Zheng, J. Dong, J. Zhang, Y. Han, Z. Li, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, Y. Li, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10004.
- [17] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [18] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [19] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [20] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. People, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [21] K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14969.
- [22] X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5371.
- [23] G. Yang, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8746.
- [24] J. A. Hinojosa Jr., J. F. Weaver, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 1797.
- [25] a) S. Yamazaki, T. Matsui, T. Ohashi, Y. Arita, *Solid State Ion.* **2000**, *136–137*, 913; b) S. Hinokuma, H. Fujii, M. Okamoto, K. Ikeue, M. Machida, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6183; c) C. I. Hiley, J. M. Fisher, D. Thompsett, R. J. Kashtiban, J. Sloan, R. I. Walton. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13072; d) S. Kumar, S. Gautam, T. K. Song, K. H. Chae, K. W. Jang, S. S. Kim, *J. Alloys Compd.* **2014**, *611*, 329; e) C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J. L. Hazemann, and V. Nassif, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 014106; f) P. Lagarde, M. Chorro, D. Roy, N. Trcera, *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 075002.
- [26] H. Y. Kim, H. M. Lee, G. Henkelman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1560
- [27] F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4922.
- [28] P. V. Nhat, N. T. Si, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 1289.

3.7. 構造データ

Cartesian Coordinates of Optimized Structures along the Catalytic Cycle



1

Au	-2.55693	-0.13289	1.64142
Au	-2.65046	1.87356	-0.22459
Au	2.45333	0.18801	1.61958
Au	-0.09888	2.90664	-1.50296
Au	-3.15201	-0.96395	-1.04154
Au	-0.60698	-2.24984	0.92687
Au	-0.54214	0.12699	-1.15218
Au	-0.72193	-2.56168	-1.83614
Au	-0.06983	1.90329	1.17945
Au	4.24216	-0.44690	-0.38642
Au	1.71568	-1.68915	-0.51167
Au	2.12162	1.29027	-1.04393
Pd	-0.15168	-0.32906	3.01799
O	1.15810	1.22638	2.90492
O	-1.60566	-1.74729	2.77129

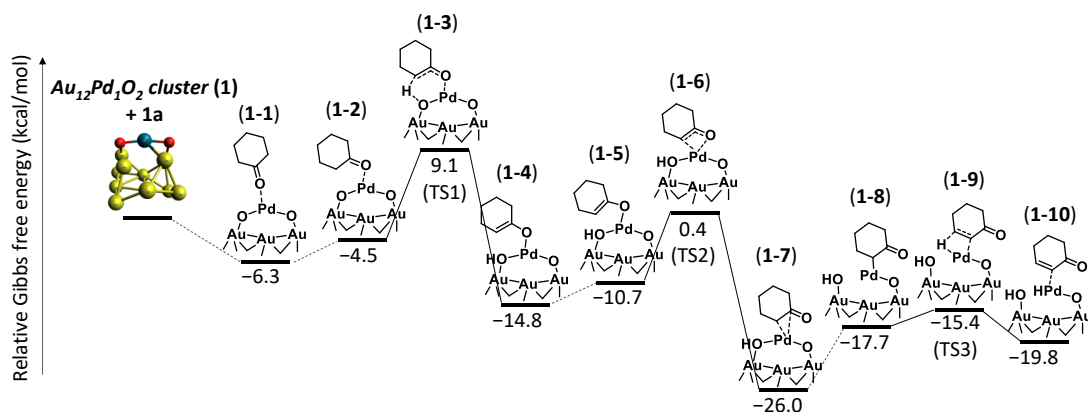
2

Au	1.06985	0.01544	0.97150
Au	3.45520	-0.27441	-0.58757
Au	-1.41175	-1.44876	0.25833
Au	1.04473	-1.27939	-1.88114
Au	2.58459	2.39466	0.31805
Au	-1.34959	0.57177	2.53853
Au	0.79536	1.52907	-1.68666
Au	-0.34371	2.56882	0.80598
Au	2.22091	-2.55796	0.37275

Au	-3.86453	-0.96251	-1.09373
Au	-2.72269	1.26429	0.20755
Au	-1.45974	-0.02366	-2.24326
Pd	-0.03374	-2.27048	2.54202
O	0.76441	-3.65358	1.53451
O	-0.75422	-1.03997	3.79314

3

Au	-1.15478	0.55330	0.99050
Au	-3.40527	-0.22156	-0.65921
Au	1.26676	1.38145	-0.50444
Au	-0.86682	0.21522	-2.08615
Au	-2.48432	-1.87499	1.52814
Au	1.36798	0.82890	2.42171
Au	-1.05103	-2.38351	-0.90912
Au	0.49599	-1.72365	1.47338
Au	-2.31935	2.37881	-0.86978
Au	3.70968	0.37872	-1.60982
Au	3.10940	-0.81064	0.83085
Au	1.45304	-1.35819	-1.53925
Pd	-0.14451	3.32539	1.17035
O	-1.05817	4.05700	-0.33338
O	0.69152	2.85384	2.81927



1-1

Au	2.48811	-0.74103	-0.80198
----	---------	----------	----------

Au	2.17875	-1.51661	1.82845
Au	-1.23631	2.41670	-0.18553
Au	-0.36786	-0.67904	3.24371
Au	1.37770	-3.37514	-0.44238
Au	0.17165	-0.06222	-2.53140
Au	-0.40819	-1.38448	0.51278
Au	-1.01977	-2.56600	-1.90368
Au	0.99091	1.08245	1.43555
Au	-3.94898	1.89598	-0.12000
Au	-2.32903	-0.03961	-1.40315
Au	-2.35449	0.43759	1.65467
Pd	1.62599	1.97069	-1.25036
O	0.74383	2.97338	0.29515
O	2.28985	0.55435	-2.53979
H	4.02060	6.19328	-0.77686
H	4.32486	5.65068	-2.42784
H	6.33629	6.35271	-0.80652
C	4.49768	5.40138	-1.37715
C	5.99476	5.33301	-1.01866
H	6.56018	4.99687	-1.89476
C	3.73488	4.16462	-1.02413
H	4.76551	5.27824	1.44884
O	2.93333	3.67243	-1.82016
C	6.29320	4.41674	0.17741
H	7.16943	4.78519	0.72225
C	5.08689	4.28594	1.09949
C	3.95701	3.59696	0.34475
H	2.98487	3.63628	0.86190
H	6.55534	3.41051	-0.18279
H	5.33789	3.70897	1.99645
H	4.16902	2.52282	0.20884

1-2

Au	2.55789	-0.16268	-0.99713
Au	2.63967	-0.06189	1.75841
Au	-1.97886	1.78834	-0.79214

Au	0.04063	0.40950	3.25402
Au	2.37557	-2.69527	0.32009
Au	0.04555	-0.81540	-2.42253
Au	0.08064	-1.08941	0.84867
Au	-0.24914	-3.19887	-0.89852
Au	0.62269	1.81998	0.83469
Au	-4.37401	0.57143	-0.12118
Au	-2.27802	-1.12160	-0.98840
Au	-2.28680	0.35501	1.72860
Pd	0.81196	1.85625	-2.06763
O	-0.27082	3.02735	-0.78673
O	1.83526	0.35132	-2.97579
H	4.55889	4.14478	-2.73997
H	3.90022	2.51776	-2.94929
H	5.52137	3.18027	-0.87241
C	3.90306	3.38612	-2.28084
C	4.43269	3.04607	-0.87494
H	4.25488	1.97690	-0.67622
C	2.54263	4.01776	-2.30470
H	4.23454	5.77705	-0.71073
O	1.69919	3.71718	-3.15733
C	3.79823	3.88454	0.23963
H	4.48887	3.96584	1.08764
C	3.37255	5.25837	-0.26407
C	2.25791	5.08884	-1.28986
H	2.03628	6.01441	-1.83871
H	2.89829	3.36726	0.62322
H	3.02458	5.88997	0.56139
H	1.31062	4.78971	-0.80937

1-3

Au	1.70634	2.45627	0.08252
Au	2.81508	0.66981	1.84109
Au	-2.83876	0.05622	0.27425
Au	0.98272	-1.51968	2.89219
Au	3.38648	0.35144	-1.01435

Au	0.50448	0.88562	-2.12306
Au	1.33234	-1.21939	0.12779
Au	1.56416	-1.60960	-2.63175
Au	-0.17957	0.86301	1.60501
Au	-3.37474	-2.56902	-0.39120
Au	-1.11126	-1.37362	-1.59861
Au	-1.18162	-2.12236	1.28819
Pd	-1.18348	2.54504	-0.36922
O	-2.75899	2.03356	0.87069
O	0.40191	2.95038	-1.57693
H	-3.88014	6.23905	-1.07113
H	-2.15449	5.88821	-0.85209
H	-3.18300	6.71091	1.29032
C	-3.16350	5.58132	-0.55297
C	-3.36714	5.68121	0.96146
H	-2.59318	5.06341	1.43916
C	-3.40491	4.16877	-1.01578
H	-6.01138	5.01897	-0.34643
O	-2.58786	3.60130	-1.79399
C	-4.76196	5.20656	1.41220
H	-5.39292	6.06678	1.66973
C	-5.47799	4.35486	0.35351
C	-4.50142	3.48003	-0.40233
H	-4.91865	2.67812	-1.02168
H	-4.65398	4.61799	2.33290
H	-6.25302	3.74251	0.82981
H	-3.74309	2.75633	0.36463

1-4

Au	-1.67121	1.66895	1.17882
Au	-3.40015	2.00389	-0.87864
Au	2.42403	0.74051	-1.25612
Au	-2.33453	-0.59564	-1.64044
Au	-3.64451	-0.38950	0.86027
Au	0.40536	-0.29896	2.41307
Au	-1.16500	-1.87812	0.53687

Au	0.70515	-3.01564	2.42293
Au	-0.55762	1.67998	-1.51150
Au	3.12363	-1.74939	-2.15795
Au	1.84278	-1.64422	0.30431
Au	0.31188	-1.08934	-2.11942
Pd	1.16129	2.31822	0.92498
O	2.39103	2.83502	-0.72552
O	-0.00533	1.76598	2.46868
H	3.37936	4.75263	3.28570
H	2.34879	4.83880	1.86674
H	4.16863	6.66394	1.97334
C	3.38540	4.65686	2.18873
C	4.34609	5.66148	1.56541
H	4.15667	5.72326	0.48111
C	3.73789	3.23432	1.83647
H	7.00057	3.45702	1.44825
O	2.84815	2.29769	2.11139
C	5.78526	5.22114	1.79672
H	5.94991	5.10081	2.87865
C	6.05676	3.89519	1.09261
C	4.93756	2.91690	1.27239
H	5.09921	1.87172	1.00055
H	6.49376	5.98401	1.45167
H	6.21377	4.07610	0.01483
H	3.26001	3.01833	-0.32351

1-5

Au	1.78056	1.76278	-1.33209
Au	2.94708	1.67880	1.12613
Au	-2.66024	-0.07550	-0.64853
Au	0.90682	0.02006	3.29260
Au	3.68334	-0.44236	-0.90809
Au	-0.06335	-0.43413	-2.27715
Au	1.24483	-0.64401	0.55619
Au	1.73391	-2.48697	-1.47036
Au	0.02478	1.87473	1.39752

Au	-3.44734	-2.25731	0.86882
Au	-0.99043	-2.47382	-0.64765
Au	-1.35267	-0.77525	1.87607
Pd	-0.87942	2.42935	-1.27244
O	-1.55901	3.21898	0.55742
O	0.13431	1.62927	-2.79539
H	-4.06681	3.83684	-3.22246
H	-2.78516	4.34343	-2.13285
H	-4.83796	5.90726	-2.18131
C	-3.82980	3.99405	-2.15853
C	-4.76923	5.02069	-1.53918
H	-4.35483	5.35541	-0.57471
C	-3.89058	2.67402	-1.44327
H	-6.97487	2.67667	-0.29494
O	-2.90583	1.82419	-1.77634
C	-6.14097	4.40434	-1.30406
H	-6.52745	4.01852	-2.26017
C	-6.04392	3.26183	-0.29814
C	-4.87291	2.36908	-0.57106
H	-4.80427	1.41603	-0.03572
H	-6.85688	5.15766	-0.95299
H	-5.95830	3.67648	0.72140
H	-1.22671	4.12351	0.62398

1-6

Au	1.80591	1.54699	-1.43550
Au	3.12181	1.64095	0.93129
Au	-2.70660	-0.20717	-0.86848
Au	0.71981	0.35439	3.29095
Au	3.62861	-0.74772	-0.79121
Au	-0.07417	-0.69497	-2.16387
Au	1.22592	-0.61975	0.69976
Au	1.64167	-2.72747	-1.09757
Au	0.13859	2.04290	1.13956
Au	-3.62175	-1.97821	1.05400
Au	-1.11584	-2.55744	-0.39834

Au	-1.47468	-0.42764	1.78555
Pd	-1.01968	2.28341	-1.56963
O	-0.88684	3.76604	0.34677
O	0.18004	1.33275	-2.85777
H	-4.74526	3.51828	-3.32856
H	-3.01813	3.77758	-3.54221
H	-4.32186	5.88697	-2.86226
C	-3.82116	3.78539	-2.79288
C	-3.96047	5.15227	-2.13314
H	-2.96715	5.49263	-1.79970
C	-3.52492	2.71160	-1.78227
H	-5.06142	3.90666	0.90135
O	-2.92287	1.62197	-2.26185
C	-4.89100	5.07071	-0.93082
H	-5.87175	4.69425	-1.25979
C	-4.31478	4.13727	0.12882
C	-3.77031	2.87891	-0.45081
H	-3.50571	2.06303	0.22924
H	-5.06250	6.06416	-0.49991
H	-3.48141	4.63167	0.65858
H	-0.17999	4.38046	0.11026

1-7

Au	2.06549	0.30691	-1.57436
Au	4.04282	0.41558	0.39413
Au	-2.96476	0.74228	-0.40838
Au	0.20291	1.01201	2.92029
Au	3.05359	-2.23544	-0.49801
Au	-0.76458	-0.41336	-2.19400
Au	1.55416	-0.72484	1.27517
Au	0.26278	-2.56032	-0.57321
Au	1.68621	2.11724	0.77861
Au	-4.04324	-0.92472	1.45087
Au	-2.50853	-2.13548	-0.98420
Au	-1.26799	-0.82561	1.36376
Pd	-0.44573	2.62840	-1.49691

O	1.29911	3.56489	-0.97120
O	0.50539	1.23186	-2.71149
H	-3.54367	5.23029	-2.09605
H	-2.39176	4.55322	-3.24485
H	-1.83648	6.94053	-2.45443
C	-2.49777	4.90406	-2.21063
C	-1.54773	6.05055	-1.88357
H	-0.52883	5.78256	-2.20153
C	-2.31067	3.73151	-1.29381
H	-1.25335	5.25692	1.47247
O	-2.75446	2.57204	-1.70915
C	-1.55527	6.33737	-0.38805
H	-2.58618	6.56310	-0.07360
C	-1.02900	5.14185	0.40382
C	-1.59938	3.83735	-0.07935
H	-1.77054	3.04873	0.66131
H	-0.95511	7.22594	-0.16029
H	0.06909	5.09548	0.32315
H	1.94831	3.26441	-1.62652

1-8

Au	-2.00964	0.40692	1.59456
Au	-3.90653	1.18417	-0.22709
Au	3.19306	-0.31624	0.45411
Au	0.52020	1.41034	-2.34102
Au	-3.49962	-1.67692	0.19642
Au	0.67355	-1.04584	1.88462
Au	-1.60508	-0.09996	-1.31061
Au	-0.92683	-2.69393	-0.03563
Au	-1.29441	2.60631	-0.47100
Au	3.23545	0.55713	-2.23528
Au	2.03648	-2.99945	0.55653
Au	1.09377	-1.07536	-1.26783
Pd	0.95590	1.70010	2.18089
O	-0.66828	4.56192	-0.02172
O	-0.41754	0.39377	2.98625

H	4.85645	3.99792	2.71702
H	4.79626	2.64655	3.85027
H	3.44875	4.62906	4.66219
C	4.18464	3.25274	3.17422
C	3.04279	3.97303	3.88442
H	2.40057	3.23904	4.39708
C	3.70595	2.37808	2.05196
H	1.13154	4.41699	0.96914
O	4.32583	1.34344	1.76788
C	2.21605	4.76967	2.89177
H	2.84843	5.53078	2.41014
C	1.65396	3.88761	1.78377
C	2.49458	2.78033	1.31621
H	2.50320	2.52558	0.25028
H	1.40345	5.30717	3.39191
H	0.63263	3.43730	2.26775
H	-1.02175	5.10645	-0.73474

1-9

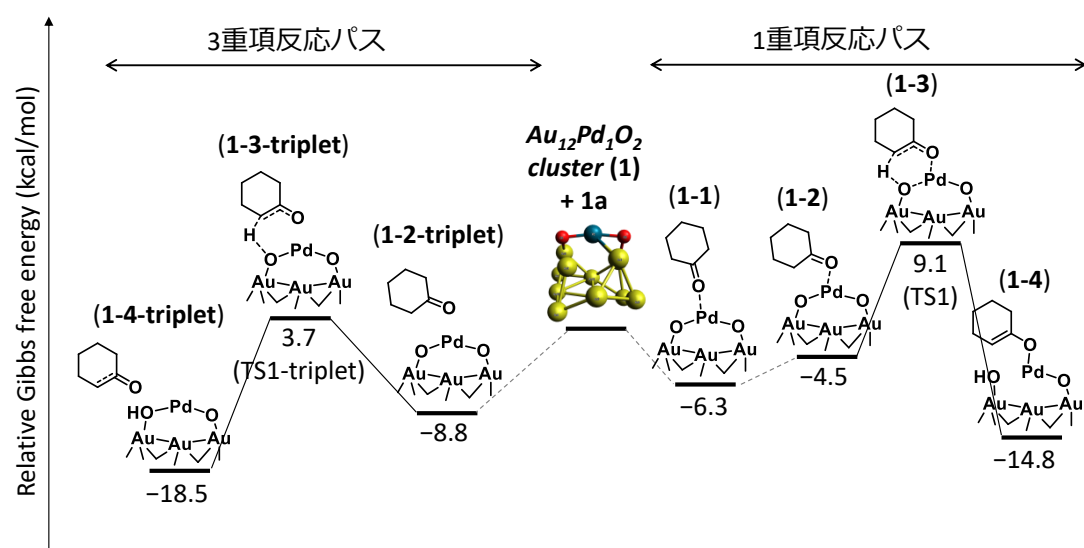
Au	-2.00223	0.40702	1.60163
Au	-3.92894	1.12350	-0.21676
Au	3.24321	-0.33067	0.45877
Au	0.48711	1.43593	-2.33493
Au	-3.45743	-1.72894	0.21569
Au	0.69176	-1.04997	1.85647
Au	-1.60536	-0.11735	-1.29958
Au	-0.88844	-2.72425	-0.07889
Au	-1.36116	2.60021	-0.47566
Au	3.22388	0.63718	-2.20215
Au	2.06793	-2.99743	0.53408
Au	1.11244	-1.03670	-1.25410
Pd	0.90696	1.75897	2.17647
O	-0.75503	4.55448	0.01331
O	-0.37696	0.41124	2.97541
H	4.74381	4.12023	2.67820
H	4.80241	2.77142	3.82033

H	3.32121	4.64328	4.65334
C	4.13947	3.32796	3.15073
C	2.95555	3.96136	3.87824
H	2.37667	3.17804	4.39077
C	3.69818	2.41874	2.04173
H	0.97311	4.31299	0.98433
O	4.32255	1.38240	1.78774
C	2.05342	4.70105	2.90486
H	2.58497	5.57463	2.49214
C	1.66330	3.86326	1.71507
C	2.50722	2.82342	1.26782
H	2.47417	2.48648	0.22635
H	1.16355	5.09726	3.40597
H	0.26578	3.16498	2.40295
H	-1.09333	5.11419	-0.69492

1-10

Au	-2.16589	0.50732	1.51403
Au	-3.98595	0.90216	-0.48158
Au	3.18558	-0.14958	0.59780
Au	0.66673	1.31853	-2.24076
Au	-3.33566	-1.83933	0.15859
Au	0.58211	-0.87652	1.89852
Au	-1.46146	-0.23045	-1.27780
Au	-0.75138	-2.81706	0.00215
Au	-1.37269	2.52229	-0.67983
Au	3.37053	0.46841	-2.17236
Au	2.17877	-2.85892	0.90243
Au	1.25846	-1.18230	-1.17573
Pd	0.47236	2.07735	2.05561
O	-1.37722	4.52404	-0.05010
O	-0.60264	0.60872	2.93482
H	4.26958	4.68479	2.15601
H	4.56725	3.51014	3.44659
H	2.97761	5.33718	4.17253
C	3.79630	3.90848	2.78021

C	2.61930	4.52017	3.53726
H	2.19155	3.76634	4.21416
C	3.36076	2.82748	1.83503
H	0.46267	4.42517	0.74726
O	4.03652	1.80582	1.68843
C	1.54382	5.02581	2.58607
H	1.86090	5.98289	2.13711
C	1.25988	4.11393	1.43457
C	2.12211	3.08715	1.06742
H	2.06415	2.61372	0.08032
H	0.61201	5.25079	3.11958
H	1.24464	2.09021	3.37064
H	-2.00813	4.97347	-0.62432



1-2-triplet

Au	2.03120	0.06775	1.87009
Au	3.77639	-1.56174	0.54538
Au	-2.11384	-1.90109	0.11318
Au	2.25447	-0.61648	-1.72595
Au	3.56945	1.35290	-0.15954
Au	-0.48600	1.84823	1.58368
Au	0.84223	1.69582	-1.02096
Au	-1.30223	3.56268	-0.38453
Au	0.94634	-2.17990	0.28521

Au	-3.31514	-1.03633	-2.18554
Au	-2.03192	0.91916	-0.68458
Au	-0.41116	-1.02898	-2.12348
Pd	-0.57485	-1.05391	2.56325
O	-1.52147	-2.65558	1.97174
O	0.39849	0.68194	3.09438
H	-4.10721	0.43434	1.12650
H	-4.16707	1.73287	2.31860
H	-6.44445	1.11910	1.29519
C	-4.49988	0.70505	2.12979
C	-6.01775	0.54753	2.12827
H	-6.43314	0.98263	3.04974
C	-3.76471	-0.21767	3.06726
H	-6.15216	-2.73449	3.21667
O	-2.69226	0.11770	3.55777
C	-6.41481	-0.92050	2.04861
H	-6.02840	-1.35661	1.11147
C	-5.84514	-1.68229	3.23786
C	-4.32124	-1.59952	3.26642
H	-3.88064	-2.02266	4.17652
H	-7.50669	-1.01951	2.01782
H	-6.25654	-1.25663	4.16555
H	-3.89996	-2.18764	2.42944

1-3-triplet

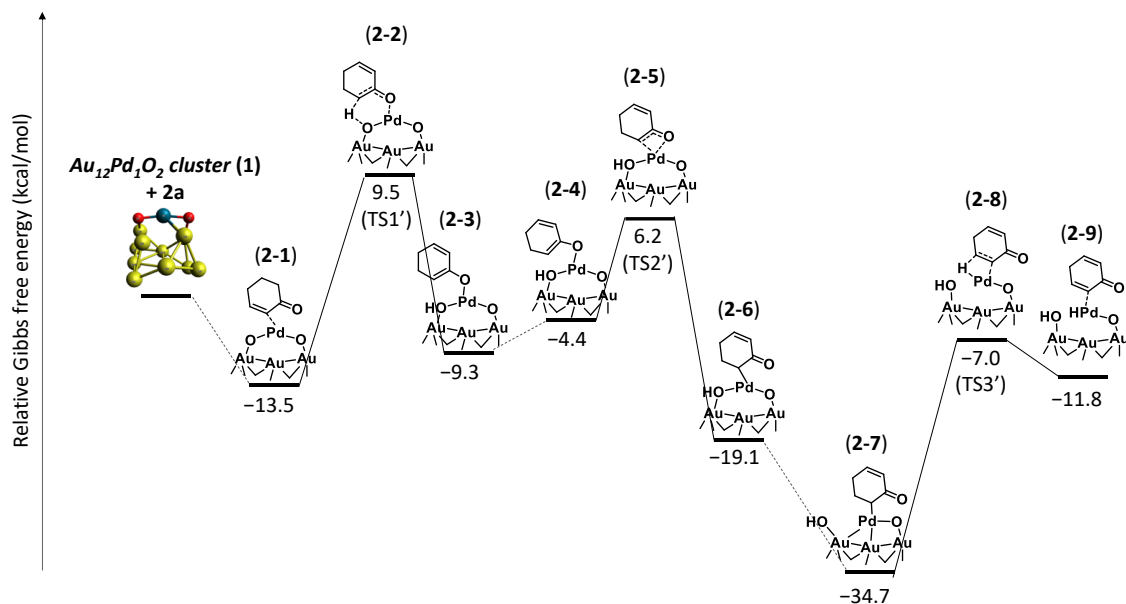
Au	2.10223	-0.33555	1.81878
Au	3.69553	-1.79068	0.14474
Au	-2.22419	-1.71873	-0.17528
Au	2.16816	-0.40729	-1.88989
Au	3.63244	1.18232	-0.04599
Au	-0.36007	1.52043	1.90315
Au	0.90587	1.81383	-0.73025
Au	-1.07564	3.64942	0.33543
Au	0.78914	-2.14299	-0.06060
Au	-3.42203	-0.38745	-2.25744
Au	-2.03116	1.18212	-0.43350

Au	-0.53115	-0.55803	-2.24009
Pd	-0.65294	-1.41721	2.39610
O	-1.91485	-2.81096	1.63343
O	0.50909	0.06729	3.16442
H	-3.89225	0.29205	1.52431
H	-4.57493	0.94895	3.00058
H	-6.29409	0.21835	1.20324
C	-4.51348	0.02990	2.40471
C	-5.87549	-0.47461	1.94430
H	-6.57576	-0.48302	2.79373
C	-3.68393	-0.96786	3.17816
H	-5.16516	-3.86138	2.03797
O	-2.66851	-0.57856	3.77263
C	-5.77072	-1.88358	1.37606
H	-5.06420	-1.88538	0.52632
C	-5.28301	-2.84919	2.44838
C	-3.98192	-2.39533	3.06765
H	-3.64930	-2.94929	3.95221
H	-6.73939	-2.21491	0.98193
H	-6.05543	-2.93270	3.23175
H	-2.98979	-2.70331	2.29284

1-4-triplet

Au	2.17635	0.37291	1.78386
Au	3.93693	-1.25771	0.48490
Au	-2.07612	-1.93118	0.58494
Au	2.16838	-0.74620	-1.74809
Au	3.41751	1.49657	-0.53390
Au	-0.47279	1.88703	1.38336
Au	0.65699	1.57426	-1.31526
Au	-1.53662	3.37720	-0.65371
Au	1.09155	-2.04453	0.56793
Au	-3.37368	-1.53039	-1.80373
Au	-2.11697	0.68285	-0.67302
Au	-0.47914	-1.40563	-1.83840
Pd	-0.38566	-0.84862	2.74568

O	-1.49345	-2.66832	2.53205
O	0.52054	0.96079	2.98565
H	-2.92955	1.55070	2.51669
H	-3.76065	1.62828	4.06322
H	-4.90723	2.94528	2.17754
C	-3.86551	1.26233	3.03530
C	-5.06439	1.86825	2.31445
H	-5.96633	1.76013	2.93665
C	-3.86368	-0.24371	3.07327
H	-5.56817	-0.83243	0.19303
O	-3.15938	-0.85494	3.89675
C	-5.29689	1.18639	0.97353
H	-4.39174	1.30298	0.34657
C	-5.58719	-0.29786	1.15668
H	-4.66095	-0.96017	2.10995
H	-4.67775	-2.04709	2.20968
H	-6.11880	1.66334	0.42653
H	-6.61750	-0.43060	1.53605
H	-2.23070	-2.43498	3.12585



2-1

Au	2.05273	1.89707	0.08386
----	---------	---------	---------

Au	2.86795	-0.09722	1.80906
Au	-2.56304	0.29449	0.66966
Au	0.85325	-2.29744	2.34892
Au	3.53429	-0.22194	-1.20484
Au	-0.07669	1.64922	-1.99154
Au	1.05224	-1.14797	-0.20621
Au	1.20347	-0.67101	-2.92403
Au	0.11256	0.49307	2.16459
Au	-3.77022	-1.79340	-0.64728
Au	-1.47283	-0.71611	-1.90231
Au	-1.38573	-2.36248	0.71047
Pd	-0.64119	2.77504	0.60406
O	-1.72387	1.72930	1.99064
O	0.68111	3.35756	-0.80475
H	-3.71354	2.86840	1.92129
C	-4.02527	3.80642	1.42881
H	-5.11458	3.78218	1.31780
H	-1.68675	4.19217	3.02024
O	-3.96996	3.27567	-0.91269
C	-3.41135	3.76991	0.05475
H	-3.99449	4.97598	3.24798
C	-3.54219	4.99680	2.25033
C	-2.01997	5.01084	2.36593
C	-2.04206	4.33836	-0.07486
C	-1.37076	4.87538	1.01731
H	-1.67094	4.48283	-1.09005
H	-1.67156	5.94020	2.83275
H	-0.43924	5.41216	0.83293
H	-3.87371	5.93097	1.77315

2-2

Au	1.94644	2.00374	-0.58562
Au	2.65727	0.96166	1.84416
Au	-2.64891	0.29189	-0.01853
Au	0.56120	-0.85307	3.17337
Au	3.61900	-0.35526	-0.64933

Au	0.35266	0.32080	-2.43009
Au	1.04692	-0.98240	0.39542
Au	1.66692	-2.11824	-2.05880
Au	-0.19864	1.43980	1.53360
Au	-3.60975	-2.29432	-0.14902
Au	-1.14651	-1.79384	-1.44590
Au	-1.46072	-1.82990	1.58218
Pd	-0.78518	2.55187	-1.04171
O	-2.19162	2.31359	0.48860
O	0.75255	2.47008	-2.33614
H	-3.11650	3.07192	0.09537
C	-3.92431	3.81458	-0.67880
H	-4.44721	3.01066	-1.20754
H	-3.39018	5.26038	1.69492
O	-2.20073	3.71048	-2.30734
C	-2.85387	4.38039	-1.44272
H	-5.42901	4.24012	0.81134
C	-4.78131	4.78023	0.11023
C	-3.90968	5.77560	0.86692
C	-2.39785	5.73625	-1.10461
C	-2.87117	6.37906	-0.02526
H	-1.61067	6.15375	-1.73021
H	-4.51674	6.56048	1.33422
H	-2.45795	7.35023	0.24699
H	-5.45191	5.33782	-0.56548

2-3

Au	-1.74398	1.59890	1.19830
Au	-3.44866	1.90113	-0.88287
Au	2.44259	0.86960	-1.18875
Au	-2.26272	-0.63136	-1.69477
Au	-3.61256	-0.54164	0.79334
Au	0.36880	-0.33937	2.41597
Au	-1.08283	-1.94179	0.45955
Au	0.79048	-3.03683	2.36522
Au	-0.57927	1.69945	-1.46449

Au	3.24162	-1.57380	-2.13274
Au	1.90928	-1.55931	0.30719
Au	0.40910	-1.01197	-2.14003
Pd	1.07046	2.33891	1.00898
O	2.30935	2.94233	-0.60396
O	-0.10383	1.71178	2.51860
H	3.16019	3.16349	-0.18204
C	4.79896	3.15729	1.46404
H	5.12817	2.16646	1.15043
H	4.66213	5.70509	0.18411
O	2.75555	2.25791	2.20021
C	3.56200	3.28726	2.03188
H	6.50738	4.19304	0.67527
C	5.74142	4.32220	1.44922
C	4.99100	5.63479	1.23711
C	3.11723	4.61759	2.48400
C	3.77722	5.72388	2.11586
H	2.21242	4.65313	3.08993
H	5.65718	6.48931	1.40362
H	3.41150	6.70729	2.40745
H	6.28784	4.37003	2.40886

2-4

Au	1.76553	1.85614	-1.21488
Au	3.00261	1.53506	1.18935
Au	-2.72002	0.01491	-0.58783
Au	0.96931	-0.27242	3.27694
Au	3.65201	-0.40153	-1.02179
Au	-0.13086	-0.22751	-2.28967
Au	1.25751	-0.71068	0.49356
Au	1.65585	-2.36336	-1.70886
Au	0.11437	1.77116	1.54724
Au	-3.46479	-2.26332	0.78779
Au	-1.03771	-2.37089	-0.78915
Au	-1.33533	-0.86266	1.84193
Pd	-0.89735	2.52299	-1.03267

O	-1.55073	3.11734	0.87815
O	0.08827	1.87139	-2.64284
C	-3.85024	4.14265	-1.90134
C	-4.92096	4.94781	-1.88737
C	-3.89552	2.82495	-1.25378
H	-6.87508	3.07910	0.23984
O	-2.92124	1.97263	-1.60692
C	-6.20061	4.49536	-1.24761
H	-6.79977	3.96769	-2.01041
C	-5.93938	3.56087	-0.06855
C	-4.88757	2.53888	-0.38089
H	-4.86021	1.59264	0.16544
H	-6.80476	5.35260	-0.92842
H	-5.60848	4.15859	0.80114
H	-1.26662	4.03028	1.01395
H	-2.92737	4.41253	-2.41495
H	-4.89474	5.90783	-2.40018

2-5

Au	1.83516	1.47746	-1.48365
Au	3.13419	1.63896	0.88889
Au	-2.71181	-0.20172	-0.89638
Au	0.69332	0.48075	3.26947
Au	3.62026	-0.81666	-0.73758
Au	-0.07427	-0.76579	-2.14025
Au	1.20360	-0.60215	0.72073
Au	1.61116	-2.78156	-0.98701
Au	0.16225	2.09786	1.05254
Au	-3.66482	-1.87340	1.09676
Au	-1.15170	-2.54544	-0.31266
Au	-1.50178	-0.32040	1.77472
Pd	-0.97853	2.22902	-1.65851
O	-0.84629	3.79609	0.17986
O	0.22189	1.22589	-2.91337
C	-3.70058	3.79520	-2.82519
C	-4.36788	4.89739	-2.45538

C	-3.46576	2.70896	-1.86884
H	-4.67116	4.17456	0.90273
O	-2.90650	1.59777	-2.34328
C	-4.92379	5.04557	-1.07154
H	-5.97103	4.69844	-1.08167
C	-4.12083	4.25318	-0.04171
C	-3.70923	2.91122	-0.53633
H	-3.48570	2.11185	0.17480
H	-4.96484	6.10218	-0.78335
H	-3.17842	4.78304	0.19632
H	-0.13599	4.39227	-0.08995
H	-3.32824	3.64890	-3.83722
H	-4.56709	5.68182	-3.18339

2-6

Au	2.06294	0.28678	-1.59583
Au	4.03934	0.49376	0.36331
Au	-2.97906	0.68508	-0.46453
Au	0.20542	1.13515	2.88272
Au	3.08438	-2.20096	-0.42837
Au	-0.75931	-0.50460	-2.18553
Au	1.57282	-0.64330	1.29308
Au	0.29863	-2.56830	-0.47435
Au	1.65491	2.17807	0.68732
Au	-4.01834	-0.90969	1.48459
Au	-2.47866	-2.20158	-0.90329
Au	-1.24971	-0.75121	1.37631
Pd	-0.47609	2.54953	-1.58397
O	1.25271	3.55556	-1.10952
O	0.49274	1.12965	-2.77194
C	-2.58889	4.80783	-2.29672
C	-2.39898	6.04397	-1.81150
C	-2.37995	3.65282	-1.42384
H	-0.96959	5.22977	1.21899
O	-2.81709	2.48651	-1.81441
C	-1.93771	6.29175	-0.40764

H	-2.83010	6.43983	0.22270
C	-1.07427	5.14944	0.13086
C	-1.62786	3.79538	-0.23135
H	-1.80592	3.06561	0.56476
H	-1.38230	7.23519	-0.35668
H	-0.05717	5.23438	-0.28360
H	1.90484	3.23933	-1.75440
H	-2.95267	4.61504	-3.30293
H	-2.62342	6.90540	-2.43881

2-7

Au	0.89098	-2.36237	0.96071
Au	1.78192	-1.26364	-1.69045
Au	-2.51466	0.42540	-0.29626
Au	2.60637	1.46776	-1.98161
Au	3.54060	-1.99974	0.36716
Au	-0.44430	-0.10038	2.33665
Au	1.91664	0.45778	0.60319
Au	1.21430	2.07572	2.87308
Au	-1.11797	-1.96084	-1.40687
Au	-2.15587	2.99634	-1.36478
Au	-0.54334	2.33046	0.78909
Au	-0.11094	1.00070	-1.73302
Pd	-2.47612	-2.02174	0.88627
O	0.34350	-2.35744	-3.03826
O	-0.85511	-2.17120	2.18369
C	-6.44745	-1.47902	0.87717
C	-6.97684	-2.68878	0.63150
C	-5.14689	-1.09881	0.31184
H	-4.18073	-4.27992	-0.58089
O	-4.87407	0.11759	0.22839
C	-6.23805	-3.75121	-0.11344
H	-6.51029	-3.68750	-1.18021
C	-4.72902	-3.58414	0.06588
C	-4.25945	-2.16063	-0.19809
H	-4.08181	-1.96971	-1.26747

H	-6.56376	-4.74417	0.22016
H	-4.49094	-3.87116	1.10471
H	0.56438	-3.29374	-2.94673
H	-7.00541	-0.69764	1.38915
H	-7.99450	-2.90140	0.95900

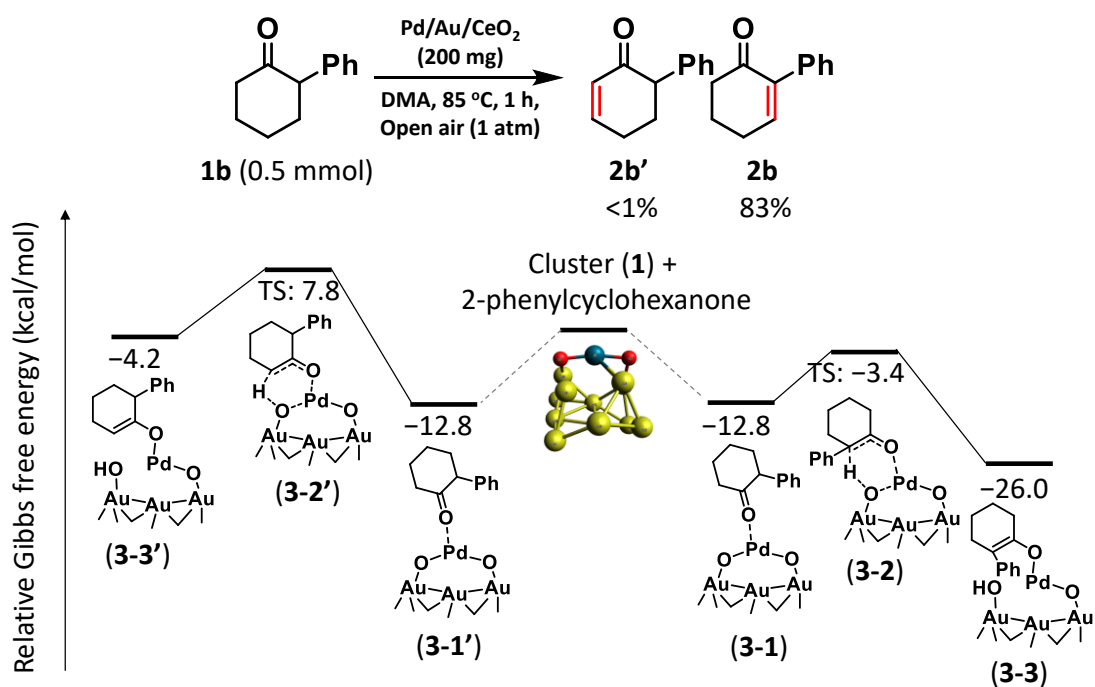
2-8

Au	2.08257	1.57056	-1.07003
Au	3.46024	0.73373	1.12611
Au	-2.98417	0.30597	-0.68210
Au	0.89729	-0.63609	3.16898
Au	3.41291	-1.09834	-1.10978
Au	-0.39558	0.12944	-2.15564
Au	1.02514	-0.84854	0.37643
Au	1.10790	-2.44410	-1.94690
Au	0.56979	1.71446	1.65346
Au	-3.82092	-1.80127	1.07330
Au	-1.55446	-2.03913	-0.90029
Au	-1.48205	-0.57270	1.74827
Pd	-0.84299	2.78394	-1.25557
O	0.36491	3.75643	2.11136
O	0.59346	2.08002	-2.49519
C	-4.02053	4.46093	-1.65335
C	-3.31297	5.60127	-1.57622
C	-3.63379	3.28245	-0.89177
H	-0.94347	4.62043	0.81905
O	-4.26512	2.21343	-1.02455
C	-2.12354	5.77578	-0.70639
H	-2.38735	6.49059	0.09250
C	-1.64674	4.52546	-0.02064
C	-2.47301	3.38170	-0.00108
H	-2.43802	2.68442	0.84009
H	-1.32143	6.28011	-1.26036
H	-0.31338	4.24660	-1.05692
H	1.23009	4.12514	1.89475
H	-4.88854	4.36127	-2.29993

H	-3.61679	6.46085	-2.17139
---	----------	---------	----------

2-9

Au	2.11520	1.61575	-0.92752
Au	3.51188	0.59595	1.15592
Au	-3.08188	0.34869	-0.61069
Au	0.82700	-0.84694	3.14357
Au	3.41642	-1.15484	-1.17628
Au	-0.42821	0.31366	-2.06688
Au	1.05518	-0.91917	0.34292
Au	1.05509	-2.28286	-2.10847
Au	0.59576	1.57637	1.71276
Au	-3.85453	-1.86247	0.97593
Au	-1.61004	-1.96212	-1.07189
Au	-1.48945	-0.66995	1.65384
Pd	-0.61354	3.09597	-1.05394
O	0.50249	3.62644	2.14877
O	0.65662	2.24415	-2.34248
C	-3.95218	4.65073	-1.38191
C	-3.23867	5.78333	-1.25456
C	-3.52723	3.41992	-0.73163
H	-0.83975	4.67848	1.05044
O	-4.13040	2.35184	-0.95522
C	-2.00231	5.88816	-0.44083
H	-2.13954	6.67941	0.31557
C	-1.60178	4.63603	0.26410
C	-2.37185	3.48548	0.17519
H	-2.28983	2.68386	0.91488
H	-1.17911	6.26855	-1.06614
H	-1.26303	3.68750	-2.30519
H	1.38970	3.93945	1.93159
H	-4.84337	4.59365	-2.00145
H	-3.55969	6.68025	-1.78171



3-1

Au	-1.85366	1.65736	-1.29156
Au	-2.35081	1.11415	1.44016
Au	1.29183	-2.09230	-1.01317
Au	-0.26307	-0.20362	3.19152
Au	-0.84782	3.48066	0.57816
Au	0.75390	0.76134	-2.43658
Au	0.41447	0.91147	0.62405
Au	1.75042	2.93085	-0.72879
Au	-1.00216	-1.60968	0.89987
Au	3.89232	-2.26177	0.09498
Au	2.91528	0.24674	-0.80695
Au	1.90849	-1.33827	1.79618
Pd	-1.25086	-1.16903	-2.06401
O	-0.78635	-2.79508	-0.89939
O	-1.39391	0.60248	-3.07779
H	-2.89784	-3.37692	-0.85078
H	-4.48073	-5.14073	-1.43527
H	-4.71139	-4.73672	0.25205
C	-3.96441	-3.11148	-0.97174

C	-4.84580	-4.35014	-0.76533
O	-3.24703	-1.91533	-2.93117
H	-5.07878	-0.55554	-1.32365
C	-4.83001	-0.79017	-0.28961
C	-4.25511	-2.01830	0.04041
C	-4.09204	-2.62878	-2.40080
C	-5.05924	0.17834	0.68795
C	-3.91369	-2.25824	1.38146
H	-5.50817	1.12930	0.41014
H	-3.47126	-3.21618	1.65658
C	-4.14659	-1.30106	2.36568
C	-4.71232	-0.06527	2.02248
H	-5.05785	-4.07828	-3.57377
C	-6.32367	-4.06757	-1.03777
C	-5.30096	-3.08393	-3.16614
H	-6.84876	-5.02191	-1.16159
H	-3.87772	-1.50979	3.39905
H	-4.93995	0.66955	2.79268
H	-6.77060	-3.58599	-0.15818
C	-6.53812	-3.16986	-2.27186
H	-5.44311	-2.42014	-4.02511
H	-6.80482	-2.15391	-1.95200
H	-7.38567	-3.52375	-2.86805

3-1'

Au	1.85534	-1.64650	-1.29147
Au	2.34649	-1.11754	1.44348
Au	-1.29237	2.09643	-1.00860
Au	0.25878	0.19817	3.19550
Au	0.85138	-3.48429	0.56455
Au	-0.74856	-0.75066	-2.43856
Au	-0.42071	-0.92071	0.63150
Au	-1.74454	-2.92978	-0.74504
Au	0.99932	1.60097	0.90223
Au	-3.89397	2.25864	0.09729
Au	-2.91277	-0.24599	-0.81054

Au	-1.91183	1.33235	1.79861
Pd	1.25378	1.18043	-2.06066
O	0.78538	2.79968	-0.88853
O	1.39986	-0.58878	-3.07750
H	2.89791	3.38009	-0.83436
H	4.47872	5.14990	-1.40626
H	4.71189	4.73194	0.27733
C	3.96450	3.11639	-0.95885
C	4.84522	4.35399	-0.74341
O	3.24588	1.93505	-2.92681
H	5.08049	0.56417	-1.33311
C	4.83334	0.79019	-0.29677
C	4.25762	2.01518	0.04404
C	4.09068	2.64545	-2.39189
C	5.06563	-0.18557	0.67251
C	3.91835	2.24410	1.38736
H	5.51415	-1.13416	0.38612
H	3.47469	3.19900	1.67089
C	4.15427	1.27932	2.36351
C	4.72105	0.04706	2.00948
H	5.05259	4.10601	-3.55404
C	6.32287	4.07464	-1.02010
C	5.29766	3.10850	-3.15542
H	6.84748	5.03029	-1.13557
H	3.88723	1.47948	3.39908
H	4.95100	-0.69351	2.77346
H	6.77088	3.58505	-0.14550
C	6.53642	3.18849	-2.26272
H	5.43915	2.45233	-4.02033
H	6.80563	2.17017	-1.95269
H	7.38206	3.54934	-2.85743

3-2

Au	-1.73008	1.69129	-1.46042
Au	-2.46409	1.23599	1.30287
Au	1.23893	-1.92029	-1.14398

Au	-0.30049	-0.15236	3.17128
Au	-0.90594	3.48167	0.50413
Au	0.90594	0.68342	-2.41332
Au	0.28598	0.84958	0.54413
Au	1.81278	2.86700	-0.72755
Au	-0.96521	-1.74350	0.99327
Au	3.80335	-2.33937	0.17029
Au	2.99132	0.30856	-0.51877
Au	1.84579	-1.32799	1.79601
Pd	-1.30016	-1.23521	-1.95198
O	-1.45655	-2.88527	-0.70403
O	-1.18239	0.46238	-3.10841
H	-2.60772	-3.01277	-0.68840
H	-4.16304	-5.08653	-0.65775
H	-5.00640	-4.25940	0.64239
C	-4.07989	-2.90478	-0.78285
C	-4.79568	-4.21308	-0.43313
O	-3.55369	-1.57242	-2.68331
H	-5.10315	-0.38045	-1.30250
C	-4.84556	-0.53345	-0.25865
C	-4.32852	-1.77618	0.15048
C	-4.04324	-2.62241	-2.20503
C	-4.99671	0.51927	0.63921
C	-4.00177	-1.92594	1.51452
H	-5.42240	1.46159	0.30072
H	-3.61837	-2.88537	1.86171
C	-4.13537	-0.88146	2.42130
C	-4.60998	0.37695	1.99146
H	-3.64743	-4.49787	-3.02801
C	-6.09162	-4.29989	-1.23693
C	-4.45090	-3.74860	-3.11746
H	-6.70794	-5.15045	-0.91552
H	-3.87161	-1.03052	3.46659
H	-4.84640	1.15515	2.71659
H	-6.67755	-3.39074	-1.02853
C	-5.79334	-4.39976	-2.73814

H	-4.43125	-3.39475	-4.15334
H	-6.60325	-3.93471	-3.31225
H	-5.76756	-5.45277	-3.04449

3-2'

Au	0.62438	-2.66175	-0.23153
Au	-1.09677	-2.63930	1.89599
Au	1.20414	2.30020	0.18010
Au	-1.90028	0.13251	2.95520
Au	-2.18016	-2.98702	-0.85993
Au	0.15919	-0.62335	-2.31875
Au	-1.74550	-0.38257	0.18523
Au	-2.61613	-0.48458	-2.45386
Au	0.72828	-0.36368	1.78805
Au	-0.57541	4.31220	-0.42251
Au	-1.02759	1.81454	-1.68228
Au	-1.48750	2.28884	1.28890
Pd	2.40036	-0.49452	-0.53016
O	2.58697	0.91978	1.00553
O	1.85900	-1.90450	-1.85948
H	5.29449	-1.83786	-0.30089
H	4.48850	-1.28654	1.83088
H	6.10197	-1.91362	2.08799
C	5.77089	-0.96425	0.17217
C	5.55305	-1.05183	1.68669
O	4.35811	0.14284	-1.43694
H	6.65475	-0.63275	-2.34545
C	7.48772	-0.75274	-1.65355
C	7.21902	-0.92788	-0.29040
C	5.03657	0.25136	-0.37253
C	8.79381	-0.73780	-2.12789
C	8.29664	-1.09126	0.58191
H	8.97913	-0.60238	-3.19126
H	8.12085	-1.23256	1.64620
C	9.60625	-1.07825	0.10765
C	9.86064	-0.89979	-1.24728

H	3.81074	1.24567	0.88058
C	5.89856	0.23567	2.46370
C	5.04893	1.43368	0.42843
H	5.09669	0.42652	3.18980
H	10.43079	-1.20741	0.80552
H	10.88351	-0.88937	-1.61662
H	6.81525	0.10216	3.05248
C	6.05100	1.46592	1.56035
H	4.88825	2.35560	-0.13998
H	7.07707	1.50238	1.16119
H	5.92501	2.37966	2.15347

3-3

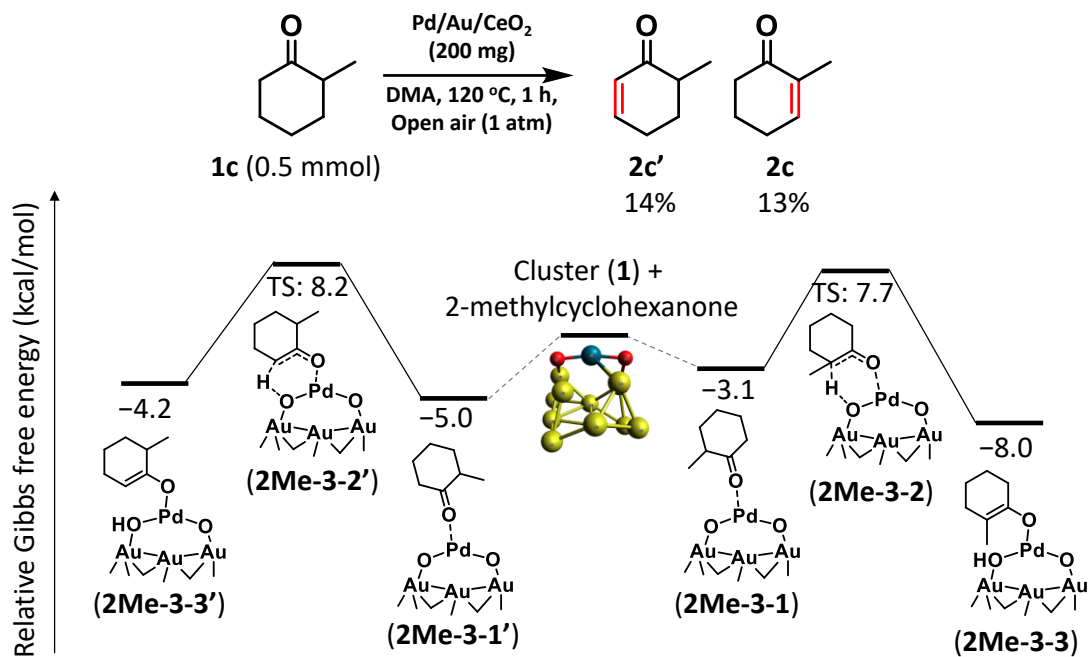
Au	-1.69376	1.51361	-1.52856
Au	-2.47271	1.17254	1.26648
Au	1.41398	-1.96349	-1.10298
Au	-0.45089	-0.07616	3.18707
Au	-1.08113	3.51242	0.27446
Au	0.91508	0.50222	-2.41875
Au	0.31017	1.02155	0.64697
Au	1.66510	2.88260	-0.93342
Au	-0.96056	-1.57049	0.89201
Au	3.84544	-2.18596	0.45562
Au	2.95707	0.40229	-0.46389
Au	1.81694	-1.14659	1.93417
Pd	-1.24642	-1.49876	-1.98357
O	-1.33866	-3.13909	-0.61542
O	-1.18418	0.17830	-3.10601
H	-2.29097	-3.33013	-0.56617
H	-4.32060	-4.68449	0.42801
H	-5.95939	-4.07160	0.29675
C	-4.52363	-2.91576	-0.81027
C	-5.04045	-4.23895	-0.28446
O	-3.38468	-1.72556	-2.50942
H	-5.01608	-0.33040	-1.49473
C	-4.85862	-0.46254	-0.42936

