

【緒言】 地球温暖化抑制と石油に替わる炭素源確保を両立しうる手段として、光エネルギーを利用した CO₂ 還元が盛んに研究されている。最近、我々は酸化物半導体の表面に金属錯体を連結した新奇な CO₂ 還元光触媒を見出した[1]。さらに、この触媒を水酸化触媒系と組み合わせることにより CO₂ と H₂O からギ酸 HCOOH を生成することに成功し、初の人工光合成系として提案した(Figure 1)[2]。一方、反応効率はまだ低く、その向上が課題となっている。還元側触媒は、半導体を光励起し、生じた励起電子を表面の金属錯体に移動させ、錯体上で CO₂ を還元する。ゆえに、触媒の活性は半導体表面と錯体の電子状態、およびそれらの相互作用に依存すると推測されるが、その詳細は明らかになっていない。そこで、実験的解析と量子化学計算を併用して詳細を解明し、触媒活性の向上につなげたいと考えている。本研究ではその一環として、酸化チタンクラスターに Re トリカルボニル錯体 Re(4,4'-X₂-bpy)(CO)₃Cl を連結した系を CO₂ 還元光触媒のモデルとして計算を行い、電子状態を解析した。特に錯体と半導体を架橋するアンカー部位 X に着目し、その電子的性質が錯体の電子状態に与える影響を詳細に解析したので報告する。

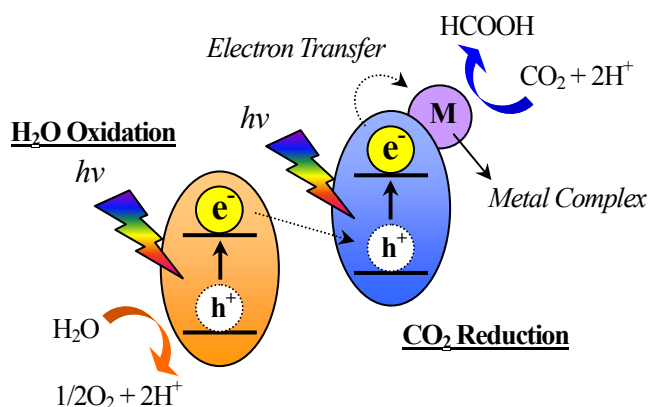


Figure 1. Total reaction of the Z-scheme system for CO₂ conversion to formic acid.

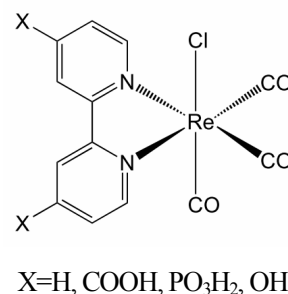


Figure 2. Re(4,4'-X₂-bpy)(CO)₃Cl.

【計算の詳細】 計算法として B3LYP を汎関数とする密度汎関数法、基底関数系として LANL2DZ を用いた。ただし、P 原子には cc-pVDZ の分極関数を追加した。全ての計算は、Gaussian03 を用いて行った。

[Re 錯体] Re(4,4'-X₂-bpy)(CO)₃Cl のトリカルボニル (CO)₃ は赤外吸収スペクトルに特徴的なピークを与え、実験的にも容易に解析できる。そこで、X=H, COOH, PO₃H₂, OH の各錯体について構造最適化および振動計算を行い、アンカーの電子的性質と (CO)₃ 伸縮振動数の相関を解析した。さらに、錯体の電荷を ±1 として同様の計算を行い、電荷状態と振動数の相関を解析した。

[複合体モデル] Re 錯体は酸化チタン表面に対し、2つのアンカー部位で吸着した構造をとることが示

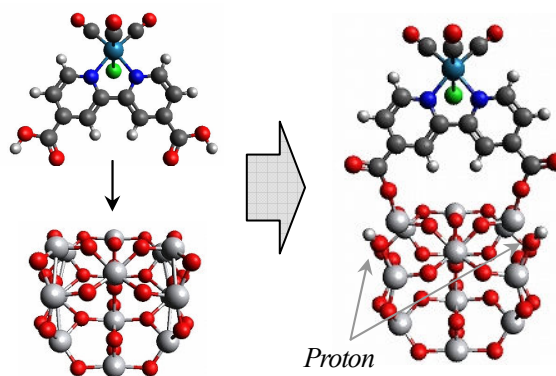


Figure 3. Re complex-TiO₂ cluster hybrid model. Re(4,4'-COOH₂-bpy)(CO)₃Cl is presented as an example.

