



金属錯体触媒による 低過電圧水素生成反応

九州大学 山内幸正

水からの水素生成 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) は、中学校の理科の授業でも学ぶ基本的な反応である。著者は、この反応を駆動する金属錯体の触媒作用に興味を持ち研究を行ってきた。非常に奥が深く、研究を進める中で依然興味深い現象に遭遇することも多い。

水素生成反応を促進する触媒としては、白金などの固体触媒が著名である。一方、天然に存在する酵素ヒドロゲナーゼは、地球上に豊富に存在する鉄やニッケル等の金属イオンをその活性中心に持つものの、極めて優れた触媒特性を示すことが知られる。

以前、著者らは水溶液系におけるニッケル錯体の水素生成触媒作用に着目し研究を展開した。ニッケル(II)イオンは置換活性 (labile) な金属イオンに分類され、また、水溶液中においてはヘキサアクアニッケル(II)イオン ($[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) が安定である。このことから、中心金属と強固な結合を形成し熱力学的により安定な金属錯体を形成する配位子系の選択が重要となる。

金属錯体触媒による水素生成反応は、一般に中心金属の還元に伴う低原子価種の形成を経て進行する。例えばニッケル(II)錯体触媒の場合、低原子価 Ni(I), Ni(0)種の形成をまず必要とし、後続する解離性プロトンの酸化的付加反応に基づき生成する Ni(III)-H, Ni(II)-H などのヒドリド中間体を経由するとされる。一方で、水溶液中での安定性の向上を狙い、例えば優れた電子供与能を持つ配位子系を導入した場合、低原子価 Ni(I), Ni(0)種を形成する電位 ($E(\text{Ni}^{\text{III/I}})$, $E(\text{Ni}^{\text{II/0}})$) は大きく負側にシフトする。この場合、水素生成の標準電極電位 ($E = -0.059$ pH [V vs. NHE]) と実際に反応が駆動する電位の差に相当する水素生成過電圧が大幅に増大してしまう。このように、そのほとんどが置換活性である第一遷移金属イオンを

用いて、水からの水素生成を低過電圧駆動する分子性触媒の開発を試みる場合、低原子価種を経ずともヒドリド中間体を形成するような反応設計が必要となる。

そのような背景のもと、著者らは、安定な配位結合を形成するジチオラト配位子系を持つニッケル(II)錯体触媒 (図) が、低過電圧下で水からの水素生成を促進することを見出した [1-3]。また、レドックス活性なピラジンユニットが水素生成の低過電圧化に効果的に作用することを明らかにした。具体的には、低原子価ニッケル種の形成電位よりも大きく正側の電位領域において、プロトン共役電子移動 (PCET) に基づく配位子中心の還元過程が進行することがわかった (図 a)。また、その低過電圧電位領域において 24 時間の電解実験を行ったところ、水素生成の触媒回転数は最高で 20,000 に達し [1]、低過電圧かつ高耐久な分子性触媒系の構築に成功したと結論付けた。

配位子中心 PCET の反応制御を行うことで世界最低の過電圧 (170, 230 mV) 下で水素生成を駆動する均一系分子性触媒の創出にも成功した (図 b) [2]。さらに、配位子中心 PCET 後に進行する分子内プロトン/電子移動に基づき、ニッケルヒドリド中間種が生成し得ることについても明らかにした [3]。すなわち、低原子価種の形成を経由しない新たな水素生成サイクルの構築に成功したことで、前例の無い極低過電圧での水素生成が可能になったと結論付けた。

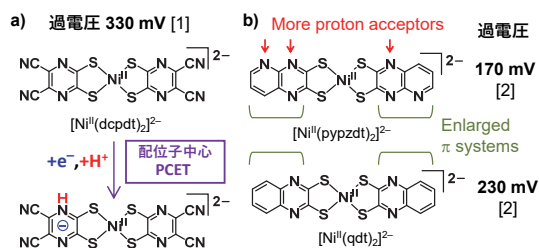


図. 低過電圧駆動型水素生成触媒

1. K. Koshiba, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4247.
2. Y. Aimoto, K. Koshiba, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12820.
3. K. Koshiba, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 635.