

Figure III-13. (A) Emission spectra of 0.20 mM [Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆ excited at 337 nm in DMF in the presence of concentrations of TEA. (B) Stern-Volmer plot of emission intensity at 593 nm using TEA as a quencher.

Table III-8. Emission Quenching Data Using TEOA or TEA as a Quencher

Quencher	K_{SV} (M ⁻¹)	k_q (= K_{SV}/τ) (M ⁻¹ s ⁻¹) ^a	ν (= $k_q[Q][E]$) (M s ⁻¹) ^b
TEOA	23	8.1×10^7	3.1×10^4
TEA	40	1.4×10^8	5.0×10^4

^a τ = 285 ns (in DMF). ^bQ: Quencher; E: Emitter. Photocatalytic condition: PS, 2.0 mM; WRC, 20 μ M; SED, 2.5 vol. % (= TEOA, 0.19 M; TEA, 0.18 M).

第四項 光水素発生系の耐久性

光水素発生系において、錯体から生じた集積体などが WRC として作用する例が報告されており⁶, 既報のノンイノセント型ニッケル錯体もまた NiS_x 様の集積体へと変換され、水の還元反応を触媒していることが明らかとなっている³。このように、光水素発生系において錯体から生じた集積体やコロイド状粒子などが不均一系 WRC として働く場合、水銀の存在下では、その WRC が水銀とアマルガムを形成して被毒することで活性が大きく低下あるいは失われることが知られている⁷。そこで、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を PS および TEA を SED とした光水素発生系に、用いた WRC に対して過剰量の水銀を添加し、光水素発生反応を行った。その結果、およそ 1600 当量の水銀の存在下でさえも $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は TON の低下を示さなかった (Figure III-14 および Table III-9)。対照的に、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は明確な TON の低下が見られた。これは反応系中で生じたニッケルコロイドが、水銀によりアマルガムとなったためと考えられる。一方で、 $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)$ および $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ においても TON の低下が見られた。特に、 $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ については、Dempsey らによって、電気化学的な水素生成触媒として用いた際、電極上に薄膜を形成することで触媒作用を示すことが報告されており⁸, 光水素発生系においても同様に、不均一系 WRC へと変換されて触媒作用を示していると考えられる。また、同様に配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ においても類似の現象が起こっていると考えられる。

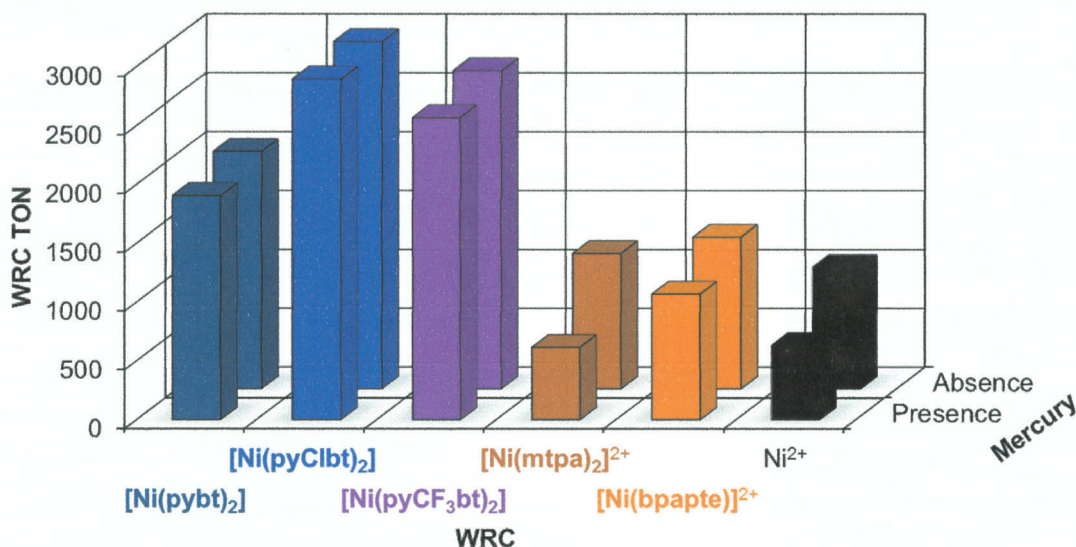


Figure III-14. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF in the presence or absence of ca. 1600 equiv. (relative to WRC) of Hg.

Table III-9. Performances of [Ni(pybt)₂] Family, [Ni(mtpa)₂]²⁺, [Ni(bpapte)]²⁺ and Ni²⁺ as WRCs in the Presence of Hg

WRC	Hg	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
[Ni(pybt) ₂]	+	385	1905	158 (4 h)	0.40
	-	395	2017	165 (4 h)	0.41
[Ni(pyClbt) ₂]	+	592	2895	240 (4 h)	0.61
	-	594	2948	330 (2 h)	0.61
[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	+	521	2568	193 (3 h)	0.54
	-	542	2702	234 (3 h)	0.56
[Ni(mtpa) ₂] ²⁺	+	123	616	28 (14 h)	0.13
	-	227	1152	73 (5 h)	0.23
[Ni(bpapte)] ²⁺	+	211	1069	138 (1 h)	0.22
	-	254	1289	174 (1 h)	0.26
Ni ²⁺	+	126	643	64 (4 h)	0.13
	-	202	1033	53 (7 h)	0.21

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ([Ni(pybt)₂], [Ni(pyClbt)₂], [Ni(pyCF₃bt)₂], [Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂, [Ni(bpapte)](ClO₄)₂ or Ni(ClO₄)₂·6H₂O), 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF in the presence (+) and absence (-) of ca. 1600 equiv. (relative to WRC) of Hg.

光水素発生系において、[Ni(pybt)₂]は分子性の WRC として作用することが示されたが、その一方で、水素発生量は光照射時間の経過とともに減少した。そこで、[Ni(pybt)₂]を WRC、[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆を PS および TEA を SED として 24 時間の光水素発生反応を行った後の反応溶液に、最初に用いた量と同量の [Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆ を追添加して再び光水素発生反応を行った。最初の 24 時間で 2000 程度の TON を示し、追添加後には再び同様の軌跡を描いて 2000 を超える WRC TON を示した (Figure III-15 および Table III-10)。このことから、時間とともに水素発生量が低下していくのは、WRC の失活ではなく、PS の分解によるものであることが明らかとなった。追添加後の水素発生量の増加は、PS の濃度が初期濃度よりは大きくなってしまったためだと考えられる。

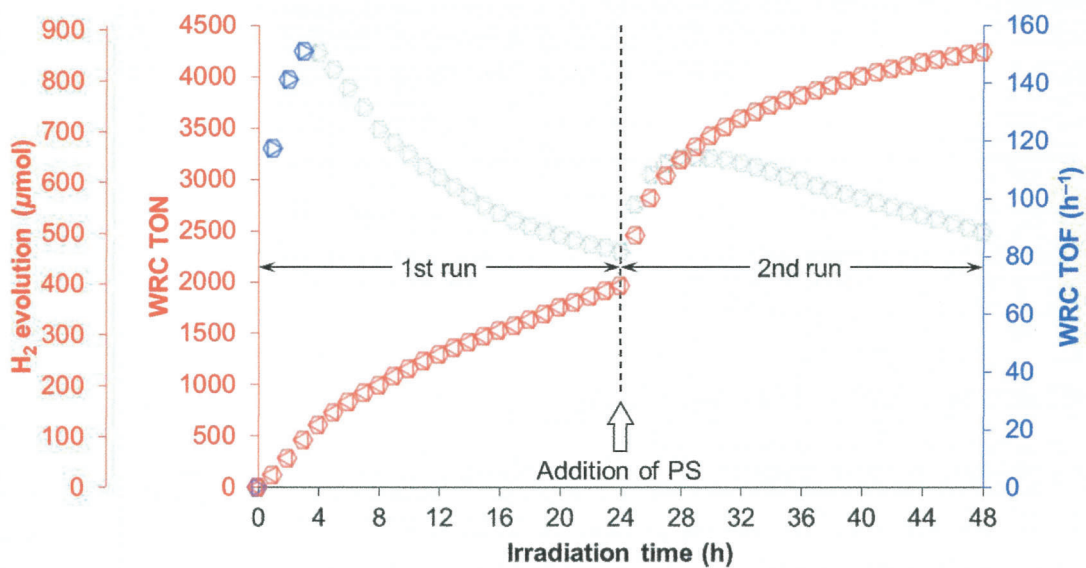


Figure III-15. Performance of [Ni(pybt)₂] as a WRC in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM (0–24 h, 1st run) or 4.0 mM (24–48 h, 2nd run) PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF. After the final quantitation of H₂ in the 1st run (0–24 h), the same amount of PS as the initial condition was added to the system (hollow arrow).

Table III-10. Performance of [Ni(pybt)₂] as a WRC for Recycle Experiment

	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
1st run	395	1958	151 (3 h)	0.41
2nd run	460	2279	491 (1 h)	0.48
Total	856	4237	151 (3 h)	0.88

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ([Ni(pybt)₂]), 2.0 mM (0–24 h, 1st run) or 4.0 mM (24–48 h, 2nd run) PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

第五項 光増感剤(PS)の効果

PS は光水素発生触媒系を駆動させる重要な構成要素であり, Bernhard らは同一の WRC を用いても PS として用いるイリジウム錯体によって水素発生量が大きく異なることを報告している^{7a}。そこで, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の触媒活性の向上を期待して, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ の bpy 配位子上に2つの *tert*-ブチル基を有する $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ を PS に用いて光水素発生反応を行った⁹。 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類, $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ の全てにおいて, それらの TON は2倍に向上し, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類においては24時間で5000に達した (Figure III-16 および Table III-11)。その一方で, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を用いた場合とは異なり, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の置換基の違いによる TON の明確な差は見られなくなった。

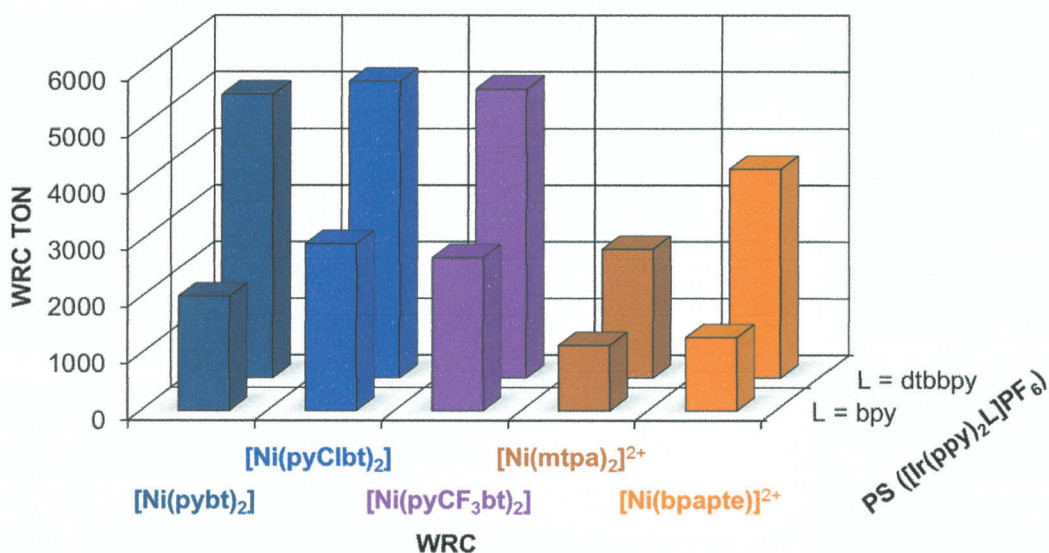


Figure III-16. Performances of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$, $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]\text{PF}_6$; L = bpy, dtbbpy), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

Table III-11. Effect of PS in Photocatalytic H₂ Evolution

WRC	PS (L)	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
[Ni(pybt) ₂]	dtbbpy	1002	5012	1072 (2 h)	1.0
	bpy	395	2017	165 (4 h)	0.41
[Ni(pyClbt) ₂]	dtbbpy	1059	5239	1089 (2 h)	1.1
	bpy	594	2948	330 (2 h)	0.61
[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	dtbbpy	1035	5104	932 (2 h)	1.1
	bpy	542	2702	234 (3 h)	0.56
[Ni(mtpa) ₂] ²⁺	dtbbpy	456	2275	204 (1 h)	0.47
	bpy	227	1152	73 (5 h)	0.23
[Ni(bpapte)] ²⁺	dtbbpy	735	3688	663 (1 h)	0.76
	bpy	254	1289	174 (1 h)	0.26
	dtbbpy	204			0.21
	bpy	21			0.021

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ([Ni(pybt)₂], [Ni(pyClbt)₂], [Ni(pyCF₃bt)₂], [Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂ or [Ni(bpapte)](ClO₄)₂), 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂L]PF₆; L = bpy, dtbbpy), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

用いた PS の違いが光水素発生触媒系の光化学的過程に与える影響を調べるため、TEA および [Ni(pybt)₂] を消光剤として [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]⁺ の消光実験を行った。用いた消光剤の濃度とそのときの [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]⁺ の発光スペクトルにおけるピーク強度から Stern-Volmer プロットを作成して k_q を算出した (Figure III-17 and III-18 および Table III-12)。その結果、[Ir(ppy)₂(dtbbpy)]PF₆ を PS として用いると、[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆ を用いた場合よりも、還元的消光過程が速度論的には不利となることが示された。それに対して、競合する [Ni(pybt)₂] による消光は、[Ir(ppy)₂(dtbbpy)]PF₆ の方が遅いことも明らかとなった。

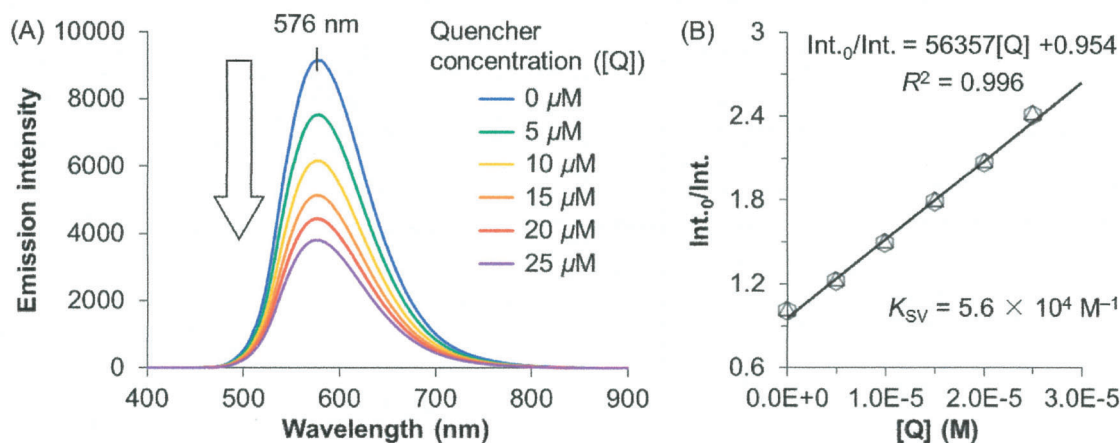


Figure III-17. (A) Emission spectra of 0.20 mM [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]PF₆ excited at 337 nm in DMF in the presence of concentrations of [Ni(pybt)₂]. (B) Stern-Volmer plot of emission intensity at 576 nm using [Ni(pybt)₂] as a quencher.

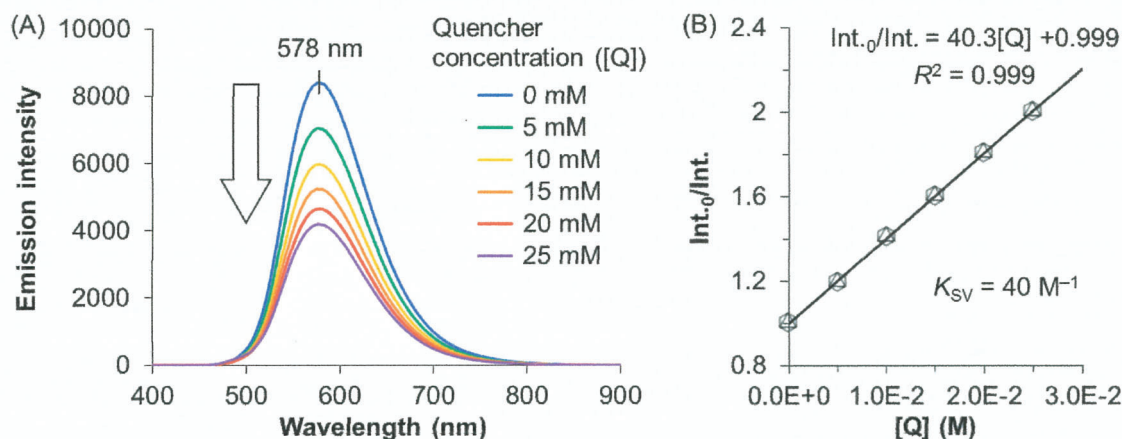


Figure III-18. (A) Emission spectra of 0.20 mM $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ excited at 337 nm in DMF in the presence of concentrations of TEA. (B) Stern-Volmer plot of emission intensity at 578 nm using TEA as a quencher.

Table III-12. Emission Quenching Data of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ Family Using SED or WRC as a Quencher

Emitter	Quencher	$K_{\text{SV}} (\text{M}^{-1})$	$k_{\text{q}} (= K_{\text{SV}}/\tau) (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})^a$	$\nu (= k_{\text{q}}[\text{Q}][\text{E}]) (\text{M s}^{-1})$
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	TEA	40	7.4×10^7	2.7×10^4
	$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$	5.6×10^4	1.0×10^{11}	4.0×10^3
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$	TEA	40	1.4×10^8	5.0×10^4
	$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$	5.0×10^4	1.8×10^{11}	7.2×10^3

^a $\tau = 0.54 \mu\text{s}$ (for $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ in DMF), ¹⁰ $\tau = 285 \text{ ns}$ (for $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ in DMF). ⁵ bQ : Quencher; E: Emitter. Photocatalytic condition: PS, 2.0 mM; WRC, 20 μM ; SED, 2.5 vol. % (= TEA, 0.18 M).

一方で、DMF 溶液中でのサイクリックボルタンメトリーにおいて、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ の第一還元電位は、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ に比べて 0.08 V 還元側にシフトしていた (Figure III-19 および Table III-13)。電子供与基の導入によって $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ は、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ に比べて還元されにくくなったが、その一方で、WRC への電子移動において、還元的消光により生じる PS の 1 電子還元種である $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]$ は、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$ よりも 0.08 eV 大きな駆動力を持つことを意味している。したがって、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ を PS に用いた光水素発生系における TON の大幅な増加は、TEA による還元的消光が速度論的に不利であっても、競合する $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ による消光が抑えられ、その上で、より還元側に位置する $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]$ の酸化電位による熱力学的な寄与が、勝っているためではないかと考えられる。

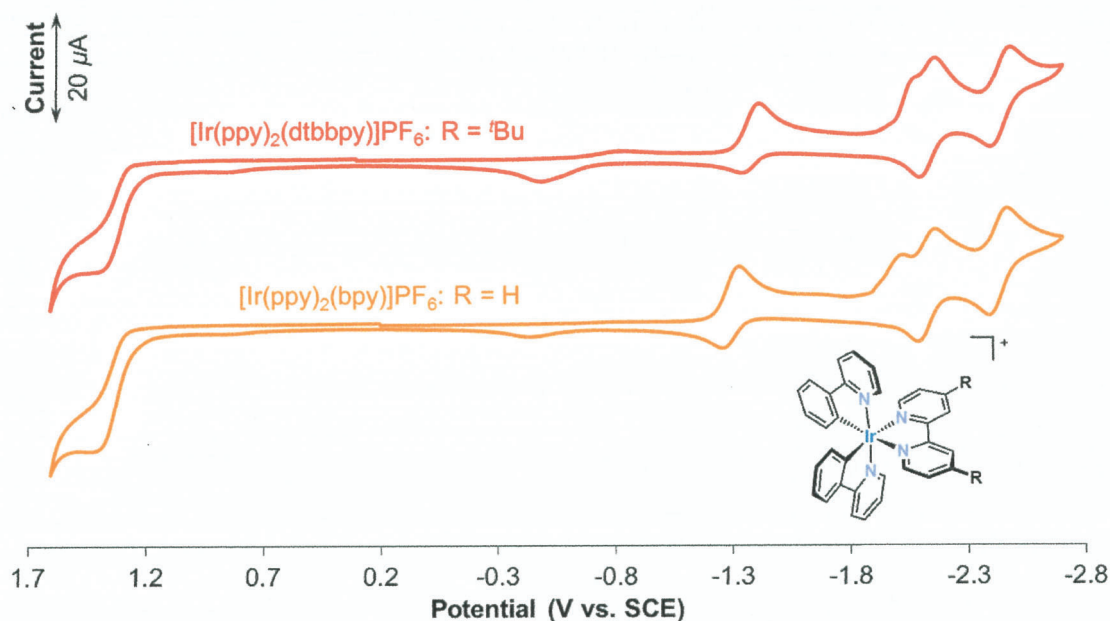


Figure III-19. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ (top, red line) and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ (bottom, orange line) in DMF containing 0.10 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte at a scan rate of 50 mV/s.

Table III-13. Oxidation and Reduction Potentials (V vs. SCE) of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{L}]^+$		E_1 ($\text{Ir}^{\text{III/IV}}$)	(E_{oc})	E_2 ($\text{L}^{0/1-}$)	E_3	E_4	E_5	$*E_{\text{ox}}$	$*E_{\text{red}}$
L = dtbbpy	Red			-1.41	-2.06	-2.16	-2.48		0.74
	Ox	1.37		-1.34		-2.09	-2.39	-0.78	
	Redox		(0.13)	-1.37 r		-2.12 r	-2.44 qr		
L = bpy	Red			-1.33	-2.02	-2.16	-2.46		0.76
	Ox	1.43		-1.26		-2.08	-2.39	-0.66	
	Redox		(0.08)	-1.29 r		-2.12 r	-2.43 qr		

r: Reversible; qr: Quasi-reversible. $*E_{\text{ox}}$, $*E_{\text{red}}$: Excited state oxidation and reduction potentials calculated using Hess's law on the basis of recorded potentials and emission energy,¹¹ $E_{\lambda_{\text{em}}}$; $*E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}} - E_{\lambda_{\text{em}}}$, $*E_{\text{red}} = E_{\text{red}} + E_{\lambda_{\text{em}}}$, $E_{\lambda_{\text{em}}} = 2.15$ and 2.09 eV for $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ and $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$, respectively.

