

博士学位論文審査要旨

氏名	井上 哲			
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博甲第266号			
学位授与の日付	2020年9月30日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
学位論文の題目	N,Sドナー原子を有するニッケル錯体を用いた可視光による水からの水素発生反応			
論文審査委員	主査	神奈川大学	教授	川本 達也
	副査	神奈川大学	教授	木原 伸浩
	副査	神奈川大学	教授	堀 久男
	副査	神奈川大学	教授	松原 世明

【論文内容の要旨】

本論文は、より酸化側の電位で水の還元反応を促進する N_2S_2 配位のノンイノセント型ニッケル錯体触媒の開発を目的として、プロトン受容部位として機能するピリジル基を側鎖に有するニッケル錯体の合成の検討、得られた錯体の構造決定、性質の調査、光水素発生系における水の還元触媒としての評価、およびその水素生成触媒反応機構について述べたものである。本論文は全六章から成り、以下に各章の要旨を述べる。

第一章 緒言

本章では、本研究の背景および目的について記した。

第二章 ピリジル基を有するシッフ塩基ニッケル(II)錯体の合成と性質

目的とするノンイノセント型ニッケル錯体の前駆体となるシッフ塩基錯体の合成とその性質について述べた。2位にピリジン-2-イル基を有するベンゾチアゾリン類と酢酸ニッケル(II)の反応からは、ピリジン窒素原子までもがニッケル中心に配位することで、含硫シッフ塩基配位子が $S^{\wedge}N^{\wedge}N$ 三座配位子として *mer*型で配位した六配位八面体型の錯体 $[Ni(pybt)_2]$ 類 ($[Ni(pybt)_2]$, $Ni(pyClbt)_2$) および $[Ni(pyCF_3bt)_2]$ が得られた。その2つの配位硫黄原子がエチレン基で連結されたチオエーテル構造を含むシッフ塩基を N_4S_2 六座配位子として用いると、2つの $S^{\wedge}N^{\wedge}N$ ユニットが *mer*型で配位し、既報の $[Ni(mtpa)_2](ClO_4)_2$ と同様な六配位八面体型の2価カチオン性錯体 $[Ni(bpapte)](ClO_4)_2$ が得られた。 $[Ni(pybt)_2]$ 類におけるニッケル中心とピリジン窒素原子間の結合距離は、チオラト硫黄原子のトランス影響によって、典型的な結合距離となる配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の場合よりも長くなっていた。吸収スペクトルにおいて、配位硫黄原子がチオラト硫黄の $[Ni(pybt)_2]$ 類のみが、600 nm 付近にチオラト硫黄原子からニッケル中心への LMCT に由来する吸収ピークを示した。 $[Ni(pybt)_2]$ 類の CV は、-1.0 V (vs. SCE) 付近に Ni^{III} と考えられる準可逆

あるいは非可逆な還元波を示した。 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ をトルエン中で還流することで、目的のノンイノセント型錯分子 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ への異性化を試みたが、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ は得られなかった。

第三章 可視光による水からの水素発生反応

光水素発生系における $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の水の還元反応に対する触媒作用について記述した。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を光増感剤(PS), トリエタノールアミン(TEOA)を犠牲電子供与体(SED)とした既報の反応条件において, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ を水の還元触媒(WRC)とした場合, N_2S_2 平面四配位のシッフ塩基ニッケル(II)錯体およびそれに対応するノンイノセント型ニッケル錯体を用いるよりも多くの水素が生成することが明らかとなり, 反応条件の最適化により, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の触媒回転数(TON)はさらに向上した。TEOA および $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の消光速度定数(k_q)に加えて反応条件より, この光水素発生系における光化学的過程ではTEOAによる $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+*}$ の還元的消光が支配的であることが示され, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+*}$ に対する k_q がより大きなトリエチルアミン(TEA)をSEDとして用いると, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のTONはおおよそ2倍になった。一方で, 同じ条件でも, 配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ は, チオラト硫黄の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類に比べて明らかに低いTONを示し, 光水素発生系において不均一系触媒へと変換されることで水素生成反応を促進していることが示唆された。それに対して, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は, 分子性のWRCとしての堅牢性にも優れており, 光照射時間の経過とともに水素発生量が減少しても, PSを追添加すると再び同様の触媒活性を示した。また, bpy配位子上に2つの $t\text{Bu}$ 基を有し, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^0$ に比べて還元力が強い $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^0$ を生じるWRC/ $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6/\text{TEA}$ 系において, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は, 24時間で5000を超える非常に高いTONを示した。

