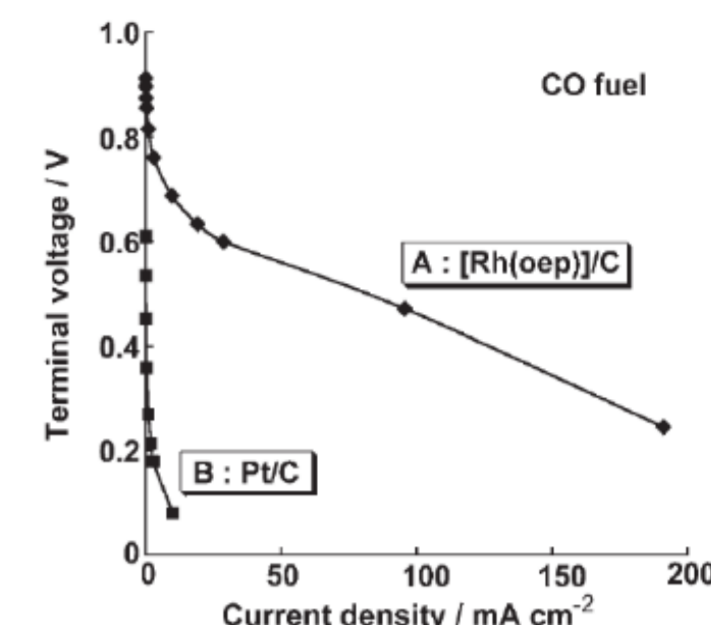
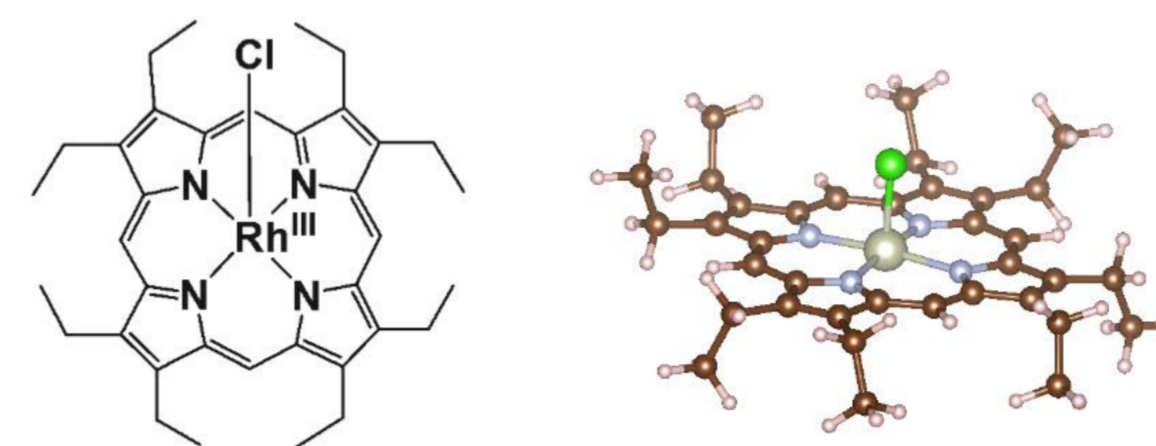
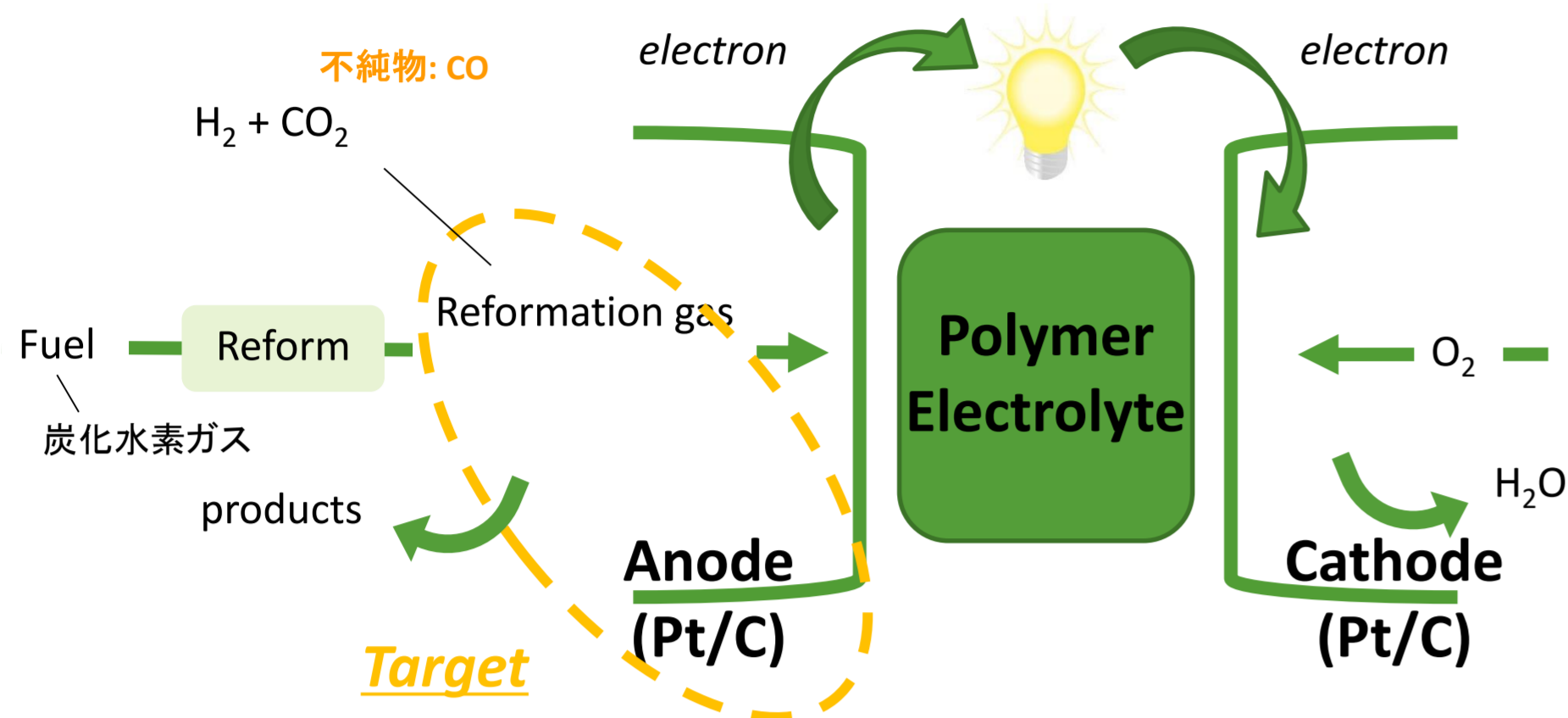




