

## TSUBAME 共同利用 令和2年度 産業利用 成果報告書

金属錯体を触媒とする CO<sub>2</sub> 還元反応の機構に関する理論的研究  
Theoretical study on the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reduction reaction utilizing metal complexes.

白井 聡一  
Soichi Shirai

株式会社 豊田中央研究所  
Toyota Central R&D Labs., Inc.  
<https://www.tytlabs.co.jp/>

人工光合成の実用化に向け、CO<sub>2</sub> 還元反応の機構解明が求められている。本研究では ab initio 量子化学計算を用い、Ru(bpy)(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub> を触媒とする HCOOH 生成、CO 生成および副反応となる H<sub>2</sub> 生成について、実験および計算から推定されている反応機構の自由エネルギーダイアグラムを評価した。反応が進行する配位座が axial 位の場合と equatorial 位の場合を計算した結果、ダイアグラムに大きな差異は無く、いずれの配位座でも同様の機構によって反応が進行すると予測された。また、bpy 上に導入される置換基が反応の障壁に与える影響も解析した。電子密度の低い中間体が置換基の影響を受けやすく、その安定性の変化に起因して反応の障壁が増減する機構が示唆された。

It is of importance to finding out the mechanism of CO<sub>2</sub> reduction reaction toward the practical use of artificial photosynthesis. In this study, free energy diagrams of HCOOH/CO/H<sub>2</sub> generation reactions were evaluated using ab initio quantum chemical calculations. The reaction mechanisms were hypothesized based on experimental results and calculations. Here, the H<sub>2</sub> generation is a side reaction. The calculation results suggested that the three reactions at the axial position proceed in a similar manner with those at the equatorial position. The effects of substituents introduced on the bpy ligand were also investigated. The reactions could be seriously affected through stabilization/destabilization of intermediates with low electron density.

*Keywords:* CO<sub>2</sub> reduction, photocatalysis, metal complex, reaction mechanism, DFT calculation

## 1. 背景と目的

太陽光エネルギーを利用して水(H<sub>2</sub>O)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)から有機物を生成する人工光合成は、エネルギー問題と地球温暖化を同時に解決しうる技術として注目されている。当所は、外部バイアスを必要としない人工光合成を世界に先駆けて提案し[1]、その効率の向上を図ってきた[2]。一方、実用化に向けては、更なる効率の向上、貴金属使用量の低減、低 CO<sub>2</sub> 濃度下での駆動などが求められている。これらを達成する上で、CO<sub>2</sub> 還元反応の機構解明は重要と考えられる。

CO<sub>2</sub> 還元反応の触媒として知られる Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (bpy: 2,2'-ビピリジン)の CO 配位子を光配位子交換反応によりアセトニトリル(MeCN)に置換した Ru(bpy)(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub> は、より高い活性を示し、半導体と組み合わせたハイブリッド光電極上でも機能することが見出された[3]。そこで、量子化学計算を用い、この錯体を触媒とする CO<sub>2</sub> 還元反応の機構解

明を進めている。

これまでは、Ru(bpy)(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub> が axial 位で連結した多量体構造を形成することを想定し、equatorial 位(bpy 配位子の分子面に水平の方向)で進行する CO<sub>2</sub> 還元反応を解析してきた。しかしながら、ハイブリッド光電極では、bpy 配位子にアルキルピロール基を導入し、錯体をポリマー化して用いる[3]。ポリマー中の錯体は分子運動が制限されるため、多量化せずに単量体として存在する場合もあると考えられる。また、CO<sub>2</sub> 還元反応の触媒となる Ru 錯体の中には axial 位で進行する反応機構[4]が提案されているものもある。このことから、単量体として存在する場合は、axial 位でも反応が進行する可能性がある。多量化の起点となりえることを考慮すると、axial 位の方が equatorial 位よりも反応性が高く、より効率的に反応が進行する可能性もある。そこで本研究では、axial 位で進行する反応について自由エネルギーダイアグラムを計算し、

equatorial 位で進む反応と比較した。

また、bpy 配位子上のアルキルピロール基はエステル基を介して導入されるが、エステル基の電子求引性と反応の障壁との相関は明らかになっていない。そこで、エステル基を省いたモデルの計算を行い、その影響を解析した。

