

TSUBAME 共同利用 平成 28 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 AFIR 法を用いた有機化学・光化学反応の系統的反応経路探索
英文: Systematic search for reaction pathways of organic chemistry and photochemistry
by AFIR method

利用課題責任者 前田 理
First name Surname: Satoshi Maeda

所属 北海道大学大学院理学研究院化学部門
Affiliation: Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~theochem/>

邦文抄録(300 字程度)

反応経路探索法の一つである人工力誘起反応 (AFIR)法を利用して、有機合成・光化学反応における複雑な反応機構を研究した。最近、Mn 錯体と多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)を組み合わせることにより、電解質を含む水中において低い過電圧で動作する CO₂ 電気化学還元反応が実験的に見出されたが、そのメカニズムを左右する因子は不明であった。そこで、本研究では Mn 錯体への CO₂ 付加反応における MWCNTs および K⁺イオンの影響について、人工力誘起反応 (AFIR) 法と密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた理論計算により検討した。その結果から、CO₂ 付加体[Mn-CO₂]および反応の遷移状態 (TS) が K⁺イオンにより安定化されるため Mn 錯体の CO₂ 還元能の向上がみられたと結論づけた。

英文抄録(100 words 程度)

Very recently, the electrocatalytic CO₂ reduction over a Mn-complex catalyst in an aqueous solution was achieved experimentally at very low energy with a combination of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and K⁺ cations. The effects of MWCNTs and K⁺ cations on the CO₂ addition reaction to the Mn-complex were theoretically investigated by using the artificial force induced reaction (AFIR) method coupled with the quantum chemical calculation (DFT). It has been revealed the K⁺ cation can stabilize the [Mn-CO₂] intermediate structure and also the transition state (TS).

Keywords: 人工力誘起反応 (AFIR)法・密度汎関数理論(DFT)計算・CO₂還元反応

背景と目的

太陽光と水を用いて CO₂ を還元する研究は、CO₂ の再資源化および CO₂ 排出問題の解決に向けて重要である。これまで CO₂ 還元能を持つ錯体触媒の研究報告はレニウム (Re) やルテニウム (Ru) などの限られた貴金属を用いた系が多く、またその報告例も少ない。そのため新たな CO₂ 還元触媒の開発は、この技術領域における1つの重要な柱である。近年、卑金属であるマンガン (Mn) 錯体を用いた電気化学的な CO₂ 還元反応が報告されたが、その反応条件は有機溶媒中かつ遮光条件で約 700mV の過電圧が必要であった[1]。今回、豊田中央研究所の佐藤らは、Mn 錯体と多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) を組み合わせることにより、電解質を含む水中において低い過電圧 (100mV 以下) で動作し、しかも遮光条件が必要のない CO₂ 電気化学還元反応を実験より見出した。しかしながら、なぜ MWCNTs を用いると Mn 錯体の CO₂ 還元能が向上したのか、メカニズムは不明で

あった。そこで、本研究では Mn 錯体の CO₂ 還元能を左右する因子について計算化学的検討を行った。

概要

本研究では、量子化学計算の代表的なプログラムである Gaussian 09 プログラム (Rev. E.01) を用いた密度汎関数理論 (DFT) 計算と、我々が開発を行っている人工力誘起反応 (AFIR) 法を組み合わせ、Mn 錯体への CO₂ 付加反応経路の検討を行った。密度汎関数には M06L 汎関数および B3LYP 汎関数を利用し、金属元素には SDD (Stuttgart/Dresden ECP)、その他の元素には D95V(d) 基底関数系を適用した。

結果および考察

まず、カーボンナノチューブ (CNT) の有無による効果を検討した。今回はコラニレン分子を CNT の局所構造モデルとして、Mn 錯体に CO₂ 分子が付加する反応のエネルギー計算を行った。先行研究[2]にも示されている通

り、Mn 錯体では CO_2 が付加した反応中間体構造 $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ が反応物よりも高エネルギーであるため、 CO_2 付加反応が進行せず、それに続く CO_2 還元反応が進行しないと考えられる。したがって、コラニユレン存在下で $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ のエネルギーが安定化されていれば、CNT の効果で CO_2 還元反応が進行したと評価することができると考えた。しかしながら、我々の行った計算からはコラニユレン分子の有無による $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ のエネルギーに有意差は見られなかった(図1)。

