

Ru 触媒による水の分解反応に関する理論的研究

(京大院工) 横井勇人, 佐藤啓文

Decomposition of water by Ru catalyst: theoretical study

(Kyoto Univ.) Hayato Yokoi, Hirofumi Sato

【序】

近年、水を分解する触媒 (図 1) が Kohl らにより報告された¹。反応は中性条件下で進み、まず **1** に水が付加し **2** を生成する。さらに **2** に水が付加し水素が発生し **3** を生じる。ここで **3** に光を当てることで過酸化水素ができ、さらにこれが酸素と水に分解されると実験では示唆されており、その結果 **4** を経由すると考えられている。最後に **4** の H が移動し **1** ができサイクルは完結する。この反応機構を特定し理解することは、水を分解する新たな触媒を創出する上での基礎にもなる。Li らにより **2** から **3** の水素発生過程において、リガンドの H が直接 Ru 上の H と反応し水素が発生する機構や Ru 上の H と水が反応し水素が発生する機構など様々な水素発生機構について報告されている²。しかしながらどの反応機構も活性化エネルギーが高く、他に妥当な反応機構が存在すると考えられる。そこで **2** から **3** への反応メカニズムの解明を目的に量子化学計算に基づいて研究を行った。

【計算方法】

計算パッケージは Gaussian03, Gaussian09 を、計算方法は DFT(B3LYP)を、基底関数は cc-pVDZ を、Ru に ECP として SDD を、水の溶媒効果を取り込むために PCM 法を用いた。また錯体はエチル基やターシャールブチル基はメチル基に置き換えたモデルを用いた。

【結果と考察】

2 から **3** への新たな反応機構として、Ru 上の CO に OH が移動して COOH を形成した後分解される機構を発見した。具体的には COOH 形成過程、H₂ 発生過程、COOH 分解過程、の 3 つの過程により構成される。

まず COOH 形成過程では Ru 上の OH が Ru と CO の間に来る遷移状態(2cts)を経て CO 上に移動する反応が起こる。この時 CO-OH 間距離は 3.077 Å、1.636 Å、1.428 Å、と反応の進行に伴い結合が形成されている

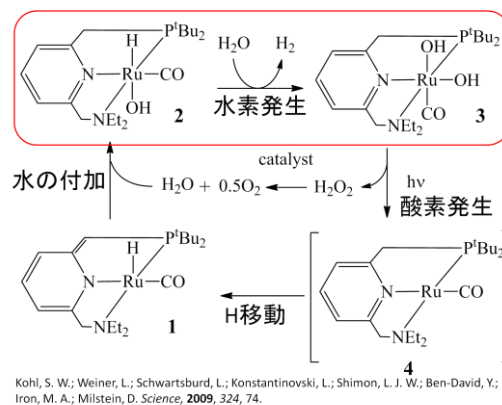


図 1: Ru による水の分解反応

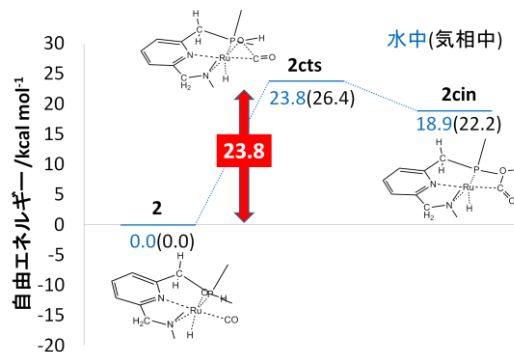


図 2: COOH 形成過程の自由エネルギー変化

ことがわかる。この過程の活性化エネルギーは気相中で 26.4 kcal/mol、水中で 23.8 kcal/mol だった (図 2)。

次に H₂ 発生過程ではエクアトリアルにあった COOH がアキシアルに、アキシアルにあった H がエクアトリアルに移動し、アキシアルにできた空のサイトに水が配位する(2'pre)。そして Ru 上の H と水の H から水素を生成する。

OH の解離、H₂ の生成、Ru-OH 結合の形成、が同時に起こる。このとき Ru-O(H₂O) は 2.375 Å、2.300 Å、2.172 Å、H(Ru)-H(H₂O)は 2.678 Å、0.952 Å、0.878 Å と変化し、結合の形成の後 H₂ が解離する。COOH と H 移動の活性化エネルギーは気相中で 8.9 kcal/mol、水中で 10.1 kcal/mol、H₂ 生成の活性化エネルギーは気相中で 8.6 kcal/mol、水中で 11.7 kcal/mol だった (図 3)。

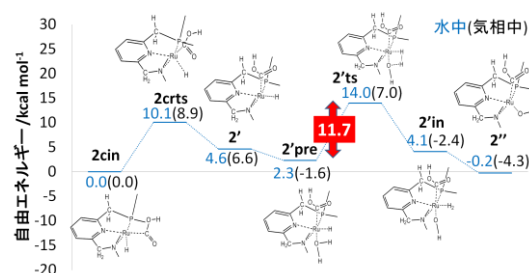


図 3:H₂ 発生過程の自由エネルギー変化

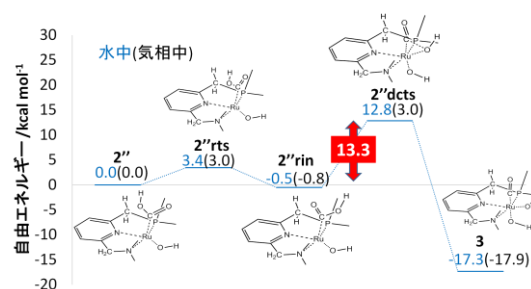


図 4:COOH 分解過程の自由エネルギー変化

最後に COOH 分解過程では Ru-C(COOH)軸周りに COOH が回転する。その後 CO と OH に解離する遷移状態(2''dcts)を経て OH が Ru 上に移動する。CO-OH 間距離は 1.400 Å、1.602 Å、2.864 Å、Ru-OH(COOH)間距離は 2.800 Å、2.446 Å、2.089 Å と変化する。COOH の回転に必要な活性化エネルギーは気相中で 3.0 kcal/mol、水中で 3.4 kcal/mol、CO と OH の解離に必要な活性化エネルギーは気相中で 3.8 kcal/mol、水中で 13.3 kcal/mol だった (図 4)。

上記の全反応過程で最も大きな活性化エネルギーを要するのは COOH 形成であり、水中で 23.8 kcal/mol だった。これは先行研究の活性化エネルギーよりも 8.2 kcal/mol 小さかった。

【結論】

2 から 3 への反応について新たな反応経路を見出した。まず Ru 上の OH が CO 上に移動し COOH を形成する。次に H と COOH のコンフォメーションが変化し、空のサイトに水が配位する。この時、水の H と Ru 上の H 間で結合が形成し H₂ が発生する。最後に COOH が Ru-C 軸周りに回転し、COOH の OH が Ru 上に移動することで 3 になる。この反応における最も大きな活性化エネルギーは従来の反応に比べ 8 kcal/mol 以上低いことがわかった。

【引用文献】

1. S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science*, **324**, 74 (2009).
2. J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Soc.*, **131**, 13584 (2009).