第四節 結論

[Ni(pybt)₂]類の構造的特徴および電気化学的挙動から水の還元触媒(WRC)として作用することを期待し、光水素発生系において、[Ni(pybt)₂]類の水の還元反応における触媒作用を調査した。[Ni(pybt)₂]は、[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆を光増感剤(PS)、トリエタノールアミンを犠牲電子供与体(SED)として用いた既報の反応条件においても、N₂S₂配位の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より高いTONを示し、反応条件の最適化により、[Ni(pybt)₂]類のその値はさらに向上した。[Ni(pybt)₂]およびTEOAを消光剤とした[Ir(ppy)₂(bpy)]⁺*の消光実験およびStern-Volmer解析から、この光水素発生系におけるPSの光化学的過程ではSEDによる還元的消光が支配的であることが明らかとなった。トリエタノールアミンの代わりにトリエチルアミンをSEDとして用いると[Ir(ppy)₂(bpy)]⁺*の還元的消光を促進し、[Ni(pybt)₂]類のTONはおおよそ2倍になった。また、[Ni(pybt)₂]類は、水銀共存下でも被毒しない分子性のWRCとして作用していることも示された。それに対して、同じ条件でも、配位硫黄原子がチオラト硫黄の[Ni(pybt)₂]類に比べて、チオエーテル硫黄の[Ni(mtpa)₂](ClO₄)₂および[Ni(bpapte)](ClO₄)₂のTONは低く、さらに、水銀より被毒してその値はさらに低下した。対照実験および重水置換実験から発生した水素は水に由来することが支持される。[Ni(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。最終的に、励起状態のPSを効率的に消光するトリエチルアミン(SED)とWRCへの電子移動における駆動力がより大きな[Ir(ppy)₂(dtbbpy)]PF₆(PS)を組み合わせさせた光水素発生系において、[Ni(pybt)₂]類の24時間でのTONは5000にも達した。

第五節 参考文献

1. (a) Han, Z.; McNamara, W. R.; Eum, M.-S.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1667–1670. (b) Han, Z.; Shen, L.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Nickel Pyridinethiolate Complexes as Catalysts for the Light-Driven Production of Hydrogen from Aqueous Solutions in Noble-Metal-Free Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14659–14669.
2. Lowry, M. S.; Hudson, W. R.; Pascal, R. A. J.; Bernhard, S. Accelerated Luminophore Discovery through Combinatorial Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129–14135.
3. Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N_2S_2 -Type Nickel Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12129–12138.
4. (a) Cohen, S. G.; Parola, A.; PARSONS, Jr., G. H. Photoreduction by Amines. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 141–161. (b) DeLaive, P. J.; Foreman, T. K.; Giannotti, C.; Whitten, D. G. Photoinduced Electron Transfer Reactions of Transition-Metal Complexes with Amines. Mechanistic Studies of Alternate Pathways to Back Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5627–5631.
5. Wu, S.-H.; Ling, J.-W.; Lai, S.-H.; Huang, M.-J.; Cheng, C. H.; Chen, I.-C. Dynamics of the Excited States of $[Ir(ppy)_2bpy]^+$ with Triple Phosphorescence. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10339–10344.
6. (a) Kong, C.; Min, S.; Lu, G. Dye-Sensitized NiS_x Catalyst Decorated on Graphene for Highly Efficient Reduction of Water to Hydrogen under Visible Light Irradiation. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2763–2769. (b) Zhang, W.; Xu, R. Hybrid photocatalytic H_2 evolution systems containing xanthene dyes and inorganic nickel based catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 17899–17909.
7. (a) Curtin, P. N.; Tinker, L. L.; Burgess, C. M.; Cline, E. D.; Bernhard, S. Structure–Activity Correlations Among Iridium(III) Photosensitizers in a Robust Water-Reducing System. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10498–10506. (b) Widegren, J. A.; Finke, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317–341.
8. Martin, D. J.; McCarthy, B. D.; Donley, C. L.; Dempsey, J. L. Electrochemical hydrogenation of a homogeneous nickel complex to form a surface adsorbed hydrogen-evolving species. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5290–5293.
9. Kataoka, Y.; Yano, N.; Handa, M.; Kawamoto, T. Intrinsic hydrogen evolution capability and a theoretically supported reaction mechanism of a paddlewheel-type dirhodium complex. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 7302–7312.
10. Park, G.; Yi, S. Y.; Jung, J.; Cho, E. J.; You, Y. Mechanism and Applications of the Photoredox Catalytic Coupling of Benzyl Bromides. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17790–17799.
11. Kagalwala, H. N.; Chirdon, D. N.; Mills, I. N.; Budwal, N.; Bernhard, S. Light-Driven Hydrogen Generation from Microemulsions Using Metallosurfactant Catalysts and Oxalic Acid. *Inorg. Chem.*

2017, 56, 10162-10171.

第四章 [Ni(pybt)₂]類の化学的還元および還元生成物の構造と性質

第一節 緒言

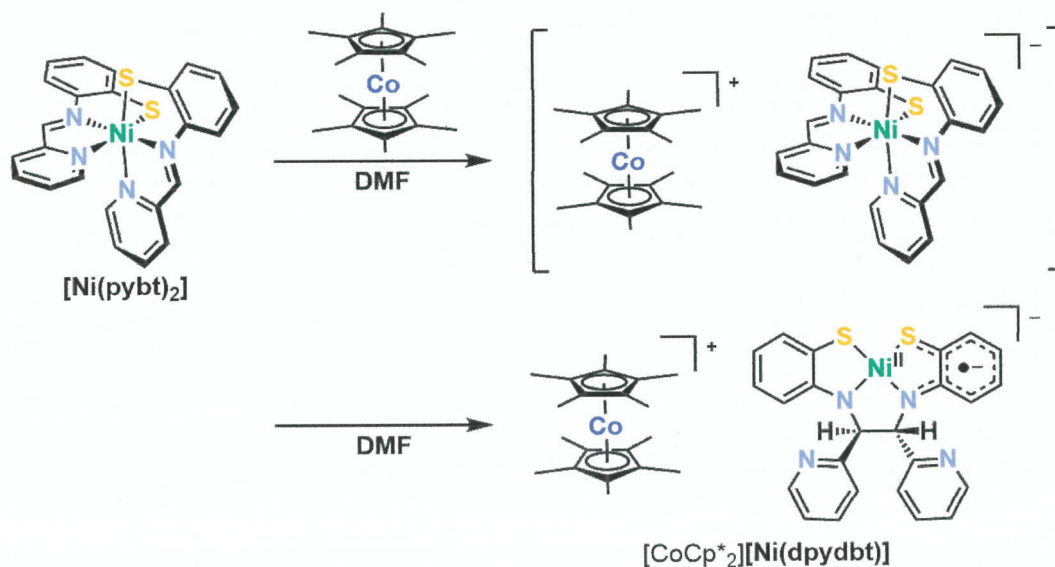
[Ni(pybt)₂]は, [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺(PS)および TEOA (SED)を用いた光水素発生系において, 既報の N₂S₂ 配位の平面四配位のシッフ塩基ニッケル(II)錯体やそれに対応するノンイノセント型錯体よりも高い触媒回転数(TON)を示した。[Ni(pybt)₂]類は分子性の WRC としての堅牢性にも優れており, [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]⁺(PS)および TEA (SED)との組み合わせにおいて, それらの TON は 5000 にも達した。しかしながら, 空の配位座を持たない六配位八面体型の[Ni(pybt)₂]類が, どのようにして分子性の WRC として機能するのかは明らかではない。その一方で, [Ni(pybt)₂]類の構造的な特徴および電気化学的挙動から, それらは 1 電子還元を受けた際に, 構造が大きく歪むことが推察され, 光水素発生系においても, [Ni(pybt)₂]類は, 還元的消光により生じたイリジウム錯体光増感剤の 1 電子還元種によって還元されるため, 電気化学的な還元と同様に, そのような歪みが生じると予想される。

そこで本章では, 光水素発生系において生じると考えられる[Ni(pybt)₂]類の 1 電子還元体を, 化学的還元によって調製し, それら 1 電子還元生成物の構造および性質を調査することを目的とした。

第二節 実験項

第一項 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の化学的還元1. $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$

Scheme IV-1. One-Electron Reduction of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ with $[\text{CoCp}^*_2]$
and Isomerization from $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]^-$ into $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$



調製手順

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 100 mg (0.207 mmol)を脱水 *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF) 120 mLに溶解させ、濃青色溶液を凍結脱気した後、デカメチルコバルトセン 69.2 mg (0.210 mmol)を加えて 50 °Cで1時間攪拌した。得られた深緑色の溶液から溶媒を 50 °Cで減圧留去して一晚減圧乾燥した固体に 1:10 (v/v)ジクロロメタン/アセトン混合溶媒 11 mLを加えて濾過し、黒色の残渣をアセトン 2 × 2 mLで洗浄した。深緑色の濾液から溶媒を減圧留去後、残った固体からアセトン 4 × 0.5 mLを用いて可溶分を抽出した。抽出液を減圧下で蒸発乾固させ、減圧乾燥することで深緑色固体として $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を得た。収量 163 mg (0.190 mmol, 91.8%)。X線構造解析に適した単結晶は、固体試料を凍結脱気したジクロロメタンに溶解させ、凍結脱気したペンタンを貧溶媒とした窒素雰囲気下での蒸気拡散法によって作成した。

性質

CHN elem. anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{CoN}_4\text{NiS}_2 \cdot 0.5\text{HCl}$: C, 62.36; H, 5.76; N, 6.54. Found: C, 62.46; H,

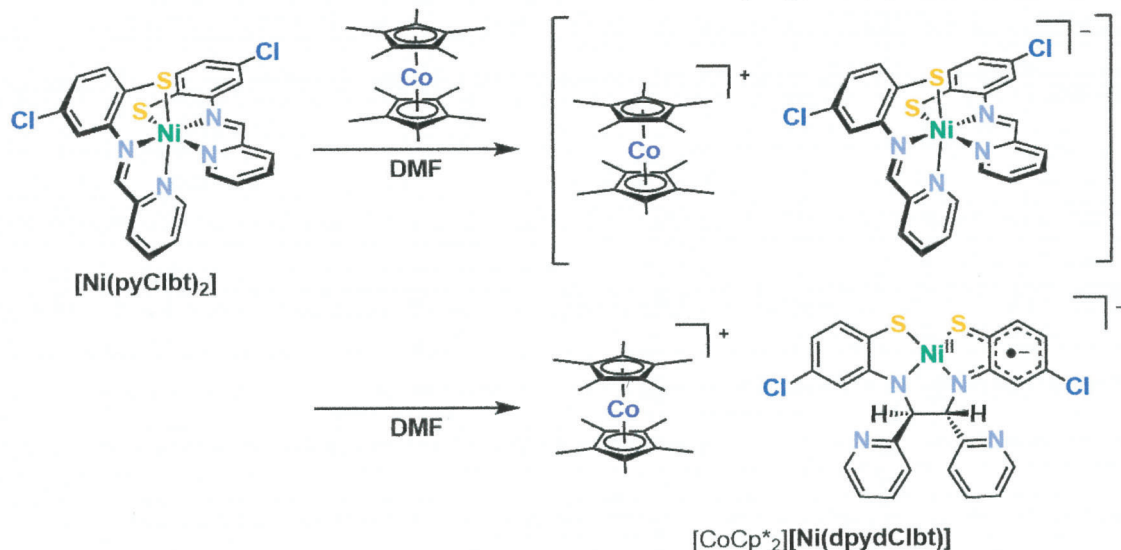
5.98; N, 6.67.

UV-vis-NIR (DMF) λ_{\max} ($\epsilon_M/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 1925 (399), 1762 (1869), 1415 (625), 913 (9487), 695 (2539), 401 (5824) sh nm.

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6): δ 1.77 (s, 30H, $[\text{CoCp}^*_2]^+$) (distinct signals are not observed except a signal for protons of $[\text{CoCp}^*_2]^+$) ppm.

X-band solid-state ESR: $g_{\text{iso}} = 2.05$.

IR (KBr): 3036 (w), 2978 (w), 2911 (w), 1586 (m), 1468 (s), 1431 (s), 1376 (m), 1303 (s), 1151 (m), 1022 (m), 742 (s) cm^{-1} .

2. $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ Scheme IV-2. One-Electron Reduction of $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ with $[\text{CoCp}^*_2]$ and Isomerization from $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]^-$ into $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ 

調製手順

$[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ 116 mg (0.210 mmol)を脱水 DMF 120 mL に溶解させ、濃青色溶液を凍結脱気した後、デカメチルコバルトセン 67.9 mg (0.206 mmol)を加えて 50 °Cで 30 分間攪拌した。得られた深緑色の溶液から溶媒を 50 °Cで減圧留去し、一晚減圧乾燥した固体に 1:2 (v/v) ジクロロメタン/アセトン混合溶媒 30 mL を加えた後、液量をおよそ 1/2 に減圧濃縮して濾過をした。残渣をアセトン 10 × 2 mL で洗浄し、深緑色の濾液から溶媒を減圧留去した。残った深緑色固体をアセトン 5 × 0.5 mL で洗浄してから減圧乾燥することで深緑色固体として $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を得た。収量 95.3 mg (0.103 mmol, 50.0%)。X 線構造解析に適した単結晶は、固体試料を凍結脱気したジクロロメタンに溶解させ、凍結脱気したペンタンを貧溶媒とした窒素雰囲気下での蒸気拡散法によって作成した。

性質

CHN elem. anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{NiS}_2 \cdot \text{C}_0.5\text{HCl}$: C, 57.72; H, 5.12; N, 6.05. Found: C, 57.71; H, 5.18; N, 6.17.

UV-vis-NIR (DMF) λ_{max} ($\epsilon_{\text{M}}/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 1927 (875), 1761 (2204), 1407 (876), 934 (14681), 692 (3363), 398 (5882) nm.

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6): δ 1.78 (s, 30H, $[\text{CoCp}^*_2]^+$) (distinct signals are not observed except

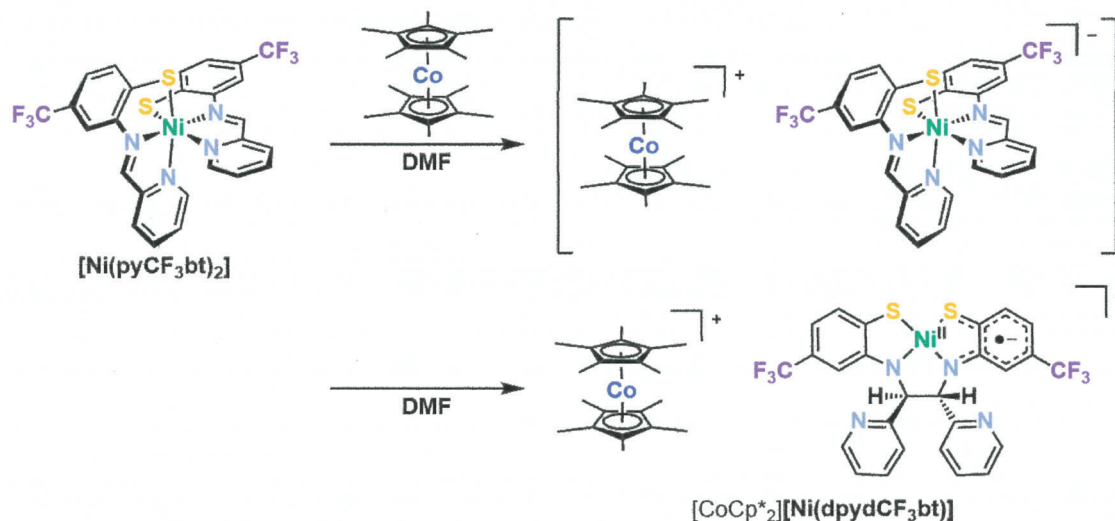
a signal for protons of $[\text{CoCp}^*_2]^+$ ppm.

X-band solid-state ESR: $g_x = 2.00$, $g_y = 2.05$, $g_z = 2.13$, $g_{\text{iso}} = 2.06$.

IR (KBr): 3042 (w), 2979 (w), 2912 (w), 1586 (m), 1550 (m), 1523 (s), 1469 (m), 1431 (m), 1306 (s), 1280 (s), 1076 (m), 963 (s), 790 (m) cm^{-1} .

3. $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$

Scheme IV-3. One-Electron Reduction of $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ with $[\text{CoCp}^*_2]$ and Isomerization from $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]^-$ into $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$



調製手順

$[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ 132 mg (0.210 mmol)を脱水 DMF 120 mL に溶解させ、濃紫色溶液を凍結脱気した後、デカメチルコバルトセン 70.0 mg (0.213 mmol)を加えて 50 °C で 30 分間攪拌した。得られた深緑色の溶液から溶媒を 50 °C で減圧留去して一晩減圧乾燥した固体に 1:10 (v/v) ジクロロメタン/アセトン混合溶媒 11 mL を加えて濾過し、暗紫色の残渣をアセトン 3 × 2 mL で洗浄した。深緑色の濾液から溶媒を減圧留去後、残った固体からアセトン 4 × 0.5 mL を用いて可溶分を抽出した。抽出液を減圧下で蒸発乾固させ、減圧乾燥することで深緑色固体として $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を得た。収量 179 mg (0.183 mmol, 87.1%)。

性質

CHN elem. anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{NiS}_2 \cdot \text{C}_{0.3}\text{H}_{0.6}\text{Cl}_{0.6}$: C, 56.97; H, 4.81; N, 5.74. Found: C, 57.03; H, 5.04; N, 5.49.

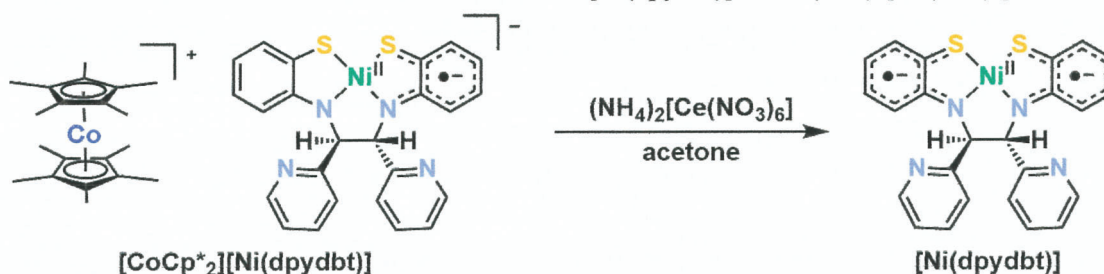
UV-vis-NIR (DMF) λ_{max} ($\epsilon_{\text{M}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 1927 (433), 1782 (1374), 1422 (409), 890 (8100), 688 (1930), 480 (2137) sh, 435 (3072) sh, 387 (5983) sh, 343 (10926) sh nm.

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6): δ 1.80 (s, 30H, $[\text{CoCp}^*_2]^+$) (distinct signals are not observed except a signal for protons of $[\text{CoCp}^*_2]^+$) ppm.

X-band solid-state ESR: $g_{\text{iso}} = 2.05$.

第二項 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ の化学的再酸化

Scheme IV-4. One-Electron Oxidation of $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ with $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$



1. 吸収スペクトル測定用試料の調製

硝酸アンモニウムセリウム(IV)をアセトンに溶解させてストック溶液($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 8.55 mg/10 mL)を調製した。 $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1.33 mg ($1.55 \mu\text{mol}$)をアセトン 2 mL に溶解させた深緑色溶液に、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ のストック溶液 0.991 mL ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ $1.55 \mu\text{mol}$)を攪拌しながら滴下した。滴下後の青みがかった暗黄色溶液から溶媒を減圧留去し、一晚減圧乾燥した。得られた固体からジクロロメタン 5 mL を用いて可溶分を抽出し、抽出液をジクロロメタンで希釈して試料溶液とした。

2. ^1H NMR スペクトル測定用試料の調製

硝酸アンモニウムセリウム(IV)をアセトンに溶解させてストック溶液($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 8.42 mg/10 mL)を調製した。 $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 3.26 mg ($3.81 \mu\text{mol}$)をアセトン 20 mL に溶解させた深緑色溶液に、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ のストック溶液 2.48 mL ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ $3.81 \mu\text{mol}$)を攪拌しながら滴下した。滴下後の青みがかった暗黄色溶液から溶媒を減圧留去し、一晚減圧乾燥した。得られた固体から重クロロホルム 1 mL を用いて可溶分を抽出し、試料溶液とした。測定後の試料溶液を減圧下で蒸発乾固させて乾燥させ、ジクロロメタン 10 mL を用いて可溶分を抽出後、抽出液を室温にて遮光下で保存した。36 日経過後、得られた懸濁液を減圧下で蒸発乾固させて乾燥させ、得られた固体から重クロロホルム 1 mL を用いて可溶分を抽出することで再び試料溶液を調製した。

第三節 結果と考察

第一項 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の化学的還元および還元生成物の構造と性質

1. $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の DMF 溶液に 1 当量のデカメチルコバルトセンを加えて反応させると、溶液は次第に濃青色から深緑色に変化し、還元生成物は深緑色固体として得られた。

窒素雰囲気下において、固体試料のジクロロメタン溶液に、貧溶媒としてペンタンを蒸気拡散させたところ、単結晶 X 線構造解析に適した黒色板状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、還元生成物は、2つのピリジン窒素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を介して生じた $S^2N^2N^2S$ 四座配位子を有し、対カチオンとしてデカメチルコバルトセニウムイオンが 1 つ存在する平面四配位のモノアニオン性錯体 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ であった (Figure IV-1)。

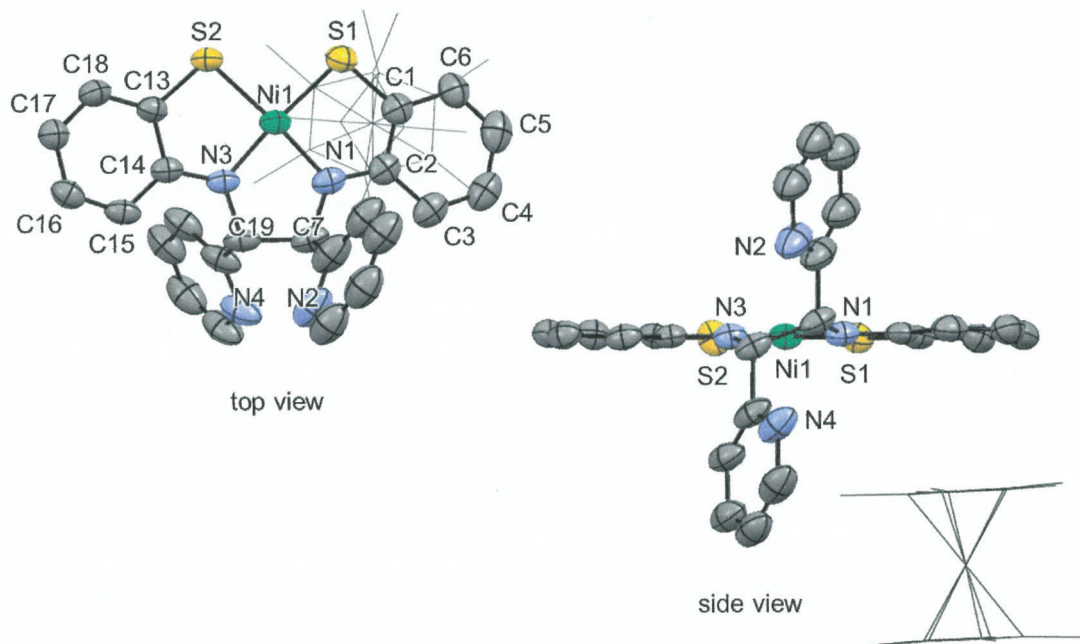


Figure IV-1. Structure of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ (left: top view, right: side view). Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. $[\text{CoCp}^*_2]^+$ is shown in wireframe and solvated CH_2Cl_2 molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table IV-1. Crystal Data and Structure Refinement
for [CoCp*₂][Ni(pybt)₂]·2CH₂Cl₂

Empirical formula	C ₄₆ H ₅₂ Cl ₄ CoN ₄ NiS ₂
Formula weight	984.51
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	black, plate
Crystal size	0.55 × 0.17 × 0.07 mm ³
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.3345(4) Å <i>b</i> = 22.2711(6) Å <i>c</i> = 18.1248(7) Å <i>β</i> = 109.540(4) °
Volume	4692.2(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.394 g/cm ³
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2.00σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0767
<i>wR</i> ₂ (all reflections) ^{b)}	0.2248
Goodness of fit indicator	1.043

a) $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$

b) $wR_2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$

CCDC number: 1970594

固体試料については重アセトン溶液の ¹H NMR スペクトル測定, 固体 ESR スペクトル測定, DMF 溶液の吸収スペクトル測定, CHN 元素分析および IR スペクトル測定を行った。¹H NMR スペクトルにおいては, 対カチオンとして存在するデカメチルコバルトセニウムに由来する 1 重線のシグナルが 1.77 ppm に観測されるのみであった。また, CHN 元素分析の結果は, X 線構造解析で明らかとなった構造に対応する組成に 0.5 当量のジクロロメタンを加えた組成の計算値と ±0.3% 未満で一致した。以上より, [Ni(pybt)₂] の還元生成物として得られた深緑固体は [CoCp*₂][Ni(dpdbt)]·0.5CH₂Cl₂ と考えられる (収率 91.8%)。

