

化学エネルギー変換に関わる反応活性種の構造反応性相関

Geometric and Electronic Structure/Reactivity Correlation in Catalysis for Energy Conversion

山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部応用化学科 太田 雄大

研究成果概要

高効率な水の酸化反応は人工光合成において要となる化学反応であり、海水の直接電解を可能にする触媒の開発が求められる。海水の電解では併発する塩化物イオン(Cl^-)の酸化を抑制することが必要である。本研究では、酸化ルテニウムによる水および Cl^- の酸化機構について考察するために、単核および二核ルテニウム錯体をモデル化合物とした量子化学計算を行った。計算は京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムの Gaussian16 を利用して行った。反応活性種は高原子価ルテニウムオキソ($\text{Ru}=\text{O}$)として各種反応について検討した。単核 $\text{Ru}=\text{O}$ に対して $\text{O}-\text{O}$ 結合を生成するためには水酸化物イオン(OH^-)が求核的に反応する機構が考えられる。また、 Cl^- の酸化反応においては、まず Cl^- が $\text{Ru}=\text{O}$ に求核的に反応して $\text{Ru}-\text{OCl}$ を生成し、この化学種と Cl^- が反応して Cl_2 を発生すると考えられている。これらの反応座標に沿ってポテンシャルエネルギーを計算したところ、単核錯体においては、いずれも吸熱反応で活性化エネルギーに大きな違いは見られなかった。一方、二核錯体においては $\text{Ru}-\text{OH}$ と $\text{Ru}=\text{O}$ のカップリングによる、 $\text{O}-\text{OH}$ 結合の生成が発熱反応であるのに対して、 $\text{Ru}-\text{OCl}$ と Cl^- の反応は吸熱反応であることがわかった。前者の反応では、生成するヒドロペルオキシ種が二核 Ru 中心を架橋することで、生成物が安定化されることがわかった。一方、 Cl^- の酸化においては、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 結合の生成にともない金属中心との相互作用は弱まり、生成物が安定化されないことが示された。したがって、多核 Ru 中心では水の酸化反応が Cl^- の酸化より有利に進行しうることが示唆された。

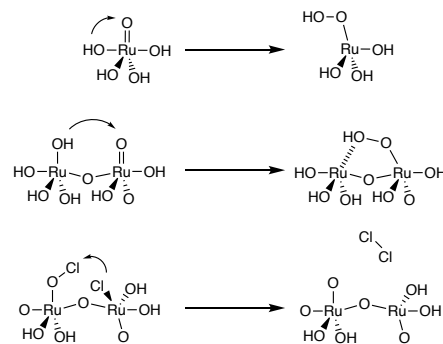


図 1.ルテニウム錯体による $\text{O}-\text{OH}$ および $\text{Cl}-\text{Cl}$ 結合の生成

発表論文(謝辞なし)

Takehiro Ohta, Mami Mitori, Tomoyuki Takeyama, Masayuki Wakioka, Tatsuya Higaki, Roger E. Cramer, Yasuhiro Ohki, “Electrocatalytic CO_2 Reduction with Cofacial Porphyrin Dimers”, 6th Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry, Jan 7-11/2024, Kolkata, India (Invited talk).