## 2. 方法

### 2.1. 計算を行った反応機構

図 1 に示す錯体を触媒とする反応を計算した。錯体のポリマー化を目的として bpy 配位子上に導入されるアルキルピロール基は、メチルエステル (COOMe) 基でモデル化した。

次に、計算を行った反応機構を表 1 に示す。表中の X は axial 位もしくは equatorial 位の Cl を除いた部位を表す。副反応となる H<sub>2</sub> 生成についても計算を行った。各反応の開始となるステップ (f-1, c-1, h-1) は、実際の反応の活性種と考えられる X(OH<sub>2</sub>) とした。

また、エステル基の影響は、bpy 配位子上の COOMe を H とした錯体について同様の計算を行って解析した。

表 1. 計算を行った反応の機構

ステップ	反応系・生成系
<b>HCOOH 生成</b>	
f-1	X(OH <sub>2</sub> ) (aq) + CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
f-2	X(OCO) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
f-3	[X(OCHO)] <sup>+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
f-4	X(OCHO) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup>
f-5	[X(OCHOH)] <sup>+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + e <sup>-</sup>
f-6	X(OCHOH) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq)
f-7	X(OH <sub>2</sub> ) (aq) + HCOOH (aq)
<b>CO 生成</b>	
c-1	X(OH <sub>2</sub> ) (aq) + CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
c-2	X(COO) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
c-3	[X(COO)] <sup>-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup>
c-4	X(COOH) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup>
c-5	X(CO) (aq) + 2H <sub>2</sub> O (aq)
c-6	X(OH <sub>2</sub> ) (aq) + CO (g) + H <sub>2</sub> O (aq)
<b>H<sub>2</sub> 生成</b>	
h-1	X(OH <sub>2</sub> ) (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
h-2	[X(H)] <sup>+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + H <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup>
h-3	X(H) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + H <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup>
h-4	[X(H <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O (aq) + H <sup>+</sup> (aq)
h-5	X(H <sub>2</sub> ) (aq) + H <sub>2</sub> O (aq)
h-6	X(OH <sub>2</sub> ) (aq) + H <sub>2</sub> (g)

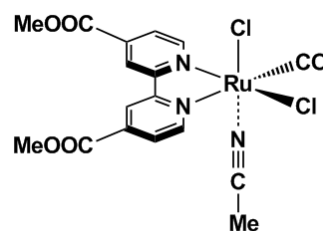


図 1. Ru{4,4'-(COOMe)<sub>2</sub>bpy}(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub> の分子構造

### 2.2. 計算の概要

量子化学計算を用い、表 1 の各ステップの自由エネルギーを求めた。その値を用いてステップ間の自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を計算し、その積算値をプロットして自由エネルギーダイアグラムを作成した。実際のステップ間には遷移状態が存在する可能性があるが、分子構造の不安定さや候補となる構造が多く存在するため、一般的に計算が困難である。そこで、ダイアグラム上で最も大きく自由エネルギーが増大するステップを (便宜上の) 障壁とした。複数のステップで連続して自由エネルギーが増大する場合は、それらの合計を障壁とみなした。

### 2.3. 計算条件

計算手法として ωB97XD を汎関数とする密度汎関数法 (density functional theory, DFT)、基底関数系として Ru に CEP-121G、その他の元素に 6-311++G(d,p) を用いた。H<sup>+</sup>(aq) 以外の水中の分子種の計算では、連続分極体モデル (polarizable continuum model, PCM) を適用し、水の溶媒効果を考慮した。全ての計算は、汎用プログラム Gaussian を用いて行った。

各分子種のギブス自由エネルギー  $G$  は、構造最適化および振動計算により求めた。H<sup>+</sup> の水和自由エネルギーを H<sup>+</sup>(aq) の自由エネルギー  $G[\text{H}^+(\text{aq})]$  とし、最も正確に見積もられた値として知られる  $G[\text{H}^+(\text{aq})] = -265.9 \text{ kcal/mol}$  を採用した [5]。また、e<sup>-</sup> の自由エネルギー  $G[\text{e}^-]$  は、各反応の最初と最後のステップの自由エネルギーが等しくなる電子の化学ポテンシャル (平衡電位) とした。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. axial 位と equatorial 位の比較

