

Homogeneous Catalysis of Co-NHC Complexes in Photochemical, Thermal and Electrochemical Hydrogen Evolution

河野, 健

<https://hdl.handle.net/2324/1931702>

出版情報：九州大学, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



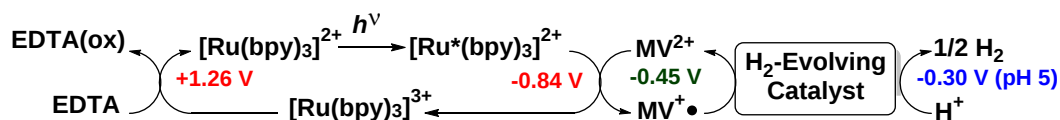
氏 名 : 河野 健

論文名 : Homogeneous Catalysis of Co-NHC Complexes in Photochemical, Thermal and Electrochemical Hydrogen Evolution
(Co-NHC 錯体を触媒とする光化学的、熱力学的、及び電気化学的水素発生反応)

区 分 : 甲

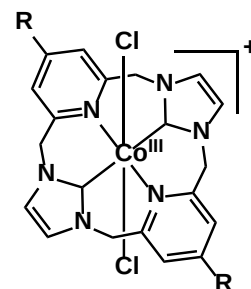
論文内容の要旨

太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換し貯蔵することのできる人工光合成技術は、深刻化するエネルギー問題を解決し、持続可能な社会を構築する技術として注目を集めている。中でも、水の光分解による水素製造は、最も単純かつ環境負荷が小さいエネルギー製造法として期待されている。図 1 に示すような $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine)を用いた光水素生成系では、可視光照射により生じる三重項励起状態 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$) が電子アクセプターであるメチルビオローゲン (MV^{2+}) による酸化的消光を受け、 MV^{2+} の一電子還元種 ($\text{MV}^{+\bullet}$) 及び $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の一電子酸化種 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ を与える。pH 5 の条件下、 $\text{MV}^{+\bullet}$ による水素生成は 150 meV の反応駆動力をもつ。この駆動力は十分に大きいとは言えないため、小さな駆動力下でも効果的に反応を促進できる高活性触媒の開発が重要となる。白金(II)錯体はこのような低い反応駆動力下でもプロトン共役電子移動 (PCET) 機構によって、逐次的な金属中心の還元を必要とせず金属ヒドリド種 ($\text{Pt}(\text{III})\text{-H}$) を生成するため、高い触媒活性を示すことが知られてきた。本研究では、比較的安価な卑金属からなる錯体によってこれら白金(II)錯体と同等の活性を示す分子性触媒の開発および評価を行った。

図 1. EDTA/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ / MV^{2+} からなる光水素生成系

白金(II)錯体が $\text{Pt}(\text{III})\text{-H}$ を形成する際に形式的に中心金属が一電子酸化を受ける ($\text{Pt}(\text{II}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{III})\text{-H}$) ことから、配位子によって中心金属の電子密度を向上させることにより、金属からの電子供与性が増し、PCET 機構がによる金属ヒドリド種の形成が期待される。そこで、極めて強い電子供与性を有する N -ヘテロ環状カルベン (N -Heterocyclic Carbene; NHC) を導入したコバルト錯体 **Co-NHC-1**、**Co-NHC-2** (図 2) に着目し、合成を機能評価を行った。

実際に **Co-NHC-1** の触媒活性を EDTA/ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ / MV^{2+} 系において評価したところ、水素の生成が確認された ($\text{TON} = 5.9$)。電気化学測定から **Co-NHC-1** の酸化還元電位を決定し



R = H: **Co-NHC-1** ($[\text{CoCl}_2(\text{L}_\text{H})]^+$)
R = OCH_3 : **Co-NHC-2** ($[\text{CoCl}_2(\text{L}_{\text{OCH}_3})]^+$)

図 2. Co-NHC 錯体触媒

たところ、 $E(\text{Co(II)/Co(I)}) = -0.92 \text{ V vs. NHE}$ であり、熱力学的に $\text{MV}^+\bullet$ による還元を受けないことが示された。すなわち Co(II) 種に対する PCET 過程による Co(III)-H 種を生成する過程が鍵反応として進行することを明らかにした ($\text{Co(II)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Co(III)-H}$)。従って、NHC 配位子の強い電子供与性によって Co(II) イオンは電子豊富な状態に転じ、その酸化電位を下げることで Co(III)-H 種の安定度が劇的に向上することを明らかにした。

