

1P099

## イリジウム錯体による水分子酸化反応の理論的研究

<sup>1</sup>九大院工, <sup>2</sup>九大先導研, <sup>3</sup>九大I2CNER, <sup>4</sup>九大小分子セ

○池田京<sup>1</sup>, 堀優太<sup>2</sup>, 塩田淑仁<sup>2</sup>, M. Haris Mahyuddin<sup>2</sup>, Staykov Aleksandar<sup>3</sup>,  
松本崇弘<sup>1,3,4</sup>, 吉澤一成<sup>2,3</sup>, 小江誠司<sup>1,3,4</sup>

### Theoretical Study of H<sub>2</sub>O Oxidation by A Half-Sandwich Iridium Complex

○Kei Ikeda<sup>1</sup>, Yuta Hori<sup>2</sup>, Yoshihito Shiota<sup>2</sup>, M. Haris Mahyuddin<sup>2</sup>, Aleksandar Staykov<sup>3</sup>,  
Takahiro Matsumoto<sup>1,3,4</sup>, Kazunari Yoshizawa<sup>2,3</sup>, Seiji Ogo<sup>1,3,4</sup>,

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> International Research Center for Molecular System, Kyushu University, Japan

<sup>3</sup> International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, Japan

<sup>4</sup> Center for Small Molecule Energy, Kyushu University, Japan

#### 【Abstract】

A half-sandwich iridium complex  $[(\text{Ir}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{bpy}(\text{COOH})_2\}(\text{H}_2\text{O}))]^{2+}$ , where  $\text{bpy}(\text{COOH})_2$  is 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, has an ability to oxidize both H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules. The detailed reaction mechanisms of the H<sub>2</sub>O oxidation are investigated using density functional theory (DFT) calculation. Here, O–O bond formation is especially focused. DFT calculation shows that an iridium oxo complex forms a hydrogen peroxide complex using one or two H<sub>2</sub>O molecules. In the path using one H<sub>2</sub>O molecules, a hydrogen of the H<sub>2</sub>O is abstracted by oxo ligand to form two radical species, which occurs radical-radical coupling to lead to an O–O bond. On the other hand, two H<sub>2</sub>O molecules react with oxo ligand as a substrate and a catalyst to form an O–O bond through the water nucleophilic attack (WNA) mechanisms. Compared with both paths, the path using two H<sub>2</sub>O molecules is energetically favored so that an O–O bond formation proceeds as the WNA mechanisms.

#### 【序】

小江らは、水中で水素分子と水分子を酸化できる新規イリジウム錯体を合成した<sup>[1]</sup>。この錯体は水素分子と水分子を酸化する 2 つの独立した触媒サイクルを持つため、燃料電池用の触媒材料として期待できる。よって、更なる効率的な触媒の設計のためには、触媒反応機構の解明が必要である。特に、水分子酸化は O–O 結合生成過程を含むため水素分子酸化よりも難しく、実験と理論計算を用いた反応機構解析が行われているが、その詳細については明らかではない。そこで本研究では、イリジウム錯体中の水分子酸化過程に注目し、DFT 計算によりその触媒機構の詳細を明らかにした<sup>[2]</sup>。

#### 【計算方法】

全ての DFT 計算には Gaussian16 を用いた。汎関数は B3LYP-D3、基底関数は Ir 原子に対しては SDD、その他の原子には TZVP を用いた。また、PCM 法によって溶媒効果 ( $\epsilon=78.39$ ) を考慮した。金属錯体による水分子酸化は金属オキソ種を活性種として進行するため<sup>[3]</sup>、イリジウムオキソ( $\text{IrO}$ )錯体 (Fig.1) を出発錯体とした。水分子酸化反応として、 $\text{IrO}$  錯体と水 1 分子が反応する経路 (Path 1) と水 2 分子が反応する経路 (Path 2) を考慮した。

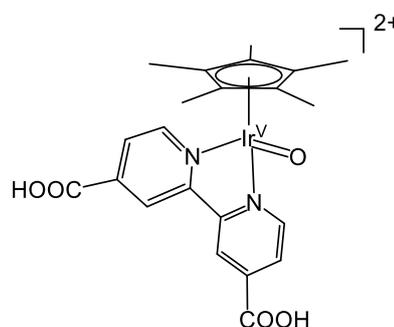


Fig. 1. A half-sandwich iridium oxo complex  
 $[(\text{Ir}^{\text{V}}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{bpy}(\text{COOH})_2\}(\text{O}))]^{2+}$ ;  $\text{IrO}$

## 【結果・考察】

Fig.2 に IrO 錯体の閉殻一重項(CSS)、開殻一重項(OSS)、開殻三重項(T)状態のスピンドensity分布を示す。これらの電子状態は Ir 原子の  $d$  軌道と O 原子の  $p$  軌道の相互作用により生じる直交した  $\pi^*$  軌道に相当する。

