

二酸化炭素還元ルテニウム錯体触媒の 配位子設計のための理論研究

阪大院基礎工

○寺本玲奈, 富永萌, 青木笙悟, 江良伊織, 多田隼人, 北河康隆, 中野雅由

Theoretical study for ligand design of the CO₂ reduction Ru complex catalysts.

○Rena Teramoto, Moe Tominaga, Shogo Aoki, Iori Era, Hayato Tada,
Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

Department of Materials Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 New catalysts that reduce carbon dioxide have been investigated with great interest to find new energy sources. Recently, it was reported that two-electron reductant of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ changes carbon dioxide into formic acid anion. It was also reported that two-electron reductant of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$ changes oxygen into hydrogen peroxide. In addition, these two-electron reductant complexes were found to return to the original $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ or $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$. In this study, in order to clarify the reaction mechanism of these catalytic cycles, we investigate the electronic structures of these complexes and their two-electron reductants by density functional theory (DFT) calculations. The results indicated that the LUMO of complex **2** is unstable compared to complex **1** because **2** involves more “nodes” in its LUMO than that of **1**. In addition, we also found some differences in the relative energies and spatial distributions of frontier orbitals between complexes **1** and **2**, which contribute to the differences in their reactivities. On the basis of these results, we present a ligand design-guideline to realize an efficient catalyst.

【序】 現在、CO₂を還元し新たなエネルギー源を作り出すための触媒設計が盛んに行われている。生体内の温和な環境で再生過程を持つ酸化還元試薬としてNAD⁺/NADHがある。近年これをモデルとした二酸化炭素還元触媒として、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ (**1**)が作られた。^[1]この錯体触媒に犠牲試薬トリエタノールアミン存在下で可視光を照射すると二電子還元され、それに安息香酸イオンを加えると、CO₂がギ酸アニオンへ二電子還元される触媒サイクルが報告された。^{[1],[2]}一方、類似錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$ (**2**)は同様の経路で二酸化炭素を還元しないことがわかった。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$ (**2**)による、可視光照射で酸素を過酸化水素へ還元する触媒サイクルについても報告されている。^[3]これらの錯体の反応性の違いについて知るため、それらの反応機構の詳しい過程を明らかにすることを目標に、それぞれの錯体とその二電子還元体の電子状態を、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、二つの錯体の特徴について調べた。さらに、それらの結果より、より効率的な触媒開発のための配位子設計指針を提案した。

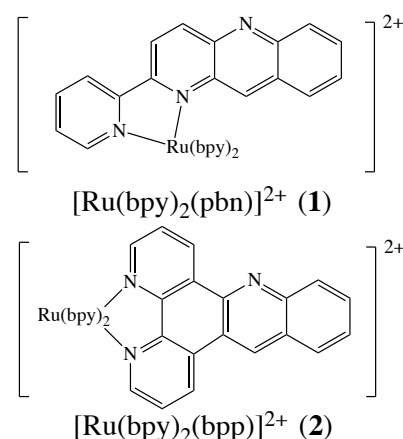


Fig. 1. Target complex.

それぞれを目標に、それぞれの錯体とその二電子還元体の電子状態を、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、二つの錯体の特徴について調べた。さらに、それらの結果より、より効率的な触媒開発のための配位子設計指針を提案した。

【方法】 錯体 **1**、**2** の構造を Fig. 1 に示した。まず、錯体 **1**、**2** とそれらの二電子還元体について溶媒条件下での構造最適化を実行し、電子状態を明らかにした。さらに TD-DFT により励起状態を求め、実験的に得られた吸収スペクトルの帰属を行った。また、HOMO や LUMO の軌道エネルギーを変化させるために、官能基を付加した構造についても電子状態を調べた。全ての計算で、Gaussian09 により汎関数として B3LYP、基底関数として Ru には LANL08(f)、その他の原子には 6-31G* を用いた。溶媒は実験条件のアセトニトリルを仮定し、IEFPCM 法により考慮した。

【結果・考察】 まず中性錯体 **1**、**2** の基底状態の分子構造を求めた。その後 TD-DFT 計算により計算した錯体 **1**、**2** の吸収スペクトルは、それぞれの実験結果とよく一致した。次いで、それぞれの 1 電子並びに 2 電子還元体（錯体 $1+e^-$ 、 $1+2e^-$ 、 $2+e^-$ 、 $2+2e^-$ ）の電子状態を求め、得られたフロンティア軌道のエネルギー準位を Fig. 2 に示した。まず中性錯体 **1**、**2** を比べると、錯体 **2** の LUMO は錯体 **1** に比べてエネルギーが不安定であった。つまり、錯体 **1** に比べて錯体 **2** の方が還元体のエネルギーが不安定で、より高いエネルギー貯蔵が可能であると示唆された。LUMO は主に配位子に分布する軌道であることからこれを配位子に着目して考える。まず、pbn 配位子に比べて bpp 配位子は、LUMO の節の数が多いために、軌道エネルギーが不安定となる (Fig. 3)。また、錯体 **1** では、中性錯体の LUMO よりも、そこに 2 電子入った還元体 $1+2e^-$ の HOMO の方がよりエネルギーが高い。他方、錯体 **2** では、中性錯体の LUMO より還元体 $2+2e^-$ の HOMO の方がよりエネルギーが低い。このことから、両錯体における、錯体の酸化還元挙動の違いが示された。このような錯体 **1** と **2** の特徴的なフロンティア軌道の違いが、それぞれの反応性の違いに寄与している可能性がある。また、それぞれの錯体の配位子の軌道から、特定の箇所に電子供与基を付加し、反応性を高めることができる可能性を見出した。

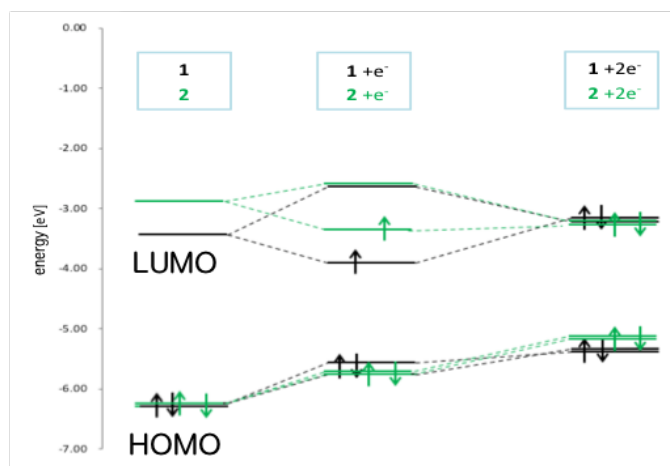


Fig.2. Orbital energies of complexes **1** and **2** and their reduction states

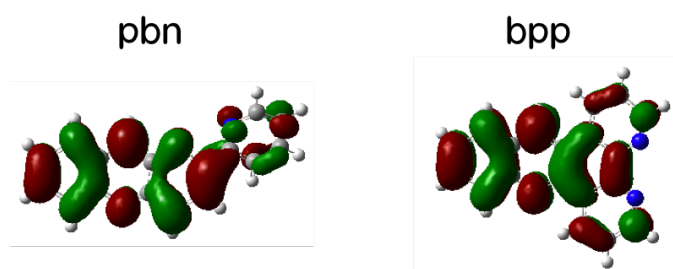


Fig.3. LUMO of ligands

【参考文献】

[1] T. Fukushima et al., *Dalton Trans.*, **39**, 11526-11534. (2010).
 [2] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9792-9795.(2012)
 [3] K. Kobayashi et al., *Inorg. Chem.*, **55** (5), 2076-2084.(2016)