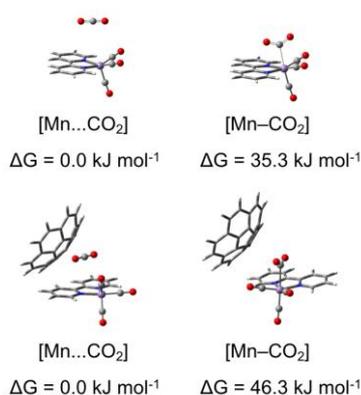


図1. Mn 錯体への CO_2 付加体 $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ の構造とエネルギーのコラニユレン存在の有無による違い。

この結果を実験グループにフィードバックし、他の因子の検討を行ったところ、水溶液系内に存在する電解質からカリウムイオン (K^+) を取り除くと Mn 錯体の CO_2 還元能が大幅に低下するということが明らかとなった。そこで、 K^+ 存在下で $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ のエネルギーを計算したところ、 K^+ が存在しない場合には $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ は反応物よりも 10.42 kJ/mol 不安定であったが、 K^+ 存在下では反応物よりも 16.35 kJ/mol 安定であった。また、 CO_2 付加反応に対する遷移状態 (TS) のエネルギーを求めると、 K^+ 非存在下では 23.67 kJ/mol であった活性化自由エネルギーが、 K^+ 存在下では 14.82 kJ/mol まで低下するという結果が得られた(図2)。

以上の結果より、キャパシタとして動作する CNT へ吸着した K^+ による CO_2 付加体構造 $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ の安定化(図3)が、CNT による Mn 錯体の CO_2 還元性能向上の主要因であったと結論付けた。

まとめ、今後の課題

カーボンナノチューブを用いた場合に Mn 錯体の CO_2

還元能が向上した因子について検討を行い、水溶液系中に電解質として存在するカリウムイオン (K^+) が Mn 錯体への CO_2 付加反応の生成物をエネルギー的に安定化し、結果として CO_2 還元反応がより有利に進行することを計算化学的手法により明らかにした。この結果は実験グループとの共同研究として論文発表を行った[3]。

今後は K^+ 以外のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの効果についても同様に検討し、より CO_2 還元能を向上させることのできる金属イオンの有無について検討を行いたい。また、本研究の知見を Re 錯体や Co 錯体など、 CO_2 還元反応が報告されている他の金属錯体に対して適用し、より包括的なメカニズムの理解を目指したいと考えている。

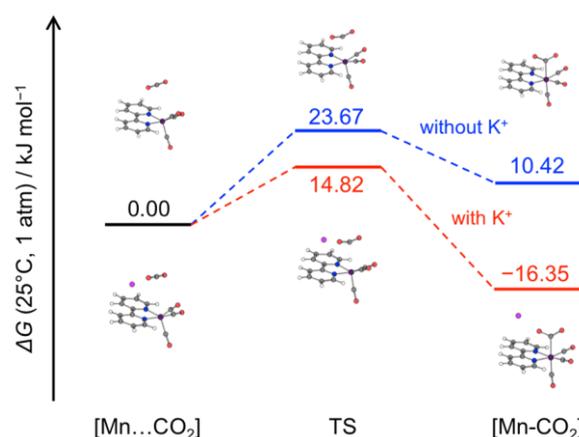


図2. Mn 錯体への CO_2 付加体 $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ の構造とエネルギーの K^+ イオン存在の有無による違い。

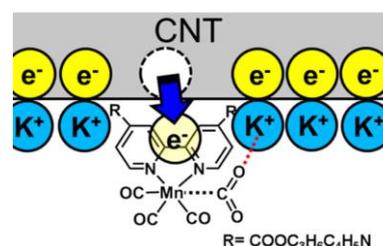


図3. カーボンナノチューブ (CNT) に吸着した K^+ イオンによる $[\text{Mn}\text{-CO}_2]$ の安定化スキーム。

参考文献

- [1] M. Bourrez, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 9903 (2011).
- [2] C. Riplinger and E. A. Carter, *ACS Catal.* **5**, 900 (2015).
- [3] S. Sato, K. Saita, K. Sekizawa, S. Maeda, and T. Morikawa, *ACS Catal.* **8**, 4452 (2018).