計算により得られた自由エネルギーダイアグラムを図 2 に示す。ダイアグラムの形状は、axial 位と equatorial 位で顕著な差異は見られなかった。よって、axial 位でも、equatorial 位と同様の機構で CO<sub>2</sub> 還元反応 (HCOOH 生成および CO 生成) および H<sub>2</sub> 生成反応が進行すると考えられる。

HCOOH 生成では、f-5 から f-6 を経て f-7 に至る過程が最も大きな  $\Delta G$  の増大を伴い、反応の障壁と予測された (図 2(a))。一方、axial 位と equatorial 位のエネルギー差は f-3 および f-4 で比較的大きく、axial 位の方が高かった。その理由を明らかにするため、これらのステップに現れる中間体の分子構造および HOMO (highest occupied molecular orbital, 最高被占有分子軌道) を解析した (図 3 および図 4)。HOMO は主に bpy 配位子上に広がっている。axial 位における反応では、CO<sub>2</sub> の一電子還元種である OCHO が空間的に bpy 上に位置しており、HOMO の反発を受ける。それに対し、equatorial 位の OCHO は HOMO とは Ru を隔てて反対側にあり、このような反発を受けにくい。ゆえに、f-3、f-4 のエネルギーは axial 位の方が高くなると考えられる。

CO 生成は、配位座によって障壁となるステップが異なり、equatorial 位が c-1 から c-3、axial 位が c5 から c6 と予測された (図 2(b))。ただし、その差は計算誤差 (0.1 eV) 以下のため、いずれが障壁となるかを厳密には断定できない。ステップ c-2 から c-3 は電極から錯体に電子が移動する過程であり、c-3 から c-4 はプロトンが付加する過程である。計算では、これらを分けて扱ったが、電子の負電荷は、正電荷のプロトンを引き付ける

と考えられる。同様に、正電荷を持つプロトンの付加は電子移動を誘起する。したがって、これらの過程は協奏的に起こる可能性がある。この機構によってステップ c-2 から c-4 までの障壁がより低いとすると、axial 位および equatorial 位のいずれも、後半の c-5 から c-6 までが反応の障壁となり得る。

H<sub>2</sub> 生成については、h-3 から h-4 を経て h-5 に至る過程が障壁と予測された (図 2(c))。反応の障壁は、axial 位の方が equatorial 位よりも低いと予測された。これは、特にステップ h-4 のエネルギーが axial 位の方が低いためと考えられる。その原因を明らかにするため、h-4 に現れる中間体の分子構造および中間体の正電荷の分布に対応する LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, 最低空分子軌道) を比較した (図 5)。axial 位の反応では H<sub>2</sub> が Ru に結合しているのに対し、equatorial 位の反応では H<sub>2</sub> が Ru から脱離している。LUMO は主に bpy 上に広がっている。axial 位の H<sub>2</sub> は、その LUMO に近く、正電荷に引き付けられるため、Ru 上に残っていると考えられる。一方、equatorial 位の H<sub>2</sub> は、Ru を隔てて bpy 配位子から距離が遠いため、正電荷との相互作用が弱く、脱離しやすいと考えられる。H<sub>2</sub> と正電荷の相互作用の有無が、h-4 におけるエネルギー差に対応すると解釈できる。

反応の障壁は、HCOOH 生成が約 0.9 eV、CO 生成が約 0.7 eV、H<sub>2</sub> 生成が約 0.8 eV と予測された。過電圧によって障壁がより低減することを考慮すると、いずれも室温で進行する可能性がある。しかしながら、実験では HCOOH 生成が最も高い割合で生成しており、障壁の大きさと対応しない。このことから、多量化した錯体が触媒となる機構や、二座以上の配位座が関与した機構が存在する可能性があると推測された。