C	-4.60271	-1.76193	0.06482
C	-3.92448	-2.81253	-2.06563
C	-4.93253	0.62916	0.41924
C	-4.44258	-1.90703	1.46612
H	-5.20017	1.60650	0.02157
H	-4.26460	-2.89794	1.88045
C	-4.44325	-0.81526	2.31326
C	-4.65890	0.49244	1.80743
H	-2.81051	-3.98840	-3.42310
C	-5.29786	-5.24918	-1.39277
C	-3.81027	-4.02215	-2.96793
H	-5.55991	-6.22201	-0.95841
H	-4.28341	-0.95315	3.38095
H	-4.88195	1.31006	2.49281
H	-6.16046	-4.92343	-1.99456
C	-4.07366	-5.35648	-2.28617
H	-4.52077	-3.87190	-3.79648
H	-4.19304	-6.14950	-3.03481
H	-3.20384	-5.63744	-1.67046

3-3'

Au	0.16873	-2.70418	0.87162
Au	-2.38218	-2.15604	1.70618
Au	1.54233	2.23255	0.77015
Au	-3.11598	0.77014	1.90343
Au	-1.99188	-2.93669	-1.06860
Au	0.63510	-1.25023	-1.68781
Au	-2.02990	-0.18050	-0.50899
Au	-1.36015	-0.21918	-3.24619
Au	-0.27941	-0.10892	1.95908
Au	0.36057	4.21375	-0.71136
Au	0.20190	1.56004	-1.70812
Au	-1.37887	2.45372	0.60580
Pd	2.28235	-0.68148	0.83506
O	2.75422	1.00533	2.04548
O	1.91843	-2.27318	-0.33754

H	4.84265	-1.92197	1.21860
H	5.22208	-0.68656	3.11844
H	6.69993	-1.61119	2.95175
C	5.65570	-1.18548	1.10480
C	6.12916	-0.78529	2.50683
O	3.95778	-0.18535	-0.32913
H	5.20831	-2.37874	-1.24229
C	6.27105	-2.39661	-1.00015
C	6.69639	-1.81902	0.20361
C	5.02720	0.01221	0.40475
C	7.18016	-2.98234	-1.87170
C	8.05798	-1.85287	0.50969
H	6.82751	-3.42920	-2.79914
H	8.41770	-1.42424	1.44353
C	8.97175	-2.43997	-0.36447
C	8.53817	-3.00483	-1.55766
H	3.68163	1.19535	1.80242
C	6.92546	0.53460	2.58307
C	5.61891	1.23127	0.55282
H	6.48840	1.16001	3.37256
H	10.02857	-2.45526	-0.10563
H	9.25124	-3.46569	-2.23759
H	7.96306	0.34690	2.88967
C	6.92548	1.34031	1.27443
H	5.19421	2.08831	0.02770
H	7.73997	0.97150	0.62718
H	7.16739	2.38937	1.48336



2Me-3-1

Au	-1.93722	2.12819	-0.62098
Au	-3.03249	-0.13293	-1.73580
Au	2.45956	-0.13713	-0.73253
Au	-1.28961	-2.60058	-1.82445
Au	-3.56234	0.54518	1.16627
Au	0.06115	1.91391	1.57909
Au	-1.20798	-0.85464	0.39834
Au	-1.33840	-0.03746	3.03864
Au	-0.19324	0.03977	-2.24946
Au	3.46793	-2.05787	0.96830
Au	1.31167	-0.52081	1.96971
Au	1.00786	-2.60003	-0.27699
Pd	0.81476	2.48674	-1.11833
O	1.76857	1.09118	-2.29148
O	-0.42825	3.48561	0.13586
H	2.71250	3.80189	-3.21573
H	3.93631	1.94141	-2.17867
H	3.95450	1.73853	0.65752
C	3.80236	3.85043	-3.13213
O	2.62531	3.90987	-0.58983

C	4.31633	2.97141	-2.00490
C	3.69948	3.30956	-0.67388
H	4.23405	3.52460	-4.08509
C	4.35070	2.77275	0.57182
H	3.95233	3.32166	1.43281
H	5.99477	1.06644	-0.84445
H	4.08564	4.89837	-2.97113
C	5.84589	2.91262	-1.95249
C	6.35931	2.10514	-0.76983
H	6.21096	2.49902	-2.90158
C	5.87417	2.72164	0.53402
H	6.24482	2.16252	1.40161
H	6.24228	3.93976	-1.89144
H	7.45512	2.05723	-0.78687
H	6.27842	3.74109	0.62366

2Me-3-1'

Au	-1.95270	1.91945	-1.00826
Au	-2.98652	-0.51573	-1.76095
Au	2.49717	-0.20184	-0.67424
Au	-1.17616	-2.92927	-1.31010
Au	-3.63546	0.64477	0.99112
Au	-0.00459	2.25165	1.21784
Au	-1.23652	-0.79957	0.53563
Au	-1.41223	0.54576	2.93826
Au	-0.16225	-0.36995	-2.22508
Au	3.48963	-1.69912	1.40724
Au	1.26212	-0.06202	2.04197
Au	1.06149	-2.54255	0.26418
Pd	0.78773	2.25634	-1.56659
O	1.77393	0.68443	-2.44408
O	-0.48288	3.45890	-0.54275
H	4.28666	4.04619	1.08285
H	5.68880	3.92504	-1.02632
H	4.46376	3.88275	-3.34485
C	4.82996	3.13955	0.79978

O	2.71604	3.24173	-0.94268
C	5.07597	3.06823	-0.69483
C	3.80365	3.11916	-1.50483
H	5.78307	3.12105	1.33989
C	3.94362	2.97836	-2.98927
H	2.94304	2.94805	-3.43494
H	6.72053	2.54945	-2.90394
H	4.23119	2.27927	1.13040
C	5.83614	1.78829	-1.09486
C	6.08350	1.70565	-2.59364
H	6.77722	1.75557	-0.53021
C	4.76890	1.74117	-3.36113
H	4.94298	1.73644	-4.44347
H	5.24194	0.91487	-0.76695
H	6.63701	0.78976	-2.83503
H	4.16679	0.85062	-3.12689

2Me-3-2

Au	-1.98768	2.24242	-0.76865
Au	-3.13626	-0.09256	-1.62480
Au	2.64074	0.02476	-0.76287
Au	-1.25845	-2.46725	-2.07168
Au	-3.34551	0.61960	1.21586
Au	-0.32253	1.65970	1.61713
Au	-1.30947	-1.16984	0.41258
Au	-1.23893	-0.47636	3.11711
Au	-0.17650	0.26663	-1.91867
Au	3.50582	-2.10924	0.75659
Au	1.30347	-0.63256	1.75737
Au	1.09359	-2.42851	-0.63292
Pd	0.92284	2.58712	-0.84929
O	2.36812	1.66036	-2.00196
O	-0.52337	3.37664	0.33368
H	2.71346	4.70310	-2.44459
H	3.41677	2.46613	-1.75249
H	3.65180	1.91519	1.14261

C	3.78288	4.47526	-2.49666
O	2.42725	4.05462	0.00529
C	4.18702	3.45369	-1.45378
C	3.58148	3.56513	-0.15520
H	4.00283	4.09824	-3.50324
C	4.20426	2.87073	1.03431
H	3.95064	3.45665	1.92662
H	5.45951	1.07566	-0.59517
H	4.33758	5.41600	-2.36724
C	5.63736	3.00924	-1.54252
C	6.02172	2.01707	-0.45435
H	5.81420	2.57716	-2.53851
C	5.69646	2.59698	0.91409
H	6.02010	1.92511	1.71966
H	6.30036	3.89093	-1.47793
H	7.08705	1.76290	-0.52676
H	6.25662	3.53573	1.04602

2Me-3-2'

Au	-1.95490	2.18304	-0.31776
Au	-3.02136	0.13288	-1.79469
Au	2.50740	0.04733	-0.62252
Au	-1.11329	-2.23474	-2.28673
Au	-3.59423	0.26667	1.12198
Au	-0.07703	1.54677	1.89559
Au	-1.16345	-0.89631	0.19199
Au	-1.43550	-0.66070	2.94487
Au	-0.17674	0.53326	-2.18941
Au	3.50699	-2.13527	0.72729
Au	1.25721	-0.88759	1.90301
Au	1.10109	-2.49554	-0.67332
Pd	0.81801	2.68111	-0.58616
O	1.96055	1.60395	-1.96030
O	-0.49674	3.37208	0.77077
H	3.28252	3.13163	2.13791
H	5.01328	4.34036	0.80545

H	3.14879	4.10199	-2.54464
C	4.11876	2.59850	1.67534
O	2.46501	4.07219	-0.08872
C	4.66503	3.34746	0.46639
C	3.57500	3.66369	-0.54361
H	4.90778	2.45896	2.42408
C	3.77316	3.43314	-1.94129
H	2.96034	2.40999	-2.03757
H	6.44212	4.35703	-1.29032
H	3.75747	1.59990	1.37793
C	5.85262	2.62656	-0.16470
C	6.26022	3.28582	-1.47205
H	6.68296	2.60512	0.55423
C	5.15245	3.11649	-2.50423
H	5.35093	3.74702	-3.38010
H	5.57537	1.57322	-0.35336
H	7.20073	2.86534	-1.84963
H	5.17777	2.07738	-2.87212

2Me-3-3

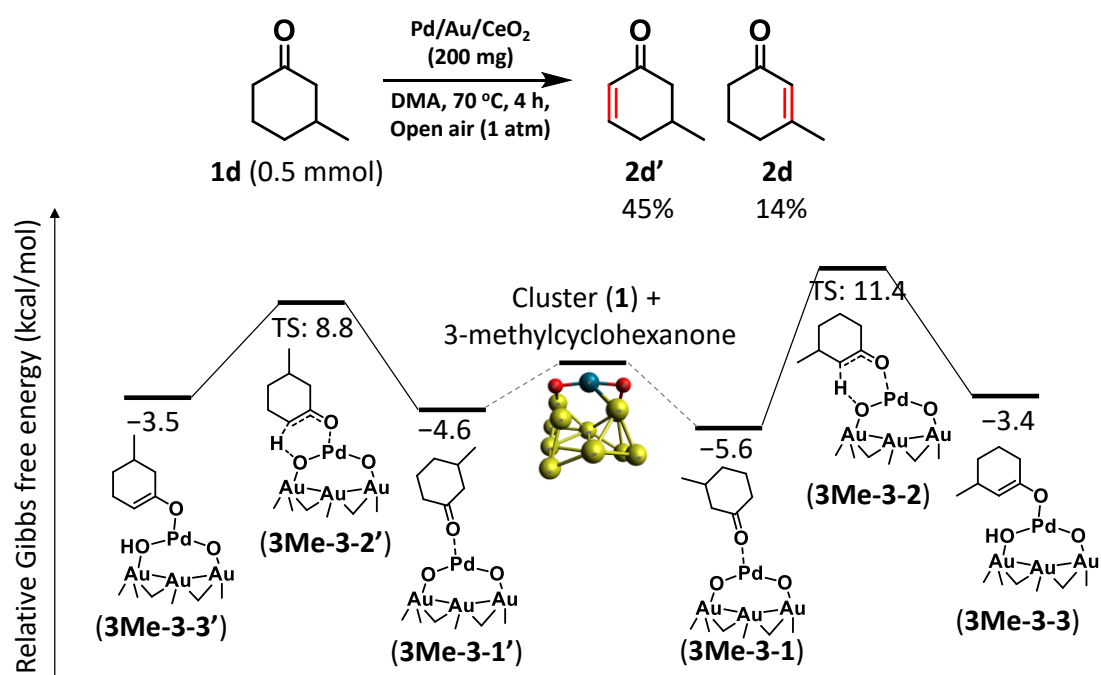
Au	-1.89041	2.22270	-0.95350
Au	-3.26841	-0.09263	-1.46094
Au	2.57812	-0.13309	-0.95424
Au	-1.57222	-2.62686	-1.68125
Au	-3.26186	0.90527	1.28651
Au	-0.17773	1.78859	1.43036
Au	-1.38270	-1.06001	0.62405
Au	-0.92985	-0.14036	3.23709
Au	-0.35741	0.05041	-1.96994
Au	3.46152	-2.19472	0.64103
Au	1.41579	-0.53131	1.68841
Au	0.90566	-2.48027	-0.49276
Pd	1.04726	2.45038	-1.22912
O	2.50094	1.44207	-2.41413
O	-0.29352	3.34854	-0.02237
H	3.51814	4.51990	-2.78358

H	3.30737	1.96681	-2.25207
H	3.34322	1.68841	0.84695
C	4.55447	4.19822	-2.64429
O	2.51894	3.84115	-0.64861
C	4.72724	3.43785	-1.36834
C	3.71756	3.33827	-0.44431
H	4.86110	3.59781	-3.51387
C	3.92086	2.63446	0.87794
H	3.43427	3.24097	1.65515
H	5.58813	0.90341	-0.36889
H	5.19291	5.09488	-2.65423
C	6.09298	2.86646	-1.10718
C	6.10167	1.81306	-0.00824
H	6.48698	2.44569	-2.04595
C	5.37438	2.34006	1.21852
H	5.43304	1.62744	2.05275
H	6.79447	3.67963	-0.84445
H	7.13159	1.52184	0.23515
H	5.87074	3.26295	1.55739

2Me-3-3'

Au	-1.76474	2.32980	-1.00698
Au	-3.25515	0.06904	-1.46758
Au	2.63476	-0.29935	-0.86487
Au	-1.70727	-2.56541	-1.70628
Au	-3.17135	1.10311	1.25801
Au	-0.06458	1.76967	1.34770
Au	-1.45463	-1.03888	0.61691
Au	-1.03681	-0.03508	3.19574
Au	-0.31019	0.03978	-1.90239
Au	3.28834	-2.45743	0.71469
Au	1.32273	-0.66321	1.71100
Au	0.77424	-2.55062	-0.51059
Pd	1.21054	2.35002	-1.26633
O	2.60806	1.21106	-2.38079
O	-0.09013	3.35806	-0.09669

H	2.67790	2.92503	1.51046
H	4.69899	4.28124	0.92013
H	4.18826	3.61641	-2.96368
C	3.67860	2.48313	1.43361
O	2.67332	3.82870	-0.90912
C	4.57264	3.27171	0.48794
C	3.94247	3.48846	-0.88227
H	4.12363	2.43785	2.43615
C	4.69657	3.40303	-2.02047
H	3.43201	1.73024	-2.28998
H	6.87551	4.38650	-0.43122
H	3.55720	1.44566	1.07574
C	5.95191	2.62711	0.37859
C	6.80576	3.31477	-0.67359
H	6.44252	2.64011	1.36224
C	6.17381	3.14700	-2.04981
H	6.65467	3.81761	-2.77649
H	5.82307	1.56326	0.10603
H	7.83046	2.92201	-0.67115
H	6.37832	2.12702	-2.42174



3Me-3-1

Au	-1.44304	2.44467	-0.12341
Au	-2.78281	0.82242	-1.90854
Au	2.41714	-0.54085	-0.47620
Au	-1.55487	-1.90219	-2.43647
Au	-3.58682	0.89446	1.03496
Au	0.38427	1.43181	1.98501
Au	-1.45735	-0.76102	0.13282
Au	-1.65762	-0.33306	2.85084
Au	0.04888	0.47790	-2.14733
Au	2.83453	-2.97159	0.76267
Au	0.91537	-1.26578	1.96000
Au	0.48923	-2.70996	-0.74788
Pd	1.40192	2.39541	-0.49726
O	2.16427	1.05250	-1.84876
O	0.26558	3.33626	0.88631
H	5.27233	4.85559	1.00144
H	7.24778	3.22447	0.47173
H	4.87353	2.01318	0.50467
H	6.92930	0.71827	0.02676
C	5.12054	4.90705	-0.09028
C	7.08882	3.42615	-0.60192
C	4.79630	2.39718	-0.53125
C	6.76677	0.95432	-1.03458
H	7.13976	5.58915	-0.39470
C	4.20090	3.76287	-0.40281
C	6.47774	4.80793	-0.78492
H	4.59774	5.84743	-0.29234
C	6.18074	2.34862	-1.18219
H	8.07612	3.37655	-1.08003
H	4.07573	1.75388	-1.05564
H	6.09153	0.19311	-1.44576
H	7.73080	0.86871	-1.54942
O	2.98682	3.96270	-0.47009
H	6.35546	5.01100	-1.85897
H	6.05239	2.56363	-2.25666

3Me-3-1'

Au	1.19146	2.54318	0.40786
Au	2.92365	0.86827	1.73364
Au	-2.27242	-0.93298	0.77693
Au	2.08478	-2.03244	1.97737
Au	3.28868	1.44764	-1.25955
Au	-0.70566	1.60924	-1.66846
Au	1.49438	-0.55340	-0.35292
Au	1.31178	0.16459	-3.01414
Au	0.19078	0.13006	2.24863
Au	-2.58020	-3.18685	-0.77547
Au	-1.03222	-1.11315	-1.92308
Au	-0.08751	-2.83542	0.46200
Pd	-1.54133	2.08808	1.02812
O	-1.98956	0.52800	2.26951
O	-0.70078	3.34371	-0.32766
H	-4.93735	0.82767	0.49634
H	-7.48278	1.60216	0.44939
H	-6.12180	2.44954	2.47390
H	-8.51775	3.10826	2.23056
C	-4.73345	1.80309	0.01903
C	-7.15620	2.49439	-0.11222
C	-5.78078	3.27871	1.82784
C	-8.17724	3.97957	1.65403
H	-6.06820	1.36061	-1.61215
C	-4.54522	2.77239	1.14488
C	-5.89522	2.17777	-0.90274
H	-3.78117	1.69453	-0.51828
C	-6.92211	3.63730	0.86955
H	-7.97789	2.75410	-0.79262
H	-5.50995	4.11010	2.48837
H	-8.00075	4.79908	2.36036
H	-8.99262	4.27792	0.98530
O	-3.43650	3.12018	1.55092
H	-5.61214	3.05588	-1.50127

H	-6.61288	4.52324	0.28952
---	----------	---------	---------

3Me-3-2

Au	1.26600	2.73976	0.08000
Au	2.68580	1.18363	1.83645
Au	-2.69666	-0.52398	0.24251
Au	1.34669	-1.35394	2.88428
Au	3.30530	0.99033	-1.01970
Au	0.29973	0.97451	-2.08837
Au	1.63725	-0.99099	0.12495
Au	1.94423	-1.18816	-2.64163
Au	-0.25576	0.75638	1.58021
Au	-2.71807	-3.20853	-0.41917
Au	-0.71248	-1.61074	-1.61248
Au	-0.67177	-2.34758	1.28411
Pd	-1.61136	2.27665	-0.31403
O	-3.03122	1.40382	0.90039
O	-0.15163	3.00270	-1.52753
H	-4.44000	5.63265	-0.71279
H	-6.79951	4.86086	-0.10738
H	-5.16904	1.75041	-1.07264
H	-7.64856	2.83339	-1.23840
C	-4.15125	4.87361	0.03122
C	-6.45007	4.33033	0.79559
C	-5.06251	2.52272	-0.29947
C	-7.56994	2.34407	-0.25768
H	-5.21188	5.93524	1.58651
C	-4.14156	3.54849	-0.69048
C	-5.10726	4.90877	1.21506
H	-3.11523	5.10660	0.31282
C	-6.33534	2.83940	0.48327
H	-7.21583	4.48802	1.56698
H	-4.17723	1.93863	0.41091
H	-7.52973	1.26118	-0.42792
H	-8.48668	2.56472	0.30398
O	-3.21523	3.32378	-1.52001

H	-4.69428	4.31197	2.04412
H	-6.28835	2.30881	1.45033

3Me-3-2'

Au	1.15191	2.49592	-0.63648
Au	2.14509	1.84584	1.83504
Au	-2.51905	-0.74493	-0.04947
Au	0.81052	-0.58461	3.19598
Au	3.56845	0.90765	-0.60591
Au	0.32541	0.30878	-2.44402
Au	1.37114	-0.57872	0.43168
Au	2.42105	-1.48104	-1.97683
Au	-0.68241	1.24733	1.49561
Au	-2.47897	-3.50451	-0.14433
Au	-0.32743	-2.17953	-1.40732
Au	-0.67656	-2.27220	1.60944
Pd	-1.57823	1.99820	-1.12418
O	-2.81905	1.31401	0.40820
O	-0.09940	2.45110	-2.41279
H	-3.96890	1.71715	-0.00996
H	-5.05603	3.83604	1.43050
H	-3.35245	4.64206	-0.37342
H	-4.54292	6.33090	1.01526
C	-4.97968	2.10267	-0.76962
C	-5.88054	3.92451	0.70086
C	-4.21104	4.50497	-1.05700
C	-5.32005	6.34115	0.23759
H	-6.38217	1.82308	0.83839
C	-4.18323	3.05488	-1.47683
C	-6.15478	2.56893	0.06520
H	-5.11803	1.16974	-1.32778
C	-5.48974	4.95246	-0.35493
H	-6.76064	4.27337	1.25875
H	-3.98744	5.11792	-1.94023
H	-5.01838	7.07097	-0.52370
H	-6.24889	6.69663	0.69937

O	-3.32066	2.70260	-2.33698
H	-7.06175	2.64439	-0.55715
H	-6.29957	4.98356	-1.10502

3Me-3-3

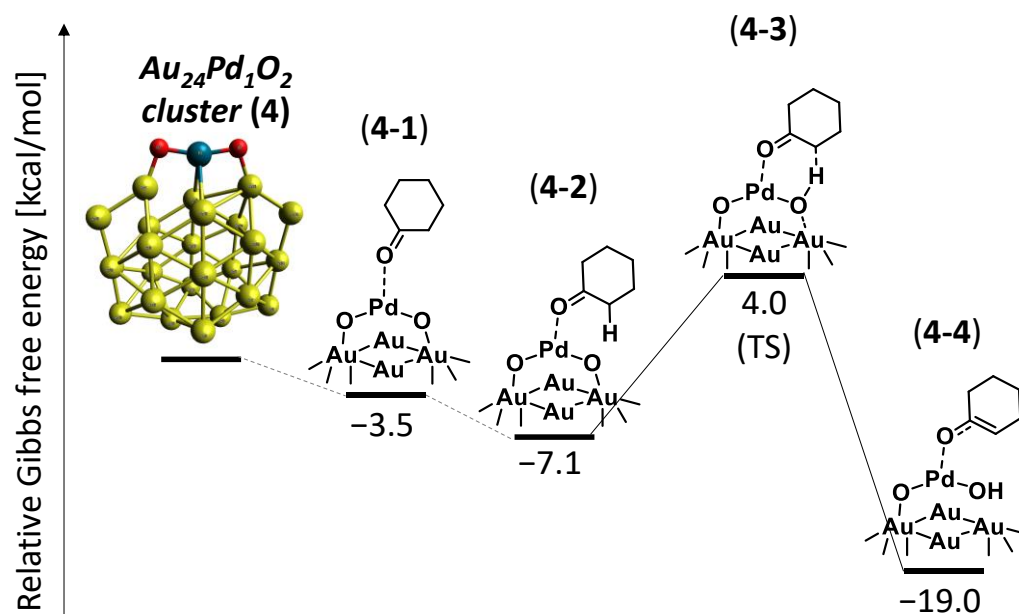
Au	1.23216	2.66561	0.49562
Au	2.97782	0.93106	1.69764
Au	-2.62641	-0.62172	0.61020
Au	1.82691	-1.84044	2.39100
Au	3.17477	1.27031	-1.19701
Au	0.04970	1.38238	-1.89586
Au	1.69211	-0.91385	-0.24870
Au	1.48051	-0.66705	-3.03338
Au	0.06158	0.45120	1.85600
Au	-2.72448	-3.13245	-0.51160
Au	-0.95750	-1.24765	-1.68278
Au	-0.41661	-2.52681	0.94786
Pd	-1.68799	2.20897	0.44247
O	-3.05337	1.18085	1.70455
O	-0.42731	3.15473	-0.80577
H	-4.44082	5.16851	-0.27858
H	-7.01620	4.62839	-0.12769
H	-5.40414	1.23824	-0.54060
H	-7.91294	2.63481	-1.31388
C	-4.41255	4.40544	0.51501
C	-6.86807	4.09695	0.82786
C	-5.48468	2.21704	-0.05810
C	-7.96708	2.14717	-0.33138
H	-5.66548	5.63456	1.78349
C	-4.40327	3.04609	-0.14127
C	-5.58075	4.58522	1.47502
H	-3.44635	4.54080	1.02449
C	-6.80626	2.59719	0.54905
H	-7.74296	4.32172	1.45323
H	-3.92490	1.48276	1.38176
H	-7.94920	1.06263	-0.49519

H	-8.93182	2.40550	0.12331
O	-3.31343	2.70528	-0.79658
H	-5.39474	4.00104	2.39119
H	-6.90861	2.07494	1.52032

3Me3-3'

Au	0.98890	2.74645	0.25811
Au	2.79444	1.28653	1.71729
Au	-2.63390	-0.80954	0.54471
Au	1.83182	-1.45513	2.59328
Au	3.14850	1.39002	-1.17911
Au	0.07919	1.11366	-2.04784
Au	1.70990	-0.77405	-0.12657
Au	1.61532	-0.97806	-2.93048
Au	-0.10118	0.63528	1.81817
Au	-2.48162	-3.42433	-0.28690
Au	-0.83091	-1.53511	-1.60654
Au	-0.28856	-2.45598	1.16189
Pd	-1.86702	2.05179	0.08356
O	-3.23764	1.07333	1.38157
O	-0.60116	2.94692	-1.19874
H	-4.10569	1.27662	0.97935
H	-6.27504	3.13190	1.84912
H	-4.04557	4.08953	0.81772
H	-5.58604	5.61276	2.03208
C	-5.62875	1.80537	-0.57053
C	-6.82897	3.40035	0.93222
C	-4.66252	4.06705	-0.10062
C	-6.06246	5.79911	1.05881
H	-7.35596	1.32519	0.59600
C	-4.58181	2.67455	-0.67884
C	-6.94927	2.17703	0.03223
H	-5.50584	0.81574	-1.01578
C	-6.07997	4.52649	0.22917
H	-7.82302	3.74357	1.25164
H	-4.17486	4.75889	-0.80239

H	-5.49741	6.59658	0.56054
H	-7.07681	6.17019	1.24993
O	-3.45286	2.33583	-1.26516
H	-7.69168	2.37972	-0.75982
H	-6.60277	4.72976	-0.72238



4

Au	2.39577	-1.55559	1.69905
Au	-2.49496	1.26707	-1.53072
Au	1.40570	-3.71387	0.00010
Au	-2.62510	3.71415	-0.00073
Au	-0.00025	-2.96633	2.41468
Au	-0.00032	2.78070	-1.45317
Au	2.39647	-1.55530	-1.69864
Au	-2.49604	1.26784	1.53187
Au	4.19139	-3.17097	0.00009
Au	-4.95559	2.27063	0.00093
Au	0.00071	-2.96626	-2.41468
Au	-0.00030	2.77960	1.45131
Au	-4.19096	-3.17172	-0.00034
Au	4.95532	2.27150	0.00008

Pd	-0.00090	5.29893	0.00031
Au	-1.40467	-3.71330	-0.00011
Au	2.62475	3.71449	0.00053
Au	0.00039	-0.03724	-2.10404
Au	-0.00043	-0.03740	2.10386
Au	-2.39638	-1.55560	1.69867
Au	2.49544	1.26809	-1.53122
Au	-2.39565	-1.55609	-1.69926
Au	2.49530	1.26759	1.53171
Au	-4.47832	-0.40979	-0.00088
Au	4.47842	-0.40905	0.00060
O	1.91364	5.58630	0.00006
O	-1.91528	5.58641	0.00112

4-1

Au	-0.70619	2.94035	-1.63155
Au	-0.04424	-2.75606	1.38017
Au	-2.95880	3.00279	0.27134
Au	2.01579	-3.81904	-0.35490
Au	-3.05031	1.42648	-2.16874
Au	2.39076	-1.20720	1.11360
Au	-0.38461	2.85292	1.72152
Au	-0.32147	-2.68242	-1.62857
Au	-1.16738	5.21546	0.17609
Au	-0.31856	-5.33670	-0.16581
Au	-2.59784	1.31160	2.61199
Au	2.14774	-1.16098	-1.77292
Au	-4.89890	-2.26592	0.30637
Au	4.01903	3.37692	-0.35483
Pd	4.72242	-2.44585	-0.55723
Au	-4.19094	0.49156	0.32783
Au	4.21555	0.59509	-0.47668
Au	-0.04337	0.02657	2.06257
Au	-0.44222	0.12565	-2.17171
Au	-2.82732	-1.34124	-1.54836
Au	2.17613	1.67661	1.28268

Au	-2.51740	-1.41509	1.82008
Au	1.86840	1.73685	-1.72777
Au	-2.55273	-3.76483	0.08196
Au	1.43102	4.24078	-0.12641
O	5.69461	-0.74647	-0.68940
O	3.96845	-4.24439	-0.55025
H	8.43444	-2.19182	3.93596
H	6.07674	-2.65314	3.32568
H	6.23616	-0.35247	3.70629
C	8.75272	-1.86884	2.93418
H	8.48577	-3.94128	2.26542
C	6.04767	-2.05576	2.40101
H	9.84324	-1.77386	2.97156
C	8.36909	-2.91638	1.88488
C	6.56370	-0.63245	2.69779
H	5.01412	-2.05612	2.02876
C	6.94231	-2.75822	1.43796
C	8.09124	-0.53902	2.58400
H	8.46892	0.26954	3.21956
O	6.59023	-3.19041	0.33958
H	6.09082	0.06289	1.99215
H	8.99864	-2.84521	0.98936
H	8.36490	-0.27806	1.54971

4-2

Au	-1.49425	2.67337	-1.57670
Au	0.71484	-2.65696	1.32532
Au	-3.66957	2.10934	0.33896
Au	2.95481	-3.08818	-0.46398
Au	-3.37036	0.60075	-2.11725
Au	2.64627	-0.50763	1.06608
Au	-1.13771	2.64827	1.75879
Au	0.37554	-2.62585	-1.68479
Au	-2.54420	4.72712	0.22432
Au	1.13151	-5.18981	-0.25263
Au	-2.83061	0.55082	2.65315

Au	2.33554	-0.48597	-1.81691
Au	-4.09944	-3.49551	0.34068
Au	2.94464	4.36697	-0.36042
Pd	5.19534	-1.04654	-0.62853
Au	-4.18560	-0.64265	0.37997
Au	3.89180	1.74305	-0.47107
Au	-0.03009	0.01041	2.05116
Au	-0.50301	0.05221	-2.15916
Au	-2.40841	-2.01108	-1.55189
Au	1.63762	2.20645	1.27900
Au	-2.01891	-2.04371	1.80484
Au	1.30910	2.22605	-1.72706
Au	-1.44297	-4.28883	0.01580
Au	0.22519	4.48960	-0.05695
O	5.65006	0.84867	-0.84257
O	4.95887	-2.98297	-0.53554
H	9.25366	-2.29614	3.01889
H	5.69103	-0.60171	1.89313
H	6.87944	-1.74754	3.74806
C	9.43611	-1.22093	2.87694
H	9.64621	-1.45571	0.69657
C	6.71871	-0.30602	2.15034
H	10.50349	-1.05773	3.06360
C	9.11794	-0.83935	1.43042
C	7.10062	-0.68287	3.58316
H	6.76801	0.78846	2.02147
C	7.64972	-0.86959	1.12275
C	8.57770	-0.43011	3.85389
H	8.82497	-0.70478	4.88610
O	7.27189	-1.30452	0.03399
H	6.46845	-0.12102	4.28012
H	9.42523	0.20591	1.25894
H	8.79548	0.64482	3.75094

4-3

Au	-0.86489	2.88050	-1.62432
----	----------	---------	----------

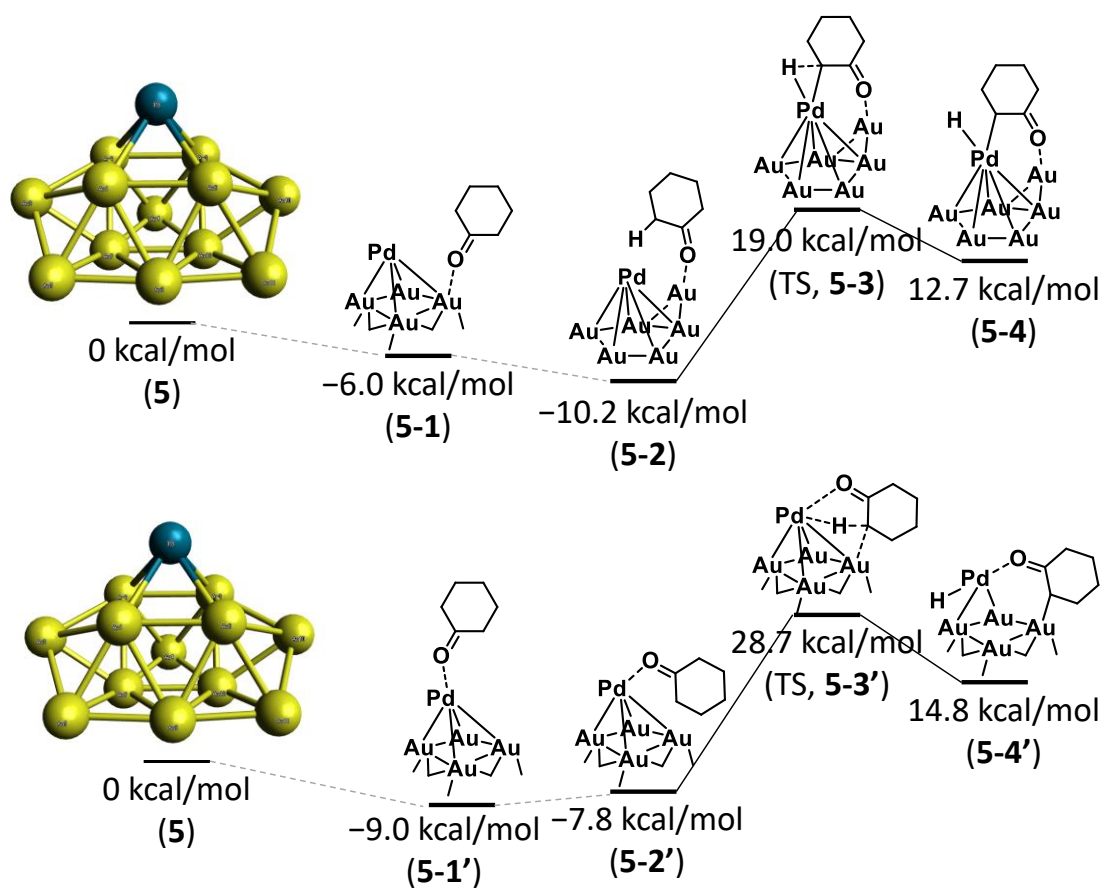
Au	0.07286	-2.74429	1.41347
Au	-3.16328	2.84532	0.22084
Au	2.19303	-3.69751	-0.31774
Au	-3.11020	1.24904	-2.21432
Au	2.44457	-1.07126	1.20778
Au	-0.60003	2.85165	1.71435
Au	-0.17663	-2.71223	-1.62832
Au	-1.49393	5.15005	0.11052
Au	-0.05421	-5.34558	-0.13378
Au	-2.71832	1.18393	2.59358
Au	2.20371	-1.04861	-1.68442
Au	-4.78224	-2.54536	0.27135
Au	3.79969	3.59806	-0.30535
Pd	4.83794	-2.29973	-0.32171
Au	-4.18539	0.24618	0.28347
Au	4.15144	0.81727	-0.39993
Au	-0.09462	0.03608	2.06304
Au	-0.43322	0.08981	-2.15986
Au	-2.75943	-1.50210	-1.59702
Au	2.01844	1.79732	1.30585
Au	-2.47802	-1.54979	1.84817
Au	1.77464	1.83601	-1.68341
Au	-2.34855	-3.86616	0.08190
Au	1.16787	4.32752	-0.09907
O	5.72302	-0.48720	-0.54488
O	4.15560	-4.10329	-0.21137
H	9.70378	-2.12645	2.88223
H	6.01495	-1.18051	2.08402
H	7.92451	-0.42205	3.49052
C	9.81437	-1.68675	1.87940
H	9.12296	-3.54878	0.94086
C	7.00203	-1.01533	1.62898
H	10.87393	-1.77832	1.61249
C	8.96856	-2.46483	0.88076
C	7.94226	-0.13338	2.42689
H	6.50401	-0.52233	0.53896

C	7.49085	-2.20119	1.00149
C	9.37701	-0.22940	1.92340
H	10.04383	0.35719	2.56701
O	6.73635	-3.00657	0.38221
H	7.59310	0.90780	2.39127
H	9.23706	-2.18265	-0.14982
H	9.44790	0.20263	0.91236

4-4

Au	-0.56831	2.98424	-1.59361
Au	-0.06731	-2.69639	1.16548
Au	-2.75107	3.24415	0.40244
Au	1.70283	-4.08985	-0.62696
Au	-3.03633	1.68866	-2.08474
Au	2.52199	-1.37508	1.50933
Au	-0.09750	2.87218	1.68137
Au	-0.61092	-2.68927	-1.81568
Au	-0.82331	5.30190	0.22124
Au	-0.74734	-5.34377	-0.33930
Au	-2.30577	1.45519	2.71841
Au	1.82489	-1.22746	-1.32126
Au	-4.96162	-1.95761	0.47333
Au	4.19850	3.11126	-0.61042
Pd	4.64512	-2.86908	-0.66837
Au	-3.95981	0.73267	0.46144
Au	4.22589	0.27258	-0.74523
Au	0.11164	0.01587	2.01203
Au	-0.53066	0.17642	-2.21383
Au	-2.98351	-1.12845	-1.54304
Au	2.33056	1.50529	1.06949
Au	-2.45655	-1.28347	1.93371
Au	1.91554	1.60861	-1.85122
Au	-2.73214	-3.53885	0.11180
Au	1.71112	4.17522	-0.21769
O	5.86078	-1.17196	-0.66608
O	3.65988	-4.49090	-0.85786

H	7.28111	-3.59372	4.06855
H	4.84713	-0.58914	2.74357
H	6.71978	-1.08324	4.60916
C	7.67220	-3.30454	3.08093
H	6.11234	-4.50176	2.13223
C	5.68139	-1.29873	2.74497
H	8.53009	-3.95697	2.87864
C	6.59243	-3.51996	2.02606
C	6.91407	-0.96456	3.52940
H	6.20559	-1.06691	0.23632
C	5.51844	-2.46607	2.07988
C	8.09288	-1.84225	3.12431
H	8.93124	-1.69548	3.81601
O	4.38747	-2.77618	1.42880
H	7.16135	0.09774	3.39469
H	7.03947	-3.51311	1.01613
H	8.44724	-1.53946	2.12541



5

Au	1.42515	0.51695	1.55884
Au	3.75827	-0.53332	0.07847
Au	-1.46230	-2.15676	0.39689
Au	0.00147	-2.10629	-2.16486
Au	2.85265	2.28103	-0.18978
Pd	0.00036	-1.57097	2.75730
Au	-1.42584	0.51682	1.55925
Au	1.45392	0.18052	-1.47238
Au	-0.00145	2.45145	-0.18522
Au	1.46565	-2.15698	0.39761
Au	-3.75762	-0.53652	0.07966
Au	-2.85503	2.27870	-0.19065
Au	-1.45508	0.17911	-1.47334

5-1

Au	-1.50122	-0.24763	1.25899
Au	-3.49778	-0.47489	-0.94224
Au	1.25257	2.24485	-0.57536
Au	0.49919	0.75453	-3.00616
Au	-2.22709	-2.85000	0.29877
Pd	-0.65936	2.46312	1.51566
Au	1.24145	0.41519	1.67141
Au	-0.79320	-1.24157	-1.53457
Au	0.53656	-2.34869	0.87722
Au	-1.56250	1.58359	-1.03747
Au	3.73560	1.19630	0.28402
Au	3.26345	-1.57663	1.23554
Au	2.01865	-0.62244	-1.11566
H	-2.34226	3.87515	1.46605
O	-3.55960	0.24886	2.96063
H	-1.97600	2.29688	3.48454
H	-3.92058	2.84986	0.12692
C	-3.37911	4.10389	1.80980
C	-3.79133	1.44528	2.83421
C	-4.37415	3.19819	1.06738
C	-3.05859	2.47332	3.66358
H	-3.54394	5.15406	1.54263
C	-4.82650	1.97248	1.88191
H	-5.16078	1.15156	1.23531
C	-3.43214	3.90849	3.31888
H	-2.75465	4.60472	3.82701
H	-3.21901	2.23142	4.72288
H	-5.26661	3.76994	0.78697
H	-5.68335	2.25354	2.51556
H	-4.44361	4.13398	3.68821

5-2

Au	-0.59968	-1.50408	2.02246
Au	-3.17882	-0.86225	0.88143
Au	1.45137	2.58824	-0.01530
Au	-0.61832	1.79399	-2.00509

Au	-2.01492	-3.30931	-0.08413
Pd	-0.91002	0.97662	0.69410
Au	1.62650	0.05400	1.63480
Au	-1.31871	-0.92830	-1.38967
Au	0.76615	-2.65428	-0.35133
Au	-3.25238	1.33086	-0.85496
Au	3.84267	1.09351	0.03246
Au	3.38240	-1.75293	-0.05306
Au	1.47391	0.01220	-1.28064
H	-3.23964	4.12716	2.06874
H	-2.50960	5.33523	-0.07364
H	-3.37968	6.93692	1.35085
H	-1.16019	2.94605	1.54258
C	-2.36107	4.39170	2.67786
C	-1.72224	5.91936	0.43475
H	-2.45531	3.83111	3.61440
C	-1.08387	3.97769	1.95992
C	-2.34661	6.68428	1.61707
H	-1.28957	6.58226	-0.32020
C	-0.71775	4.87704	0.81709
C	-2.32425	5.89345	2.93143
H	-3.15564	6.20806	3.57195
O	0.32257	4.73336	0.17345
H	-1.82303	7.63774	1.74802
H	-1.40272	6.12281	3.48793
H	-0.22204	3.94941	2.64413

5-3

Au	-0.45606	-1.39303	1.53297
Au	-3.08684	-0.27027	1.13153
Au	2.18077	2.31258	-0.47003
Au	-0.32798	1.80892	-1.93454
Au	-2.52807	-2.90191	0.02533
Pd	-0.79537	1.59771	1.01103
Au	1.65268	0.38413	1.68296
Au	-1.45123	-0.60041	-1.18613

Au	0.19354	-3.00210	-0.94713
Au	-3.01492	1.88978	-0.71468
Au	3.95970	0.16874	-0.07444
Au	2.39209	-2.23522	0.70484
Au	1.41068	-0.35683	-1.26823
H	-2.23712	3.76611	2.41210
H	-2.15269	4.58207	0.12569
H	-2.52103	6.58474	1.29146
H	0.38421	1.95481	2.06637
C	-1.24688	4.11514	2.74034
C	-1.25726	5.21108	0.22401
H	-1.09624	3.70658	3.74638
C	-0.14888	3.61788	1.81267
C	-1.48527	6.23132	1.35912
H	-1.09237	5.69956	-0.74145
C	-0.09316	4.30101	0.52620
C	-1.21052	5.64593	2.75525
H	-1.92595	6.04447	3.48473
O	0.88486	4.26614	-0.26055
H	-0.85038	7.10915	1.19128
H	-0.21279	5.95595	3.09919
H	0.84132	3.69245	2.28216

5-4

Au	-0.41364	-1.41940	1.44557
Au	-3.03639	-0.33325	1.19559
Au	2.11739	2.35815	-0.38965
Au	-0.36303	1.78699	-1.91219
Au	-2.52752	-2.94010	-0.02483
Pd	-0.76201	1.58356	1.17180
Au	1.72048	0.35698	1.70875
Au	-1.49668	-0.61950	-1.22790
Au	0.18300	-3.02833	-0.96714
Au	-2.93698	1.93596	-0.51547
Au	3.93213	0.24335	-0.06973
Au	2.41909	-2.25570	0.64950

Au	1.37815	-0.35034	-1.26324
H	-2.42955	4.04935	2.06747
H	-2.23543	4.77268	-0.27186
H	-2.51474	6.81754	0.82884
H	0.39324	1.36823	2.40754
C	-1.41756	4.34057	2.38897
C	-1.30145	5.34301	-0.16225
H	-1.30414	3.96144	3.41188
C	-0.35562	3.72517	1.49193
C	-1.50015	6.41392	0.93154
H	-1.07516	5.78711	-1.13667
C	-0.22038	4.36104	0.20990
C	-1.28443	5.86648	2.35193
H	-1.98432	6.33861	3.05282
O	0.75520	4.21125	-0.58374
H	-0.81746	7.25147	0.74590
H	-0.27365	6.12420	2.70023
H	0.62596	3.64438	1.97590

5-1'

Au	-0.13343	1.40533	-1.60491
Au	-1.26526	3.52382	0.11184
Au	-1.31408	-1.95669	0.42421
Au	-0.87358	-0.27043	2.80640
Au	1.62140	3.45692	-0.51960
Pd	-2.05480	-0.64570	-1.95452
Au	0.69347	-1.25286	-1.60305
Au	0.53806	1.67252	1.37197
Au	2.61560	0.78703	-0.56304
Au	-2.18131	0.86903	0.42202
Au	0.92404	-3.65052	0.11102
Au	3.28791	-1.98102	-0.50970
Au	1.38046	-1.11158	1.37635
H	-6.45840	-2.87366	0.64951
H	-6.26225	-3.33994	-1.82189
H	-8.36717	-2.41190	-1.52872

H	-4.11289	-2.16321	0.23415
C	-6.25792	-1.79275	0.61000
C	-6.30698	-2.28118	-2.12560
H	-6.18840	-1.45213	1.64890
C	-4.94316	-1.52102	-0.11044
C	-7.58310	-1.64605	-1.53966
H	-6.29079	-2.26326	-3.21903
C	-5.03846	-1.68611	-1.59918
C	-7.38281	-1.07645	-0.12810
H	-8.32123	-1.12995	0.43479
O	-4.11545	-1.39026	-2.35679
H	-7.93551	-0.85671	-2.21278
H	-4.59149	-0.48815	0.06895
H	-7.12238	-0.00903	-0.19140

5-2'

Au	1.23637	-0.08049	1.78310
Au	3.81709	-0.95757	0.55381
Au	-1.42497	-1.86863	-0.79016
Au	0.67173	-1.30581	-2.79408
Au	3.16679	1.89782	1.02696
Pd	-0.60169	-2.19485	1.93018
Au	-1.51064	0.33888	1.13351
Au	2.03242	0.48192	-1.14573
Au	0.43259	2.45386	0.43774
Au	1.39252	-2.26042	-0.10231
Au	-3.45093	0.06429	-1.12409
Au	-2.33580	2.69221	-0.26347
Au	-0.77905	0.86081	-1.78474
H	-5.36444	-0.90456	4.54162
H	-5.59804	-2.87952	2.99477
H	-6.55259	-1.10375	1.82378
H	-2.41895	-0.87430	3.64688
C	-4.50978	-0.42392	4.04248
C	-4.93880	-2.47512	2.21015
H	-4.21035	0.41458	4.68134

C	-3.35331	-1.40660	3.90263
C	-5.45691	-1.08443	1.78888
H	-4.94388	-3.18842	1.37997
C	-3.56974	-2.42836	2.81518
C	-4.91607	0.06057	2.65694
H	-5.65284	0.86977	2.71763
O	-2.67066	-3.18674	2.45916
H	-5.18356	-0.90546	0.73665
H	-4.02174	0.49824	2.17265
H	-3.14396	-1.95345	4.83321

5-3'

Au	1.12347	0.29065	1.62924
Au	3.87703	-0.47384	0.74514
Au	-1.13461	-2.11723	-0.32741
Au	0.95693	-1.76116	-2.47539
Au	2.88832	2.30747	0.66481
Pd	-0.39442	-1.91023	2.40071
Au	-1.83107	0.50862	1.12027
Au	2.07776	0.43762	-1.27295
Au	0.10973	2.49857	-0.00815
Au	1.66372	-2.21652	0.39321
Au	-3.37283	-0.61902	-1.15996
Au	-2.61948	2.32420	-0.85961
Au	-0.76564	0.35624	-1.80747
H	-4.36069	0.77133	4.42413
H	-5.27686	-1.52018	3.93876
H	-6.49948	-0.68903	1.95498
H	-1.34277	-0.47529	2.52594
C	-3.91194	0.92225	3.42630
C	-4.83957	-1.64523	2.93485
H	-3.46450	1.92268	3.45501
C	-2.84151	-0.14294	3.25733
C	-5.40933	-0.58339	1.98887
H	-5.07739	-2.66034	2.60131
C	-3.35005	-1.51239	3.07752

C	-5.00965	0.85690	2.36472
H	-5.88079	1.41594	2.72788
O	-2.60459	-2.50307	3.05301
H	-5.04986	-0.80970	0.97138
H	-4.66335	1.38026	1.46049
H	-2.12493	-0.12407	4.08886

5-4'

Au	1.15036	0.29362	1.62941
Au	3.95149	-0.34119	0.69840
Au	-1.07864	-2.10371	-0.32621
Au	0.96147	-1.75125	-2.47989
Au	2.79459	2.37670	0.71396
Pd	-0.18903	-2.18371	2.35320
Au	-2.04718	0.56012	1.24435
Au	2.04900	0.47237	-1.26000
Au	0.02835	2.46087	0.00036
Au	1.80396	-2.15969	0.32825
Au	-3.35850	-0.68740	-1.12351
Au	-2.63827	2.29374	-0.95162
Au	-0.79862	0.34122	-1.80993
H	-4.50685	0.44366	4.52667
H	-5.04971	-1.97124	3.77908
H	-6.43653	-1.12524	1.94164
H	-0.30387	-0.55861	2.26111
C	-4.13128	0.77226	3.54095
C	-4.59283	-1.84732	2.78270
H	-3.87290	1.83128	3.65896
C	-2.89267	-0.03726	3.19476
C	-5.38394	-0.81990	1.97553
H	-4.60929	-2.83618	2.30979
C	-3.15768	-1.45792	3.03506
C	-5.24671	0.62058	2.50551
H	-6.19319	0.96036	2.94494
O	-2.30286	-2.36531	3.15560
H	-5.02376	-0.86168	0.93372

H	-5.03763	1.29357	1.66053
H	-2.04049	0.13713	3.86178

第4章

DFT計算を用いた 触媒的C-H結合活性化に有効な 新規不均一系触媒の提案

4.1. 背景

4.1.1. コンピュータを用いた材料開発

近年、データ駆動型・機械学習・もしくはマテリアルズインフォマティクスという分野が急速に材料開発における不可欠な部分になってきている^[1]。堅牢で信頼性の高いシミュレーション、体系的な合成とキャラクター化によって、マテリアルズインフォマティクスに必要なデータサブセットが提供されることが可能となり、その結果膨大な数の有用なリポジトリが急成長中である。このような信頼できるデータから学習を行うことで、知られていない特性間の相関や定性・定量的な法則を、利用するデータを作成するために必要なベンチマークシミュレーションや実験に必要な人的労力を削減しながら、速く安価に発見することができる。

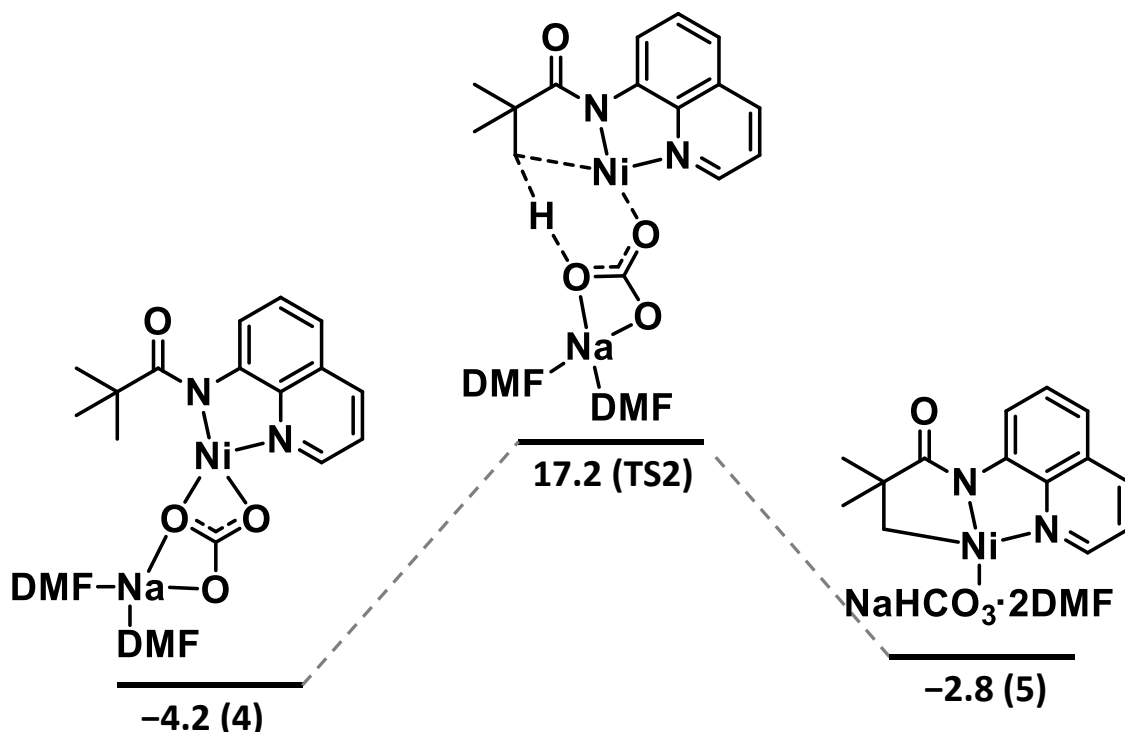
このような新たな材料開発の手法を触媒材料開発に適用した、触媒インフォマティクス (Catalyst Informatics) などを活用した、コンピュータを用いた触媒材料の開発も近年研究されている^[2]。2001年以降、不均一系触媒の分野で触媒インフォマティクスという言葉が使われるようになってきているが、異なった文脈で使われており、まだ報告も少ない。Fushimiらは、触媒インフォマティクスを「不均一系触媒材料におけるデータセットの設計、表現、組織化による知見の抽出と、発見と理解を加速するためのデータ採掘と分析手法の適用」と定義している^[2a]。この定義は触媒分野に近年適用されるようになった機械学習の技術を含む一方、その主眼は実用的で解釈可能な見識の抽出である。