次に、**Co-NHC-1** の触媒活性制御因子について明らかにするために、その光水素生成反応についてさらなる検討を進めた。興味深いことに $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および MV^{2+} の対イオンとして共存する硝酸イオン (NO_3^-) を塩化物イオン (Cl^-) に置換した場合では、水素生成量が大きく向上することが確認された ($\text{TON} = 5.9 \rightarrow 12.7$)。Griess 反応を用いた亜硝酸イオン (NO_2^-) の定量実験により、硝酸イオン共存下において MV^{2+} の一電子還元種による硝酸イオンの還元 ($\text{NO}_3^- + (\text{MV}^+)_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{MV}^+ + \text{H}_2\text{O}$)、および後続する亜硝酸イオンの還元 ($\text{NO}_2^- + \text{MV}^+\bullet + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{MV}^+ + \text{H}_2\text{O}$) によって水素生成反応が著しく阻害されることが判明した。この他、**Co-NHC-1** が確かに均一系触媒として作用すること、並びに触媒反応中にコバルトイオンの脱離が進行し、錯体触媒の不活性化が起こることも明らかにした。

さらに、*N,N*-dimethylformamide (DMF) 中における **Co-NHC-1** の電気化学的研究を展開し、酢酸 ($\text{pK}_a = 13.5$ in DMF) をプロトン源とする電気化学的水素生成反応が進行することを明らかにした。図 3 のサイクリックボルタンメトリー (CV) に示すように、酢酸の添加量の増加に従い、 Co(II)/Co(I) の還元波付近から不可逆的な電流の増大が観測された。これにより、低原子価 Co(I) 種に対するプロトン付加に基づく Co(III)-H ヒドリド中間種を経由する反応機構が強く示唆された。一方、定電位電解やデカメチルコバルトセン (CoCp^*_2 , $E_{\text{ox}} = -1.94 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) による化学的還元によって生成した水素を定量したところ、系中に供給される電子がほぼ定量的 ($>93\%$) に水素生成に利用されることが判明した。また、本系における水素生成反応の理論的な平衡電位 ($-1.40 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ at $[\text{AcOH}] = 10 \text{ mM}$) および触媒電流の半波電位 (ピーク電流値の半分の値に達する電位; $-1.83 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ at $[\text{AcOH}] = 10 \text{ mM}$) から、過電圧 (η) は 430 mV と求められた。さらに、ピーク電流値の酸濃度/掃引速度依存性を用いた解析により、**Co-NHC-1** による水素生成反応の触媒回転頻度 (TOF) が 6800 s^{-1} と決定され、**Co-NHC-1** は優れた触媒機能を有することを明らかにした。つまり、有機溶媒系では水溶液中で観測された PCET を伴う触媒反応経路と異なり、低原子価 Co(I) 種の形成を鍵反応として水素生成が進行することを明らかにした。以上述べたように、本研究では前例のない強い電子供与性配位子を有する **Co-NHC** 錯体触媒の水素生成触媒活性に関する多角的な研究を展開し、独創性の高い価値ある研究を成果を収めた。

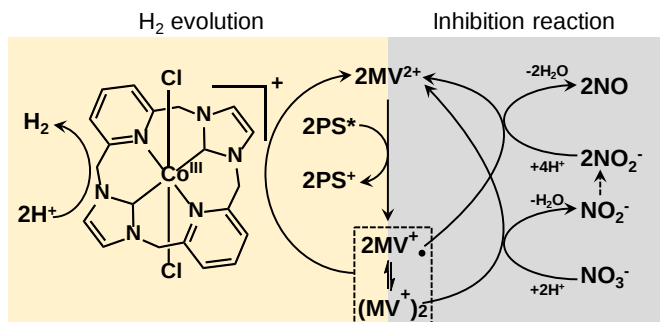


図 3. NO_3^- 、 NO_2^- による水素生成反応の阻害過程

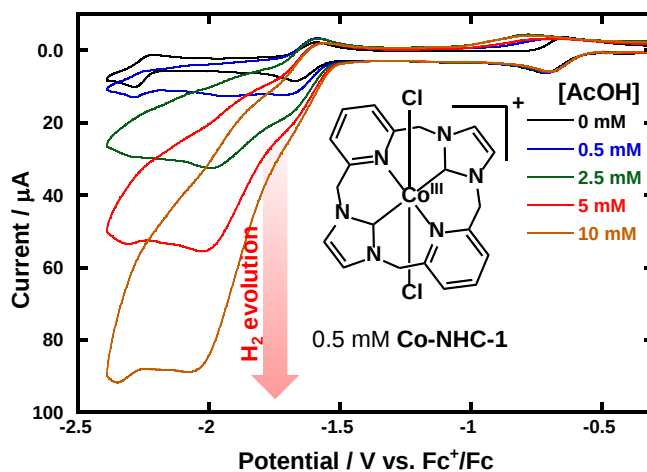


図 4. 酢酸存在下の DMF 中における **Co-NHC-1** の電気化学挙動