

2P19

水還元活性を示すコバルト錯体の酸化還元電位に関する理論的研究

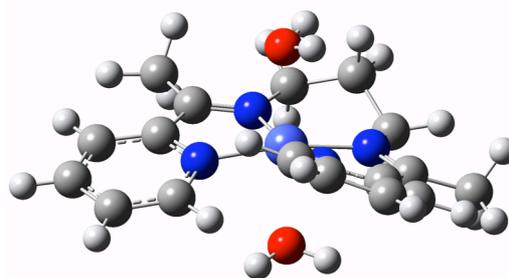
○山田健太、青野信治、榊茂好

京大福井謙一記念研究センター

(〒606-8103 京都市左京区高野西開町3 4-4)

【緒言】

水の分解反応($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)は 4.92 eV ものエネルギーを蓄えることができる。そのため、この反応を速やかに進行させる遷移金属錯体触媒の開発が現在活発に行われている [1,2]。理論計算においても、溶媒和自由エネルギーの評価法を工夫しつつ、錯体触媒による水還元反応機構を解明しようとする試みが行われている [3-5]。われわれは、水溶液中で高速にプロトン還元反応を触媒するコバルト錯体 $[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $\text{L}_4 = (\text{MePyN})_2(\text{pn})$ (Scheme) に着目し [6]、その酸化還元挙動の理論的解明を試みた。水素の発生反応はコバルト錯体の 3 電子還元後に進行すると考えられているが、本研究では、第一段階として 1 電子ならびに 2 電子還元過程の理論的解明を試みた。



Scheme : プロトン還元触媒となるコバルト錯体 $[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

【方法】

DFT(BP86)法を用い、PCM 法で溶媒効果を考慮して構造を最適化した。Co には内殻電子を ECP に置き換えた LANL2TZ(f)基底を、N、O、C、H には 6-311G(d)基底を用い、N と O には diffuse 関数を加えた(BS-I)。エネルギー変化の評価と電子構造の解析には、より良い基底関数系(BS-II)を用いた。Co の内殻電子を Stuttgart グループの ECP で置き換え、原子価電子には(311111/22111/411/11)基底を用いた。N、O、C には f 関数を除いた cc-pVTZ 基底を、H には d 関数を除いた cc-pVTZ 基底を使用した。N と O には、diffuse 関数を加えた(BS-II)。

【結果】

溶媒効果が水溶液に比べて小さいと考えられるアセトニトリル(MeCN)溶液中でコバルト錯体の 1 電子ならびに 2 電子還元を検討した。 $[\text{Co}^{3+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ の 1 電子還元電位は実験値と大きく異なった (表 1)。MeCN は配位性が高いので、 H_2O 配位子が MeCN に置換されている可能性を考え、 $[\text{Co}^{3+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{3+}$ の還元電位を求めたところ、実験値に近い値になった (表 1)。1 電子還元では、電子は Co 原子の d_{2z} 軌道に入り、その結果 Co-NCMe 距離が 0.4 Å 程度長くなる。2 電子還元では、電子が配位子 L の軌道に入る場合 ($[\text{Co}^{2+}\text{L}_4^-(\text{MeCN})_2]^{1+}$) と Co 原子の d_{2z} 軌道に入る場合 ($[\text{Co}^{1+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{1+}$) が考えられ、前者は 3 重項、後者は 1 重項をとり、後者が 3.2 kcal/mol 安定である。3 重項状態では、MeCN の 1 つ (図 1 c 上) は L に向けて倒れ、もう 1 つの MeCN (図 1 c 下) は Co 原子からほぼ解離する。1 重項状態では、1 つの MeCN (図 1 d 上) は Co 原子から解離するが、もう 1 つの MeCN (図 1 d 下) は Co-NCMe 距離が短くなり、 Co^{3+} 錯体 (図 1 a) における距離に近くなる。

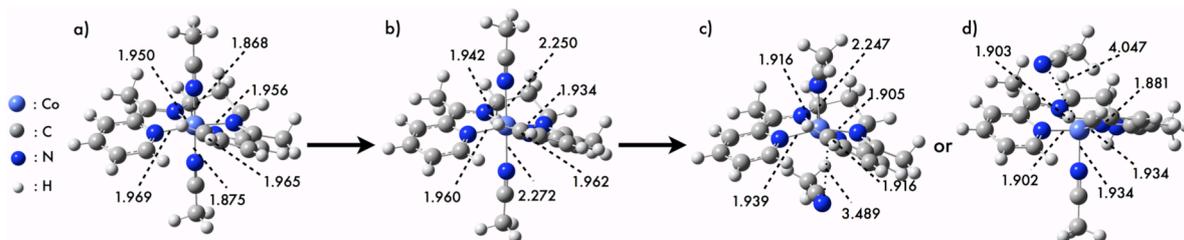


図 1 : MeCN 溶液中のコバルト錯体の最適化構造。それぞれ a) $[\text{Co}^{3+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{3+}$, b) $[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$, c) $[\text{Co}^{2+}\text{L}_4^-(\text{MeCN})_2]^{1+}$, d) $[\text{Co}^{1+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{1+}$ である。図中の矢印は還元過程を表し、数値は Co-N 距離 (単位は Å) を表している。

水溶液中におけるコバルト錯体の分子構造の変化は MeCN 溶液中のそれとよく似た傾向を示した。1 電子還元還元電位は実験値から大きくずれているが、2 電子還元過程の電位は実験値によく一致している (表 1)。水溶媒や対イオンの影響が Co^{3+} 錯体において大きいと考えられ、露わに水溶媒分子や対イオンを錯体周囲に配置したときの還元電位の評価を行う必要がある。これらの結果は当日報告する。

表 1 : 水溶液およびアセトニトリル溶液中における 1 電子および 2 電子還元過程の還元電位

Couples ^a	In MeCN solution ^b	
	Calcd.	Exptl.
$[\text{Co}^{3+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}/[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	0.28	-0.34
$[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/[\text{Co}^{2+}\text{L}_4^-(\text{H}_2\text{O})_2]^{1+}(\text{T})$	-1.18	
$[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/[\text{Co}^{1+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{1+}(\text{S})$	-0.98	-0.86
$[\text{Co}^{3+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{3+}/[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{2+}$	-0.08	-0.34
$[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{2+}/[\text{Co}^{2+}\text{L}_4^-(\text{MeCN})_2]^{1+}(\text{T})$	-1.04	
$[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{2+}/[\text{Co}^{1+}\text{L}_4(\text{MeCN})_2]^{1+}(\text{S})$	-0.90	-0.86
	In H ₂ O solution ^c	
$[\text{Co}^{3+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}/[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	0.03	-0.90
$[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/[\text{Co}^{2+}\text{L}_4^-(\text{H}_2\text{O})_2]^{1+}(\text{T})$	-1.31	
$[\text{Co}^{2+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}/[\text{Co}^{1+}\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{1+}(\text{S})$	-1.10	-1.15

^a T and S denote resultant triplet and singlet states, respectively.

^b Values are in V vs Ag^+/Ag .

^c Values are in V vs saturated calomel electrode (SCE).

文献

[1] Dempsey, J. L. et al. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995-2004.

[2] Thoi, V. S. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2388-2400.

[3] Li, J. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11972-11975.

[4] Solis, B. H. et al. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11252-11262.

[5] Sundstrom, E. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5233-5242.

[6] Stubbert, B. D.

et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18070-18073.