

ロジウム二核錯体による水の光還元反応メカニズムの理論的研究

○片岡 祐介¹、矢野 なつみ¹、植田 光¹、半田 真¹、川本 達也²¹ 島根大学総理工学部物質化学領域 (〒690-8504 島根県松江市西川津町 1060)² 神奈川大学理学部化学科 (〒259-1293 神奈川県平塚市土屋 2946)

【緒言】

金属錯体を利用した水の光還元反応は、水素をエネルギーとして利用する事を目指した応用的な関心のみならず、電荷移動、電気化学反応などの基礎科学的な観点からも重要であると認知されている。過去の研究成果から、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ ($\text{ppy} = 2\text{-phenylpyridine}$, $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$)を光増感剤とし、ロジウム錯体によってプロトン還元を行う光反応システムが高効率である事が明らかとなっているが、これまでに報告されてきたロジウム錯体の多くは、単核錯体であり、多核ロジウム錯体による水素生成の報告例は殆どない。これまでに我々は、金属間結合を有する Paddlewheel 型ロジウムおよびルテニウム二核錯体の水の光還元反応における水素生成触媒としての機能を研究してきた。⁽¹⁾ 例えば、最近の研究成果としては、Paddlewheel 型構造を取る酢酸ロジウム二核錯体がシクロメタレート型イリジウム錯体(光増感剤)の存在下(図 1)、7700 TON を超える極めて優れた水素発生効率を示す事を明らかにしている。本発表では、Paddlewheel 型ロジウム二核錯体及びその誘導体の水素発生メカニズムを密度汎関数法(DFT)によって調査した成果について報告を行う。

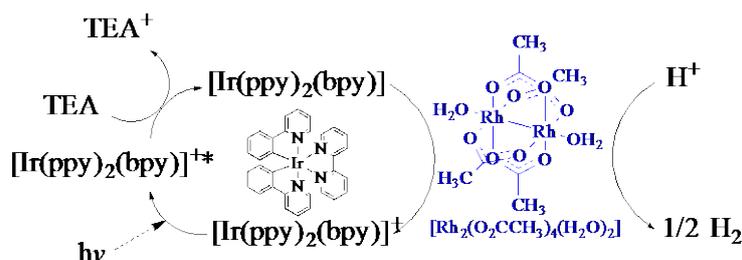
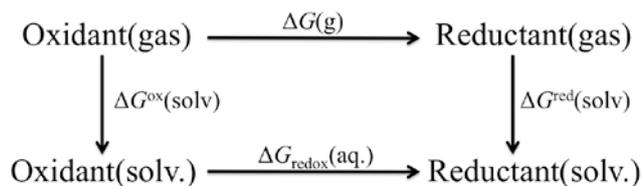


図 1. 本研究で対象とする光水素発生システム

【方法】汎関数には uB3LYP を使用し、基底関数としてロジウム原子には LANL08(f)、その他の原子には cc-pVDZ を使用した。溶媒効果として PCM 法(溶媒: 水)を用いた。各反応中間体状態は、構造最適化によって求め、振動解析によって得られた構造の整合性を確認した。計算プログラムは、Gaussian 09 を使用した。Redox Potential は、Noodleman グループが提案した溶液中での酸化体と還元体の Gibbs free energy 変化($\Delta G_{\text{redox}}(\text{aq.})$)に基づいて算出を行い、実験値と比較を行った。(図 2, 式 1 を参照)

図 2. $\Delta G_{\text{redox}}(\text{aq.})$ を算出する為の Born-Haber cycle
 $\Delta G_{\text{redox}}(\text{aq.}) = \Delta G(\text{g}) + \Delta G^{\text{red}}(\text{solv}) - \Delta G^{\text{ox}}(\text{solv})$ (式 1)

【結果】

本反応メカニズムを密度汎関数法と電気化学測定で調査した所、(i) ロジウム二核骨格の軸位が水素発生サイトであり、全反応過程において酢酸イオンの脱離は生じない事、(ii) ロジウム二核錯体は、3 電子還元機構で水素発生を行なう事、更には、(iii)ロジウム二核イオン間の σ 軌道がロジウム-ヒドリド結合形成に寄与している事を明らかにした。⁽²⁾ これらの結果から、ロジウム二核イオン間に寄与する σ 軌道を不安定化させる事が可能な分子構造を構築する事で、更なる触媒活性の向上に期待が持てると考えられた。詳細な結果に関しては、ポスター発表で報告を行う。

参考文献

- 1) Y. Kataoka, *et. al. Energy Environ. Sic.* 2009, 2, 397; *Supramol. Chem.* 2011, 3-4, 287; *J. Nanosci. Nanotech.* 2012, 12, 585; *Chem. Lett.* 2010, 39, 358.
- 2) Y. Kataoka, T. Kawamoto, *submitted.*
- 3) J. Li *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 4694.