

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)					
論文調査委員	主 査	九州大学大学院理学研究院	職名	教授	氏名	酒井 健
	副 査	九州大学大学院理学研究院	職名	教授	氏名	大場正昭
	副 査	九州大学大学院理学研究院	職名	教授	氏名	恩田 健
	副 査	九州大学大学院理学研究院	職名	助教	氏名	山内幸正

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

水素は燃焼しても水しか生成しないことから次世代のエネルギーキャリアとして脚光を浴びている。水素の製造方法には、炭化水素と水から水素を取り出す水蒸気改質法が工業的に用いられている。一方、水の電気分解に基づく水素製造は、電気エネルギーを化学エネルギーへ変換する手法の一つとして依然注目を集めている。水素生成反応においては、白金単体が優れた触媒特性を示すことが知られる。一方、ヒドロゲナーゼと呼ばれる金属酵素は、白金に匹敵する触媒活性を示すことが知られている。ヒドロゲナーゼはニッケルや鉄などの卑金属錯体からなる活性中心を持つことから、金属錯体の分子構造制御に基づく高活性分子性触媒の創製に大きな期待が寄せられている。

分子性水素生成触媒は、一般的に金属中心の還元に伴い生成する低原子価金属錯体種を経由し水素生成を促進する。しかしながら、触媒活性の重要なパラメーターである過電圧の低下を目指す上で、形成に負に大きな還元電位を必要とする低原子価中間種を経由しない触媒反応系の構築が重要である。また、電子移動とプロトン移動が協奏的に進行するプロトン共役電子移動 (Proton-Coupled Electron transfer; PCET) を促進する機能性部位の導入は、低過電圧化、並びに水素生成速度の向上に有効であると期待される。本研究 (小柴慧太氏) の研究では、機能性配位子中心の PCET を制御することで高活性な水素生成分子触媒を創製することに成功しており、その内訳及び審査結果について以下に示す。

第一章では、PCET サイトとしてピラジン骨格を配位子中に導入したビス (ジチオレン) ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ ($\text{dcpdt} = 5,6\text{-dicyanopyrazine-2,3-dithiolate}$) の水素生成触媒機能について評価を行った。まず本錯体触媒は、 $\text{pH} = 4\text{-}6$ の水溶液中比較的低過電圧下 (330-400 mV) で水素発生反応を促進することが見出された。また、その水溶液について定電位電解実験を行ったところ、本錯体は 24 時間にわたって持続的に水素を生成する高耐久の分子性触媒であることが判明し、その触媒回転数、及びファラデー効率はそれぞれ 20,000、100%と見積もられた。次に、詳細な電気化学解析によりその第一還元電位が強い pH 依存性を示すことを見出すと同時に、電位- pH 図 (プルバーダイアグラム) の作製に成功した。具体的には、その第一還元は、 $\text{pH} = 3.5\sim 9.0$ の広い pH 領域で還元過程において 1 つないし 2 つのプロトンがピラジン部位に付加する PCET であり、これが水素生成反応のトリガーとなることを明らかにした。さらに、DFT 計算からは、PCET に基づく還元過程が配位

子中心で進行していることを明らかにした。このように、本章は配位子中心の PCET が分子性触媒による水素生成反応の低過電圧化を達成する鍵因子となることを初めて明らかにした価値のある成果である。

第二章では、前章でその活性を見出した $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ の触媒反応機構について、DFT 計算を用い更に詳細な解析を行った。具体的には、 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ の還元過程、及びプロトン付加過程のエネルギーを計算し、それぞれの素過程における酸化還元電位と酸解離定数 ($\text{p}K_a$) を見積もった。その結果、 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ は水素生成が実際に進行する電位、及び pH 条件において、逐次的な配位子中心 PCET を駆動し、3つのプロトンがピラジンの窒素ドナー上に付加する2電子還元／3プロトン付加種を形成することが示された。また後続の配位子からニッケル中心への吸熱的な分子内 PCET によりニッケル(III)ヒドリド遷移状態を生成し、その後発熱的に水素を生成することを突き止めた。本反応の活性化障壁は 16.6 kcal/mol と算出され、電気化学実験を通して得られた水素生成の反応速度 (16.3 kcal/mol) と良い一致を示した。すなわち、DFT 計算で得られた遷移状態を経た水素生成反応が、電気化学実験条件下においても進行することを強く示唆する計算化学結果を得るに至った。本章は、 $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$ が、逐次的な配位子中心 PCET を駆動した後に進行する配位子から中心金属への分子内 PCET による金属ヒドリド種の形成を経由し水素生成を促進する特異的な反応系であることを明らかにした。

第三章では、ヘテロレプティックニッケル錯体 $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine, $\text{dcbdt} = 4,5$ -dicyanobenzene-1,2-dithiolate)を合成し、その有機溶媒中における水素生成触媒機能について詳細な研究を展開した。まず、酸を含む N,N -dimethylformamide 中で $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ のサイクリックボルタメトリーを行ったところ、本錯体の第二還元過程に連動した触媒電流が観測された。次に、DFT 計算により詳細な反応機構解析を行った結果、 $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ の第二還元過程は bpy 配位子部位への還元であると帰属されるとともに、ニッケル(II)ヒドリド形成を高速に駆動する配位子中心 PCET 過程であることを見出した。また、詳細な電気化学解析を行い水素生成反応における各種素過程の速度パラメーターを決定したところ、水素生成過電圧の低下が配位子中心 PCET の高速化によりもたらされることを明らかにした。同様の解析をホモレプティックニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]^{2-}$ で行ったところ、 $[\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]^{2-}$ も配位子中心 PCET によりヒドリド中間種を形成することを確認した。一方、この反応過程が触媒反応の律速段階となり、それにより水素生成過電圧が大きく上昇することが考察された。更なる計算化学的解析により、触媒反応に先駆けて生成する $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{dcbdt})$ の一電子還元種におけるニッケルと配位子間の非結合性軌道への電子の局在化が、第二還元過程と連動し進行する配位子中心 PCET におけるプロトン付加速度を上昇させることを突き止めた。本章は、ヘテロレプティックなジチオレンニッケル錯体がホモレプティックニッケル錯体よりも優れた水素生成触媒活性を有することを見出し、金属中心の電子状態が配位子中心 PCET に基づくヒドリド生成速度を制御することを明らかにした価値ある成果と言える。

以上述べたように、本博士論文では配位子中心 PCET を経由し水素生成反応を促進するニッケルジチオレン錯体触媒について多角的な研究を展開し、同分野の発展に貢献する種々の価値ある成果を収めた。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。