固体触媒は独特の特性を持っており、インフォマティクスの見方からの考察を困難にする。理由の一つとして、固体触媒の現象は周期的な固体表面と、離散的な存在の分子との相互作用が関わる。根本的に異なる原子レベルの系を表現するためには、異なる数学的記述がしばしば適用される。さらに、固体触媒は典型的には数 Å程度のオーダーの欠陥などによって制御される局所的な表面現象である。そのため、測定されたバルク特性が触媒特性とは直接関係しないという状況が起こりうる。また、原子の動きと固体表面での結合の解離では時間・大きさのスケールが異なること、触媒材料の表面状態は*in situ*での反応環境に敏感であることなど、固体触媒特有の課題がある。このような特徴は、触媒反応や活性サイトの直接の観測を困難にし、実際触媒特性はマクロスケールで間接的に評価され、律速段階や活性点構造は、観察結果から解釈する必要がある。

その代わりとして、DFT (Density Function Theory) 計算などのコンピュータを用いた手法が、活性サイトの動きや結合開裂の現象に関する見識を得るために適用できうる。一方、これらの計算的手法は、実験に基づいた活性点サイトの原子レベルでの構造理解を必要とする。そのため、新たな現象の予測をするのは非常に難しい。さらに、仮に活性点構造が明らかである場合であっても、触媒系に量子計算を適用するのは、計算精度の点でも課題がある。

4.1.2. DFT計算による活性点構造と反応機構の解明

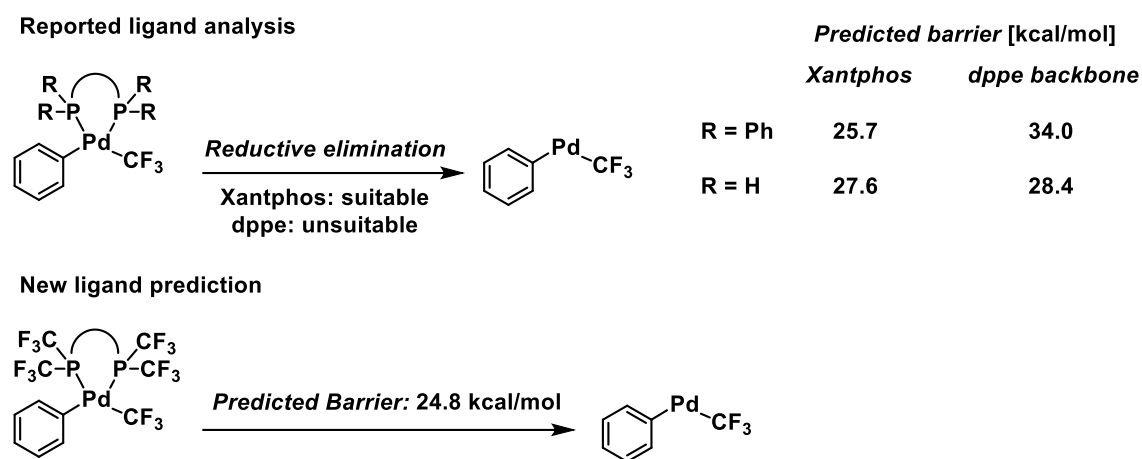
DFT計算による触媒活性点構造と反応機構の解明によって、触媒インフォマティクスの目的とする触媒に関する見識を直接入手することができる。特に均一系触媒反応においては、活性錯体のキャラクタリゼーションによって活性点構造が実験的に規定されるため、反応機構解明のためにDFT計算は非常によく用いられている。DFT計算によって理解された触媒機能の重要な見識として、触媒的C-H結合活性化の機構解明が挙げられる。2.1.1.で説明したようにC-H結合を活性化して、C=C二重結合、C-N結合、C-O結合に変換するC-H結合官能基化は、有機合成化学において重要な反応である。触媒的C-H結合活性化は、C-H結合官能基化を実現する鍵となる重要な素反応である。高効率新規触媒を設計するためには、触媒反応の活性点や反応機構を理解することが必要である。3.1.3で述べたようにこのような反応機構の理解は、実験的な検討も必要だが、DFT計算の果たす役割が非常に大きい。そのため、触媒的C-H結合活性化をターゲットにした、DFT計算による反応機構の解明が行われている^[3]。例えば、Ni触媒を用いた芳香族C-H結合反応では、DFT計算によって基質のNiへの二座配位による配向基効果と、C-H結合活性化が配位子によるCMD (Concerted Metalation Deprotonation) 機構で進行することが示されている (Scheme 4-1)^[3a]。このように、コンピュータを用いたDFT計算によって、触媒的C-H結合活性化など触媒反応の機構と触媒機能に関する見識が直接的に明らかにされていて、新規触媒を設計する合理的指針が提供されている。



Scheme 4-1. Ni触媒を用いた触媒的C-H結合活性化の反応機構^[3a]

4.1.2.1. DFT計算を用いた均一系触媒開発

触媒分野におけるDFT計算は既存の反応に対して、その活性点構造や反応機構に関する見識を得る目的で活用されることが多いが、すでに機構が判明している反応に対して類似のDFT計算を行うことで新規触媒の合理的な予測を行っている報告がある^[4]。例えば、Pd錯体の還元的脱離におけるリン配位子の効果についてDFT計算を用いて予測し、実際に新規配位子を合成している例がある (Scheme 4-2)^[4a]。その他にも、反応系の活性化エネルギーなどについてDFT計算を用いて調べることで、触媒の光学純度や触媒活性、生成物の選択性を予測し、実験と比較している報告がある。また、反応機構の遷移状態などを直接計算はしない場合であっても、DFT計算などを用いて触媒活性を決定するパラメータを同定し、触媒活性などとの相関を見出している場合もある^[5]。例えば、DFT計算によって決定された、電子的効果に関するパラメータ (q_{RH}) や、立体効果に関するパラメータ (θ) などを用いて、実験的な生成物の選択性を再現するような関係式を導出している報告がある^[5a]。



Scheme 4-2. DFT計算を用いた新規配位子の設計^[4a]

4.1.2.2. DFT計算を用いた不均一系触媒開発

溶存錯体のキャラクタリゼーションなどによって活性種が規定される均一系触媒と異なり、一般的に不均一系触媒のDFT計算による反応機構の解明は高難度である。そのため、DFT計算を用いた遷移状態の計算を伴う、新規不均一系触媒の設計をしている例は非常に少ない。例えば、グリセロールの選択的な水素化脱酸素反応において、Pt/WO_xが有望な触媒となりうることを、DFT計算を用いて示している報告がある^[6]。均一系触媒と同様、電子状態や軌道 (HOMO, LUMO) のエネルギーなど、DFT計算を用いて決定したパラメータを用いて、新規材料を探索している報告もある^[7]。

4.2. 本研究の対象

本研究では、3章で示したPd/Au/CeO₂触媒によるシクロヘキサノン脱水素の類似反応として、異種金属クラスターAu₁₂M₁O₂を構築しシクロヘキサノン脱水素のDFT計算を行うことで、触媒的C-H結合活性化に有効なパラメータの特定と新規触媒材料の提案を試みた。飽和カルボニル化合物の脱水素反応における重要機構である、カルボニルα位C-H結合活性化は、現状ではPd触媒での報告がほとんどである。現在報告されていない、分子状酸素を酸化剤としたアミドの酸化的脱水素反応などの高難度脱水素反応を指向して、鍵となるα位C-H結合活性化に高活性を示す触媒材料を、DFT計算を用いて合理的に提案することを試みた。また、DFT計算によって求めた触媒モデルの物理的なパラメータと、計算によって求めた活性化エネルギーに相関を見出すことで、遷移状態の計算をせずに触媒活性を予測する手法の開発も試みた。その結果、Au₁₂Mg₁O₂クラスターやAu₁₂Zn₁O₂クラスターを適用した場合に、α位C-H結合活性化障壁が低くなることが明らかになった。種々の金属を適用したクラスターの物理パラメータとα位C-H結合活性化障壁の相関を検討したところ、クラスターの酸素NBO電荷とα位C-H結合活性化障壁には強い相関があり、よりアニオン性な酸素ほど強いBrønsted塩基として働き、効率的にα位C-H結合を活性化しうることが明らかになった、一方、β水素脱離について検討を行ったところ、Znなどでは活性化障壁が高く、貴金属 (Re, Ru, Rh, Pt) など低い障壁となることが明らかになった。β水素脱離活性化エネルギーとAu₁₂M₁O₂クラスターのHOMO-LUMOエネルギーの差分に相関が見られ、化学硬度ηが軟らかい金属ほど、ヒドリドとの相互作用が大きく、効率的にβ水素脱離が進行することが示唆された。これらより、典型金属-軟らかい金属-Au触媒が分子状酸素を酸化剤としたアミドの酸化的脱水素反応などの高難度脱水素反応に有効であることが示唆された。

4.3. DFT計算

Gaussian 16^[8]を用いてDFT計算を行った。汎関数としてM06^[9]、基底関数はSDD (金属)^[10]および6-31G(d,p)^[11](その他の元素)を用いた。溶媒効果はCPCM (toluene)とした。インプットファイルの座標作成、アウトプットファイルの描画にはAvogadroを用いた。特に断りのない限り安定状態については虚振動がないこと、遷移状態については単一の虚振動を有することを確認し、IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 計算で遷移状態の前後の状態を決定した。分子科学研究所の計算機資源を用いたAu₁₂Zn₁O₂に対するシクロヘキサノンの吸着構造計算のインプットファイルを以下に示す。

```
%mem=100GB
%NProcShared=40
%chk=Zn1Au12O2-c.chk
#p opt freq Pop=NBO M06 gen pseudo=read SCRF(CPCM,solvent=toluene)
```

ZnAucluster optimize

```
0 1
Au    1.56097    0.76804    1.58914
Au    3.74113   -0.60454    0.16564
Au   -1.57411   -2.29033    0.44534
Au   -0.00191   -2.17714   -2.12383
Au    2.82005    2.36083   -0.31139
Zn    0.00030   -1.52214    2.68063
Au   -1.55858    0.76944    1.58950
Au    1.45284    0.05363   -1.34672
Au    0.00070    2.46369   -0.47362
Au    1.57067   -2.29036    0.44259
Au   -3.74134   -0.60145    0.16438
Au   -2.81818    2.36239   -0.31014
Au   -1.45236    0.05505   -1.34575
O     0.00064    0.26067    3.06445
O    -0.00072   -3.13649    1.84245
H    -0.20257   -1.21393    7.61625
H    -2.18414   -2.62619    8.24289
H    -2.49002   -2.38063    5.81962
C     0.37751   -2.04167    7.17827
```

C	-1.94356	-3.50217	7.62213
H	0.53462	-2.72766	9.21513
C	-1.72337	-3.08490	6.17129
H	1.35282	-1.63557	6.89423
C	-0.37244	-2.43929	5.93304
H	-2.80525	-4.17587	7.69394
C	0.48972	-3.17604	8.21510
C	-0.67674	-4.17130	8.14152
O	0.04727	-2.23415	4.81110
H	-0.84180	-4.63109	9.12275
H	-1.78336	-3.95243	5.49959
H	1.43831	-3.70702	8.07582
H	-0.42089	-4.99361	7.45569

Au Zn 0

SDD

C O H 0

6-31G(d,p)

Au 0

SDD

Zn 0

SDD

4.4. 結果と考察

4.4.1. $\text{Au}_{12}\text{M}_1\text{O}_2$ クラスターの構築

第3章のシクロヘキサノン脱水素におけるDFT計算で用いた $\text{Au}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ クラスターを他の金属にも適用し、 $\text{Au}_{12}\text{M}_1\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Re}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}$) を構築した。それぞれのクラスターについてスピン多重度を検討した結果を**Figure 4-1**に示す (エネルギー基準: 最も低スピン多重度のクラスター)。Mg, Ru, Znでは1重項状態が再安定であった。Re, Cu, Rhでは2重項状態が最も安定であった。Znの5重項、Cuの6重項、Rhの6重項では、虚振動を持たないクラスターを構築できなかった。一方、NiとPtでは3重項状態が最も安定であった。また、ReとRuでは酸素がoxo種となって存在していることが示された。バルク酸化物がPdOなどの2価金属の場合と異なり、ReやRuの場合バルク酸化物が ReO_3 、 RuO_2 であるため、酸素の配位数を増加させるように、Au-O間に結合がなくなるような形態に変化していることが考えられる。

Calculation conditions: Gaussian 16, M06/6-31G(d,p) (O), SDD (metal), CPCM=toluene
Energy [kcal/mol]

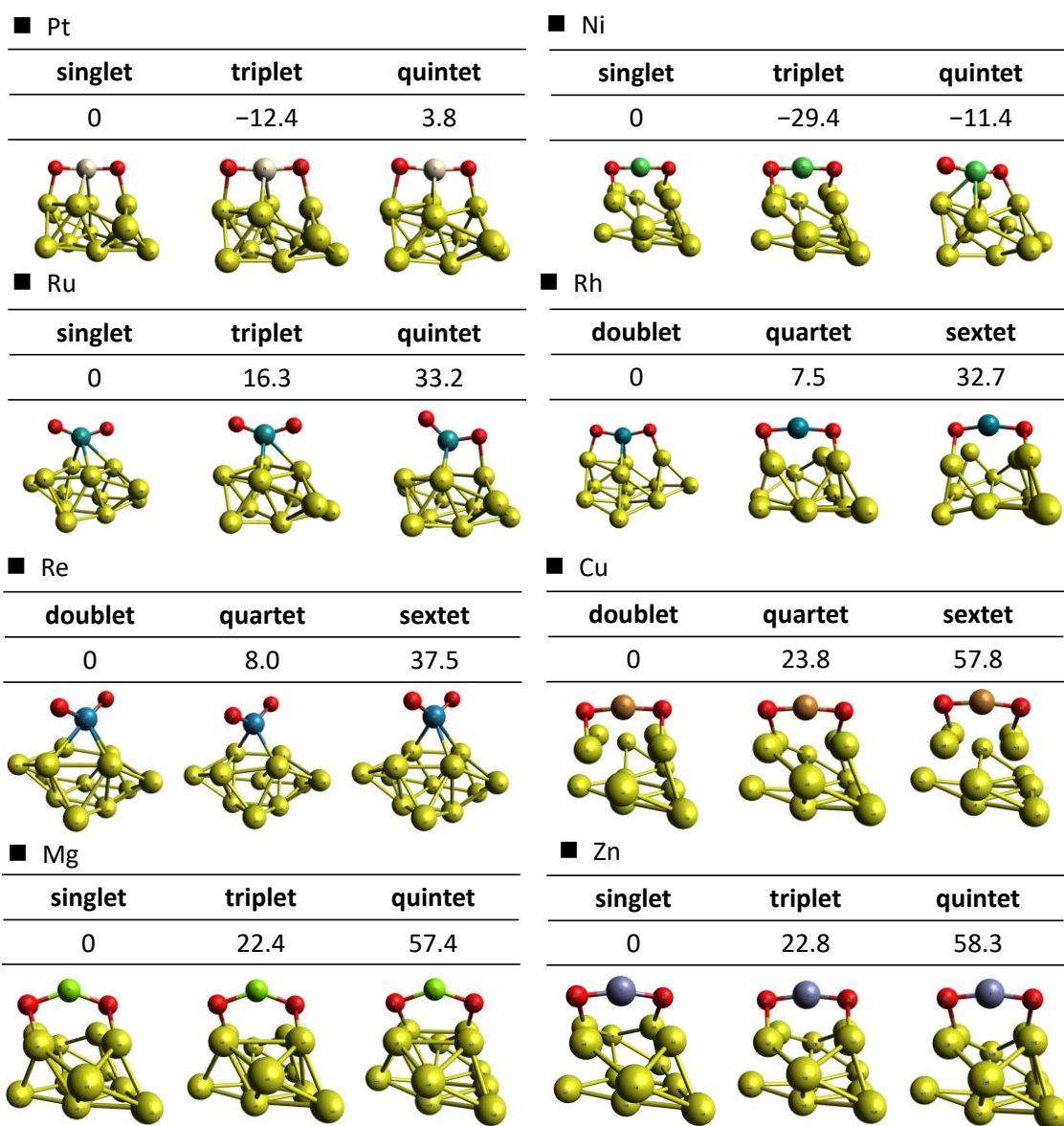


Figure 4-1. クラスター構造

4.4.2. Au₁₂M₁O₂クラスターの電荷解析

次に最も安定なクラスターのNBO (Natural bond orbital) 電荷の解析を行った。中心金属と隣接酸素原子のNBO電荷をTable 4-1にまとめた。Pdについては前章の結果を用いた。MgやZnといった典型金属を導入したクラスターの場合、NBO_{metal}の値が大きく、NBO_{oxygen}の値が小さかった。このことは、クラスターが大きく分極し、M-Oのイオン結合性が強くなっていると考えられる。RhやPdといった貴金属の場合は、NBO_{metal}が小さく金属のイオン性が弱いと考えられる。

Table 4-1. Au₁₂M₁O₂クラスターのNBO電荷解析

Metal	NBO _{metal}	NBO _{oxygen}
Ni	0.751	-0.883
Pt	0.657	-0.714
Rh	0.489	-0.733
Re	0.685	-0.570
Cu	0.574	-0.953
Mg	1.874	-1.219
Zn	1.209	-1.051
Ru	0.535	-0.463
Pd	0.510	-0.895

4.4.3. Au₁₂M₁O₂クラスターによるシクロヘキサノンの α 位C-H結合活性化の検討

各元素で最も安定なクラスターとシクロヘキサノンを用いて α 位C-H結合活性化のDFT計算を行った。まずシクロヘキサノンのクラスターへの吸着計算を行ったところ、Rhを除いたすべてのクラスターで発熱的に吸着した。次にscan計算を用いて α 位C-H結合活性化の遷移状態を求め、IRC計算とopt計算を行うことで、C-H結合活性化前後の状態を繋いだ。各元素のC-H結合活性化前、遷移状態、C-H結合活性化後の構造とエネルギーをFigure 4-2に示す。Pdの場合は前章の結果を利用し、他のクラスターと同じ計算機資源で再計算を行った (TS前エネルギー: -5.5 kcal/mol, 活性化エネルギー: 14.6 kcal/mol)。エネルギーの基準はクラスターとシクロヘキサノンを別々に計算した場合のエネルギーの和である。まず、TS前エネルギーに着目すると、Mgの場合に最も安定化効果が大きく、PtやRhなどの貴金属の場合には安定化効果が小さかった。Mgは強いルイス酸として働き、シクロヘキサノンと強く相互作用していると考えられる。遷移状態のエネルギーもMgが最も低く、RhやRuが高いエネルギーであった。結果として活性化エネルギーはMg, Zn, Cu, Niなどの卑金属で小さく、Ru, Rh, Reなどの貴金属で高い傾向にあった。貴金属の中でもPtやPdでは活性化エネルギーが小さかった。

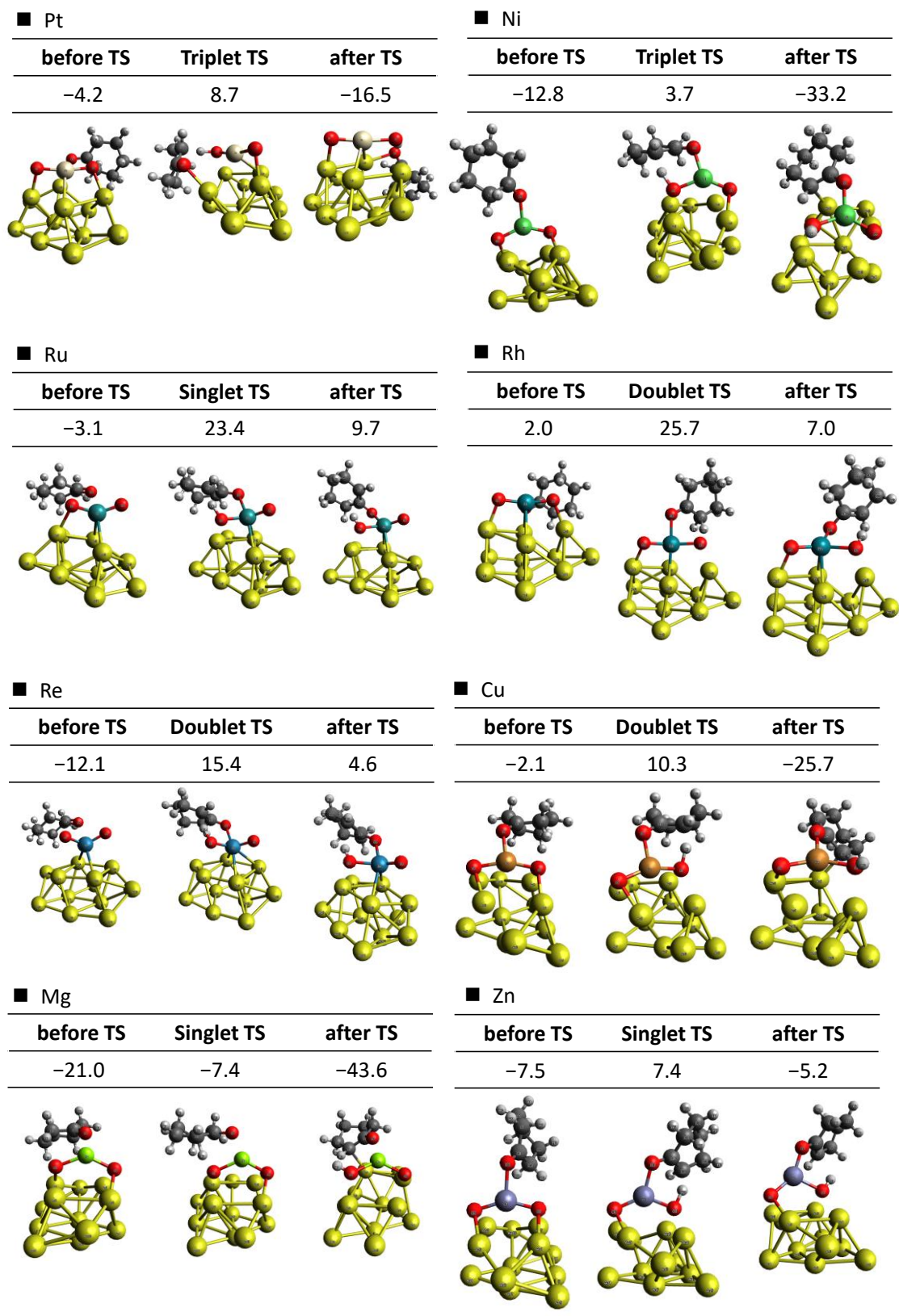


Figure 4-2. 遷移状態とIRC計算による前後構造と活性化エネルギー

4.4.4. Au₁₂M₁O₂電荷とα位C-H結合活性化エネルギーの相関の検討

どのようなクラスターの物理的特徴によって活性化エネルギーなどの化学的な特徴量が規定されるかを調べるため、クラスターのNBO電荷とエネルギーとの相関を調べた。結果をTable 4-3およびプロットをFigure 4-3に示す。NBO_{metal}とTS前エネルギーの間には強い負の相関が見られた。このことはより正のNBO電荷を持つ金属ほど、シクロヘキサノン吸着による安定化効果が大きいことを意味し、金属がルイス酸として働きシクロヘキサノンを活性化することと矛盾しない。一方、NBO_{metal}と活性化エネルギーの間には相関が見られなかった。活性化エネルギーとNBO_{oxygen}の間には強い正の相関が見られた。このことは、より大きい負電荷を持つ酸素種ほど、脱プロトンの活性化エネルギーが小さいことを意味し、酸素種によるプロトン引き抜き機構でC-H結合活性化が進行することと矛盾しない。TSエネルギーはNBO_{metal}, NBO_{oxygen}のいずれとも相関が見られた。TSエネルギーはTS前エネルギーと活性化エネルギーの和であるため、両方のパラメータとも相関が見られていると考えられ、この相関に化学的な意味はないと考えられる。これらの考察を確認するため、説明変数をNBO電荷、目的変数を各エネルギーとし、重回帰分析を行った。NBO_{metal}とNBO_{oxygen}の重相関係数は-0.73で多重共線性の観点から重回帰分析を行っても問題はない。Table 4-4にTS前エネルギーの重回帰分析結果を示す。有意Fは5%未満で、5%有意水準で回帰式を求めた。各パラメータに注目すると、NBO_{metal}のp値は5%未満であり、5%有意水準で相関があるパラメータだと明らかになった。NBO_{oxygen}のp値は5%より大きく、5%有意水準で相関があるパラメータではなかった。Table 4-5にTSエネルギーの重回帰分析結果を示す。有意Fは5%未満で、5%有意水準で回帰式を求めた。各パラメータに注目すると、NBO_{metal}, NBO_{oxygen}ともにp値は5%未満でなく、5%有意水準で相関があるパラメータではなかった。Table 4-6に活性化エネルギーの重回帰分析結果を示す。有意Fは5%未満で、5%有意水準で回帰式を求めた。各パラメータに注目すると、NBO_{metal}のp値は5%未満でなく、5%有意水準で相関があるパラメータではなかった。NBO_{oxygen}のp値は5%未満で、5%有意水準で相関があるパラメータであった。

Table 4-3. クラスターNBO電荷とエネルギーの相関係数

相関係数	TS前エネルギー	TSエネルギー	活性化エネルギー
NBO _{metal}	-0.80	-0.77	-0.36
NBO _{oxygen}	0.49	0.81	0.78

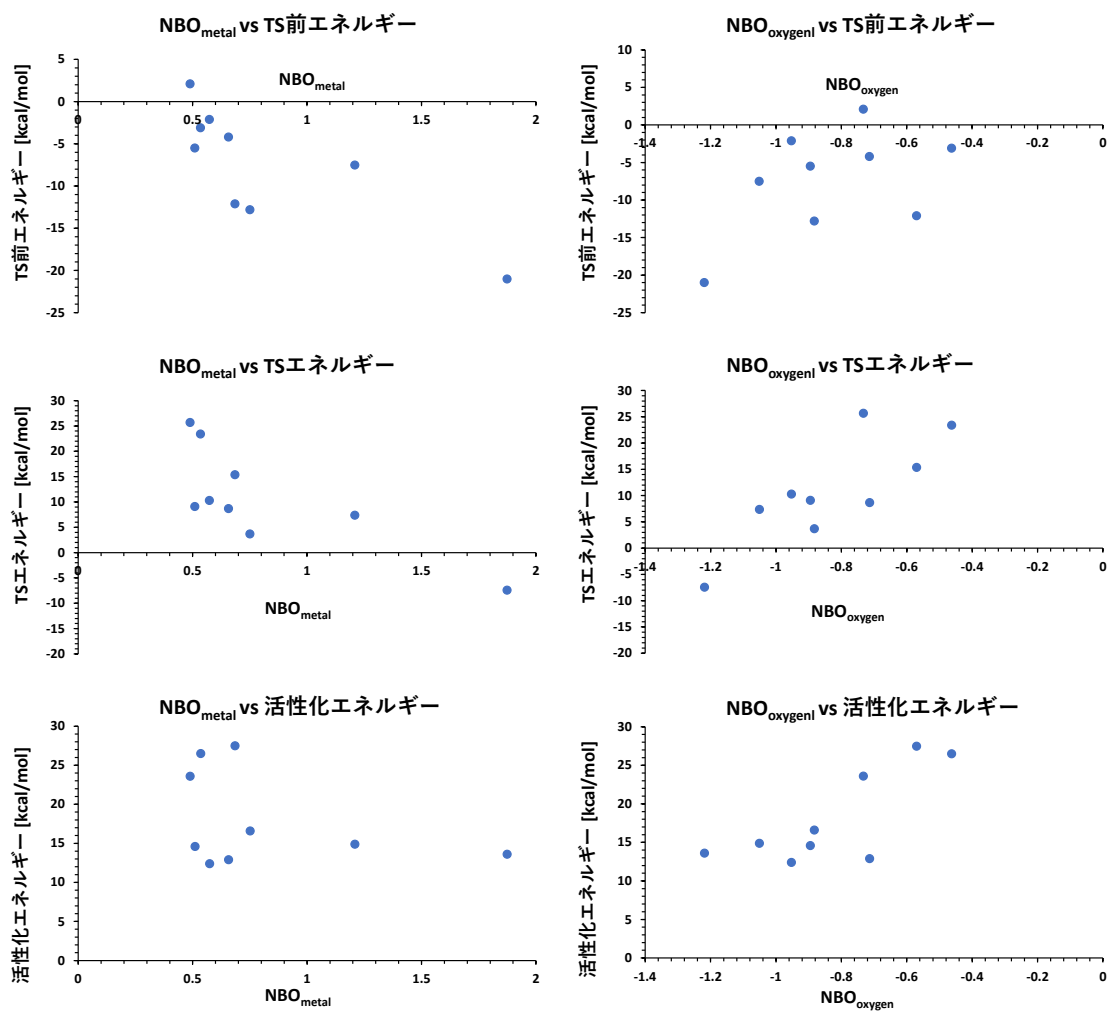


Figure 4-3. クラスターNBO電荷とエネルギーの相関プロット

Table 4-4. TS前エネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
0.535	0.042

	係数	t値	p値
切片	-0.60	-0.094	0.92
NBO _{metal}	-14.4	-2.65	0.038
NBO _{oxygen}	-5.90	-0.56	0.59

Table 4-5. TSエネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
0.636	0.020

	係数	t値	p値
切片	36.2	4.43	0.0044
NBO _{metal}	-8.38	-1.21	0.27
NBO _{oxygen}	22.5	1.70	0.14

Table 4-6. 活性化エネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
0.60	0.027

	係数	t値	p値
切片	36.8	7.10	0.00040
NBO _{metal}	6.00	1.37	0.22
NBO _{oxygen}	28.4	3.36	0.015

4.4.5. Au₁₂M₁O₂クラスターによるシクロヘキサノンのβ-H脱離の検討

次に生成した金属エノラート種からのβ-H脱離について検討した。α位C-H結合活性化については卑金属貴金属ともに検討したが、金属-炭素結合を有する有機金属化合物からのβ-H脱離が報告されているのはほとんどが貴金属であること、卑金属の場合はβ-H脱離後の生成物が安定でなかった場合が多かったことから、β-H脱離についてはPt, Rh, Ru, Re, Pdの貴金属と、卑金属としてZnのみで検討を行った。各元素のβ-H脱離前、遷移状態、β-H脱離後の構造とエネルギーをFigure 4-4に示す。エネルギーの基準はクラスターとシクロヘキサノンを別々に計算した場合のエネルギーの和である。また、活性化エネルギーの値はTS1の生成物のほうが低エネルギーである場合は、そこからの活性化エネルギーに対応している。まず、TS前エネルギーに着目すると、PdやRhの場合に安定化効果が大きく、金属エノラート種が比較的安定であることが明らかになった。次にTSエネルギーを見ると、Pdの場合に非常に小さく、RhやPtが次に小さく、RuやReでは高いTSエネルギーを有することが明らかになった。一方、α位C-H結合活性化後に生じる金属エノラート種からの活性化エネルギーに着目すると、Pdが最も小さく、次にReが小さく、Ru, Rh, Ptでは活性化障壁が比較的大きかった。Pdが最も低い活性化障壁であるのは遷移状態が低エネルギーであることに起因する一方、Reが比較的低い活性化障壁であるのは、金属エノラート種が極端に低エネルギーでないことに起因すると考えられる。卑金属のZnの場合はAu上でのβ-H脱離活性化障壁が43.5 kcal/molと極端に大きく、金属-炭素結合を有する有機金属化合物からのβ-H脱離が主に貴金属で報告されていることと矛盾しない^[12]。

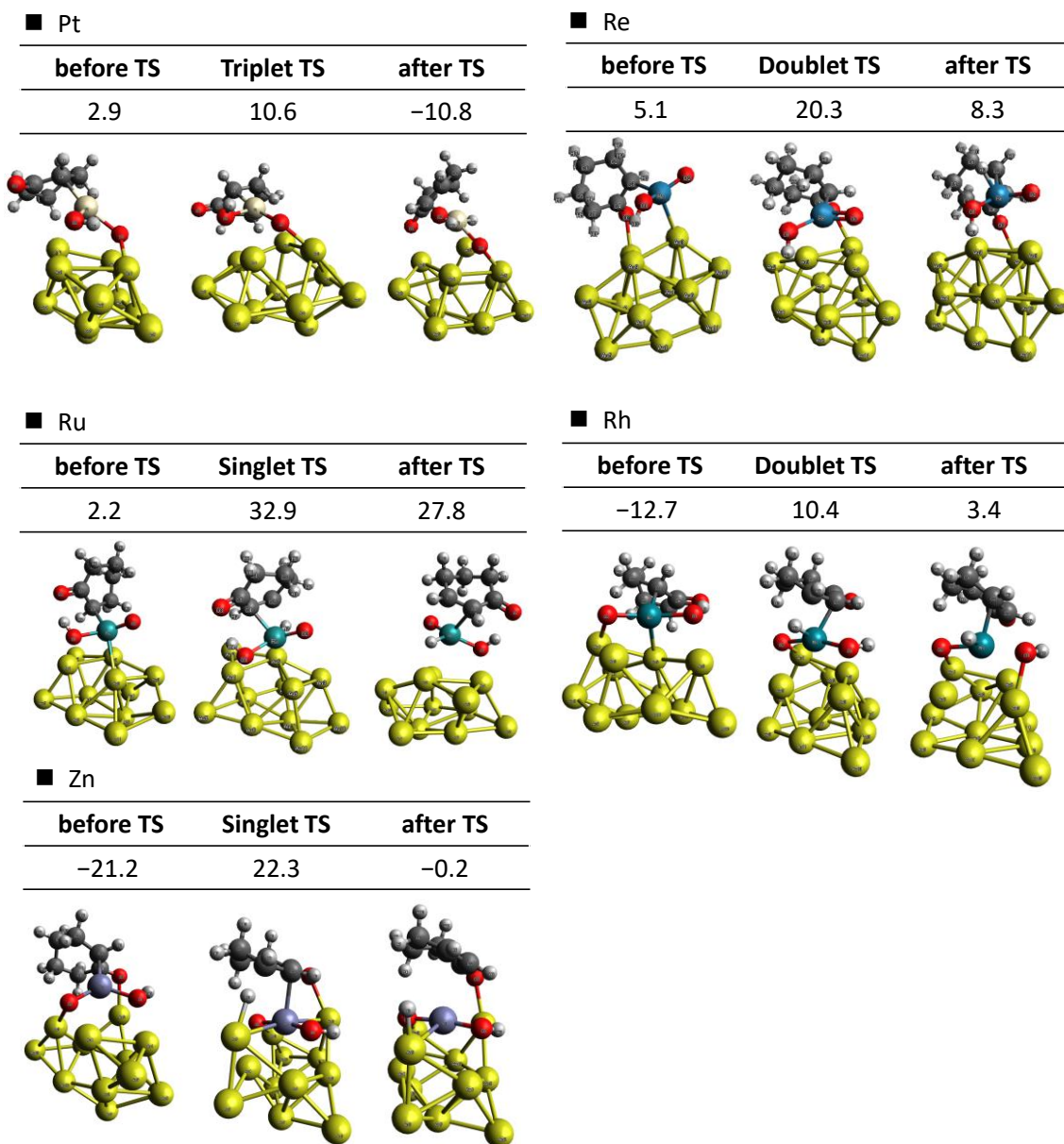


Figure 4-4. β -H脱離遷移状態とIRC計算による前後構造と活性化エネルギー

4.4.6. Au₁₂M₁O₂電荷とβ-H脱離活性化エネルギーの相関の検討

クラスターのどの物理的特徴によってβ-H脱離活性化エネルギーが決定されるのかを調べるため、クラスターのNBO電荷(酸素NBO電荷は脱プロトンを行ったほうの酸素)と各エネルギーとの相関を調べた。エネルギーの特徴量としてはTS前エネルギー、TSエネルギー、活性化エネルギー(α位C-H結合活性化後の状態を考慮した)、差分エネルギー(TSとTS前の差分に対応)とした。メカニズムの異なるZnは外れ値と判断して除き、残りのPd, Pt, Rh, Ru, Reの結果を用いた。解析結果をTable 4-7およびFigure 4-5に示す。TS前エネルギーはNBO_{metal}, NBO_{oxygen}ともに強い相関があった。これはより正電荷が小さく、より負電荷が大きいクラスターがエノラート種の安定化効果が大きいことを意味している。また、NBO_{oxygen}とTSエネルギー、差分エネルギーには強い相関、活性化エネルギーには相関が見られた。これらの相関が有意なものであるか検討するため、重回帰分析を行った。TS前エネルギーの重回帰分析結果をTable 4-8に示す。有意Fは5%未満で、5%有意水準で回帰式を求めた。各パラメータに注目すると、NBO_{metal}のp値は5%より大きく、5%有意水準で相関があるパラメータではなかった。一方、NBO_{oxygen}のp値は5%未満であり、5%有意水準で相関があるパラメータだと明らかになった。TSエネルギーの重回帰分析結果をTable 4-9に示す。有意Fは5%未満で、5%有意水準で回帰式を求めた。各パラメータに注目すると、NBO_{metal}のp値は5%より大きく、5%有意水準で相関があるパラメータではなかった。NBO_{oxygen}のp値は5%より小さく、5%有意水準で相関があるパラメータであった。活性化エネルギーの重回帰分析結果をTable 4-10に示す。有意Fは5%より大きく、5%有意水準で回帰式を求められなかった。差分エネルギーの重回帰分析結果をTable 4-11に示す。有意Fは5%より大きく、5%有意水準で回帰式を求められなかった。これより、TS前エネルギーとNBO_{metal}に有意な相関が、TSエネルギーとNBO_{oxygen}に有意な相関があることが明らかになった。一方、これらの物理量とエネルギーとの相関がどのような化学的意味を持つのかは判断できなかった。

Table 4-7. クラスターNBO電荷とエネルギーの相関係数

相関係数	TS前エネルギー	TSエネルギー	活性化エネルギー	差分エネルギー
NBO _{metal}	0.79	0.30	0.006	-0.26
NBO _{oxygen}	0.80	0.98	0.63	0.79

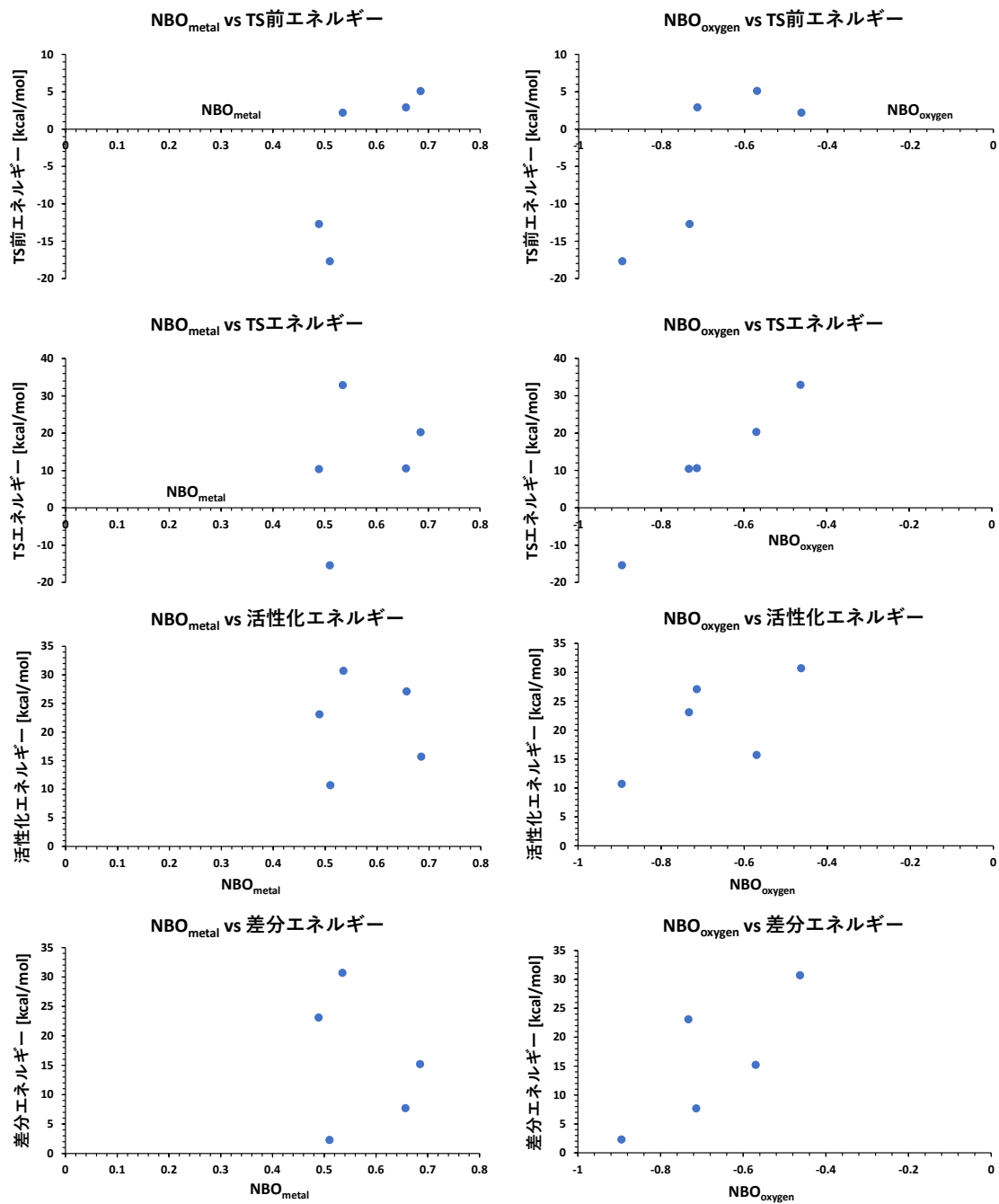


Figure 4-5. クラスターNBO電荷とエネルギーの相関プロット

Table 4-8. TS 前エネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
0.93	0.036

相関係数	係数	t値	p値
切片	-18.0	-1.41	0.29
NBO _{metal}	69.4	4.23	0.051
NBO _{oxygen}	38.4	4.32	0.050

Table 4-9. TSエネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
0.91	0.043

相関係数	係数	t値	p値
切片	85.9	3.58	0.070
NBO _{metal}	-4.60	-0.15	0.89
NBO _{oxygen}	106	6.35	0.024

Table 4-10. 活性化エネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
-0.12	0.56

相関係数	係数	t値	p値
切片	56.5	1.41	0.29
NBO _{metal}	-20.2	-0.39	0.73
NBO _{oxygen}	34.7	1.25	0.34

Table 4-11. 差分エネルギーの重回帰分析

補正R ²	有意F
0.84	0.079

相関係数	係数	t値	p値
切片	104	4.95	0.038
NBO _{metal}	-74.0	-2.74	0.11
NBO _{oxygen}	67.5	4.62	0.044

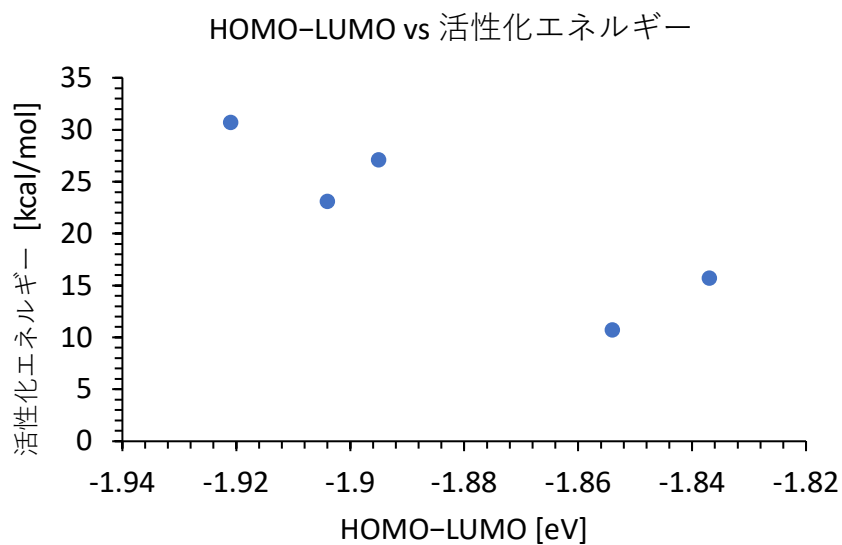
4.4.7. Au₁₂M₁O₂クラスター軌道エネルギーとβ-H脱離活性化エネルギーの相関の検討

NBO電荷とβ-H脱離活性化エネルギーには相関が見られなかったため、パラメータとしてKohn-Sham軌道のエネルギー準位を導入した。各クラスターのHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), HOMO-LUMOの差分と活性化エネルギーの相関をTable 4-12に示す。結果として、HOMO-LUMO差分と活性化エネルギーに強い負の相関が見られ、HOMO-LUMO差分の絶対値が小さい金属ほど、β-H脱離の活性化エネルギーが小さいことが明らかになった (Figure 4-6)。また、β-H脱離が進行しないと予測される卑金属である、MgやZnのクラスターでは、Mg₁O₂Au₁₂: -2.238 eV, Zn₁O₂Au₁₂: -2.250 eVと差分の絶対値が大きく、負の相関の傾向と矛盾しない。これの化学的意味を考えると、Hartree-Fock (HF法) ではHOMOとイオン化エネルギーに、LUMOと電子親和力に対応がある (クーブマンズの定理: $IE = -E_{HOMO}$, $EA = -E_{LUMO}$)^[13]。Kohn-Sham DFT法では軌道エネルギーは直接物理化学的な意味を持たないが、HF法の正準軌道との相関があり、形状も良く似ていて定性的な議論では十分であることが知られている。そのため、HF法のクーブマンズの定理をDFT法に適用することで、近似的に物理化学特性を記述している例がある^[14]。この近似は精度の点で課題があるが、類似の分子を比較する際には十分であると報告されている^[15]。この近似の際に導入されるパラメータとして、化学硬度 η がある。化学硬度 $\eta := (IE - EA)/2$ で定義され、クーブマンズの定理からLUMOとHOMOの差分の半分に対応する。すなわち、HOMO-LUMO差分は近似的にHASB則における化学硬度とみなすことができる。今回の相関は、HASB則におけるルイス酸の硬さと、活性化エネルギーに負の相関があると言い換えることができる。HOMO-LUMO差分と軌道エネルギーから近似的に計算される化学硬度 $\eta := (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ は本質的には同一の検定量であるため、化学硬度 η で活性化エネルギーに対する単回帰分析を行った結果をTable 4-13に示す。有意Fは5%以下で、5%有意水準で有意な回帰式であり、化学硬度 η のp値は5%以下と95%水準で有意なパラメータであった。

また、化学硬度 η と活性化エネルギーに負の相関が見られる、すなわちHSAB則で軟らかい金属ほど活性化エネルギーが小さいことは以下のように解釈できる。β-H脱離によって生じるヒドリド配位子はHSAB則上では軟らかい塩基であり、軟らかい酸との相互作用が大きい。そのため、軟らかい金属のほうが生成のヒドリド錯体が安定である。BEP則から、より同種の反応ではより発熱的な反応ほど活性化エネルギーが小さいため、安定なヒドリド錯体を形成する金属のほうが活性化エネルギーが小さいことが予想できる。

Table 4-12. エネルギーとKohn-Sham軌道のエネルギー準位

相関係数	TS前エネルギー	TSエネルギー	活性化エネルギー	差分エネルギー
HOMO	0.63	0.27	-0.0077	-0.16
LUMO	0.57	0.16	-0.18	-0.27
HOMO-LUMO	-0.078	-0.46	-0.89	-0.64

**Figure 4-6.** 活性化エネルギーとHOMO-LUMO差分プロット**Table 4-13.** 活性化エネルギーの単回帰分析

補正R ²	有意F
0.72	0.043

相関係数	係数	t値	p値
切片	-368	-3.20	0.049
η	414	3.38	0.043

4.4.8. Pd₁₂Pd₁O₂クラスターの検討

次に、クラスターにおけるAuの効果を検討するため、Pd₁₂Pd₁O₂クラスターを構築し、 α 位C-H結合活性化エネルギーを検討した。遷移状態と α 位C-H結合活性化前後の状態のエネルギーをFigure 4-7に示す。活性化エネルギーは20.8 kcal/molと計算でき、第三章で検討したAu₁₂Pd₁O₂クラスターの14.6 kcal/molよりも大きいことが明らかになった。この原因を明らかにするため、分子軌道の可視化によるアプローチを試みた。Au₁₂Pd₁O₂クラスターおよびPd₁₂Pd₁O₂クラスターのHOMOの可視化結果をFigure 4-8に示す。Au₁₂Pd₁O₂クラスターは塩基点として作用する酸素原子上でのHOMOの張り出しが大きい一方、Pd₁₂Pd₁O₂クラスターはHOMOの張り出しが小さい。HOMOの分子軌道係数のうち酸素の寄与を確認すると、Au₁₂Pd₁O₂では分子軌道係数の最大値がPdの4d₋₁の0.42であり、O1の分子軌道係数が2p_z: -0.25, 3p_z: -0.19と大きく、HOMOがPdのd軌道とOのp軌道から構成されることが確認された。一方、Pd₁₂Pd₁O₂では分子軌道係数の最大値が活性中心でないPd6の4d₀の0.29であり、O1の分子軌道係数は2p_y: 0.13, 3p_y: 0.10と小さかった。O原子上に局在化した電子密度が α 位C-H結合活性化における脱プロトン過程に寄与し、Au₁₂Pd₁O₂クラスターが α 位C-H結合活性化において低い活性化障壁を有すると考えられる。Au₁₂Pd₁O₂クラスターのほうがHOMOの張り出しが大きくなった理由としてHSAB則から考察すると、Au(0)のほうがPd(0)よりも軟らかい酸であることが考えられる。O²⁻は硬い塩基であるため、より硬い酸と相互作用しやすく、Au(0)よりもPd(0)のほうが相互作用が大きい。そのため、中心金属のPd²⁺との相互作用はPd(0)よりもAu(0)のほうが大きくなり、結合方向の軌道の重なりが大きくなると考えられる。そのため、Au₁₂Pd₁O₂クラスターのほうが酸素原子でのHOMOの張り出しが大きくなったと考えられる。

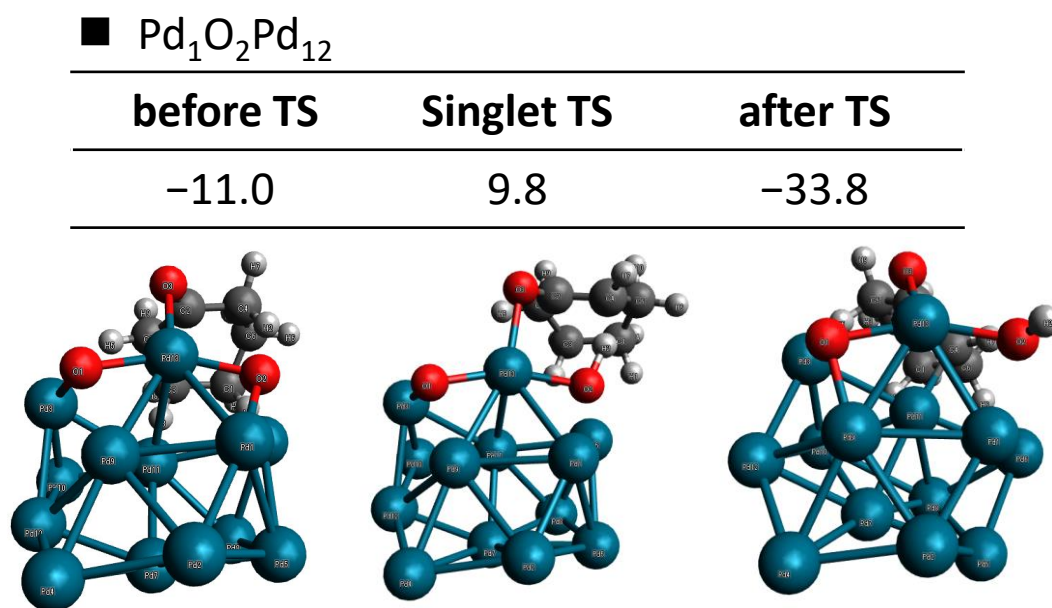
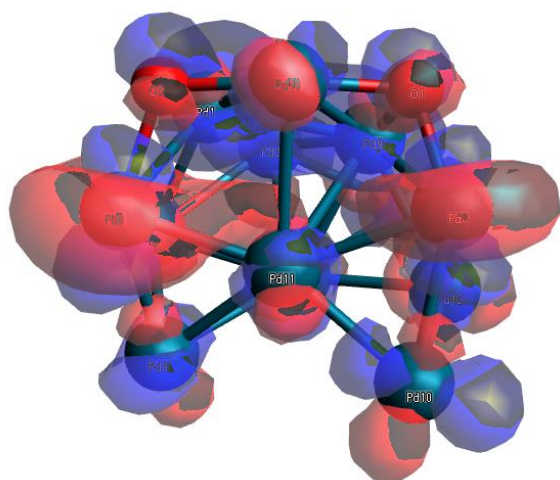


Figure 4-7. 遷移状態とIRC計算による前後構造と活性化エネルギー

■ Pd₁O₂Pd₁₂



■ Pd₁O₂Au₁₂

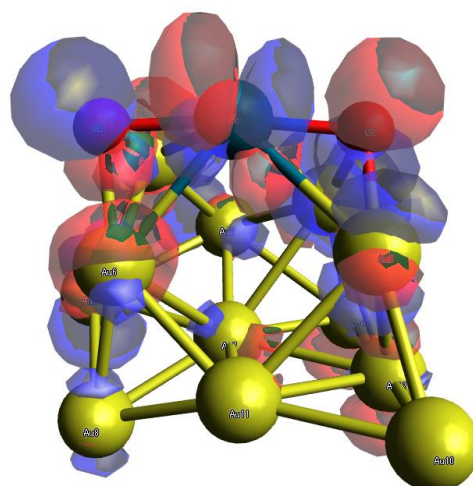
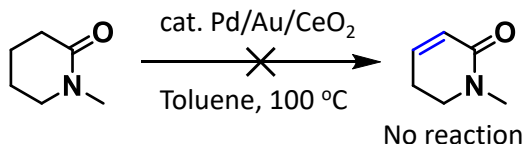


Figure 4-8. Au₁₂Pd₁O₂クラスターとPd₁₂Pd₁O₂クラスターのHOMO

4.4.9. Au₁₂Pd₁O₂クラスターによるアミドの脱水素検討

最後に本研究を活用して今後開発しようと試みているアミドの脱水素反応に関してDFT計算を行った。結果をFigure 4-9に示す。Pd/Au/CeO₂触媒を用いて*N*-メチル-2-ピペリドン
を基質とした脱水素反応を行った場合、反応は全く進行せず脱水素体は得られない。DFT
計算によってAu₁₂Pd₁O₂クラスターと*N*-メチル-2-ピペリドンを用いて脱水素反応を検討し
たところ、 α 位C-H結合活性化のTS1と β -H脱離のTS3を発見した。活性化エネルギーはTS1
への16.3 kcal/molであり、反応は進行しうる結果が得られた。実際には反応が進行しない
理由として、基質アミドのN原子が吸着することによって安定な吸着状態になり、見かけ
の活性化エネルギーがIRC計算からopt計算によって得られた状態よりも大きくなっている
ことが考えられる。また、シクロヘキサノン脱水素における*O*-エノラート種から*C*-エノラ
ート種に変化するTS2をアミドの脱水素計算では考慮しておらず、TS2の障壁が高い可能性
も考えられる。

■ Model reaction: Aerobic dehydrogenation of *N*-Methyl-2-piperidone



■ DFT

cluster	Before TS	TS	After TS	Before TS	β -H elimination TS	After TS
0	-8.5	7.8	2.4	-15.9	-9.7	-18.2

Figure 4-9. Au₁₂Pd₁O₂クラスターによるアミドの脱水素検討

4.5. まとめ

DFT計算によってシクロヘキサノンの脱水素反応に有効な新規触媒の探索を行った。前章の $\text{Au}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ クラスターを拡張し、 $\text{Au}_{12}\text{M}_1\text{O}_2$ クラスターを構築した。構築したクラスターを用いて、シクロヘキサノンの α 位C-H結合活性化の活性化自由エネルギーを検討したところ、MgやZnの典型金属で活性化障壁が小さい結果が得られた。この原因を明らかにするため、クラスターのNBO電荷に着目したところ、酸素NBO電荷と活性化エネルギーの間に強い相関が見られ、統計的処理によって酸素NBO電荷が活性化エネルギーに対して有意なパラメータであることが明らかになった。このことから、より負に帯電した酸素ほど強いBrønsted塩基として作用し、効率的にC-H結合活性化をすることが示唆された。次に貴金属を用いた場合の β -H脱離について活性化エネルギーを検討したところ、ReやPdなどの貴金属を用いた場合に活性化障壁が小さい結果が得られた。クラスターのNBO電荷と活性化エネルギーの間には相関が見られなかった一方、クラスターのHOMO-LUMO軌道の差分と活性化エネルギーの間に相関が見られた。この値はHSAB則における化学硬度に対応し、軟らかい金属ほど活性化エネルギーが低い結果が得られ、軟らかい塩基のヒドリドとの相互作用の大きさに起因していることが示唆された。また、 $\text{Au}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ と $\text{Pd}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ のHOMOを比較することによって、Auの役割はBrønsted塩基として働くO原子上でのHOMOの張り出しを大きくすることだと示唆された。これらより、脱プロトン活性点を形成するための典型金属-Auと β -H脱離に有効な軟らかい金属を複合化した多元金属触媒が分子状酸素を酸化剤としたアミドの酸化的脱水素反応などの高難度脱水素反応に有効であることが示唆された。また、C-H結合活性化の活性化エネルギーはクラスターの酸素NBO電荷と相関があること、 β -H脱離の活性化エネルギーはクラスターの化学硬度と相関があることが明らかになり、遷移状態についての計算を行わなくともクラスター構造の反応性が予測できることを示した。

4.6. 参考文献

- [1] R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania, A. Mannodi-Kanakkithodi, C. Kim, *NPJ Comput. Mater.* **2017**, *3*, 54.
- [2] a) A. J. Medford, M. R. Kunz, S. M. Ewing, T. Borders, R. Fushimi, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7403; b) T. Toyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa, K. Shimizu, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2260; c) T. N. Nguyen, T. T. P. Nhat, K. Takimoto, A. Thakur, S. Nishimura, J. Ohyama, I. Miyazato, L. Takahashi, J. Fujima, K. Takahashi, T. Taniike, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 921; d) K. Takahashi, L. Takahashi, I. Miyazato, J. Fujima, Y. Tanaka, T. Uno, H. Satoh, K. Ohno, M. Nishida, K. Hirai, J. Ohyama, T. N. Nguyen, S. Nishimura, T. Taniike, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1146; e) K. Takahashi, L. Takahashi, S. D. Le, T. Kinoshita, S. Nishimura, J. Ohyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15735.
- [3] a) H. M. Omer, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9909; b) M. A. Sajjad, J. A. Harrison, A. J. Nielson, P. Schwerdtfeger, *Organometallics* **2018**, *37*, 3659; c) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848; d) M. Anand, R. B. Sunoj, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4802; e) D. R. Pahls, K. E. Allen, K. I. Goldberg, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 6413.
- [4] a) M. C. Nielsen, K. J. Bonney, F. Schoenebeck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5903; b) D.-C. A. Uhe, M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 170; c) S. E. Wheeler, T. J. Seguin, Y. Guan, A. C. Doney, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1061; d) M. Duan, C. D. Díaz-Oviedo, Y. Zhou, X. Chen, P. Yu, B. List, K. N. Houk, Y. Lan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113204; e) K. N. Houk, P. H.-Y. Cheong, *Nature* **2008**, *455*, 309.
- [5] a) T. Piou, F. Romanov-Michailidis, M. Romanova-Michaelides, K. E. Jackson, N. Semakul, T. D. Taggart, B. S. Newell, C. D. Rithner, R. S. Paton, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1296; b) J. P. Reid, M. S. Sigman, *Nature Rev. Chem.* **2018**, *2*, 290; c) K. Wu, A. G. Doyle, *Nature Chem.* **2017**, *9*, 779.
- [6] G. Miao, L. Shi, Z. Zhou, L. Zhu, Y. Zhang, X. Zhao, H. Luo, S. Li, L. Kong, Y. Sun, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 15217.
- [7] a) X. Zheng, B. Zhang, P. D. Luna, Y. Liang, R. Comin, O. Voznyy, L. Han, F. P. G. de Arquer, M. Liu, C. T. Dinh, T. Regier, J. J. Dynes, S. He, H. L. Xin, H. Peng, D. Prendergast, X. Du, E. H. Sargent, *Nature Chem.* **2018**, *10*, 149; b) V. Mougél, C. B. Santiago, P. A. Zhizhko, E. N. Bess, J. Varga, G. Frater, M. S. Sigman, C. Copéret, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6699; c) Z. Wang, P. Hu, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 2604.
- [8] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F.

