# $H^+$捕捉部位を有する Ni(II)錯体触媒の電気化学的水素生成機構の解明

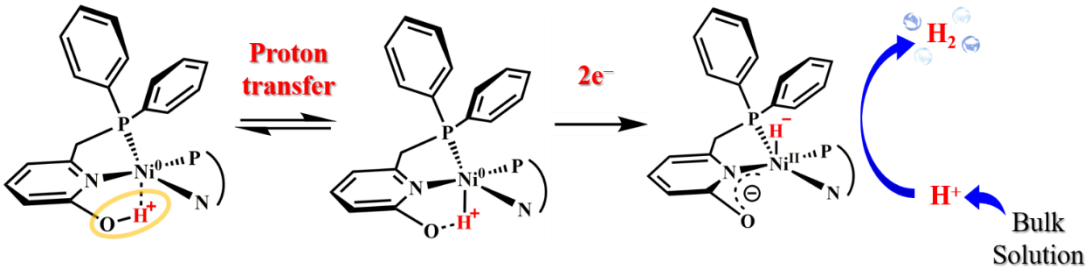
（名工大院工 [1]・愛工大工 [2]）○加藤 匠馬 [1]・立松 涼 [1]・和佐田 祐子 [1]・猪股 智彦 [1]・小澤 智宏 [1]・増田 秀樹 [2]

Determination of electrochemical hydrogen evolution mechanism of Ni(II) complexes having $H^+$ trap site. ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, [2]*Fucalty of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Takuma Kato,[1] Ryo Tatematsu,[1] Yuko Wasada,[1] Tomohiko Inomata,[1] Tomohiro Ozawa,[1] Hideki Masuda[2]

In nature, hydrogenase controls a reversible two electrons oxidation of hydrogen molecule under mild condition in water and shows highly effective catalytic action (TOF = 6000~ 9000 $s^{-1}$) in the hydrogen evolution.[1)] The effective reaction is thought to be due to proton-capturing base group nearby the active site. We have prepared nickel complexes with ligands designed by introducing structural characters of hydrogenase.[3)] One of them indicated high catalytic activity for the hydrogen evolution (TOF > 30000 $s^{-1}$). In this research, Ni complex having -OH groups as proton transfer site were newly designed in order to promote the hydrogen evolution in lower energy. Evaluation of the electrochemical catalytic activity was revealed drastic difference depending on *o*-positioned functional group in pyridine ring.

*Keywords : Hydrogen evolution, Electrochemistry, Ni complex, DFT calculation, Proton trap*

自然界において、ヒドロゲナーゼは常温常圧下、水中での水素分子の可逆的な二電子酸化反応を実現している [1)]。特に、水素生成反応においては、TOF 6000 ~ 9000 $s^{-1}$ という高効率な触媒作用を示しており、活性中心近傍に存在するプロトン捕捉部位が触媒作用を促進していると考えられている [2)]。我々はこれまで、ヒドロゲナーゼの構造的な特徴を分子設計に取り入れた配位子を有するニッケル錯体を合成し、その電気化学的な触媒反応は、30000 $s^{-1}$ 以上の TOF で進行することを確認している [3)]。本研究では、より効率的に水素生成反応を進行させることが可能な錯体触媒を構築するため、プロトン輸送部位に OH 基を持つホスフィン-ピリジン型配位子(**$L_{OH}$**)を有するニッケル錯体を新たに設計した。本錯体は **Figure 1** に示すように、ヒドリド種が生成した際に生じる負電荷を非局在化させることでエネルギー的に安定化し、水素生成を促すことを狙った。本錯体の電気化学的水素生成能力を評価したところ、*o*-位の置換基により、その能力には大きな違いが出る事が判明した。




1) M. Frey, *ChemBioChem.*, **2002**, *3*, 153-160.
2) P. C. Maness, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 52-61.
3) R. Tatematsu, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 5247-5250.

**Figure 1**. Proposed $H_2$ production mechanism scheme by $[Ni(\mathbf{L_{OH}})_2](BF_4)_2$.

© The Chemical Society of Japan