

エネルギー変換を担う分子性触媒の反応機構的研究

(九州大学¹) ○山内 幸正¹

Mechanistic Studies on the Molecular Catalysis for Energy Conversion

(¹Kyushu University) ○Kosei Yamauchi

Energy conversion based on H₂ evolution from water [1] and CO₂ reduction into various chemicals [2-3] are the key technologies to solve the global warming and shortage of fossil fuels. It is also important to couple these reduction reactions with water oxidation [4] to convert solar energy into chemical energy. To fabricate water-splitting systems enabling higher solar energy conversion efficiency, it is of great importance to develop molecular systems promoting photocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) with high efficiency.

As part of the efforts in this area, we demonstrated that a cobalt N-heterocyclic carbene complex (**Co-NHC1**) promotes photochemical HER even with low driving force (150 meV). This is the first 3d-metal complex catalytically active in the classical aqueous photosystem consisting of [Ru(bpy)₃]²⁺ and methylviologen (MV²⁺). It was suggested that the HER by **Co-NHC1** proceeds via the concerted proton-electron transfer (CPET) to afford a hydridocobalt(III) intermediate (Co(II) + H⁺ + e⁻ → Co(III)(H)), but the overall mechanism leading to H₂ evolution was unknown.

We recently achieved the first demonstration of the Volmer-Heyrovsky-like molecular catalysis of HER, although such mechanism is often adopted by some metal electrodes. The detailed experimental and theoretical investigations unambiguously clarified that **Co-NHC1** and its methoxy-substituted derivative (**Co-NHC2**) undergo metal-centered CPET to yield the Co(III)(H) species as a key intermediate, as previously expected (Figure 1). The energy diagram developed by estimating the pK_a and redox potentials for the possible intermediates allows us to conclude that the following H₂ elimination also proceeds via the CPET path (Co(III)(H) + H⁺ + e⁻ → Co(II) + H₂) (Figure 2). This unique double CPET pathway has a close similarity to the metal-catalyzed HER through the Volmer step (M + H⁺ + e⁻ → M(H*)) followed by the Heyrovsky step (M(H*) + H⁺ + e⁻ → M + H₂). Interestingly, the structures of two intermediates involved in the 1st and 2nd CPET steps (i.e., Co(II) and Co(III)(H) species) are well superimposable to reveal that the consecutive CPET reactions are substantially minimized in the reorganization energy, which rationalizes the exceptional reactivity of Co-NHC catalysts.

Keywords : *Hydrogen Evolution Reaction (HER); Cobalt-NHC; Artificial Photosynthesis; Molecular Catalysts; Proton-coupled Electron Transfer (PCET)*

持続可能社会実現に向け、再生可能エネルギーの化学エネルギーへの変換技術の構築に大きな期待が寄せられている。天然は高度に制御された分子システムを用いエネルギー変換過程を確立しており、発表者は分子レベルのチューニングにより究極的な触媒機能の付与が可能な分子性触媒に着目し研究を行ってきた。特に、多彩な配位子系を持つ金属錯体触媒による可視光駆動、電気化学駆動、並びに熱力学的駆動の水素／酸素生成や CO₂ 還元反応に対しその反応機構に焦点を当て研究を展開してきた[1-4]。

本発表では環状 NHC 配位子 (NHC = N-heterocyclic carbene) を有するコバルト錯体の水素生成触媒作用に焦点を当てて紹介する。

以前、**Co-NHC1** (図 1a) は、水素生成の反応駆動力がわずか 150 meV である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ とメチルビオローゲンからなる古典的な光反応系において優れた触媒特性を示すことを明らかにした。これは、本光反応系で触媒活性を示す初の第一遷移金属錯体触媒である。**Co-NHC1** による水素生成反応は、ヒドリドコバルト(III)種 ($\text{Co(II)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Co(III)(H)}$) を与えるプロトン共役電子移動 (PCET) を経由して進行することが示唆されたが、水素ガスの生成に至る反応機構の全体像は不明であった。

そのような背景のもと、最近、発表者らは実験と計算の両面から詳細な反応機構的研究を行った (図 1) [1]。特に量子化学計算 (DFT) を用い作成したエネルギーダイアグラムから、協奏的な PCET として定義される CPET (concerted proton-electron transfer) に基づくヒドリド中間種の形成過程が、熱力学的に進行可能な唯一の反応経路であることが示された (図 1b)。すなわち、低原子価 Co(I) 種を経由する著名なコバロキシム系とは異なり NHC の優れた電子供与能によりコバルト中心が電子豊富となり、CPET を経て反応が進行するため優れた触媒特性を示すことを明らかにした。さらに興味深いことに、後続過程として Co(III)(H) 種への CPET に基づく H_2 生成も同様に熱力学的に許容される唯一の水素生成反応経路であることを見出した (図 1b)。この水素生成サイクルには

2つの化学種のみが関わり (図 1a)、さ

らに CPET 前後の構造を十分に重ね合わせることができるため、再配向エネルギーが低減でき電子移動の障壁が小さくなったと結論づけた。興味深いことに、金属電極上での水素生成反応機構として知られる Volmer-Heyrovsky 過程に類似しており、そのような反応経路で水素を生成する初の分子性触媒として報告した (図 1a)。

- [1]. K. Yamauchi*, K. Kawano, K. Yatsuzuka, K. Kawamura, M. Kan, K. Sakai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, DOI: 10.1021/jacs.4c10246.
- [2]. D. Lee, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 31597-31611.
- [3]. C. Liao, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *ACS Catal.*, **2024**, *14*, 11131-11137.
- [4]. Y. Aimoto, A. R. Parent*, K. Yamauchi*, K. Sakai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 16866-16877.

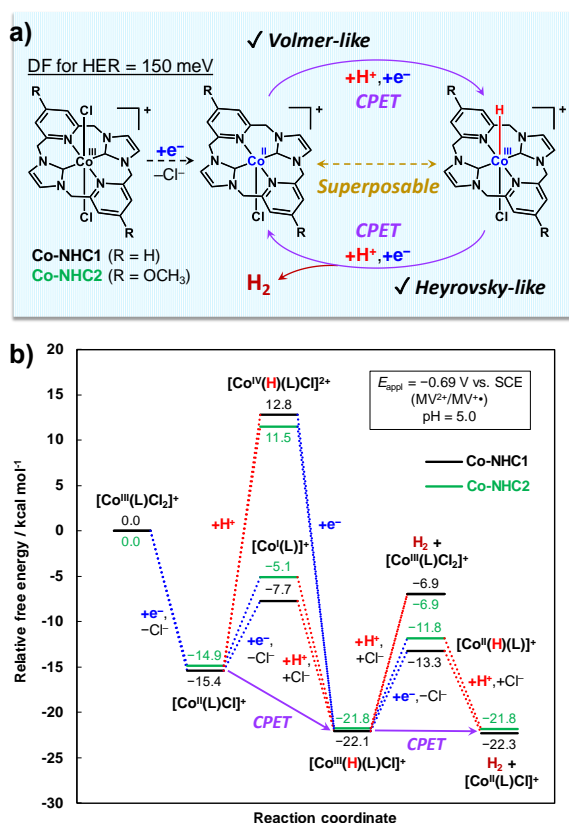


Figure 1. Mechanism of the HER by Cobalt-NHC.