

二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核ニッケル及びコバルト錯体による電気化学的水素発生反応におけるプロトン源の効果

(立教大院理¹・阪市大人工光合成セ²) ○高田 里咲¹・中菌 孝志²・和田 亨¹

Effect of Proton Source on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Dinuclear Complexes with Doubly N-confused Hexaphyrin

(¹Graduate School of Science, Rikkyo University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Risa Takada,¹ Takashi Nakazono², Tohru Wada¹

In this study, hydrogen evolving activities of dinuclear nickel and cobalt complexes with doubly N-confused hexaphyrin (Ni₂DNCH and Co₂DNCH) were investigated by electrochemical measurements. CVs of Ni₂DNCH and Co₂DNCH in the presence of acetic acid have revealed the catalytic activity of Co₂DNCH for electrochemical hydrogen evolution reaction is higher than that of Ni₂DNCH.

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

現在、次世代エネルギー源として期待されている水素を発生する高活性な分子性触媒の開発に期待が寄せられている。ポルフィリンは大環状配位子効果により置換活性な第4周期の金属イオンとも安定な錯体を形成し、配位子でありながら酸化還元活性であることから、その錯体は水素発生反応に対しても高い触媒回転数(TON)を示す¹。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(doubly N-confused hexaphyrin: DNCH)を配位子とした二核コバルト錯体 Co₂DNCH が、コバルトポルフィリン錯体よりも高い水素発生触媒能を有することを報告した²。本研究では、Co₂DNCH と Ni₂DNCH (図1) の電気化学的水素発生反応におけるプロトン源の効果について検討した。

Ni₂DNCH および Co₂DNCH の CH₂Cl₂ 溶液にプロトン源として 200 等量の酢酸を添加し CV を行なったところ、-1.1 V(vs. SCE)以下の電位で水素発生に由来する大きな触媒電流が観測された。その電流値の比較から Co₂DNCH のほうがより大きな反応速度で触媒することが分かった。酢酸を加えていない溶液の CV と比較すると、酢酸の添加により第三還元波が大きく正電位側へシフトしている。このことから、両錯体とも三電子目の還元とともにヒドリド種が生成していると考えられる。当日は、電気化学的水素発生反応に対するプロトン源の影響について議論する。

1) B. B. Beyene, S. B. Manea, C. H. Hung, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15067-15070.

2) 高田里咲、中菌孝志、和田亨、錯体化学会第71回討論会 (2021) PC2-04.

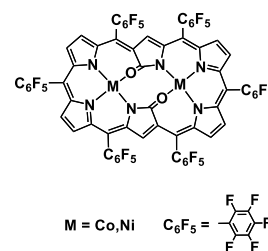


図 1. M₂DNCH の構造

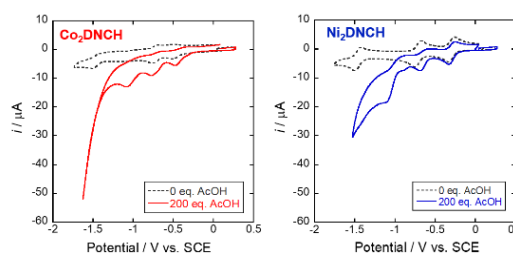


図 2. Co₂DNCH と Ni₂DNCH の CV