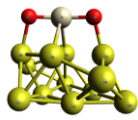
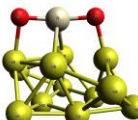
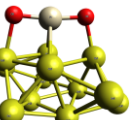
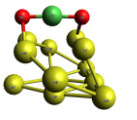
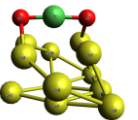
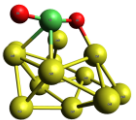
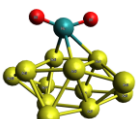
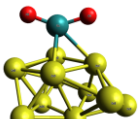
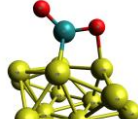
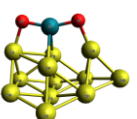
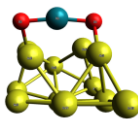
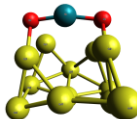
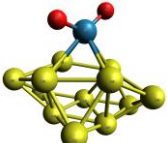
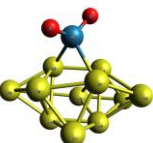
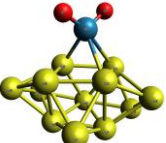
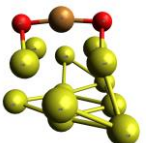

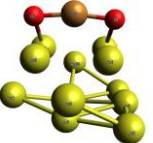
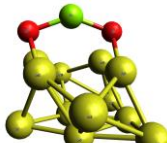

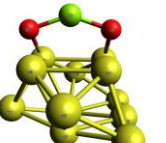
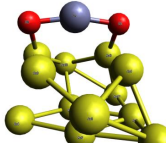
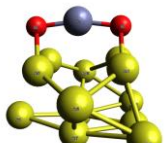
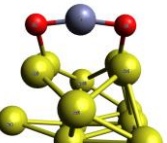
Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

- [9] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [10] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [11] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. People, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [12] a) D. Tanaka, S. P. Romeril, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10323; b) S. M. Kloek, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3460; c) R. Lazzaroni, R. Settambolo, G. Alagona, C. Ghio, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 696; d) E. J. Alexanian, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15627; e) M. Chen, G. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7956.
- [13] D. W. Smith, O. W. Day, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 113.
- [14] a) P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793; b) V. K. Choudhary, A. K. Bhatt, D. Dash, N. Sharma, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2354; c) P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2065; d) R. G. Pearson, *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 369.
- [15] F. D. Proft, N. Sablon, D. J. Tozer, P. Geerlings, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 151.

4.7. 構造データ

Cartesian Coordinates of Optimized Structures along the Catalytic Cycle

Calculation conditions: Gaussian 16, M06/6-31G(d,p) (O), SDD (metal), CPCM=toluene
Energy [kcal/mol]

■ Pt			■ Ni		
singlet	triplet	quintet	singlet	triplet	quintet
0	-12.4	3.8	0	-29.4	-11.4
					
■ Ru			■ Rh		
singlet	triplet	quintet	doublet	quartet	sextet
0	16.3	33.2	0	7.5	32.7
					
■ Re			■ Cu		
doublet	quartet	sextet	doublet	quartet	sextet
0	8.0	37.5	0	23.8	57.8
					
■ Mg			■ Zn		
singlet	triplet	quintet	singlet	triplet	quintet
0	22.4	57.4	0	22.8	58.3
					

Pt-singlet

Au	1.81199	0.50296	1.59806
Au	3.68985	-0.83371	-0.30236
Au	-1.81516	-2.05477	-0.11425
Au	-0.24307	-1.74292	-2.56145
Au	3.07117	2.18447	-0.18202

Pt	-0.14176	-1.80958	2.56189
Au	-1.28291	0.44663	1.44525
Au	1.35978	0.31346	-1.47491
Au	0.24908	2.55845	0.01014
Au	1.25120	-2.17100	-0.06943
Au	-3.87025	-0.09206	-0.03018
Au	-2.54523	2.59842	0.16055
Au	-1.54543	0.47722	-1.51258
O	1.32942	-0.87207	3.19256
O	-1.24106	-3.08257	1.78150

Pt-triplet

Au	1.71340	0.49022	1.58936
Au	3.73401	-0.76042	-0.23026
Au	-1.80477	-2.06955	-0.14347
Au	-0.16962	-1.73919	-2.55055
Au	3.03657	2.22459	-0.10484
Pt	-0.12373	-1.86800	2.46094
Au	-1.35457	0.44551	1.47113
Au	1.43377	0.32707	-1.48910
Au	0.20070	2.54274	-0.00373
Au	1.29925	-2.14989	-0.05698
Au	-3.85901	-0.12968	-0.07537
Au	-2.61344	2.57025	0.13200
Au	-1.47446	0.48546	-1.48582
O	1.11598	-0.72664	3.29030
O	-1.31026	-3.15198	1.82333

Pt-quintet

Au	1.76166	0.30926	1.66726
Au	3.61903	-0.82554	-0.34003
Au	-1.85078	-2.06347	-0.17603
Au	-0.31130	-1.77798	-2.54009
Au	3.14642	1.99073	-0.04008
Pt	-0.22565	-1.87309	2.55967
Au	-1.30693	0.41538	1.46002

Au	1.40210	0.41486	-1.72768
Au	0.35523	2.49176	0.18210
Au	1.06394	-2.09312	-0.06556
Au	-3.77985	0.07017	-0.14259
Au	-2.46344	2.64161	0.22717
Au	-1.36920	0.66793	-1.57232
O	1.09405	-0.82910	3.40082
O	-1.52933	-3.04398	1.93748

Ni-singlet

Au	1.60181	0.58273	1.62890
Au	3.78844	-0.48220	0.12698
Au	-1.48231	-2.23762	0.51069
Au	-0.02826	-2.24322	-2.07511
Au	2.79665	2.31128	-0.24440
Ni	0.19317	-1.52848	2.59708
Au	-1.54622	0.78346	1.56156
Au	1.41694	0.09257	-1.40979
Au	-0.02403	2.45178	-0.46921
Au	1.58354	-2.20350	0.35164
Au	-3.76537	-0.57609	0.19669
Au	-2.83477	2.33727	-0.33846
Au	-1.48595	-0.00084	-1.32471
O	-0.05016	0.13750	3.02325
O	-0.82812	-2.84200	2.55348

Ni-triplet

Au	1.60404	0.72841	1.57788
Au	3.79468	-0.55719	0.11774
Au	-1.61528	-2.23528	0.49317
Au	0.00120	-2.27053	-1.99039
Au	2.83480	2.32976	-0.33625
Ni	0.00095	-1.33130	2.62452
Au	-1.60129	0.72836	1.57691
Au	1.44534	0.02957	-1.35623
Au	-0.00138	2.41888	-0.45458

Au	1.61643	-2.23466	0.49403
Au	-3.79434	-0.55774	0.12095
Au	-2.83737	2.32728	-0.33610
Au	-1.44732	0.02731	-1.35738
O	0.00066	0.35114	3.09702
O	0.00074	-2.94144	2.03829

Ni-quintet

Au	1.61627	0.46139	1.63640
Au	3.65372	-0.68560	0.04781
Au	-1.64571	-2.19559	0.35390
Au	-0.05571	-2.19450	-2.05288
Au	2.99661	2.12112	-0.13823
Ni	-0.28330	-1.64674	2.71661
Au	-1.47204	0.73616	1.58723
Au	1.44839	0.15772	-1.58919
Au	0.16275	2.48875	-0.21157
Au	1.26169	-2.28298	0.52280
Au	-3.74591	-0.32643	0.02830
Au	-2.65574	2.42740	-0.27421
Au	-1.36570	0.18897	-1.45243
O	0.01990	0.04953	3.09108
O	-0.98970	-3.13812	2.62880

Ru-singlet

Au	-1.57394	-0.48306	1.56274
Au	-3.61977	0.97373	-0.02504
Au	1.86307	2.10174	0.01049
Au	0.16187	1.91274	-2.39547
Au	-3.12524	-2.08004	-0.13621
Ru	0.10698	1.71458	2.81001
Au	1.32461	-0.39409	1.50655
Au	-1.51716	-0.15403	-1.51275
Au	-0.30598	-2.49303	-0.12840
Au	-1.02629	2.12062	0.28757
Au	3.82949	0.09542	0.02353

Au	2.52903	-2.52742	0.02877
Au	1.38649	-0.41908	-1.46162
O	-1.28950	1.14094	3.60247
O	1.43011	2.72559	3.06098

Ru-triplet

Au	1.54087	0.47866	1.53057
Au	3.61185	-0.81163	-0.04991
Au	-1.83602	-2.11233	0.06832
Au	-0.12044	-2.19281	-2.21304
Au	3.13307	2.02981	-0.19881
Ru	-0.08446	-1.58580	2.91690
Au	-1.31469	0.42038	1.46755
Au	1.40287	0.16282	-1.59403
Au	0.28167	2.53294	-0.13946
Au	1.01964	-2.17045	0.37894
Au	-3.78684	-0.03997	-0.04423
Au	-2.50861	2.57034	0.03650
Au	-1.36422	0.38186	-1.56139
O	1.17025	-0.85776	3.80932
O	-1.28987	-2.76018	3.04773

Ru-quintet

Au	1.67915	0.50658	1.55446
Au	3.56625	-0.84971	-0.18723
Au	-1.80993	-2.16739	0.13954
Au	-0.26543	-2.01854	-2.27434
Au	3.11884	2.03066	-0.28436
Ru	0.06058	-1.59183	2.82138
Au	-1.25027	0.36510	1.45315
Au	1.30674	0.22421	-1.57214
Au	0.27025	2.55877	0.02725
Au	1.04306	-2.28644	0.26818
Au	-3.78050	-0.09455	0.05909
Au	-2.52983	2.54688	0.12251
Au	-1.47110	0.46525	-1.57483

O	1.58930	-0.90798	3.40936
O	-0.70994	-2.98504	3.47676

Rh-doublet

Au	-2.82477	0.00857	1.66994
Au	-2.86925	1.43834	-0.78078
Au	2.36273	0.00189	1.70227
Au	-0.39515	2.81095	-1.53638
Au	-2.87207	-1.44037	-0.77076
Au	-0.33334	-1.55060	1.02163
Au	-0.43328	-0.00165	-1.58801
Au	-0.40339	-2.81507	-1.52948
Au	-0.33070	1.55271	1.01734
Au	4.29726	-0.00552	-0.27800
Au	1.99988	-1.53805	-0.77344
Au	2.00658	1.53646	-0.77366
Rh	-0.26648	0.00315	3.29512
O	1.56046	-0.00236	3.64717
O	-2.08093	0.00765	3.68370

Rh-quartet

Au	-2.04514	-1.22873	1.07197
Au	-2.86557	1.44961	0.56615
Au	2.36993	0.01090	1.36610
Au	-0.70627	3.20225	-0.31471
Au	-3.29691	-0.72626	-1.37751
Au	0.68758	-2.75536	0.66336
Au	-0.79380	0.64105	-1.48175
Au	-0.76307	-2.14542	-1.68614
Au	-0.35941	1.41949	1.82241
Au	4.13336	0.39894	-0.71624
Au	1.84754	-1.17038	-1.26069
Au	1.69294	1.80125	-0.89878
Rh	0.13874	-1.18763	2.94431
O	1.17916	0.45398	3.13799
O	-0.98374	-2.63476	2.47776

Rh-sextet

Au	-2.42924	-0.17114	1.67797
Au	-2.65406	1.82621	-0.17977
Au	2.52402	0.24130	1.52855
Au	-0.22676	3.09826	-1.28022
Au	-3.12052	-0.97510	-0.99997
Au	-0.41937	-2.31955	1.05276
Au	-0.57694	0.16564	-1.38246
Au	-0.89996	-2.71092	-1.63796
Au	-0.07934	1.89807	1.21399
Au	4.22658	-0.43803	-0.44811
Au	1.63381	-1.61794	-0.75694
Au	1.98233	1.24108	-1.20802
Rh	0.08807	-0.34088	3.19259
O	1.19090	1.23287	2.94427
O	-1.29658	-1.66433	2.99676

Re-doublet

Au	1.41575	0.12513	1.53001
Au	3.67843	-0.73302	-0.03705
Au	-1.80679	-1.99007	-0.63525
Au	0.02306	-1.31662	-2.78208
Au	3.11956	2.12113	0.30102
Re	-0.36611	-2.24503	2.20087
Au	-1.40652	0.20577	1.54843
Au	1.60360	0.57767	-1.51646
Au	0.27049	2.55195	0.33603
Au	1.18282	-2.20733	-0.15438
Au	-3.76916	-0.00920	-0.14091
Au	-2.55945	2.60034	0.31429
Au	-1.28477	0.77015	-1.41345
O	0.50463	-2.25742	3.67702
O	-1.68435	-3.31740	1.85660

Re-quartet

Au	-1.47261	0.14262	-1.47289
Au	-3.60709	-0.73475	0.20430
Au	1.84639	-1.98847	0.60100
Au	-0.07273	-1.52263	2.63865
Au	-3.13573	2.12082	-0.28458
Re	0.29870	-2.22507	-2.34178
Au	1.36540	0.13251	-1.43054
Au	-1.47979	0.67873	1.56201
Au	-0.27932	2.59689	-0.40594
Au	-1.09561	-2.25116	0.09027
Au	3.76221	0.07209	0.22815
Au	2.50073	2.59537	-0.46498
Au	1.30845	0.83304	1.55118
O	-0.61213	-1.99911	-3.77915
O	1.36376	-3.55710	-2.08091

Re-sextet

Au	-1.71314	0.02549	-1.73584
Au	-3.50473	-0.91185	0.37917
Au	1.95293	-1.84836	0.61890
Au	0.31878	-1.30561	2.86584
Au	-3.24811	1.88545	-0.14038
Re	0.29145	-2.44374	-2.28148
Au	1.17587	0.04149	-1.48588
Au	-1.43549	0.69291	1.70094
Au	-0.47958	2.41416	-0.56061
Au	-0.85058	-1.96914	0.30244
Au	3.76590	0.32192	0.17231
Au	2.31684	2.55469	-0.85969
Au	1.33795	1.02580	1.50211
O	-0.67392	-2.36473	-3.70288
O	1.52981	-3.62865	-2.15654

Cu-doublet

Au	1.54523	0.74274	1.62403
Au	3.74636	-0.48445	0.18869

Au	-1.58868	-2.25327	0.49088
Au	-0.00164	-2.25332	-2.06176
Au	2.84987	2.26604	-0.33832
Cu	0.00140	-1.42276	2.57035
Au	-1.53893	0.74685	1.62030
Au	1.42426	0.03273	-1.39140
Au	0.00042	2.43890	-0.52096
Au	1.58690	-2.25337	0.48705
Au	-3.74723	-0.48464	0.19057
Au	-2.85043	2.26791	-0.33626
Au	-1.42686	0.03295	-1.38810
O	0.00088	0.35673	3.08909
O	0.00112	-3.09013	1.76669

Cu-quartet

Au	1.55849	0.77219	1.59294
Au	3.74912	-0.39036	0.13662
Au	-1.62554	-2.22353	0.52298
Au	0.00029	-2.57067	-1.79688
Au	2.81183	2.30734	-0.37016
Cu	-0.00055	-1.31086	2.67013
Au	-1.55856	0.77308	1.59283
Au	1.38710	-0.01750	-1.47363
Au	0.00012	2.40856	-0.51645
Au	1.62500	-2.22299	0.52364
Au	-3.74910	-0.39008	0.13668
Au	-2.81175	2.30739	-0.37089
Au	-1.38670	-0.01779	-1.47312
O	-0.00025	0.45554	3.08339
O	-0.00067	-2.96832	2.00484

Cu-sextet

Au	1.57635	0.70746	1.58523
Au	3.75746	-0.35318	0.01850
Au	-1.59669	-2.14457	0.57863
Au	0.00037	-2.64212	-1.76616

Au	2.85502	2.32821	-0.46712
Cu	-0.00036	-1.28493	2.76486
Au	-1.57695	0.70725	1.58520
Au	1.38319	-0.02968	-1.48178
Au	-0.00001	2.34619	-0.24269
Au	1.59650	-2.14437	0.57918
Au	-3.75748	-0.35326	0.01775
Au	-2.85504	2.32824	-0.46705
Au	-1.38252	-0.02966	-1.48156
O	-0.00045	0.47932	3.16402
O	-0.00030	-2.93629	2.03933

Mg-singlet

Au	1.54453	0.74600	1.60622
Au	3.73612	-0.64438	0.19411
Au	-1.54981	-2.26201	0.61020
Au	-0.00320	-2.24969	-2.01155
Au	2.81516	2.32189	-0.31880
Mg	0.00185	-1.58513	3.09561
Au	-1.54459	0.74301	1.60661
Au	1.45367	0.00240	-1.32948
Au	0.00302	2.43154	-0.48375
Au	1.54273	-2.26369	0.60717
Au	-3.73749	-0.63727	0.18979
Au	-2.80983	2.32675	-0.31764
Au	-1.45044	0.00645	-1.32766
O	0.00094	0.32254	3.05328
O	-0.00241	-3.08985	1.92930

Mg-triplet

Au	1.50126	0.90244	1.59280
Au	3.69197	-0.43517	0.28661
Au	-1.51592	-2.14217	0.74176
Au	-0.00060	-2.67210	-1.82232
Au	2.84535	2.28047	-0.41001
Mg	-0.00047	-1.34946	3.23915

Au	-1.50089	0.90316	1.59241
Au	1.39920	-0.17963	-1.40552
Au	0.00076	2.25956	-0.81023
Au	1.51399	-2.14244	0.74107
Au	-3.69237	-0.43354	0.28630
Au	-2.84391	2.28162	-0.41091
Au	-1.39867	-0.17913	-1.40477
O	-0.00006	0.55284	3.09958
O	-0.00075	-2.90390	2.14186

Mg-quintet

Au	1.52548	0.72966	1.60234
Au	3.75292	-0.39868	0.14883
Au	-1.58019	-2.14283	0.67348
Au	0.00043	-2.66404	-1.70937
Au	2.88646	2.25534	-0.42360
Mg	-0.00084	-1.43165	3.20053
Au	-1.52609	0.72983	1.60179
Au	1.37870	-0.04530	-1.45028
Au	0.00031	2.33758	-0.40558
Au	1.57941	-2.14241	0.67427
Au	-3.75338	-0.39818	0.14808
Au	-2.88603	2.25573	-0.42418
Au	-1.37771	-0.04554	-1.44913
O	-0.00090	0.46743	3.17409
O	-0.00084	-2.97272	2.03188

Zn-singlet

Au	1.56097	0.76804	1.58914
Au	3.74113	-0.60454	0.16564
Au	-1.57411	-2.29033	0.44534
Au	-0.00191	-2.17714	-2.12383
Au	2.82005	2.36083	-0.31139
Zn	0.00030	-1.52214	2.68063
Au	-1.55858	0.76944	1.58950
Au	1.45284	0.05363	-1.34672

Au	0.00070	2.46369	-0.47362
Au	1.57067	-2.29036	0.44259
Au	-3.74134	-0.60145	0.16438
Au	-2.81818	2.36239	-0.31014
Au	-1.45236	0.05505	-1.34575
O	0.00064	0.26067	3.06445
O	-0.00072	-3.13649	1.84245

Zn-triplet

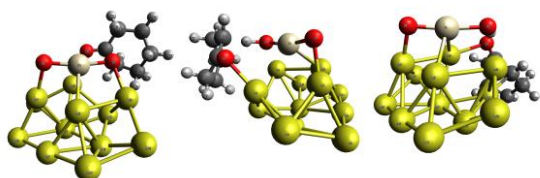
Au	1.50942	0.98567	1.58830
Au	3.67132	-0.41124	0.25971
Au	-1.52723	-2.19724	0.59040
Au	-0.00007	-2.65589	-1.87677
Au	2.81996	2.29889	-0.44002
Zn	-0.00003	-1.27631	2.82938
Au	-1.50940	0.98566	1.58827
Au	1.39861	-0.13640	-1.46210
Au	0.00010	2.30544	-0.80064
Au	1.52706	-2.19728	0.59041
Au	-3.67139	-0.41105	0.25969
Au	-2.81976	2.29905	-0.44009
Au	-1.39858	-0.13632	-1.46201
O	0.00000	0.52192	3.11828
O	-0.00010	-2.93746	2.11942

Zn-quintet

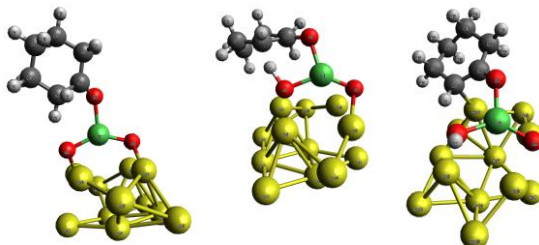
Au	1.54697	1.05793	1.59533
Au	3.66362	-0.33272	0.15573
Au	-1.47472	-2.06796	0.75575
Au	0.00189	-2.80625	-1.68871
Au	2.87386	2.24915	-0.64504
Zn	-0.00219	-0.99304	3.02816
Au	-1.54948	1.05849	1.59450
Au	1.41059	-0.27715	-1.56633
Au	-0.00001	2.11502	-0.62109
Au	1.47469	-2.06590	0.75782

Au	-3.66354	-0.33400	0.15325
Au	-2.87425	2.24889	-0.64532
Au	-1.40837	-0.27780	-1.56629
O	-0.00298	0.81295	3.21712
O	-0.00125	-2.69514	2.41628

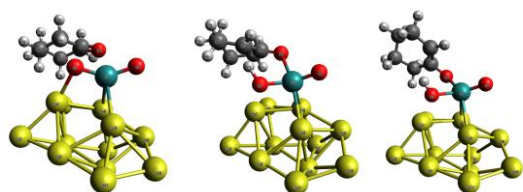
■ Pt		
before TS	Triplet TS	after TS
-4.2	8.7	-16.5



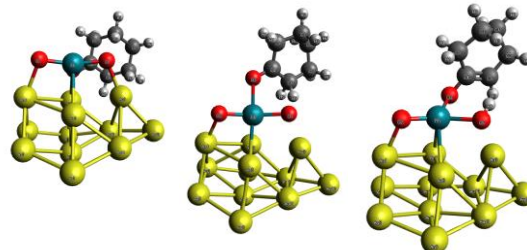
■ Ni		
before TS	Triplet TS	after TS
-12.8	3.7	-33.2



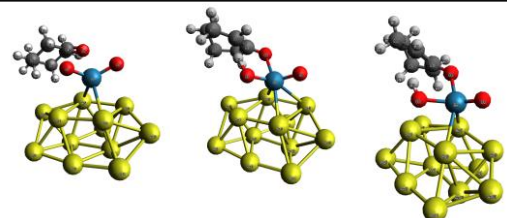
■ Ru		
before TS	Singlet TS	after TS
-3.1	23.4	9.7



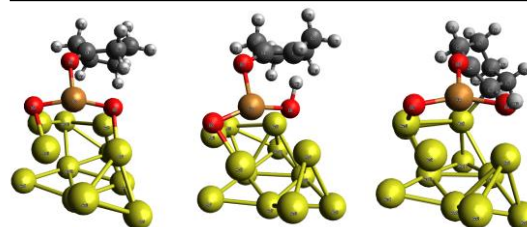
■ Rh		
before TS	Doublet TS	after TS
2.0	25.7	7.0



■ Re		
before TS	Doublet TS	after TS
-12.1	15.4	4.6



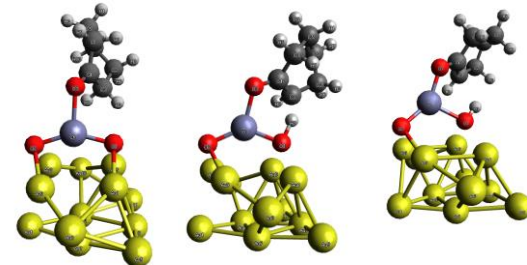
■ Cu		
before TS	Doublet TS	after TS
-2.1	10.3	-25.7



■ Mg		
before TS	Singlet TS	after TS
-21.0	-7.4	-43.6



■ Zn		
before TS	Singlet TS	after TS
-7.5	7.4	-5.2



Pt-before TS

Au	-1.87054	-0.70568	1.47534
Au	-3.98446	-0.05435	-0.50291
Au	2.28498	1.73984	0.20420
Au	0.25383	1.69526	-2.00972
Au	-2.79600	-2.74971	-0.19152
Pt	-0.06049	1.61045	2.26066
Au	1.28373	-0.71883	1.58030
Au	-1.33174	-0.54298	-1.41724
Au	-0.01255	-2.80045	0.01020
Au	-2.06837	1.94993	-0.21521
Au	4.14870	-0.11994	-0.52556
Au	2.80822	-2.66377	0.30579
Au	1.54727	-0.67815	-1.39337
O	-1.27550	0.52518	3.19077
O	1.02856	2.94959	1.52117
H	-1.36406	6.11053	-1.42238
H	0.11459	7.50879	-0.06490
H	0.71809	5.68046	-2.41826
C	-0.93467	5.13023	-1.15873
H	-1.25074	6.49949	1.75585
C	0.57000	6.70734	0.53565
H	-1.47492	4.37232	-1.74045
C	0.57219	5.15224	-1.46879
C	-0.50605	5.88286	1.23440
C	-1.23059	4.96190	0.29710
H	1.19789	7.20289	1.28437
C	1.41013	5.78870	-0.34745
H	2.26217	6.32861	-0.77542
O	-2.03244	4.13390	0.73187
H	0.91974	4.11601	-1.64097
H	-0.05843	5.22281	1.99299
H	1.81938	4.99226	0.29134

Pt-triplet TS

Au	-1.91047	-0.56024	1.43524
----	----------	----------	---------

Au	-3.98177	0.29366	-0.48762
Au	2.38328	1.57243	0.20934
Au	0.35520	1.72426	-1.99497
Au	-3.01424	-2.51679	-0.22378
Pt	0.04565	1.53371	2.37315
Au	1.25583	-0.83912	1.57978
Au	-1.40185	-0.37370	-1.43712
Au	-0.25072	-2.76800	-0.01321
Au	-1.93761	2.16002	-0.14724
Au	4.09683	-0.41696	-0.55101
Au	2.58198	-2.86480	0.23603
Au	1.44412	-0.75111	-1.39922
O	-1.22798	0.52493	3.26166
O	1.37253	2.80687	1.77637
H	-0.61169	6.23018	-1.18703
H	1.27072	7.03410	0.37242
H	1.17400	5.50176	-2.58017
C	-0.36067	5.15912	-1.11277
H	0.21583	5.35966	2.25366
C	1.62159	6.01800	0.62126
H	-1.10084	4.62045	-1.71875
C	1.06391	4.95216	-1.63807
C	0.50975	5.18535	1.21473
C	-0.54297	4.81654	0.34227
H	2.42974	6.14792	1.35110
C	2.16881	5.33680	-0.63457
H	2.91875	5.97319	-1.11910
O	-1.58450	4.21511	0.74529
H	1.19195	3.88312	-1.91671
H	0.98141	3.89992	1.44113
H	2.69951	4.42421	-0.31701

Pt-after TS

Au	-1.56735	-1.39282	1.45240
Au	-3.84088	-0.34990	-0.15688
Au	1.96235	2.01035	0.73907

Au	-0.02273	2.40329	-1.52513
Au	-2.51874	-2.81138	-0.74953
Pt	0.00370	0.87536	2.86504
Au	1.49246	-0.81817	1.27076
Au	-1.23781	-0.21711	-1.42541
Au	0.29136	-2.63506	-0.68800
Au	-1.95714	1.45215	0.90677
Au	4.00840	0.44486	-0.24608
Au	3.07180	-2.26022	-0.53277
Au	1.50279	0.05871	-1.58332
O	-0.76991	-0.76393	3.38879
O	0.71479	2.77595	2.48774
H	-3.22855	5.45648	-0.78872
H	-1.04714	6.38273	-1.93352
H	-3.91089	4.21558	-2.84112
C	-2.95813	4.39442	-0.91376
H	0.41586	4.79652	-0.45460
C	-0.73897	5.37716	-2.26837
H	-3.70974	3.80944	-0.36743
C	-2.92465	4.03538	-2.39704
C	-0.46412	4.52026	-1.04732
C	-1.61918	4.21617	-0.24613
H	0.18240	5.52565	-2.84325
C	-1.83167	4.79296	-3.17381
H	-2.27774	5.60543	-3.76133
O	-1.56630	3.82499	0.95899
H	-2.75090	2.94992	-2.47302
H	0.02427	3.26657	1.99324
H	-1.37025	4.10683	-3.89759

Ni-before TS

Au	1.14636	1.08978	1.49645
Au	2.78175	2.41478	-0.57809
Au	-0.04596	-2.50606	-0.85883
Au	0.00920	-0.34446	-3.02191
Au	0.32948	3.68830	0.89335

Ni	1.88907	-1.93327	1.26683
Au	-1.13505	-1.09133	1.63875
Au	0.10416	1.78543	-1.25750
Au	-1.80217	1.84426	1.00250
Au	2.30848	-0.24952	-1.05608
Au	-2.69654	-2.80005	-0.19884
Au	-3.73807	-0.19279	1.17582
Au	-1.97953	-0.21453	-1.10344
O	0.89182	-0.87520	2.36646
O	2.11034	-2.37294	-0.49315
H	4.82549	-3.91381	3.99812
H	4.24532	-2.63301	0.02073
H	5.60476	-4.70502	0.01794
C	5.41834	-3.54530	3.15503
C	5.06531	-2.74706	0.74296
C	4.49195	-3.04580	2.09063
C	6.11286	-3.76929	0.29307
O	3.30546	-2.83942	2.37180
H	5.95897	-2.65037	3.50746
H	6.59885	-3.40183	-0.61750
H	5.92100	-5.50983	2.41199
C	6.43580	-4.56498	2.63935
H	5.54360	-1.75713	0.85061
C	7.13304	-4.05521	1.38595
H	7.86782	-4.78958	1.03563
H	7.15624	-4.78564	3.43477
H	7.69203	-3.13584	1.62226

Ni-triplet TS

Au	1.70950	0.55192	0.96534
Au	3.52875	-0.44231	-1.10830
Au	-1.59087	-2.28082	0.42864
Au	-0.66613	-1.87713	-2.47650
Au	2.47216	2.52138	-0.85440
Ni	0.64289	-2.14128	2.33199
Au	-1.38782	0.49045	1.74775

Au	0.90609	0.33008	-1.89611
Au	-0.28083	2.51914	-0.27266
Au	1.53254	-2.20475	-0.43339
Au	-3.83715	-0.72211	0.64430
Au	-2.99894	2.33688	0.43400
Au	-1.89958	0.23215	-1.19195
O	0.48452	-0.24690	2.62819
O	0.26067	-3.29344	1.00430
H	1.27287	-0.49151	5.39718
H	4.44494	-2.38831	3.64917
H	5.24684	-0.47008	4.96045
C	2.06759	-0.26323	4.67995
C	3.99646	-1.40303	3.46859
C	2.61629	-1.41701	4.06261
C	4.87594	-0.25509	3.94676
O	1.88376	-2.43691	3.82213
H	1.25081	-0.06813	3.64831
H	5.75931	-0.17218	3.30222
H	3.35516	0.88022	5.99124
C	2.93932	0.94022	4.97246
H	3.84958	-1.34690	2.37356
C	4.08801	1.04747	3.97662
H	4.74008	1.89050	4.23623
H	2.32800	1.85255	4.94928
H	3.68695	1.25619	2.96611

Ni-after TS

Au	2.30161	0.61191	0.85483
Au	3.48311	-1.40511	-0.89936
Au	-1.84174	-2.03630	0.81537
Au	-0.65503	-2.24644	-2.04864
Au	2.58647	2.26660	-1.46826
Ni	0.11063	-1.34163	3.01586
Au	-1.83495	0.92624	1.61852
Au	1.08680	-0.12255	-1.73427
Au	0.05151	2.27563	-0.32770

Au	1.23141	-2.24819	0.39392
Au	-4.08151	-0.58417	0.29006
Au	-2.71022	2.68108	-0.28629
Au	-1.78424	0.12940	-1.24139
O	-1.00266	0.10213	3.50221
O	-0.15965	-2.80081	1.98338
H	1.10427	1.30731	3.14638
H	4.18133	-1.08815	4.55733
H	4.64735	1.24383	5.11350
C	2.17979	1.15165	3.00082
C	4.10162	-0.34015	3.76016
C	2.63350	-0.10877	3.50059
C	4.88296	0.92882	4.08535
O	1.86901	-1.10286	3.74170
H	-1.72153	-0.15951	4.09036
H	5.95786	0.71334	4.06605
H	2.83459	2.78594	4.23763
C	3.04528	2.38171	3.23220
H	4.50495	-0.82124	2.85410
C	4.53082	2.06697	3.13679
H	5.12258	2.95889	3.37773
H	2.76835	3.17276	2.52266
H	4.78267	1.78377	2.10040

Ru-before TS

Au	-1.91584	0.87170	-1.15408
Au	-3.29150	-0.46209	1.09920
Au	1.88006	-2.43529	0.45581
Au	0.29473	-1.34177	2.70257
Au	-2.06603	3.22941	0.29029
Ru	-0.76987	-1.52841	-2.68878
Au	1.37318	-0.29727	-1.58308
Au	-0.95270	0.95376	1.63540
Au	0.53330	2.41187	-0.43816
Au	-0.86539	-1.61654	0.07327
Au	4.06788	-0.92216	-0.38063

Au	3.24446	1.77931	-0.85356
Au	1.92798	0.39827	1.23025
O	-1.85862	-0.26935	-3.18530
O	-0.10198	-2.98807	-3.15442
H	-4.70246	-3.93591	-0.15630
H	-5.01398	0.05636	-1.06633
H	-5.36362	-1.71808	0.74158
C	-5.30318	-3.25942	-0.77497
H	-4.15881	-1.00067	-3.14942
C	-5.73412	-0.48644	-1.70646
H	-6.02921	-3.88087	-1.32534
C	-6.07039	-2.23232	0.05669
C	-4.97328	-1.47674	-2.59016
C	-4.40599	-2.64506	-1.82344
H	-6.21738	0.27042	-2.33614
C	-6.75121	-1.19118	-0.81951
H	-7.28537	-0.46248	-0.19692
O	-3.30564	-3.11294	-2.07163
H	-6.79315	-2.74379	0.70410
H	-5.67356	-1.90787	-3.32530
H	-7.50905	-1.68486	-1.44952

Ru-singlet TS

Au	-2.14440	0.44631	-0.82541
Au	-3.06078	-0.58960	1.72869
Au	2.13772	-2.21225	0.52059
Au	0.88607	-0.91813	2.87180
Au	-2.35196	2.97678	0.28726
Ru	-1.03279	-2.12617	-2.19005
Au	1.06420	-0.44098	-1.57549
Au	-0.77489	1.04574	1.71518
Au	0.18779	2.32782	-0.75080
Au	-0.70161	-1.75396	0.57805
Au	4.06374	-0.62085	-0.71448
Au	2.84838	1.84082	-1.51675
Au	2.05859	0.73468	0.95405

O	-2.06307	-0.72125	-2.80666
O	-0.01370	-3.33702	-2.67294
H	-4.44178	-2.16689	-0.00001
H	-5.36168	0.07163	-3.63722
H	-5.48130	-0.16347	-0.99470
C	-5.05613	-2.27711	-0.90901
H	-3.25114	-1.06773	-3.07676
C	-5.60717	-1.00004	-3.56646
H	-5.61097	-3.22121	-0.78915
C	-6.02557	-1.11804	-1.09886
C	-4.34249	-1.79624	-3.30267
C	-4.12302	-2.47189	-2.07409
H	-6.01867	-1.27429	-4.54575
C	-6.66120	-1.19211	-2.48058
H	-7.45418	-0.44246	-2.58997
O	-3.05533	-3.13195	-1.88161
H	-6.78610	-1.13210	-0.30860
H	-3.87845	-2.29474	-4.15988
H	-7.13859	-2.17750	-2.59853

Ru-after TS

Au	-2.10837	0.37918	-0.90080
Au	-3.03714	0.28965	1.84644
Au	1.99830	-2.03551	1.18904
Au	0.99380	0.08994	3.00893
Au	-2.12915	3.14133	-0.63462
Ru	-1.26930	-2.73658	-1.15560
Au	0.89106	-0.95360	-1.31265
Au	-0.63280	1.64377	1.30335
Au	0.32000	2.02541	-1.46433
Au	-0.78009	-1.34461	1.18111
Au	3.94849	-1.12487	-0.56820
Au	2.85364	1.00916	-2.12479
Au	2.14601	0.89637	0.60370
O	-2.15318	-1.41785	-2.37426
O	-0.27566	-4.02081	-1.45511

H	-4.76739	-1.13646	-0.17621
H	-5.53635	-3.10836	-3.95564
H	-5.97230	-1.05946	-2.29354
C	-5.25929	-2.06026	-0.52393
H	-3.05917	-1.74213	-2.54377
C	-5.67522	-3.66055	-3.01055
H	-5.67621	-2.53414	0.37889
C	-6.36021	-1.75700	-1.53254
C	-4.39152	-3.67226	-2.23477
C	-4.20263	-2.96558	-1.09995
H	-5.93380	-4.68526	-3.31139
C	-6.81870	-3.03800	-2.21646
H	-7.67653	-2.84818	-2.87290
O	-3.07018	-3.00342	-0.37553
H	-7.19839	-1.25001	-1.03917
H	-3.57145	-4.29945	-2.59038
H	-7.15787	-3.74921	-1.44768

Rh-before TS

Au	2.57699	1.49656	-1.37545
Au	2.71249	1.43619	1.43744
Au	-2.37389	-0.06716	-1.25904
Au	0.21685	1.34266	2.85990
Au	3.39775	-0.90539	-0.20955
Au	0.63637	-0.73748	-1.65745
Au	0.83517	-0.92101	1.30550
Au	1.51519	-3.10001	-0.38408
Au	-0.06188	1.66177	0.04473
Au	-3.82843	-1.66327	0.45182
Au	-1.25224	-2.54477	-0.31778
Au	-1.96807	0.01363	1.68518
Rh	-0.20172	1.68694	-2.79029
O	-1.95895	1.24245	-2.89101
O	1.48209	2.27212	-3.08779
H	-1.95777	5.26096	-1.94534
H	-3.94935	1.91417	-0.47486

C	-2.79120	4.96322	-1.30010
H	-3.40206	3.29897	-2.53764
H	-3.24422	5.87773	-0.88427
H	-2.76889	2.88301	1.47756
C	-4.37867	2.82256	-0.01517
C	-3.86786	4.17364	-2.05617
C	-2.25128	4.16306	-0.14849
C	-3.27610	3.54782	0.76354
H	-5.15016	2.47581	0.68395
C	-4.96481	3.70256	-1.11004
O	-1.04371	4.02472	0.02554
H	-5.73270	3.15024	-1.66541
H	-4.27751	4.79909	-2.85786
H	-3.72706	4.37687	1.33356
H	-5.46548	4.57446	-0.65853

Rh-doublet TS

Au	1.72494	2.57388	-0.62129
Au	2.61943	1.30958	1.72304
Au	-2.66352	-0.33492	-0.63190
Au	0.66518	-0.33566	3.17954
Au	3.47287	0.34150	-0.81478
Au	0.22173	0.34115	-1.87809
Au	1.46950	-1.15722	0.60842
Au	2.09563	-1.91821	-1.99747
Au	-0.39440	1.18112	0.96453
Au	-3.07824	-3.00125	0.05295
Au	-0.64482	-2.27309	-1.21785
Au	-1.23201	-1.67738	1.64421
Rh	-1.30702	2.57763	-1.22629
O	-3.04552	1.64138	-1.18351
O	0.22912	3.54714	-1.70038
H	-4.19820	5.59538	-1.85706
H	-6.21792	2.49407	0.32014
C	-4.50869	5.41160	-0.82119
H	-6.30875	4.39152	-1.44216

H	-4.24479	6.32464	-0.26428
H	-3.83772	2.35641	-0.42353
C	-5.65269	3.24378	0.89584
C	-6.00090	5.13628	-0.69205
C	-3.62953	4.32471	-0.25692
C	-4.19023	3.23296	0.47434
H	-5.73428	2.93482	1.94574
C	-6.31496	4.60242	0.69823
O	-2.39885	4.38215	-0.53954
H	-7.39826	4.52355	0.85280
H	-6.56712	6.05031	-0.90768
H	-3.48224	2.83469	1.21217
H	-5.93726	5.31460	1.44934

Rh-after TS

Au	1.88838	2.47630	-0.53517
Au	2.92138	1.03485	1.63927
Au	-2.69640	-0.23252	-0.50094
Au	0.87823	-0.41449	3.12330
Au	3.46966	0.18102	-1.06118
Au	0.04058	0.43316	-1.76434
Au	1.40956	-1.18495	0.45756
Au	1.76037	-1.83479	-2.24801
Au	-0.27644	1.20636	1.07128
Au	-3.18634	-2.86630	0.18345
Au	-0.77542	-2.37453	-1.19092
Au	-1.28598	-1.50044	1.71303
Rh	-1.24730	2.80201	-0.95800
O	-2.94829	1.68433	-1.47315
O	0.31128	3.63347	-1.39817
H	-3.04280	5.05153	-1.49867
H	-6.71510	3.11391	-0.26870
C	-3.76710	5.14177	-0.67536
H	-5.38847	4.64100	-2.00387
H	-3.43167	6.00308	-0.07612
H	-3.72880	2.12207	-1.08397

C	-6.17844	3.77267	0.43513
C	-5.17556	5.37304	-1.20823
C	-3.67841	3.90533	0.18005
C	-4.78320	3.26424	0.63679
H	-6.73930	3.70339	1.37806
C	-6.19591	5.20434	-0.09052
O	-2.46135	3.46238	0.50106
H	-7.20343	5.46988	-0.43282
H	-5.25028	6.36677	-1.66577
H	-4.62824	2.36035	1.22935
H	-5.94540	5.89691	0.72780

Re-before TS

Au	1.16353	-0.78475	-1.48561
Au	3.34200	-0.93906	0.44817
Au	-1.13336	2.40249	0.96694
Au	-0.02544	0.54562	3.06145
Au	1.69405	-3.39858	-0.52461
Re	0.67353	2.36965	-1.82382
Au	-1.33916	0.54942	-1.54600
Au	0.80041	-1.59032	1.48770
Au	-1.01161	-2.56743	-0.70234
Au	1.44035	1.22115	0.60883
Au	-3.62996	1.51844	0.01452
Au	-3.50975	-1.24584	-0.92854
Au	-1.87584	-0.46167	1.22653
O	1.78608	1.88189	-3.04760
O	-0.15994	3.87315	-1.79939
H	4.13102	4.12554	1.22741
H	4.53692	0.85695	-1.32075
H	4.01959	2.78381	-2.80610
C	4.77942	3.71126	0.44759
C	5.34225	1.58446	-1.52997
H	4.58817	1.67166	1.14010
C	4.70983	2.91122	-1.96649
H	5.59018	4.43296	0.25827

C	3.98865	3.57429	-0.82549
H	5.92753	1.16934	-2.35899
C	5.39716	2.36789	0.85566
C	6.20199	1.75573	-0.28380
O	2.83204	3.97011	-0.90986
H	6.61360	0.78590	0.02620
H	5.51220	3.59961	-2.27850
H	6.01892	2.50819	1.74801
H	7.06147	2.40479	-0.51665

Re-doublet TS

Au	-1.43569	0.53568	-1.31738
Au	-3.27467	1.00016	0.85350
Au	1.26444	-2.22436	1.23950
Au	0.49564	0.01769	3.16610
Au	-1.80717	3.29270	-0.76148
Re	-0.83438	-2.70211	-1.15127
Au	1.07854	-0.74968	-1.52002
Au	-0.59672	1.82577	1.34910
Au	0.85072	2.39686	-1.19161
Au	-1.30561	-1.07908	1.11569
Au	3.60438	-1.51342	-0.16838
Au	3.32008	1.06715	-1.52964
Au	2.04486	0.65107	0.94407
O	-2.01866	-2.22259	-2.44386
O	0.26383	-4.00422	-1.23609
H	-4.09875	-1.90095	0.86870
H	-5.45071	-2.43840	-3.30866
H	-3.17714	-2.72030	-2.34793
C	-4.72044	-2.57320	0.25630
C	-5.54306	-3.22981	-2.54949
H	-5.38411	-0.97769	-1.03012
C	-4.16723	-3.56994	-2.00677
H	-5.15546	-3.30933	0.95128
C	-3.81481	-3.33394	-0.66465
H	-5.95445	-4.09855	-3.07781

C	-5.82374	-1.83017	-0.48440
C	-6.51287	-2.76993	-1.46427
O	-2.63537	-3.61395	-0.23776
H	-7.38675	-2.29069	-1.92119
H	-3.63970	-4.40847	-2.47088
H	-6.53716	-1.40847	0.23402
H	-6.88696	-3.64368	-0.90856

Re-after TS

Au	1.70481	-0.42774	-1.23676
Au	3.22177	-0.73092	1.25009
Au	-1.59885	2.10018	1.08790
Au	-0.83139	0.08989	3.11539
Au	2.09020	-3.08707	-0.57423
Re	0.93532	2.70464	-1.11448
Au	-1.04050	0.74708	-1.46560
Au	0.57507	-1.63551	1.39882
Au	-0.56842	-2.30751	-1.24612
Au	1.12848	1.24613	1.21945
Au	-3.83518	1.20279	-0.34470
Au	-3.13751	-1.24690	-1.75145
Au	-2.15452	-0.82364	0.83997
O	1.79297	1.57855	-2.54870
O	-0.19385	3.96787	-1.17064
H	4.01079	1.84701	0.68278
H	5.88264	1.57015	-3.23431
H	2.70679	1.87437	-2.73313
C	4.72451	2.41691	0.06575
C	5.94031	2.50707	-2.65581
H	5.55140	0.60091	-0.73909
C	4.55174	3.00171	-2.36376
H	5.04580	3.26977	0.68464
C	4.00285	2.95093	-1.13475
H	6.45695	3.22161	-3.31066
C	5.91727	1.55917	-0.33141
C	6.75262	2.27415	-1.38532

