

## 1C10

### 気相コバルトクラスター負イオンによる二酸化炭素の活性化

(東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>) ○柳町章磨<sup>1</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

### Activation of carbon dioxide by cobalt cluster anions in the gas phase

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>)

○Akimaro Yanagimachi<sup>1</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, and Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【序】代表的な温室効果ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の排出を抑え、さらには有用な物質へと変換していくことは、持続可能な社会を築く上で克服すべき課題である。しかし、CO<sub>2</sub> は化学的に極めて安定であるため、これを他の物質へと変換するためには触媒的な活性化が必要である。CO<sub>2</sub> の活性化方法の例として、Lewis 塩基による CO<sub>2</sub> の炭素への求核付加反応[1]、電極反応[2]や光触媒[3]による還元などが知られているが、さらに高効率・高選択的な触媒の開発が求められている。

我々は、金属クラスターがサイズ特異的な幾何・電子構造に起因する新しい触媒機能を発現することに着目し、金属クラスターによる CO<sub>2</sub> の活性化を検討している。触媒を合理的に開発するためには、クラスターを構成する元素・サイズ (原子数) やクラスターの電荷状態が、CO<sub>2</sub> との反応に与える影響を理解することが不可欠である。そこで本研究では、気相中に孤立したコバルトクラスター負イオン (Co<sub>n</sub><sup>-</sup>) を取り上げ、CO<sub>2</sub> との反応過程を実験と理論計算を併用して調べた。

【実験】本研究では、レーザー蒸発クラスター源、反応セル、Wiley-McLaren 型飛行時間型質量分析計、磁気ボトル型光電子分光計からなる自作装置を用いた[4]。高圧のヘリウム中でレーザー蒸発法により生成した Co<sub>n</sub><sup>-</sup> を反応セルに導入し、CO<sub>2</sub> と反応させた。その後、反応生成物を飛行時間型質量分析計により帰属した。n = 5 – 9 のサイズについて Co<sub>n</sub><sup>-</sup> および反応生成物である Co<sub>n</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> の光電子スペクトルを Nd:YAG レーザーの第三高調波を脱離光として用いて測定した。また、生成物として Co<sub>7</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> を取りあげ、その幾何構造、電荷状態を DFT 計算 (B3LYP/LanL2DZ (Co), 6-311++G\* (C,O) レベル) によって調べた。基底状態の Co<sub>7</sub> が 16 重項[5]であることから、Co<sub>7</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> のスピン多重度として 13, 15, 17 重項について検討した。

【結果と考察】Co<sub>n</sub><sup>-</sup> と CO<sub>2</sub> の反応前後の典型的な質量スペクトルを図 1 に示す。CO<sub>2</sub> との反応によって n ≥ 7 で

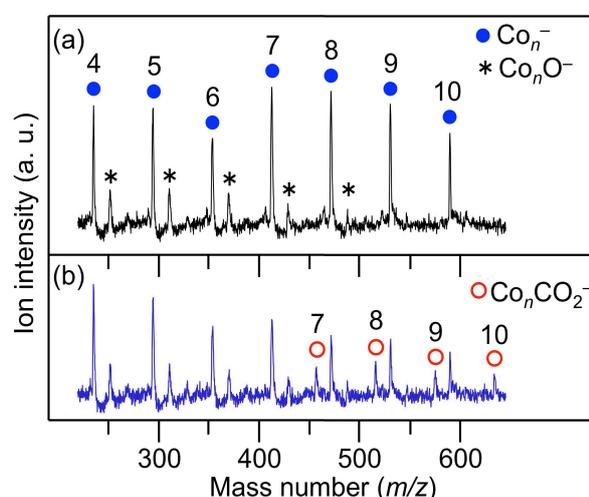


図 1. Co<sub>n</sub><sup>-</sup> と CO<sub>2</sub> の (a) 反応前および (b) 反応後の質量スペクトル。

$\text{Co}_n\text{CO}_2^-$ の生成が観測された。そこで、式(1)の反応が進行したと考え、この反応が擬一次反応であると仮定し、反応前後の $\text{Co}_n^-$ のピーク強度から式(2)に従って、相対反応速度定数を見積もった。



$$k_n \propto -\ln\left(\frac{[\text{Co}_n^-]}{[\text{Co}_n^-]_0}\right) \quad (2)$$

