

二重 N-混乱ヘキサフィリン二核コバルト錯体を触媒とした電気化学的水素発生反応

(立教大院理¹・大阪公大人工光合成セ²) ○高田里咲¹・中藺孝志²・菅原大地¹・和田亨¹

Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by a Dinuclear Cobalt Complex Bearing Doubly N-confused Hexaphyrin (¹*Graduate School of Science, Rikkyo University*, ²*Research Center for Artificial Photosynthesis (ReCAP), Osaka Metropolitan University*)

○ Risa Takada,¹ Takashi Nakazono,² Daichi Sugawara,¹ Tohru Wada¹

In this study, we investigated the catalytic activity for electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) a dinuclear cobalt complex bearing a doubly N-confused hexaphyrin (Co₂DNCH), which is a ring-extended porphyrin. The 26 π -conjugated system of DNCH enables multi-electron reduction at relatively positive potential is advantageous for electrochemical HER. We have demonstrated the high catalytic activity (TOF = 22700 s⁻¹) of Co₂DNCH for electrochemical HER in the homogenous DMF solution. In this presentation, the possible HER mechanism by Co₂DNCH will be discussed based on results of electrochemical and spectroscopic measurements.

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

持続可能なエネルギー源として期待されている水素を、高効率で生成する触媒の開発が求められている。これまでに報告された分子性水素発生触媒の中でも、コバルトポルフィリン錯体は高い触媒回転数を示すことが知られているが、反応過電圧には改善の余地がある¹。これまでに我々は、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 Co₂DNCH (図 1a) を水中で不均一触媒として用いると、同じ置換基を有するコバルトポルフィリン錯体 CoPF₅ を用いたときに比べ、低過電圧で水素が発生することを報告した²。

本研究では、均一溶液中での Co₂DNCH と CoPF₅ の水素発生反応に対する触媒活性を比較し、その違いをもたらす要因について検討した。Co₂DNCH の DMF 溶液にプロトン源として Et₃NHCl を添加し、CV を行ったら、-1.1 V vs. SCE より負側の電位に触媒電流が観測され、触媒回転頻度 TOF は 22700 s⁻¹ に達した (図 1b)。同条件下、CoPF₅ の TOF は 100 s⁻¹ であったため、配位子の環構造拡張による触媒能の向上が確認された。

1) B. B. Beyene, S. B. Manea, C. H. Hung, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15067-15070. 2) 高田里咲、中藺孝志、和田亨、錯体化学会第 71 回討論会 (2021) PC2-04.

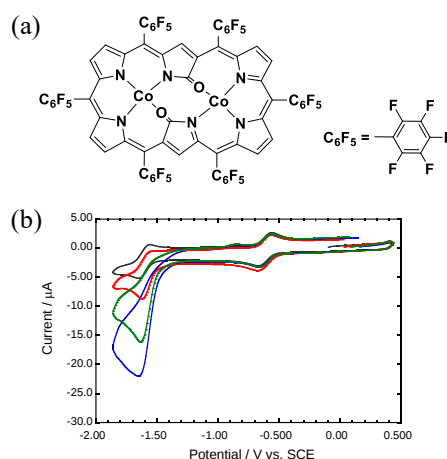


図 1. (a) Co₂DNCH の構造. (b) *n*-Bu₄NClO₄ (0.1 M) を含む DMF 溶液中での Co₂DNCH の CV. Et₃NHCl 非存在下 (黒線), 2 等量 (赤線), 5 等量 (緑線), 10 等量 (青線).