O	2.75791	3.42364	-0.88624
H	7.66190	1.70711	-1.61826
H	3.98233	3.46520	-3.17183
H	6.51882	1.31649	0.55381
H	7.07900	3.24378	-0.97918

Cu-before TS

Au	1.38742	0.37235	1.84522
Au	3.78729	-0.92104	0.73124
Au	-1.55622	-2.13571	-0.60316
Au	0.67053	-1.74691	-2.57203
Au	3.13489	2.17248	0.60632
Cu	-0.62891	-1.96536	1.99764
Au	-1.59199	0.72203	1.10248
Au	1.95667	0.19720	-1.09909
Au	0.46068	2.56043	-0.17623
Au	1.49226	-2.38587	0.34088
Au	-3.47719	-0.19794	-0.99101
Au	-2.31424	2.69144	-0.71490
Au	-0.84785	0.45987	-1.81110
O	-0.49936	-0.24252	2.70778
O	-0.38618	-3.37398	0.82915
H	-5.37592	-2.35610	3.73101
H	-5.07531	-0.32946	5.05561
H	-2.87421	-1.39034	5.22305
C	-4.80931	-2.05314	2.83813
C	-4.26943	0.12014	4.45708
H	-6.45549	-0.73781	2.40256
C	-3.10643	-0.85551	4.28979
H	-4.89692	-2.84685	2.09027
C	-3.38232	-1.89795	3.25254
H	-3.93115	1.00409	5.00892
C	-5.36276	-0.70540	2.32350
C	-4.79702	0.50771	3.07950
O	-2.49567	-2.58305	2.73590
H	-5.55515	1.29553	3.15408

H	-2.17455	-0.34738	3.99214
H	-5.13007	-0.61369	1.25045
H	-3.95850	0.94033	2.50291

Cu-doublet TS

Au	1.38559	0.56384	1.75314
Au	3.78543	-0.77430	0.68894
Au	-1.54475	-2.22001	-0.45301
Au	0.64688	-1.90582	-2.49736
Au	3.02994	2.31909	0.35991
Cu	-0.57193	-1.98243	2.13172
Au	-1.69239	0.64942	0.99324
Au	1.88844	0.17615	-1.17793
Au	0.31520	2.52996	-0.34080
Au	1.51688	-2.30183	0.44973
Au	-3.54134	-0.41508	-1.01113
Au	-2.43775	2.54951	-0.90416
Au	-0.92819	0.29577	-1.87540
O	-0.49310	-0.14316	2.68406
O	-0.30052	-3.38668	0.97929
H	-4.65575	-1.57285	4.70332
H	-3.34668	-0.13787	6.28073
H	-1.09015	-1.13659	5.24598
C	-4.15155	-1.27367	3.77108
C	-2.74398	0.35437	5.49897
H	-5.45200	0.42316	3.49585
C	-1.93446	-0.66553	4.73195
H	-4.56196	-1.88203	2.95748
C	-2.68514	-1.56107	3.92041
H	-2.08335	1.05183	6.02739
C	-4.37418	0.22468	3.52367
C	-3.67150	1.13035	4.55725
O	-2.16682	-2.49946	3.23997
H	-4.41202	1.68436	5.14713
H	-1.17830	-0.17012	3.71217
H	-4.00064	0.45608	2.51137

H	-3.07608	1.88502	4.02387
---	----------	---------	---------

Cu-after TS

Au	1.87138	0.93220	1.61682
Au	4.04187	-0.66411	0.24660
Au	-1.36487	-2.25016	0.25916
Au	0.61043	-2.17389	-2.14543
Au	2.70857	2.70331	-0.29284
Cu	0.26202	-1.50170	2.78558
Au	-2.21286	0.61967	0.98055
Au	1.75953	0.16342	-1.23935
Au	-0.05856	2.30851	-0.28014
Au	1.79510	-2.11900	0.69019
Au	-3.58194	-1.16667	-0.91229
Au	-2.64654	2.27670	-1.31076
Au	-1.11206	-0.04928	-1.73586
O	1.14827	0.03721	3.51161
O	0.07043	-2.97281	1.71197
H	-3.72941	-1.55743	4.67301
H	-2.47945	2.35094	4.62358
H	-0.85237	1.06375	3.23173
C	-3.73275	-0.72165	3.96443
C	-2.79042	2.05927	3.60502
H	-4.16709	0.70315	5.52092
C	-1.93024	0.88969	3.14103
H	-4.20651	-1.10438	3.04519
C	-2.29756	-0.42908	3.59226
H	-2.60427	2.93480	2.96971
C	-4.50135	0.48338	4.49539
C	-4.27247	1.71743	3.63363
O	-1.50683	-1.41358	3.66907
H	-4.84937	2.56557	4.02326
H	1.94607	-0.24910	3.97478
H	-5.56761	0.23642	4.56326
H	-4.62942	1.52931	2.60683

Mg-before TS

Au	-1.54755	-0.73809	1.11387
Au	-3.45677	0.23606	-0.96296
Au	1.46118	2.40688	0.43523
Au	0.66246	1.84348	-2.47582
Au	-2.26553	-2.66540	-0.75006
Mg	-0.80568	2.03576	2.52168
Au	1.38580	-0.32731	1.87653
Au	-0.82440	-0.39845	-1.79706
Au	0.50993	-2.52814	-0.20979
Au	-1.52235	2.11633	-0.38739
Au	3.79079	0.96670	0.77960
Au	3.15903	-2.11066	0.62103
Au	1.98188	-0.13524	-1.08356
O	-0.50947	0.14427	2.77682
O	-0.40957	3.26508	1.09508
H	-6.49669	0.03748	3.76855
O	-2.73642	2.42590	3.11628
H	-4.09263	0.48430	4.90794
H	-6.85818	1.59194	1.83293
C	-5.94443	-0.11543	2.82743
C	-3.74657	1.73322	3.27791
C	-5.86203	1.20125	2.06846
C	-3.69166	0.36796	3.88688
H	-6.51119	-0.85261	2.24598
C	-5.08921	2.25235	2.87569
H	-5.64522	2.46574	3.80283
C	-4.55149	-0.65084	3.12714
H	-4.59644	-1.57954	3.70705
H	-2.64345	0.04970	3.96359
H	-5.34950	1.03904	1.10322
H	-4.95930	3.19455	2.33398
H	-4.04570	-0.90078	2.17775

Mg-singlet TS

Au	-1.72524	0.78762	-0.73866
----	----------	---------	----------

Au	-3.45081	-1.05647	0.77462
Au	1.63057	-1.94042	-1.28744
Au	0.79838	-2.66188	1.58176
Au	-2.56700	1.86270	1.68426
Mg	-0.66935	-1.12006	-3.23078
Au	1.30432	1.13727	-1.48831
Au	-0.88838	-0.48556	1.83623
Au	0.18036	2.21381	1.17755
Au	-1.36482	-2.28869	-0.53412
Au	3.81815	-0.31718	-0.92181
Au	2.87708	2.43201	0.40669
Au	1.90908	-0.17458	1.14957
O	-0.53986	0.76044	-2.59289
O	-0.13504	-2.69905	-2.27515
H	-4.99554	2.42255	-4.87963
O	-2.32018	-0.80658	-4.30786
H	-1.56439	1.47675	-5.22067
H	-5.77773	1.54920	-2.62455
C	-4.48255	2.69836	-3.94454
C	-2.91556	0.30286	-4.12126
C	-4.72183	1.60297	-2.91516
C	-2.26051	1.54219	-4.37804
H	-4.91846	3.64901	-3.61410
C	-4.26934	0.25997	-3.47193
H	-4.96840	-0.08706	-4.25000
C	-2.99001	2.86863	-4.20683
H	-2.83455	3.49829	-5.09153
H	-1.36699	1.33993	-3.43810
H	-4.15342	1.82887	-1.99378
H	-4.25372	-0.53111	-2.70813
H	-2.54881	3.42394	-3.36284

Mg-after TS

Au	-2.36278	-0.65323	0.83653
Au	-3.46011	1.49555	-0.82387
Au	1.83527	2.02039	1.00052

Au	0.62929	2.34251	-1.91272
Au	-2.50154	-2.26936	-1.52871
Mg	-0.13416	1.16954	3.31913
Au	1.86664	-0.98517	1.64886
Au	-1.07231	0.18490	-1.65937
Au	0.00037	-2.23763	-0.33492
Au	-1.23903	2.20107	0.59151
Au	4.09542	0.64895	0.35587
Au	2.77179	-2.60495	-0.36292
Au	1.80797	-0.02690	-1.17916
O	1.07623	-0.33235	3.58512
O	0.14505	2.66684	2.14146
H	-4.95341	-1.89033	4.59380
O	-1.96129	0.76433	3.88623
H	-1.52850	-1.67666	3.16738
H	-6.29371	-0.25808	3.19846
C	-4.96460	-1.95290	3.49399
C	-2.84485	-0.04776	3.45365
C	-5.27400	-0.56880	2.94194
C	-2.55003	-1.34849	2.94489
H	-5.74888	-2.67230	3.22994
C	-4.27194	0.42810	3.50446
H	-4.49079	0.63803	4.56291
C	-3.60913	-2.45420	2.99772
H	-3.24740	-3.25070	3.66318
H	0.83000	-1.11413	4.08683
H	-5.21440	-0.58325	1.84074
H	-4.31119	1.40041	2.99272
H	-3.73276	-2.92852	2.01352

Zn-before TS

Au	1.15171	0.95905	-1.68480
Au	3.46720	1.81925	-0.08697
Au	-1.78190	0.94681	1.65616
Au	0.69099	-0.05039	3.10260
Au	3.33451	-0.78963	-1.81109

Zn	-1.23094	2.66039	-0.59321
Au	-1.60997	-0.36292	-1.23081
Au	2.11366	-0.50338	0.77366
Au	0.90167	-2.13439	-1.35161
Au	1.05698	2.25366	1.18279
Au	-3.27184	-1.28493	1.03744
Au	-1.71049	-3.13253	-0.96163
Au	-0.48223	-1.71208	1.22307
O	-0.91220	1.52519	-2.06126
O	-1.02853	2.98743	1.23446
H	-4.14056	4.65876	-3.80773
H	-5.41275	2.46901	-3.81328
H	-3.37416	1.80795	-2.54425
C	-4.33967	4.88448	-2.74679
C	-5.50856	2.35905	-2.72323
H	-6.35141	5.22962	-3.41391
C	-4.13941	2.43639	-2.05935
H	-3.89401	5.86190	-2.54205
C	-3.58597	3.82784	-2.01154
H	-5.94617	1.37010	-2.54852
C	-5.86199	4.85577	-2.50750
C	-6.39666	3.45997	-2.15622
O	-2.52903	4.09291	-1.43108
H	-7.42873	3.35505	-2.50800
H	-4.19072	2.07572	-1.01804
H	-6.11383	5.56266	-1.70956
H	-6.43070	3.33964	-1.06290

Zn-singlet TS

Au	1.48655	1.17324	-1.02761
Au	3.77830	0.27071	0.58825
Au	-1.59327	0.51042	2.13764
Au	0.24123	-1.87464	2.61868
Au	2.90469	-0.88261	-2.24675
Zn	-0.29745	2.98369	1.18326
Au	-1.69023	0.85027	-0.92230

Au	1.63501	-1.54010	0.25496
Au	0.11616	-1.26417	-2.27052
Au	1.53689	0.84121	2.07248
Au	-3.70452	-0.51628	0.71491
Au	-2.68807	-1.43727	-2.16821
Au	-1.24117	-1.85478	0.28670
O	-0.24237	2.51256	-0.72730
O	-0.15481	2.04372	2.78636
H	0.96363	6.40486	-1.16682
H	-0.64332	5.52911	-3.07059
H	-0.66056	3.60102	-1.18076
C	0.10999	6.72143	-0.54618
C	-1.55171	5.55201	-2.44743
H	-0.11872	8.22825	-2.06606
C	-1.34044	4.77650	-1.16178
H	0.53710	7.18463	0.34860
C	-0.57403	5.44501	-0.16384
H	-2.34178	5.08379	-3.04530
C	-0.76708	7.69524	-1.36018
C	-1.90556	7.00194	-2.11933
O	-0.35208	4.96360	0.99255
H	-2.14963	7.57005	-3.02552
H	-2.24723	4.31851	-0.74269
H	-1.17864	8.45890	-0.69039
H	-2.81462	6.99372	-1.50033

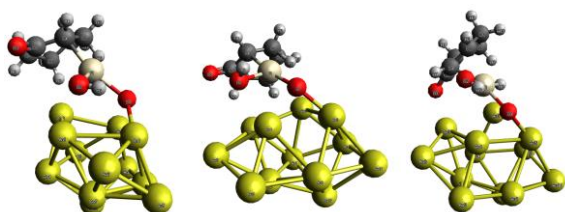
Zn-after TS

Au	1.36196	1.30771	-1.15863
Au	3.75268	0.96299	0.52230
Au	-1.60797	0.45381	2.09979
Au	0.66458	-1.49122	2.74120
Au	2.98990	-0.59736	-2.32593
Zn	-0.91503	3.25374	1.12862
Au	-1.80474	0.42581	-0.91383
Au	1.93365	-1.20408	0.30334
Au	0.29801	-1.35729	-2.17598

Au	1.41487	1.35494	1.88058
Au	-3.50608	-1.11957	0.91582
Au	-2.40235	-2.07073	-1.95176
Au	-0.83948	-2.01590	0.48970
O	-0.60438	2.34193	-0.75322
O	-0.44083	2.22772	2.59292
H	-0.80885	6.62493	-1.21057
H	-3.40667	3.85385	-3.23716
H	-0.96135	2.96950	-1.40726
C	-1.88696	6.41928	-1.25438
C	-3.80260	4.43954	-2.38758
H	-1.74611	5.91046	-3.34575
C	-2.99984	4.18769	-1.13935
H	-2.36216	7.19472	-0.63248
C	-2.13698	5.08343	-0.60263
H	-4.83300	4.08229	-2.24646
C	-2.40831	6.49124	-2.68366
C	-3.81474	5.91649	-2.76453
O	-1.45584	4.92363	0.53383
H	-4.23921	6.05292	-3.76742
H	-3.18801	3.25610	-0.59617
H	-2.38131	7.52693	-3.04493
H	-4.46427	6.46512	-2.06470

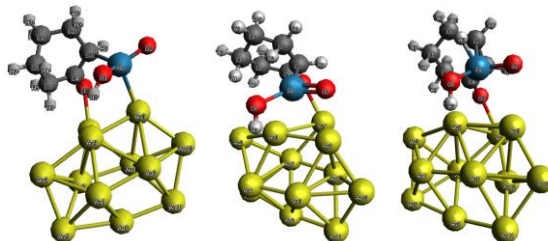
■ Pt

before TS	Triplet TS	after TS
2.9	10.6	-10.8



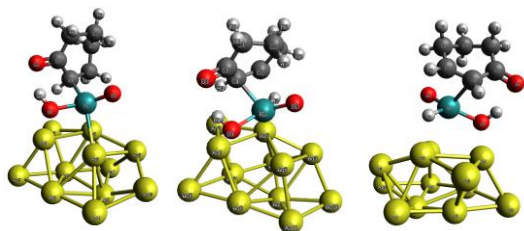
■ Re

before TS	Doublet TS	after TS
5.1	20.3	8.3



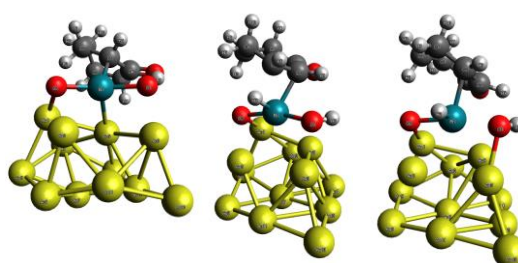
■ Ru

before TS	Singlet TS	after TS
2.2	32.9	27.8



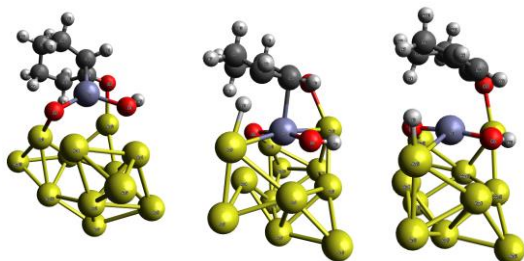
■ Rh

before TS	Doublet TS	after TS
-12.7	10.4	3.4



■ Zn

before TS	Singlet TS	after TS
-21.2	22.3	-0.2



Pt-before TS

Au	0.68989	1.63419	-1.41357
Au	1.67524	3.34161	0.66402
Au	-2.48374	-0.42027	0.69887
Au	-0.32586	-0.74542	2.52348
Au	3.43019	1.68517	-0.86279
Pt	-3.03247	1.59579	-1.30003
Au	-0.72308	-1.00910	-1.62798
Au	1.87960	0.52517	1.28394
Au	2.31984	-0.92878	-1.27761

Au	-0.76298	1.81785	1.34184
Au	-1.13097	-2.89101	0.63254
Au	0.78280	-3.33441	-1.39755
Au	1.70786	-2.29987	1.21459
O	-1.18223	1.02285	-2.20289
O	-2.05844	3.00447	-0.17127
H	-7.07823	0.50952	0.84818
H	-5.43833	1.43223	-2.97916
H	-6.31486	-1.62218	-0.04215
C	-5.99020	0.35303	0.77117
H	-5.21361	3.07153	-1.20947
C	-5.17611	1.00378	-2.00707
H	-5.65499	0.06872	1.77636
C	-5.71193	-0.73277	-0.25966
C	-5.02582	2.02961	-0.93888
C	-5.42192	1.72406	0.45641
H	-4.08292	0.51751	-2.29013
C	-5.98729	-0.24013	-1.66787
H	-7.04714	0.04452	-1.75585
O	-5.32979	2.56978	1.33503
H	-4.65684	-1.06441	-0.19409
H	-1.37271	3.36291	-0.75799
H	-5.80894	-1.02893	-2.40767

Pt-triplet TS

Au	-0.82276	1.32595	-1.41745
Au	-1.88987	3.03224	0.74578
Au	-0.99272	-2.28552	0.23386
Au	0.28616	-1.01836	2.43501
Au	0.58174	3.62492	-0.61198
Pt	-2.99726	-1.13987	-1.53997
Au	0.80529	-1.23284	-1.84103
Au	0.52324	1.62394	1.42162
Au	2.16249	1.29905	-1.06788
Au	-2.04745	0.21310	1.16740
Au	1.80221	-2.68642	0.54323

Au	3.49902	-1.26106	-1.19817
Au	2.78750	-0.04397	1.43548
O	-1.13649	-0.65636	-2.43914
O	-3.27665	0.87698	-1.87874
H	-6.14454	-2.53968	1.69702
H	-4.52280	-3.43856	-2.15313
H	-4.21927	-3.95903	2.13223
C	-5.14689	-2.10744	1.51581
H	-5.59454	-1.26896	-1.81153
C	-4.32922	-2.95976	-1.19006
H	-4.91829	-1.49630	2.39757
C	-4.13719	-3.22887	1.31857
C	-4.96020	-1.65937	-1.01317
C	-5.34294	-1.17715	0.33574
H	-2.93208	-2.83099	-1.35561
C	-4.31287	-3.92437	-0.01885
H	-5.28983	-4.43265	-0.04604
O	-5.86789	-0.08416	0.48855
H	-3.11236	-2.81943	1.38396
H	-3.19876	0.95437	-2.84080
H	-3.55049	-4.70001	-0.16346

Pt-after TS

Au	-0.81660	1.31151	-1.28977
Au	-1.66764	3.22083	0.63155
Au	-1.23122	-2.13557	0.35206
Au	0.20455	-1.03808	2.50040
Au	0.90877	3.51580	-0.68837
Pt	-2.96424	-0.92618	-1.55886
Au	0.70938	-1.25159	-1.89205
Au	0.61567	1.53799	1.34689
Au	2.31746	1.12090	-1.08773
Au	-2.06572	0.50680	1.40199
Au	1.56410	-2.72339	0.56714
Au	3.36805	-1.55357	-1.25272
Au	2.80552	-0.23655	1.42866

O	-1.21911	-0.46921	-2.50865
O	-3.75239	0.68880	-2.53623
H	-6.24789	-2.67299	1.29045
H	-5.46283	-1.09031	-2.34138
H	-5.34570	-4.64997	0.12030
C	-5.15625	-2.78060	1.17441
H	-4.92664	0.28757	-0.36101
C	-5.05648	-1.58889	-1.46134
H	-4.76993	-3.19389	2.11202
C	-4.86104	-3.67847	-0.02662
C	-4.74824	-0.78977	-0.34608
C	-4.62217	-1.38862	1.00126
H	-2.42367	-2.45801	-1.02996
C	-5.33649	-3.05728	-1.33474
H	-6.43190	-3.16157	-1.41405
O	-4.15103	-0.75444	1.94754
H	-3.78187	-3.87309	-0.07492
H	-3.08308	0.90093	-3.20126
H	-4.92426	-3.59595	-2.19719

Re-before TS

Au	1.70598	0.96708	-1.86773
Au	1.00083	3.39872	-0.45582
Au	-2.28019	-1.18219	-0.08979
Au	-1.22668	0.72913	2.25221
Au	3.60355	2.15378	0.01667
Re	-4.44505	0.13037	-1.00332
Au	0.35530	-1.41880	-1.50448
Au	1.37135	1.22711	1.45525
Au	3.09903	-0.69352	0.05492
Au	-0.86014	1.23769	-0.68102
Au	-0.84932	-3.62789	0.03334
Au	2.01588	-3.27163	0.05331
Au	0.36256	-1.40616	1.44204
O	-3.78065	1.23741	-2.38739
O	-5.48942	-1.19667	-0.92933

H	-2.38575	3.07558	0.88795
H	-6.29793	2.27760	-0.93198
H	-2.87351	1.59281	-2.28294
C	-3.44265	3.19539	1.18294
C	-6.14546	2.37850	0.15574
H	-4.01156	3.66316	-0.85729
C	-5.12769	1.33288	0.65902
H	-3.41612	3.71089	2.15504
C	-4.00119	1.82419	1.46506
H	-7.12439	2.16771	0.60429
C	-4.24000	3.99987	0.16616
C	-5.72508	3.81779	0.44529
O	-3.50190	1.12878	2.37149
H	-6.33190	4.50819	-0.15154
H	-5.59877	0.51086	1.21830
H	-3.94749	5.05469	0.21903
H	-5.91968	4.06065	1.50180

Re-doublet TS

Au	0.81397	1.58565	-1.72940
Au	-0.91032	3.29848	-0.28758
Au	-1.35922	-2.20982	-0.12045
Au	-1.28903	-0.17500	2.29062
Au	2.24908	3.44856	-0.00257
Re	-4.05043	-1.06132	-0.80809
Au	0.96468	-1.17518	-1.52202
Au	0.69450	1.57315	1.39439
Au	3.05085	0.71011	-0.10526
Au	-1.61427	0.55344	-0.60617
Au	0.96459	-3.76404	-0.06280
Au	3.32794	-2.07766	-0.08536
Au	1.08773	-1.25375	1.45430
O	-3.74319	-0.48154	-2.66122
O	-4.05070	-2.74173	-0.59117
H	-3.62276	3.10194	0.99713
H	-5.60239	-0.44575	-1.23958

H	-2.79311	-0.42720	-2.84680
C	-4.52576	2.47479	1.04134
C	-5.86680	0.00560	0.11369
H	-4.52622	2.16337	-1.09889
C	-4.71359	-0.06816	1.01021
H	-5.17675	2.92934	1.80465
C	-4.11162	1.13589	1.58922
H	-6.65454	-0.72810	0.30270
C	-5.24383	2.40960	-0.30011
C	-6.37098	1.38755	-0.26696
O	-3.32801	1.07711	2.54491
H	-6.91245	1.35863	-1.21930
H	-4.67228	-0.92651	1.69223
H	-5.64389	3.39710	-0.55388
H	-7.10184	1.67198	0.50583

Re-after TS

Au	0.80568	1.60210	-1.74133
Au	-0.77808	3.38145	-0.16225
Au	-1.45806	-2.17534	0.10404
Au	-1.19377	-0.17331	2.37488
Au	2.38939	3.35581	-0.07338
Re	-4.14262	-0.85484	-1.02508
Au	0.76251	-1.17471	-1.49267
Au	0.79356	1.55315	1.39719
Au	3.03133	0.57849	-0.21285
Au	-1.54933	0.63956	-0.45736
Au	0.81074	-3.79552	-0.07692
Au	3.20533	-2.23162	-0.24880
Au	1.14713	-1.29310	1.45578
O	-3.28974	-0.53711	-2.75118
O	-4.28355	-2.51220	-0.69965
H	-3.56661	3.19170	1.03026
H	-5.38300	-0.50890	-2.05124
H	-2.32138	-0.55403	-2.68952
C	-4.44651	2.53224	1.03952

C	-5.74107	0.06408	0.10944
H	-4.41108	2.27972	-1.10728
C	-4.58894	-0.02222	0.97287
H	-5.12618	2.93766	1.80611
C	-3.99995	1.19352	1.55896
H	-6.51796	-0.69629	0.21850
C	-5.14760	2.47966	-0.31060
C	-6.24910	1.42721	-0.30516
O	-3.23734	1.13268	2.52936
H	-6.74262	1.36413	-1.28212
H	-4.46533	-0.89187	1.62593
H	-5.56947	3.46319	-0.54484
H	-7.02452	1.72527	0.41865

Ru-before TS

Au	1.93195	-0.73203	-1.20193
Au	3.26153	-0.60312	1.39280
Au	-1.55879	2.25247	1.14555
Au	-0.59445	0.19058	3.05828
Au	1.82084	-3.43190	-0.58551
Ru	1.43576	2.39514	-1.56443
Au	-0.87804	0.81297	-1.32505
Au	0.65738	-1.65274	1.33014
Au	-0.64050	-2.21991	-1.24191
Au	1.11959	1.25592	0.94479
Au	-3.76181	1.41533	-0.32659
Au	-3.11712	-0.99442	-1.73064
Au	-2.09995	-0.69326	0.88459
O	2.07874	0.95785	-2.76771
O	0.56101	3.78229	-1.83012
H	3.87354	4.71181	-3.52677
H	2.55259	4.09521	0.39237
H	3.00550	5.70061	-1.47326
C	4.40716	4.48492	-2.59387
H	3.00954	1.15021	-3.03167
C	3.55104	3.68866	0.17082

H	5.47590	4.53146	-2.84915
C	4.08187	5.47125	-1.47906
C	3.49090	2.67858	-0.98218
C	4.13965	3.03578	-2.26014
H	3.86636	3.16446	1.08473
C	4.46768	4.87034	-0.13491
H	4.39390	5.61360	0.66813
O	4.45598	2.16527	-3.08345
H	4.60256	6.41869	-1.66031
H	3.82424	1.67513	-0.69061
H	5.51837	4.53995	-0.16890

Ru-singlet TS

Au	2.26161	-0.62712	-0.81740
Au	2.95772	-0.75081	1.93182
Au	-1.80049	1.98178	1.29149
Au	-1.01029	-0.42754	2.90714
Au	1.77801	-3.36063	-1.04331
Ru	2.05503	2.53889	-1.00815
Au	-0.58824	1.19904	-1.20774
Au	0.46150	-1.93072	1.05507
Au	-0.37338	-1.67008	-1.78195
Au	0.91508	1.07809	1.27684
Au	-4.06926	1.21767	-0.16257
Au	-2.81741	-0.33262	-2.21436
Au	-2.21150	-0.90099	0.45750
O	2.60196	1.08858	-2.28627
O	1.28717	4.02596	-1.43125
H	5.45407	4.68876	-2.95135
H	1.92840	3.00268	0.57714
H	3.17816	5.28178	-2.07338
C	5.18146	4.49717	-1.90868
H	3.54154	1.18177	-2.54337
C	3.52345	3.62899	0.32261
H	6.08310	4.67775	-1.29869
C	4.05113	5.40127	-1.42211

C	4.12920	2.64811	-0.52739
C	4.86666	3.03716	-1.74784
H	3.50137	3.38815	1.38834
C	3.65414	5.09725	0.01896
H	2.72620	5.62044	0.27812
O	5.20550	2.18204	-2.56215
H	4.36444	6.44848	-1.49771
H	4.41626	1.67724	-0.11226
H	4.42652	5.47938	0.70630

Ru-after TS

Au	-2.39400	-0.36067	0.59483
Au	-2.71855	-1.31889	-2.01779
Au	1.98990	1.46971	-1.74851
Au	1.19264	-1.29188	-2.59061
Au	-1.98531	-2.86065	1.79732
Ru	-2.03515	2.80193	0.25147
Au	0.56982	1.50053	0.77112
Au	-0.41184	-2.19969	-0.49629
Au	0.12106	-1.02041	2.16140
Au	-0.75753	0.69975	-1.67603
Au	4.06226	1.16872	0.11378
Au	2.58868	0.31510	2.41574
Au	2.21688	-1.03420	-0.02838
O	-2.66727	1.61581	1.72536
O	-1.07387	4.22262	0.43094
H	-5.58053	4.77273	2.36260
H	-1.71939	2.37571	-1.31386
H	-3.19500	5.30631	1.72871
C	-5.23121	4.71522	1.32693
H	-3.62218	1.69320	1.92478
C	-3.47230	4.07344	-0.87819
H	-6.06485	5.03532	0.67982
C	-4.01508	5.59925	1.05943
C	-4.15002	3.02409	-0.22166
C	-4.95242	3.27817	0.99171

H	-3.22620	3.95114	-1.93246
C	-3.55897	5.48813	-0.38987
H	-2.59406	5.98856	-0.53057
O	-5.34672	2.34403	1.68736
H	-4.25517	6.64139	1.29648
H	-4.38153	2.08960	-0.74324
H	-4.27884	6.00420	-1.04727

Rh-before TS

Au	-2.31512	0.40502	1.43692
Au	-3.10600	0.06123	-1.21716
Au	2.51039	1.64461	0.17936
Au	-0.87137	0.27086	-3.16907
Au	-2.70246	-2.28791	0.51670
Au	0.40694	-0.26403	2.73978
Au	-0.65149	-1.80759	-1.30256
Au	0.04919	-2.63925	1.26286
Au	-0.49324	1.32325	-0.62100
Au	4.26974	-0.19562	-0.82686
Au	2.42225	-1.15450	1.12545
Au	1.67088	-0.29340	-1.83955
Rh	-0.03518	2.41757	1.83895
O	1.72195	3.31492	1.30882
O	-1.12216	1.37717	3.03516
H	-1.61504	3.76530	-1.78804
H	-2.82340	3.13424	1.96159
C	-1.89299	4.51205	-1.02567
H	-3.47867	3.18113	-0.37891
H	-1.84709	5.48172	-1.54167
H	1.52562	4.08388	0.73091
C	-2.47559	4.17445	1.87962
C	-3.28805	4.26436	-0.46223
C	-0.76635	4.55762	-0.01381
C	-1.01988	4.22358	1.41624
H	-2.53907	4.59054	2.89235
C	-3.41708	4.89275	0.91755

O	0.34928	4.92434	-0.39751
H	-4.44766	4.82071	1.28611
H	-4.03912	4.65983	-1.15645
H	-0.40254	4.89512	2.03016
H	-3.17128	5.96574	0.86440

Rh-doublet TS

Au	-2.62940	0.70220	0.23874
Au	-2.66535	-1.44498	-1.47096
Au	2.14477	1.80695	-0.30273
Au	-0.07028	-2.01925	-2.73346
Au	-2.58739	-1.94755	1.42267
Au	-0.13115	1.14122	1.92621
Au	-0.11538	-1.82206	0.05450
Au	-0.11131	-1.58300	2.81615
Au	-0.37743	0.69955	-1.55094
Au	4.37547	0.13933	-0.10879
Au	2.16890	-0.33555	1.62824
Au	2.16369	-0.88264	-1.46034
Rh	-0.56961	3.17280	0.03983
O	1.22923	3.72622	-0.97494
O	-1.84881	2.42486	1.35465
H	-4.79894	3.68086	-1.00412
H	-0.29127	4.38238	0.98840
C	-3.99750	4.42253	-0.90903
H	-3.45055	3.80842	1.08588
H	-4.35738	5.33472	-1.41559
H	1.13126	3.57526	-1.92504
C	-1.28604	5.23946	-0.16145
C	-3.66833	4.73815	0.54585
C	-2.82475	3.96146	-1.73651
C	-1.47913	4.46848	-1.34690
H	-0.43972	5.93030	-0.17780
C	-2.46805	5.66796	0.66856
O	-2.95827	3.27319	-2.73652
H	-2.17675	5.78891	1.71871

H	-4.53866	5.20120	1.02479
H	-0.79065	4.58099	-2.18592
H	-2.73354	6.67590	0.30566

Rh-after TS

Au	-2.51874	0.63057	0.55554
Au	-2.74170	-1.19378	-1.48181
Au	2.15938	1.78769	-0.15556
Au	-0.09655	-1.63180	-2.89654
Au	-2.58689	-2.17506	1.27590
Au	0.06463	1.10615	2.11671
Au	-0.15132	-1.75460	-0.09794
Au	-0.10172	-1.71852	2.67165
Au	-0.56257	0.87435	-1.56086
Au	4.40228	0.11050	-0.20104
Au	2.20901	-0.51324	1.51976
Au	2.17644	-0.83735	-1.53310
Rh	-0.58840	3.07943	0.31240
O	1.20897	3.64196	-0.80154
O	-1.84013	2.36932	1.63855
H	-4.91705	3.42852	-0.64673
H	0.16801	3.93194	1.41136
C	-4.12372	4.18296	-0.71290
H	-3.41016	3.79682	1.28633
H	-4.55019	5.02582	-1.28274
H	1.06156	3.53226	-1.74962
C	-1.36264	5.01693	-0.30371
C	-3.66800	4.66149	0.66075
C	-3.02865	3.63312	-1.59771
C	-1.65258	4.11233	-1.34790
H	-0.46031	5.62302	-0.39621
C	-2.45133	5.57147	0.56728
O	-3.28655	2.90767	-2.55132
H	-2.05435	5.79707	1.56505
H	-4.49046	5.18945	1.15757
H	-0.99434	4.02771	-2.21373

H	-2.73829	6.54321	0.12661
---	----------	---------	---------

Zn-before TS

Au	-1.68961	1.73402	0.86449
Au	-1.97540	-0.53150	-1.08465
Au	2.12616	0.28258	-1.49241
Au	-0.53254	1.77747	-1.96208
Au	-3.28321	-0.42341	1.62969
Zn	1.59216	3.03640	-0.02088
Au	1.70782	0.73879	2.68345
Au	-1.73230	-2.81338	0.39360
Au	-0.50682	-0.70904	2.01665
Au	-3.24516	1.82324	-1.72281
Au	3.20375	-2.22623	-1.45459
Au	1.97308	-1.36053	0.94553
Au	0.35748	-2.11638	-1.32757
O	-0.04864	3.26281	1.01310
O	1.52677	2.29276	-1.77003
H	4.17143	0.85336	1.35515
H	3.77184	4.40790	-1.19091
H	0.17331	3.38088	1.94590
C	4.59898	1.86823	1.29198
C	4.22056	4.44663	-0.18668
H	4.49751	1.85017	-0.86889
C	3.23373	3.96065	0.87655
H	5.37341	1.91159	2.07371
C	3.53545	2.85330	1.71456
H	4.44757	5.50551	-0.00501
C	5.20501	2.14957	-0.07512
C	5.51162	3.63469	-0.19908
O	2.91073	2.64222	2.80776
H	6.08117	3.84787	-1.11165
H	2.66640	4.73940	1.39911
H	6.10631	1.54048	-0.21491
H	6.14664	3.93518	0.64953

Zn-singlet TS

Au	-2.58514	-0.29729	0.90425
Au	-3.42850	-0.09917	-1.77997
Au	2.24043	1.25828	-0.87581
Au	-0.65450	0.49404	-1.64067
Au	-2.05706	-2.88712	1.77413
Zn	-0.44871	2.00907	0.89249
Au	1.74911	1.12203	2.38392
Au	-1.09244	-2.15502	-0.81312
Au	0.21008	-1.15700	1.71877
Au	-2.77472	2.38519	-0.62674
Au	4.20741	-0.55942	-1.51307
Au	2.85892	-0.94032	0.90635
Au	1.44187	-1.50491	-1.65526
O	-1.74431	1.46208	2.20465
O	0.39925	2.32419	-0.75683
H	2.42118	4.82873	0.13873
H	-2.08836	3.76520	0.27637
H	-1.29665	1.03339	2.94772
C	1.50426	5.18947	0.61948
C	-1.31885	4.72738	1.25575
H	0.27466	4.58009	-1.03032
C	-0.29813	4.05782	1.97159
H	1.77197	6.11103	1.16190
C	1.09357	4.18344	1.66118
H	-2.26154	4.87480	1.78422
C	0.40376	5.47297	-0.40140
C	-0.91762	5.79701	0.27768
O	1.98095	3.50637	2.24472
H	-1.71291	5.97680	-0.45413
H	-0.54422	3.53958	2.89791
H	0.70656	6.30114	-1.05213
H	-0.81878	6.72384	0.87011

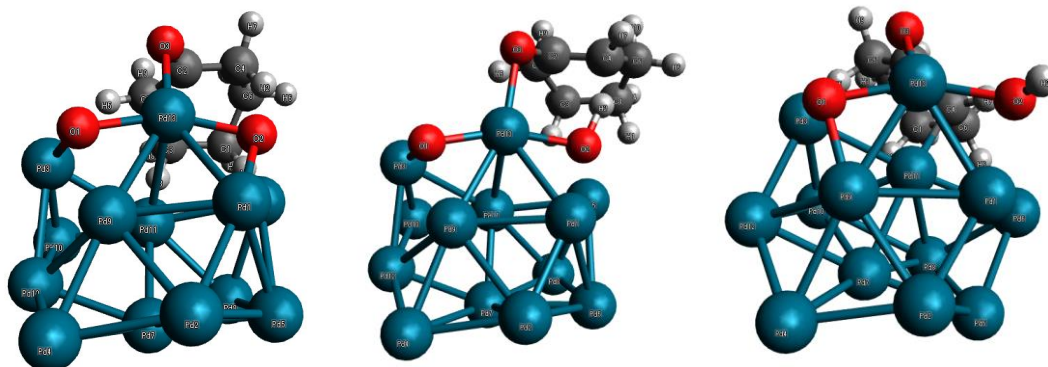
Zn-after TS

Au	-2.42205	0.30179	0.99874
----	----------	---------	---------

Au	-3.42926	0.01024	-1.61279
Au	2.27964	0.97550	-0.93519
Au	-0.66310	0.61482	-1.71168
Au	-2.58774	-2.35514	1.87865
Zn	-0.15441	2.33718	0.58479
Au	1.90486	0.68605	2.44299
Au	-1.32475	-1.93755	-0.64541
Au	0.00062	-1.24655	1.92246
Au	-2.74941	2.68081	-0.85158
Au	4.01080	-1.05305	-1.60140
Au	2.51956	-1.37490	0.72507
Au	1.13315	-1.67569	-1.83285
O	-1.24421	2.11523	2.08003
O	0.73615	2.43881	-1.00063
H	4.43208	4.01409	0.83681
H	-2.60240	4.28285	-0.56960
H	-0.76105	1.63723	2.77086
C	3.53579	4.57847	1.11369
C	0.75058	5.11510	1.43588
H	2.41991	4.13427	-0.67933
C	1.30478	4.15844	2.20972
H	3.86052	5.45746	1.69365
C	2.68896	3.72908	2.01322
H	-0.27789	5.42104	1.63644
C	2.72422	5.02228	-0.10403
C	1.46633	5.77596	0.31025
O	3.13892	2.71572	2.56500
H	0.77748	5.88803	-0.53761
H	0.74986	3.68903	3.02110
H	3.34483	5.64151	-0.76004
H	1.70445	6.80471	0.63107

■ Pd₁O₂Pd₁₂

before TS	Singlet TS	after TS
-11.0	9.8	-33.8



Pd₁O₂Pd₁₂

Pd	-1.90732	0.20714	1.48056
Pd	-1.43050	2.58232	0.56305
Pd	2.66601	-1.21073	1.02178
Pd	1.19065	3.13618	-0.14041
Pd	-2.77963	0.71550	-1.05703
Pd	-2.23455	-2.07792	0.03596
Pd	-0.09378	0.96810	-1.27980
Pd	-1.53717	-1.22598	-2.40737
Pd	0.78553	0.88513	1.42441
Pd	2.65025	-1.51205	-1.65494
Pd	0.31583	-1.51775	-0.40586
Pd	2.50097	0.95120	-0.83647
Pd	-0.06745	-1.50663	2.45526
O	1.65860	-0.53854	2.58927
O	-1.99683	-1.72995	2.01556

before TS

Pd	0.31090	-2.06484	-1.54500
Pd	2.77038	-1.48722	-0.85674
Pd	-0.88252	2.68716	-0.90433

Pd	3.50186	1.20393	-0.45148
Pd	1.16023	-2.86383	0.96492
Pd	-1.61325	-2.10360	0.39308
Pd	1.67261	-0.13794	1.25145
Pd	-0.37997	-1.48141	2.64763
Pd	1.01241	0.60976	-1.47683
Pd	-0.85837	2.95506	1.75448
Pd	-0.91670	0.46047	0.77078
Pd	1.43454	2.47568	0.60570
Pd	-1.48812	-0.13119	-2.14522
O	-0.44720	1.54988	-2.48353
O	-1.68031	-2.06332	-1.64443
H	-3.75671	-1.34934	1.37595
O	-3.75141	0.43883	-2.40839
H	-4.16878	-1.83312	-1.10601
H	-3.04138	0.83519	1.36180
C	-4.62461	-0.66095	1.40465
C	-4.30872	0.24009	-1.32627
C	-4.13277	0.77715	1.15811
C	-4.96925	-1.07602	-1.02653
H	-5.05133	-0.75116	2.41030
C	-4.39825	1.29517	-0.26558
H	-3.73590	2.13166	-0.52654
C	-5.62227	-1.12132	0.34868
H	-5.96742	-2.13905	0.56396
H	-5.66876	-1.29472	-1.84424
H	-4.59613	1.47467	1.86668
H	-5.43474	1.66733	-0.32466
H	-6.51746	-0.48183	0.36683

singlet TS

Pd	-0.70363	-1.79348	-1.48336
Pd	1.83304	-2.26480	-1.31315
Pd	0.13281	2.96466	-0.58330
Pd	3.62823	-0.14303	-0.93582
Pd	0.20193	-3.04885	0.83044

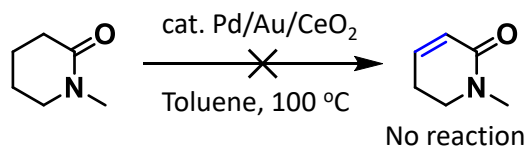
Pd	-2.16430	-1.32070	0.79138
Pd	1.68872	-0.75884	0.98320
Pd	-0.42085	-1.31761	2.77616
Pd	1.00718	0.43809	-1.59952
Pd	0.65751	2.84785	2.03058
Pd	-0.53026	0.73529	0.95985
Pd	2.42896	1.76152	0.46405
Pd	-1.62896	0.79180	-1.78477
O	-0.13297	1.96918	-2.28553
O	-2.60721	-0.89730	-1.25155
H	-4.77067	-1.03953	1.17755
O	-3.57616	1.75950	-2.22945
H	-3.79209	-0.66363	-1.34811
H	-3.55185	0.85884	1.37374
C	-5.42664	-0.17397	0.97897
C	-4.37597	1.28500	-1.36155
C	-4.60334	1.12139	1.15587
C	-5.00199	0.01642	-1.48930
H	-6.23119	-0.22466	1.72331
C	-4.61144	2.03319	-0.07605
H	-3.86492	2.83298	0.01330
C	-6.01769	-0.33230	-0.42620
H	-6.37918	-1.35907	-0.56029
H	-5.19100	-0.30474	-2.51764
H	-4.95699	1.69377	2.02196
H	-5.59778	2.51709	-0.16805
H	-6.90858	0.31248	-0.51832

after TS

Pd	0.32193	1.52824	1.93125
Pd	2.70297	1.11032	0.86298
Pd	-1.13094	-2.59342	0.18779
Pd	3.45615	-1.16230	-0.48892
Pd	1.28044	2.76436	-0.70616
Pd	-1.25959	2.89330	0.13478
Pd	1.14624	0.10522	-1.26176

Pd	-0.77977	1.74147	-2.33581
Pd	1.22899	-1.12410	1.28441
Pd	-0.89804	-1.41618	-2.27609
Pd	-1.25687	0.19907	-0.06091
Pd	1.25467	-2.66774	-0.91288
Pd	-1.06594	-0.73279	2.68873
O	-0.18402	-2.34225	1.95512
O	-1.35504	1.26116	3.19408
H	-3.52254	-0.14001	-2.15870
O	-3.31252	-1.36239	2.03419
H	-1.09969	1.42791	4.11120
H	-5.54343	-1.64951	-1.86680
C	-4.44222	0.21633	-1.65582
C	-3.62539	-0.86000	0.93548
C	-5.20955	-0.96430	-1.07828
C	-3.25317	0.50743	0.55517
H	-5.04448	0.73272	-2.41364
C	-4.36601	-1.72783	-0.06296
H	-3.58264	-2.29763	-0.60161
C	-4.06399	1.17512	-0.53615
H	-3.50725	2.04525	-0.92643
H	-3.07950	1.12896	1.44423
H	-6.12045	-0.58887	-0.58660
H	-4.94629	-2.46720	0.50087
H	-4.99090	1.58519	-0.09414

■ Model reaction: Aerobic dehydrogenation of *N*-Methyl-2-piperidone



■ DFT

cluster	Before TS	TS	After TS	Before TS	β -H elimination TS	After TS
0	-8.5	7.8	2.4	-15.9	-9.7	-18.2

Before TS

Au	-1.99571	1.85118	-1.03645
Au	-3.05252	-0.62179	-1.60421
Au	2.45040	-0.21601	-0.77828
Au	-1.22569	-3.00852	-1.11037
Au	-3.56590	0.69353	1.10988
Au	0.10051	2.26608	1.02251
Au	-1.18838	-0.77833	0.61611
Au	-1.25789	0.71946	2.93947
Au	-0.24743	-0.52125	-2.20765
Au	3.57117	-1.63541	1.29918
Au	1.38146	0.02840	1.99361
Au	1.09238	-2.54061	0.32737
Pd	0.71170	2.16112	-1.78123
O	1.66285	0.53171	-2.58872
O	-0.50418	3.40988	-0.74453
H	2.99735	2.97261	1.04234
H	2.63797	4.35239	-0.02647
C	3.43431	3.70797	0.34930
O	2.40641	3.58424	-2.18284
C	3.52156	3.04507	-1.98381
N	4.08355	3.03265	-0.76134

H	4.17640	4.30814	0.88906
H	3.62819	1.48595	-3.33684
H	5.20068	1.86170	0.53472
C	5.34638	2.36731	-0.43109
H	5.14023	0.48693	-1.45293
C	4.23336	2.38442	-3.12836
C	5.78645	1.38119	-1.49195
H	4.10739	3.04228	-3.99577
H	6.11604	3.14105	-0.27780
C	5.68513	2.02494	-2.86362
H	6.80793	1.05324	-1.26751
H	6.05679	1.35533	-3.64694
H	6.31411	2.92727	-2.89166

TS

Au	-2.07231	1.85942	-0.96625
Au	-3.11494	-0.60596	-1.56126
Au	2.44059	-0.03758	-0.79070
Au	-1.05823	-2.89767	-1.38397
Au	-3.53642	0.51071	1.15280
Au	-0.09768	2.10878	1.23847
Au	-1.10832	-0.85250	0.54168
Au	-1.23923	0.33321	3.05584
Au	-0.31512	-0.20796	-2.24884
Au	3.66465	-1.58497	1.14171
Au	1.39751	-0.11808	1.97027
Au	1.22723	-2.51338	0.09836
Pd	0.65103	2.38110	-1.55102
O	1.86176	1.00247	-2.57287
O	-0.65145	3.40902	-0.41976
H	3.84500	2.64217	1.58361
H	2.68201	3.75589	0.81067
C	3.72762	3.44096	0.83874
O	2.25721	3.84422	-1.42651
C	3.37608	3.23703	-1.58027
N	4.12088	2.95274	-0.46656

H	4.34847	4.29557	1.14724
H	2.78551	1.66778	-2.81732
H	5.67346	1.86036	0.36104
C	5.47214	2.41224	-0.56848
H	5.02472	0.59213	-1.61182
C	3.77058	2.72408	-2.85513
C	5.63272	1.50041	-1.76946
H	3.34356	3.30454	-3.67584
H	6.20287	3.23930	-0.61200
C	5.17722	2.20811	-3.03646
H	6.67956	1.18042	-1.84043
H	5.23094	1.52373	-3.89345
H	5.88140	3.02852	-3.25920

After TS

Au	-2.03634	2.00411	-1.11919
Au	-3.34146	-0.39827	-1.36424
Au	2.74867	0.20322	-0.63752
Au	-1.39446	-2.91839	-1.35429
Au	-3.30839	0.83951	1.25314
Au	-0.16757	1.89473	1.17545
Au	-1.25397	-1.00290	0.66705
Au	-1.03427	0.21023	3.19219
Au	-0.50391	-0.20420	-2.10173
Au	3.55339	-1.94227	0.93590
Au	1.42894	-0.33101	1.87918
Au	1.14612	-2.15572	-0.52870
Pd	0.85214	2.22219	-1.62489
O	2.17094	1.01231	-2.70934
O	-0.39750	3.27240	-0.44566
H	3.68129	2.21110	1.93405
H	2.42040	3.10142	1.03652
C	3.49420	2.91408	1.11346
O	2.45651	3.62631	-1.29847
C	3.64399	3.10653	-1.30561
N	3.99791	2.32895	-0.13169

H	4.00406	3.86674	1.33401
H	2.90693	1.61113	-2.93243
H	5.54618	1.29250	0.80104
C	5.43242	2.03014	-0.00551
H	5.46572	0.62012	-1.61701
C	4.51122	3.19197	-2.35677
C	6.01335	1.52604	-1.30753
H	4.15653	3.75964	-3.21541
H	5.96661	2.94770	0.30778
C	5.88827	2.60596	-2.37348
H	7.05925	1.23420	-1.15409
H	6.11059	2.19126	-3.36655
H	6.65541	3.38079	-2.20246

Before TS

Au	-1.91775	2.01509	-0.47156
Au	-3.78868	0.15182	-1.14745
Au	2.74487	-0.21100	-0.48350
Au	-1.80781	-1.83095	-2.13015
Au	-3.36497	0.44845	1.72356
Au	0.65217	1.51674	1.08558
Au	-1.27974	-0.88657	0.42198
Au	-0.94032	-0.04421	3.04049
Au	0.04987	0.24653	-1.95647
Au	3.08596	-2.88366	0.32410
Au	1.52550	-0.96657	1.91897
Au	0.72380	-2.41428	-0.99578
Pd	1.52405	3.25198	-1.12570
O	0.97982	2.02400	-2.77745
O	-0.23762	3.19545	0.01831
H	6.10544	1.79853	1.45283
H	5.70519	0.70582	0.10210
C	5.30513	1.44865	0.79470
O	4.13428	1.22011	-1.65169
C	4.14605	2.36753	-1.12428
N	4.77072	2.57940	0.05800

H	4.52241	0.96988	1.40801
H	0.23479	2.51100	-3.15787
H	5.50960	3.91905	1.46207
C	4.64395	3.83722	0.79567
H	5.52799	5.10687	-0.68928
C	3.44454	3.48470	-1.78278
C	4.58045	5.02100	-0.14037
H	3.46321	3.40943	-2.87113
H	3.74398	3.79570	1.43416
C	3.44896	4.82995	-1.13853
H	4.44796	5.94022	0.43991
H	2.47751	4.93723	-0.52402
H	3.38504	5.63826	-1.87281

β -H elimination TS

Au	-1.96935	1.95677	-0.52958
Au	-3.78437	0.01274	-1.13680
Au	2.78663	-0.20194	-0.51159
Au	-1.76482	-1.93575	-2.06889
Au	-3.34969	0.41521	1.72938
Au	0.63382	1.55548	1.01255
Au	-1.24424	-0.91848	0.45921
Au	-0.91017	0.02213	3.03958
Au	0.05616	0.18497	-1.93843
Au	3.16394	-2.83108	0.37020
Au	1.57158	-0.87534	1.91778
Au	0.78672	-2.43952	-0.95312
Pd	1.36666	3.45615	-1.15559
O	0.82996	2.03570	-2.70559
O	-0.35437	3.22409	-0.00493
H	6.05696	2.06379	1.33884
H	5.70385	0.92697	0.01109
C	5.26847	1.64810	0.70461
O	4.08140	1.31770	-1.73199
C	4.04076	2.46199	-1.21600
N	4.64126	2.73022	-0.03315

H	4.53504	1.12711	1.34271
H	0.04922	2.44710	-3.10155
H	5.11118	4.09812	1.46076
C	4.29073	3.91116	0.75992
H	4.99961	5.48014	-0.52968
C	3.31982	3.55534	-1.90624
C	4.04937	5.12786	-0.10151
H	3.20325	3.42549	-2.98034
H	3.39117	3.67894	1.35685
C	3.14638	4.80760	-1.26543
H	3.64996	5.93938	0.51536
H	1.82023	4.70264	-0.28200
H	2.85588	5.65371	-1.88791

After TS

Au	-1.84114	2.15772	0.25978
Au	-3.49746	0.59827	-1.28328
Au	3.03222	-0.16540	0.18951
Au	-1.58508	-1.53881	-2.61526
Au	-3.50998	0.08208	1.59115
Au	0.66094	1.02611	1.54003
Au	-1.34142	-0.93912	0.11487
Au	-1.23249	-0.92276	2.87970
Au	-0.35212	0.84385	-2.00399
Au	3.13542	-2.95942	-0.33418
Au	1.24260	-1.67199	1.64248
Au	0.96613	-1.76162	-1.45019
Pd	1.50209	3.25862	-0.24338
O	0.46524	2.82346	-2.16445
O	-0.06906	3.05099	1.04296
H	6.97369	3.88198	1.03634
H	6.51608	2.15979	0.93593
C	6.14825	3.16855	1.11988
O	4.73035	1.31098	-0.29071
C	4.42589	2.51660	-0.44990
N	5.12632	3.50374	0.14221

H	5.73713	3.22042	2.13759
H	-0.32313	3.38304	-2.17022
H	5.44460	5.53538	0.42408
C	4.59701	4.86598	0.24069
H	4.53704	5.61085	-1.78409
C	3.30988	2.89432	-1.34419
C	3.83391	5.30711	-0.99202
H	2.98613	2.10174	-2.02026
H	3.94143	4.91428	1.12706
C	2.98294	4.22393	-1.57013
H	3.24036	6.19585	-0.74979
H	2.27443	3.59863	1.04650
H	2.36083	4.46879	-2.42972

第5章

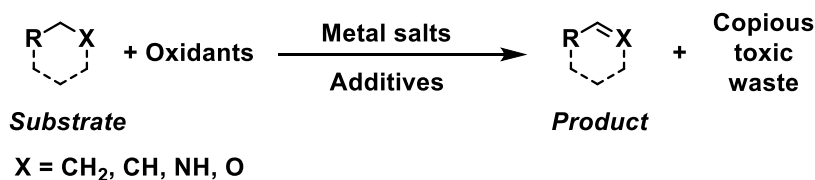
Pd–Au/Al₂O₃触媒を用いたアミンの
アクセプターレス酸素化による
単純脱水素型アミド合成

5.1. 背景

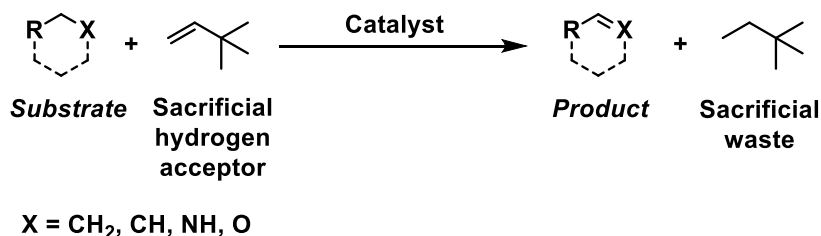
5.1.1. 単純脱水素型反応

第一章で述べたように、グリーンケミストリーの観点から環境調和的な有機合成法が望まれている。従来の酸化反応は基質から酸素や金属酸化物、オレフィンといった水素アクセプターへの水素移動を利用したものである^[1]。水素豊富な中心原子に隣接する原子からの水素引き抜き反応はほとんどの場合でエネルギー的に好ましくなく、そのためこのような有機化合物の脱水素反応はしばしば化学量論量もしくは過剰量の酸化剤を必要とし、それに伴って副生成物を生じる (Scheme 5-1 A, B)^[1]。単純脱水素反応はC-H結合やN-H結合、O-H結合を触媒的に切断し、水素ガスを生成する反応のことで、量論量の酸化剤を必要とせず、効率的に非汚染型の基質活性化が可能である。生成する水素ガスはそれ自体が環境調和的なエネルギーとなり、原子効率は100%に達する (Scheme 5-1 C)。このように、単純脱水素反応は、次世代型の環境調和型有機合成として注目されている。

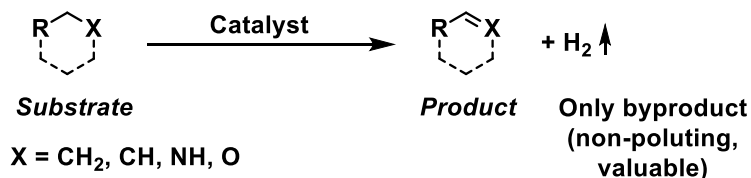
(A) Dehydrogenation/oxidation by conventional oxidants



(B) Hydrogen-transfer reactions. Liberated hydrogen binds to a sacrificial acceptor molecule



(C) Acceptorless dehydrogenation. Dehydrogenation leads to liberation of hydrogen gas, which is removed from the reaction mixture under reflux conditions or by vacuum.