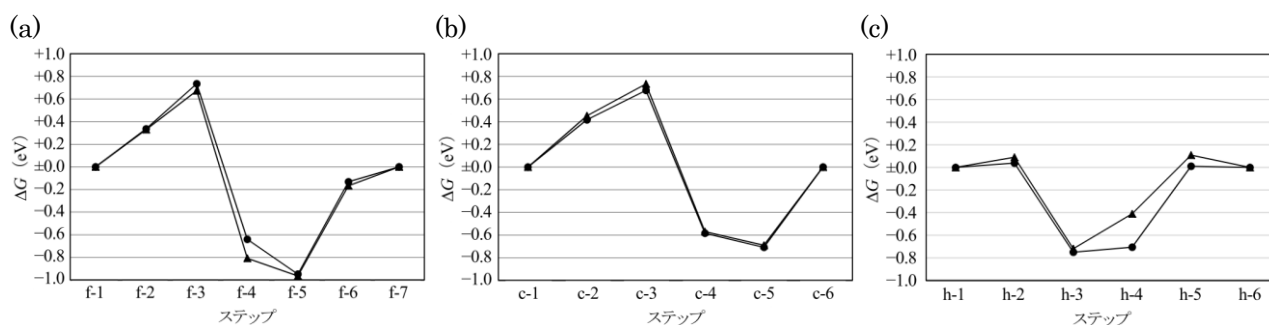


図 2. 計算により得られた自由エネルギーダイアグラム (a) HCOOH 生成, (b) CO 生成, (c) H<sub>2</sub> 生成 (●: axial 位, ▲: equatorial 位)

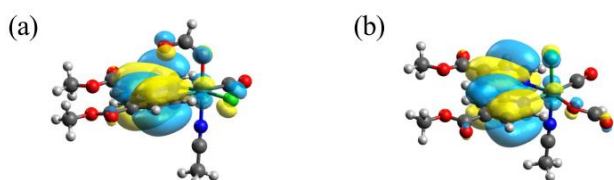


図 3. ステップ f-3 に現れる X(OCHO)の分子構造および HOMO (a) axial 位, (b) equatorial 位

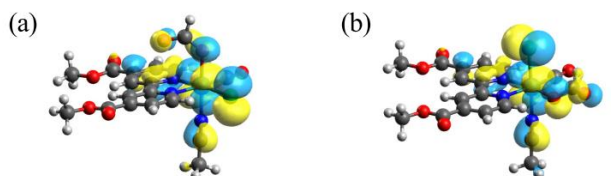


図 4. ステップ f-4 に現れる X(OCHO)の分子構造および HOMO (a) axial 位, (b) equatorial 位

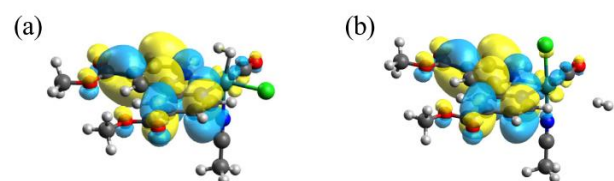


図 5. ステップ h-5 に現れる X(H<sub>2</sub>)の分子構造および LUMO (a) axial 位, (b) equatorial 位

### 3.2. エステル基の影響の解析

計算により得られた自由エネルギーダイアグラムを図 6 に示す。エステル基の無い錯体を触媒とする反応はエステル基のある錯体の場合より全体的に  $\Delta G$  が低い。特に、各反応の最安定となるステップ (f-5, c-4, h-3) のエネルギーが低下する結果、いずれの反応も障壁が増大すると予測された。

HCOOH 生成では、ステップ f-3 や f-5 に現れる中間体がプロトンの付加によって +1 の電荷を帯びており、電子密度が低い。ゆえに、電子求引性の COOMe 基が無い方が安定となりえる。H<sub>2</sub> 生成でも、ステップ h-2 や h-4 に +1 の電荷を帯びた中間体があり、これらのエ

ネルギーの低下がダイアグラムを全体的に押し下げている。また、CO 生成では、C 側で配位した CO<sub>2</sub> およびその還元中間体の多くが電子求引的となるため、COOMe 基が無い方が全体的に安定となり得る。これらの結果、いずれの場合も最安定となるステップから錯体が出発の構造に戻るのにより大きなエネルギーが必要となり、障壁が増大すると解釈できる。