Fig.3 に IrO 錯体による水分子酸化反応経路を示す。Path 1 では、水分子の H 原子がオキシ配位子によってラジカル的に引き抜かれ、その後生じた 2 つの OH ラジカルが再結合により O-O 結合が生じる。この反応では OH ラジカル同士の再結合を伴うため、2 つの OH ラジカルが同じスピンを持つ T 状態では O-O 結合が生成しない。また、CSS 状態では OH 基から Ir 原子へ電子が移動し、還元的な O-O 結合生成が起こるため、活性化エネルギーが OSS 状態よりも高くなり反応が進行しない。従って、Path 1 では OSS 状態の IrO 錯体と水分子が反応して進行する。

一方、Path 2 では始めに O-O 結合生成が起こる。T 状態では還元過程で電子が Ir 原子の高いエネルギー準位の  $d$  軌道を占有するため、O-O 結合生成に 62.9 kcal/mol 必要とし反応が進行しない。CSS 状態では、水分子の非共有電子対がオキシ配位子に対して求核攻撃をすることで O-O 結合が生成する water nucleophilic attack (WNA) 機構<sup>[3]</sup>で進行する。WNA 機構で生じた中間体の O-O 結合長は 1.505 Å であり非常に不安定であることから反応開始状態と平衡状態にあると考えられる。その後、異性化反応により過酸化水素水錯体を生じる。この異性化反応ではもう一つの水分子がプロトンリレーの中継地点として触媒的に働くことで進行する。従って、Path 2 では CSS 状態の IrO 錯体によって反応して進行する。

Path 1 と Path 2 の比較から、Path 2 の活性化エネルギーが Path 1 よりも低いため、水分子酸化反応は Path 2 で進行する。量子化学計算の結果、IrO 錯体による水分子酸化反応では水分子自身は反応場(溶媒)、反応基質、反応触媒として働いていることが明らかとなった。

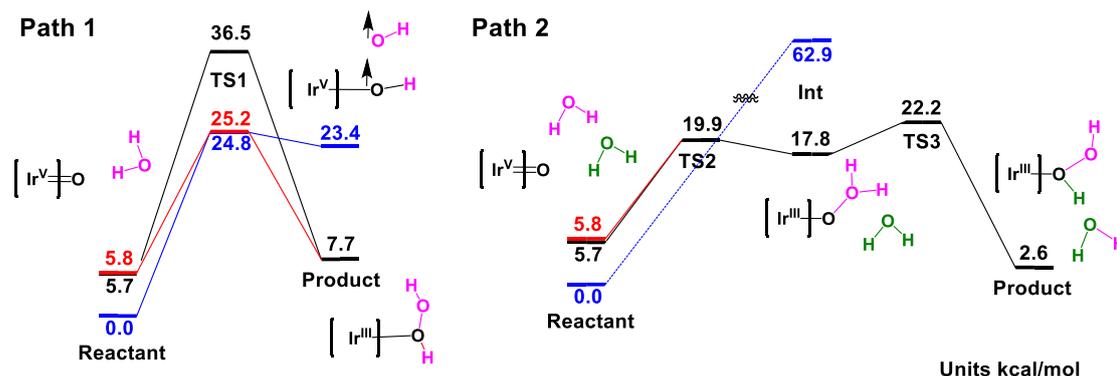


Fig. 3. Computed reaction diagrams for H<sub>2</sub>O oxidation by a half-sandwich iridium complex. Black, red, and blue lines correspond to closed-shell singlet, open-shell singlet, and triplet states, respectively.

## 【参考文献】

- [1] Kikkawa, M.; Yatabe, T.; Matsumoto, T.; Yoon, K.-S.; Suzuki, K.; Enomoto, T.; Kaneko, K.; Ogo, S. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4024–4028.
- [2] Ikeda, K.; Hori, Y.; Shiota, Y.; Mahyuddin, M. H.; Staykov, A.; Matsumoto, T.; Yoshizawa, K.; Ogo, S. *submitted for publication*.
- [3] Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001.

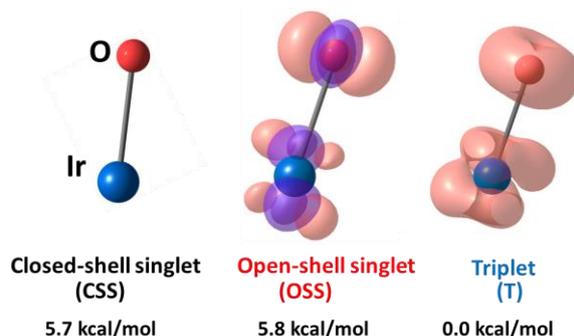


Fig. 2. Spin densities of iridium-oxo bond of IrO species. The ligands are omitted for simplicity. Orange and purple describe alpha and beta spin, respectively.