

・新規 15 員環状コバルト NHC 錯体の合成と触媒機能評価

(九大理) ○江口俊輔・山内幸正・酒井 健

Synthesis and catalytic property of a new Co-NHC complex bearing a 15-membered macrocyclic ligand

(Dept. Chem., Kyushu Univ.) ○Shunsuke Eguchi, Kosei Yamauchi, Ken Sakai

We previously reported that a cobalt complex having 16-membered N-heterocyclic carbene ligand (**1**) promotes hydrogen evolution reaction (HER).^{1,2} In the present study, we designed a new cobalt-NHC complex bearing the 15-membered macrocyclic ligand (**2**) to accelerate the formation of a hydride species by reducing the steric hindrance. In addition, we synthesized a dibromide form of **1** (**3**) to realize the rapid and high-yield synthesis of cobalt-NHC complexes.

Keywords : Hydrogen Evolution Reaction (HER); cobalt-NHC

持続可能社会実現に向け、水素はエネルギーキャリアの一つとして注目されている。当研究室では N-heterocyclic carbene を配位子に有する 16 員環状コバルト NHC 錯体 **1** が水からの光化学的な水素生成触媒反応を促進することを報告した^{1,2}。また、**1** を触媒とした水素生成反応 (HER) では CPET (concerted proton electron transfer) 過程により生成されるヒドリド種が、反応の鍵中間体であることが示された²。本研究では CPET の立体障害となりうるメチレン部位の数を低減させることで、コバルト NHC 錯体触媒の水素生成速度を大幅に上昇させることを志向した。具体的には、新規 15 員環状コバルト NHC 錯体 **2** の合成、触媒機能評価を目的とした。現在、錯体 **2** の新規配位子合成に成功し、錯化を試みているところである。

加えて、コバルト NHC 錯体の迅速かつ高収率合成を志向し、錯体 **1** のジブロミド体 **3** を合成した。現在収率は錯体 **1** と同程度であるが、少ないステップ数での合成に成功した。また、錯体 **3** のサイクリックボルタモグラム (CV) は錯体 **1** と類似した酸化還元波を示す一方で、Co(III)/Co(II)に帰属される第一還元波の正側へのシフトが観測された (Fig.2)。発表では、その酸化還元挙動の詳細についても議論する予定である。

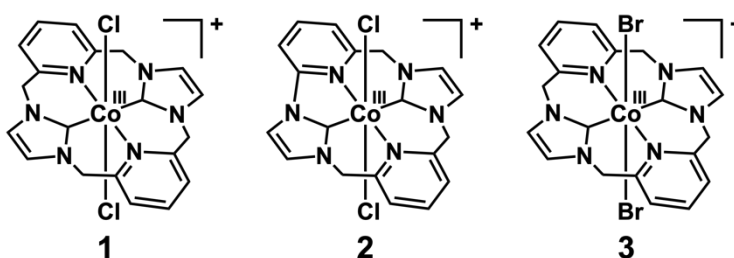


Fig. 1 Structures of cobalt-NHC complexes (**1**, **2** and **3**)

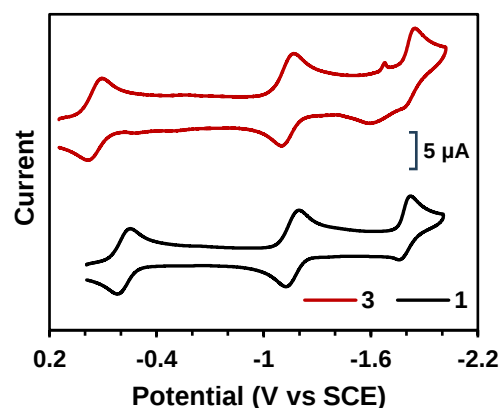


Fig. 2 CVs for **3** (red) and **1** (black) (0.50 mM) in DMF solution containing TBAPF₆ (0.1 M) (WE: GC, CE: Pt wire, RE: Ag/Ag⁺, Scan rate: 100 mV/s, ferrocene as internal standard)

- 1) K. Kawano, K. Yamauchi, and K. Sakai, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 9873.
- 2) K. Yamauchi, K. Kawano, K. Yatsuzuka, K. Kawamura, M. Kan, and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, DOI: 10.1021/jacs.4c10246.