1. 研究背景



Rh^{III}ポルフィリン錯体はCOを除去しつつ電気を取り出せる。^[1,2]
 だが、その詳細機構はわかっていない。

アノードのPt/Cは不純物であるCOによって被毒される。

2. 研究目的

「Rhポルフィリン錯体によるCO電気化学酸化機構の解明」
 「より優れた錯体触媒の設計指針の提示」

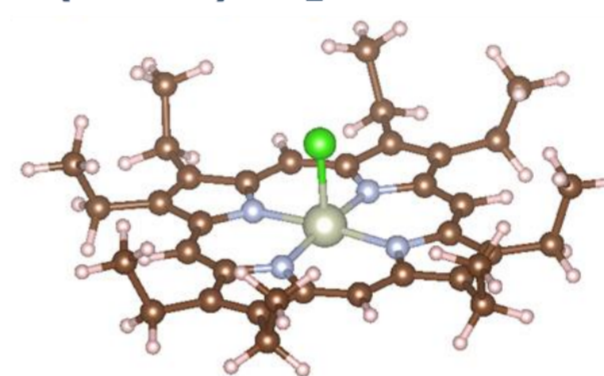
Rhポルフィリンとその類縁体のCO酸化活性^[3]と、炭素電極との相互作用^[3,4]を理論計算から検討。