2. $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$

$[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ のDMF溶液に1当量のデカメチルコバルトセンを加えて反応させると、溶液は次第に濃青色から深緑色に変化し、還元生成物は深緑色固体として得られた。窒素雰囲気下において、固体試料のジクロロメタン溶液に、貧溶媒としてペンタンを蒸気拡散させたところ、単結晶X線構造解析に適した緑色板状結晶が得られた。単結晶X線構造解析の結果、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ と同様の骨格構造を有し、対カチオンとしてデカメチルコバルトセニウムイオンが1つ存在する平面四配位のモノアニオン性錯体 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ であった (Figure IV-2)。

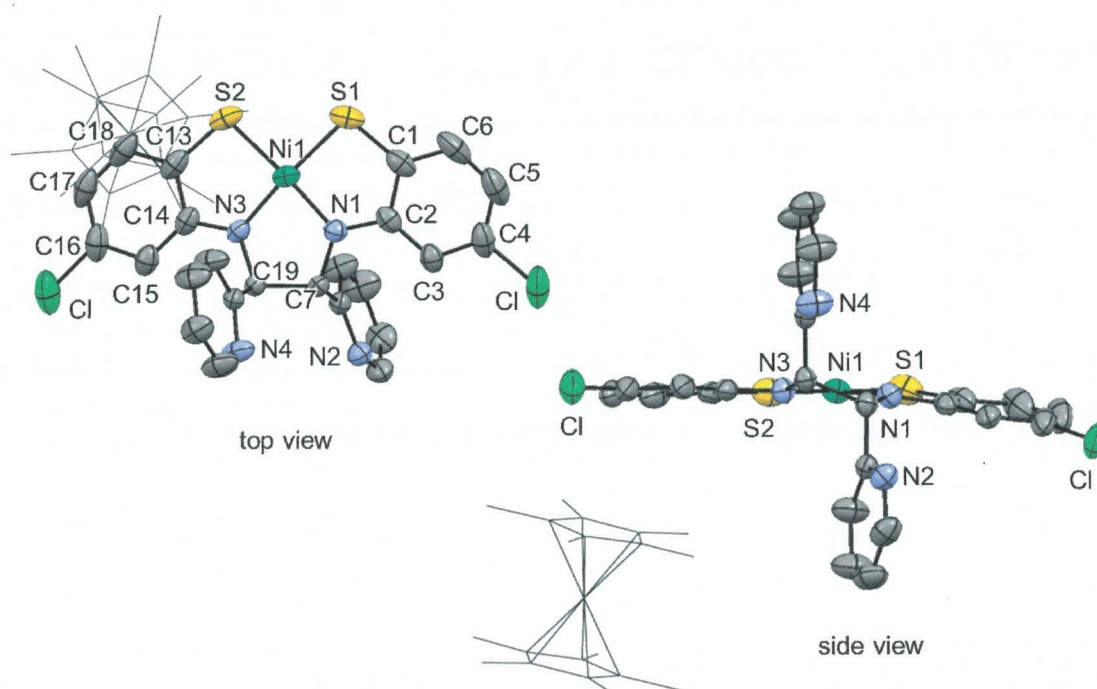


Figure IV-2. Structure of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})]$ (left: top view, right: side view). Atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids. $[\text{CoCp}^*_2]^+$ is shown in wireframe and solvated CH_2Cl_2 molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table IV-2. Crystal Data and Structure Refinement
for [CoCp*₂][Ni(dpydClbt)]·2CH₂Cl₂

Empirical formula	C ₄₆ H ₅₀ Cl ₆ CoN ₄ NiS ₂
Formula weight	1053.40
Temperature	200 K
Crystal color, morphology	green, plate
Crystal size	0.55 × 0.42 × 0.06 mm ³
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.1761(3) \text{ \AA}$ $b = 12.4123(4) \text{ \AA}$ $c = 19.1814(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.674(2)^\circ$ $\beta = 91.868(2)^\circ$ $\gamma = 96.713(3)^\circ$
Volume	2387.24(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.465 g/cm ³
R_1 ($I > 2.00\sigma(I)$) ^{a)}	0.0481
wR_2 (all reflections) ^{b)}	0.1300
Goodness of fit indicator	1.030

a) $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$

b) $wR_2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

CCDC number: 1970595

固体試料については重アセトン溶液の ¹H NMR スペクトル測定, 固体 ESR スペクトル測定, DMF 溶液の吸収スペクトル測定, CHN 元素分析および IR スペクトル測定を行った。¹H NMR スペクトルにおいては, 対カチオンのデカメチルコバルトセニウムに由来する 1 重線のシグナルのみが観測された。また, CHN 元素分析の結果は, X 線構造解析で明らかとなった構造に対応する組成に 0.5 当量のジクロロメタンを加えた組成の計算値と ±0.3% 未満で一致した。以上より, [Ni(pyClbt)₂] の還元生成物として得られた深緑固体は [CoCp*₂][Ni(dpydClbt)]·0.5CH₂Cl₂ と考えられる (収率 50.0%)。

3. $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$

$[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ のDMF溶液に1当量のデカメチルコバルトセンを加えて反応させると、溶液は次第に濃紫色から深緑色に変化し、還元生成物は深緑色固体として得られた。この試料についても単結晶の作成を試みたが、X線回折測定に適した結晶は得られなかった。そのため、この固体試料について重アセトン溶液の ^1H NMRスペクトル測定、固体ESRスペクトル測定、DMF溶液の吸収スペクトル測定およびCHN元素分析を行った。 ^1H NMRスペクトルにおいては、対カチオンと考えられるデカメチルコバルトセニウムに由来する1重線のシグナルのみが観測された。また、後述の吸収スペクトル、固体ESRスペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果から $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ を基本骨格とし、対カチオンとしてデカメチルコバルトセニウムイオンが1つ存在する平面四配位のモノアニオン性錯体 $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$ であると考えられる。さらに、CHN元素分析の結果は、想定される $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]$ に対応する組成に0.3当量のジクロロメタンを加えた組成の計算値と $\pm 0.3\%$ 未満で一致した。以上より、 $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ の還元生成物として得られた深緑固体は $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ と考えられる(収率 87.1%)。

第二項 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類の電子状態

配位子が開殻一重項ジアニオンであるノンイノセント型の錯分子 $[\text{Ni}(\text{ddb})]$ を1電子還元することで得られる $[\text{Ni}(\text{ddb})]^-$ の配位平面の原子間結合距離は、 $[\text{Ni}(\text{ddb})]$ と配位子が開殻テトラアニオン($[\text{Ni}(\text{ddb})]^{2-}$)に対応するシッフ塩基錯体 $[\text{Ni}(\text{phbt})_2]$ の間になることを報告しており^{1,2}、単結晶X線構造解析を行うことができた $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ においても、配位平面の原子間結合距離は $[\text{Ni}(\text{ddb})]$ と $[\text{Ni}(\text{phbt})_2]$ の間となっていた (Table IV-3, 原子間結合距離が $[\text{Ni}(\text{ddb})]$ と $[\text{Ni}(\text{phbt})_2]$ の間となっているものを紫色で示した)。したがって、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ の配位子はラジカルトリアニオンであり、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ は開殻一重項のノンイノセント型錯体の1電子還元体であると考えられる。

Table IV-3. Selected Bond Lengths (Å) and Dihedral Angle (deg.) for [Ni(dpdydbt)]⁻, [Ni(pybt)₂], [Ni(dpdydClbt)]⁻, [Ni(pyClbt)₂], [Ni(dddbt)]⁻, [Ni(dddbt)]⁻, [Ni(phbt)₂]

	[Ni(dpdydbt)] ⁻	[Ni(pybt) ₂]	[Ni(dpdydClbt)] ⁻	[Ni(pyClbt) ₂]	[Ni(dddbt)] ⁻	[Ni(dddbt)] ⁻	[Ni(phbt) ₂]
Ni(1)-S(1)	2.1467(15)	2.4035(11)	2.1474(9)	2.3780(9)	2.1457(8)	2.1239(6)	2.1827(4)
Ni(1)-S(2)	2.1531(13)	2.3833(8)	2.1334(8)	2.3790(8)	2.1478(9)	2.1264(7)	2.1827(4) ^{#1}
Ni(1)-N(1)	1.834(4)	2.037(2)	1.823(2)	2.032(2)	1.823(2)	1.822(2)	1.9249(12)
Ni(1)-N(3)	1.829(4)	2.037(2)	1.828(2)	2.030(2)	1.818(2)	1.8110(18)	1.9249(12) ^{#1}
Ni(1)-N(2)		2.142(3)		2.157(2)			
Ni(1)-N(4)		2.127(2)		2.129(2)			
S(1)-C(1)	1.751(5)	1.747(3)	1.743(3)	1.742(3)	1.748(3)	1.720(3)	1.7629(15)
S(2)-C(13)	1.738(5)	1.737(3)	1.744(3)	1.735(3)	1.752(3)	1.715(2)	1.7629(15) ^{#1}
N(1)-C(2)	1.352(7)	1.418(4)	1.359(3)	1.405(4)	1.368(4)	1.344(3)	1.4353(16)
N(3)-C(14)	1.366(6)	1.409(4)	1.355(3)	1.410(3)	1.370(4)	1.355(3)	1.4353(16) ^{#1}
N(1)-C(7)	1.464(7)	1.281(5)	1.465(4)	1.282(3)	1.459(4)	1.466(3)	1.287(2)
N(3)-C(19)	1.453(6)	1.285(3)	1.451(3)	1.281(4)	1.459(4)	1.474(3)	1.287(2) ^{#1}
C(1)-C(2)	1.413(8)	1.402(5)	1.428(5)	1.404(3)	1.422(4)	1.426(3)	1.399(2)
C(13)-C(14)	1.422(6)	1.409(4)	1.426(4)	1.406(4)	1.417(4)	1.428(3)	1.399(2) ^{#1}
C(1)-C(6)	1.419(8)	1.409(5)	1.392(5)	1.405(5)	1.393(4)	1.404(4)	1.395(2)
C(13)-C(18)	1.416(7)	1.407(4)	1.392(4)	1.405(4)	1.387(5)	1.406(4)	1.395(2) ^{#1}
C(2)-C(3)	1.421(7)	1.396(4)	1.400(4)	1.399(4)	1.411(4)	1.415(4)	1.383(2)
C(14)-C(15)	1.415(7)	1.396(4)	1.396(4)	1.393(3)	1.404(4)	1.413(3)	1.383(2) ^{#1}
C(3)-C(4)	1.371(10)	1.369(6)	1.373(4)	1.365(5)	1.390(4)	1.373(4)	1.390(2)
C(15)-C(16)	1.375(8)	1.370(5)	1.382(4)	1.369(4)	1.388(5)	1.360(4)	1.390(2) ^{#1}
C(4)-C(5)	1.398(10)	1.383(6)	1.364(6)	1.373(4)	1.397(5)	1.404(4)	1.387(3)
C(16)-C(17)	1.397(8)	1.380(4)	1.387(6)	1.382(4)	1.385(5)	1.415(4)	1.387(3) ^{#1}
C(5)-C(6)	1.373(9)	1.376(5)	1.382(6)	1.371(4)	1.379(5)	1.368(4)	1.384(2)
C(17)-C(18)	1.361(8)	1.381(5)	1.355(6)	1.365(4)	1.387(5)	1.363(4)	1.384(2) ^{#1}
Dihedral angle ^a	1.27	83.51	4.34	84.87	1.19	7.59	23.36

^aDihedral angle composed of NiSN planes.

Symmetry operators: #1 -X+1, Y, -Z+1/2

$[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類はいずれも、 ^1H NMR スペクトルの 1.8 ppm 付近に、対カチオンのデカメチルコバルトセニウムに由来する 1 重線のシグナルのみを示した (Figure IV-3)。

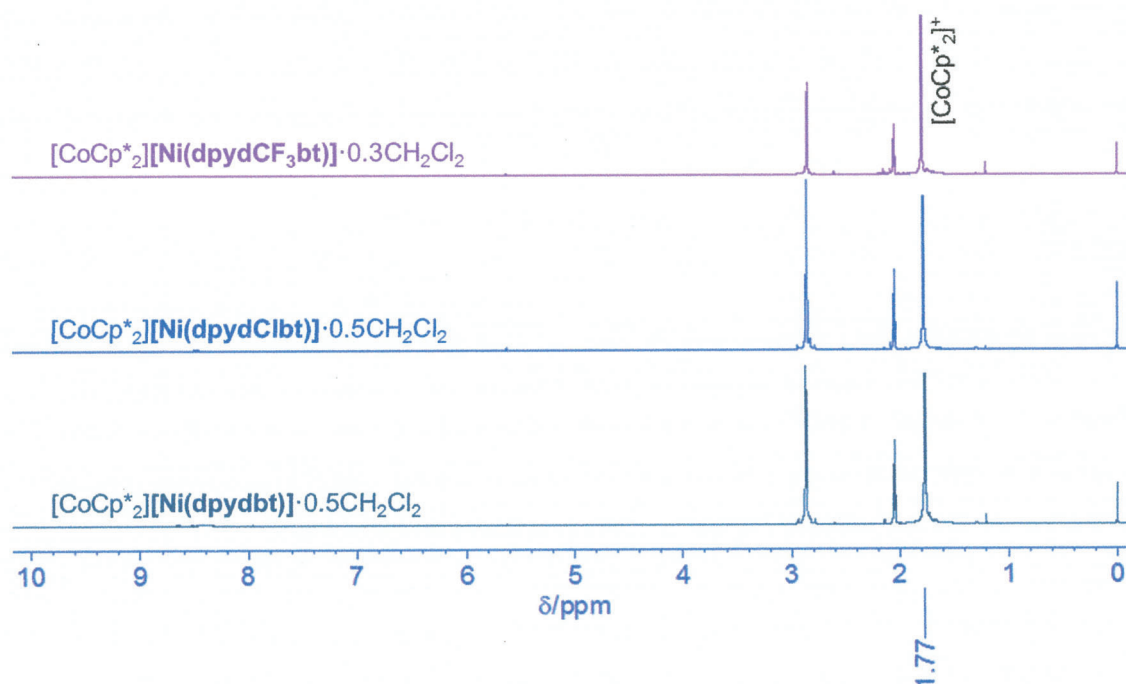


Figure IV-3. ^1H NMR (400 MHz) spectra of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})]^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (bottom, dark blue line), $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (middle, blue line) and $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^- \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (top, violet line) in acetone- d_6 .

DMF 溶液の吸収スペクトルにおいて、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$ はそれぞれ 913, 934 およびに 890 nm に特徴的な吸収ピークを示した (Figure IV-4)。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は閉殻ジアニオン部分と開殻モノアニオン部分の間での原子価間電荷移動遷移 (intervalence charge-transfer, IVCT) に由来する吸収を示すことから^{1,2b,2c}、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類の配位子もまたラジカルトリアニオンであると考えられる。その IVCT に由来する吸収ピークの波長は、置換基が塩素原子の場合にはレッドシフトしているのに対して、トリフルオロメチル基の場合ではブルーシフトしており、これは還元前の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類が示す LMCT に由来する吸収ピークの傾向と一致していた。

室温での ESR スペクトルにおいて、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ は $g_{\text{iso}} = 2.05$ の等方的なシグナルを示した (Figure V-5)。このようなシグナルの等方性は、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ の SOMO が主に配位子に由来する軌道であるためと考えられる (Figure IV-5)。一方で、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ はロンビクなシグナルを示した。このことは、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ では、その SOMO にニッケルに由来する軌道の寄与があることを意味しているが³、既報のノンイノセント型錯体の 1 電子還元体に比べてその異方性が小さいことから¹、Ni(III) (閉殻テトラアニオン配位子) の寄与は小さいものと考えられる。 $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$ のシグナルは $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ のものに類似していたが、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ に比べてブロードであり、僅かに異方性が見られた。

これらの結果より, $[\text{Ni}(\text{dpyd}bt)]^-$ 類は分光的にも開殻一重項のノンイノセント型錯体の1電子還元体であり, その配位子は主にラジカルトリアニオンであると言える。

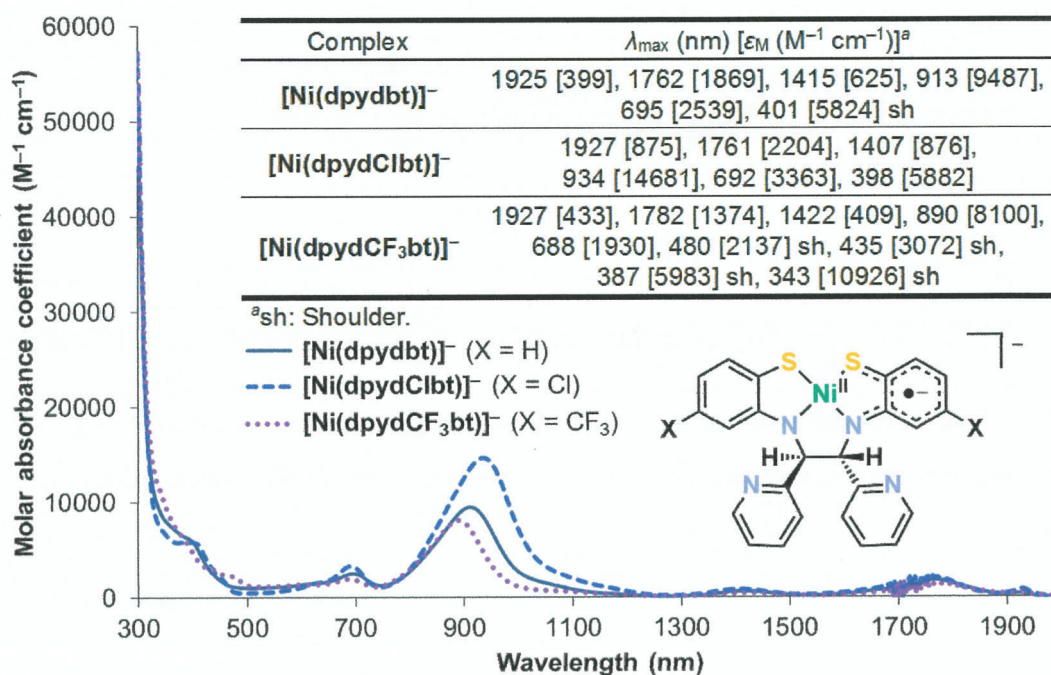


Figure IV-4. UV-vis-NIR spectra of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpyd}bt)] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (dark blue solid line), $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCl}bt)] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (blue dashed line) and $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3bt)] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (violet dotted line) in DMF. Inset table: UV-vis-NIR absorption data.

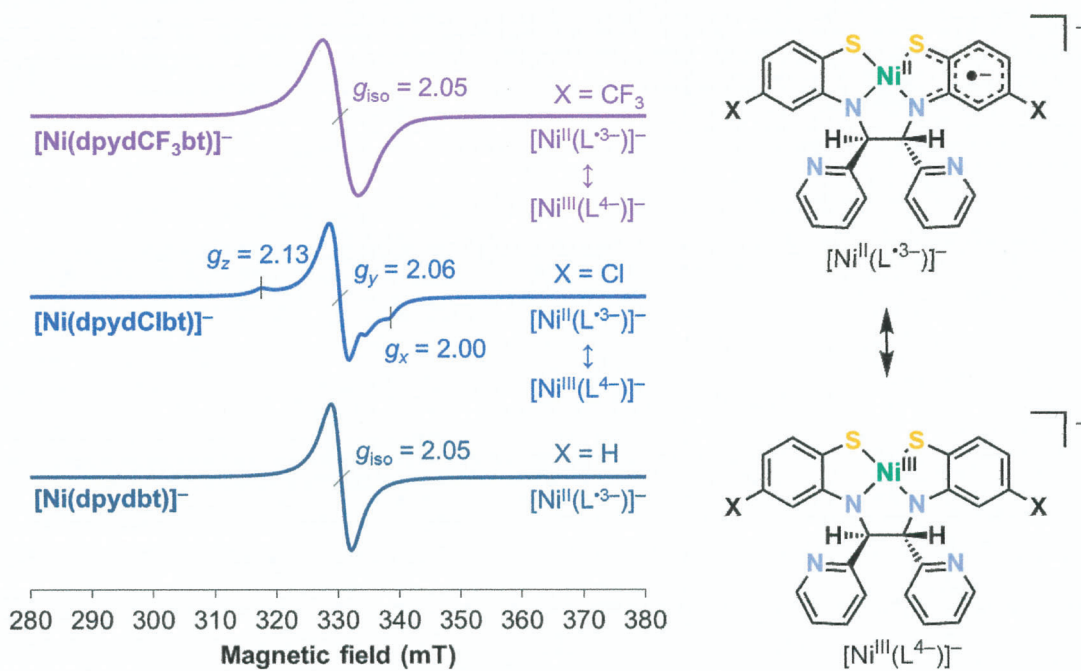


Figure V-5. X-band solid-state ESR spectra of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (bottom, dark blue line), $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (middle, blue line) and $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (top, violet line) at r.t..

第三項 $[\text{Ni}(\text{dpyd}bt)]^-$ 類の電気化学的性質

$[\text{Ni}(\text{dpyd}bt)]^-$ 類は、DMF 溶液中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)において、いずれも自然電位よりも還元側に 1 組、酸化側に 1 組の可逆な酸化還元波、さらに酸化側に非可逆な酸化波を 1 つ示した (Figure IV-6 および Table IV-4)。これらの可逆な第一還元波および第一酸化波は、ノンイノセント型錯体に特徴的な配位子上での還元および酸化であると考えられる。その還元波および酸化波は、置換基の電子求引性の強さに応じて酸化側にシフトしており、トリフルオロメチル基を有する $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3bt)]^-$ が最も酸化側の電位にそれらの酸化還元挙動を示した。加えて、 $[\text{Ni}(\text{dpyd}bt)]^-$ 類の酸化波および還元波のピーク電流の値は、掃引速度の平方根と直線関係を示したため、いずれの錯体も電極反応は拡散律速である (Figure IV-7–IV-9)。

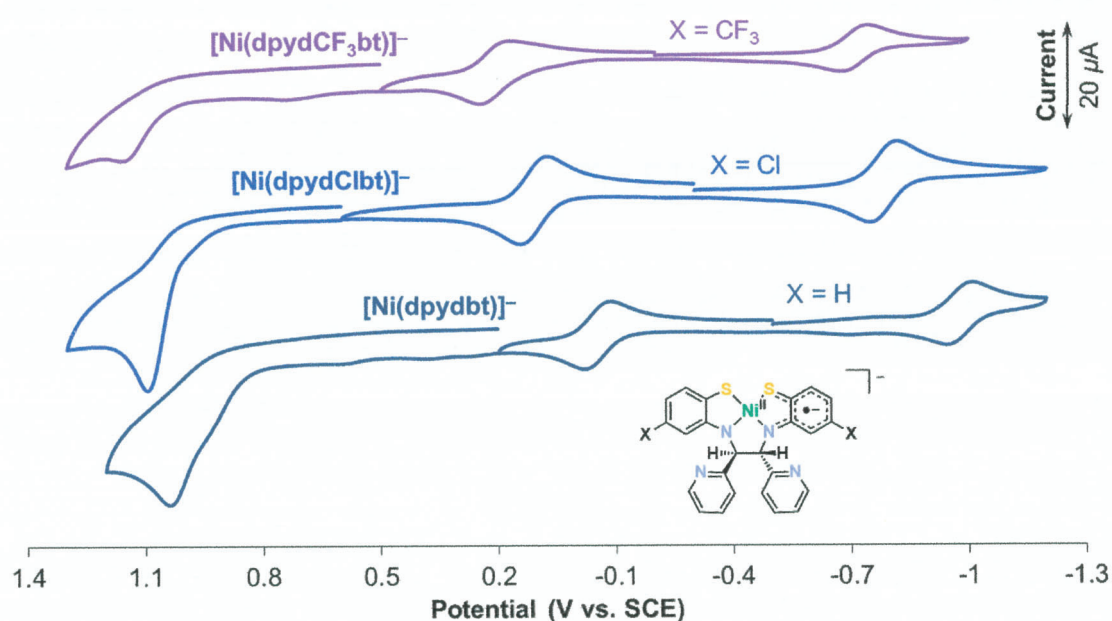


Figure IV-6. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpyd}bt)]^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (bottom, dark blue line), $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (middle, blue line) and $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3bt)]^- \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (top, violet line) in DMF containing 0.10 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte at a scan rate of 50 mV/s.

