

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

河野, 健

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

出版情報 : Kyushu University, 2017, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学	カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	教授 山内 美穂
	副 査	九州大学	助教	山内 幸正

論 文 審 査 の 結 果 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。 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -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) 機構により、逐次的な金属中心の還元を必要とせずに白金ヒドリド種 ($\text{Pt}(\text{III})\text{-H}$) 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。白金(II)錯体が $\text{Pt}(\text{III})\text{-H}$ を形成する際には、形式的に中心金属が一電子酸化を受ける ($\text{Pt}(\text{II}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{III})\text{-H}$)。このため、他の金属イオンにおいても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 機構による金属ヒドリド種の形成が期待される。本研究 (河野健氏) の研究では、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) を導入した大環状配位子を有するコバルト錯体 **Co-NHC-1**、及びその配位子骨格にメトキシ基を導入した **Co-NHC-2** が、優れた水素生成分子性触媒として機能することを明らかにしており、その内訳及び審査結果について以下に示す。

Co-NHC-1 の水素生成触媒特性を $\text{EDTA}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{MV}^{2+}$ 系において評価したところ、光化学的な水素生成の進行が確認された (触媒回転数 $\text{TON} = 5.9$)。これに類似する光水素生成系に関する研究は古くから行われてきたが、第一遷移金属イオンを中心に有する金属錯体でその触媒活性が見出された初の例となった。水溶液中での電気化学測定から **Co-NHC-1** の低原子価 $\text{Co}(\text{I})$ 種の形成電位 $E(\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I}))$ は、 -0.85 V vs. NHE と見積もられ、 $\text{Co}(\text{II})$ 種は熱力学的に $\text{MV}^{+\bullet}$ ($E(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{+\bullet}) = -0.45 \text{ V vs. NHE}$) による還元を受けないことが示された。一方で暗所下における $\text{MV}^{+\bullet}$ を電子ドナーとした水素発生反応が **Co-NHC-1** 存在下で進行したことから、**Co-NHC-1** の水素発生反応は $\text{Co}(\text{II})$ 種に対する PCET 過程によって $\text{Co}(\text{III})\text{-H}$ 種を生成する過程が鍵反応として進行することが明らかとなっ

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結果複数の興味深い知見を得るに至った。興味深いことに $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、及び 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^-) に置換した場合には、水素生成量が大きく向上することが確認された ($\text{TON} = 5.9 \rightarrow 12.7$)。硝酸イオン共存中における光水素生成実験と同一の条件下で、亜硝酸イオン (NO_2^-) の検出が可能な呈色反応である Griess 試験を行ったところ NO_2^- の生成が確認され、 $\text{MV}^{+\bullet}$ による硝酸イオンの還元が進行していることが明らかとなった。さらに光反応過程の吸収スペクトル変化並びに熱力学の観点から解析を行うことで、硝酸イオンは $\text{MV}^{+\bullet}$ の二量体からの一段階二電子還元によって亜硝酸を生成し ($\text{NO}_3^- + (\text{MV}^+)_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{MV}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$)、さらに後続する亜硝酸イオンの還元 ($\text{NO}_2^- + \text{MV}^{+\bullet} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{MV}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$) によって水素生成反応が阻害されることが判明した。この他、DLS (動的光散乱法) 測定によって **Co-NHC-1**、及び **Co-NHC-2** が確かに均一系触媒として作用することが示された。また、触媒反応中にコバルトイオンの脱離が進行し、不活性な $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ ($\text{H}_4\text{edta} = \text{EDTA}$) 錯体の形成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過程について多角的な解析を行った。そのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定では、酢酸の添加量の増加に従い、 $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ 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 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 , $E_{\text{ox}} = -1.94$ 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 V vs. Fc/Fc^+ at $[\text{AcOH}] = 10$ mM)、及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 V vs. Fc/Fc^+ at $[\text{AcOH}] = 10$ 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が明らかとなった。また、低い酸濃度条件下で高速掃引を行うことで $\text{Co(III)-H}/\text{Co(II)-H}$ に帰属される還元波が観測され、 Co(II)-H 種を経由する触媒反応が実際に進行することについても明らかにされた。また、熱力学的の観点から解析を行うことで Co(III)-H の二分子会合過程によって水素生成が進行しうること示唆された。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た複数の反応機構で水素生成が駆動されることが明らかとなった。

以上述べたように、本研究では **Co-NHC** 錯体触媒の特異的な水素生成反応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成果を収めたと言える。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。