得られた結果を、図2にプロットした。反応性はサイズとともに増加し、 $n = 9, 11$ 付近で極大となることがわかった。

反応が観測された最小サイズの $\text{Co}_7^-$ とその生成物 $\text{Co}_7\text{CO}_2^-$ の光電子スペクトルを、図3(a)に示す。 $\text{Co}_7^-$ で見られた低束縛エネルギー側のピーク強度が $\text{CO}_2$ の吸着に伴って減少した。同様の傾向が $n = 5 - 9$ のすべてのサイズで見られた。この結果は $\text{Co}_n^-$ から $\text{CO}_2$ への電子移動、それに伴う $\text{CO}_2$ の活性化を示唆している。

そこでDFT計算により、 $\text{Co}_7\text{CO}_2^-$ における $\text{CO}_2$ の吸着構造を調べ、活性化機構について考察した。検討したスピン多重度の範囲では17重項状態がエネルギー的に最安定だった。図3(b)に構造最適化によって得られた17重項の $\text{Co}_7\text{CO}_2^-$ の構造を示す。Mulliken電子密度解析から、 $\text{Co}_7^-$ から吸着した $\text{CO}_2$ へ0.65の電荷移動が起こることが明らかになった。また、 $\text{CO}_2$ の吸着後も、 $\text{Co}_7^-$ の構造は大きく変化しなかったのに対して、 $\text{CO}_2$ ではC-O結合長が1割程度伸長し、O-C-O結合角が $180^\circ$ から $129^\circ$ に屈曲した。吸着後の $\text{CO}_2$ の構造的な特徴は13, 15重項についてもほぼ同様に見られた。これらの特徴は $\text{Co}_n^-$ が電子移動によって $\text{CO}_2$ を触媒的に活性化する可能性を示している[6]。

### 【参考文献】

- [1] Sakakura, T. *et al. Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
- [2] Hawecker, J. *et al. Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1990.
- [3] Sato, S. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101.
- [4] Watanabe, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.
- [5] Rodríguez-López, J.L. *et al. Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 174413.
- [6] Knurr, B. J.; Weber, J. M. *J. A. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18804.

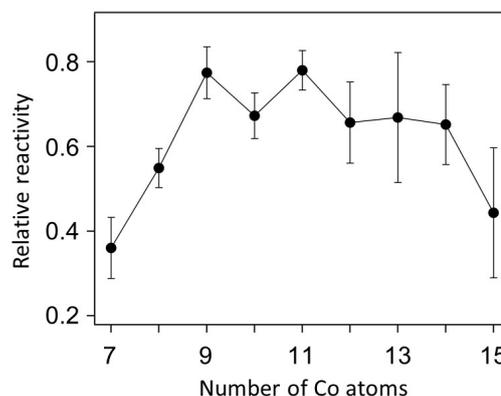


図2.  $\text{Co}_n^-$ と $\text{CO}_2$ の相対反応速度定数.

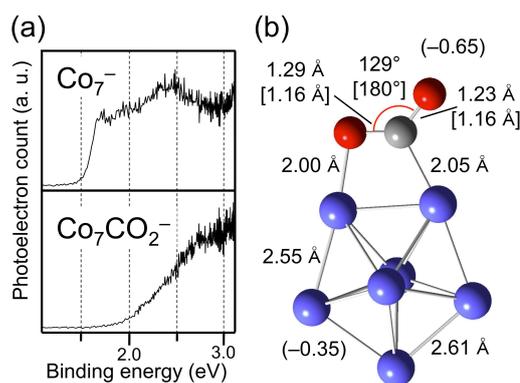


図3.(a)  $\text{Co}_7^-$ および $\text{Co}_7\text{CO}_2^-$ の光電子スペクトル. (b) 17重項の $\text{Co}_7\text{CO}_2^-$ の最適化構造. 丸括弧内に Mulliken 電荷を示した. また、吸着していない $\text{CO}_2$ の構造情報を角括弧内に示した.