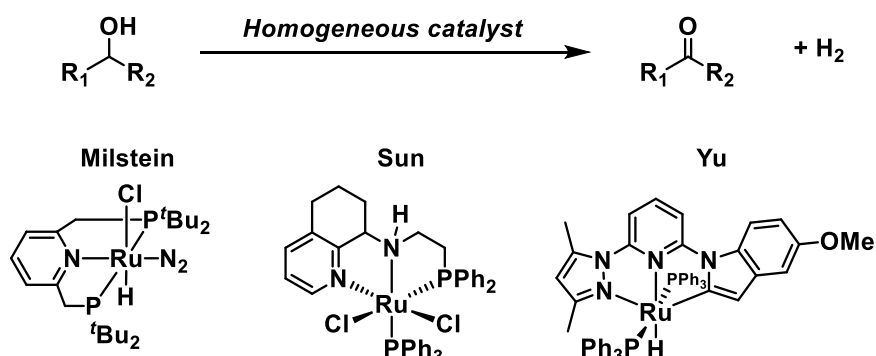
Scheme 5-1. 従来型酸化反応 (A, B) と単純脱水素型反応 (C)

5.1.1.1. 単純脱水素型アルコール酸化

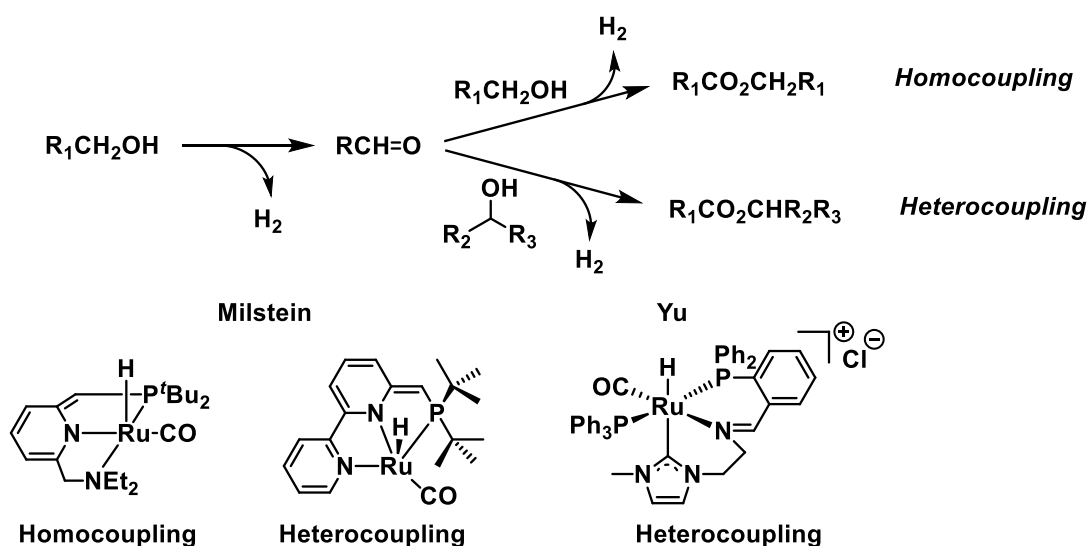
アルコールを酸化し、ケトンやカルボン酸またはその誘導体などを得る酸化反応は最も基礎的な有機反応である。これらの酸化反応は古典的には重金属試薬などを用いていたが、近年環境調和的な有機合成として酸素を酸化剤とした酸化的脱水素反応による合成法が開発されている。さらなる展開として、単純脱水素型のアルコール酸化反応が着目されている。単純脱水素型のアルコール酸化はファインケミカルズのクリーンな合成法として価値があるだけでなく、同時に水素ガスを生成することから、水素貯蔵技術としても魅力的である。これらのアルコールの単純脱水素型反応は、ピンサー型などの多座配位子を用いた均一系触媒によって行われているが (Scheme 5-2 A)^[2]、不均一系Re触媒や不均一系Co触媒を用いたアルコールの単純脱水素反応も報告されている^[3]。均一系触媒の例ではその反応機構についても検討されており、Metal ligand cooperation (MLC) 機構で基質からの脱水素が進行することが想定されている^[4]。

単純脱水素型アルコール酸化の更なる応用として、アルコール同士のカップリングによる単純脱水素型のエステルの合成が報告されている (Scheme 5-2 B)^[5]。これらの報告はほとんどが1種類のアルコールを基質としたホモカップリング反応であるが、アルコールの求核性の違いを利用したヘテロカップリング反応も報告されている。求核剤として水を利用した、アルコールと水とのカップリングによる単純脱水素型カルボン酸合成なども報告されている (Scheme 5-2 C)^[6]。メタノールを基質にした単純脱水素型反応によるCO₂生成についてはDFT計算による詳細な検討も行われていて、アルコールの単純脱水素、水酸化物イオンの求核付加、ヘミアセタールの単純脱水素で反応が進行することが想定されている^[7]。

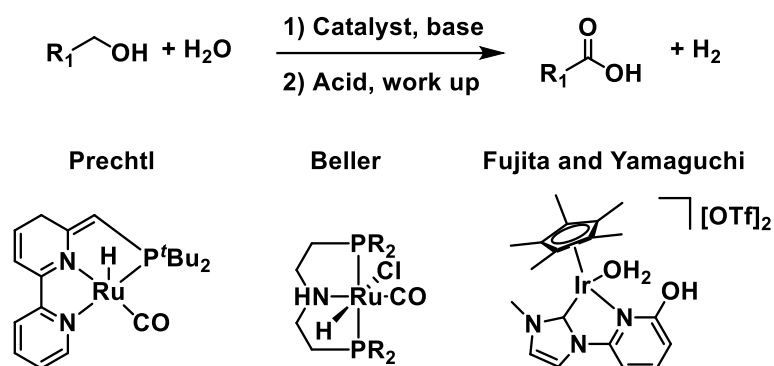
(A) Acceptorless dehydrogenation of alcohol catalyzed by homogeneous catalyst



(B) Acceptorless coupling of alcohol



(C) Acceptorless coupling of alcohol and water



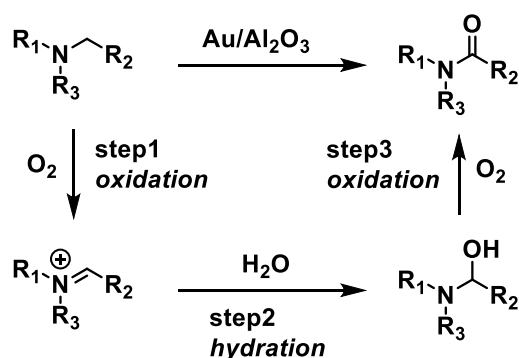
Scheme 5-2. 単純脱水素型アルコール酸化

5.1.1.2. 単純脱水素型アミン変換

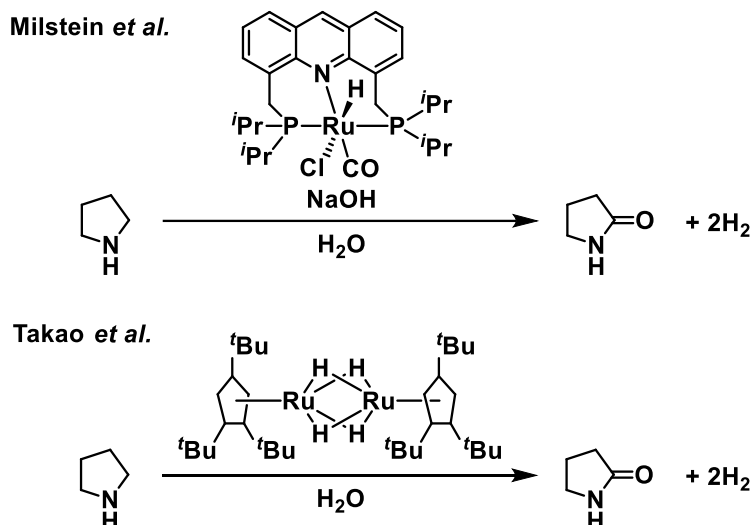
アミンの分子変換も有機化学における基礎的な反応である。単純脱水素型のアルコール変換において、アミンを求核剤として利用することで、単純脱水素型のアミン酸化によるアミド合成を実現できる。このようなアルコールとアミンの単純脱水素型カップリングによるアミド合成はほとんどが均一系触媒を用いた例であるが^[8]、少数ながらAg触媒などの不均一系触媒を用いた例も報告されている^[9]。

アミンの α 酸化は基質の炭素骨格を保持したままアミンを対応するアミドに変換でき、有用な反応である。分子状酸素を酸化剤とした酸化的脱水素としては担持Auナノ粒子触媒を用いたアミンの α 酸化が報告されている^[10](Scheme 5-3 A)。反応機構としてはアミンからのイミンもしくはイミニウムカチオンの生成、水の求核付加、生成したヘミアミナルの酸化による機構が想定されている。一方、水を酸素源とした単純脱水素型のアミン α 酸化反応は均一系Ru触媒による2例しかなく、不均一系触媒を用いた報告はない^[11](Scheme 5-3 B)。

(A) Aerobic α -oxidation of amine



(B) Acceptorless α -oxidation of amine



Scheme 5-3. アミンの α 酸化反応

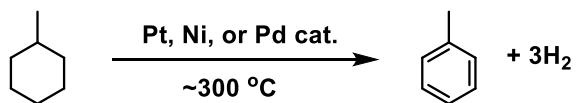
5.1.1.3. 単純脱水素型芳香環形成反応

エネルギーの貯蔵・輸送手段として水素貯蔵システムが注目されている。液相有機水素キャリアは、水素豊富な物質と、水素不足な物質間の水素化・脱水素化反応を利用して水素を貯蔵する。この鍵となるのが水素豊富な物質から水素不足な物質への単純脱水素芳香環形成反応であり、シクロヘキサンからベンゼン、メチルシクロヘキサンからトルエン、デカリンからナフタレンなどへの単純脱水素型芳香環形成反応に、PtやNiなどの担持金属触媒が高温高圧の条件下で用いられている (Scheme 5-4 A)^[12]。

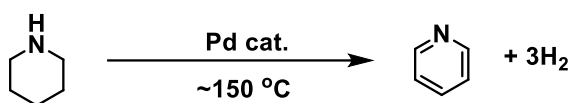
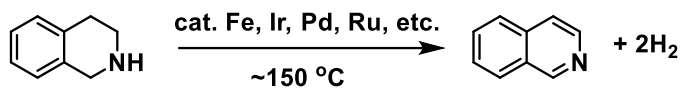
液相有機合成において注目されている単純脱水素反応として*N*-ヘテロサイクルの単純脱水素反応が挙げられる。*N*-ヘテロサイクルの単純脱水素は、水素キャリアとしての応用のみならず、有機分子変換としても重要である (Scheme 5-4 B)。このような*N*-ヘテロサイクルの単純脱水素反応はテトラヒドロ (イソ) キノリンを基質にしたものがほとんどで、ピペリジンやピロリジンなどの単純な環状アミンを基質としたものは報告が少なく、不均一系Pd触媒を用いた例のみが報告されている^[13]。環状アミンの単純脱水素型芳香環形成が比較的困難な理由として、環状アミンが脱水素されて生じるイミン中間体に対してアミン自体が求核剤となって反応し、多量化することが知られている。また、イミンが3量化することも課題である。そのため、単純脱水素の反応条件では多量化が優先していると考えられる^[14]。

他に重要な単純脱水素型芳香環形成反応として、当研究室の報告しているシクロヘキサノン類からフェノール類やアニリン類への単純脱水素反応が挙げられる (Scheme 5-4 C)^[15]。シクロヘキサノンからフェノールや芳香族アミン、シクロヘキサノンオキシムから芳香族アミンへの単純脱水素反応が開発されている。これらの反応は主に担持Pdナノ粒子触媒を用いており、シクロヘキサノンからフェノールへの単純脱水素反応は脱水素体中間体のシクロヘキセノンの不均化によって目的生成物が生成することが想定されている。

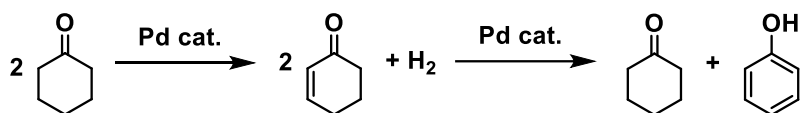
(A) Acceptorless dehydrogenation of cycloalkane



(B) Acceptorless dehydrogenation of *N*-heterocycle



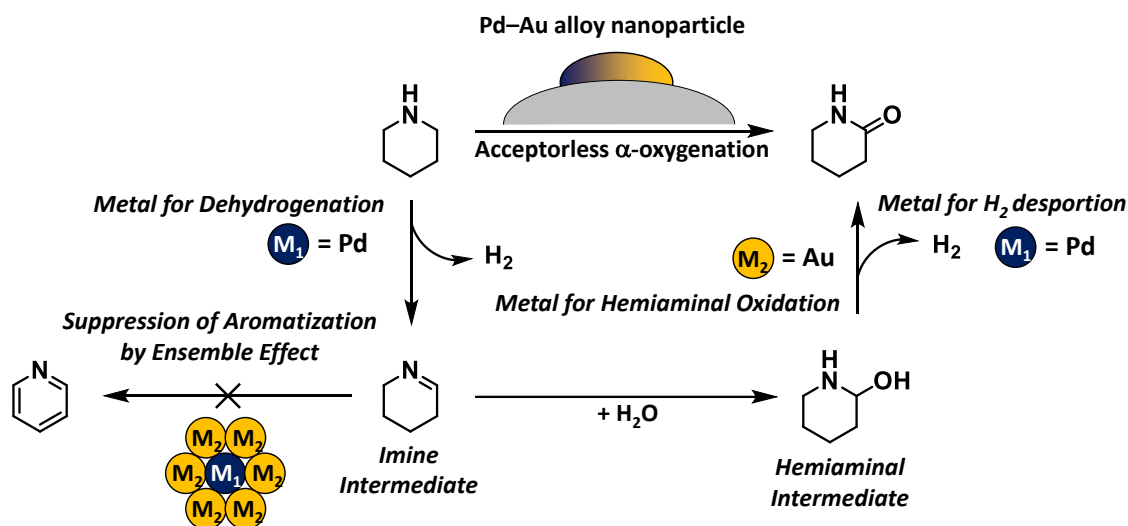
(C) Acceptorless dehydrogenation of cyclohexanone



Scheme 5-4. 単純脱水素型芳香環形成反応

5.2. 本研究の対象

本研究では環状アミンのアクセプターレス α 酸化反応を、不均一系触媒を用いて開発することを目的とした。本研究の戦略として、イミン中間体の脱水素による芳香環形成を抑制し、選択的に環状アミドを合成するために触媒設計を行った (Scheme 5-5)。まず、環状アミンからの単純脱水素反応によってイミン中間体が生成する。この単純脱水素反応の活性種として、ピペリジンからピリジンへの単純脱水素反応が報告されているPdに着目した。次に副反応であるイミン中間体からの芳香環形成反応が、シクロヘキサノン脱水素と同様に不均化機構で進行していることを想定し、不均化の活性点がアミン脱水素金属種のアンサンブルであることを推定した。そこで、アミンの脱水素を担うPd種と脱水素に不活性な金属を二元化することによって、芳香環形成反応を抑制できると考えた。次に、目的反応であるアミド合成を促進するために、イミンに水が付加したヘミアミナル中間体の酸化を促進することを考え、Auに着目した。酸素を酸化剤としたアミンの α 酸化反応が不均一系Au触媒によって開発されており、Au触媒はヘミアミナルを効率的に酸化できることが知られている。またAuの触媒効果による芳香環形成反応は現在報告されておらず、イミンからの芳香環形成をアンサンブル効果によって抑制する金属としては適していると考えられる。このような想定のもと調製したPd-Au/Al₂O₃触媒が、環状アミンから環状アミドへのアクセプターレス α 酸化反応に高活性を示すことを見出した。



Scheme 5-5. 本研究の触媒設計

5.3. 実験

5.3.1. 試薬

触媒調製、触媒反応に使用した試薬およびその購入先を **Table 5-1** に示す。

金属酸化物担体については使用前に 550 °C で 3 h 焼成を行った。

Table 5-1. 実験に使用した試薬および購入先

試薬名	購入先
γ -Al ₂ O ₃ (KHS-24)	住友化学
HAuCl ₄ ·4H ₂ O, Dioctylamine, Nicotine	富士フィルム和光純薬
NaBH ₄ , Biphenyl, Dioxane, Acetone,	関東化学
4- ^t Pr-piperidine, 2-Phenylpiperidine, 4-Methylpiperidine, 4-Phenylpiperidine, Pyrrolidine, Dibenzylamine 4-(Trifluoromethyl)piperidine, <i>N</i> -Methylpyrrolidine, <i>N</i> -Methylpiperidine, 1-Ethylpyrrolidine, Piperidine, (<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidine, 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidine, 1-(3-Cyanopropyl)pyrrolidine	東京化成
PdCl ₂	小島化学薬品
KCl	ナカライテスク

5.3.2. 分析装置

GC

(株)島津製作所製 GC-2014 AFsc を用いた。ケトンの定量については、キャリアガスは窒素、検出器は FID、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 InertCap-5 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm) を用いた。

GC-MS

(株)島津製作所製 GCMS-QP2010 を用いた。キャリアガスは He、カラムは(株)ジーエルサイエンス製 InertCap5 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm)を用い、イオン化電圧は 70 V とした。

XANES・EXAFS 測定 (SPrng-8)

SPrng-8, BL14B2 を用いた。

XRD

(株)Rigaku 製 SmartLab を用いた。測定には CuK α 線を利用した。

5.3.3. 実験操作

5.3.3.1. 触媒調製

逐次的な析出沈殿法のち、 NaBH_4 還元で調製した。 $\text{Pd}_1\text{-Au}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製する手順を以下に示す。

- ① 300 mL ビーカーに PdCl_2 (0.05 mmol), KCl (0.20 mmol) を純水 100 mL に溶かした。
- ② 550 °C で 3 h 焼成した Al_2O_3 2.0 g を①に加え、15 min 攪拌した。
- ③ 1 M NaOH_{aq} で pH = 10 となるように調整し、17 h 攪拌した。
- ④ 吸引濾過後、純水 2 L で洗浄し室温で吸引乾燥させ、薄茶色粉末を得た。
- ⑤ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.375 mmol) を純水 100 mL に溶解させ、④で得られた薄茶色粉末をすべて加えて 15 min 攪拌した。
- ⑥ 1 M NaOH_{aq} を用いて pH = 9 に調製し、17 h 攪拌した。
- ⑦ 吸引濾過後、純水 2 L で洗浄し吸引乾燥させ、薄黄色粉末を得た。
- ⑧ 得られた固体を純水 50 mL に分散させたのち、 NaBH_4 70 mg を加え 2 h 攪拌した。
- ⑨ 桐山濾過と洗浄を行い、暗色粉末を得た。

Au および Pd の担持量を変える際には①および⑤での金属量を調整した。 KCl は PdCl_2 の 4 倍の物質質量を用いた。

XANES・EXAFS 測定 (SPring-8)

サンプル 130 mg を適切な圧力でプレスすることで、 Φ : 10 mm のペレットを作成し、蛍光法で Pd-K 端および Au-L3 端を測定した。標準サンプルとして Pd foil, PdO, Au foil, を用いた。XANES (X 線吸収端近傍構造) および EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) は Athena および Artemis (Demeter, ver. 0.9.025; Bruce Ravel) を用いて解析した。 k^3 -weighed EXAFS スペクトルは $R = 3\text{-}12.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲をフーリエ変換し、解析に用いた。

5.3.3.2. 触媒反応

典型的な触媒反応の手順を以下に示す。グローブボックス内で耐圧管に磁気攪拌子、基質 (0.5 mmol)、触媒 (60 mg)、純水 (1 mL)、ジオキサン (1 mL) を入れ、蓋を閉めた。オイルバスを用いてバス温度 200 °C (液温が約 170 °C) で反応させた。一定時間経過後、内標準物質のビフェニル (0.5 mmol) とアセトン 10 mL を加えよく溶解させたのち、ディスパーザブルシリンジで触媒を濾別し、試料溶液とした。基質および生成物の定量には GC、定性には GC-MS を用いた。

5.3.3.3. 計算手法

Gaussian 16^[16]を用いてDFT計算を行った。汎関数としてM06^[17]、基底関数はSDD^[18] (Au, Pd)および6-31G(d,p)^[19] (その他の元素) を用いた。溶媒効果はCPCM (water) とした。インプットファイルの座標作成、アウトプットファイルの描画にはAvogadroを用いた。分子科学研究所の計算機資源を用いたAu₁₉Pd₁に対するヘミアミナールの吸着構造計算のインプットファイルを以下に示す。

```
%mem=100GB
%NProcShared=40
%chk=Au19Pd1-EENTO.chk
#p opt freq Pop=NBO gen pseudo=read M06_SCRF(CPCM,solvent=water)
```

PdAucluster optimize

0 2

Au	-1.34018	0.43646	4.96221
Au	0.65257	4.68053	-1.99114
Au	-4.05744	-2.22563	-2.50133
Au	4.11194	-2.87042	-0.57178
Au	1.37666	0.82251	0.89734
Au	-1.79206	1.11135	0.19572
Au	0.38444	-0.20878	-1.86607
Au	-0.50497	-1.76523	0.73058
Au	-0.63336	1.98905	2.72452
Au	-1.29493	-2.58271	-1.94190
Au	1.42088	-2.89039	-1.20008
Au	0.02046	3.38914	0.41858
Au	0.58530	-0.74695	3.23988
Au	-2.53244	0.14286	-2.44869
Au	-0.97608	2.42008	-2.26615
Au	2.32387	-1.92724	1.39584
Au	-2.41104	-0.49729	2.54831
Au	-3.31358	-1.38038	0.06558
Au	1.97862	2.18341	-1.60947
Pd	3.14184	-0.30014	-1.07385
H	7.56008	1.15131	0.91836
H	7.31455	-0.50043	-0.98878
H	6.67622	1.68077	-1.48469
C	6.51598	0.91050	1.17525
C	6.32257	-0.86616	-0.62453
C	5.65862	1.47265	-1.10836
H	6.97842	-1.20625	1.37700
H	5.84165	2.86694	0.51290

C	6.25055	-0.55937	0.86944
C	5.58555	1.80933	0.36956
O	6.16764	-2.16565	-0.96112
H	6.40840	1.10747	2.24957
N	5.32843	0.04877	-1.32616
H	4.95330	2.08065	-1.69108
H	5.41655	-0.16314	-2.32149
H	5.24769	-0.85521	1.22361
H	4.54493	1.67705	0.71107
H	6.54501	-3.07747	-0.51390

Au Pd 0

SDD

C H O N 0

6-31G(d,p)

Au 0

SDD

Pd 0

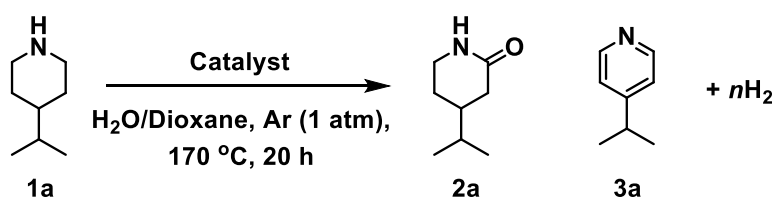
SDD

5.4. 結果と考察

5.4.1. 触媒効果

4-イソプロピルピペリジン (**1a**) をモデル基質に、水 (1 mL) /ジオキサン (1 mL) 混合溶媒で単純脱水素反応の触媒効果を検討した。まず、Pdのみを担持した触媒では既報と同様に芳香環形成反応が進行した (Table 5-2 entry1)。一方、Auのみを担持した触媒では α 酸化体の**2a**がわずかに検出され (Table 5-2 entry6)、Auのみの担持触媒では触媒量以下の生成物が得られ、Auのみの条件では化学量論的に反応が進行していることが示唆された。そこでアミン酸化能を有するAuと水素脱離点であるPdを複合化し、PdとAuの比率を制御することで単純脱水素反応の選択性を制御できないかと考え、Pd-Au二元金属触媒を調製し、単純脱水素反応の選択性を調べた。Pd₄-Au₁/Al₂O₃では芳香環形成が進行した一方、Auの比率を増やしていくにつれ、芳香環形成反応が抑制され α 酸化体の**2a**の選択性が向上していくことが明らかになった (Table 5-2 entries2-5)。Pd₁-Au₇/Al₂O₃触媒を用いた場合に**2a**収率が最大となった。Al₂O₃担体のみや触媒なしの条件では反応が進行せず、担持金属ナノ粒子が活性を有することが明らかになった。Au/Al₂O₃とPd/Al₂O₃の物理混合では**2a**収率は6%と低く、二元金属合金ナノ粒子が特異な活性を示すことが示唆された。

Table 5-2. 4-イソプロピルピペリジンの単純脱水素反応^[a]



Entry	Catalyst	Conv. of 1a [%]	Yield [%]	
			2a	3a
1	Pd/Al ₂ O ₃	>99	<1	>99
2	Pd ₄ Au ₁ /Al ₂ O ₃	>99	<1	95
3	Pd ₁ Au ₁ /Al ₂ O ₃	>99	19	74
4	Pd ₁ Au ₄ /Al ₂ O ₃	>99	96	5
5	Pd ₁ Au ₇ /Al ₂ O ₃	>99	>99	<1
6	Au/Al ₂ O ₃	19	2	<1
7	Au/Al ₂ O ₃ + Pd/Al ₂ O ₃	>99	6	81
8	Al ₂ O ₃	<1	<1	<1
9	None	<1	<1	<1

[a] Reaction conditions Pd-Au/Al₂O₃ (60 mg, total metal: 2 mol%), **1a** (0.5 mmol), H₂O (1 mL), Dioxane (1 mL), Ar (1 atm), 170 °C, 20 h.

5.4.2. 触媒のキャラクタリゼーション

次にPd-Au合金触媒の構造と触媒活性の関連を明らかにするため、触媒のキャラクタリゼーションを行った。まずXRDによってPd-Au合金ナノ粒子のキャラクタリゼーションを行った結果をFigure 5-1に示す。2 θ = 38° 付近のAuに帰属されるピークはAu₇Pd₁で最も大きく、Pd比率を上げていくにつれピークが小さくなった。2 θ = 40° 付近のPdに帰属されるピークはいずれの触媒でも確認できなかった。2 θ = 67° 付近のピークはAl₂O₃に帰属されると考えられる。

触媒のXANES測定を行った結果をFigure 5-2およびFigure 5-3に示す。Pd K端XANES測定の結果 (Figure 5-2)、すべての触媒のXANES K端のスペクトルの立ち上がりはPd foilに近く、Pdは0価が主であることが明らかになった。一方、スペクトルはPd foilと完全に一致しておらず、Pd(II)など異なる化学種が含まれることが示唆された。これは標準サンプルとして用意したN.E.CHEMCAT製Pd/Al₂O₃ (Pd/Al₂O₃_NE)でも同様であった。Au-L₃端 XANES測定の結果 (Figure 5-3)、すべての触媒のスペクトルの立ち上がりはAu foilと一致しており、Auは0価であることが明らかになった。一方、立ち上がり以降のスペクトルの形状 (ホワイトライン) はPd比率を増やしていくにつれて変化しており、異なった微細構造を有する可能性が示唆された。特に、Au-L₃端のホワイトライン強度は、Pdの割合を増やすにつれて単調に下がっていった。Au-L₃端の吸収端はAuの2p軌道から5d軌道への遷移に対応しており、5d軌道の占有数が小さい、すなわち5d軌道の電子数が小さい場合にホワイトラインの強度が強くなる^[20]。すなわち、ホワイトライン強度の減少は、Pdとの合金化によって、Auの5d軌道の電子数が大きくなっていることを意味している。このような現象はAuとPdの合金ナノ粒子の特性について調べた既報でも確認されており、Pdの割合を増やしていくにつれてホワイトライン強度が下がっていくこと、d軌道のホール数が減る (すなわちd軌道の電子が増える) ことが説明されている^[20]。

次に触媒のEXAFSスペクトルをFigure 5-4およびFigure 5-5、フィッティング結果をTable 5-3およびTable 5-4に示す。まず、Pd K端EXAFSスペクトルとフィッティングパラメータに注目すると、N.E.CHEMCAT製Pd/Al₂O₃はPdOのPd-OおよびPd-Pdと、PdのPd-Pdでフィッティングが可能であり、XANESの結果と矛盾がなかった。調製したPd/Al₂O₃はサンプルが均一でなく、フィッティングができなかった。その他の触媒はPdOのPd-O、PdのPd-Pd、PdAu合金モデルのPd-Auを用いてフィッティングが可能であった。Pd-PdおよびPd-Auの配位数に注目すると、Pdナノ粒子にAuを導入していくにつれ、Pd-Pdの配位数が減少し、Pd-Auの配位数が増加していくことが明らかになった。次に、Au L₃端EXAFSスペクトルとフィッティングパラメータに着目すると、触媒のAu L₃端EXAFSスペクトルはAuのAu-AuおよびAuPd合金モデルのAu-Pdでフィッティングが可能であった。各シェルに注目すると、Auナノ粒子にPdを混合していくにつれ、Au-Auの配位数が減少し、Au-Pdの配位数が増加していくことが明らかになった。これらのキャラクタリゼーションと触媒反応の結果から反応パスを想定すると、Pd-Pd結合を有するPd/Al₂O₃やPd₄Au₁/Al₂O₃,

$\text{Pd}_1\text{Au}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ では環状アミンからの芳香環形成反応が進行する。一方、Pd-Pdの配位数が小さい $\text{Pd}_1\text{Au}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Pd}_1\text{Au}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ では芳香環形成が抑制されている。これは、多数のPdから構成されるアンサンブルによって芳香環形成が進行し、異種金属との合金化によってPdアンサンブルが分断されることによって芳香環形成を抑制できるという仮説と矛盾がない。Auのみを担持した触媒で化学量論的に反応が進行した一方でPdAu二元化によって触媒的に反応が進行することについては、合金化によってAu-Pd結合が生成することによって単純脱水素によって生じたAu-H種からの水素脱離にPd種がスピルオーバーなどの形で関与できていると考えられる。

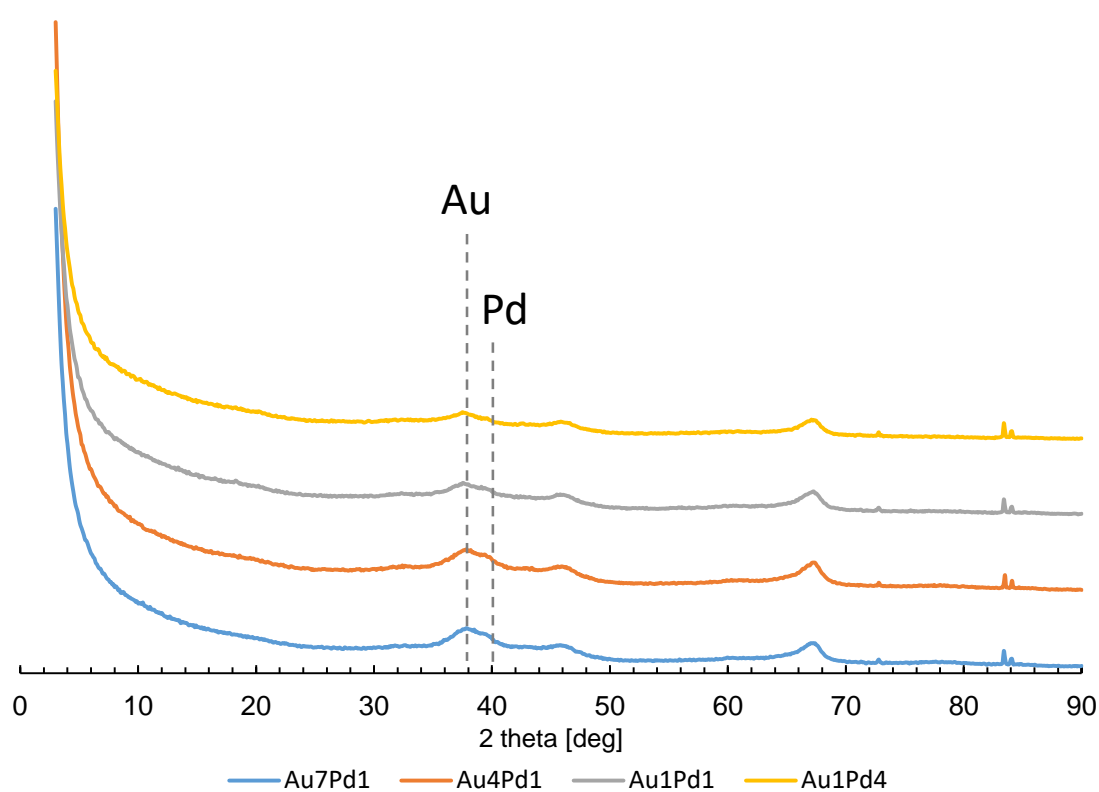


Figure 5-1. Pd-Au/Al₂O₃触媒のXRDパターン

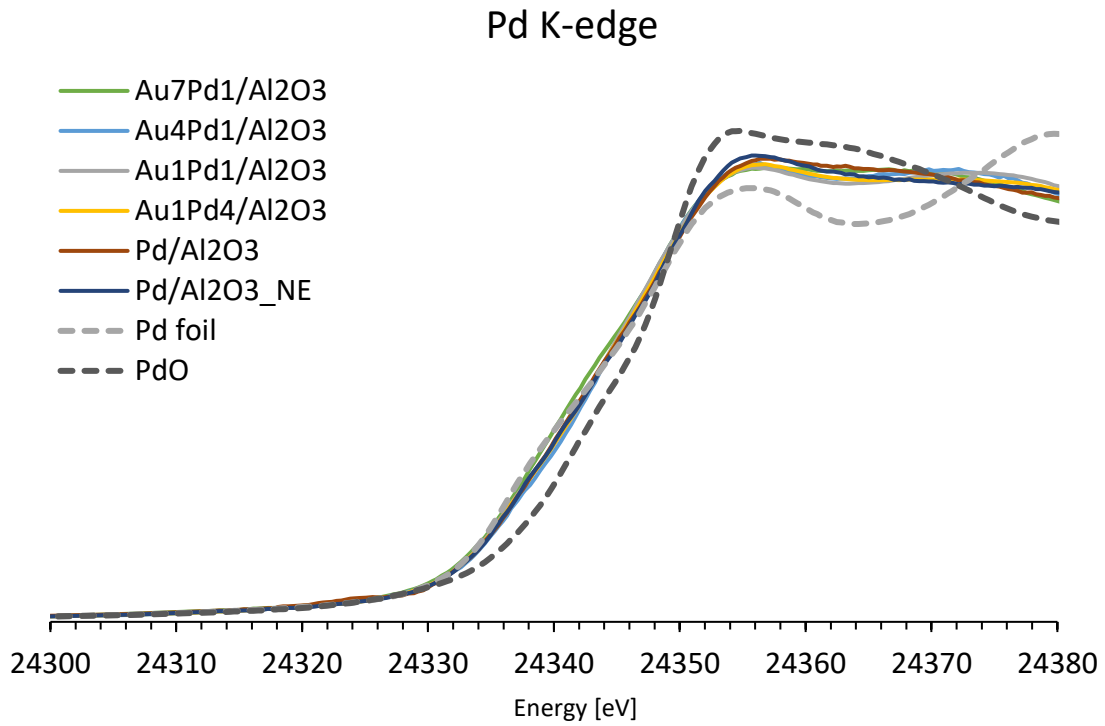


Figure 5-2. Pd-Au/Al₂O₃触媒のPd K端XANESスペクトル

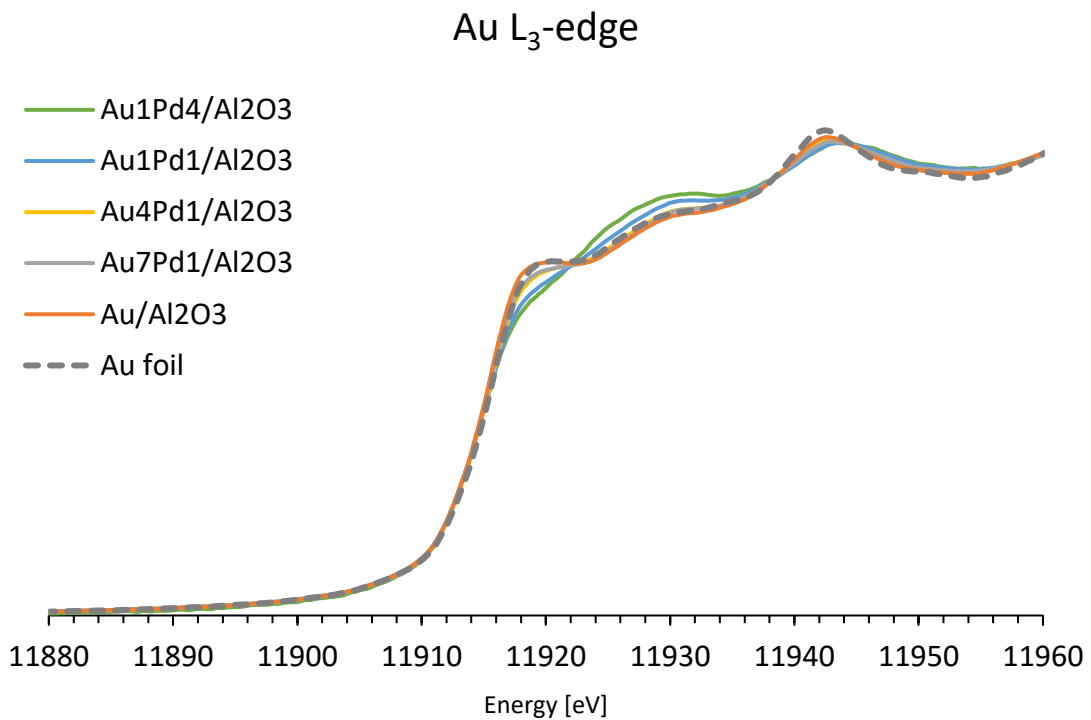


Figure 5-3. Pd-Au/Al₂O₃触媒のAu L₃端XANESスペクトル

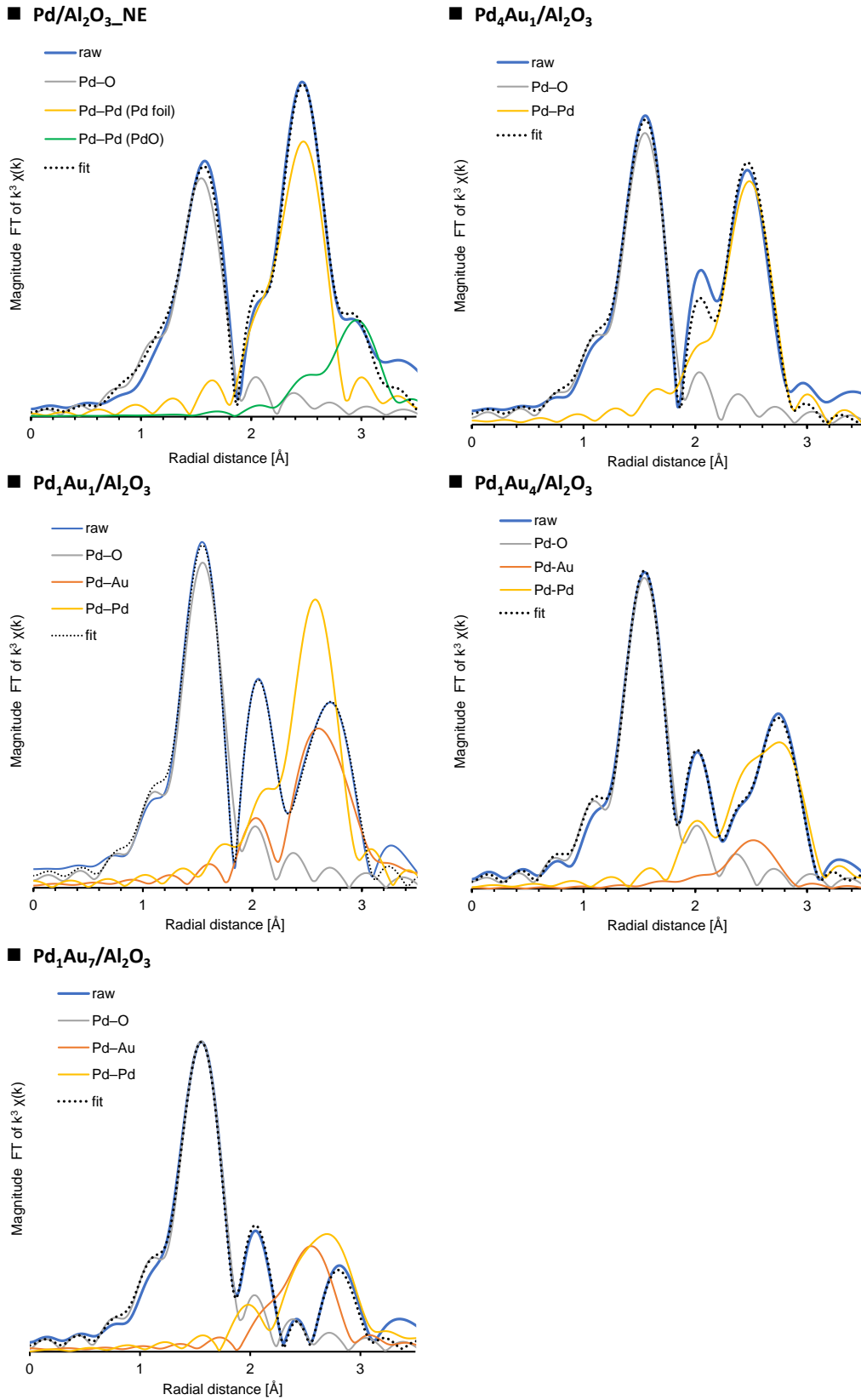


Figure 5-4. Pd K端EXAFSスペクトルとフィッティングスペクトル

Table 5-3. Pd K端フィッティングパラメータ■Pd/Al₂O₃_NE

Shell	CN	<i>R</i> (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	<i>R_f</i>
Pd-O	2.36± 0.12	2.02	-2.11	0.0043	
Pd-Pd (Pd foil)	2.34± 0.36	2.75	-4.60	0.0066	0.00416
Pd-Pd (PdO)	1.95± 0.36	3.13	10.0 (fixed)	0.0098	

■Pd₄Au₁/Al₂O₃

Shell	CN	<i>R</i> (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	<i>R_f</i>
Pd-O	1.72± 0.21	2.01	0.30	0.0034	0.0181
Pd-Pd	2.58± 0.47	2.75	-5.34	0.0101	

■Pd₁Au₁/Al₂O

Shell	CN	<i>R</i> (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	<i>R_f</i>
Pd-O	1.47± 0.20	2.01	1.07	0.0030	
Pd-Pd	2.72± 0.54	2.82	-2.90	0.0102	0.00820
Pd-Au	1.42± 0.65	2.83	-7.42	0.0062	

■Pd₁Au₄/Al₂O

Shell	CN	<i>R</i> (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	<i>R_f</i>
Pd-O	1.81± 0.13	2.00	-0.27	0.0019	
Pd-Pd	0.76± 0.55	2.82	-9.57	0.0109	0.00606
Pd-Au	2.90± 0.54	2.83	-0.45	0.0078	

■Pd₁Au₇/Al₂O

Shell	CN	<i>R</i> (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	<i>R_f</i>
Pd-O	1.86± 0.17	2.02	-0.47	0.0031	
Pd-Pd	0.56± 0.31	2.82	-2.46	0.0055	0.0131
Pd-Au	1.33± 0.50	2.83	-5.84	0.0058	

CN: 配位数, *R*: 原子間距離, ΔE_{j0} : 吸収端位置補正項, σ^2 : Debye-Waller 因子, *R_f*: path とのズレ

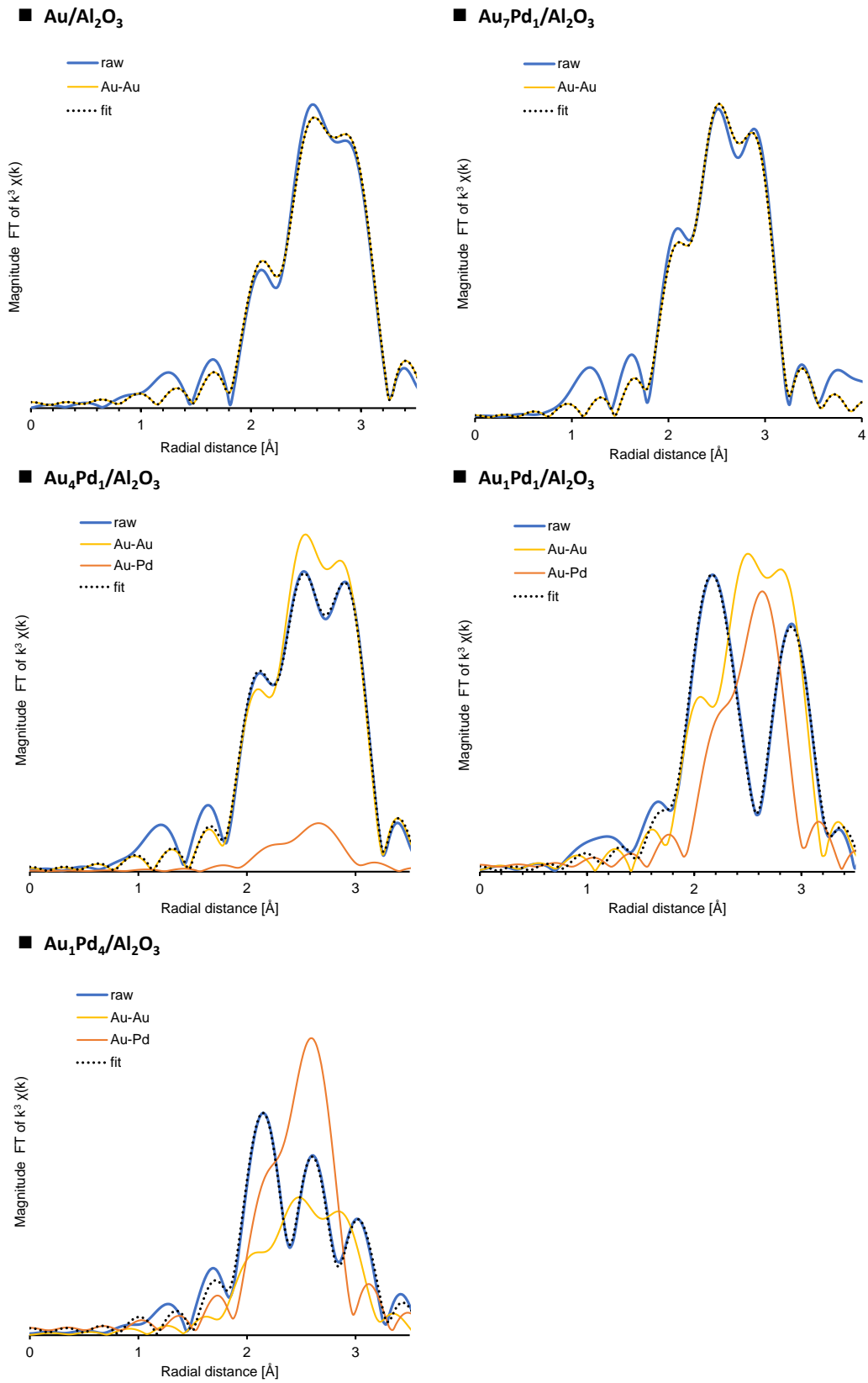


Figure 5-5. Au L₃端EXAFSスペクトルとフィッティングスペクトル

Table 5-4. Au L₃端フィッティングパラメータ■Au/Al₂O₃

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Au–Au	8.82± 0.54	2.85	4.03	0.0090	0.00582

■Au₇Pd₁/Al₂O₃

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Au–Au	8.06± 0.54	2.83	3.93	0.0104	0.00720

■Au₄Pd₁/Al₂O

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Au–Au	8.15± 0.56	2.84	3.85	0.0099	0.00304
Au–Pd	0.47± 0.33	2.80	6.53	0.0087	

■Au₁Pd₁/Al₂O

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Au–Au	5.98± 0.45	2.80	2.31	0.0098	0.00523
Au–Pd	1.80± 0.17	2.79	5.25	0.0075	

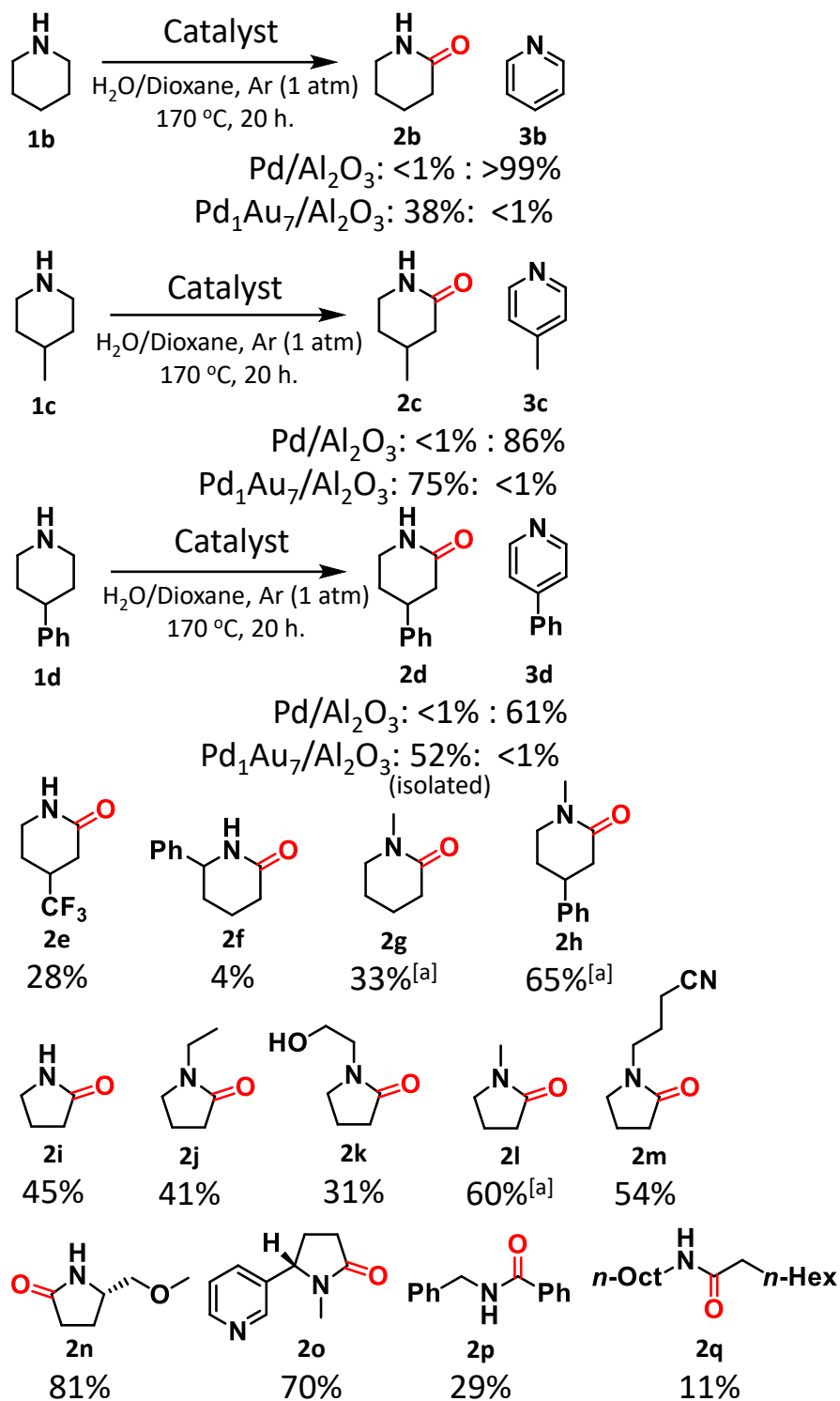
■Au₁Pd₄/Al₂O

Shell	CN	R (Å)	ΔE_{j0} (eV)	σ^2 (Å ²)	R_f
Au–Au	4.81± 0.75	2.80	3.25	0.0112	0.00704
Au–Pd	2.78± 0.34	2.78	3.72	0.0076	

CN: 配位数, R : 原子間距離, ΔE_{j0} : 吸収端位置補正項, σ^2 : Debye-Waller 因子, R_f : path とのズレ

5.4.3. 基質適用性

本反応系の基質適用性について検討した。本反応系の基質適用性を検討した結果を **Scheme 5-6** に示す。無置換のピペリジン (**1b**) を基質にして、Pd/Al₂O₃ 触媒を用いて脱水素反応を行ったところ、ピリジン (**3b**) が定量的に得られた。そこで、Pd₁Au₇/Al₂O₃ 触媒を **1b** の脱水素反応に適用したところ、アミド (**2b**) が選択的に合成可能であった。同様に、4-メチルピペリジン (**1c**) や4-フェニルメチルピペリジン (**1d**) を基質にした場合も、Pd/Al₂O₃ 触媒は芳香環形成した化合物を与え、Pd₁Au₇/Al₂O₃ 触媒はα酸素化体を与えた。Pd₁Au₇/Al₂O₃ 触媒は、その他の6員環環状アミン (**2g, 2h**) のα酸素化にも適用でき、CF₃基が導入された基質 (**2f**) にも適用可能であった一方、2位にPh基が導入された基質 (**2g**) のα酸素化収率は低かった。また5員環の環状2級アミン (**2i**) や5員環環状3級アミン (**2j, 2k, 2l, 2m**) のα酸素化をはじめ、光学活性なアミン (**2n**) や天然物のニコチン (**2o**) のα酸素化にも適用可能であった。また、収率は低いながらも、鎖状芳香族アミン (**2p**) および鎖状脂肪族アミン (**2q**) にも適用可能であった。

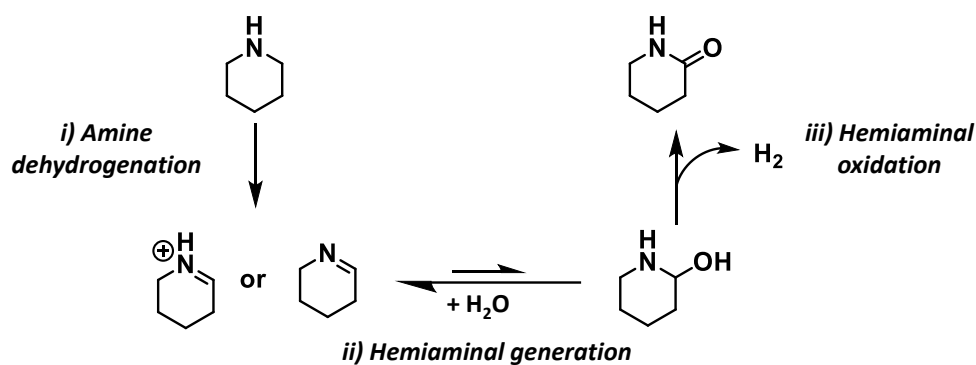


Scheme 5-6. 基質適用性

Reaction conditions: Pd₁-Au₇/Al₂O₃ (60 mg, total metal: 2 mol%), **Substrate** (0.5 mmol), H₂O (1 mL), Dioxane (1 mL), Ar (1 atm), 170 °C, 20 h. [a]: 150 °C.

