

Electrochemical and Theoretical Studies on Nickel Dithiolene Hydrogen Evolution Catalysts: Developing Ligand-based Proton-coupled Electron Transfer Pathways

小柴, 慧太

<https://hdl.handle.net/2324/2236028>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 小柴 慧太

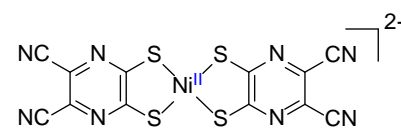
論 文 名 : Electrochemical and Theoretical Studies on Nickel Dithiolene Hydrogen Evolution Catalysts: Developing Ligand-based Proton-coupled Electron Transfer Pathways
 (ニッケルジチオレン水素発生触媒に関する電気化学的及び理論化学的研究: 配位子中心のプロトン共役電子移動過程の開拓)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化が問題視されており、それらを解決するため太陽光や風力などの多様な再生可能エネルギーの効率的活用が求められている。水の電気分解による水素製造に代表される電気化学的な化学エネルギー製造は、再生可能エネルギーを用いた発電を経由して、それらを化学エネルギーに変換・貯蔵することが可能になるため注目を浴びている。電気化学的水素生成反応を促進する触媒としては、白金などの不均一系金属触媒が著名である。一方で天然では、ヒドロゲナーゼと呼ばれる金属酵素が白金に匹敵する触媒活性を有することが知られており、これを分子性触媒によって再現する試みが広く行われている。その中でもビス(ジチオレン)錯体は、[NiFe]ヒドロゲナーゼが有するテトラチオラト構造を簡便に再現することができるため、生体模倣触媒として研究されてきた。その水素生成反応過程は、配位子自身がレドックス活性を有するジチオレン錯体特有のもので、配位子の還元に際して共役的にプロトンがチオラトへ付加する「配位子中心のプロトン共役電子移動(Proton-Coupled Electron Transfer; PCET)」を鍵反応とする。しかしながら、この特徴的な反応系の問題点として、ビス(ジチオレン)錯体のチオラト部位はプロトンへの配位力が低いことが挙げられ、配位子中心 PCET を引き起こさせるために強酸性条件下において触媒機能評価を行った研究が多い。ヒドロゲナーゼに匹敵する触媒活性を実現するためには、弱酸性条件下においても同様に水素生成を行う系の確立が重要となる。

本研究では、配位子中心 PCET の促進とそれに伴う水素生成触媒機能の向上を目的とし、各種ジチオレン錯体触媒の開発及び反応機構の解明を行った。まず、チオラトよりも強力なプロトン受容部位の導入による配位子中心 PCET の促進を試みた。ピラジ

[Ni(dcpdt)₂]²⁻

ン環を有する[Ni(dcpdt)₂]²⁻をナトリウム塩で単離し、その電気化学的な水素生成触媒機能を評価した。興味深いことに、[Ni(dcpdt)₂]²⁻は水溶性を有しかつ安定であるため、本系においては全て水溶液条件下で実験を行った。[Ni(dcpdt)₂]²⁻の水素生成触媒機能評価を酢酸緩衝溶液(pH = 5)中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を用いて行ったところ、水素生成に伴う触媒電流が観測され、その過電圧は約 330 mV であると算出した。この触媒特性は広い pH 領域(pH = 4~9)で観測され、いずれの条件においても比較的低い過電圧を示した。また、同溶媒条件において[Ni(dcpdt)₂]²⁻溶解水溶液を定電位電解(-0.9 V vs. SCE)し、発生する水素をガスクロマトグラフで定量した。その結果、24 時間の電解で触媒回転数が 16000、その際のファラデー効率が 95% と算出された。これらの実

験により、 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ は優れた水素生成触媒であることを実証した。次に、 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ の酸化還元電位の pH 依存性(プルベータダイアグラム)を作成し、反応機構解明を行った。その結果、還元反応に伴いプロトンが共役的に付加する PCET 過程が進行することを明らかにした。還元電位と触媒電流の開始電位との相関を見ると、上述の PCET と触媒電流の立ち上がりは連動しており、PCET 過程が水素生成反応のトリガーであることを明らかにした。DFT 計算による更なる反応機構解析を行ったところ、先述の PCET は配位子上で進行しており、その後続反応としても第二段階の配位子中心 PCET が進行し、2 電子還元 3 プロトン付加種を与えることを解明した。その後、分子内水素原子移動(Hydrogen Atom Transfer; HAT)と構造変化によって金属ヒドリド($\text{Ni}(\text{III})\text{H}$)種を遷移状態として生成することを突き止めた。配位子中心 PCET を経由しながらもヒドリドを形成し、水素生成を促進する特異的な系であることを明らかにした(図 1)。

