

2P109

Co 1 核 Au 2 核錯体による水酸化反応の検討

阪大院理

○鈴木那由太, 吉成信人, 今野巧, 奥村満隆

Study of water oxidation by Co₁Au₂ complex

○Nayuta Suzuki, Nobuto Yoshinari, Konno Takumi, Mitsutaka Okumura
Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】

Water oxidation attracts much attention because of recent energy problems. We investigate the water oxidation by [Au₄Co₂(dppe)₂(D-pen)₄]²⁺. This complex makes anomalous crystal structure with several anion species (ex. Cl⁻ HCOO⁻ etc). This crystal emits oxygen by heating, and Co^{III} core of this complex is reduced to Co^{II}. We expect that this oxygen results from water oxidation in crystal structure. Thus, we investigated the reaction pathway by quantum chemical calculation. The results of calculation suggest that -COO⁻ group of D-pen plays an important role to coordinate bond between crystal waters and Co^{III} core. For the one electron reduction of Co^{III}, we devise two pathways: 1. homolytic dissociation of Co^{III}-OH generate Co^{II} and HO radical. These radicals recombine and HOOH is generated. 2. Geminal coupling of two HO ligands of Co^{III}(OH)₂ makes Co^I and HOOH. Co^I and another Co^{III} core in the same complex homogenize charge and generate two Co^{II} cores. We evaluate each pathway and examine their validity.

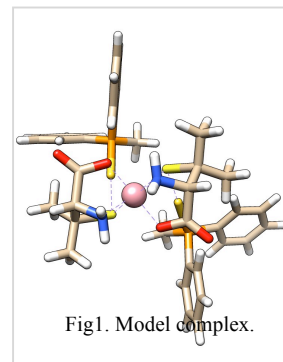
【序】

エネルギー問題において、人工光合成の確立は大変重要な課題である。特に水分子を酸化して電子を取り出す反応が注目されている。この反応は貴金属錯体を対象にした研究に始まり、近年では Fe や Co などのより安価で豊富にある金属元素を用いた錯体での研究に移行してきている。Fe 錯体は高活性な水酸化触媒が分子設計のもとに合成されている。一方で、Co 錯体による水分子の酸化反応は、特に単核の場合に反応機構がはっきりと分かっていない。

2013 年に本研究科錯体化学研究室にて合成された電荷分離型結晶は、特異な結晶構造を取ることが特徴だが、加熱により微量の酸素が発生することが観測されている。私たちはこの反応が、結晶の構成要素の一つである [Au₄Co₂(dppe)₂(D-pen)₄]²⁺ 錯体による結晶水の酸化反応と考えた。そこで主に Co^{III} 金属中心と水分子との反応経路を量子化学計算で評価している。これにより、新しい Co 錯体による水酸化反応を検討するとともに、高活性な Co 水酸化触媒の分子設計のための知見を得たいと考えている。

【方法 (実験・理論)】

錯体分子の座標は X 線結晶構造解析のデータを用いた。2つの dppe 配位子の C-C 結合を切りプロトンでキャップしたモデル錯体 (元の錯体分子を半分に割ったような形になる) を計算した。考案した反応パスに従って、B3LYP 汎関数で構造最適化を行なった。計算プログラムには gaussian09 を用いた。結晶中では分子の一部が固定されていることを考慮して、Co 原子と反対側の Au 以降の原子 (H は除く) は固定した。



【結果・考察】

(i) 結晶水の Co^{III} 中心への配位

反応の第一段階として、 Co^{III} への結晶水の配位を考えた。カルボキシレートが外れ、これが水分子の挿入を補助する形で OH^- へと配位子が交換される遷移状態を得た。活性化障壁が $27.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ と高めであるが、加熱時のみ反応が進行することを考慮すると妥当である。

(ii) OH^- ラジカル生成による 1 電子還元反応

INT2 から HO^- ラジカルと INT3 が生成した際非常に高エネルギーとなる。これは HO^- ラジカルの不安定性によるものである。一方で、塩基処理により最終生成物ができると、系全体でエネルギー的にかなり安定となる。結晶構造の特異性により HO^- ラジカルの安定化を図ることができるか検討する必要がある。