Table V-4. Oxidation and Reduction Potentials (V vs. SCE) of [Ni(dpydbt)]⁻ Family

		E_1	E_2	(E_{oc})	E_3
[CoCp* ₂][Ni(dpydbt)]	Red		-0.09		-1.01
	Ox	1.04	-0.02		-0.94
	Redox		-0.05 r	(-0.13)	-0.98 r
[CoCp* ₂][Ni(dpydClbt)]	Red		0.07		-0.82
	Ox	1.10	0.14		-0.75
	Redox		0.11 r	(-0.07)	-0.78 r
[CoCp* ₂][Ni(dpydCF ₃ bt)]	Red		0.17		-0.74
	Ox	1.16	0.25		-0.68
	Redox		0.21 qr	(-0.19)	-0.71 r

r: Reversible; qr: Quasi-reversible.

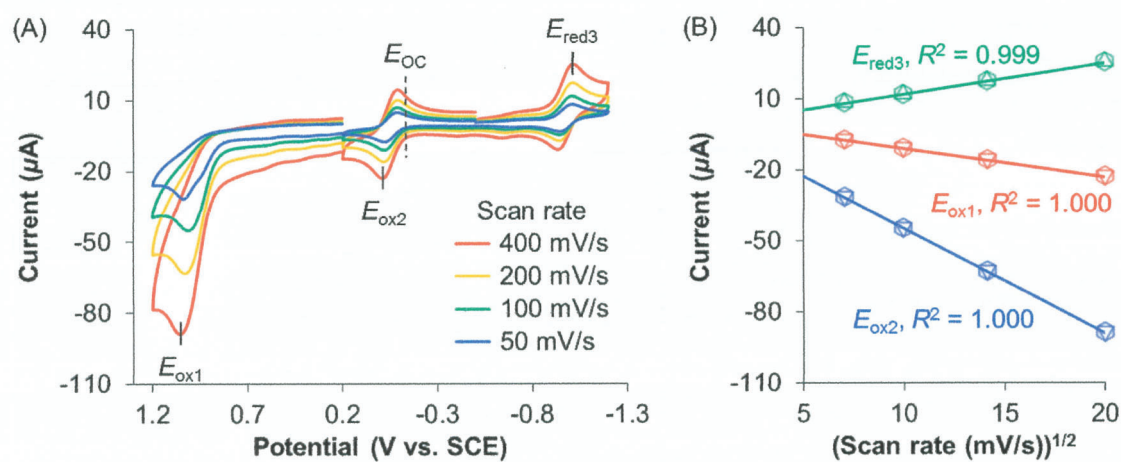


Figure IV-7. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM [CoCp*₂][Ni(dpydbt)]·0.5CH₂Cl₂ in DMF containing 0.10 M *n*-Bu₄NClO₄ as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. (scan rate)^{1/2}, for first reduction (E_{red3}), first oxidation (E_{ox2}) and second oxidation (E_{ox1}) waves.

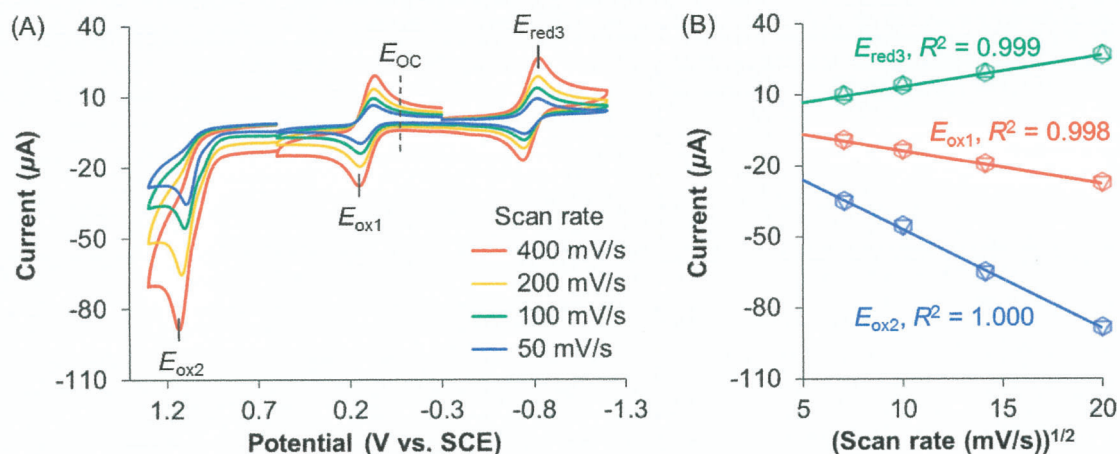


Figure IV-8. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$, for first reduction ($E_{\text{red}3}$), first oxidation ($E_{\text{ox}2}$) and second oxidation ($E_{\text{ox}1}$) waves.

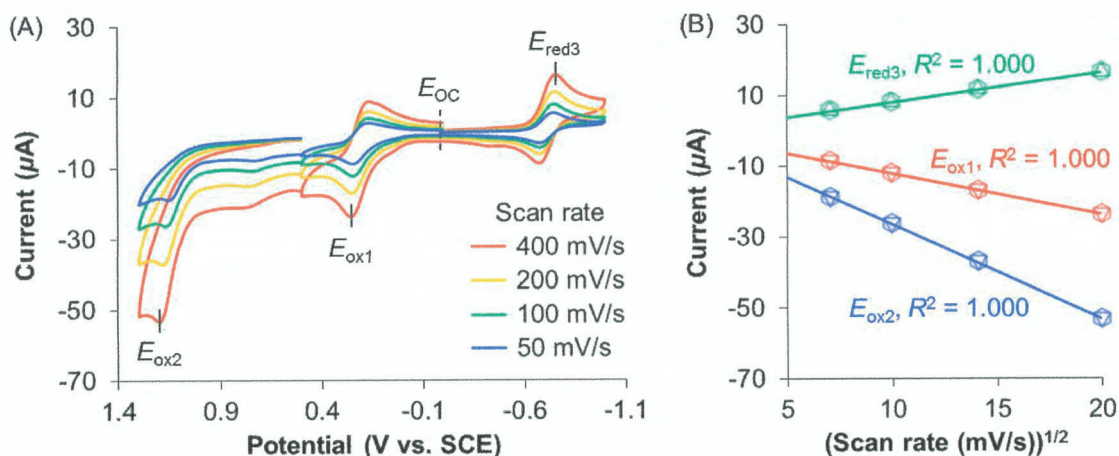


Figure IV-9. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte at various scan rates. (B) Plots of peak currents vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$, for first reduction ($E_{\text{red}3}$), first oxidation ($E_{\text{ox}2}$) and second oxidation ($E_{\text{ox}1}$) waves.

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の化学的還元は対応する開殻一重項のノンイノセント型錯体の1電子還元体である $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類を与えた。しかしながら、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のCVにおいて、第1還元波が観測された後に酸化側へ折り返して走査した際のボルタモグラムは、いずれも、化学的に還元することで得られた $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類ものとは一致しない(**Figure IV-10**)。これは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は還元されると同時にノンイノセント型錯体に変換されるわけではないことを意味している。また、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の第一還元波は、準可逆あるいは非可逆であり、これは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は還元を受けるとその構造が大きく歪むためと考えられる。加えて、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の第1酸化波に対する返しの還元波の電位は、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の第1還元波の電位よりも、およそ1V酸化側に位置しているため、同じ1電子還元体であっても、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類は $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類よりも酸化に対して安定

である。したがって、ノンイノセント型錯体の1電子還元体である $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類は、還元を受けて大きく構造が歪んだ $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類が1電子還元状態を安定化するために異性化して生成すると考えられる (Scheme IV-5)。一方で、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類はいずれも第一酸化波は可逆的な挙動を示した。このことは、サイクリックボルタンメトリーの時間スケールでは、酸化により生じた開殻一重項のノンイノセント型錯分子である $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類は安定であることが示された (Scheme IV-6)。

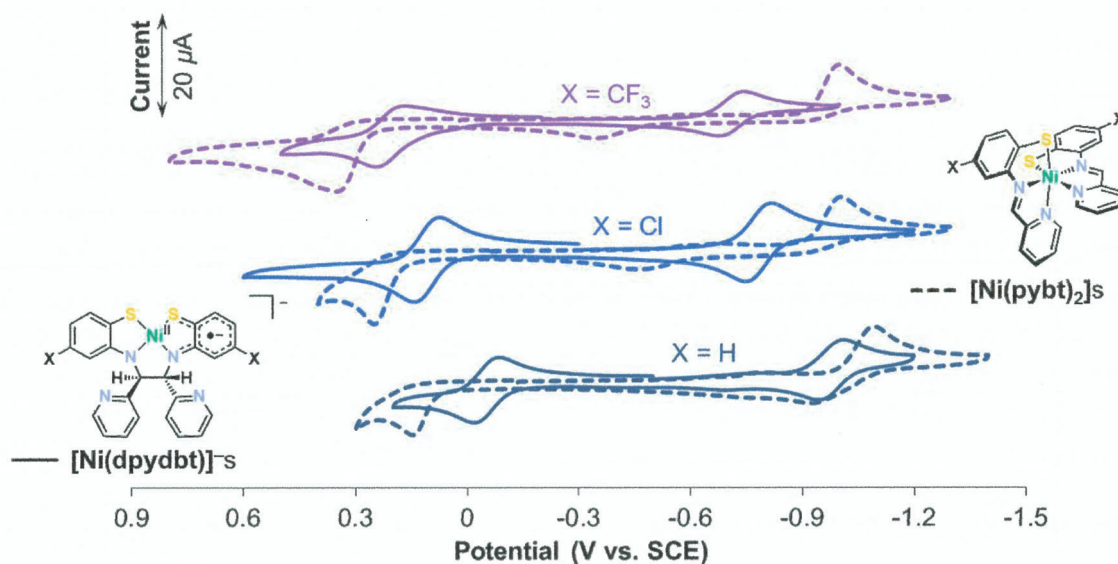
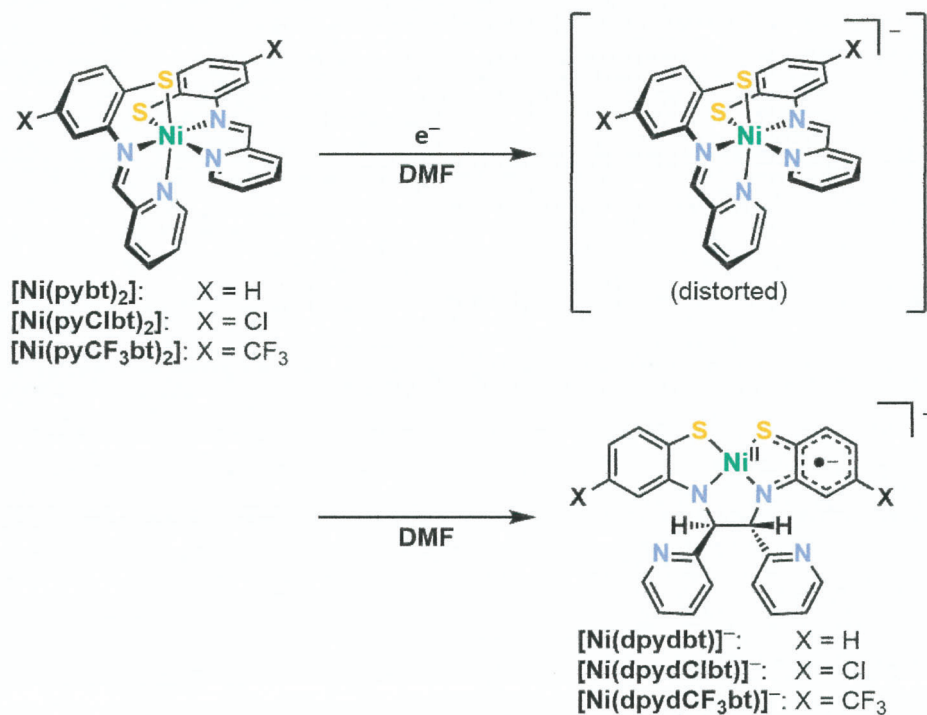
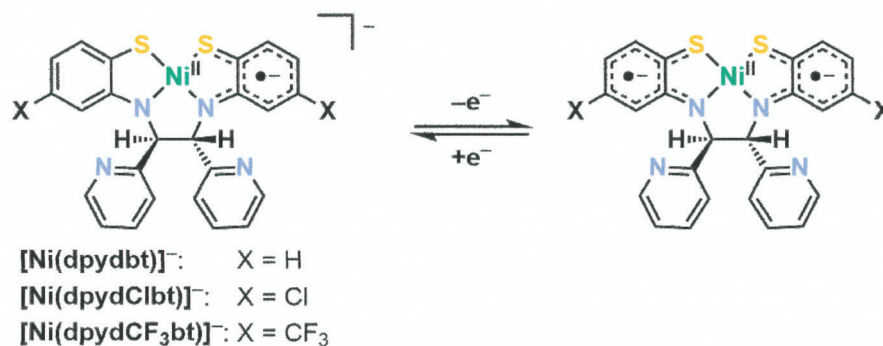


Figure IV-10. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (bottom, dark blue solid line), $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ (bottom, dark blue dashed line), $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (middle, blue solid line), $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ (middle, blue dashed line), $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (top, violet solid line) and $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ (top, violet dashed line) in DMF containing 0.10 M $^t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte at a scan rate of 50 mV/s.

Scheme IV-5. One-Electron Reduction of $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ Family
and Isomerization into $[\text{Ni}(\text{dpyd})]^-$ Family



Scheme VI-6. (Quasi-)Reversible Oxidation of $[\text{Ni}(\text{dpyd})]^-$ Family in Electrode Process



第四項 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の化学的再酸化

$[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の酸化体であるノンイノセント型錯分子 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ は、サイクリックボルタンメトリーの時間スケールでは、安定に存在することが明らかとなった。そこで、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の生成を分光学的に確認するために、1 当量の硝酸アンモニウムセリウム(IV)を用いて $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ を速やかに 1 電子酸化して、吸収スペクトルおよび ^1H NMR スペクトルを測定した。

ジクロロメタン溶液の吸収スペクトルは、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ が示す 913 nm の IVCT に由来する吸収よりも短波長側の 839 nm に、開殻一重項のノンイノセント型錯分子に特徴的な配位子内電荷移動 (intraligand charge-transfer, ILCT) に帰属される吸収を示した (Figure IV-11)^{1,2b,2c}。一方、重クロロホルム溶液の ^1H NMR スペクトルは、芳香族領域に、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の構造に対応するシグナルを示した (Figure IV-12)。したがって、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ から直接に開殻一重項のノンイノセント型錯分子 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ へ誘導することはできないが、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の還元により得られる 1 電子還元体 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ を経由することで $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ が得られることが明らかとなった (Scheme IV-7)。しかしながら、時間が経過すると、吸収スペクトルにおいては、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の ILCT に由来する吸収のピーク強度が次第に低下し、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の LMCT に由来する吸収ピークが現れることもなかった (Figure IV-13)。また、 ^1H NMR スペクトルにおいても、芳香族領域のシグナル強度が低下した (Figure IV-14)。したがって、溶液中において、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ は、その構造を保ち続けることができず、既報の側鎖にフェニル基を有する N_2S_2 配位のノンイノセント型錯分子のようにシッフ塩基錯体への異性化もしない不安定な化学種であることが明らかとなった。

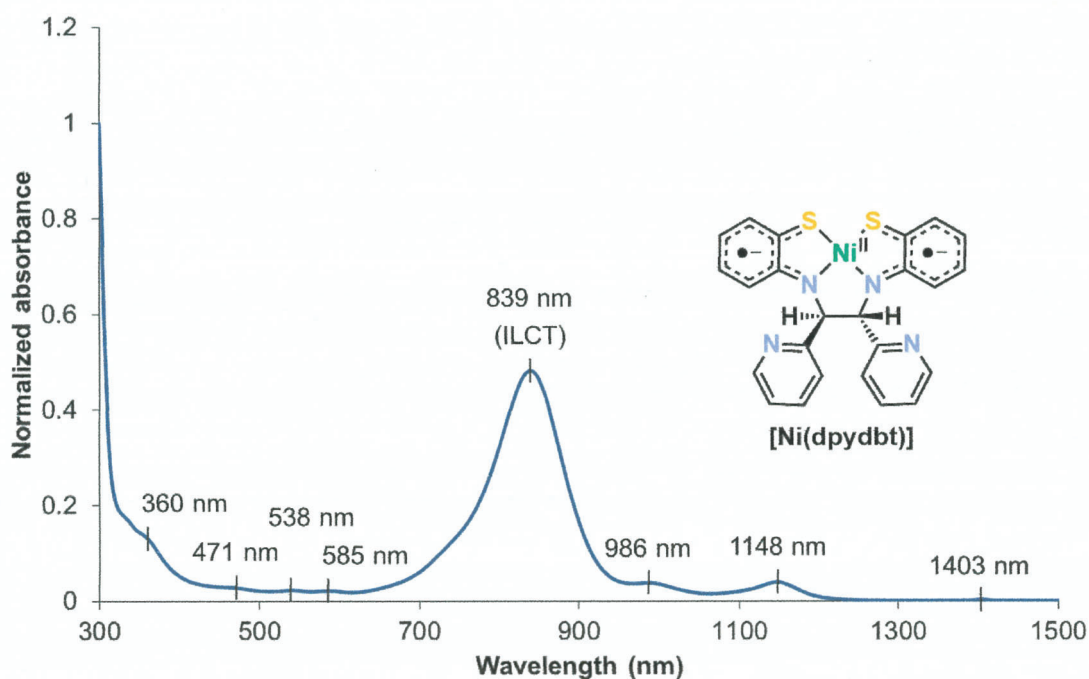


Figure IV-11. UV-vis-NIR spectrum of CH_2Cl_2 solutions of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ oxidized with 1 equiv. of $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

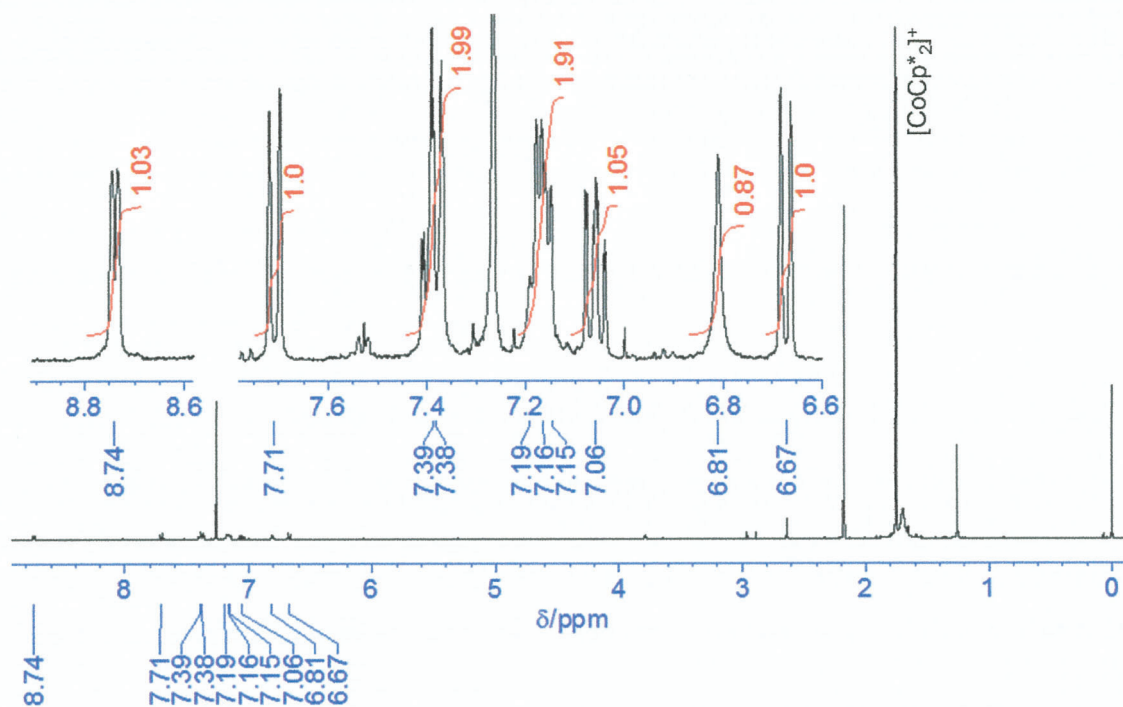
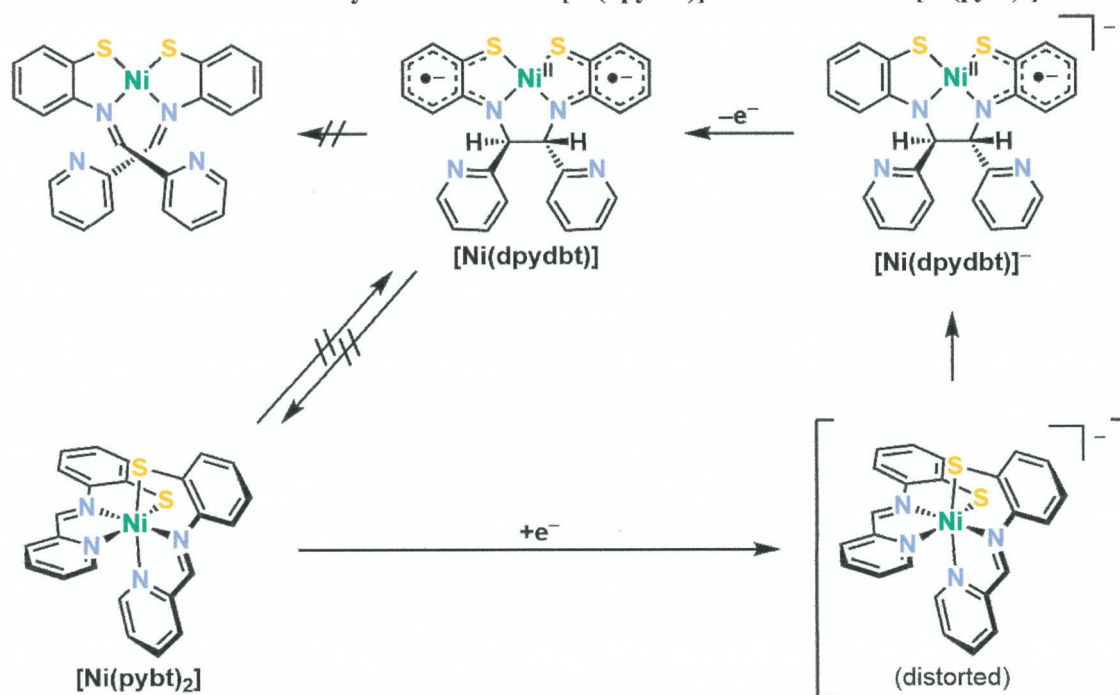


Figure IV-12. ^1H NMR (400 MHz) spectrum of CDCl_3 solution of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ oxidized with 1 equiv. of $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

Scheme IV-7. Pathway of Formation of $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ from Octahedral $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$



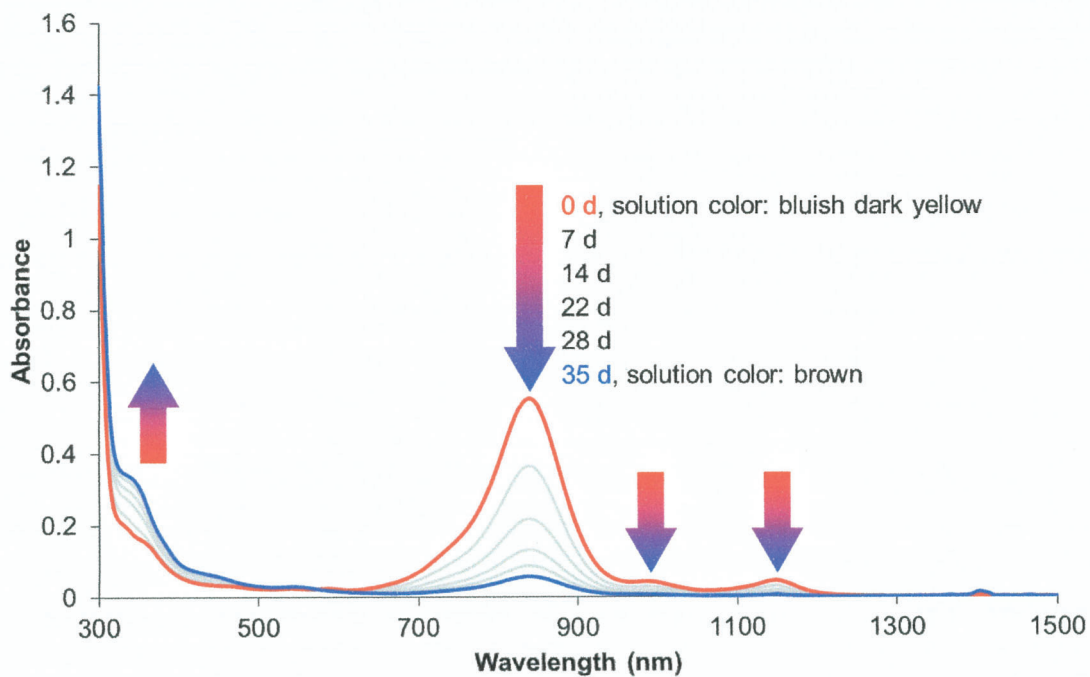


Figure IV-13. Time-dependent UV-vis-NIR spectra of CH_2Cl_2 solution of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ oxidized with 1 equiv. of $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. The sample solution was stored in the dark at r.t..