5.4.4. DFT計算による反応機構の検討

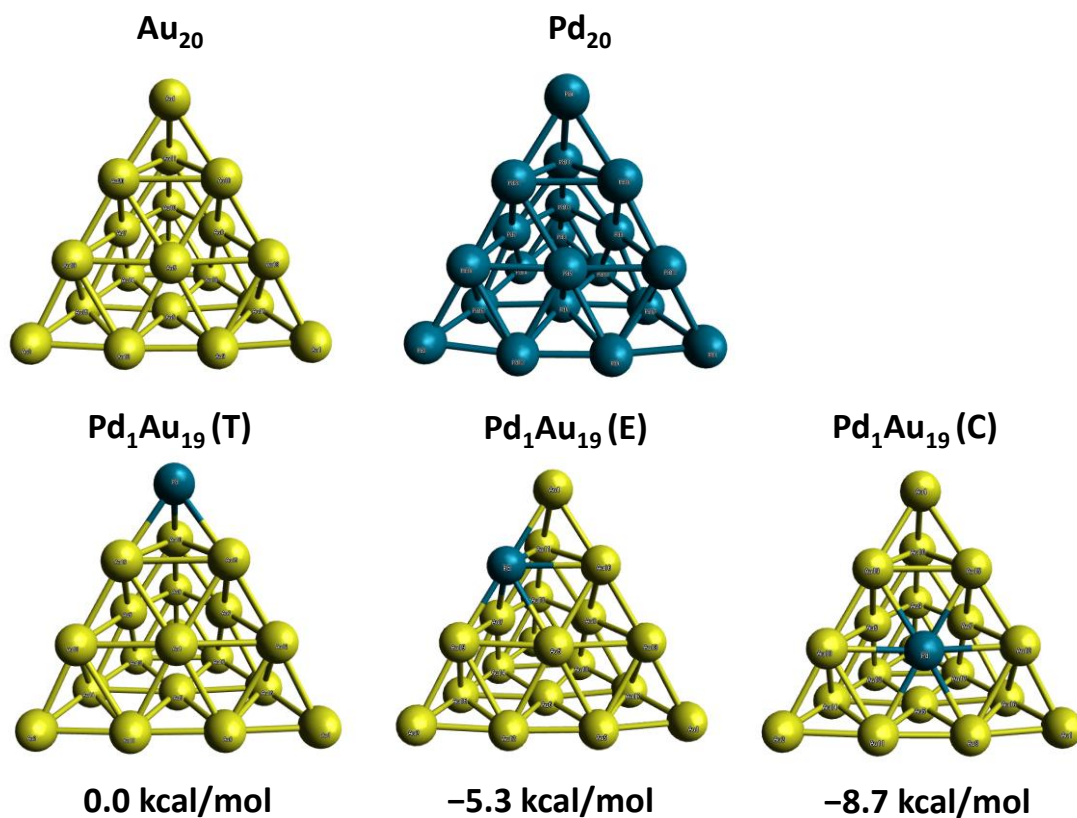
本反応系ではPd-Au合金ナノ粒子触媒が特異な活性を有することが明らかになった。本反応の想定反応パスは、i) アミンの脱水素によるイミン (もしくはイミニウム) 中間体の生成、ii) イミン (もしくはイミニウム) に水が付加することによるヘミアミナル中間体の生成、iii) ヘミアミナルの酸化によるアミドの生成、から構成されると考えられる (Scheme 5-7)。このうち、i)についてはAuナノ粒子、Pdナノ粒子のいずれでも進行し、ii)については平衡反応だと考えられる。本反応系の触媒効果を明らかにするため、DFT計算を用いて本反応系の鍵段階である、iii) ヘミアミナル酸化における触媒効果を検討した。



Scheme 5-7. 本反応系の想定反応パス

5.4.4.1 Pd₁Au₁₉, Au₂₀, Pd₂₀モデルの構築

既報^[21]の対称性の高いAu₂₀核モデルをもとに、すべてのAuをPdに置換することでPd₂₀核モデルを、一部のAuをPdに置換することで、Pd₁Au₁₉モデルを得た。このとき、Pdの置換位置はクラスター頂点部分に位置する3配位のTサイト、クラスター辺部分に位置する6配位のEサイト、クラスター面部分に位置する6配位のCサイトを検討した。Au₂₀核、Pd₂₀核に関しては、安定な1重項のクラスター構造を構築できた。次に、構築したAu₂₀クラスターの座標をもとに、一部のAuをPdに置換することで、Pd₁Au₁₉構造を検討した。スピン多重度は2重項とした。置換する位置として、クラスター頂点部分のTサイト、クラスター辺部分のEサイト、クラスター面部分のCサイトを検討したところ、Tサイト置換クラスター構造を基準としてCサイト置換クラスターが-8.7 kcal/molと最も安定であった (Scheme 5-8)。

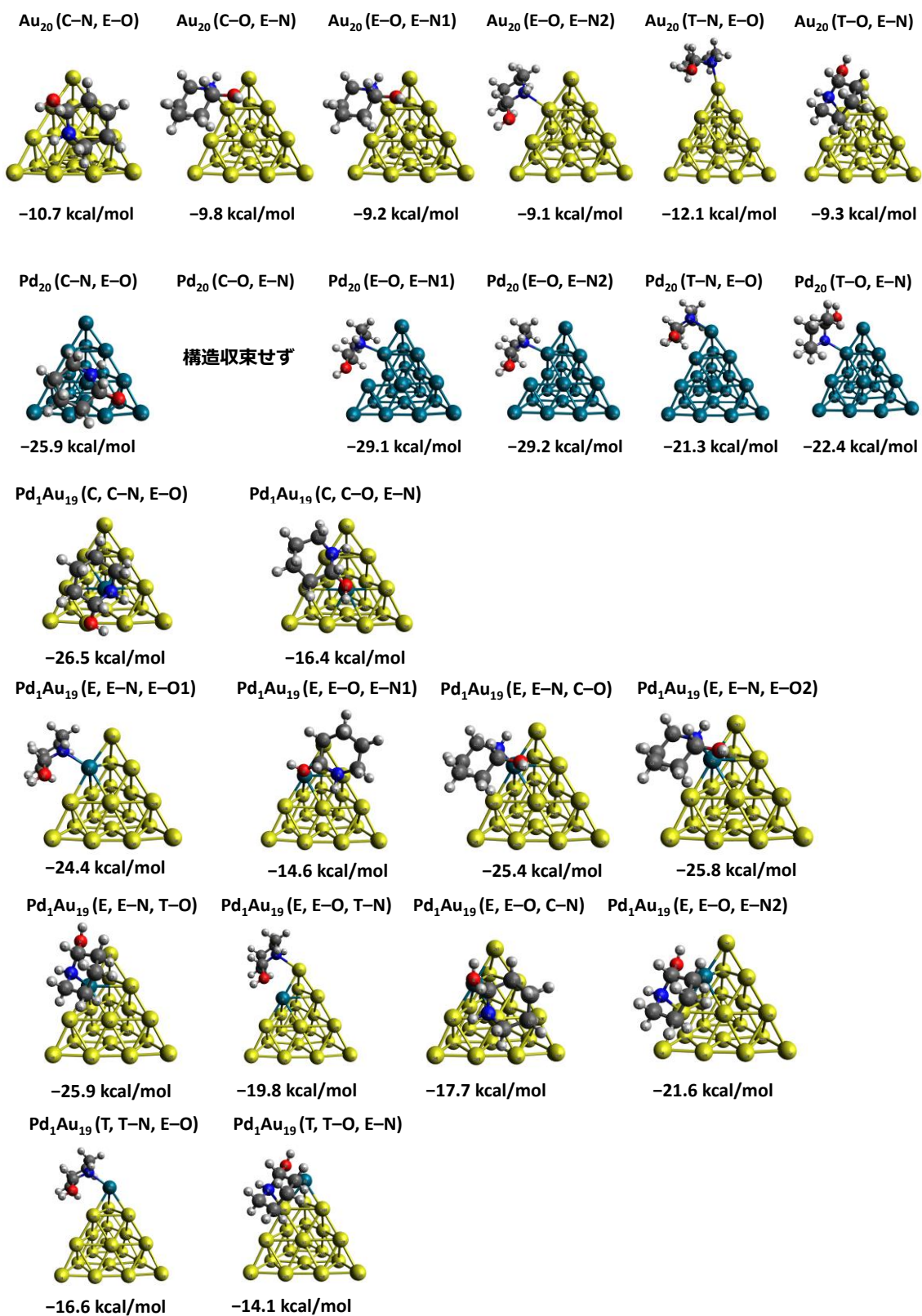


Scheme 5-8. 金属20核クラスター構造の構築

5.4.4.2. Pd₁Au₁₉, Au₂₀, Pd₂₀モデルに対する吸着計算

次に最も単純な6員環状アミンのピペリジンの α 酸化反応をモデルに、DFT計算によってヘミアミナル酸化過程の検討を試みた。想定反応機構の中間体であるピペリジン-2-オールの β ヒドリド脱離機構を検討するため、構築したクラスターに対するピペリジン-2-オールの吸着計算を行った。結果をScheme 5-9に示す。ピペリジン-2-オールは分子中のN原子とO原子がクラスター吸着することが予想されるため、Tサイト、Eサイト、Cサイトにどちらの原子が吸着するかで分類することで、様々な吸着パターンを調べた。例えば、TサイトにN原子が、EサイトにO原子が吸着する吸着様式はT-N, E-Oと表記する。エネルギーの基準はクラスターとピペリジン-2-オールを別々に最適化した際のエネルギーの和とした。Au₂₀核クラスターへのピペリジン-2-オールの吸着エネルギーは概ね約10 kcal/mol程度であった。T-N, E-O吸着構造は現在虚振動を消せていないが、この吸着構造が最も安定であることが示唆された。次に、Pd₂₀核構造へのピペリジン-2-オールの吸着エネルギーを検討したところ、20-30 kcal/mol程度とAuよりも大きい吸着エネルギーが得られた。これはPdとピペリジン-2-オールのN原子の相互作用の大きさに起因するものと考えられる。C-O, E-N型吸着構造ではクラスターを構築できず、T-O, E-N型吸着構造には虚振動が残っているが、E-O, E-N型の吸着構造が最も安定であることが明らかになった。

Pd₁Au₁₉クラスター構造への吸着計算は、Pd₂₀およびAu₂₀での吸着エネルギーの結果から、Pdサイトに優先して吸着するものと想定し、Pd近傍での吸着のみを検討した。エネルギーの基準は、Pd₁Au₁₉(T)クラスターと、ピペリジン-2-オールを別々に最適化した場合のエネルギーの和とした。Pd₁Au₁₉(T, T-N, E-O)構造のみは虚振動が残っているが、その他の吸着様式については安定な構造を発見でき、PdにN原子が吸着する場合にその他のAuにN原子が吸着するよりも低いエネルギーとなることが明らかになった。このように見出した吸着構造から今後は β ヒドリド脱離機構を検討する。



Scheme 5-9. ピペリジン-2-オールの吸着エネルギー計算

5.5. まとめ

不均一系触媒を用いた環状アミンの単純脱水素型 α 酸化反応を実現するため、固体触媒の合理的な設計を行った。アミンからイミンを単純脱水素で生成する金属として環状アミンの単純脱水素芳香環形成反応が報告されているPdに注目し、異種金属との二元化による構造制御によって芳香環形成の抑制を試みた。異種金属としてヘミアミナル酸化が報告されているAuに着目した。PdとAuの二元化はPdが水素脱離点として機能することも期待できる。このような想定のもと調製した、Pd-Au合金ナノ粒子触媒が環状アミンから環状アミドへの α 酸化反応に高活性を示すことを見出した。Pdのみを担持した触媒では芳香環形成反応が進行し、Auのみを担持した触媒では化学量論的にしか反応が進行せず、Pd-Au合金ナノ粒子触媒が特異な活性を示した。触媒効果からPdナノ粒子からAuの割合を増やしていくにつれ、芳香環形成反応が抑制され、選択的にアミドが生成することが確認された。触媒のキャラクタリゼーションを行ったところ、Auナノ粒子にPdを増やしていくにつれ、Au-Au結合が減り、Au-Pd結合が増えることが明らかになった。このとき、Auの5d軌道の電子はPdを増やしていくにつれ増加した。また同様に、Pdナノ粒子にAuを増やしていくにつれ、Pd-Pd結合が減り、Pd-Au結合が増えることが明らかになった。キャラクタリゼーションと生成物の選択性から、Pd-Pd結合が主なPd多点を有するPdナノ粒子は芳香環形成に活性を示し、アンサンブル効果によってPd-Pd結合が分断されPd-Au結合になることでアミド生成が進行することが明らかになった。本反応系は6員環環状アミンのみならず、幅広い基質適用性を示した。

5.6. 参考文献

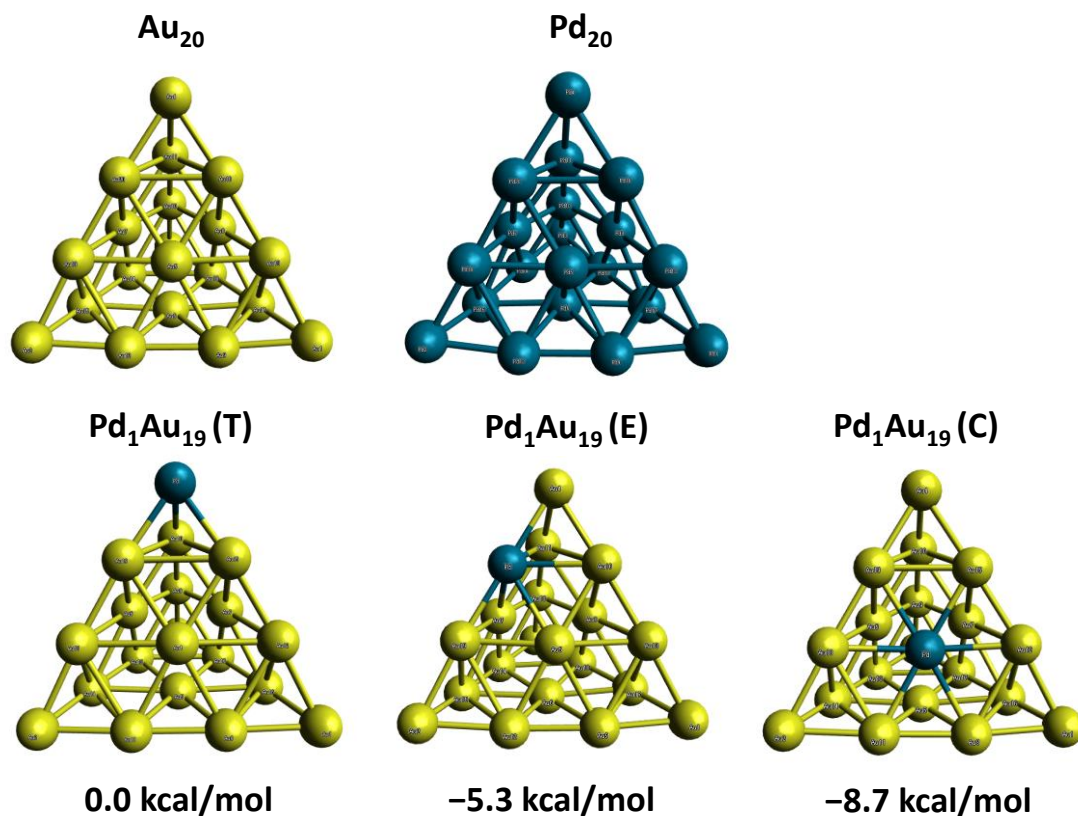
- [1] C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, *341*, 249.
- [2] a) M. Trincado, J. Böskén, H. Grützmacher, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *443*, 213967; b) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 4026; c) Z. Wang, B. Pan, Q. Liu, E. Yue, G. A. Solan, Y. Ma, W.-H. Sun, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1654; d) K. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2278; e) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9228.
- [3] a) K. Shimizu, K. Kon, M. Seto, K. Shimura, H. Yamazaki, J. N. Kondo, *Green Chem.* **2013**, *15*, 418; b) K. Kon, W. Onodera, T. Toyao, K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5864.
- [4] a) C. Hou, Z. Zhang, C. Zhao, Z. Ke, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6539; b) P. Pandey, I. Dutta, J. K. Bera, *P. Natl. A Sci. India. A* **2016**, *86*, 561.
- [5] a) J. Zhang, E. Balaraman, G. Leitus, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 5716; b) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840; c) E. Fogler, J. A. Garg, P. Hu, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15727; d) D. H. Nguyen, X. Trivelli, F. Capet, Y. Swesi, A. Favre-Réguillon, L. Vanoye, F. Dumeignil, R. M. Gauvin, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4719; e) D. Srimani, E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, Y. Ben-Devid, D. Milstein, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2403; f) X. He, Y. Li, H. Fu, X. Zheng, H. Chen, R. Li, X. Yu, *Organometallics* **2019**, *38*, 1750; g) C. Vicent, D. G. Gusev, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3301; h) M. Nielsen, H. Junge, A. Kammer, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5711; i) J. Cheng, M. Zhu, C. Wang, J. Li, X. Jiang, Y. Wei, W. Tang, D. Xue, J. Xiao, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4428; j) D. Spasyuk, C. Vicent, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3743; k) D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2012**, *31*, 5239.
- [6] a) J. Malineni, H. Keul, M. Möller, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17409; b) J.-H. Choi, L. E. Heim, M. Ahrens, M. H. G. Precht, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17248; c) P. Sponholz, D. Mellmann, C. Cordes, P. G. Alsabeh, B. Li, Y. Li, M. Nielsen, H. Junge, P. Dixneuf, M. Beller, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2419; d) M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85; e) K. Fujita, R. Tamura, Y. Tanaka, M. Yoshida, M. Onoda, R. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7226.
- [7] a) E. Alberico, A. J. J. Lennox, L. K. Vogt, H. Jiao, W. Baumann, H.-J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, M. P. Checinski, H. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14890; b) V. Sinha, N. Govindarajan, B. de Bruin, E. J. Meijer, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6908.
- [8] a) E. M. Lane, K. B. Utteley, N. Hazari, W. Bernskoetter, *Organometallics* **2017**, *36*, 2020; b) D. G. Gusev, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6967; c) D. G. Gusev, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6656; d) B. Kang, S. H. Hong, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 834; e) B. Gnanaprakasam, E. Balaraman, Y. Ben-Devid, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12240; f) P. Hu, Y. Ben-Devid, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1061; g) S. Chakraborty, U. Gellrich, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L.

- Avram, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4229; h) A. Kumar, N. A. Espinosa-Jalapa, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, L. Avram, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14992; i) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588; j) M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 865; k) L. U. Nordstrøm, H. Vogt, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17672; l) J. Kothandaraman, S. Kar, R. Sen, A. Goepfert, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2549; m) P. Daw, A. Kumar, N. A. Espinosa-Jalapa, Y. Ben-Devid, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12202; n) C. Chen, Y. Zhang, S. H. Hong, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10005; o) N. D. Schley, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2011**, *30*, 4174; p) C. Gunanathan, Y. Ben-Devid, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790.
- [9] a) J. Zhu, Y. Zhang, F. Shi, Y. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3178; b) S. M. A. H. Siddiki, T. Toyao, K. Shimizu, *Green Chem.* **2018**, *20*, 2933; c) K. Shimizu, K. Ohshima, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9977.
- [10] X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7212.
- [11] a) R. Shimogawa, R. Fujita, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* **2017**, *36*, 1893; b) J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-Devid, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2998.
- [12] P. M. Modisha, C. M. N. Ouma, R. Garidzirai, P. Wasserscheid, D. Bessarabov, *Energy Fuels* **2019**, *33*, 2778.
- [13] a) J. Wu, D. Talwar, S. Johnston, M. Yan, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6983; b) K. Fujita, T. Wada, T. Shiraishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10886; c) K.-H. He, F.-F. Tan, C.-Z. Zhou, G.-J. Zhou, X.-L. Yang, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3080; d) S. Chakraborty, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8564; e) K. Fujita, Y. Tanaka, M. Kobayashi, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4829; f) R. Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi, K. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8410; g) C. Deraedt, R. Ye, W. T. Ralston, F. D. Toste, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18084; h) H. Li, J. Jiang, G. Lu, F. Huang, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 3131; i) D. Ainembabazi, N. An, J. C. Manayil, K. Wilson, A. F. Lee, A. M. Voutchkova-Kostal, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1055; j) T. Oyama, T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 517.
- [14] W. Chen, L. Ma, A. Paul, D. Seidel, *Nature Chem.* **2018**, *10*, 165.
- [15] a) K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2131; b) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5267; c) Y. Koizumi, K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10827; d) S. Takayama, T. Yatabe, Y. Koizumi, X. Jin, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4074; e) W.-C. Lin, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6530; X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13821.

- [16] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [17] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [18] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [19] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. People, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [20] F. Liu, D. Wechsler, P. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 254.
- [21] R. Miyazaki, X. Jin, D. Yoshii, T. Yatabe, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, J. Hasegawa, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 3333.

5.7. 構造データ

Cartesian Coordinates of Optimized Structures



Au₂₀

Au	-1.70568	3.06691	-3.75362
Au	-3.98862	-1.77370	2.71111
Au	3.12884	2.65872	3.09216
Au	2.56866	-3.95302	-2.05042
Au	-1.18831	-1.01045	-1.17440
Au	-0.98221	1.50668	0.78203
Au	0.65339	-1.16819	1.43080
Au	1.52070	0.67673	-1.03489
Au	-2.64115	1.48453	-1.62672
Au	3.11098	0.41179	1.40331
Au	2.92605	-1.77823	-0.30293
Au	-3.39806	-0.11930	0.51767
Au	-0.25424	0.69530	-3.35515
Au	0.72500	1.20239	3.13754
Au	-1.63588	-0.26704	3.01158

Au	1.16702	-1.63271	-2.78937
Au	-0.05229	3.09977	-1.48391
Au	1.55228	2.96252	0.78474
Au	-1.84175	-2.66991	1.13850
Au	0.33526	-3.39279	-0.43800

Pd₂₀

Pd	0.09655	3.96819	-2.68765
Pd	-0.11724	-3.96329	-2.68714
Pd	-3.95890	0.12759	2.96731
Pd	3.98265	-0.12593	2.93717
Pd	1.38884	-0.03426	-0.95342
Pd	-1.38972	0.03399	-0.93628
Pd	-0.05621	-1.63173	0.94880
Pd	0.06370	1.62675	0.95632
Pd	0.04406	1.31815	-2.97245
Pd	-1.31126	0.06040	2.71112
Pd	1.33364	-0.07011	2.70040
Pd	-0.07664	-1.31277	-2.97731
Pd	1.61860	2.63556	-0.96169
Pd	-2.91997	-1.34872	0.98771
Pd	-1.63173	-2.63440	-0.95550
Pd	2.92564	1.34781	0.96607
Pd	-1.43751	2.72333	-0.93704
Pd	-2.84232	1.50218	0.93645
Pd	1.43317	-2.71922	-0.95539
Pd	2.85465	-1.50353	0.91251

Pd₁Au₁₉ (T)

Au	3.22576	-3.61932	-1.65904
Au	-4.73452	-0.97721	-1.68360
Au	1.53275	4.59311	-1.66594
Pd	-0.01663	0.00381	5.11426
Au	-0.58673	-1.75218	0.79984
Au	0.00235	-0.00566	-1.76595
Au	-1.23186	1.38458	0.79954

Au	1.81879	0.37848	0.80739
Au	0.51062	-2.88548	-1.66632
Au	1.06421	3.21538	0.75654
Au	0.55187	1.70611	3.05796
Au	-2.12543	-2.01019	-1.67733
Au	2.25522	-2.52808	0.76269
Au	-0.66329	2.84394	-1.67856
Au	-2.74742	1.00474	-1.68409
Au	1.18855	-1.33753	3.06170
Au	2.80548	-0.84113	-1.67179
Au	2.23854	1.87926	-1.67420
Au	-3.32599	-0.68503	0.74903
Au	-1.76921	-0.36602	3.05422

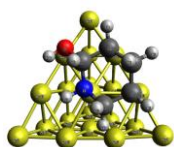
Pd₁Au₁₉ (E)

Au	-4.20690	-0.77102	-2.78810
Au	0.01323	4.78935	1.86353
Au	4.19883	-0.79260	-2.79369
Au	-0.00665	-3.36193	3.98956
Au	-1.62220	0.30569	1.16669
Au	0.00315	1.23876	-1.45277
Au	1.62667	0.29859	1.16790
Au	-0.00421	-1.78445	-0.54006
Au	-2.91590	1.24472	-1.30464
Au	2.93938	-1.72113	-0.46890
Au	1.55685	-2.54666	1.81152
Au	-1.50039	3.07911	0.23094
Au	-2.94867	-1.70630	-0.46548
Au	2.92106	1.22880	-1.30632
Au	1.51796	3.07093	0.23128
Au	-1.56824	-2.53988	1.81276
Au	-1.40016	-0.87587	-2.92683
Au	1.39156	-0.88563	-2.92983
Au	0.00521	2.08856	2.74270
Pd	-0.00098	-0.61663	3.36565

Pd₁Au₁₉ (C)

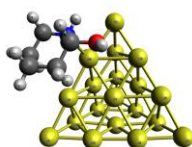
Au	4.97814	-1.27259	-0.30787
Au	-0.61925	4.83782	-1.64600
Au	-1.62150	-0.40649	4.81922
Au	-2.74036	-3.13965	-3.02116
Pd	0.62206	0.14815	-1.71798
Au	1.04995	1.20869	1.09874
Au	-1.83363	0.47413	0.05179
Au	0.22434	-1.82521	0.56513
Au	3.26311	0.89262	-0.79915
Au	-2.13385	-1.43327	2.25362
Au	-2.51311	-2.33836	-0.34923
Au	1.40152	2.87068	-1.28485
Au	2.47864	-2.05303	-1.30326
Au	-1.35109	1.48669	2.75459
Au	-1.03018	3.22262	0.61057
Au	-0.06114	-2.59511	-2.23751
Au	2.86143	-1.03909	1.54457
Au	0.68125	-0.75022	3.24474
Au	-1.35408	2.20587	-2.26584
Au	-2.04237	-0.43237	-2.72776

Au₂₀ (C-N, E-O)



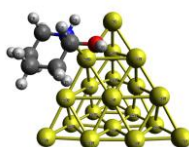
-10.7 kcal/mol

Au₂₀ (C-O, E-N)



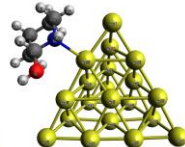
-9.8 kcal/mol

Au₂₀ (E-O, E-N1)



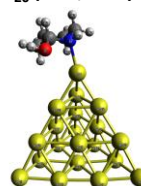
-9.2 kcal/mol

Au₂₀ (E-O, E-N2)



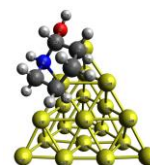
-9.1 kcal/mol

Au₂₀ (T-N, E-O)



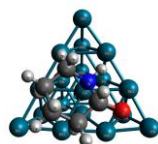
-12.1 kcal/mol

Au₂₀ (T-O, E-N)



-9.3 kcal/mol

Pd₂₀ (C-N, E-O)

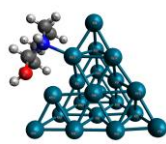


-25.9 kcal/mol

Pd₂₀ (C-O, E-N)

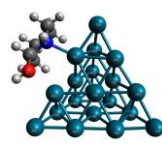
構造収束せず

Pd₂₀ (E-O, E-N1)



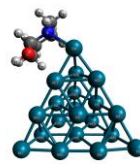
-29.1 kcal/mol

Pd₂₀ (E-O, E-N2)



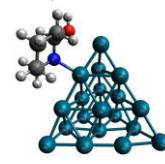
-29.2 kcal/mol

Pd₂₀ (T-N, E-O)



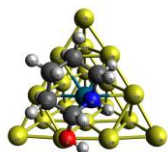
-21.3 kcal/mol

Pd₂₀ (T-O, E-N)



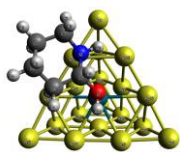
-22.4 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (C, C-N, E-O)



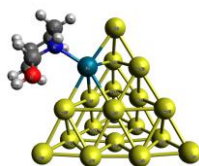
-26.5 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (C, C-O, E-N)



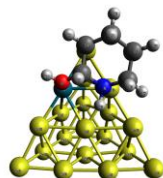
-16.4 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, E-O1)



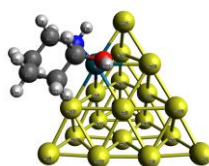
-24.4 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, E-N1)



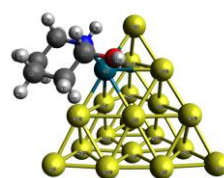
-14.6 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, C-O)



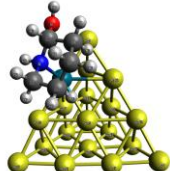
-25.4 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, E-O2)



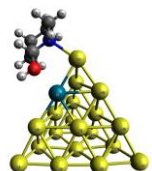
-25.8 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, T-O)



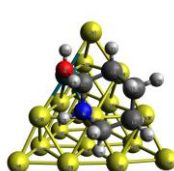
-25.9 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, T-N)



-19.8 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, C-N)



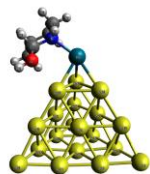
-17.7 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, E-N2)



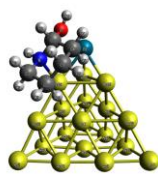
-21.6 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (T, T-N, E-O)



-16.6 kcal/mol

Pd₁Au₁₉ (T, T-O, E-N)



-14.1 kcal/mol

Au₂₀ (C-N, E-O)

Au	-1.73051	4.63230	-1.11361
Au	-0.92204	-1.20204	4.86417
Au	5.31110	0.06934	-0.60599
Au	-1.84255	-3.50222	-3.15820
Au	-2.08795	-0.03992	0.24686
Au	0.94825	1.31286	1.17615
Au	0.88885	-1.69017	0.40958
Au	0.61331	0.43962	-1.80152
Au	-1.53535	2.78384	0.99753
Au	3.00773	-1.22854	-1.58028
Au	0.64395	-2.41793	-2.41897
Au	-1.28067	0.83970	2.95953

Au	-1.85518	1.94321	-1.92762
Au	3.33737	-0.37346	1.34703
Au	1.29447	-0.79720	3.17412
Au	-1.90282	-0.74724	-2.60377
Au	0.73311	3.26387	-0.99818
Au	3.05610	1.74270	-0.81721
Au	-1.31261	-2.12646	2.23461
Au	-1.60387	-2.88044	-0.42367
H	-7.27653	0.79283	-0.58002
H	-6.31431	-1.12241	0.91247
H	-6.02627	1.22004	1.67555
C	-6.28721	0.82640	-1.06320
C	-5.37139	-1.04590	0.33016
C	-5.09120	1.25718	1.08629
H	-6.36291	-1.29806	-1.53918
H	-5.85664	2.78090	-0.21619
C	-5.68503	-0.57326	-1.07205
C	-5.38851	1.79242	-0.30079
O	-4.76471	-2.30681	0.23568
H	-6.45276	1.17334	-2.09006
N	-4.48351	-0.08294	0.99847
H	-4.38577	1.90743	1.62191
H	-4.29865	-0.41319	1.94624
H	-4.74109	-0.58698	-1.64349
H	-4.43684	1.92928	-0.84403
H	-4.50080	-2.61370	1.11377

Au₂₀ (C–O, E–N)

Au	2.15145	0.63493	4.70370
Au	-2.13049	-4.59581	-0.26880
Au	4.02631	0.13741	-3.44623
Au	-3.09492	3.83162	-1.01499
Au	-1.21070	-0.04556	1.23273
Au	1.53212	-1.47798	0.38374
Au	-0.61465	-0.19657	-1.75998
Au	1.16353	1.76451	0.10428

Au	0.68393	-1.20551	3.16677
Au	1.63625	1.48423	-2.74296
Au	-0.73807	2.67490	-1.92422
Au	-0.72216	-2.94075	1.51891
Au	0.33065	1.80881	2.90006
Au	1.93871	-1.49806	-2.51221
Au	-0.06499	-3.09107	-1.46611
Au	-1.41406	2.84704	0.99776
Au	2.95758	0.46896	2.01920
Au	3.58636	0.30404	-0.68489
Au	-2.64119	-1.85659	-0.54577
Au	-3.13898	0.91993	-0.76368
H	-7.65718	-1.42002	0.30072
H	-7.05750	1.01301	1.04118
H	-7.42010	0.61296	-1.36867
C	-6.57529	-1.56660	0.15667
C	-5.98579	0.74823	0.91903
C	-6.35219	0.34142	-1.45056
H	-6.15059	-0.95586	2.20158
H	-6.82060	-1.67869	-1.99797
C	-5.81105	-0.73472	1.18106
C	-6.19750	-1.15652	-1.26206
O	-5.19829	1.55309	1.76510
H	-6.37832	-2.63427	0.31567
N	-5.56772	1.07767	-0.44154
H	-6.00398	0.65827	-2.44010
H	-5.71011	2.07879	-0.57252
H	-4.73218	-0.96040	1.13485
H	-5.14943	-1.43915	-1.46547
H	-5.52632	1.45539	2.66716

Au₂₀ (E-O, E-N1)

Au	-2.16447	-0.60405	4.69750
Au	2.15800	4.58243	-0.29019
Au	-4.01140	-0.13645	-3.45840
Au	3.09086	-3.84845	-0.97832

Au	1.18233	0.05012	1.21971
Au	-1.53909	1.50629	0.38191
Au	0.62188	0.18766	-1.77341
Au	-1.17638	-1.78845	0.11012
Au	-0.68502	1.22944	3.16402
Au	-1.63129	-1.50037	-2.73648
Au	0.73789	-2.69255	-1.90552
Au	0.73432	2.94754	1.50706
Au	-0.35129	-1.79915	2.90583
Au	-1.92879	1.49724	-2.51548
Au	0.08111	3.08386	-1.47403
Au	1.40896	-2.84216	1.02321
Au	-2.95691	-0.44992	2.00893
Au	-3.57552	-0.29472	-0.69700
Au	2.64918	1.83876	-0.54770
Au	3.12629	-0.94290	-0.75324
H	7.65130	1.42978	0.27875
H	7.03897	-0.98567	1.08687
H	7.41457	-0.64091	-1.33656
C	6.56996	1.57584	0.12979
C	5.96979	-0.71839	0.94958
C	6.34688	-0.37125	-1.42846
H	6.14008	1.01673	2.18884
H	6.81817	1.63343	-2.02682
C	5.80179	0.77196	1.17336
C	6.19324	1.13108	-1.27869
O	5.17182	-1.49574	1.81208
H	6.37605	2.64782	0.26154
N	5.55864	-1.08132	-0.40417
H	6.00187	-0.71287	-2.41093
H	5.70181	-2.08534	-0.50888
H	4.72374	1.00067	1.12044
H	5.14586	1.40988	-1.49083
H	5.53062	-1.42252	2.70461

Au₂₀ (E-O, E-N2)

Au	4.11481	0.02214	-3.33725
Au	-1.87493	4.72825	0.19203
Au	1.97267	-1.24098	4.66189
Au	-3.26353	-3.51840	-1.49109
Au	-0.52073	0.44924	-1.71728
Au	1.57593	1.33468	0.55838
Au	-1.25338	-0.01245	1.17863
Au	1.07818	-1.85521	-0.05341
Au	2.10297	1.68171	-2.28625
Au	0.13817	-2.10293	2.69745
Au	-1.58545	-2.84970	0.64529
Au	0.14311	3.25448	-1.11070
Au	1.62661	-1.24558	-2.85126
Au	0.64300	0.82203	3.28215
Au	-0.63231	2.79336	1.80886
Au	-0.82712	-2.38191	-2.22583
Au	3.57836	-0.44416	-0.62742
Au	2.86693	-0.84986	2.02723
Au	-2.54405	2.06914	-0.42191
Au	-3.13045	-0.64965	-0.98756
H	-7.50598	-0.15473	1.65340
H	-7.15602	0.88762	-0.70625
H	-7.31647	-1.55454	-0.53070
C	-6.40826	-0.21298	1.71985
C	-6.06105	0.83051	-0.53162
C	-6.22596	-1.58522	-0.35827
H	-6.19318	1.91371	1.30835
H	-6.44055	-2.38272	1.62269
C	-5.79253	0.95360	0.95584
C	-5.94114	-1.53927	1.13112
O	-5.41374	1.82261	-1.29699
H	-6.15549	-0.14519	2.78418
N	-5.56899	-0.45135	-1.03488
H	-5.84069	-2.50900	-0.81096
H	-5.76954	-0.49217	-2.03355
H	-4.69919	0.97817	1.09991

H	-4.85664	-1.66239	1.29169
H	-5.69383	2.68891	-0.97466

Au₂₀ (T-N, E-O)

Au	3.03094	-1.35695	4.10732
Au	1.42003	-3.08303	-3.93431
Au	1.33838	4.86228	-1.25297
Au	-4.82618	-0.42389	1.12513
Au	-0.12786	-1.84300	0.48915
Au	2.22390	0.16123	-0.42644
Au	-0.80009	0.52422	-1.58764
Au	-0.14663	1.15081	1.48351
Au	2.62990	-2.06116	1.42800
Au	-0.81028	3.21355	-0.46733
Au	-2.82164	1.43944	0.32821
Au	2.08306	-2.63684	-1.24295
Au	0.33703	-1.09314	3.25848
Au	1.44238	2.25872	-2.30240
Au	1.46551	-0.37701	-3.19395
Au	-2.25595	-0.76334	2.20465
Au	2.60315	0.82147	2.39580
Au	2.03333	2.88620	0.61224
Au	-0.76071	-2.29306	-2.33009
Au	-2.79663	-1.39477	-0.63375
H	-8.86619	1.26755	-1.21848
H	-8.70742	-1.10898	-0.17473
H	-8.81852	0.81666	1.35696
C	-7.76648	1.29576	-1.17282
C	-7.60352	-1.01534	-0.21618
C	-7.72048	0.89946	1.29570
H	-7.59046	-0.55546	-2.30454
H	-7.79705	2.82849	0.36578
C	-7.21770	-0.11270	-1.37217
C	-7.33526	1.85209	0.17933
O	-7.01132	-2.28704	-0.28438
H	-7.43687	1.95059	-1.98732

N	-7.13719	-0.44000	1.05114
H	-7.35563	1.24760	2.26745
H	-7.42485	-1.07137	1.79855
H	-6.11659	-0.09660	-1.43378
H	-6.24285	2.00114	0.19444
H	-7.40212	-2.76702	-1.02433

Au₂₀ (T-O, E-N)

Au	-1.53123	0.58165	4.92366
Au	0.77000	4.63430	-2.05486
Au	-4.12957	-2.13820	-2.56506
Au	3.90374	-3.03510	-0.36574
Au	1.25232	0.78804	0.92039
Au	-1.81337	1.15302	0.10482
Au	0.40390	-0.26646	-1.82622
Au	-0.69304	-1.77094	0.79913
Au	-0.72895	2.06001	2.67469
Au	-1.41122	-2.62346	-1.87147
Au	1.24133	-2.94567	-1.08571
Au	0.02968	3.40637	0.36882
Au	0.38422	-0.69883	3.29139
Au	-2.44623	0.11141	-2.55168
Au	-0.86987	2.37187	-2.37056
Au	2.15597	-1.92172	1.52276
Au	-2.58951	-0.33502	2.49163
Au	-3.45962	-1.24565	0.00147
Au	1.99961	2.16089	-1.54781
Au	3.19692	-0.31351	-0.97320
H	7.48452	0.99467	1.62977
H	7.58443	-0.51539	-0.48265
H	6.90157	1.81218	-0.77947
C	6.42853	0.69436	1.71725
C	6.53055	-0.80056	-0.28580
C	5.85921	1.50770	-0.57630
H	6.95020	-1.42020	1.71791
H	5.74298	2.69162	1.20965

C	6.26553	-0.73239	1.20458
C	5.56527	1.65306	0.90546
O	6.30491	-2.08912	-0.83195
H	6.17605	0.74510	2.78263
N	5.64454	0.11040	-1.00384
H	5.19954	2.14405	-1.17880
H	5.85153	0.02740	-1.99843
H	5.23875	-1.09332	1.38052
H	4.49701	1.43986	1.08051
H	6.98742	-2.68694	-0.49979

Pd₂₀ (C–N, E–O)

Pd	2.16998	-2.58546	-3.41694
Pd	0.49339	-2.01660	4.39333
Pd	-4.97383	-0.08073	-0.99835
Pd	1.27363	4.65692	-0.03962
Pd	1.54940	0.07524	0.34523
Pd	-0.89677	-1.67931	-0.02652
Pd	-1.09830	0.89495	1.21954
Pd	-0.46536	0.65017	-1.51307
Pd	1.58982	-2.47853	-0.81144
Pd	-2.94297	1.58892	-0.70541
Pd	-0.92052	3.19855	-0.37678
Pd	1.02855	-2.28518	1.79500
Pd	1.96579	-0.09664	-2.44348
Pd	-3.27915	-0.75345	0.92463
Pd	-1.49106	-1.41590	2.72625
Pd	1.62201	2.35500	-1.38010
Pd	-0.31658	-1.83659	-2.78727
Pd	-2.66465	-0.98126	-1.95854
Pd	0.78853	0.29804	3.06795
Pd	1.04902	2.51909	1.55709
H	3.31662	0.44518	2.09371
H	5.04357	-1.13753	2.07752
H	3.44543	-1.90770	1.88718
N	3.56619	0.06542	1.17432

C	4.19071	-1.26739	1.38884
O	4.14119	2.30702	0.62846
H	5.45880	0.95098	1.25786
C	4.57844	0.98809	0.58977
C	4.67064	-1.86805	0.08355
C	4.99210	0.48478	-0.77901
H	5.18178	-2.81514	0.29579
H	6.55775	-0.85237	-0.15316
C	5.59039	-0.91607	-0.67604
H	3.78971	-2.11115	-0.54591
H	5.71522	1.19238	-1.20290
H	4.09779	0.48811	-1.43408
H	5.80187	-1.31279	-1.67733
H	3.24268	2.36454	0.22041

Pd₂₀ (E-O, E-N1)

Pd	-4.52835	-1.22637	-2.07289
Pd	1.40206	-3.82036	2.59379
Pd	-0.95795	3.79317	3.01277
Pd	2.84618	1.30223	-3.59200
Pd	-0.05535	-1.35884	-1.06413
Pd	-1.45653	-0.42293	1.25945
Pd	1.21319	0.46895	0.72963
Pd	-0.91844	1.41065	-0.91917
Pd	-2.61831	-2.22857	-0.54597
Pd	0.41993	3.13071	0.85352
Pd	1.65205	2.29801	-1.31240
Pd	-0.60193	-3.04819	0.97405
Pd	-2.06495	-0.45907	-2.70406
Pd	-0.12921	1.27749	3.02468
Pd	0.66031	-1.21695	2.85040
Pd	0.44208	0.32110	-3.07627
Pd	-3.45104	0.54990	-0.35933
Pd	-2.29897	2.19839	1.35142
Pd	1.92475	-2.30218	0.50361
Pd	2.53751	-0.42237	-1.61421

H	4.92517	-1.39663	-1.73064
H	6.49788	0.30081	-1.27777
H	5.17767	0.87992	-2.32855
N	4.63374	-0.68799	-1.05423
C	5.42277	0.54683	-1.31037
O	4.21192	-2.43399	0.39242
H	6.01615	-1.46002	0.32141
C	4.93816	-1.21542	0.28019
C	5.10196	1.61731	-0.28588
C	4.60140	-0.21018	1.35952
H	5.72149	2.49911	-0.49039
H	6.41992	0.95651	1.28788
C	5.34018	1.10510	1.12997
H	4.04408	1.92134	-0.40888
H	4.85499	-0.64577	2.33594
H	3.50511	-0.04587	1.34369
H	5.01255	1.84639	1.86959
H	4.48259	-2.88917	1.20331

Pd₂₀ (E-O, E-N2)

Pd	4.51926	-1.20889	2.09895
Pd	-1.43347	-3.87787	-2.48987
Pd	0.98932	3.70874	-3.10503
Pd	-2.82904	1.42048	3.55901
Pd	0.04184	-1.33390	1.09667
Pd	1.45806	-0.45397	-1.24595
Pd	-1.20843	0.45557	-0.74733
Pd	0.92296	1.42650	0.89049
Pd	2.59750	-2.23048	0.59662
Pd	-0.39282	3.10861	-0.93331
Pd	-1.63591	2.34326	1.24923
Pd	0.57829	-3.07086	-0.90194
Pd	2.06165	-0.41042	2.71628
Pd	0.14405	1.19769	-3.05936
Pd	-0.66698	-1.28545	-2.81969
Pd	-0.43963	0.39831	3.06804

Pd	3.45252	0.53687	0.34895
Pd	2.31640	2.15740	-1.39604
Pd	-1.94663	-2.30238	-0.44440
Pd	-2.54155	-0.35801	1.62076
H	-4.93171	-1.32035	1.77008
H	-6.49393	0.37457	1.27254
H	-5.16382	0.97420	2.29941
N	-4.63849	-0.63515	1.07134
C	-5.41673	0.61255	1.29298
O	-4.23345	-2.42717	-0.32148
H	-6.03027	-1.43952	-0.27716
C	-4.95063	-1.20113	-0.24543
C	-5.09188	1.64819	0.23447
C	-4.60697	-0.23223	-1.35467
H	-5.70430	2.54057	0.41252
H	-6.41860	0.94597	-1.31444
C	-5.33758	1.09376	-1.16433
H	-4.03158	1.94777	0.34496
H	-4.86328	-0.69501	-2.31802
H	-3.50984	-0.07484	-1.34140
H	-5.00834	1.80925	-1.92817
H	-4.50501	-2.90202	-1.12074

Pd₂₀ (T–N, E–O)

Pd	-4.06441	-2.27575	-2.24342
Pd	-0.60082	-0.75173	4.69787
Pd	-0.54569	4.84154	-0.94137
Pd	4.01264	-1.60681	-1.65999
Pd	-0.20559	-1.70371	0.26881
Pd	-1.84770	0.60602	0.63182
Pd	0.97639	0.77653	0.89994
Pd	-0.36507	0.27412	-1.79634
Pd	-3.03412	-1.94410	0.14829
Pd	0.91258	2.64555	-1.11686
Pd	2.33105	0.44832	-1.46945
Pd	-1.85749	-1.42363	2.42821

Pd	-1.35683	-2.24442	-2.11254
Pd	-0.62764	3.16008	1.10877
Pd	-0.68694	1.25318	2.95038
Pd	1.39005	-2.00107	-2.00338
Pd	-3.08428	0.14732	-1.72502
Pd	-1.90555	2.52086	-1.33241
Pd	1.03404	-1.24152	2.68260
Pd	2.55695	-1.56319	0.55884
H	6.40663	-1.88481	-0.67264
H	7.64036	0.11824	-0.94928
H	6.73395	-0.31883	-2.41369
N	5.87099	-1.01612	-0.64169
C	6.62781	0.02406	-1.37945
O	5.00642	-1.71135	1.38144
H	6.75064	-0.61982	1.22034
C	5.73538	-0.65546	0.77904
C	5.91666	1.36133	-1.29837
C	5.05884	0.68936	0.95389
H	6.49014	2.10749	-1.86137
H	6.74304	1.99779	0.58722
C	5.75200	1.78673	0.15582
H	4.92485	1.27111	-1.77869
H	5.03610	0.92826	2.02676
H	4.01068	0.58113	0.62050
H	5.17154	2.71592	0.22590
H	4.94694	-1.53826	2.33104

Pd₂₀ (T-O, E-N)

Pd	-3.38550	-3.01174	-2.49515
Pd	0.79527	-2.05736	4.18271
Pd	-2.85838	4.20456	0.78215
Pd	3.57076	0.95837	-2.72056
Pd	0.49589	-1.50750	-0.26674
Pd	-1.72358	-0.36902	1.07765
Pd	0.70208	1.14722	0.88836
Pd	-0.69771	0.71484	-1.58682