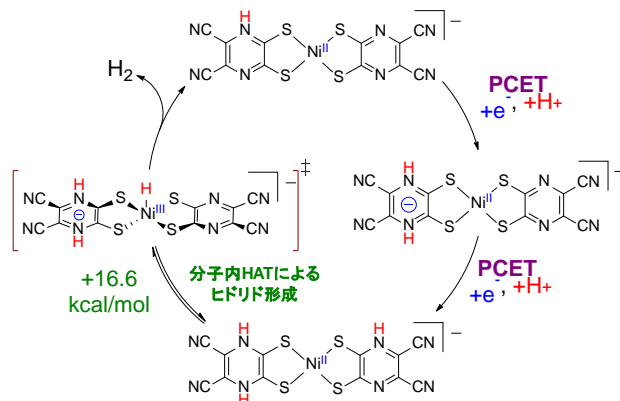
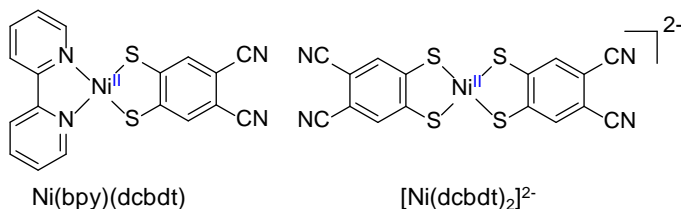


図 1. $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ の酢酸緩衝水溶液中における水素生成触媒反応機構

一方、触媒反応の機構を直接変えることによる PCET の高速化も試みた。水素生成触媒として広く研究が行われているビス(ジチオレン)骨格ではなく、ヘテロレプティックな錯体触媒 $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ を開発し、



酸添加有機溶媒条件における水素発生触媒機能を評価した。本研究においては、ビス(ジチオレン)錯体 $[\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]^{2-}$ も合成し、種々の測定で比較検討を行った。DMF 溶液中酢酸存在下におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)において、 $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ は錯体の第二還元(第一還元は $\text{Ni}(\text{II/I})$ 、第二還元は $\text{bpy}(\cdot^-)$ に帰属)、 $[\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]^{2-}$ は第一還元(配位子全体の還元)に連動して水素発生に伴う触媒電流が上昇した。共に配位子の還元に関連して水素生成が進行しており、配位子中心の還元をトリガーとしてヒドリドが生成していることを DFT 計算によって明らかにした。更に、添加する酸に対する依存性などの電気化学解析を進めると、興味深いことに $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ と $[\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]^{2-}$ のヒドリド生成時のプロトネーション速度が大きく異なることが発見された。ビス錯体 $[\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]^{2-}$ はプロトネーションが反応全体の律速段階となった。一方 $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ は、配位子中心還元に伴うヒドリドの生成過程は高速で進行し、律速段階とならないことを明らかにした。DFT 計算によって、この違いはヒドリド錯体の $\text{p}K_a$ 即ち反応前後の熱力学的差異によるものではなく、還元種の SOMO の中心金属周辺の分布の違いが速度論的に影響していることを解明した (図 2)。

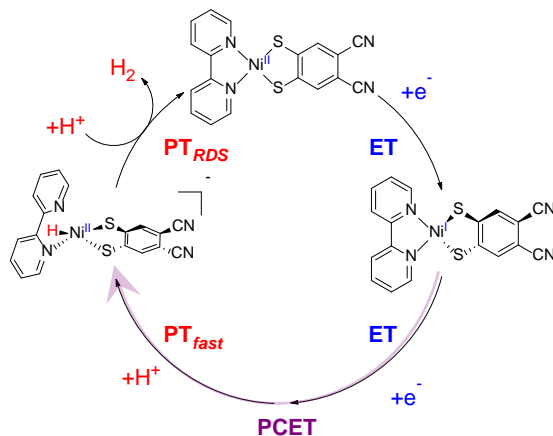


図 2. $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ の DMF 溶液中酸存在下における水素生成触媒反応機構

このように本研究は、PCET を経由して進行する配位子中心の還元過程が果たす水素生成触媒反応における役割を解明するものであり、ジチオレン錯体触媒に留まらず種々の分子性触媒を開発する上で、重要な指針を与える成果である。