References

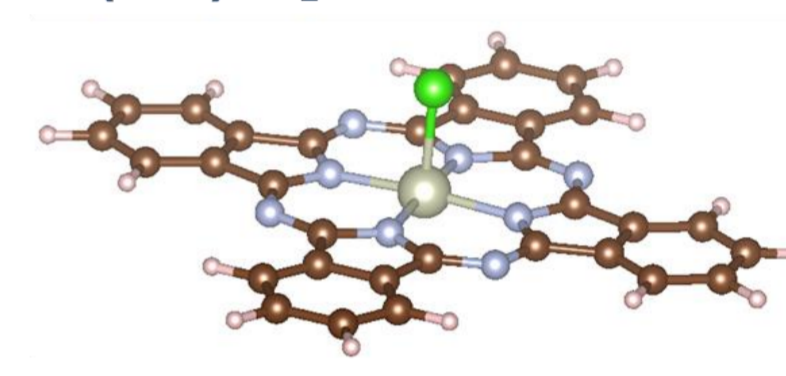
- [1] S. Yamazaki, T. Ioroi et al., Dalton Trans. 44, 13823 (2015)
- [2] S. Yamazaki, T. Ioroi et al., Angew. Chem. Int. Ed. 45, 3120 (2006)
- [3] K. Tada, Y. Maeda, H. Ozaki, S. Tanaka, S. Yamazaki, PCCP., under review
- [4] Y. Maeda, K. Tada, S. Yamazaki, e-J. Surf. Sci. Nanotech., in press

3. 研究要約

[Rh^{III}(OEP)Cl]



[Rh^{III}(PC)Cl]

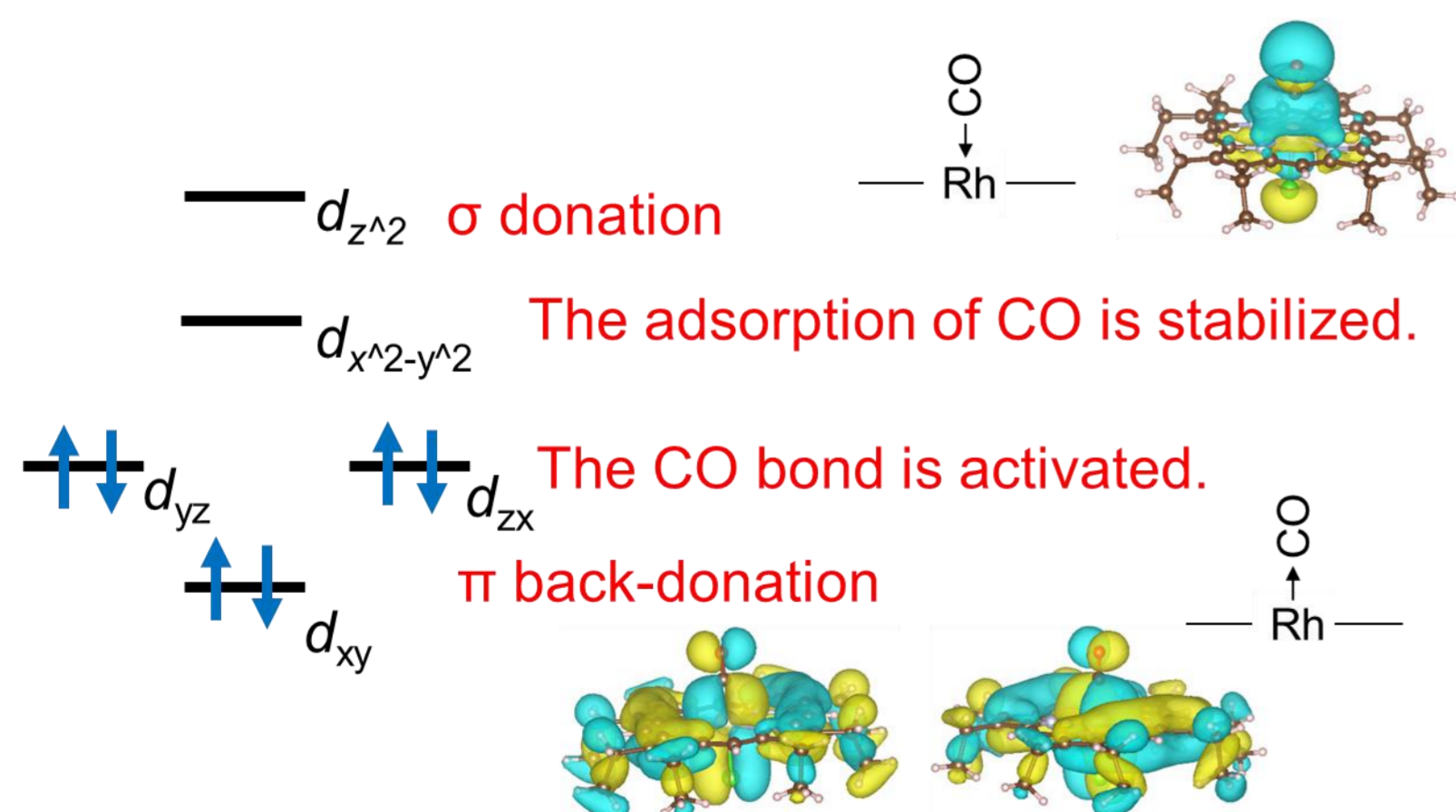


- 錯体自身のCO活性
 - 活性化に有利な電子状態
- 錯体/電極相互作用
 - 分子間力(分散力)支配
- 錯体/電極系のLUMO
 - Rh-C間のσ結合性

