

ピリジン誘導体の添加に基づく Co-NHC 錯体の水素生成触媒特性制御

(九大理化) ○諏訪 靖拓・管 昌権・山内 幸正・酒井 健

Catalysis of Co-NHC Complexes in Electrochemical Hydrogen Evolution from Water in the Presence of Pyridine Derivatives (*Department of Chemistry, Kyushu University*)

○Yasuhiro Suwa, Masanori Kan, Kosei Yamauchi, Ken Sakai

We previously reported that a cobalt N-heterocyclic carbene complex (**Co-NHC3**) serves as a catalyst in photochemical hydrogen evolution from water. In this study, we have evaluated the electrocatalytic property of **Co-NHC3** in hydrogen evolution from water in the presence of pyridine derivatives, inspired by the related studies on cobaloxime derivatives by Reisner et al.¹ Interestingly, the catalytic current corresponding to H₂ evolution from water shifts to the positive potential domain by the presence of 4-Pyridine-Carboxylate (**L**⁻).

Keywords : *Electrochemical Reaction; Hydrogen Evolution catalyst; Homogeneous catalysis*

環境問題やエネルギー問題の解決が望まれる中、クリーンな次世代エネルギーとして水素が注目されており、高効率な水素生成分子触媒系構築の重要性が高まっている。当研究室では以前、N-ヘテロ環状カルベンコバルト錯体 **Co-NHC3** が光水素生成触媒機能を有することを明らかにした。他方、以前 Reisner らは、軸配位能を有するピリジン誘導体を添加することによりコバルキシム水素生成触媒の活性が制御できることを明らかにしている^[1]。そこで、本研究では、**Co-NHC3** を触媒とする電気化学的水素生成反応に関して、ピリジン誘導体の添加に基づく触媒活性制御を試みた。

Ar 雰囲気下で **Co-NHC3** を含むリン酸緩衝溶液 (pH 7, 0.4 M) のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行ったところ、-0.2 V vs. SCE 付近において Co(III)/Co(II) に帰属される酸化還元波が観測された。さらに負側に電位を掃引したところ、-1.2 V vs. SCE 付近より水素生成に伴う触媒電流が観測された(図 1a)。その溶液にピリジン誘導体 (sodium 4-pyridinecarboxylate; Na**L**) を 20 当量添加したところ、興味深いことに水素生成触媒電流の正電位シフトが観測された (図 1c)。これらの結果から、**Co-NHC3** の触媒サイクル中に電子吸引力カルボキシレート置換基を有する **L** が配位し触媒活性が向上したと結論づけた。

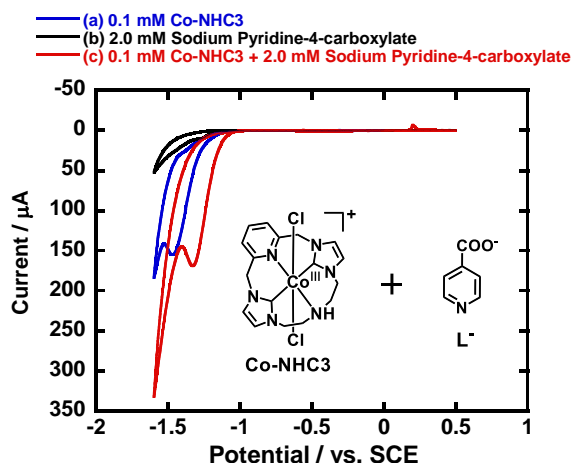


図 1. **Co-NHC3** (0.1 mM)を含むリン酸緩衝溶液 (pH 7, 0.4 M) の CV (WE: GC, CE: GC, RE: SCE, Scan rate: 100 mV/s)

1) D. W. Wakerly, E. Reisner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5739-5746