



超高速水素生成触媒

九州大学 管昌権

この度は、ニュースレターへの寄稿の機会をいただき、ありがとうございます。私は学生時代に九大理学府の酒井健教授の研究室にて、そして2025年度からは同高等研究院の山内幸正准教授の主宰する機能性錯体化学研究室にて、金属錯体の触媒機能評価に関する研究を行ってきました。本稿では、私がこれまでに主に取り組んできたコバルト NHC 錯体(**Co-NHC1**、図 1) を触媒とする電気化学的水素生成反応について紹介します。

Co-NHC は、強い σ 供与性を示す N-ヘテロ環状カルベン(N-heterocyclic carbene, NHC) 部位を 2 つ持っており、以前光化学的な水素生成反応を促進することが見出されています [1]。pH 7 の **Co-NHC1** 水溶液に対しリニアスイープボルタンメトリー (Linear sweep voltammetry, LSV) 測定を行ったところ、リン酸緩衝溶液の濃度増大とともに水素生成に伴う触媒電流値が増大しました。これらの結果から、**Co-NHC1** を触媒とする水素生成反応においてリン酸がプロトンメディエーターとして効果的に作用することが分かりました。さらに、0.4 M リン酸条件において -1.4 V vs. SCE 付近の狭い電位領域においてプラトー形状を示したことから、重要な活性指標である触媒回転頻度 (Turnover frequency, TOF) を決定する上で理想的な形の LSV を得ることに成功したと判断しました。

一方、反応が均一系触媒として進行することを確かめるため“リンステスト”を行った結果、ブランク測定に対してわずかながら電流上昇が確認され、グラッシーカーボン (GC) 作用電極上への **Co-NHC1** の吸着が示唆されました。さらなる評価として“ディップテスト”を行った結果、リンステスト同様の電流上昇が確認されたことから、GC 電極を **Co-NHC1** 溶液に浸漬しただけで、電極表面への **Co-NHC1** の吸着が進行することが分かりました。一方 0.1 M NaCl 添加条件下で

は、リンステスト、ディップテストともに効果的に電流上昇が抑えられ、**Co-NHC1** の GC 表面への吸着が十分に抑えられる結果となりました。したがって、**Co-NHC1** を触媒とする電気化学的水素生成が均一系触媒反応として進行することが明らかになりました。

本条件において、**Co-NHC1** の TOF を均一溶液に対する電気化学において適用される一般的な i_{cat}/i_p の式に基づいて求めると、 3300 万 s^{-1} と決定されました。この値は既報の分子性水素生成触媒の TOF の最高値 (水溶液系: 109000 s^{-1} , 有機溶媒系: 1500000 s^{-1}) を 1~2 桁上回る値であり、**Co-NHC1** が未曾有の水素生成活性を有する超高速回転触媒であることを見出しました [2]。さらに各種電気化学測定並びに計算化学的研究により、**Co-NHC1** を触媒とする電気化学的水素生成反応は、電子移動とプロトン移動が協奏的に進行する CPET (Concerted proton-electron transfer) の二段階の駆動により促進されると考えています (図 1)。

このように **Co-NHC1** が非常に優れた水素生成触媒特性を示す主要因として、カルベン配位子の Co 中心への強い σ 供与によるプロトン移動促進に基づく水素生成速度の増大に起因すると考えています。

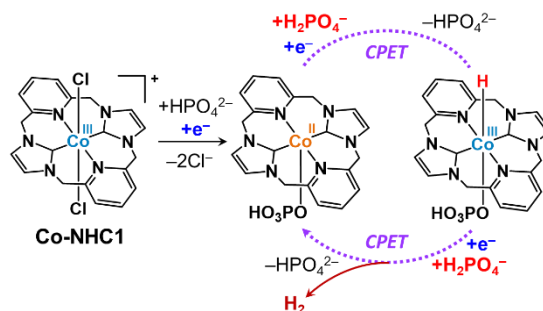


図 1. **Co-NHC1** を触媒とする水素生成反応。

[1] K. Yamauchi, K. Kawano, K. Yatsuzuka, K. Kawamura, M. Kan and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 5602–5614.

[2] M. Kan, K. Yamauchi and K. Sakai, *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-hwww9.