

## Ru 錯体及び Rh 錯体による光触媒水素発生系の反応機構

○栢沼 愛<sup>1</sup>, Thibaut Stoll<sup>2</sup>, Chantal Daniel<sup>3</sup>, Fabrice Odobel<sup>4</sup>, Jérôme Fortage<sup>2</sup>, Alain Deronzier<sup>2</sup>, Marie-Noëlle Collomb<sup>2</sup> (<sup>1</sup>筑波大院システム情報, <sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes/CNRS, <sup>3</sup>CNRS/ Strasbourg Univ., <sup>4</sup>Univ. of Nantes/CNRS)

【序論】光触媒により水素 ( $H_2$ ) を生成する分子系の多くは有機溶媒中または水/有機混合溶媒中において高い活性を示し、水溶液中において高効率で機能するものは未だ少ない。最近、光増感剤として  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  ( $bpy = 2,2'$ -bipyridine)、水素生成反応の触媒として  $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$  ( $dmbpy = 4,4'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine)、電子供与体/プロトン源としてアスコルビン酸塩 ( $HA^-$ ) /アスコルビン酸 ( $H_2A$ ) を用いた光触媒系が、水溶液中において、高効率で  $H_2$  を生成すると報告された[1]。本系の反応機構として、光励起された  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  が  $HA^-$  により還元され  $[Ru(bpy)_3]^+$  が生成し、この  $[Ru(bpy)_3]^+$  により  $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$  が還元されて生成した  $[Rh(dmbpy)_2]^+$  がプロトンを還元し水素を生成していると考えられている。しかし、その詳細は未だ明らかにされていない。本研究では、量子化学計算を用いて、本光触媒系の反応機構で想定される様々な中間体や、中間体同士の反応、および中間体の還元など、様々な可能性を検証した。

【計算方法】まず、想定される様々な中間体の安定性から、実際に反応に関与している可能性の高い経路を明らかにした。特に重要な反応経路に関しては遷移状態も計算した。構造最適化及び振動解析には密度汎関数法の B3LYP 汎関数を用いた。基底関数は、金属原子に対しては LANL2DZ、それ以外の原子に対しては 6-31G(d,p)を用いた。溶媒効果は PCM 法で考慮した。量子化学計算には Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】図 1 に  $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$  が還元されて生成した  $[Rh(dmbpy)_2]^+$  が、2 分子の  $H_3O^+$  と反応し、 $H_2$  を生成する経路の中間体を示した。  $[Rh(dmbpy)_2]^+$  は  $H_3O^+$  から容易にプロトンを受け取り、  $[Rh(H)(dmbpy)_2]^{2+}$  を生成する ( $\Delta G = -95.2$  kJ/mol) が、この *trans-5* 配位構造が *cis* 構造へ異性化し、更に水分子又は塩化物イオンが配位することで  $[Rh(H)(dmbpy)_2(H_2O)]^{2+}$  又は  $[Rh(H)(dmbpy)_2(Cl)]^+$  が生成する。5 配位構造の *trans-cis* 異性化反応の反応障壁は 54.5 kJ/mol (図 2(a)) であり、異性化と同時に水分子の配位が起こる場合の障壁 (71.0 kJ/mol) よりも低い。更に  $[Rh(H)(dmbpy)_2(H_2O)]^{2+}$  が  $H_3O^+$  からプロトンを受け取ることで、 $H_2$  分子が生成すると同時に Rh(III) 錯体が再生されるが、この遷移状態は 51.7 kJ/mol であった (図 2(b))。また、反応の途中で中間体が還元される可能性も検討したところ、  $[Rh(H)(dmbpy)_2(H_2O)]^{2+}$  は  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  により還元され、  $[Rh(H)(dmbpy)_2]^+$  を生成しうることが示された ( $\Delta G = -91.6$  kJ/mol)。このヒドリド中間体の還元に関しては、実験でも観測されている [2]。

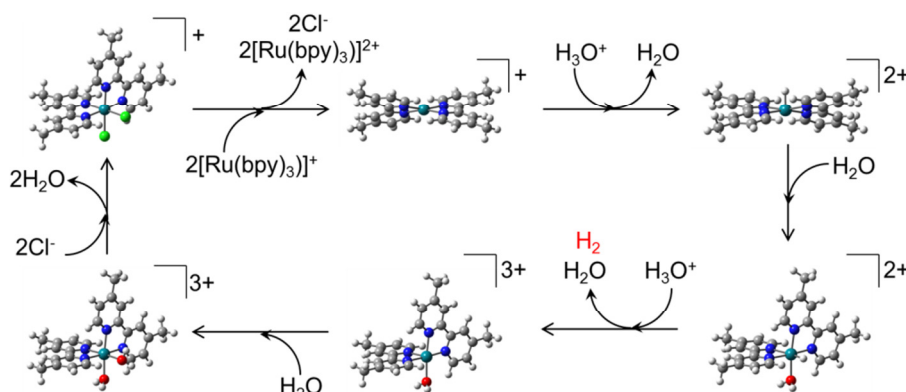


図 1 光触媒水素発生反応経路 (中間体に水分子が配位する場合)

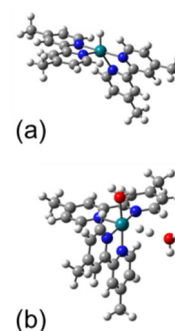


図 2 遷移状態構造

【参考文献】 [1] T. Stoll, M. Gennari, I. Serrano, J. Fortage, J. Chauvin, F. Odobel, M. Rebarz, O. Poizat, M. Sliwa, A. Deronzier, M.-N. Collomb, Chem. Eur. J. **19**, 782 (2013). [2] C. E. Castillo, T. Stoll, J. Fortage, M. Kayanuma, C. Daniel, F. Odobel, A. Deronzier, M.-N. Collomb, submitted.