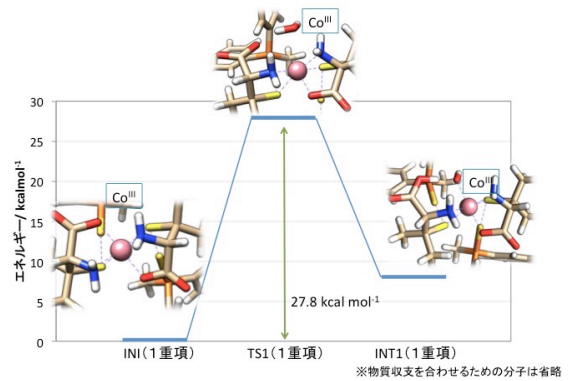


Fig2. Energy profile of aqua coordinate reaction

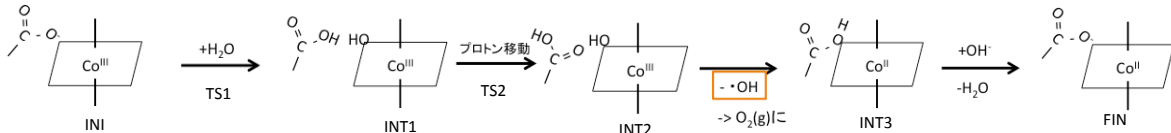
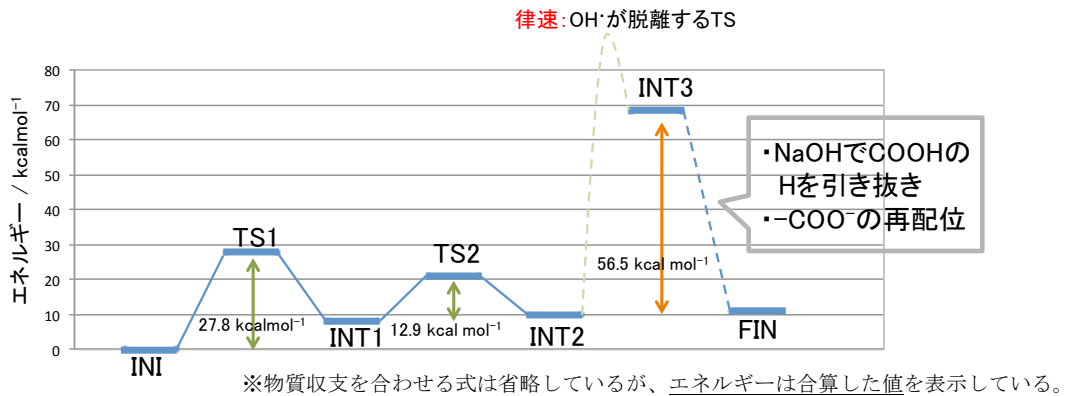


Fig3. Energy profile and scheme of one electron reduction.

(iii) 2 電子還元反応

Co による水酸化反応は、実験から Co 中心上で $\text{O}=\text{O}$ と HO^- が反応して HOO-Co が生成する geminal coupling 機構を取ると言われている。しかし、コバルトオキソ種は塩基性条件下で安定であるが、結晶内は塩基が存在しない。そこで、2つのカルボキシレートにより HO^- が2つ Co^{III} に配位し、 O-O 結合を作ることによって実験的推測に近い中間体を取りつつ、エネルギー的に不利でない経路を模索している。

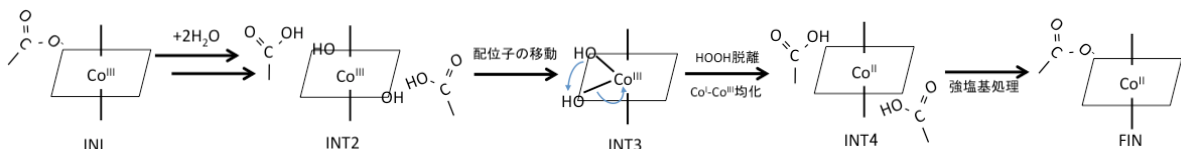


Fig4. Scheme of two electron reduction.

【参考文献】

- [1] A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation, M Okamura et al, *Nature* 530, 465–468 (2016)
- [2] Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallosupramolecular Ionic Crystals, R Lee et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 86, No. 8, 908-920 (2013)
- [3] 山口兆他, “金属錯体の量子・化学計算”, (三共出版, 2014年) pp. 462-467.