第四章 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の化学的還元および還元生成物の構造と性質

光水素発生系においてPSからの電子移動により生成する $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の1電子還元体を化学的に還元することで調製し, その還元生成物の構造決定および性質について調査した。六配位八面体型の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は, 還元剤として1当量の $[\text{CoCp}^{*2}]$ を反応させたところ, 2つのピリジン窒素原子が脱配位するとともにイミノ炭素間での結合の組み換えによって生じた $S^{\wedge}N^{\wedge}N^{\wedge}S$ 四座配位子を有する四配位平面型のモノアニオン性錯体 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類($[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$, $[\text{Ni}(\text{dpyCl/dbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpyCF}_3/\text{dbt})]^-$)を還元生成物として与えた。 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類のX線構造解析における配位平面の原子間結合距離および吸収スペクトルの900 nm付近におけるIVCTに由来する吸収ピークから, それらは, 配位子がラジカルトリアニオンであるノンイノセント型錯体の1電子還元体であることが示された。それはESRスペクトルのシグナルからも支持され, 電子求引基(Clおよび CF_3)を有する場合, そのシグナルの異方性から, SOMOに対するニッケル由来の軌道の寄与も見られた。CVにおいて, $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類はノンイノセント型錯体に特徴的な配位子上での可逆な酸化還元挙動を示した。この挙動が $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のものとは明確に異なっていたことから, $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類の生成過程において, 還元直後の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ は八面体構造を保っており, その後, ノンイノセント型錯体へ異性化すると考えられる。一方, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ を用いて $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ を素早く1電子酸化すると, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の異性化では得られなかったノンイノセント型錯分子 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の存在が, 分光学的に明らかとなった。また, 吸収スペクトルにおいて, $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ のILCTに由来する吸収ピーク強度は時間とともに減少したが, 六配位八面体型あるいは四配位平面型のシッフ塩基錯体への異性化は確認されなかった。

第五章 [Ni(pybt)₂]類の水素生成触媒反応機構

プロトン存在下での[Ni(dpydbt)]類の還元過程および水素生成触媒反応機構、さらにそれらを光水素発生系におけるWRCとして用いた水素発生反応について論じた。プロトン存在下のCVにおいて、[Ni(pybt)₂]類および[Ni(bpapte)](ClO₄)₂は水素生成反応を触媒しないことが明らかとなった。一方で、[Ni(dpydbt)]類は、プロトン源の濃度に依存した電流値の還元波(触媒波)を-1.1 V (vs. SCE)から示し、均一系触媒としておよそ0.55 Vの過電圧で水素生成反応を促進することが示された。また、光水素発生系における[Ni(dpydbt)]類の触媒回転頻度(TOF)は、対応する[Ni(pybt)₂]類よりも短い時間でより高い値を示し、TONもより高い値となった。これらのことから、光水素発生系においてWRCとして機能しているのは[Ni(pybt)₂]類の還元によって生成した[Ni(dpydbt)]類と考えられる。CVにおける触媒波の立ち上がり電位から、水素生成反応を触媒する過程で、[Ni(dpydbt)]類は1電子還元された後にプロトン付加体を生成し、それがさらに還元を受けることが示唆される。加えて、プロトン存在下での[Ni(dpydbt)]の1電子還元は、1つのプロトン移動付加を伴ったプロトン共役電子移動(PCET)過程であることが示され、電子求引基(Cl および CF₃)を有する場合、そのPCET過程には、2つのプロトンが関与していると考えられる。このPCET過程が水素生成触媒反応機構における最初の過程であり、その後生じた[Ni(dpydbt)]類の1電子還元2プロトン付加体が還元されることで、一方のプロトンがニッケル中心へと移動したヒドリド中間体(Ni^{II}-H)を経て水素分子が生成するとともに[Ni(dpydbt)]類が再生すると推定される。

第六章 総括

本章では、各章で得られた結果を総括するとともに、今後の展望について記した。

【論文審査の結果の要旨】

本論文は、可視光による水からの水素発生反応における錯体触媒の開発とその反応機構について論じたものである。これまでもエネルギーおよび環境問題の観点から、次世代エネルギーの水素を光エネルギーを利用して水から製造するための研究は盛んに行われてきたが、高い効率を示す水素製造触媒システムにおいては貴金属が用いられてきた。持続可能な触媒システムを構築する上では貴金属を安価な金属に置き換える必要があり、本論文はその答えのひとつを提供するものである。高効率な触媒システムの構築は、光水素発生系における反応過程でコロイドへの変質が示されたニッケル錯体の側鎖ベンゼン環の代わりにプロトン受容部位としてピリジン環を導入した錯体触媒を用いることで達成された。反応機構を検討する過程で、活性種は触媒として加えた六配位八面体型ニッケル錯体そのものではなく、そこから1電子還元されることで生成した四配位平面構造を有するノイノセント型錯体であることがわかった。ノイノセント型錯体の特徴は、中心金属は酸化状態を保ったまま、配位子から電子が出入りすることで基本的構造を変えることなく、3つの酸化状態を可逆的に変換できる点にある。この特性と側鎖に導入したピリジン環のプロトンアクセプターとしての作用が高活性な錯体触媒をもたらしたと考えられる。また、詳細な反応機構の検討から、電子とプロトンの移動が協奏的に起こる化学反応であるプロトン共役電子移動(proto-coupled electron transfer, PCET)過程を経由することを明らかにしており、これもピリジン環の導入と酸化還元活性なノイノセント型錯体の特性に起因する。このように本論文で示された貴金属を含まない金属錯体の高い触媒活性は、中心金属とともに電子プールとして、かつプロトンアクセプターとして働く配位子によるものであり、この研究成果は今後の触媒設計における重要な指針となる。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。