

## N2P2 型配位子を有する平面型 Ni(II)錯体による電気化学的水素生成反応

(名工大院工<sup>1</sup>・愛工大工<sup>2</sup>) ○三宅 秀典<sup>1</sup>、仲尾 健一<sup>1</sup>、加藤 匠馬<sup>1</sup>、立松 涼<sup>1</sup>、和佐田 裕子<sup>1</sup>、猪股 智彦<sup>1</sup>、小澤 智宏<sup>1</sup>、増田 秀樹<sup>2</sup>

Electrochemical Hydrogen Generation by a Four-Coordinate Square-Planar Ni(II) Complex with N2P2-Type Ligand (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, <sup>2</sup>Aichi Institute of Technology) ○Hidenori Miyake<sup>1</sup>, Kenichi Nakao<sup>1</sup>, Takuma Kato<sup>1</sup>, Ryo Tatematsu<sup>1</sup>, Yuko Wasada<sup>1</sup>, Tomohiko Inomata<sup>1</sup>, Tomohiro Ozawa<sup>1</sup>, Hideki Masuda<sup>2</sup>

Hydrogen has paid attention as a clean energy source to substitute for fossil fuels because it produces only water though the combustion. We have so far prepared Ni(II) complexes,  $[\text{NiL}_2](\text{BF}_4)_2$ , with primely, secondary, and tertiary amino groups in N2P2-type ligand (L) and evaluated their activity for electrochemical hydrogen production. In this study, Ni(II) complex with no amino groups in the ligand framework was synthesized and characterized to clarify the role of the amino groups in the second coordination sphere for proton transfer process in the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. The results suggested that the amino groups in the second coordination sphere contributed to the proton transfer process in hydrogen production.

**Keywords :** Coordination Chemistry, Ni complex, Hydrogen generation catalyst, phosphine ligand

水素は、燃焼時の排出物質が水のみであるため、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として近年注目されている。これまで、水素活性化能を有するヒドロゲナーゼ骨格に倣い、プロトン金属近傍に捕捉できる塩基部位を導入した Ni(II)錯体 ( $[\text{NiL}_2](\text{BF}_4)_2$ ; L は骨格に一級、二級、三級アミンを導入した配位子) を合成し、電気化学的水素生成反応について評価してきた。

本研究では、電気化学的水素生成触媒反応において第二配位圏に存在するアミノ基のプロトン移動への関与の有無を明らかにするため、アミノ基を持たない Ni(II)錯体の合成を行った。X 線構造解析や <sup>1</sup>H NMR、UV-vis スペクトルなどの各種分光学的測定法によって評価を行い、固体状態液状態における構造、分光学的、電気化学的挙動について検討した。またプロトン還元能についても電気化学的測定法を用いて評価を行った。その結果、第二配位圏に存在するアミノ基のプロトン移動が水素生成に関与していることが示唆された。

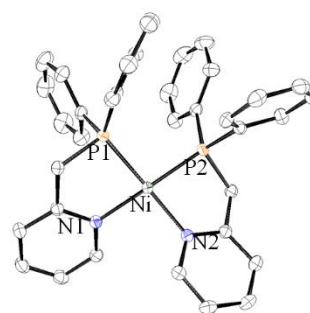


図 2. ORTEP drawing of  $[\text{NiL}_\text{H}]^{2+}$

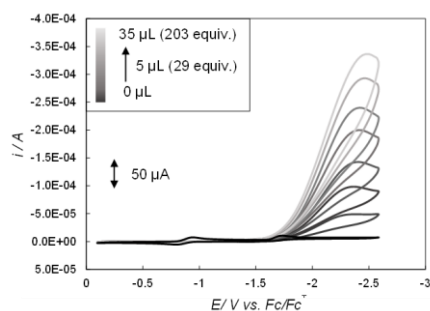


図 1. CVs of  $[\text{NiL}_\text{H}](\text{BF}_4)_2$  (1.0 mM) in the presence of 0 - 203 equiv. of AcOH