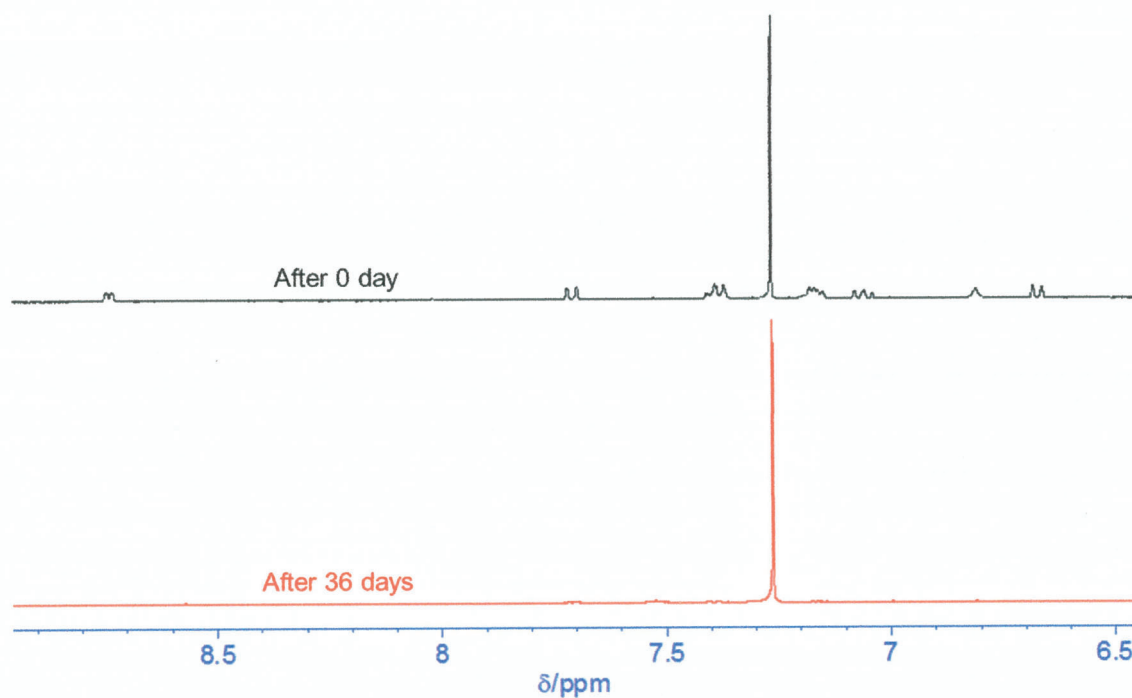


Figure IV-14. ^1H NMR (400 MHz) spectra of CDCl_3 solution of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ oxidized with 1 equiv. of $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

第四節 結論

光水素発生系において生じると考えられる $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の 1 電子還元体を化学的還元によって調製した。六配位八面体型の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は、1 電子還元生成物として、2 つのピリジン窒素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を介して生じた $S^{\wedge}N^{\wedge}N^{\wedge}S$ 四座配位子を有する平面四配位のモノアニオン性錯体 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類を与えた。X 線構造解析において、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ の配位平面の原子間結合距離は、開殻一重項ジアニオン配位子と閉殻テトラアニオン配位子の間であり、また、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類の吸収スペクトルは、閉殻ジアニオン部分と開殻モノアニオン部分の間での IVCT に由来する吸収を示したことから、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類は、それらの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明らかとなった。ESR スペクトルもそれを支持するシグナルを示し、電子求引基を有する場合では、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。 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類の CV 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。しかしながら、この挙動は $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のものとは一致しないため、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類は、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類が還元を受けて大きく構造が歪んだ後、それらの異性化によって生成すると考えられる。一方、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ を素早く化学的に 1 電子酸化すると、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ から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、吸収スペクトルにおける ILCT 由来の吸収および ^1H NMR スペクトルにおける芳香族領域のシグナルから明らかとなった。しかしながら、それらの吸収およびシグナルの強度は時間とともに低下し、シッフ塩基錯体への異性化も確認されなかったことから、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ は溶液中において不安定であることが示された。

第五節 参考文献

1. Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N₂S₂-Type Nickel Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12129–12138.
2. (a) Sproules, S.; Kapre, R. R.; Roy, N.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. The molecular and electronic structures of monomeric cobalt complexes containing redox noninnocent *o*-aminobenzenethiolate ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2702–2714. (b) Herebian, D.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. Experimental Evidence for the Noninnocence of *o*-Aminothiophenolates: Coordination Chemistry of *o*-Iminothionebenzosemiquinonate(1-) π -Radicals with Ni(II), Pd(II), Pt(II). *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012–10023. (c) Ray, K.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K. Electronic Structure of Square Planar Bis(benzene-1,2-dithiolato)metal Complexes [M(L)₂]^z (z = 2-, 1-, 0; M = Ni, Pd, Pt, Cu, Au): An Experimental, Density Functional, and Correlated ab Initio Study. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5345–5360. (d) Denny, J. A.; Darensbourg, M. Y. Metallodithiolates as Ligands in Coordination, Bioinorganic, and Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5248–5273.
3. Ciccione, J.; Leconte, N.; Luneau, D.; Philouze, C.; Thomas, F. Geometric and Electronic Structures of Nickel(II) Complexes of Redox Noninnocent Tetradentate Phenylenediamine Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 649–665.

第五章 [Ni(pybt)₂]類の水素生成触媒反応機構

第一節 緒言

光水素発生触媒系において生じると考えられる[Ni(pybt)₂]類の1電子還元体を得るために、[Ni(pybt)₂]類を化学的に還元して反応生成物を調査したところ、それらは1電子還元の後、配位ピリジン窒素原子の脱配位を伴って N⁺S⁺S⁺N 四座配位子を有するノンイノセント型錯体の1電子還元体である[Ni(dpydbt)]⁻類へと変換されることが明らかとなった。これは、光水素触媒系において、[Ni(pybt)₂]類の1電子還元によって[Ni(dpydbt)]⁻類が生成し、それらが水の還元反応を触媒する可能性を示唆する結果であった。空の配位座を持たない[Ni(pybt)₂]類に対して、[Ni(dpydbt)]⁻類は、ノンイノセント型錯体の特徴である酸化還元活性な配位子が電子を蓄えるときともにリーとなったピリジル基の窒素原子がプロトン付加を促進することで効果的に水の還元反応を触媒できると予想される。

そこで本章では、[Ni(pybt)₂]類および[Ni(dpydbt)]⁻類の水素発生反応における触媒作用をプロトン存在下での電気化学的測定によって調査し、さらに、光水素発生系において[Ni(dpydbt)]⁻類が WRC として作用するのかについても明らかにすることで、[Ni(pybt)₂]を用いた水素発生における水素生成触媒反応機構を推定した。

第二節 実験項

第一項 サイクリックボルタンメトリー(CV)におけるプロトン還元

脱水 *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)に錯体および支持電解質として過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを加えた試料溶液に、マイクロシリンジを用いてプロトン源として酢酸を一定量添加し、十分に窒素を通じて脱気後、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。また、作用電極は、測定後には表面を研磨し、蒸留水で十分に洗浄してから乾燥させ、常に表面をきれいに保って次の測定に用いた。

第二項 光水素発生反応

光水素発生反応については III-ii-1 と同様の方法にて行った。

第三節 結果と考察

第一項 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類および $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類のに対するプロトン付加

Eisenberg らによって報告された六配位八面体型のトリス(ピリジンチオレート)ニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]$ が水の還元反応を触媒する際の最初の過程は、ピリジル窒素原子へのプロトン付加による脱キレートであると考えられている¹。そこで、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類および $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類に対するプロトン付加について、吸収スペクトルにより調査した。

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の試料溶液にプロトン源として 50 当量の酢酸を添加したが、吸収スペクトルを測定したが、いずれの溶液においても、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類に特徴的な LMCT に由来する吸収ピークの強度は変化しなかった (Figure V-1)。このことは、光水素発生触媒系において、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類に対するプロトン付加は起こらず、先にそれらの還元が起こることを意味している。また、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類についても同様であり、それらの IVCT に対応する吸収ピークの強度は 50 当量の酢酸存在下においても変化を示さず、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類はフリーのピリジル窒素原子を有しているものの、それらに対するプロトン付加も起こらないと考えられる。したがって、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類および $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類に対するプロトン付加は起こらず、そのような過程は水の還元反応を触媒する過程にも含まれていないと推定される。

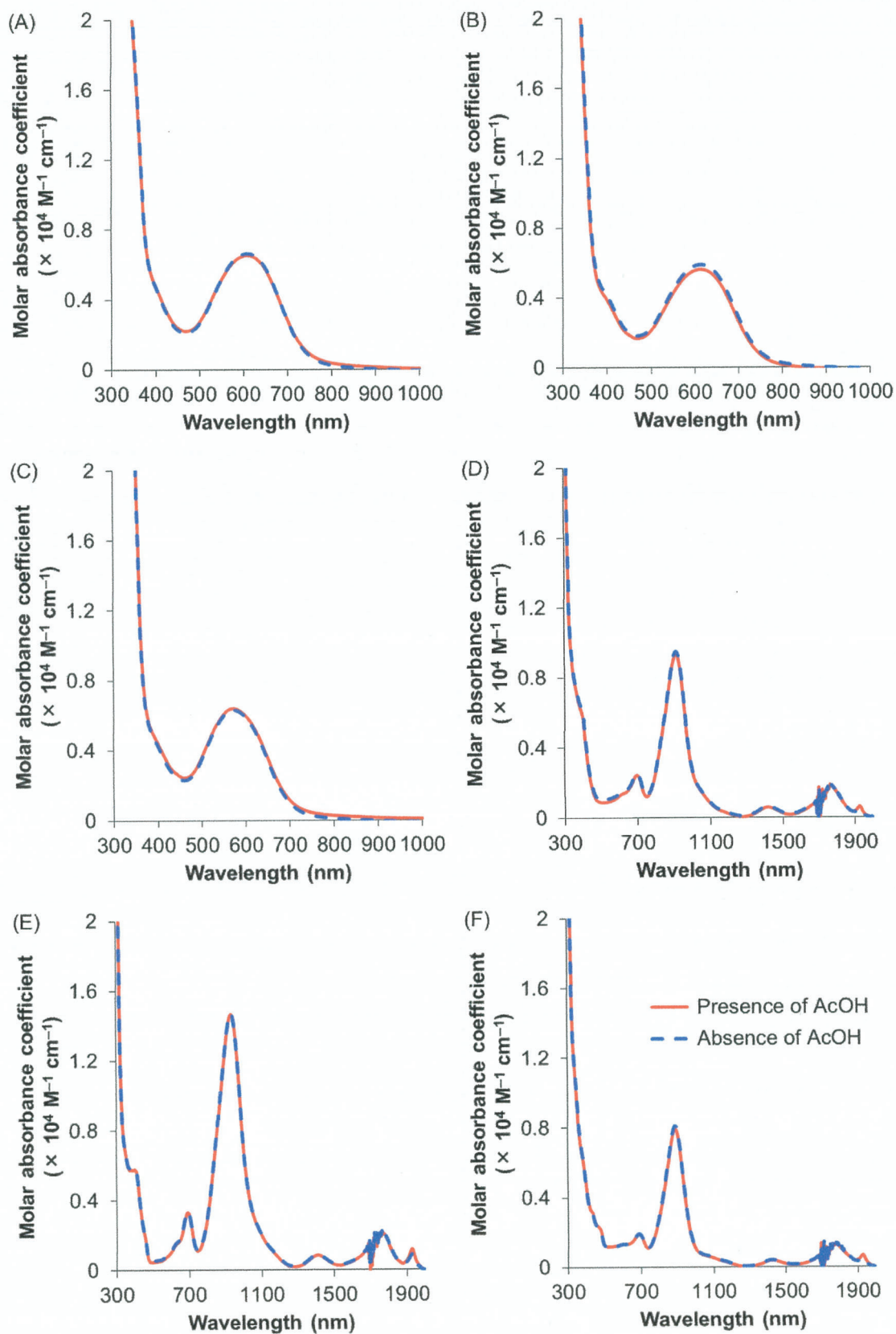
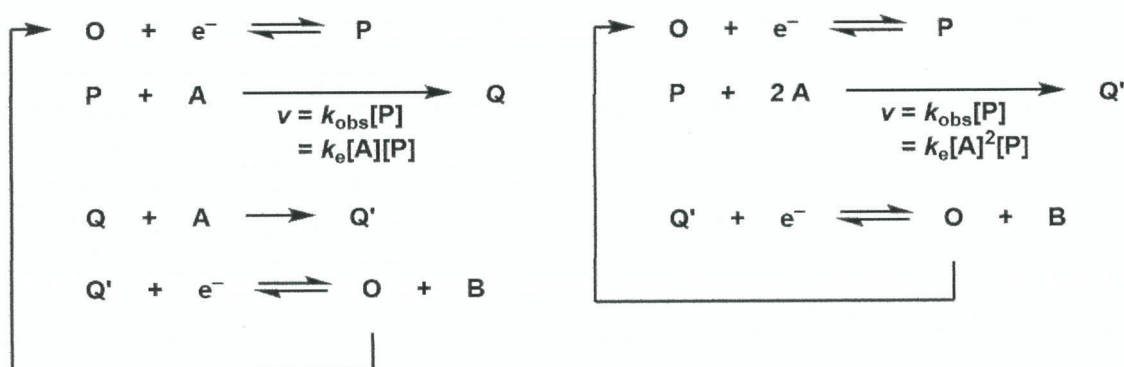


Figure V-1. Caption is given in next page.

Figure V-1. UV-vis-NIR spectra of (A) $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, (B) $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$, (C) $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$, (D) $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, (E) $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and (F) $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF in the absence (blue dashed line) and presence (red solid line) of 50 equiv. of AcOH.

第二項 サイクリックボルタンメトリー(CV)におけるプロトン還元

反応が酸化あるいは還元触媒により進行する場合、触媒および基質の存在下でサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定すると、その反応が進行する電位に、触媒反応に由来する電流(触媒電流, i_{cat})の値の増加(触媒波)が観測される。電極上での均一系触媒反応において、その触媒電流の値は、触媒反応に関与する電子数 n 、触媒の拡散係数 D 、作用電極の表面積 A 、ファラデー一定数 F 、見かけの速度定数 k_{obs} および触媒 P の濃度 $[P]$ を用いて式 V-1 で表され、このとき、 k_{obs} は触媒反応の律速段階における反応速度定数 k_e と基質 A の濃度 $[A]$ で与えられる。したがって、律速段階の反応速度が $[A]$ に対して 1 次の場合、 i_{cat} の値は、 $[A]$ の平方根と直線関係を示し、 $[A]$ に対して 2 次の場合、 $[A]$ と直線関係を示す。



$$\begin{aligned} i_c &= nFA[\text{P}]\sqrt{Dk_{obs}} & (\text{V-1}) \\ &= nFA[\text{P}]\sqrt{Dk_e[\text{A}]} & (\because k_{obs} = k_e[\text{A}]) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i_c &= nFA[\text{P}]\sqrt{Dk_{obs}} & (\text{V-1}) \\ &= nFA[\text{P}][\text{A}]\sqrt{Dk_e} & (\because k_{obs} = k_e[\text{A}]^2) \end{aligned}$$

i_c (A): catalytic plateau current

n : number of electrons transferred in the redox event

D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$): diffusion constant of the redox species (catalyst) P

A (cm^2): electrode surface area

F : Faraday's constant

k_{obs} : observed rate constant

k_e : rate constant

$[P]$ (mol cm^{-3}): bulk concentration of the redox species (catalyst) P

$[A]$ (mol cm^{-3}): bulk concentration of the substrate A

50 当量の酢酸存在下でも、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類および $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類に対するプロトン付加は起こらないと考えられたため、それらのプロトン還元反応における触媒作用を、プロトン源として酢酸を用いた CV 測定により調査した。

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は、光水素発生触媒系において還元的消光により生じる $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$ からの電子移動が可能な -1.33 V (vs. SCE)までの電位に、酢酸の存在下では新たな還元波を示した。しかしながら、酢酸の濃度を増加させても、それらのピーク電流の値は増加しなかったため、それらは触媒作用に由来する還元波(触媒波)ではなかった。(Figure V-2-V-4)。加えて、上述のように、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は CV の時間スケールでは、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類へと構造変化しないと考えられるため、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は、単に還元されただけでは、水の還元触媒(WRC)として作用しないことが明らかとなった。

また、配位硫黄原子がエチレン鎖で連結されたチオエーテル硫黄の二価カチオン性錯体である $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ は、CV 測定において酢酸の濃度を増加させても応答をほとんど示さなかった(Figure V-5)。同様に硫黄原子がチオエーテルとして配位した $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ は、電気化学的なプロトン還元反応において、分子性のプロトン還元触媒としては機能しないことを Dempsey らは指摘している²。したがって、水銀共存下の光水素発生系では触媒回転数が大きく低下することと併せて、CV 測定におけるこの結果もまた、 $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ は光水素発生系において、分子性の WRC として機能しないことを支持している。

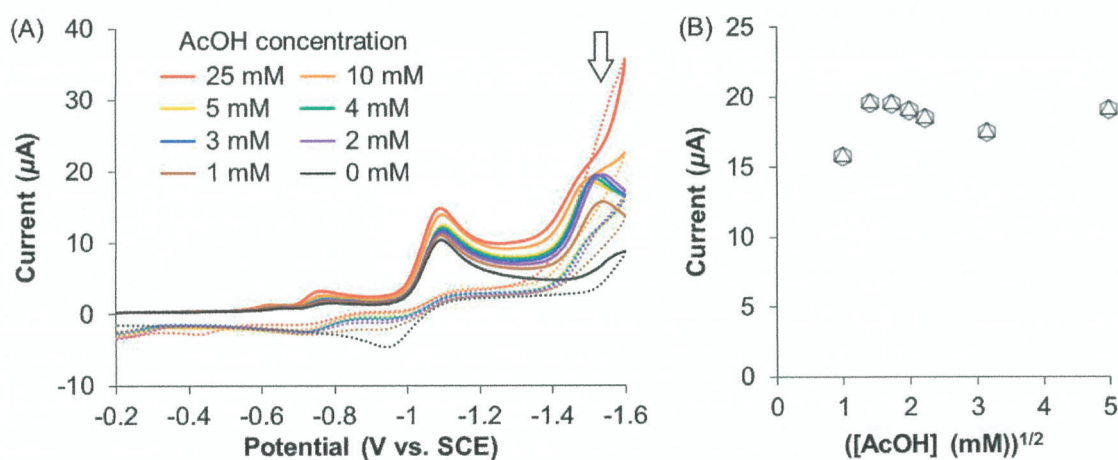


Figure V-2. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of peak currents for new reduction wave (hollow arrow) observed after addition of AcOH vs. $(\text{AcOH concentration})^{1/2}$.

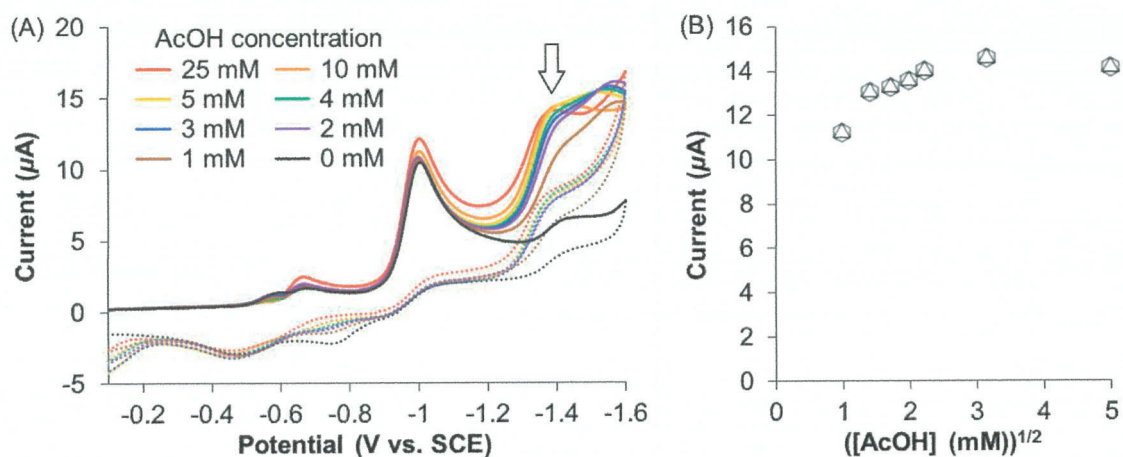


Figure V-3. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of peak currents for new reduction wave (hollow arrow) observed after addition of AcOH vs. $(\text{AcOH concentration})^{1/2}$.