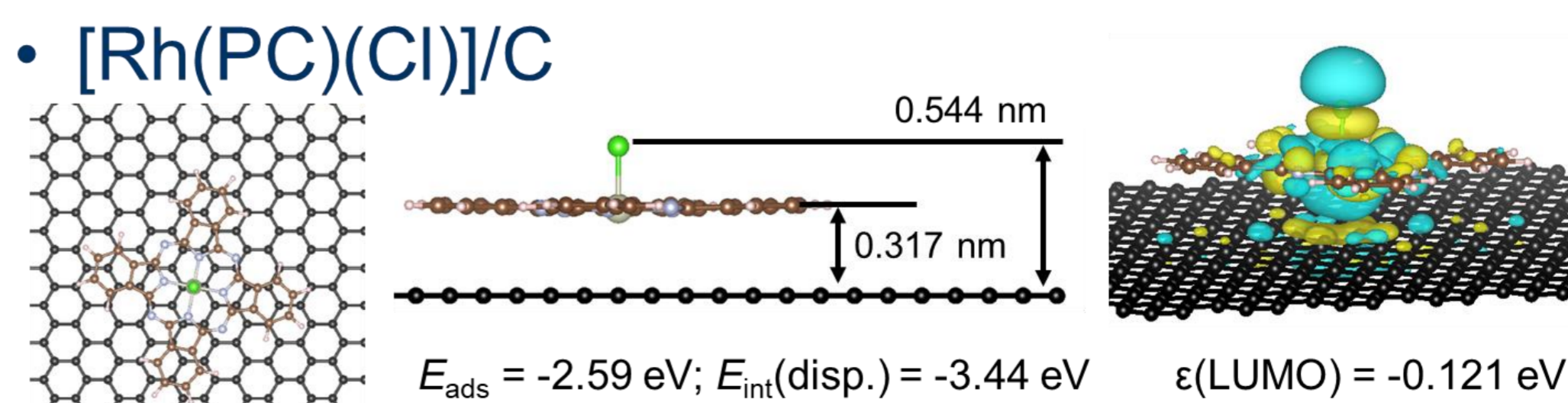
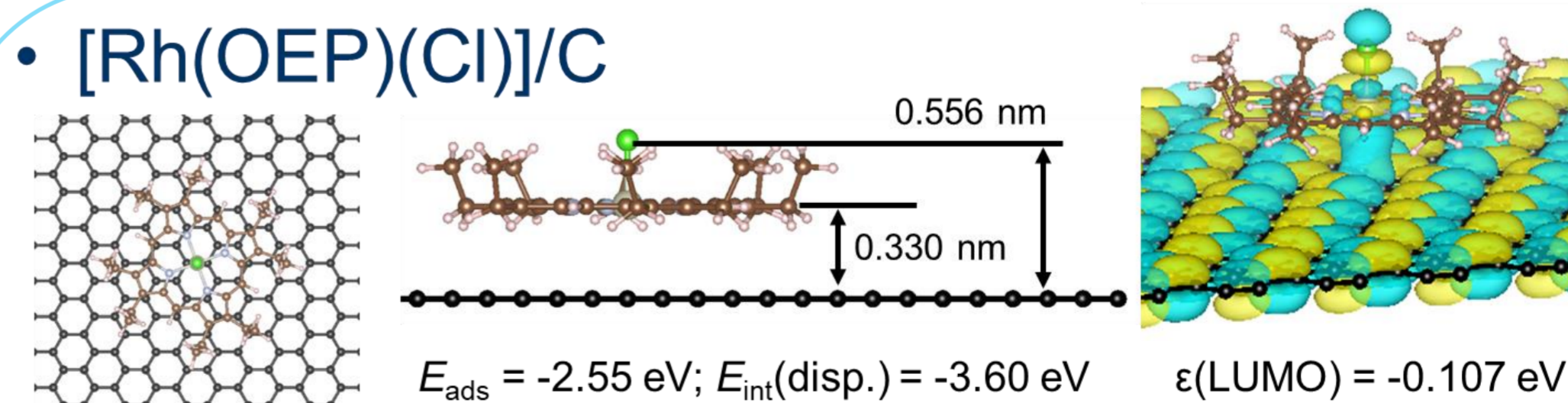
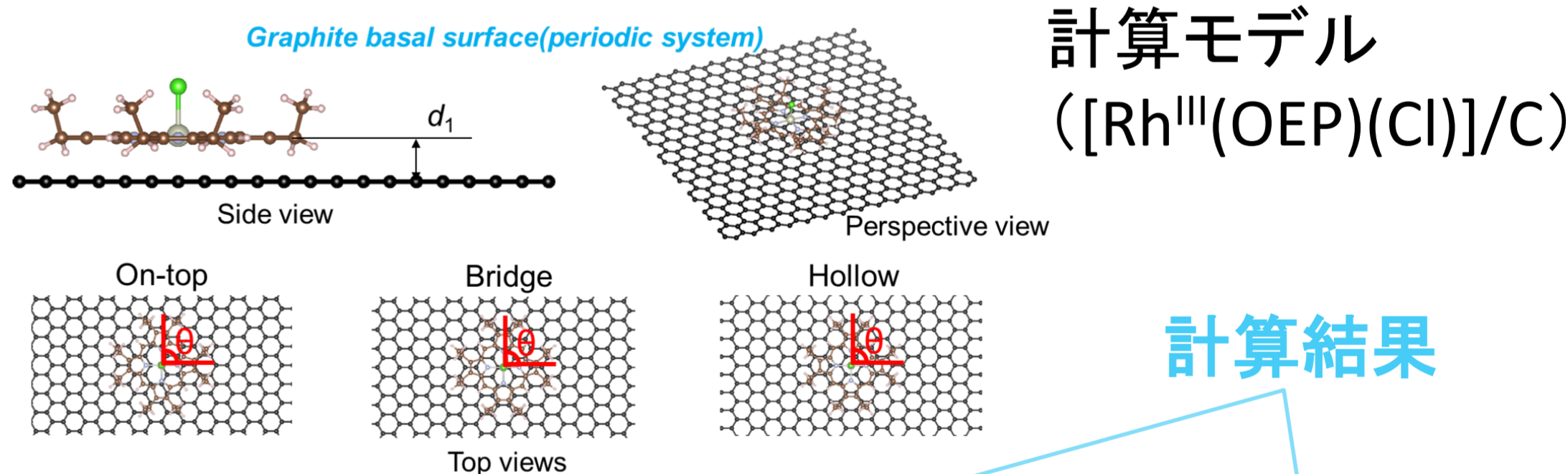
錯体自身の触媒活性は変わらないが、錯体/電極間の電子移動度は異なる可能性

