二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核コバルト及びニッケル錯体の電気化学的水素発生反応

（立教大理）○高田 里咲・中薗 孝志・和田 亨

Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Dinuclear Cobalt and Nickel Complexes with Doubly N-confused Hexaphyrin

(*College of Science, Rikkyo University*) ○Risa Takada, Takashi Nakazono, Tohru Wada

Electrochemical properties and hydrogen evolving activities of dinuclear nickel and cobalt complexes with doubly N-confused hexaphyrin (Ni_2DNCH and Co_2DNCH) were investigated. Results of cyclic voltammetry in phosphate buffer (pH7) suggested Co_2DNCH shows higher catalytic activity for electrochemical hydrogen evolution reaction than Ni_2DNCH.

Keywords : Hydrogen Evolving Catalyst; Nickel complex; Cobalt complex; Doubly N-confused Hexaphyrin

近年、安価な卑金属を用いた分子性水素発生触媒が報告され、中でもポルフィリン錯体は高い TON を示すことが知られている[1]。当研究室では環拡張ポルフィリンの一種である二重 N-混乱ヘキサフィリン(DNCH)を配位子とした二核コバルト錯体（Co_2DNCH、図 1）がコバルトポルフィリン錯体に比べ、電気化学的水素発生反応に対して非常に高い触媒活性を示すことを明らかにした[2]。本研究では、中心金属の違いが DNCH 錯体の水素発生触媒能に与える影響を明らかにするために、Co と同じ第 4 周期元素であり、ヒドロゲナーゼ酵素の活性中心でもある Ni を導入した DNCH 錯体 Ni_2DNCH を合成し(図 1)、その電気化学的な水素発生反応に対する触媒活性を Co_2DNCH と比較した。

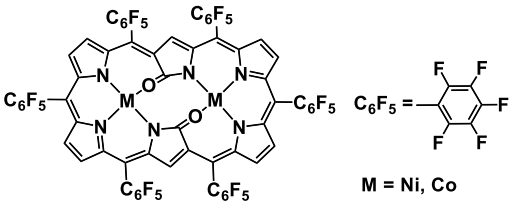

図 1. Co_2DNCH と Ni_2DNCH の構造

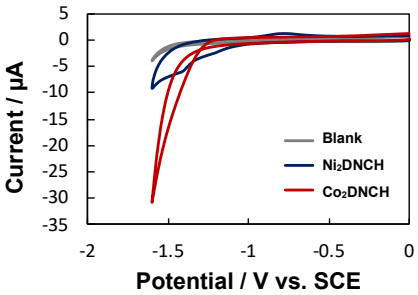

図 2. Ni_2DNCH、Co_2DNCH の修飾電極を用いたリン酸緩衝液中の CV

キャスト法により作成した Co_2DNCH および Ni_2DNCH を修飾した GC を作用電極として用いて、pH7 のリン酸緩衝液中の CV を行ったところ、Ni_2DNCH は-1.05 V vs. SCE、Co_2DNCH は-1.3 V 以下の電位で触媒電流が観測されたことから、どちらも水素発生反応に対して触媒活性があることが示唆された。-1.6 V では、Ni_2DNCH に比べ Co_2DNCH の触媒電流が大きいことから、Co_2DNCH のほうがより大きな反応速度で水素発生すると考えられる。当日は、Co_2DNCH, Ni_2DNCH の酸化還元挙動の詳細と定電位電解による Ni_2DNCH 及び Co_2DNCH の触媒活性の比較についても併せて報告する予定である。

1) B. B. Beyene, S. B. Manea, C. H. Hung., *Chem. Commun.,* **2015.** *51*, 15067-15070
2) 西村太陽、中薗孝志、和田亨、錯体化学会第 59 回討論会（2019）1Ca-08.

© The Chemical Society of Japan