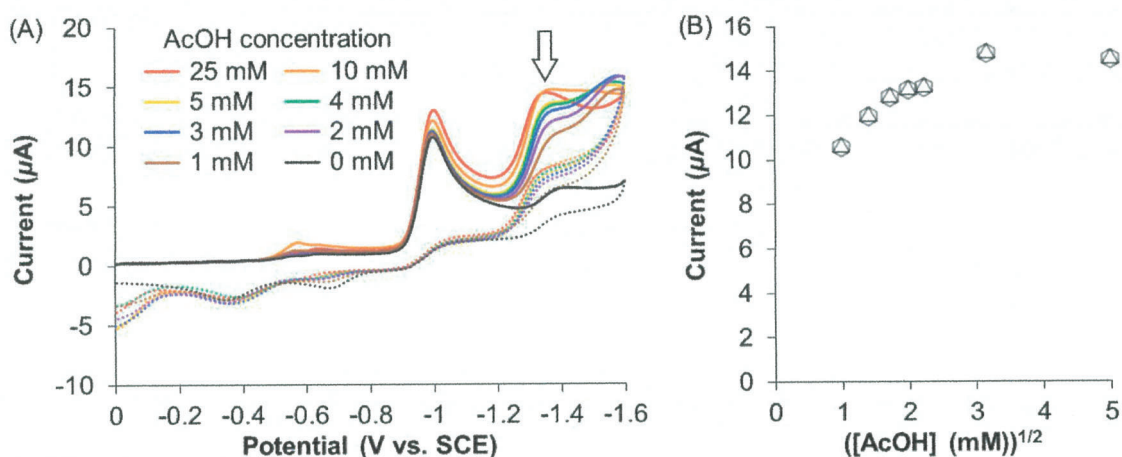


Figure V-4. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of peak currents for new reduction wave (hollow arrow) observed after addition of AcOH vs. $(\text{AcOH concentration})^{1/2}$.

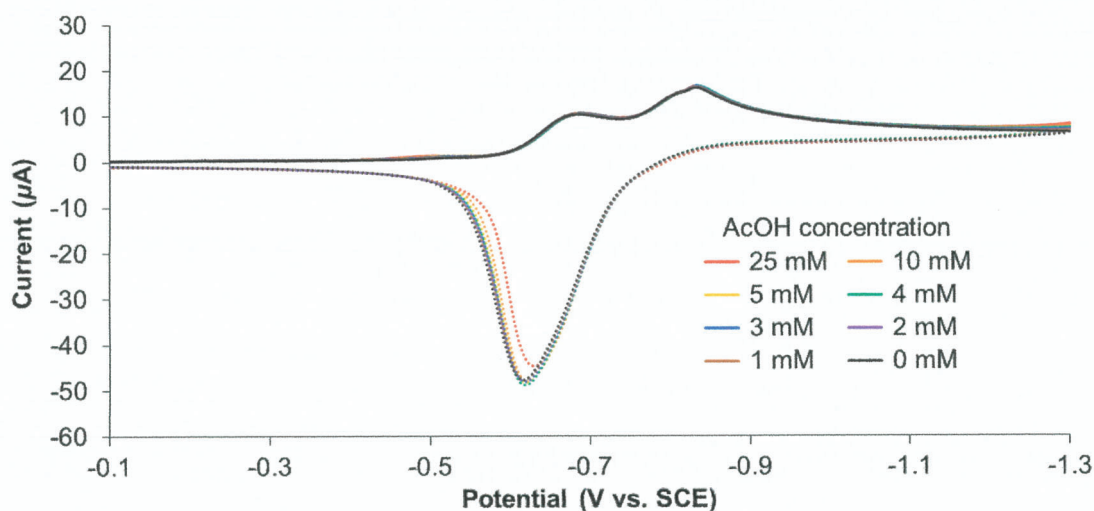


Figure V-5. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines.

還元前の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類とは対照的に、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類は、酢酸の存在下において、 -1.1 V (vs. SCE) 付近から酢酸の濃度に依存した触媒波を示した (Figure V-6–V-8)。 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の対イオンとして存在している $[\text{CoCp}^*_2]^+$ の+1 価から 0 価への還元はプロトン還元反応を触媒しないため (Figure V-9)、この触媒作用は $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類によるものであると言える。また、その立ち上がりの電位は $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]$ からの電子移動が可能な電位であることから、光水素発生系において WRC として機能しているのは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の還元によって生成した開設一重項のノンイノセント型錯体の一電子還元体である $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類と考えられる。加えて、それらの触媒波の立ち上がりは $-1/-2$ 価に対応する還元波よりも明らかに還元側の電位にあるため、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の還元後には、プロトンが付加した中間体が生成しており、その中間体のさらなる還元が水素生成の引き金になると推定される。

一方、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の触媒波の電流の値は、酢酸の濃度の平方根と直線関係を示すことから、プロトン還元反応を触媒する過程における律速段階はプロトンの濃度に対して1次となる³。加えて、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ は $-1/-2$ 価に対応する還元波が、酢酸の存在下では非可逆になることから、その還元の直後にはプロトンの付加が起こっていると考えられる。それに対し、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]$ では、その電流の値は、酢酸の濃度と直線関係を示すことから、律速段階はプロトンの濃度に対して2次となり、電子求引基(Cl, CF_3)を有する場合、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ とは律速過程が異なることが示唆された。

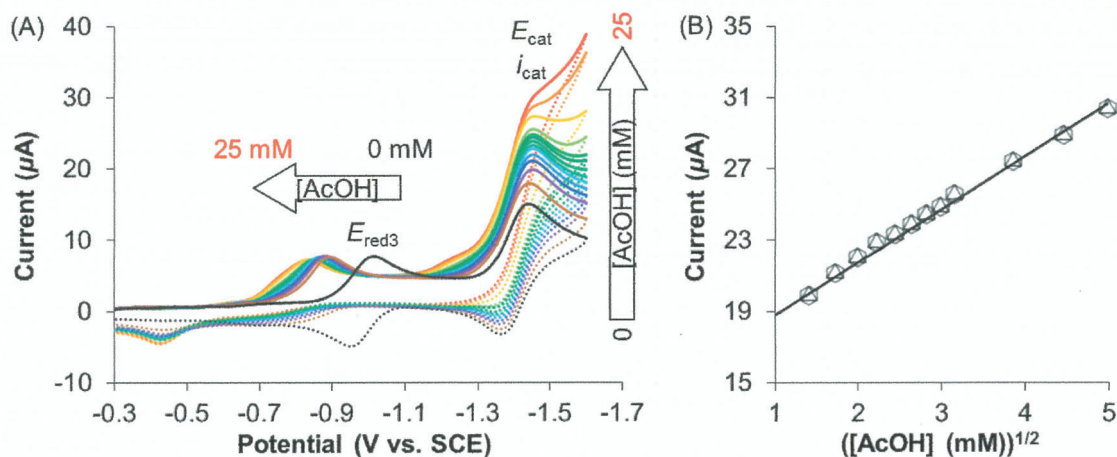


Figure V-6. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of i_{cat} vs. $(\text{AcOH concentration})^{1/2}$.

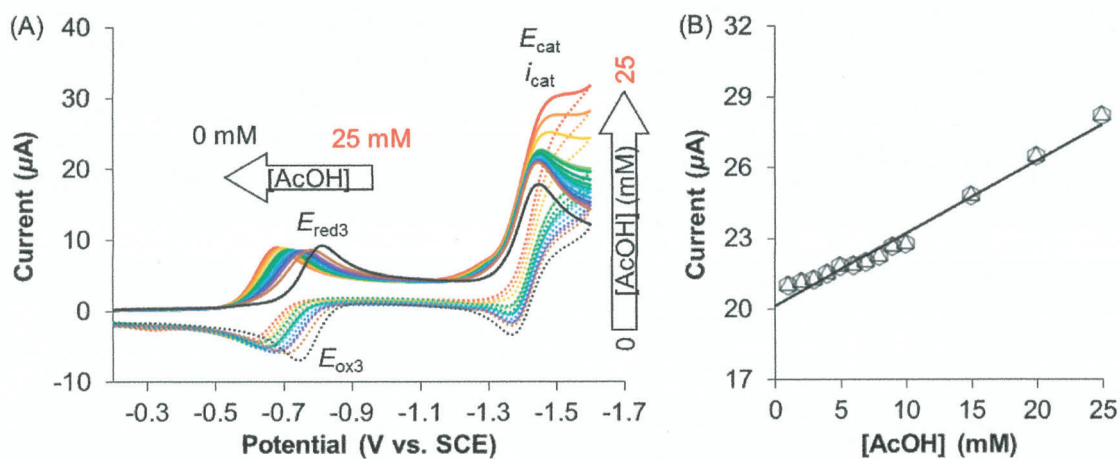


Figure V-7. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of i_{cat} vs. AcOH concentration.

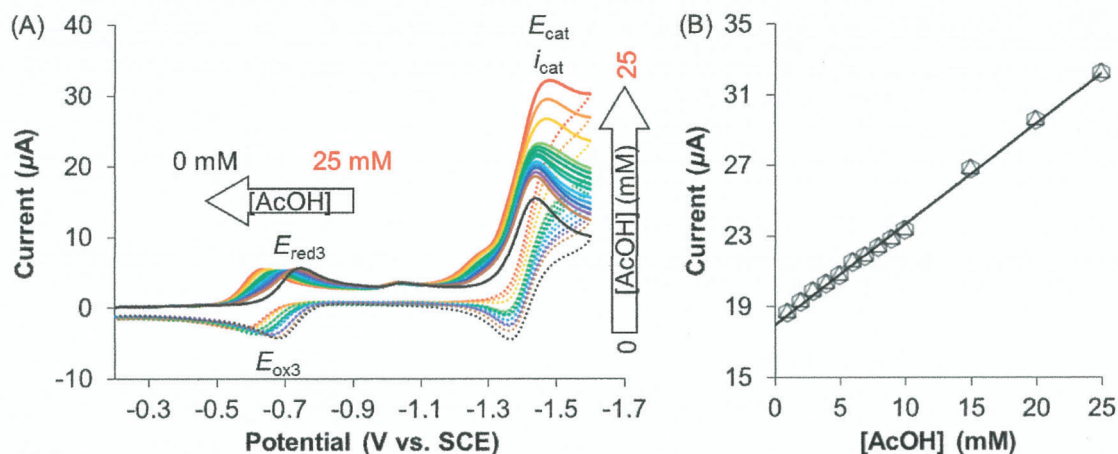


Figure V-8. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of i_{cat} vs. AcOH concentration.

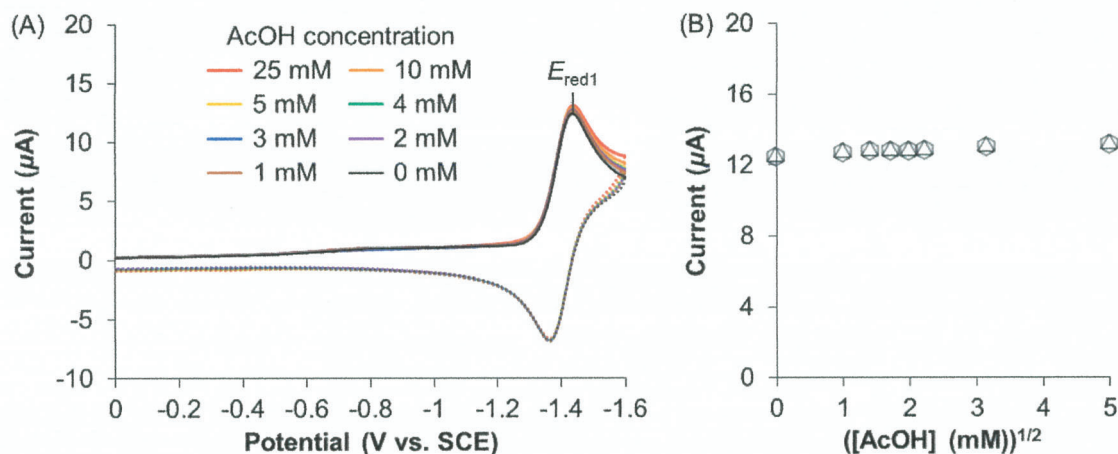


Figure V-9. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2]\text{PF}_6$ in DMF containing 0.10 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte in the presence of various concentrations of AcOH at a scan rate of 50 mV/s. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of peak currents for first reduction (E_{red1}) wave vs. (AcOH concentration) $^{1/2}$.

$[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の触媒波のピーク電流の値は掃引速度の平方根と直線関係を示した (Figure V-10–V-12)。これは、電気化学的なプロトン還元反応が、作用電極表面へ析出あるいは吸着した化学種に触媒されたものではなく、拡散支配の均一系触媒によるものであることを意味しており、このことは、酢酸を添加した $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ の試料溶液を用いた CV 測定において 50 回の連続掃引を行った後、脱水 DMF で洗浄しただけの作用電極を用いて、酢酸と電解質のみを含む DMF 溶液で CV 測定を行っても、そのような触媒波は観測されないことから支持される (Figure V-13)。これらのことから、光水素発生触媒系において、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の還元によって生成する $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類は、分解によって集積体を形成することはないと考えられ、このことは、光水素

発生系において, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は水銀共存下でも TON の明確な低下を示さないことも一致している。

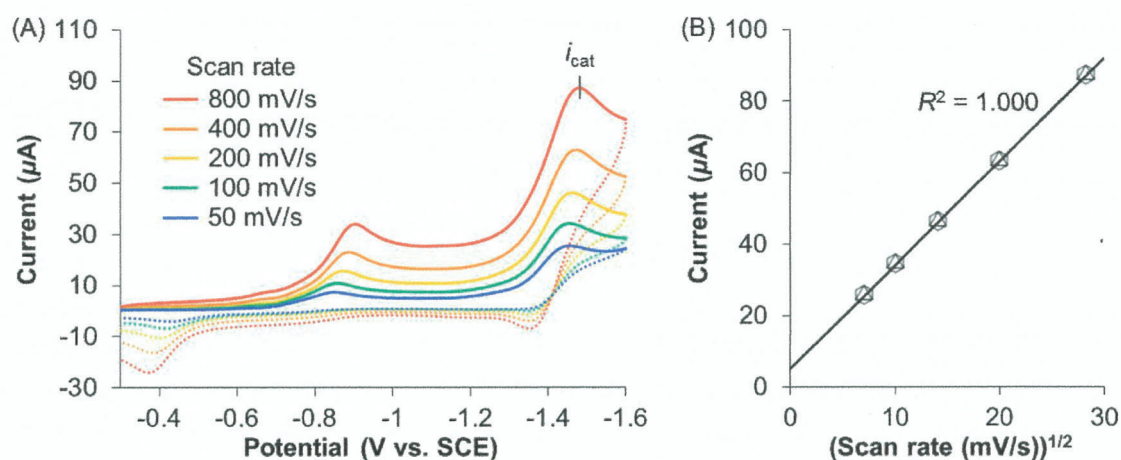


Figure V-10. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte and 10.0 mM AcOH at various scan rates. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of i_{cat} vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$.

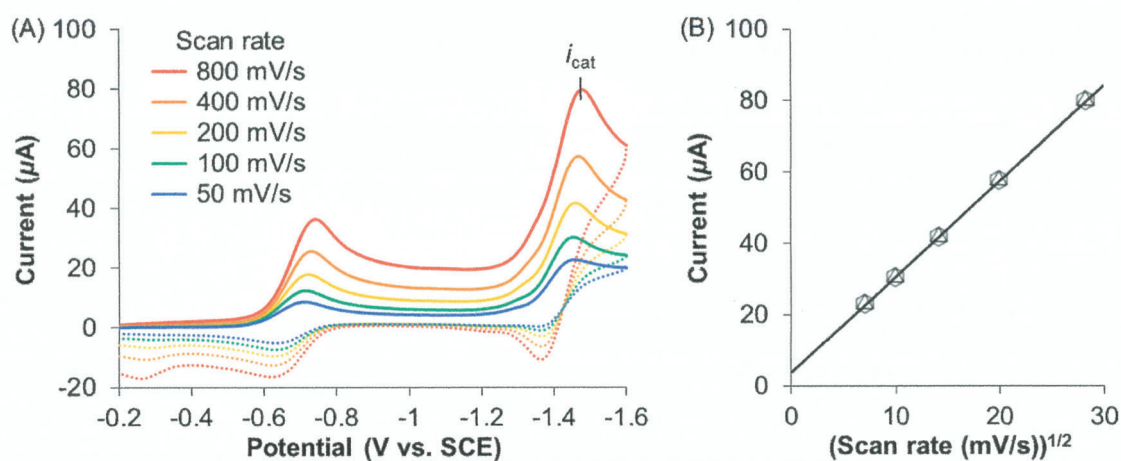


Figure V-11. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte and 10.0 mM AcOH at various scan rates. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of i_{cat} vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$.

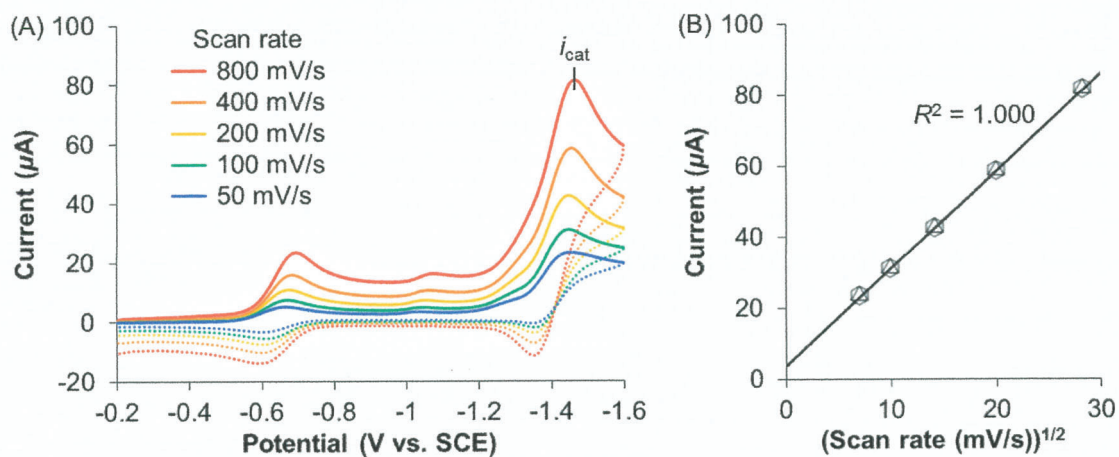


Figure V-12. (A) Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpdcF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte and 10.0 mM AcOH at various scan rates. Return traces are indicated by dotted lines. (B) Plot of i_{cat} vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$.

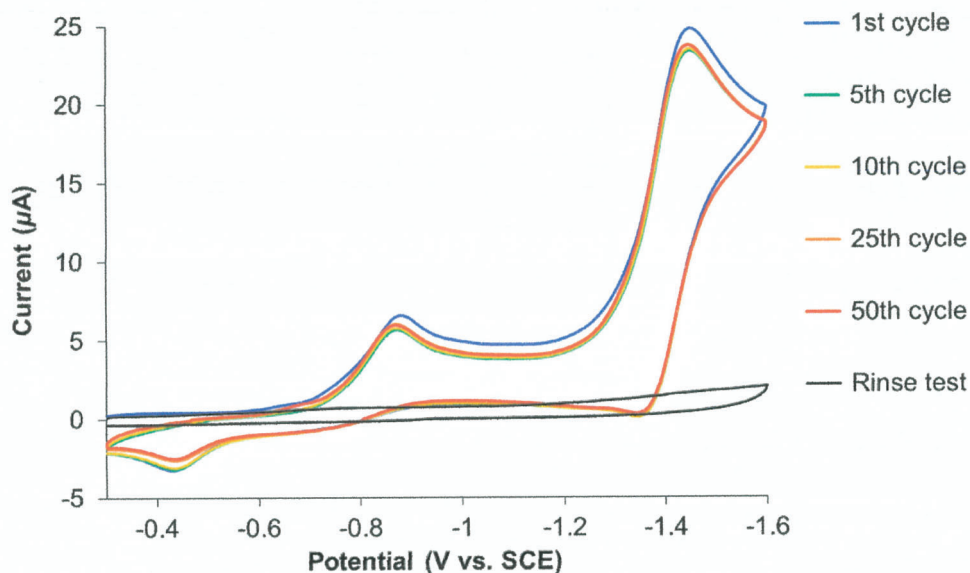


Figure V-13. Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpdbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte and 10.0 mM AcOH at a scan rate of 50 mV/s. 1st, 5th, 10th, 25th and 50th cycles are only shown for clarity. Black line shows the result of the rinse test, which was recorded using working electrode after 50 cycles of scan.

酢酸存在下での CV 測定から, [Ni(dpdybt)]⁻類はプロトン還元反応を触媒することが明らかとなった。そこで, CV 測定の結果を基に, [Ni(dpdybt)]⁻類が DMF 溶液中において電気化学的に水素生成反応を触媒する際の過電圧についても, Artero らの提唱する方法⁴によって, 理論上の水素生成電位 $E_{1/2}^T$ と触媒波の半波電位 $E_{cat/2}$ から算出した(式 V-2)。このとき, DMF 溶液中における $E_{1/2}^T$ は, DMF 溶液中における酢酸の pK_a (13.5)および用いた酢酸の濃度から式 V-3 を用いて求めた。その結果, [Ni(dpdybt)]⁻, [Ni(dpdyClbt)]⁻および[Ni(dpdyCF₃bt)]⁻の水素生成反応の触媒に要する過電圧は, それぞれ 540 mV, 550 mV および 540 mV と見積もられた(Figure V-14)。

$$\eta(E_{cat/2}) = |(E_{cat/2} - \varepsilon_s) - E_{1/2}^T| \quad (V-2)$$

$\eta(E_{cat/2})$ (V): overpotential

$E_{cat/2}$ (V): half-wave potential for catalytic wave

$E_{1/2}^T$ (V): theoretical half-wave potential for 2H⁺/H₂ couple

ε_s (V): systematical error between stationary voltammetries (e.g., cyclic voltammetry) and rotating disk electrode voltammetry ($\varepsilon_s = 0.015$ V)

$$E_{1/2}^T = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{2.303RT}{F} pK_a + \varepsilon_D - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0}{C_{H_2}^\circ} \quad (V-3)$$

E_{H^+/H_2}° (V): standard potential for the reduction of protons in the solvent
(in DMF, $E_{H^+/H_2}^\circ = -0.62$ V (vs. Fc⁺/Fc) = -0.06 V (vs. SCE))

$C_{H_2}^\circ$ (M): concentration of dissolved H₂ (in DMF, $C_{H_2}^\circ = 1.9$ mM)

ε_D (V): measure of how fast is the diffusion of the products with respect to that of the reactant (in DMF, $\varepsilon_D = 40 \pm 5$ mV)

pK_a : acid dissociation constant (AcOH in DMF, $pK_a = 13.5$)

C_0 (M): total concentration of acid

R : gas constant

T : temperature

F : Faraday's constant

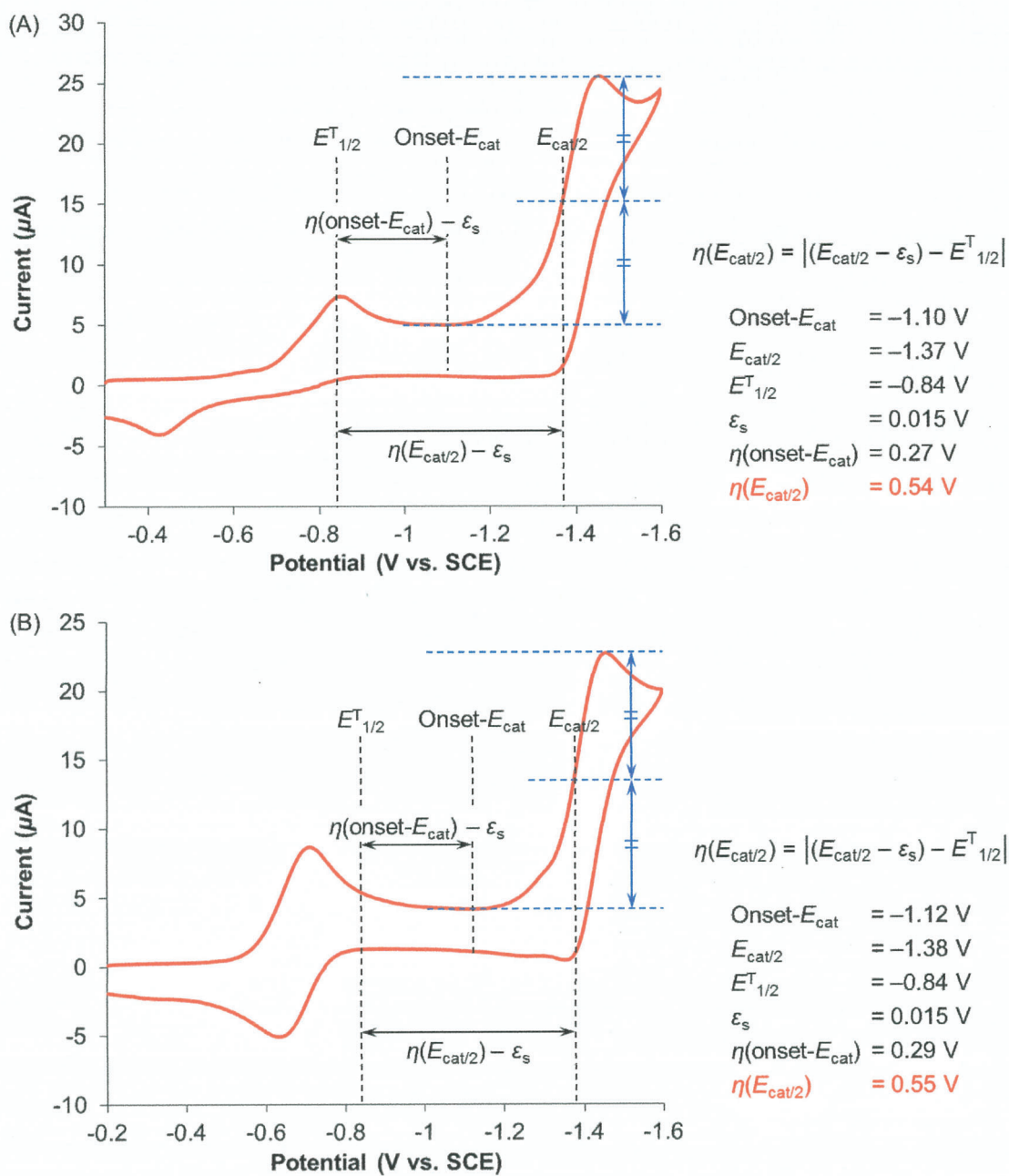


Figure V-14. Caption is given in next page.