以上の計算結果は、電子密度の低い中間体が bpy 上に導入された置換基の影響を特に受けやすく、その安定性の変化に起因して障壁が増減する機構を示唆する。よって、反応の障壁に支配的に関与する中間体と、その電子密度が錯体触媒の分子設計を検討する上で鍵になり得ると考えられる。

### 4. まとめ、今後の課題

Ru(bpy)(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub> を触媒とする CO<sub>2</sub> 還元反応 (HCOOH 生成および CO 生成) と、その副反応である H<sub>2</sub> 生成について、錯体の axial 位で進行する反応の自由エネルギーダイアグラムを計算し、equatorial 位で進行する反応と比較した。いずれの反応についても、ダイアグラムに大きな差異は無く、axial 位でも同様の機構によって反応が進行すると予測された。ただし、障壁の序列は HCOOH 生成が優位となる実験結果と対応しなかった。多量化した錯体あるいは二座が関与して進行する反応が寄与している可能性があり、今後、解析を進める必要がある。また、bpy 上に導入される置換基の影響も解析した。電子密度の低い中間体が特に置換基の影響を受けやすく、その安定性の変化に起因して反応の障壁が増減する機構が示唆された。今後は本結果を踏まえ、より高い活性および生成物選択性が見込める触媒を理論的に設計し、提案することが求

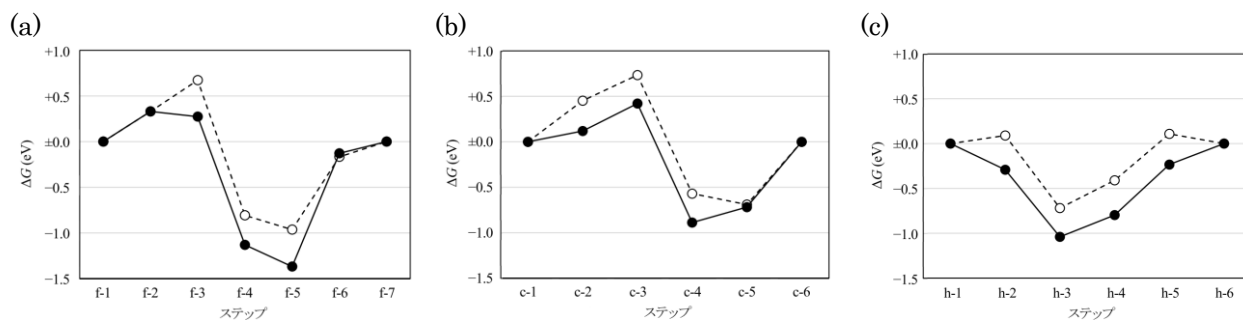


図 6. 計算により得られた自由エネルギーダイアグラム (a) HCOOH 生成, (b) CO 生成, (c) H<sub>2</sub> 生成 (●: Ru(bpy)(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub>, ▲: Ru{4,4'-(COOMe)<sub>2</sub>bpy}(CO)(MeCN)Cl<sub>2</sub>)

められる。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 JP19K05516 の助成を受けたものである。

【参考文献】

- [1] Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T.; Uemura, K.; Suzuki, T. M.; Tanaka, H.; Kajino, T., Selective CO<sub>2</sub> Conversion to Formate Conjugated with H<sub>2</sub>O Oxidation Utilizing Semiconductor/Complex Hybrid Photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15240–15243.
- [2] Arai, T.; Sato, S.; Morikawa, T., A monolithic device for CO<sub>2</sub> photoreduction to generate liquid organic substances in a single-compartment reactor. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 1998–2002.
- [3] Sekizawa, K.; Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T., Solar-Driven Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction in Water Utilizing a Ruthenium Complex Catalyst on p-Type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Multiheterojunction. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (2), 1405–1416.
- [4] Kuramochi, Y.; Ishitani, O.; Ishida, H., Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO<sub>2</sub> reduction using Re(I) and Ru(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 333–356.
- [5] Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., Aqueous Solvation Free Energies of Ions and Ion–Water Clusters Based on an Accurate Value for the Absolute Aqueous Solvation Free Energy of the Proton. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (32), 16066–16081.