唆されている[3]。一方、 $(\text{TiO}_2)_n$ の $n=10-16$ のクラスターの構造および物性に関しては、詳細な理論的研究が行われている[4]。本研究では、その中で2座吸着構造を表現可能な $(\text{TiO}_2)_{15}$ クラスターに $\text{X}=\text{COOH}$, OH の錯体を連結し、半導体表面に連結された錯体を表現した(Figure 3)。X より解離した2つのプロトンとともにクラスター上の酸素原子に吸着させ、モデルの電荷を中性とした。構造最適化、振動計算および自然電子密度解析を行い、錯体単体の性質と比較した。

【結果および考察】 Re 錯体単体に関する計算結果を Table 1 に示す。いずれも $(\text{CO})_3$ 伸縮振動に特徴的な3つの振動モードが見られた。X=H に対し、X が電子吸引性置換基となる $\text{X}=\text{COOH}$, PO_3H_2 では振動数増、電子供与性置換基となる $\text{X}=\text{OH}$ では振動数減となった。また、全ての場合で電荷+1 では中性状態に対して振動数増、-1 では振動数減となった。錯体の HOMO および LUMO では、CO 結合が反結合性となっている(Figure 4)。ゆえに、錯体が電子不足となり、HOMO から電子が抜けると CO 結合は強く、電子豊富となって LUMO に電子が入ると弱くなると考えられる。振動数は結合が強いほど高いため、振動数の計算結果は軌道から予測される挙動と整合する。すなわち、半導体に連結した錯体の電子状態は、 $(\text{CO})_3$ 伸縮振動の振動数変化より推定できる。次に、 $\text{X}=\text{COOH}$, OH の錯体を連結した複合体モデルの計算結果を Table 2 に示す。振動数は、 $\text{X}=\text{COOH}$, OH ともに錯体単体の場合に近い。また、錯体部位の電荷は中性に近く、錯体・半導体間の顕著な電子的相互作用は生じていないと考えられる。実際の半導体表面には、本モデルでは考慮していない構造のゆらぎや欠陥が存在しうる。また、錯体以外にも水分子や酸素分子が吸着している可能性がある。錯体の電子状態に影響しうるこれらの因子を近似的に考慮した計算も進めており、当日はそれらの結果も合わせて報告する。

【参考文献】

- [1] Sato, S.; Morilawa, T.; Sacki, S.; Kajino, T.; Motohiro, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5101.
 [2] Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T.; Uemura, K.; Suzuki, T. M.; Tanaka, H.; Kajino, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15240.
 [3] Anfuso, C.; Snoeberger, R. C.; Ricks, A. M.; Liu W.; Xiao, D.; Batista, V. S.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6922.
 [4] Qu, Z.-W.; Kroes, G.-J. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 16808.

Table 1. Frequencies of $(\text{CO})_3$ stretching in $\text{Re}(4,4'\text{-X}_2\text{-bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ complex (cm^{-1}).

X	molecular charge		
	neutral	+1	-1
H	1879.1	1962.5	1839.4
	1902.1	1966.4	1854.0
	1982.4	2039.6	1949.9
COOH	1886.8	1958.1	1850.1
	1909.8	1961.3	1866.4
	1984.5	2041.5	1957.6
PO_3H_2	1886.3	1964.3	1846.8
	1908.1	1966.6	1867.0
	1984.8	2040.0	1957.4
OH	1875.7	1955.7	1840.5
	1898.0	1962.5	1854.6
	1980.7	2036.5	1951.3

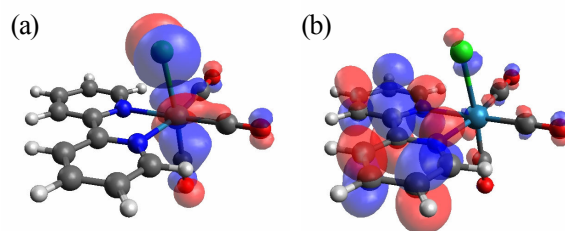


Figure 4. Molecular orbitals of $\text{Rebpy}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (a) HOMO, (b) LUMO

Table 2. Frequencies of $(\text{CO})_3$ stretching and natural charge ρ in Re complex - TiO_2 cluster hybrid.

	X=COOH	X=OH
Frequencies (cm^{-1})	1885.7	1873.9
	1910.6	1900.3
	1984.3	1980.1
$\rho[\text{Re-complex}]$	+0.247	+0.300
$\rho[(\text{TiO}_2)_{15}]$	-0.247	-0.300