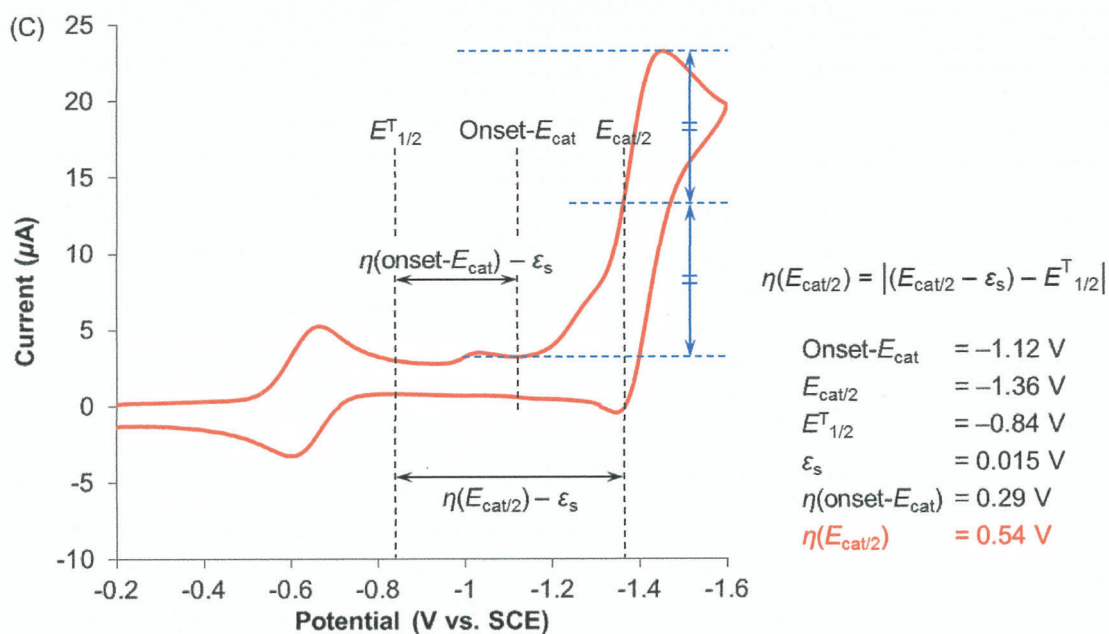


Figure V-14. Cyclic voltammogram of 1.0 mM (A) $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, (B) $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and (C) $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in DMF containing 0.10 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ as electrolyte and 10.0 mM AcOH at a scan rate of 50 mV/s.

第三項 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類を WRC とした光水素発生反応

酢酸存在下での CV から $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類はプロトン還元反応に対して触媒作用を示すことが明らかとなった。そこで、光水素発生系において生じると考えられる $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類を直に水の還元触媒(WRC)として用いて、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ を光増感剤(PS)、トリエチルアミン(TEA)を犠牲電子供与体(SED)とした光水素発生反応を行った (Figure V-15 および Table V-1)。

$[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類はいずれも 24 時間での TON が 3500 を超え、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類を上回る値を示した。また、光照射開始から 1, 2 時間で TOF は最大となった。このことから、光水素発生系において実際に WRC として機能しているのは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の還元によって生成した $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類であり、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類を用いた場合、TOF が最大となるまでに比較的時間を要するのは、それらの電気化学的挙動が異なることから、ノンイノセント型錯体への変換は $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の還元後にゆっくりと起こるためであると考えられる。特に、電子求引基(Cl, CF_3)を持たない $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ は、TOF が最大となるまでに時間を要しており、これは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ を化学的に還元した際、 $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$ および $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ に比べて、十分な量のノンイノセント型錯体の 1 電子還元体が生成するまでに時間を要したことと対応している。CV においては $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ のみが準可逆な還元波を示し、これは $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ のみ還元された際の構造的な歪みが小さいためと考えられ、そのために、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ の 1 電子還元体から $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ へ異性化は、電子求引基(Cl, CF_3)を有する錯体の場合のように容易には起こらないと予想される。したがって、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類を用いた際に見られた TON の差は、構造変化の容易さに起因すると考えられる。

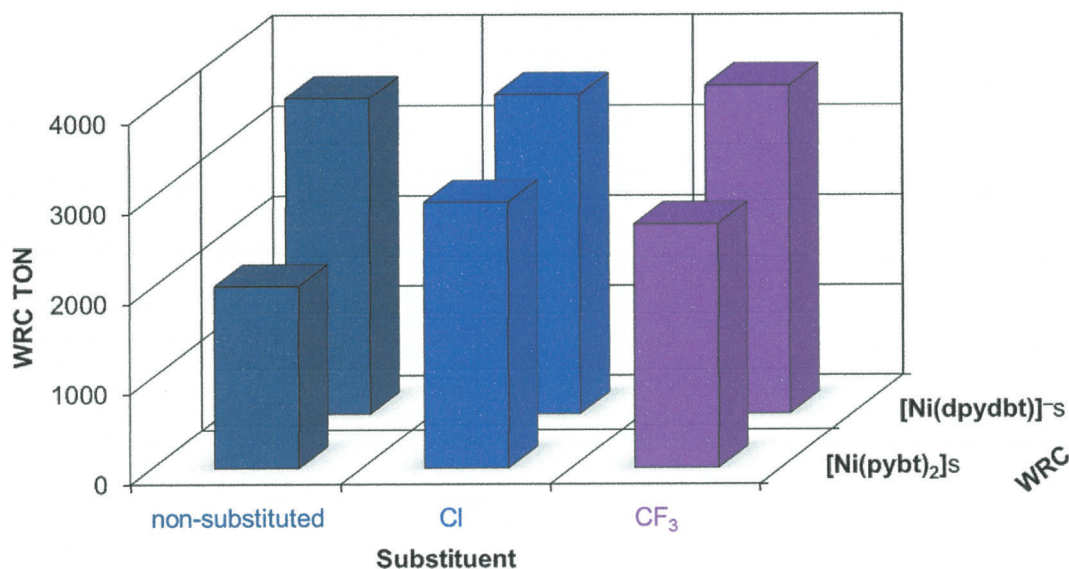


Figure V-15. Performances of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$, $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydClbt})] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{pyClbt})_2]$, $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})] \cdot 0.3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $[\text{Ni}(\text{pyCF}_3\text{bt})_2]$ as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

Table V-1. Performances of [Ni(dpydbt)]⁻ and [Ni(pybt)₂] Families as WRCs

WRC	H ₂ evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF _{max} (h ⁻¹)	Conversion (%)
[Ni(dpydbt)] ⁻	708	3503	415 (2 h)	0.73
[Ni(pybt) ₂]	395	2017	165 (4 h)	0.41
[Ni(dpydClbt)] ⁻	721	3541	593 (1 h)	0.74
[Ni(pyClbt) ₂]	594	2948	330 (2 h)	0.61
[Ni(dpydCF ₃ bt)] ⁻	733	3641	591 (2 h)	0.76
[Ni(pyCF ₃ bt) ₂]	542	2702	234 (3 h)	0.56
	21			0.021

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ([CoCp*₂][Ni(dpydbt)]·0.5CH₂Cl₂, [Ni(pybt)₂], [CoCp*₂][Ni(dpydClbt)]·0.5CH₂Cl₂, [Ni(pyClbt)₂], [CoCp*₂][Ni(dpydCF₃bt)]·0.3CH₂Cl₂ or [Ni(pyCF₃bt)₂]), 2.0 mM PS ([Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H₂O in DMF.

[Ni(pybt)₂]類は、以前に報告している側鎖がフェニル基の[Ni(ddbt)]よりも大幅に酸化側でプロトン還元を触媒できることが、CV測定の結果から明らかとなった⁵。そこで、-1.3 V (vs. SCE)⁶に還元電位を有する有機色素であるフルオレセインを PS および TEA を SED として用い、[Ni(pybt)₂]および[Ni(dpydbt)]⁻を WRC とした光水素発生反応を試みた (Figure V-16 および Table V-2)。

その結果、[Ni(ddbt)]を用いても全く水素が発生しなかったのに対して、[Ni(pybt)₂]および[Ni(dpydbt)]⁻を用いた場合では、水素発生が確認された。その TON は[Ni(dpydbt)]⁻でも 70 程度ではあったものの、側鎖をピリジル基にしたことによる低過電圧化によって貴金属フリーな水素発生触媒系の構築が可能であることが示された。その一方で、有機色素を PS として用いた場合、500 W キセノンランプによる光照射では PS の褪色が著しいため、LED 単色光など適切な光源を選ぶ必要がある。

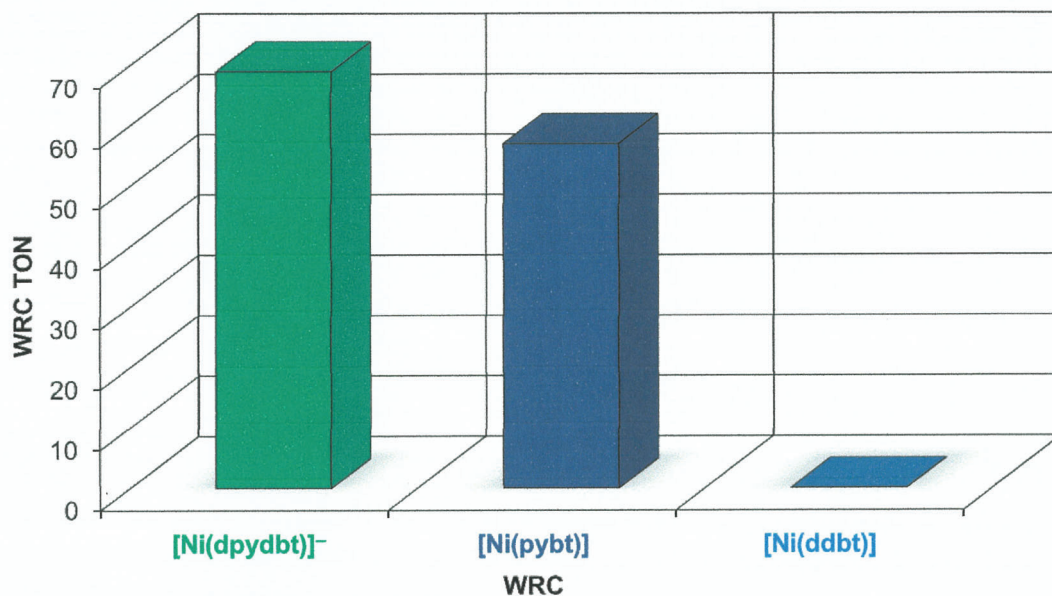


Figure V-16. Performances of $[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})]^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{ddbt})] \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ as WRCs in a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC, 2.0 mM PS (Fl), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

Table V-2. Performances of $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{ddbt})]$ as WRCs

WRC	H_2 evolution (μmol)	WRC TON	WRC TOF_{max} (h^{-1})	Conversion (%)
$[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$	14	69	3.0 (8 h)	0.014
$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$	11	57	3.2 (10 h)	0.012
$[\text{Ni}(\text{ddbt})]$	0	0	0	0

In a photocatalytic hydrogen evolution system containing 20 μM WRC ($[\text{CoCp}^*_2][\text{Ni}(\text{dpydbt})]^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ or $[\text{Ni}(\text{ddbt})] \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$), 2.0 mM PS (Fl), 2.5 vol. % SED (TEA) and 17.5 vol. % H_2O in DMF.

第四項 プロトン存在下での[Ni(dpydbt)]⁻類の還元と水素生成触媒反応機構

[Ni(dpydbt)]⁻類は、酢酸存在下の CV 測定において触媒波を示すことから、プロトン還元反応を触媒することが示された。その際、酢酸濃度の増加にしたがって、[Ni(dpydbt)]⁻類の-1/-2 価に対応する第 1 還元波が酸化側の電位へのシフトを示した。そこで、Smagowski らによる報告⁷を基に、試料溶液に添加した酢酸の量から、DMF 溶液の pH を見積もり、その pH とそのときの酸化電位および還元電位の相関図(Pourbaix 図)を作成して、その電位シフトを解析した(Figure V-17)。

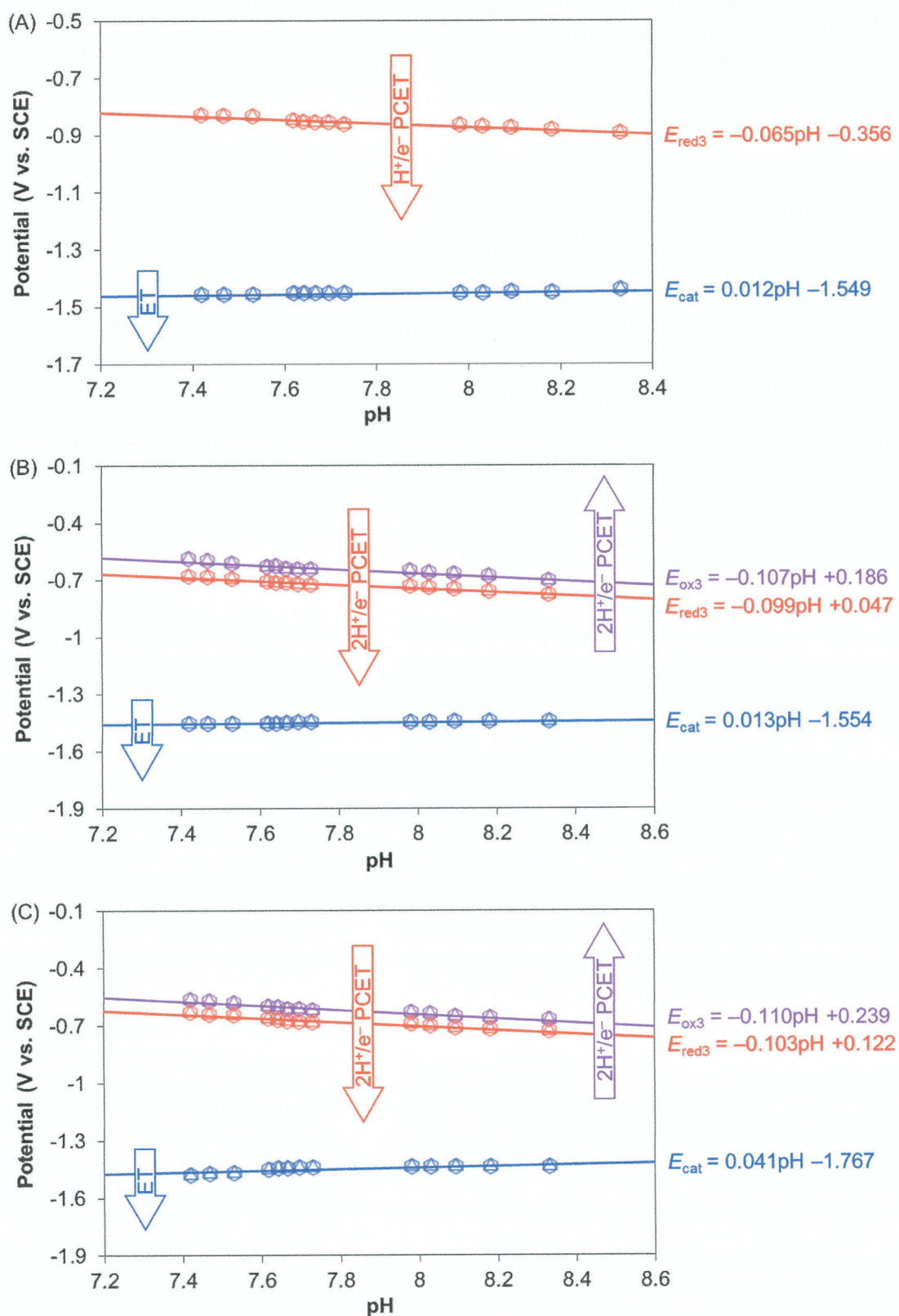
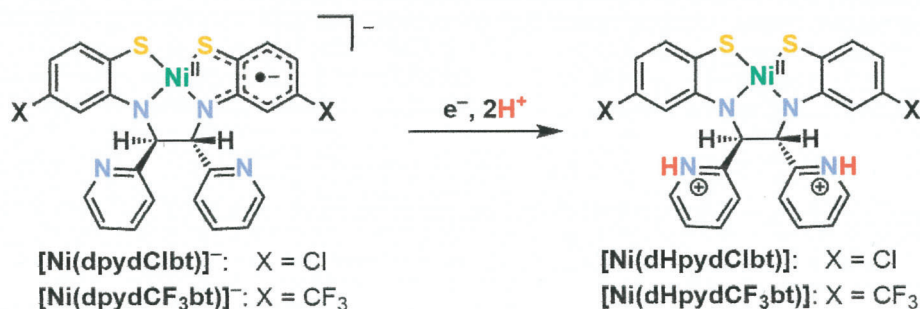
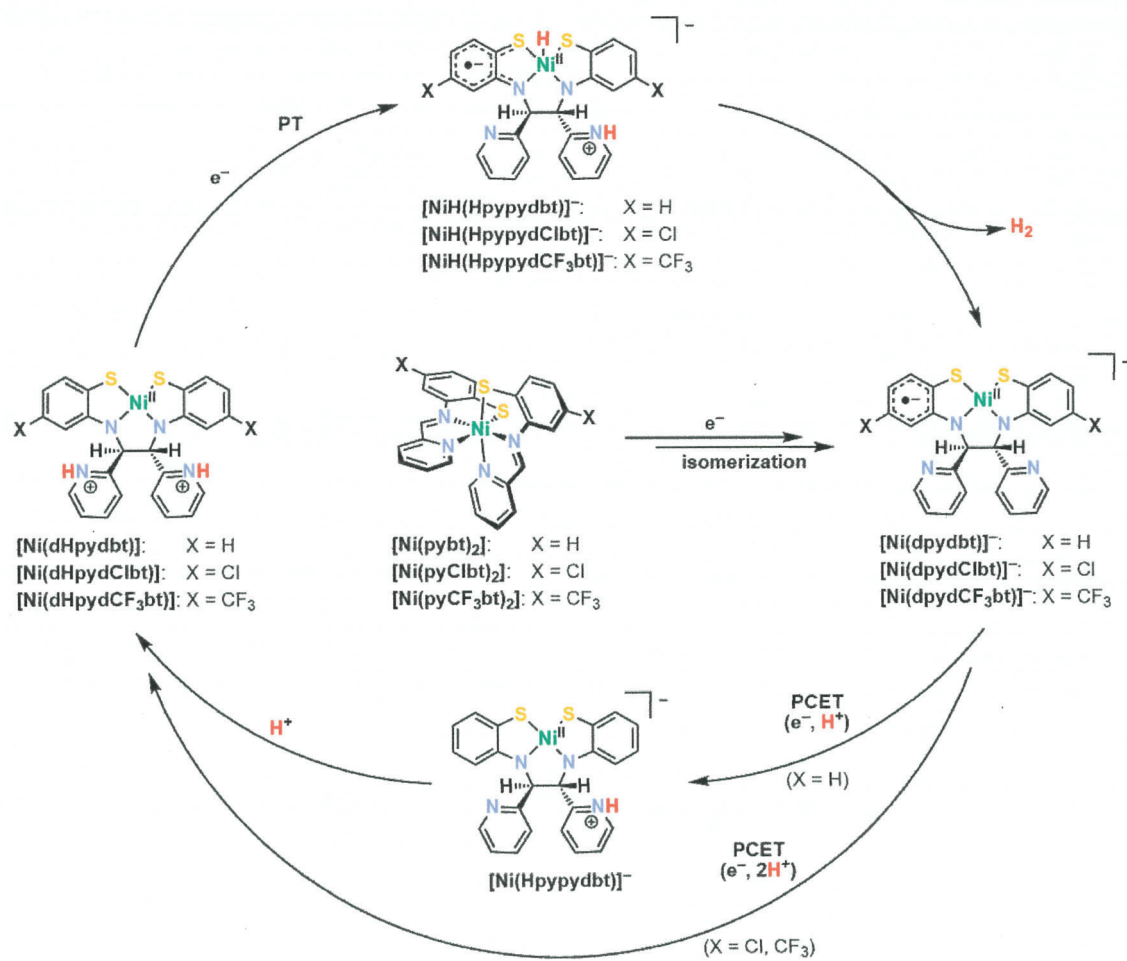


Figure V-17. Caption is given in next page.