Pd	-1.97640	-2.95807	-0.24435
Pd	-0.63434	3.30980	-0.38037
Pd	1.53419	2.21082	-1.42508
Pd	-0.51982	-2.60310	1.94034
Pd	-0.92087	-1.87650	-2.61966
Pd	-1.52294	2.27375	2.12462
Pd	-0.23882	0.19163	3.20572
Pd	1.39784	-0.53741	-2.65250
Pd	-3.07155	-0.65641	-1.26563
Pd	-2.84001	1.77506	-0.28746
Pd	1.99570	-1.07150	1.93178
Pd	2.93648	-0.07545	-0.39357
H	4.47070	1.58119	0.89354
H	5.96893	0.30631	2.26643
H	4.27030	-0.23007	2.39918
N	4.75218	0.65584	0.56268
C	5.14105	-0.18074	1.72349
O	5.49869	1.75573	-1.33310
H	6.73515	1.26606	0.23664
C	5.89891	0.82900	-0.34210
C	5.55577	-1.56221	1.25173
C	6.31594	-0.51434	-0.90217
H	5.86177	-2.16100	2.11821
H	7.59591	-1.10726	0.72681
C	6.68366	-1.47113	0.22911
H	4.67515	-2.05536	0.80631
H	7.16126	-0.36754	-1.58692
H	5.46738	-0.90332	-1.49117
H	6.92292	-2.46116	-0.17510
H	6.28386	2.04065	-1.81852

Pd₁Au₁₉ (C, C–N, E–O)

Au	-1.79337	4.76314	0.03193
Au	-0.78901	-2.25751	4.52735
Au	5.22368	0.23390	-0.75837
Au	-2.04225	-2.71472	-3.77256

Pd	-2.05307	-0.09432	0.33014
Au	0.92133	0.99047	1.37982
Au	0.84617	-1.77278	-0.01175
Au	0.48716	0.83804	-1.68520
Au	-1.51803	2.48477	1.66935
Au	2.87932	-0.82694	-1.91443
Au	0.48302	-1.81162	-2.91948
Au	-1.19415	0.16344	3.14796
Au	-1.95495	2.31623	-1.35733
Au	3.32478	-0.66978	1.10600
Au	1.35031	-1.49986	2.87051
Au	-2.05723	-0.14064	-2.62130
Au	0.65396	3.40676	-0.26310
Au	2.96587	1.89267	-0.51213
Au	-1.27661	-2.56554	1.76536
Au	-1.68686	-2.70514	-0.97477
H	-7.14907	0.75436	-0.20830
H	-6.02054	-1.30055	0.86573
H	-5.72051	0.76934	2.00140
C	-6.19518	0.91763	-0.73393
C	-5.13361	-1.14000	0.22010
C	-4.84111	0.98400	1.36945
H	-6.24622	-1.08465	-1.59063
H	-5.76719	2.68414	0.45926
C	-5.55591	-0.42973	-1.04548
C	-5.27341	1.75772	0.14072
O	-4.56840	-2.36890	-0.12949
H	-6.43662	1.44619	-1.66345
N	-4.18803	-0.29592	0.99477
H	-4.12336	1.55422	1.97421
H	-3.98053	-0.78872	1.86672
H	-4.65702	-0.30001	-1.67339
H	-4.37713	2.05230	-0.43227
H	-4.25034	-2.82859	0.66034

Pd₁Au₁₉ (C, C–O, E–N)

Au	0.77440	-1.23304	-4.95251
Au	-2.02708	4.65835	0.33352
Au	4.74780	0.11226	2.30057
Au	-2.82404	-3.53078	2.26540
Pd	-1.55964	-0.06292	-0.88645
Au	1.24753	1.32641	-0.86486
Au	-0.13025	0.45993	1.88204
Au	0.98699	-1.70707	-0.12182
Au	-0.24012	0.82969	-3.32345
Au	2.24156	-1.19607	2.44842
Au	-0.28569	-2.36511	2.44941
Au	-1.19120	2.75642	-1.56825
Au	-0.44338	-2.18500	-2.59916
Au	2.52111	1.73904	1.74363
Au	0.30921	3.27279	1.08254
Au	-1.58389	-2.99359	-0.21225
Au	2.26362	-0.77386	-2.61817
Au	3.57046	-0.33836	-0.20577
Au	-2.40939	1.98220	1.13404
Au	-2.77457	-0.75510	1.60865
H	-7.45725	0.81440	-0.68661
H	-5.65588	-0.59507	-1.99687
H	-6.87928	-1.61767	-0.03249
C	-6.63233	1.13735	-0.03208
C	-4.91894	-0.20437	-1.26437
C	-6.07846	-1.20680	0.61080
H	-5.43977	1.82388	-1.72233
H	-7.44810	0.06641	1.67137
C	-5.33632	1.18629	-0.83355
C	-6.50027	0.15661	1.12741
O	-3.64340	-0.22471	-1.91198
H	-6.89123	2.14025	0.32643
N	-4.81356	-1.09293	-0.12654
H	-5.91854	-1.91472	1.43337
H	-4.51545	-2.01192	-0.45289
H	-4.52297	1.60826	-0.21758

H	-5.74273	0.51847	1.84096
H	-3.63822	0.42592	-2.62911

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, E-O1)

Au	4.37033	0.61137	-2.85023
Au	-1.97275	4.57787	0.94717
Au	1.37451	-2.28595	4.41552
Au	-3.13376	-3.08278	-2.61901
Au	-0.36775	0.85635	-1.68041
Au	1.45586	1.14063	0.97523
Au	-1.44279	-0.22520	1.00241
Au	0.94314	-1.76237	-0.36845
Au	2.32369	2.12711	-1.63183
Au	-0.25781	-2.64734	2.15106
Au	-1.75204	-2.87531	-0.18532
Au	0.22031	3.42035	-0.37227
Au	1.84076	-0.60495	-2.89771
Au	0.24577	0.08985	3.40773
Au	-0.87087	2.35517	2.25235
Au	-0.68072	-1.79990	-2.80483
Au	3.53489	-0.42004	-0.37603
Au	2.54876	-1.36466	2.04191
Au	-2.54434	2.09605	-0.32439
Pd	-3.01292	-0.46944	-1.43215
H	-7.46351	-0.32040	1.02529
H	-6.89645	1.06441	-1.09667
H	-7.03852	-1.27526	-1.35443
C	-6.37548	-0.39344	1.17754
C	-5.82431	1.01677	-0.81857
C	-5.97400	-1.37869	-1.08145
H	-6.16688	1.77286	1.15090
H	-6.39253	-2.50901	0.69023
C	-5.70975	0.88829	0.68749
C	-5.84415	-1.60088	0.41272
O	-5.16042	2.14379	-1.34198
H	-6.21802	-0.51244	2.25558

N	-5.23997	-0.15524	-1.48390
H	-5.55870	-2.21726	-1.65433
H	-5.36013	-0.01999	-2.48910
H	-4.63786	0.89514	0.94696
H	-4.78254	-1.77140	0.65668
H	-5.54099	2.93733	-0.94329

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, E-N1)

Au	-0.83618	-2.42942	4.40831
Au	1.26873	-3.44796	-3.63859
Au	4.16447	3.14665	0.63750
Au	-3.89882	2.92367	-1.38811
Au	-1.19501	-1.07907	-0.25025
Au	1.81846	-1.07530	0.55965
Au	0.52456	0.95917	-1.81351
Au	-0.38526	1.38242	1.41476
Au	-0.11190	-2.92531	1.73943
Au	1.46805	3.13352	-0.13823
Au	-1.21732	3.05251	-0.83787
Au	0.59577	-3.27256	-0.93152
Au	-2.05804	-0.69375	2.54844
Au	3.35351	0.92665	-0.90629
Au	2.40060	-1.26427	-2.29773
Au	-3.12383	0.98425	0.56838
Au	0.88038	-0.51568	3.27917
Au	2.49033	1.35580	2.02375
Au	-0.59321	-1.36168	-3.07622
Pd	-2.31695	0.69317	-2.23071
H	-8.12933	-0.50868	-0.97703
H	-5.93807	-1.67781	-1.87578
H	-6.53672	-1.81316	0.56487
C	-7.50213	0.37939	-0.80151
C	-5.41737	-0.72347	-1.64871
C	-5.96929	-0.87484	0.70874
H	-6.78998	0.38908	-2.86023
H	-7.71095	0.20813	1.35349

C	-6.38669	0.42471	-1.83980
C	-6.91655	0.30605	0.60404
O	-4.28342	-0.64451	-2.51084
H	-8.15659	1.25134	-0.91352
N	-4.90170	-0.75003	-0.29409
H	-5.49181	-0.92374	1.69537
H	-4.25619	-1.53524	-0.21083
H	-5.81628	1.36547	-1.74304
H	-6.36121	1.23019	0.83045
H	-4.58059	-0.70873	-3.42818

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, C-O)

Au	-2.13775	2.54103	-3.98524
Au	2.37422	-4.13618	-1.68135
Au	-3.93092	-1.46724	3.16269
Au	3.00923	3.18486	2.61225
Au	1.31226	0.55795	-1.16396
Au	-1.42583	-1.20752	-0.98138
Au	0.66757	-0.92710	1.53854
Au	-1.07813	1.54513	0.63762
Au	-0.61535	0.25217	-3.38149
Au	-1.57769	0.06924	3.11072
Au	0.75683	1.59431	2.93411
Au	0.88067	-1.95567	-2.61807
Au	-0.33259	2.87930	-1.84858
Au	-1.84686	-2.52370	1.58362
Au	0.23469	-3.39833	-0.01822
Au	1.38766	3.06045	0.33703
Au	-2.91020	1.23779	-1.62194
Au	-3.49943	-0.07753	0.75491
Au	2.77117	-1.74333	-0.20376
Pd	3.06947	0.72453	1.13897
H	7.71640	-1.12603	-0.03448
H	6.96425	1.37498	-0.16430
H	7.03637	0.33253	2.05747
C	6.64607	-1.37193	-0.11432

C	5.92222	1.02221	-0.30736
C	6.00369	-0.02252	1.89549
H	6.45981	-0.22643	-1.95452
H	6.60140	-2.07819	1.93872
C	5.95171	-0.33151	-0.98713
C	6.03359	-1.40879	1.28150
O	5.18377	1.98709	-1.01519
H	6.58517	-2.35974	-0.58778
N	5.29321	0.93213	1.01522
H	5.49272	-0.01746	2.86539
H	5.36364	1.86188	1.43161
H	4.90932	-0.62853	-1.19327
H	5.00294	-1.80023	1.22903
H	5.67918	2.22815	-1.80725

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, E-O2)

Au	-2.12797	-2.20150	4.18494
Au	2.39991	4.25022	1.33599
Au	-3.93592	1.22914	-3.25507
Au	2.98467	-3.39467	-2.36272
Au	1.30753	-0.46443	1.19925
Au	-1.40347	1.27768	0.88235
Au	0.66521	0.79456	-1.60621
Au	-1.09537	-1.60097	-0.51202
Au	-0.59572	0.01974	3.39366
Au	-1.59106	-0.31255	-3.08940
Au	0.73158	-1.83001	-2.80033
Au	0.89589	2.16560	2.45007
Au	-0.33778	-2.72256	2.07175
Au	-1.84256	2.39742	-1.77205
Au	0.24893	3.39157	-0.25495
Au	1.37566	-3.08189	-0.09641
Au	-2.90713	-1.09360	1.72596
Au	-3.49953	0.03686	-0.74257
Au	2.77550	1.74479	0.05341
Pd	3.06089	-0.82898	-1.08681

H	7.71499	1.09528	-0.06904
H	6.95581	-1.38820	0.25134
H	7.02505	-0.51370	-2.04673
C	6.64544	1.34949	-0.00589
C	5.91556	-1.02167	0.36849
C	5.99410	-0.14438	-1.90761
H	6.45739	0.34581	1.91585
H	6.60096	1.89934	-2.10607
C	5.94962	0.37925	0.94324
C	6.03092	1.28413	-1.39970
O	5.17471	-1.92573	1.15043
H	6.58843	2.37005	0.39276
N	5.28464	-1.02972	-0.95662
H	5.47956	-0.21981	-2.87274
H	5.35275	-1.98794	-1.30290
H	4.90767	0.69340	1.12629
H	5.00254	1.68449	-1.37640
H	5.68995	-2.13977	1.93775

Pd₁Au₁₉ (E, E-N, T-O)

Au	-1.15163	0.85178	4.95163
Au	0.77062	4.46576	-2.35968
Au	-4.20807	-2.27595	-2.20440
Au	3.91660	-3.15954	-0.41207
Au	1.43267	0.83414	0.78948
Au	-1.73376	1.17408	0.15282
Au	0.29475	-0.34293	-1.87529
Au	-0.52430	-1.66910	0.88143
Au	-0.48453	2.20023	2.57577
Au	-1.45996	-2.66327	-1.71078
Au	1.24522	-2.96661	-1.07844
Au	0.14503	3.40478	0.15385
Au	0.67442	-0.51176	3.28221
Au	-2.61693	0.04658	-2.38792
Au	-0.97352	2.27549	-2.43300
Au	2.32239	-1.87243	1.49761

Au	-2.34119	-0.22356	2.64923
Au	-3.34270	-1.26931	0.27044
Au	1.99833	1.94775	-1.83153
Pd	3.12412	-0.54069	-1.11255
H	7.48813	1.10717	0.89151
H	7.28479	-0.25985	-1.30891
H	6.41422	1.93284	-1.34231
C	6.49139	0.71137	1.14159
C	6.33197	-0.68267	-0.93328
C	5.44605	1.56219	-0.96234
H	7.18006	-1.34201	0.91312
H	5.58681	2.66625	0.86789
C	6.35336	-0.70032	0.58159
C	5.42570	1.62853	0.55211
O	6.14129	-1.95885	-1.50371
H	6.42888	0.69071	2.23555
N	5.23837	0.16810	-1.42155
H	4.65135	2.17658	-1.40524
H	5.27574	0.15283	-2.44188
H	5.41489	-1.16602	0.92419
H	4.42423	1.32916	0.90657
H	6.94037	-2.48064	-1.35786

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, T-N)

Au	3.63844	-3.62770	-1.14047
Au	0.68432	3.91578	-3.29277
Au	0.94817	1.67651	4.78094
Au	-4.57801	-1.99310	-0.42812
Au	-0.14414	-0.64180	-1.81351
Au	2.03464	0.77577	0.13700
Au	-1.18644	1.35914	0.40582
Au	0.00530	-1.45423	1.20951
Au	2.77117	-1.08069	-1.98843
Au	-1.02892	0.45464	3.18182
Au	-2.81368	-0.85470	1.47767
Au	1.78292	1.41158	-2.69292

Au	0.85240	-3.22165	-0.95695
Au	0.87385	2.58668	2.11726
Au	0.78800	3.31699	-0.55958
Au	-1.91443	-2.71178	-0.64773
Au	2.86055	-1.91806	0.95189
Au	1.97369	-0.14851	2.91265
Au	-1.22486	1.98585	-2.43839
Pd	-2.86976	-0.00931	-1.45869
H	-7.98526	1.67616	0.43205
H	-7.00759	1.08096	-1.96222
H	-8.56953	-0.50765	-0.81444
C	-7.10892	1.14969	0.84055
C	-6.17440	0.59539	-1.42038
C	-7.69086	-0.97152	-0.33418
H	-5.72576	2.36966	-0.32049
H	-8.34076	-0.45082	1.64022
C	-5.92722	1.31155	-0.10837
C	-7.44859	-0.32535	1.01598
O	-5.03200	0.60891	-2.27146
H	-6.88281	1.61869	1.80480
N	-6.50207	-0.81200	-1.20034
H	-7.88777	-2.04438	-0.24084
H	-6.69181	-1.23239	-2.10929
H	-5.01205	0.88704	0.33803
H	-6.61949	-0.84534	1.52273
H	-4.91274	1.50449	-2.61720

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, C-N)

Au	1.73306	-1.12240	4.62934
Au	0.56606	4.97069	-1.02738
Au	-5.17892	-1.08699	-0.14092
Au	2.25673	-2.93653	-3.55319
Au	1.96323	0.39319	0.00266
Au	-1.05169	1.07191	1.31706
Au	-0.87300	0.41980	-1.82128
Au	-0.36445	-1.74083	0.32027

Au	1.44551	1.01925	2.82461
Au	-2.75596	-1.73287	-1.39346
Au	-0.28841	-2.31239	-2.58572
Au	1.05843	3.02856	0.93417
Au	2.04783	-1.85299	1.92688
Au	-3.40013	1.09483	-0.41750
Au	-1.50963	3.10154	-0.70471
Au	2.17181	-2.46998	-0.78468
Au	-0.67855	-1.16135	3.18439
Au	-2.94235	-1.17068	1.57284
Au	1.12727	2.38934	-2.07366
Pd	1.77845	-0.24804	-2.77632
H	7.24775	-0.15655	-0.35796
H	5.85674	1.08439	-2.20512
H	6.02549	2.10921	0.06183
C	6.30453	-0.65053	-0.07583
C	4.97579	0.51004	-1.84991
C	5.13820	1.51495	0.34900
H	5.98125	-1.36553	-2.10734
H	6.23862	0.40270	1.82132
C	5.43662	-0.83051	-1.31726
C	5.58493	0.20169	0.96397
O	4.07663	0.39170	-2.95101
H	6.57545	-1.62891	0.33780
N	4.28184	1.25720	-0.81856
H	4.55406	2.11240	1.06046
H	3.95929	2.14043	-1.21443
H	4.53764	-1.42275	-1.07417
H	4.69834	-0.33385	1.34471
H	4.46861	-0.20337	-3.60498

Pd₁Au₁₉ (E, E-O, E-N2)

Au	1.24255	0.28019	4.99663
Au	-3.28491	-3.76858	-0.78693
Au	4.42028	-0.98649	-2.66115
Au	-1.73792	4.62656	-1.54040

Au	-1.42335	0.36992	0.91329
Au	0.94525	-1.78456	0.62038
Au	-0.30397	-0.09470	-1.91397
Au	1.43157	1.42824	0.27432
Au	-0.33396	-1.18146	3.17613
Au	2.37632	0.92493	-2.44378
Au	0.32192	2.78179	-2.06558
Au	-1.83491	-2.49686	1.24353
Au	0.17574	1.81394	2.89248
Au	1.87810	-2.10288	-2.11144
Au	-0.71581	-2.91495	-1.49890
Au	-0.83804	3.23554	0.72367
Au	2.46978	-0.13350	2.50547
Au	3.53669	-0.56156	-0.03060
Au	-2.99522	-0.92883	-1.17522
Pd	-2.32185	1.88353	-1.41387
H	-7.23348	1.13173	1.01018
H	-6.54333	1.50615	-1.54634
H	-7.29585	-0.77983	-0.72845
C	-6.17589	0.87556	1.17930
C	-5.52415	1.22093	-1.22146
C	-6.23996	-0.98566	-0.47827
H	-5.48408	2.73969	0.28197
H	-6.65819	-1.19567	1.61489
C	-5.29775	1.65946	0.21131
C	-5.98176	-0.62124	0.97101
O	-4.59510	1.81990	-2.12078
H	-5.94552	1.16242	2.21185
N	-5.34705	-0.21751	-1.36804
H	-6.05251	-2.04974	-0.66481
H	-5.54751	-0.45966	-2.33744
H	-4.22943	1.49549	0.43974
H	-4.95112	-0.90973	1.23687
H	-4.82316	2.75423	-2.22548

Pd₁Au₁₉ (T, T-N, E-O)

Au	-4.16309	-0.57596	-3.18665
Au	0.05991	-3.99921	3.19226
Au	-0.74581	4.31980	2.69255
Pd	4.27817	0.32732	-2.72341
Au	0.08347	-1.61510	-1.02936
Au	-1.83835	-0.09198	1.05035
Au	1.38109	0.22014	1.16148
Au	-0.22331	1.54890	-1.27539
Au	-2.81900	-1.84617	-1.07296
Au	1.02416	3.10102	0.84645
Au	2.67646	1.75125	-0.97881
Au	-1.44267	-2.99318	1.05452
Au	-1.34528	-0.29643	-3.23722
Au	-0.45577	1.54985	3.02142
Au	-0.19886	-1.20799	3.18948
Au	1.46452	-0.04736	-3.07517
Au	-3.13719	1.17191	-1.24214
Au	-2.00406	2.79281	0.70464
Au	1.60726	-2.68326	1.21325
Au	2.94925	-1.27805	-0.82285
H	8.10387	0.81953	0.47464
H	7.49540	-1.39005	-0.73747
H	8.24078	0.43539	-2.10895
C	7.05648	1.11550	0.30897
C	6.44277	-1.04749	-0.78878
C	7.20181	0.80137	-2.16850
H	6.33000	-0.67412	1.31044
H	7.64677	2.62432	-1.13602
C	6.16516	-0.12059	0.37629
C	6.93665	1.79341	-1.05132
O	5.59145	-2.16816	-0.83699
H	6.79666	1.81155	1.11457
N	6.26802	-0.34754	-2.06894
H	7.06436	1.25496	-3.15600
H	6.49728	-1.01839	-2.80461
H	5.09991	0.16084	0.33960

H	5.92465	2.21117	-1.17697
H	5.63181	-2.62477	0.01389

Pd₁Au₁₉ (T, T-O, E-N)

Au	1.13031	4.70522	1.81727
Au	-1.60613	-2.95393	3.83236
Au	4.50283	-2.05396	-1.82692
Pd	-3.22800	0.39122	-3.84647
Au	-1.51882	0.74704	0.65111
Au	1.47404	-0.11533	1.39726
Au	-0.31731	-1.72381	-0.74324
Au	0.84118	1.14425	-1.52476
Au	0.13863	2.19612	2.59944
Au	1.90414	-1.31798	-2.67889
Au	-0.70369	-0.52855	-3.36008
Au	-0.75410	-0.34178	3.27466
Au	-0.45115	3.37099	-0.11638
Au	2.42419	-2.51006	0.01569
Au	0.44995	-2.79466	1.92691
Au	-1.92299	1.91828	-1.99995
Au	2.37638	2.52996	0.55353
Au	3.50142	0.29557	-0.66590
Au	-2.37119	-1.97287	1.28456
Au	-3.01439	-0.90139	-1.27723
H	-7.58527	1.25658	-0.33810
H	-7.16754	-0.32396	-2.39336
H	-7.07251	-1.29970	-0.12405
C	-6.49509	1.41125	-0.32338
C	-6.09520	-0.06122	-2.30729
C	-6.00350	-1.02727	-0.08318
H	-6.47859	2.03809	-2.40937
H	-6.29397	0.33008	1.54962
C	-5.95369	1.33766	-1.74698
C	-5.84658	0.34282	0.54853
O	-5.50538	-0.20258	-3.59116
H	-6.32695	2.41119	0.09256

N	-5.43121	-1.03273	-1.44739
H	-5.48122	-1.79845	0.49556
H	-5.55817	-1.95573	-1.86166
H	-4.88016	1.59542	-1.77476
H	-4.77206	0.55800	0.67375
H	-6.05018	0.26886	-4.23550

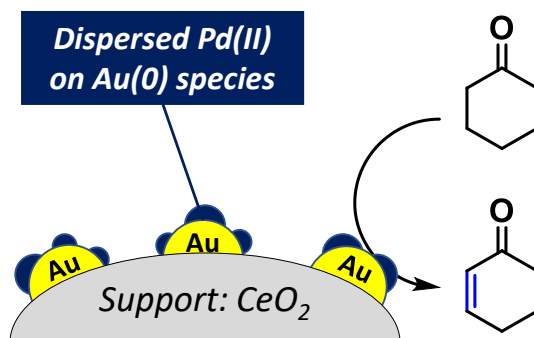
第 6 章

総括

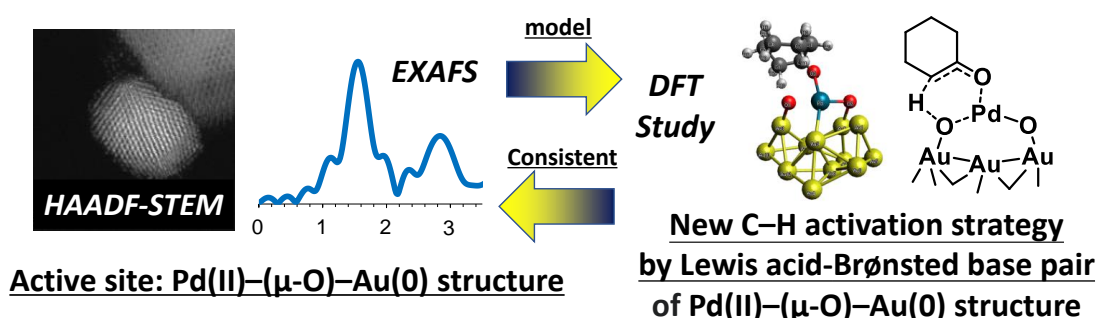
本研究では二元金属触媒の設計と特有の活性点構築により、C-H 結合の切断を伴う環境調和型脱水素反応の開発を行った。また、特有の活性点構造と C-H 結合活性化機構との関連を明らかにし、新規触媒材料の提案を行った。

第 1 章ではグリーンケミストリーの観点から、触媒を用いた環境調和的な新たな合成手法が望まれていること、触媒の分類およびその特性を述べた後、担持金属触媒、特に二元金属触媒の特長を説明した。二元金属触媒が大まかに、複酸化物触媒、金属-金属酸化物触媒、二元金属ナノ粒子触媒に分けられることを説明し、その中でも金属-金属酸化物触媒の報告が少ないことを述べた。また、二元金属ナノ粒子触媒の構造を制御することで、さまざまな活性・選択性が変化すること、そしてその応用例について述べ、二元金属ナノ粒子触媒の中でも Pd と Au の組み合わせがよく研究されていることを説明した。さらに単純脱水素反応と酸素を酸化剤とした酸化的脱水素反応の比較、有機化学において注目されている触媒的 C-H 結合活性化と、それを伴う酸化的脱水素反応として飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応による α,β -不飽和カルボニル化合物合成を説明し、量論酸化剤を用いた反応から、近年は酸素を酸化剤とした環境調和的な反応が開発されていることを述べた。最後に本研究の目的として二元金属ナノ粒子触媒を用いた C-H 結合の切断を伴う脱水素反応の開発と、活性点構造および反応機構の解明による反応機構の理解に基づく固体触媒の合理的設計指針の確立を設定した。

第 2 章では環境調和型有機反応を開発するにあたっての重要機構である触媒的 C-H 結合活性化の形式について説明し、C-H 結合の種類とその反応性、その具体的な機構と不均一系触媒を用いた C-H 結合活性化に関する現状について説明した。目的反応をケトンから α,β -不飽和ケトン合成する脱水素反応として、特に 6 員環ケトンのシクロヘキサノン類を基質としたシクロヘキセノン類への酸化的脱水素反応を、不均一系触媒を用いて実現するにあたって、均一系 Pd 触媒の既報から C-H 結合活性化と基質のメタル化が重要なことを述べた。高分散度の Pd 種を不均一系触媒を用いて実現するにあたって、固体触媒ならではの触媒設計である担体と異種金属複合化に注目し、Pd/Au/CeO₂ 触媒を用いたケトンの脱水素反応を開発した (Scheme 6-1)。触媒のキャラクタリゼーションを通じて、CeO₂ 特有の Pd(II)の生成パスを明らかにした。担体効果を Pd(II)の割合によって説明した。溶媒効果でも均一系 Pd 触媒とは異なった傾向を示し、固体触媒ならではの表面活性種を示唆した。基質適用性を検討し、本反応の合成上の利点を述べ、またフラボンの脱水素を例にして脱水素反応に関して Au 触媒以外の寄与があることを述べた。一方、Pd に吸着しやすいと予想される官能基を有する基質には適用ができなかった。反応パスを検討することで LDH を担体としたフェノール合成との違いを明らかにした。重水素化実験や分圧依存性に関する実験によって、本反応系の律速段階は α 位 C-H 結合活性化と明らかになった。



Scheme 6-1. 第 2 章の概要

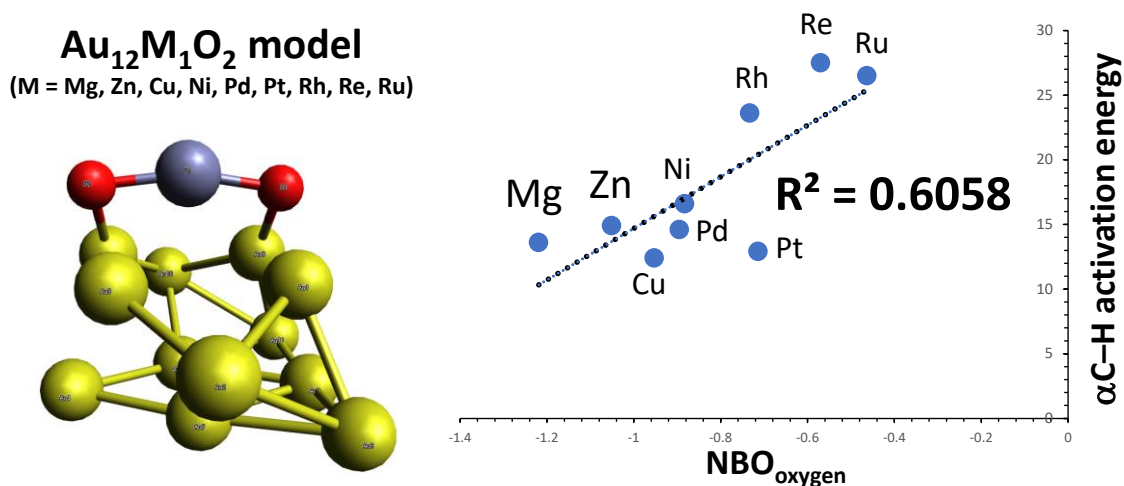


Scheme 6-2. 第 3 章の概要

第 3 章では飽和カルボニルの酸化的脱水素における想定触媒サイクルと、固体触媒を用いた反応機構の解明手法について説明し、本研究の目的を Pd/Au/CeO₂ 触媒による高効率な触媒的 C-H 結合活性化の反応機構の解明とした。まず反応プロファイルを取ることで、Pd/Au/CeO₂ の特異性を明らかにした。触媒のキャラクタリゼーションを行い、PdO-on-Au(0)構造が CeO₂ 上に生成していることを示した。コントロール触媒を調製し、調製手法によって Pd/Au/CeO₂ の触媒活性が異なることを示し、微細構造解析によって Pd-O 結合の配位数と触媒活性に相関を見出した。活性試験やキャラクタリゼーションから総合的に Pd-O 結合は PdO-on-Au ナノ粒子の Pd-O-Au 結合に起因していると考えられ、Pd-O-Au 結合が触媒活性点であると明らかにした (Scheme 6-2)。DFT 計算によって Pd-O-Au 結合を有する Au₁₂Pd₁O₂ クラスタ構造を導入し、シクロヘキサノンの C-H 結合活性化機構を検討したところ、Pd-O-Au 結合の Pd がルイス酸として、O がブレンステッド塩基として協奏的に作用する反応機構が示唆され、活性化エネルギーや律速段階、脱プロトン選択性が実験結果をよく再現した (Scheme 6-2)。Au₂₄Pd₁O₂ クラスタを利用した場合も Au₁₂Pd₁O₂ クラスタと同様の結論が導かれ、Au₁₂Pd₁ 合金クラスタを利用した酸化的付加などの C-H 結合活性化様式の場合には脱プロトンよりも高い活性化障壁が得られた。

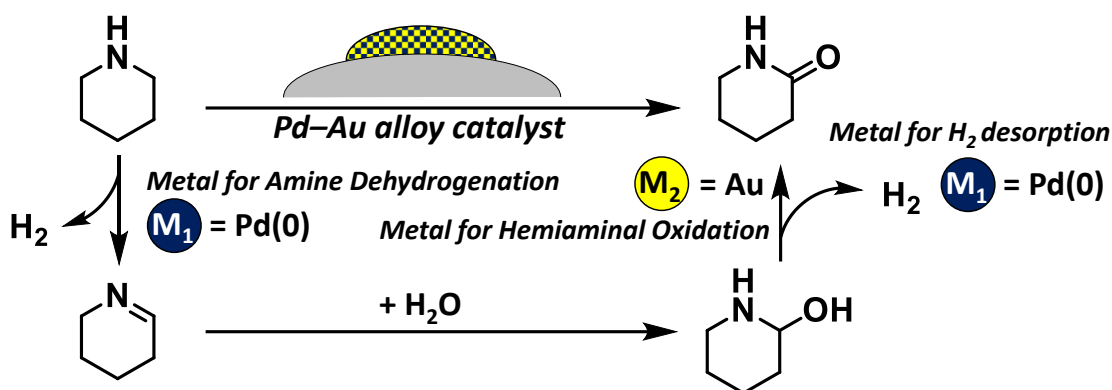
第 4 章ではコンピュータを用いた材料開発の手法と、DFT 計算による遷移状態の検討により高効率触媒材料が効率的に開発されている現状について述べた。本研究では触媒的 C-

H 結合活性化に有効な新規触媒の開発として、DFT 計算による新規不均一系触媒の検討を行った。第 3 章で得られた $\text{Au}_{12}\text{Pd}_1\text{O}_2$ クラスタ構造を他の元素にも拡張し、シクロヘキサノンの脱水素反応をモデルとして、 α 位 C-H 結合活性化と β 水素脱離を検討したところ、Mg や Zn といった典型金属を導入したクラスターが α 位 C-H 結合活性化において、低い活性化障壁を有することが明らかになった。クラスター構造の物理量との相関を検討したところ、クラスターの酸素 NBO 電荷と α 位 C-H 結合活性化エネルギーに強い相関が見られ、酸素がブレンステッド塩基として働き脱プロトンが行われる反応機構と矛盾がなかった (Scheme 6-3)。また、貴金属を導入したクラスターが β 水素脱離において低い活性化障壁を有することが明らかになり、クラスターの HOMO, LUMO の差分と相関が見られた。DFT 計算における HOMO, LUMO の差分は化学硬度に対応しており、軟らかい金属ほど低い活性化障壁を有することが明らかになった。このことは、ヒドリド錯体の安定性を意味し、BEP 則から低い活性化障壁となる予測と矛盾がなかった。



Scheme 6-3. 第 4 章の概要

第 5 章では単純脱水素型の酸化反応が注目されていることを述べ、当研究室では単純脱水素による芳香環形成反応を開発してきたことを説明した。その中でも環状アミンの分子変換はイミン中間体の変換が鍵であり、単純脱水素型のアミンの α 酸化反応は報告が少ないことを述べた。本研究では不均一系触媒を用いた単純脱水素型のアミンの α 酸化反応を実現するため、異種金属複合化によって芳香環形成を抑制し、ヘミアミナルの単純脱水素を促進する触媒設計を行った。そのような想定のもと調製した $\text{Pd}_1\text{Au}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が環状アミンの単純脱水素型 α 酸化反応に高活性を示すことを見出した。詳細なキャラクタリゼーションによって、Pd ナノ粒子への Au の導入によって、Pd-Pd 結合が切断され、Pd-Au 結合が増えることが明らかになった。本反応系は幅広い基質適用性を示した。



Scheme 6-4. 第5章の概要

今後の展望として、本研究で開発した Pd/Au/CeO₂ 触媒や、DFT 計算によって提案した材料を用いた環境調和型反応開発の可能性が挙げられる。Pd/Au/CeO₂ 触媒は不均一系触媒であるにもかかわらず、有機物によるメタル化およびβヒドリド脱離にも活性を示す核数の小さい Pd(II)を触媒表面に有し、反応後に生じた Pd(II)ヒドリド種は空気雰囲気下でも再酸化され Pd(II)が再生する。このような配位およびβヒドリド脱離からなる触媒反応には Pd/Au/CeO₂ 触媒が活性を示すことが予想される。実際にこのような触媒反応として Wacker 酸化型反応に注目した。Wacker 酸化の触媒サイクルは、Pd(II)種に対するオレフィンの配位、水の求核付加、βヒドリド脱離、Pd(II)ヒドリド種の酸化から構成され、すでに工業化もされている。しかし、再酸化剤の銅触媒や塩酸などの強酸が必要な課題がある。本研究で開発した Pd/Au/CeO₂ 触媒を Wacker 酸化型反応に適用することで、シンプルな触媒反応系が構築できないか検討した。2-アシルフェノールおよび 1-ドデセンを基質として反応を行ったところ、対応する Wacker 環化体や Wacker 環化体が酸化された化合物、Wacker 酸化体の脱水素体がわずかに確認された (Scheme 6-5)。選択性や活性の向上の必要はあるが、固体触媒による銅や強酸フリーの Wacker 酸化や常圧もしくは空気雰囲気下での Wacker 酸化は実用上価値が高いと考えられる。

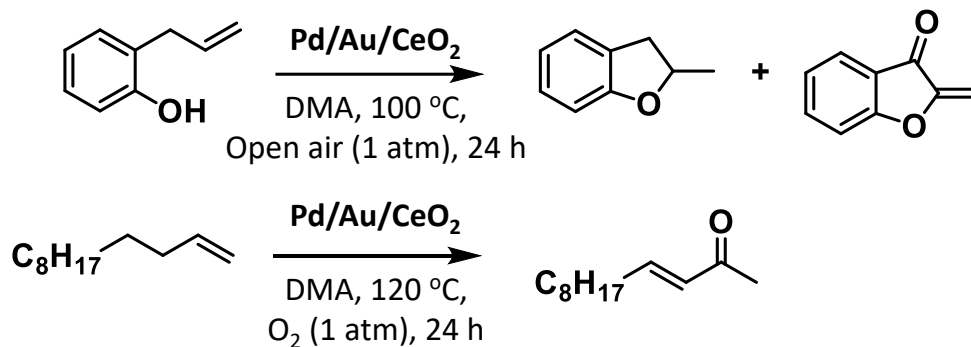
他にも、Pd/Au/CeO₂ 触媒の C-H 結合活性化能を活用した反応を実現できる可能性がある。Pd/Au/CeO₂ 触媒はシクロヘキサノンの C-H 結合 ($pK_a = 26.4$) を脱プロトンし活性化することが可能であり、より酸性度の高い C-H 結合は活性化することが可能であると推定される。適用可能な C-H 結合として、ベンゾオキサゾールの C-H 結合 ($pK_a = 24.4$) やアセトフェノンの C-H 結合 ($pK_a = 24.7$) が考えられる。これらの C-H 結合は近傍にヘテロ原子を有し、Pd がルイス酸として働くことによる協奏的な活性化も期待できる。これらの基質は隣接する炭素-水素結合が存在しないため、βヒドリド脱離が進行しないことも利点である。このようにして生成した Pd(II)-炭素結合を有する有機金属錯体は、続くオレフィンとの Heck 型カップリングによって、新規炭素-炭素結合形成を行うことができると考えられる (Scheme 6-6)。その後βヒドリド脱離によって Pd(II)ヒドリド種が生成するが、空気雰囲気

下でも再酸化され Pd(II)種が再生する。

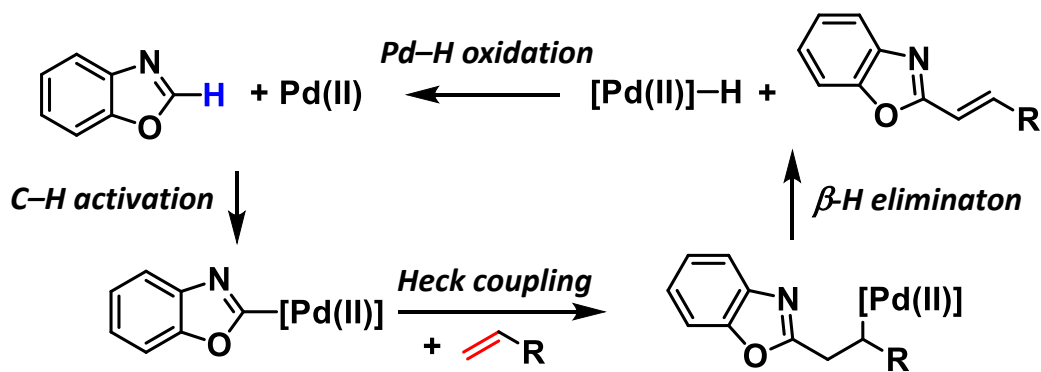
より難易度の高い C–H 結合活性化を伴う反応として、Fujiwara–Moritani 反応など、ベンゼン環の C(sp²)–H 結合の活性化を伴う反応が挙げられる。Fujiwara–Moritani 反応は、ベンゼン環の C(sp²)–H 結合を活性化し、オレフィンとのカップリングによって新規炭素–炭素結合を形成する反応である。古典的には化学量論量の Pd が必要であったが、近年 Pd(OAc)₂ を触媒量用いて、分子状酸素を酸化剤とした直接的なカップリング反応が開発されている。その反応機構についても考察されており、Pd(OAc)₂ 触媒によるベンゼン環の C(sp²)–H 結合活性化想定反応機構は、配位子の酢酸イオンの Pd に配位していない酸素原子がベンゼン環の水素原子を引き抜く機構であり、均一系 Pd(TFA)₂(DMSO)₂ 触媒を用いたシクロヘキサノンの脱水素における反応機構の想定 (CMD 機構) と類似している (Scheme 6-7)。このため、Pd/Au/CeO₂ 触媒の Pd(II)–(μ-O)–Au(0) 活性点構造や、DFT 計算によって明らかになった典型金属導入 μ-oxo 構造などのシクロヘキサノンの C–H 結合活性化に高効率だと示唆される固体触媒ならでは活性点を適用することで、高効率な Fujiwara–Moritani 反応を実現できる可能性がある。新規 C–C 結合形成の機構として Heck 型カップリングでなく、オレフィンへの付加反応を利用する Murai 反応も報告されており、Murai 反応では C(sp²)–H 結合に隣接するカルボニル基部分の配向基としての役割やルイス酸として活性化可能であることも期待できるが、芳香環の C(sp²)–H 結合でなく、カルボニルα位の C–H 結合が活性化されるという懸念もある。

本研究では、空気雰囲気下液相で NaBH₄ 還元を行うことで、金およびパラジウムの水酸化物が Pd–Au 合金構造を形成し、水の存在下 CeO₂ 担体を用いた場合に酸素酸化によって異種金属 μ-oxo 活性点構造が構築されることを見出した。この異種金属 μ-oxo 構造合成手法は Au と合金を形成し、酸素の電位 1.23 V よりも卑な金属であれば汎用的に適用可能な手法だと考えられる。メタン酸化反応におけるメタンモノオキシゲナーゼなど金属 μ-oxo 構造はさまざまな触媒反応のモチーフとして注目されており、異種金属 μ-oxo 構造の合成手法として活用できる可能性がある。

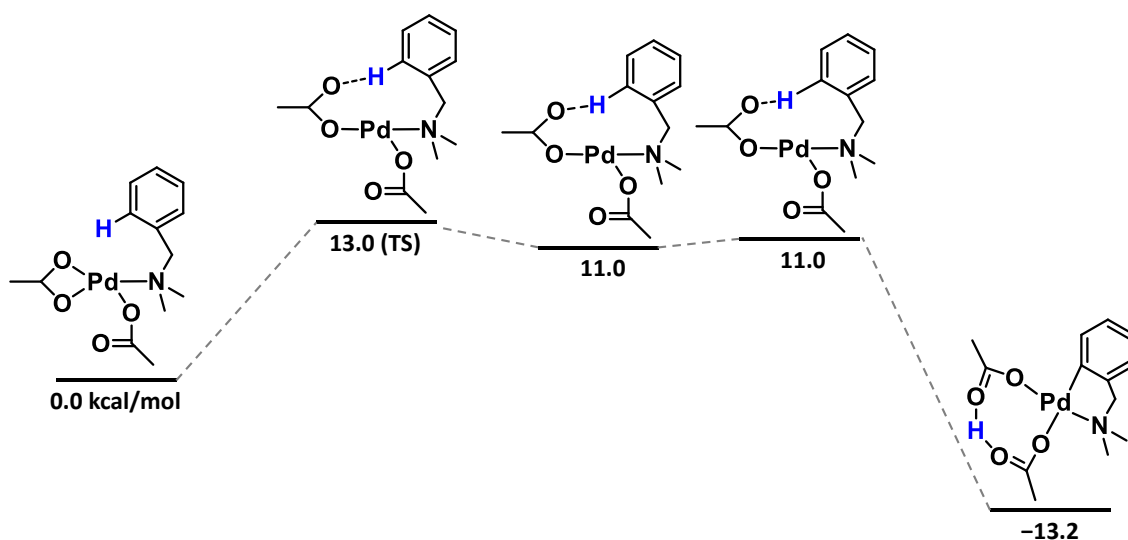
また、DFT 計算より明らかになった異種金属 μ-oxo 構造による高効率な C–H 結合活性化に関する知見を利用して、アミドの脱水素反応など高難度脱水素反応を実現できる可能性があるばかりでなく、C–H 結合活性化エネルギーとクラスター–NBO 電荷に、βヒドリド脱離活性化エネルギーとクラスターの化学硬度に相関が見られたことから、DFT 計算によって遷移状態を探索する必要なく触媒特性を予測できる可能性がある。



Scheme 6-5. Pd/Au/CeO₂触媒を用いた Wacker 酸化型反応の予備検討



Scheme 6-6. ベンゾオキサゾールの C-H 結合活性化と続く Heck 反応による新規炭素-炭素結合形成



Scheme 6-7. Pd(OAc)₂触媒による C(sp²)-H 結合活性化想定反応機構

発表状況

【査読論文】

[1] “CeO₂-Supported Pd(II)-on-Au Nanoparticle Catalyst for Aerobic Selective α,β -Desaturation of Carbonyl Compounds Applicable to Cyclohexanones”

D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catalysis*, American Chemical Society, Vol. 10, pp 5057–5063, 2020.

[2] “C–H Bond Activation Mechanism by a Pd(II)–(μ -O)–Au(0) Structure Unique to Heterogeneous Catalysts”

D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, *JACS Au*, American Chemical Society, Vol. 2, pp 394–406, 2022.

【学会発表】

[1] 口頭発表

「担持 Au-Pd ナノ粒子触媒によるアルデヒドおよびケトンの酸化的脱水素反応」

竹井大輔, 谷田部孝文, 金雄傑, 山口和也, 水野哲孝, 日本化学会 第 98 春季年会 (2018), 1C2-50, 日本大学, 2018 年 3 月 20–23 日 (口頭発表).

[2] ポスター発表

「担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒による飽和カルボニル化合物の酸化的脱水素反応」

竹井大輔, 谷田部孝文, 金雄傑, 水野哲孝, 山口和也

日本化学会 第 8 回 CSJ 化学フェスタ (2018), P2-092, タワーホール船堀, 2018 年 10 月 23–25 日 (ポスター発表).

[3] ポスター発表

「担持 Au-Pd 二元金属ナノ粒子触媒を用いた飽和カルボニル化合物から α,β -不飽和カルボニル化合物への酸化的脱水素反応」

竹井大輔, 触媒学会若手会, 第 40 回触媒化学若手会夏の研修会 (2019), P1-1, 休暇村伊良湖, 2019 年 7 月 31–8 月 2 日 (ポスター発表).

[4] 口頭発表

「担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒を用いた飽和カルボニル化合物から α,β -不飽和カルボニル化合物への酸化的脱水素反応」

竹井大輔, 谷田部孝文, 金雄傑, 矢部智宏, 山口和也, 水野哲孝, 触媒学会 第 124 回触媒討論会 (2019), 1C07, 長崎大学, 2019 年 9 月 18–20 日 (口頭発表).

[5] 口頭発表

「担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒を用いた飽和カルボニル化合物から α,β -不飽和カルボニル化合物への酸化的脱水素反応」

竹井大輔, 谷田部孝文, 矢部智宏, 山口和也, 有機合成化学協会, 第 117 回有機合成シンポジウム (2020), P-25, オンライン開催, 2020 年 10 月 29–30 日 (口頭発表).

[6] 口頭発表

「CeO₂担持 Pd-on-Au 二元金属ナノ粒子触媒による飽和ケトンの酸化的脱水素反応」
竹井大輔, 谷田部孝文, 矢部智宏, 山口和也, 日本化学会, 第 101 回日本化学会春季年会 (2021), A08-3pm-04, オンライン開催, 2021 年 3 月 19–22 日 (口頭発表).

[7] ポスター発表

「Pd/Au/CeO₂ 触媒による飽和ケトンの酸化的脱水素反応」
竹井大輔, 谷田部孝文, 金雄傑, 矢部智宏, 山口和也, 新化学技術推進協会, 第 10 回 JACI/GSC シンポジウム (2021), C-21, オンライン開催, 2021 年 6 月 28–29 日 (ポスター発表).

[8] 口頭発表

「Pd(II)/Au/CeO₂ 触媒を用いた飽和ケトンの酸化的脱水素反応とその触媒活性点構造および反応機構に関する検討」
竹井大輔, 触媒学会若手会, 第 41 回触媒学会若手会夏の研修会 (2021), O-2, オンライン開催, 2021 年 8 月 5–6 日 (口頭発表)

[9] 口頭発表

「CeO₂ 担持 Pd-on-Au 二元金属ナノ粒子触媒を用いた飽和ケトンの酸化的脱水素反応とその触媒活性点構造および反応機構に関する検討」
竹井大輔・谷田部孝文・矢部智宏・宮崎玲・長谷川淳也・山口和也, 触媒学会, 第 128 回触媒討論会 (2021), 1D18, オンライン開催, 2021 年 9 月 15–17 日

[10] 口頭発表

「Pd/Au/CeO₂ 触媒を用いたケトンの脱水素反応とその反応機構に関する検討」
竹井大輔・谷田部孝文・矢部智宏・宮崎玲・長谷川淳也・山口和也, 第 54 回酸化反応討論会 (2021), 2A-05, オンライン開催, 2021 年 10 月 30–31 日

[11] 口頭発表

“Aerobic α,β -Dehydrogenation of Saturated Ketones Using CeO₂-Supported Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalyst”
D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, K. Yamaguchi, 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (2021), YO A03, Online, 2021 年 11 月 23–25 日

[12] 口頭発表

“Aerobic α,β -desaturation of saturated carbonyl compounds using Pd-on-Au/CeO₂ heterogeneous catalyst”
D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (2021), 3414413, Online, 2021 年 12 月 16–21 日

[13] 口頭発表

“Elucidation of active site and reaction mechanism of Pd/Au/CeO₂-catalyzed dehydrogenation of

ketones”

D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, The 102nd CSJ Annual Meeting (2022), B204-3pm-04, Online, 2022 年 3 月 23–26 日

[14] 口頭発表

“Aerobic α,β -dehydrogenation of ketones using Pd/Au/CeO₂ catalyst and its mechanistic insights”

D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (2022), OA403, Online, 2022 年 7 月 24–29 日

【受賞歴】

触媒学会若手会「第 41 回 夏の研修会」優秀発表賞

第 128 回触媒討論会 学生口頭発表賞

謝辭

本研究を進めていくにあたり、東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻山口研究室(旧 水野・山口研究室)の皆様をはじめ関係者の方々には大変お世話になりました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

山口和也教授には本論文の査読をしていただいただけでなく、学部 4 年次で研究室に所属してから 6 年もの間お世話になりました。毎週のグループミーティングやコロキウムでの助言をはじめ、本研究を進めていくにあたり非常に多くのことをしていただきました。ご多忙の中、投稿論文の添削などもしていただきました。本当にありがとうございました。

本論文の査読を務めていただいた、西林仁昭教授、砂田祐輔教授、中山哲教授(化学システム工学専攻)、水垣共雄教授(大阪大学)には本論文の内容についての的確な指摘や助言をしていただきました、ありがとうございました。

水野哲孝特任教授には直接ご指導を賜る機会こそありませんでしたが、反応開発を行うための環境を整備していただきました、ありがとうございました。

北海道大学触媒科学研究所の長谷川淳也教授には計算化学に関して大変お世話になりました。計算機資源を提供していただいただけでなく、計算化学に関する指摘もいただき、ありがとうございました。

理学系研究科の山田鉄兵教授には Spring GX プログラムの副指導教員としてお世話になりました。

鈴木康介准教授には学部 4 年次で研究室に所属してから長い間お世話になりました。コロキウムなどで的確なご助言やご指導をいただきました。

中村吉伸講師にはコロキウムなどで物理化学的な観点からアドバイスをいただきました。ありがとうございました。

化学生命工学科の金雄傑助教には特に学部 4 年次でお世話になりました。直接実験操作や資料の作成方法、文献調査の方法などご指導いただきました。

矢部智宏助教にはディスカッションで意見をいただいたほか、特に XAFS 関連で測定から解析まで非常にお世話になりました、ありがとうございました。

谷田部孝文助教には学部 4 年次で研究室に所属してから 6 年もの間お世話になりました。コロキウムやディスカッションで助言をいただいただけでなく、普段から研究に関する相談にも乗っていただきました。また、学会資料の添削などもしていただくなど、本研究を行う上で大変お世話になりました。ありがとうございました。

米里健太郎特任助教にも学部 4 年次で研究室に所属してから 6 年もの間お世話になりました。測定機器の使い方の指導などから、コロキウムなどでも鋭い助言をいただき、ありがとうございました。

Fritz Haber Institute of the Max Planck Society の宮崎玲博士には特に計算化学に関する実際の検討手法についてご指導やご助言をいただきました、ありがとうございました。

吉井大地博士にも研究室配属初日からお世話になりました。触媒調製から論文作成まで様々な面で参考になる知見をいただきました、ありがとうございました。

秘書の梅津千津氏には研究費や旅費の管理をはじめ、事務手続きなど様々な点でお世話になりました。

6年間の研究室生活では先輩・同期・後輩の皆様にも大変お世話になりました。

最後に、経済的に研究を支えてくれた家族に感謝します。

2023年2月 竹井 大輔