4-1. 結果1 (Rh錯体のCO酸化活性)

- [Rh^{III}(OEP)(CO)(Cl)]
 - 基底電子配置: 一重項
 - $d(\text{Rh}-\text{C}) = 0.189 \text{ nm}$
 - $\nu(\text{C}-\text{O}) = 2181.6 \text{ cm}^{-1}$
 - $E_{\text{ads}}(\text{CO}) = -1.29 \text{ eV}$
 - ※ OEP = オクタエチルポルフィリン
- [Rh^{III}(PC)(CO)(Cl)]
 - 基底電子配置: 一重項
 - $d(\text{Rh}-\text{C}) = 0.191 \text{ nm}$
 - $\nu(\text{C}-\text{O}) = 2197.9 \text{ cm}^{-1}$
 - $E_{\text{ads}}(\text{CO}) = -1.28 \text{ eV}$
 - ※ PC = フタロシアニン



4-2. 結果2 (Rh錯体と炭素電極の相互作用)



※ E_{ads} : 吸着エネルギー、 $E_{\text{int}}(\text{disp.})$: 分散力による安定化

5. 計算条件

- | | |
|---|----------------------|
| 孤立分子 | 吸着系 |
| 手法: hybrid-DFT (PBE0) | 手法: DFT-D2 (PBE) |
| 基底: SDD (Rh), 6-31G* (C), 6-31+G** (others) | 基底: plane-wave (PAW) |
| program: Gaussian 09 | program: VASP 5.3 |

謝辞 本研究は、JSPS科研費(15H03853)ならびに東京大学情報基盤センター「平成29年度(後期)若手・女性利用者推薦課題」の支援を受けて実施されました。また、共同研究者の方々に感謝いたします。