Scheme V-2. One-Electron Reduction of $[\text{Ni}(\text{dpydXbt})]^-$ Coupled with Two-Proton

Pourbaix 図からまた、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ の PCET 過程には 1 プロトンが関与しており、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$ では 2 プロトンが関与している。これは、触媒電流の値が $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ ではプロトンの濃度に対して 1 次であったのに対し、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$ では 2 次であったことと対応しており、この PCET 過程が触媒過程における律速段階であることが示唆される。

以上までの CV 測定により得られた知見を基に、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類および $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類の水素発生における触媒反応機構を Scheme V-3 にのように推定した。まず、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は 1 電子還元と後続の異性化によりノンイノセント型錯体の 1 電子還元体である $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類へと変換されて触媒のサイクルが開始される。ここから、配位平面上の芳香環に特に置換基を持たない $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ は 1 つのプロトン移動を伴った PCET 過程を経て、1 電子還元 1 プロトン付加体となり、さらに連続した 1 プロトンの付加によって、段階的に 1 電子還元 2 プロトン付加体が生成する。それに対して、電子求引基 (Cl, CF₃) を有する $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]^-$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]^-$ は、2 つのプロトン移動を伴った PCET 過程によって 1 段階で 1 電子還元 2 プロトン付加体を生じる。さらに、この 1 電子還元 2 プロトン付加体が還元されることでそのニッケル中心は I 価となり、そこへプロトンが移動することでヒドリド中間体 ($\text{Ni}^{\text{I}}\text{-H}$) が生成する。最終的に、そのヒドリドとプロトンはヘテロカップリングによって水素分子として脱離し、それと同時に $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類が再生されると考えられる。また、電子求引基は PCET 過程を経た 1 段階での 1 電子還元 2 プロトン付加体の生成を可能にしたが、それと引き換えに、ニッケル中心の電子密度を低下させ、ヒドリド中間体の形成に対しては不利に働いてしまったため、置換基の効果が見かけの上では触媒活性に現れなかったものと考えられる。このことは、触媒反応の過程における $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-H}$ 種の形成を支持する。

Scheme V-3. Mechanism of Catalytic H₂ Formation Proposed on the Basis of Electrochemical Studies

第四節 結論

$[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は酢酸存在下においてもその吸収スペクトルにおいて変化を示さず、プロトン付加を受けなかった。同様に、フリーのピリジル窒素原子を有する $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類に対してもプロトン付加は起こらず、これらの錯体に対するプロトン付加は水の還元反応を触媒する過程には含まれていないと推定される。酢酸存在下のサイクリックボルタンメトリー測定において、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ はプロトン還元反応に対する触媒作用を示さなかったが、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類は $-1/2$ 価に対応する還元波よりもさらに還元側の電位に触媒波を示したことから、光水素発生系において実際に水の還元触媒(WRC)として機能しているのは、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の還元によって生成した $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類と考えられる。酢酸濃度と触媒波の電流の値の関係から、それらのプロトン還元反応を触媒する過程における律速段階は、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ ではプロトンの濃度に対して1次、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]$ の場合は、では2次となった。触媒波のピーク電流の値と掃引速度の関係は、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類が均一系触媒として作用することを示し、それらはおよそ0.55 Vの過電圧でプロトン還元反応を触媒すると見積もられた。光水素発生系において $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類をWRCとして用いると、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類を用いた場合よりも、TOFが最大となるまでの時間が短く、より高いTONを示した。これは、実際にWRCとして作用する $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類が最初から反応系中に十分に存在するためと考えられる。また、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ はフルオレセインを光増感剤としても水の還元反応を触媒することが可能であった。プロトン存在下における $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の酸化還元挙動をPourbaix図によって解析したところ、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ では、1電子と1プロトンの移動を伴うプロトン共役電子移動(PCET)過程で第1還元が進行し、さらに後続のプロトン付加による1電子還元2プロトン付加体の生成が示唆された。それに対して、 $[\text{Ni}(\text{dpydClbt})]$ および $[\text{Ni}(\text{dpydCF}_3\text{bt})]$ のプロトン共役電子移動(PCET)過程で進行する第1還元には、2つのプロトンが関与し、直接に1電子還元2プロトン付加体が生成することが示された。水素発生における触媒反応機構では、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の還元によって生成した $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類から触媒のサイクルが開始され、最終的に、上述の1電子還元2プロトン付加体の還元が引き金となってヒドリド中間体($\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$)が生成し、そのヒドリドとプロトンのヘテロカップリングによる水素分子の脱離と $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]$ 類の再生が起こると推定される。

第五節 参考文献

1. (a) Han, Z.; McNamara, W. R.; Eum, M.-S.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. A Nickel Thiolate Catalyst for the Long-Lived Photocatalytic Production of Hydrogen in a Noble-Metal-Free System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1667–1670. (b) Han, Z.; Shen, L.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Nickel Pyridinethiolate Complexes as Catalysts for the Light-Driven Production of Hydrogen from Aqueous Solutions in Noble-Metal-Free Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14659–14669.
2. Martin, D. J.; McCarthy, B. D.; Donleyb, C. L.; Dempsey, J. L. Electrochemical hydrogenation of a homogeneous nickel complex to form a surface adsorbed hydrogen-evolving species. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5290–5293.
3. Rountree, E. S.; McCarthy, B. D.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. Evaluation of Homogeneous Electrocatalysts by Cyclic Voltammetry. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983–10002.
4. Fourmond, V.; Jacques, P.-A.; Fontecave, M.; Artero, V. H₂ Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10338–10347.
5. Inoue, S.; Mitsunashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N₂S₂-Type Nickel Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12129–12138.
6. Das, A.; Han, Z.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1397–1406.
7. Kolthoff, I. M.; Chantooni, Jr, M. K.; Smagowski, H. Acid-Base Strength in N,N Dimethylformamide. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 1622–1628.

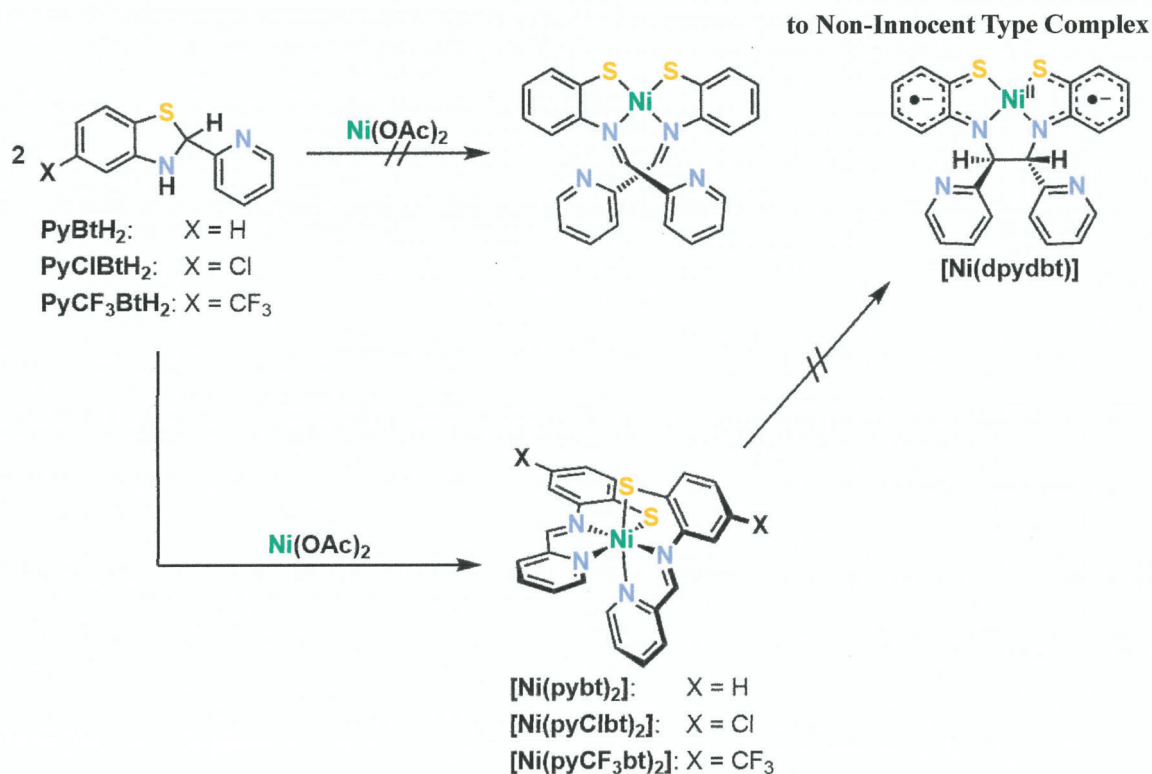
第六章 総括

本研究では、水の還元反応を触媒する際に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 N_2S_2 配位のノンイノセント型錯体の合成を試み、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の推定を行った。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手短かに述べて本論文の結びとする。

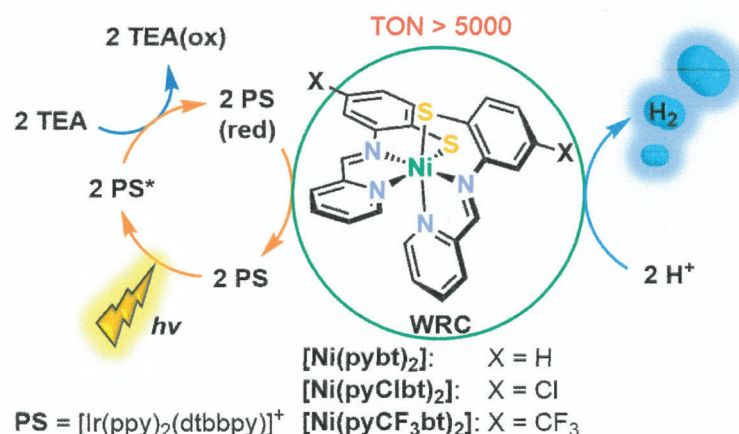
第一章では、背景として、まず、人類のエネルギー事情および化学エネルギーとしての水素について述べ、水の還元反応における熱力学的要請および光水素発生触媒系とその構成要素について概説した。その中から、さらに、水の還元触媒について、非貴金属錯体を用いた際の高効率化の方向性およびノンイノセント型錯体の利用例を取り上げた。その上で、光水素発生触媒系において既報のノンイノセント型錯体を用いた際の課題およびその解決策について論じ、本研究の目的について記述した。

第二章では、目的とするノンイノセント型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、既報のような *cis* 型の平面四配位の構造ではなく、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ニッケル(II)錯体 ($[Ni(pybt)_2]$ 類)が得られた。含硫シッフ塩基配位子の配位硫黄原子がチオエーテル硫黄の場合では、六配位八面体型の2価カチオン性ニッケル錯体を得られ、その立体配置は配位硫黄原子がエチレン鎖で連結されていても *mer* 型であった ($[Ni(bpapte)](ClO_4)_2$)。 $[Ni(pybt)_2]$ 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、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。 $[Ni(pybt)_2]$ 類の吸収スペクトルは、配位硫黄原子からニッケル中心への LMCT 吸収を示した。 $[Ni(pybt)_2]$ 類は-1.0 V (vs. SCE)付近に大きく構造が歪むことに起因すると考えられる準可逆あるいは非可逆な還元波を示した。従来の方法によって $[Ni(pybt)_2]$ から目的のノンイノセント型錯分子への異性化を試みたが、ノンイノセント型錯体は得られなかった (Scheme VI-1)。

Scheme VI-1. No Isomerization from Octahedral Schiff base Complex

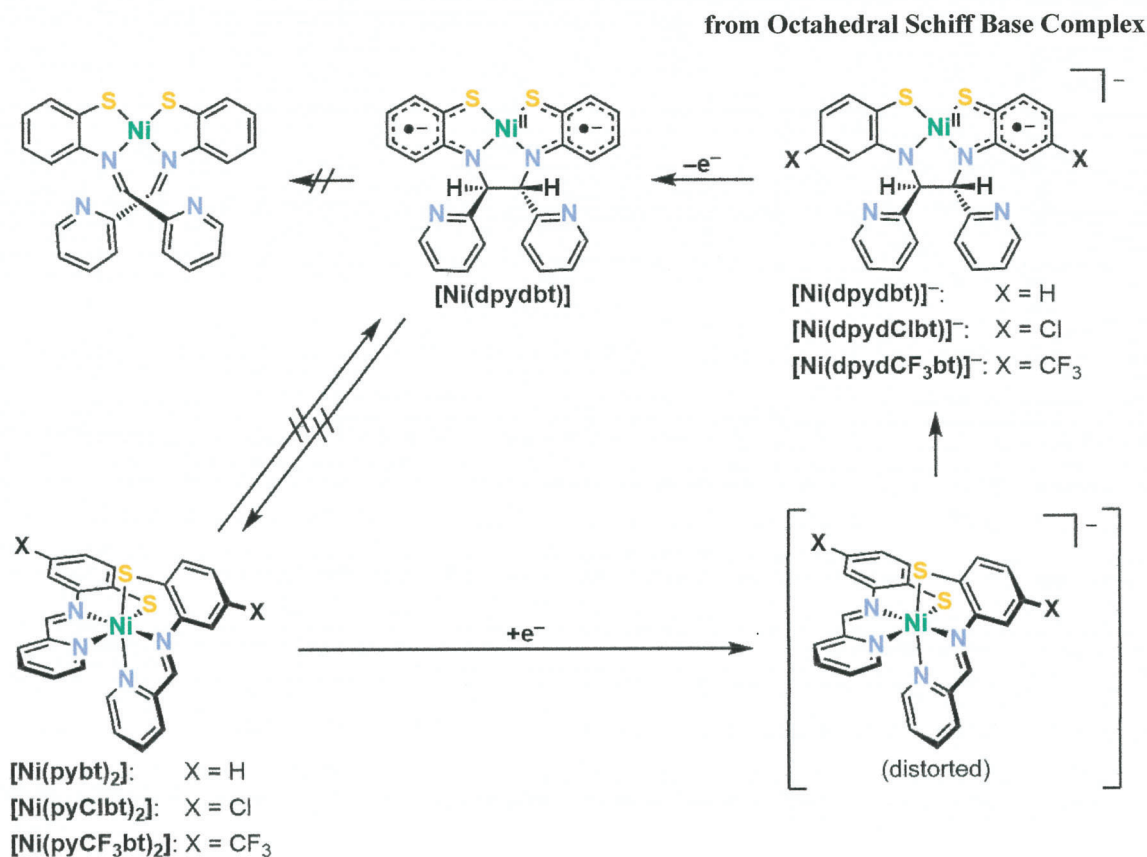


第三章では、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の光水素発生系における水の還元触媒としての評価について記述した。 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ は、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ を光増感剤(PS)、トリエタノールアミンを犠牲電子供与体(SED)として用いた既報の反応条件においても、 N_2S_2 配位の平面四配位の Schiff 塩基ニッケル(II)錯体およびそれに対応するノンイノセント型ニッケル錯体より高いTONを示し、反応条件の最適化により、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のその値はさらに向上した。この光水素発生系におけるPSの光化学的過程ではSEDによる還元的消光が支配的であったため、トリエタノールアミンの代わりにトリエチルアミンをSEDとして用いると $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^{+*}$ の還元的消光を促進し、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のTONはおおよそ2倍になった。それに対して、同じ条件でも、配位硫黄原子がチオラト硫黄の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類に比べて、チオエーテル硫黄の $[\text{Ni}(\text{mtpa})_2](\text{ClO}_4)_2$ および $[\text{Ni}(\text{bpapte})](\text{ClO}_4)_2$ のTONは低かった。対照実験および重水置換実験から発生した水素は水に由来することが支持される。 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は分子性のWRCとしての堅牢性にも優れており、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。最終的に、励起状態のPSを効率的に消光するトリエチルアミン(SED)とWRCへの電子移動における駆動力がより大きな $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ (PS)を組み合わせた光水素発生系において、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類の24時間でのTONは5000にも達した(Scheme VI-2)。

Scheme VI-2. $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$ -Sensitized H_2 Evolution System Using $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ Family as WRC

第四章では、光水素発生系においてイリジウム錯体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述べた。六配位八面体型の $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類は、1電子還元生成物として、2つのピリジン窒素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を介して生じた $S^{\wedge}N^{\wedge}N^{\wedge}S$ 四座配位子を有する平面四配位のモノアニオン性錯体($[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類)を与えた。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におけるIVCTに由来する吸収から、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類は、それらの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明らかとなった。ESRスペクトルもそれを支持するシグナルを示し、電子求引基(Cl, CF_3)を有する場合には、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。 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 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が、この挙動は $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類のものとは異なっていたため、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ 類は、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ 類が還元を受けて大きく構造が歪んだ後、それらの異性化によって生成すると考えられる。一方、 $[\text{Ni}(\text{dpydbt})]^-$ を素早く化学的に1電子酸化すると、 $[\text{Ni}(\text{pybt})_2]$ からは得られなかったノンイノセント型錯分子の存在が、分光学的に明らかとなった。しかしながら、それは溶液中において不安定であり、シッフ塩基錯体への異性化も確認されなかった(Scheme VI-3)。

Scheme VI-3. Pathway of Formation of Non-Innocent Type Complex



第五章では、プロトン存在下での**[Ni(dpydbt)]⁻**類の還元過程およびそれらを WRC として用いた光水素発生反応について論じた。**[Ni(pybt)₂]**類に加えて、フリーのピリジル窒素原子を有する**[Ni(dpydbt)]⁻**類に対してもプロトン付加は起こらず、これらの錯体に対するプロトン付加は水の還元反応を触媒する過程には含まれていないと推定される。電気化学的に、**[Ni(pybt)₂]**類および**[Ni(bpapte)](ClO₄)₂**は触媒波を示さなかったが、**[Ni(dpydbt)]⁻**類は、均一系触媒としておよそ 0.55 V の過電圧でプロトン還元反応を促進することから、光水素発生系において実際に水の還元触媒(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。その**[Ni(dpydbt)]⁻**類を光水素発生系において WRC として用いると、**[Ni(pybt)₂]**類を用いた場合よりも、TOF が最大となるまでの時間が短く、より高い TON を示した。**[Ni(dpydbt)]⁻**はフルオレセインを光増感剤としても水の還元反応を触媒することが可能であった。プロトン存在下では、**[Ni(dpydbt)]⁻**の第 1 還元は 1 電子と 1 プロトンの移動を伴うプロトン共役電子移動(PCET)過程で進行し、さらに続けてプロトン付加が起こっていることが示唆された。それに対して、**[Ni(dpydClbt)]⁻**および**[Ni(dpydCF₃bt)]⁻**のプロトン共役電子移動(PCET)過程で進行する第 1 還元には、2つのプロトンが関与していると考えられる。水素発生における触媒反応機構では、**[Ni(pybt)₂]**類の還元によって生成した**[Ni(dpydbt)]⁻**類から触媒のサイクルが開始され、最終的に、PCET 過程を経て生じた 1 電子還元 2 プロトン付加体の還元が引き金となってヒドリド中間体(Ni^{II}-H)が生成し、そのヒドリドとプロトンのヘテロカップリングによる水素分子の脱離とともに

に[Ni(dpydbt)]類の再生が起こると推定される。

最後に、本研究によって、側鎖にピリジル基を有する N_2S_2 配位のノンイノセント型ニッケル錯体が水素生成反応を触媒する際、そのピリジル基は PCET モジュールとして機能することが示された。このように、側鎖の置換基の適切な位置にプロトン付加が起こると考えられる原子あるいは官能基を導入することで、水素生成反応を触媒する際、還元後の比較的早い段階において錯体へのプロトン付加を促進させ、ノンイノセント型錯体の配位子の酸化還元活性な性質を有効に利用することができる。したがって、金属中心からの距離がより適切な位置に PCET モジュールとしてより適切な官能基があれば、より高活性な WRC が構築できるものと期待できる。

研究業績

発表論文(学位論文関係)

1. Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N₂S₂-Type Nickel Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12129–12138.
2. Inoue, S.; Yan, Y.-N.; Yamanishi, K.; Kataoka, Y.; Kawamoto, T. Photocatalytic and electrocatalytic hydrogen production using nickel complexes supported by hemilabile and non-innocent ligands. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2829–2832.

発表論文(その他)

1. Kataoka, Y.; Yano, N.; Kohara, Y.; Tsuji, T.; Inoue, S.; Kawamoto, T. Experimental and Theoretical Study of Photochemical Hydrogen Evolution Catalyzed by Paddlewheel-Type Dirhodium Complexes with Electron Withdrawing Carboxylate Ligands. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 6218–6226.

国際学会

1. Inoue, S.; Kataoka, Y.; Kawamoto, T. Visible Light-Induced Hydrogen Production from Water by Nickel Complexes with Non-Innocent Ligands. 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2014), 442, Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Singapore, July 21–25, 2014.
2. Inoue, S.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Interconversions of non-innocent-type and Schiff base nickel complexes acting as efficient water reduction catalysts. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 1908, Honolulu, Hawaii, USA, December 15–20, 2015.
3. Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Nickel Complexes Containing N and S Donor Atoms. 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), S03-P22, Sendai International Center, Sendai, Japan, July 30 – August 4, 2018.
4. Inoue, S.; Kawamoto, T. Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Nickel Complexes Containing N and S Donor Atoms. 13th International Symposium on the Kanagawa University - National Taiwan University Exchange Program, Kanagawa University Shonan Hiratsuka Campus, Hiratsuka, Japan, March 17, 2018.

国内学会

1. 井上哲, 片岡祐介, 半田真, 川本達也, 「ノンイノセント型およびシッフ塩基ニッケル錯体を用いた可視光による水からの水素製造」, 日本化学会 第 95 春季年会, 3 B5-30, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部, 2015 年 3 月 26-29 日.
2. 井上哲, 矢島典明, 片岡祐介, 半田真, 川本達也, 「レドックス活性ニッケルおよびコバルト錯体を用いた可視光による水からの水素製造」, 錯体化学会第 65 回討論会, 2PF-54, 奈良女子大学, 2015 年 9 月 21-23 日.
3. 井上哲, 巖寅男, 川本達也, 「含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体を用いた可視光による水からの水素製造」, 日本化学会 第 97 春季年会, 2 PA-048, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日.
4. 井上哲, 川本達也, 「八面体型シッフ塩基ニッケル(II)錯体を用いた可視光による水からの水素製造」, 錯体化学会第 67 回討論会, 1PF-004, 北海道大学札幌キャンパス, 2017 年 9 月 16-18 日.

謝辞

本論文は、神奈川大学理学部化学科川本達也研究室における博士後期課程 4 年半の研究を中心に纏めたものです。研究の遂行および本論文を纏めるに際して、お世話になりました全ての方々に深く感謝いたします。

4 年次の卒業研究から今日までの 7 年半の長きに亘って研究を行うに際し、数々の適切なお指導、ご助言を賜りました指導教授の川本達也教授に心から深く感謝いたします。

本論文の副査を快諾していただくとともに、博士後期課程の 4 年半に亘って、研究に対する大変貴重なご助言を賜りました木原伸浩教授、堀久男教授、松原世明教授に深く感謝いたします。

量子化学計算によるお力添えをはじめとして、数々のご指導、ご助言を賜りました元神奈川大学理学部化学科川本達也研究室博士研究員、現島根大学大学院学術研究院環境システム科学系片岡祐介助教に深く感謝いたします。

単結晶 X 線回折測定および解析のご指導をはじめとする数々の適切なお指導、ご助言を賜りました山西克典特別助教に深く感謝いたします。

単結晶 X 線回折測定を行うに際し、ご指導、ご助言を賜りました力石紀子助教に深く感謝いたします。

NMR 測定を行うに際し、ご指導、ご助言を賜りました教務技術職員の横山宙氏に深く感謝いたします。

研究を行うに際し、数々のご助言を賜りました元神奈川大学理学部化学科特別助教、現愛知学院大学教養部教養部本属松永諭准教授に深く感謝いたします。

研究を行うに際し、数々のご指導、ご助言を賜りました元神奈川大学理学部化学科川本達也研究室博士研究員、現株式会社アサカ理研殿寅男博士に深く感謝いたします。

4 年次の卒業研究から今日までの 7 年半の間に、数々のご指導、ご助言を賜りました先生方をはじめ、教務技術職員および博士研究員の方々に深く感謝いたします。

4 年次の卒業研究からお世話になりました北村匠磨先輩、高橋航先輩、谷口友紀乃先輩、後藤幸太先輩に深く感謝いたします。

4 年次の卒業研究からの 3 年間に亘って、私と共に研究を行ってきた川本達也研究室同期の下平峰君に深く感謝いたします。

私と共に研究を行ってきた川本達也研究室同期の新井志穂さん、荒井千尋さん、尾上卓也君、橘川瑞穂さん、瀬戸郁哉君、根立祐希さん、多田宣明君、7 期生 9 名、8 期生 12 名、9 期生 10 名、10 期生 11 名、11 期生 8 名、12 期生 8 名に深く感謝いたします。

神奈川大学理学部化学科入学時からの 10 年半の間に、大学生活において様々なことでお世話になりました先輩方をはじめ、友人、後輩および関係者の方々に深く感謝いたします。

最後に、これまで 4 度にわたって進学の手助けをしてくれ、いつも温かい励ましの言葉をかけてくれるとともに、親元を離れてからの 11 年半もの長きに亘る日々の経済的な支援をしてくれた両親に心から深く感謝いたします。

2020 年 7 月 井上 哲