

軽金属 *o*-フェニレンジアミン錯体が示す光水素発生反応

(中大理工) ○石井 慎紀, 脇坂 聖憲, 松本 剛, 張 浩徹

Photochemical hydrogen evolution from alkali and alkaline earth metal complex with *o*-phenylenediamine

(Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ.)

○Junki Ishii, Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, and Ho-Chol Chang

【序】水素は環境負荷の少ないクリーンな二次エネルギー源として有望視されている。一方で水素は常温常圧で気体であるため、化学結合によって高密度に水素を貯蔵できる材料の開発が必要とされている。シクロヘキサン等の有機ハイドライドは、室温で液体であるため、高密度に水素を貯蔵することが可能な媒体としての可能性が期待されている。しかし有機ハイドライドから水素を効率よく取り出すために、Pt や Ir 等の貴金属触媒と、高い反応温度 (210-350 °C) を必要とする。¹従って、水素社会実現のためには、より安価な材料を用いたキャリア設計と、より温和な条件で水素を取り出すことが出来る反応を開発することが急務である。

これまでに我々は、*o*-phenylenediamine (opda)が非貴金属の Fe(II)と錯形成することにより $[Fe^{II}(opda)_3]^{2+}$ を与える、室温における光照射により水素発生反応が進行することを報告している。²これは配位子である opda が水素発生に伴うプロトン/電子供与サイトとして機能し、酸化型の配位子に変化しながら水素が発生する新しい水素発生反応である。しかし、Fe 錯体は常磁性で ¹H NMR による反応の追跡が困難であるばかりでなく、水素貯蔵率の改善および水素発生/吸蔵の可逆化等の課題を抱える。

最近、我々は Li^+ や Ca^{2+} を opda と作用させ、 $[Li_3(opda)_2(ClO_4)(\mu-H_2O)_6] \cdot (ClO_4)_2 \cdot (opda)_6$ (錯体 1· $(ClO_4)_2 \cdot (opda)_6$) および $[Ca(opda)_3(ClO_4)_2]$ (錯体 2) を得られることを報告している (図 1)。³これらの s ブロック錯体は反磁性であるため、¹H NMR による解析が可能であると共に、酸化型配位子への逆供与による安定化がないため再吸蔵において有利であると考えられる。そこで本研究では s ブロック金属錯体を用い、溶液中と固体状態における光水素発生能および機構解明について検討した。

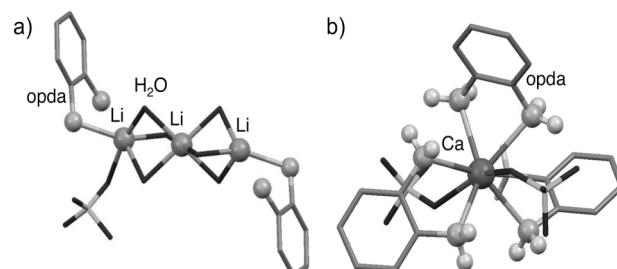


図 1. a)錯体 1 及び b)錯体 2 の構造

【実験】 $M^{n+}(A^-)_n$ ($M^{n+} = Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$; $A = ClO_4^-, BF_4^-$)と三当量の opda を THF 中で混合し、得られた溶液を乾固し白色固体を得た。嫌気条件において THF 中で $M^{n+}(ClO_4)_n$ ($M^{n+} = Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$)と三等量の opda を混合し、100 W Xe ランプで全光照射し、発生した気体はガスクロマトグラフィー (GC)により定量した。また、得られた固体を Et_2O に溶解させ、空気中においてガラス基板にドロップキャストを十数回行い固体試料を作成した。乾いた基盤を石英セルへ入れ、嫌気条件で 200 W Hg-Xe ランプで全光照射し、発生した気体を GC により定量した。

【結果と考察】 得られた白色固体の CD_3CN 中における 1H NMR スペクトルを図2に示す。opda を Na^+ と共に存させた場合スペクトルに変化が見られなかつたのに対し、 Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} を共存させた場合、スペクトルに変化が見られ、溶液中の両者の相互作用が示唆された。そこで、各試料の THF 溶液に対し光照射実験を行った(図3)。opda との相互作用が示唆されない Na^+ 共存下では、opda のみの場合と同程度の水素発生量であった。これに対し、opda と相互作用する Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} 共存下では、opda に比べ水素発生量が増加した。これは金属種の電荷(C)とイオン半径(R)の比(C/R)との相関を示しており、opda は C/R が大きな金属種と相互作用し、それらが水素発生に有意であることが確認された。続いて固体状態における光照射実験を検討した(図4)。ガラス基板上に Ca サンプルをドロップキャストした試料からは、溶液状態の半分程度の光水素発生比($mol(H_2) / mol(opda)$)が観測され、この系では固体状態においても反応が進行することを明らかにした。これは錯体のみで光水素発生が進行し、均一に光が照射されるほど水素発生量が増加することを示す。当日はこれらの機構に関して詳細に議論する予定である。

【参考文献】

1. R. B. Biniwale, et al., *Int. J. Hydrogen Energy.*, **2008**, 33, 360.
2. T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 8646.
3. 日本化学会第 94 春季年会, 石井惇紀, 脇坂聖憲, 張浩徹, 2PB-047 (2014).

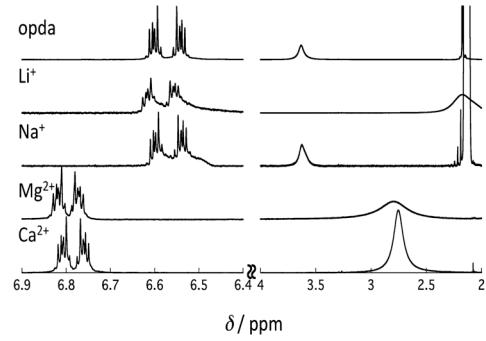


図 2. CD_3CN 中の opda 及び各サンプル(BF_4^- 塩)の 1H NMR スペクトル

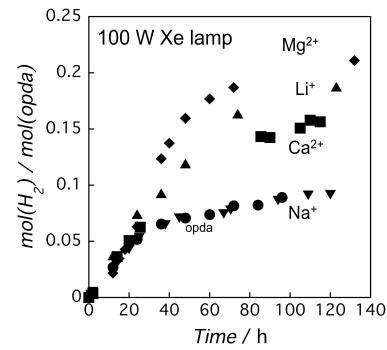


図 3. THF 中における 3opda(●)及び $M^{n+}(M^{n+} = Li^+(\blacktriangle), Na^+(\blacktriangledown), Mg^{2+}(\blacklozenge), Ca^{2+}(\blacksquare))$ 共存下の光水素発生プロファイル

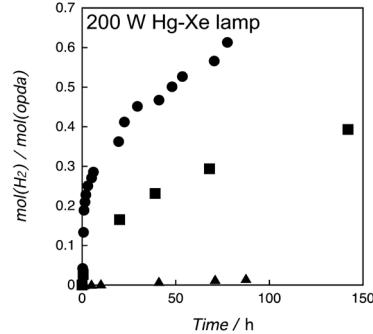


図 4. Ca 試料の溶液(●)、乾固後(▲)、ドロップキャスト後(■)における水素発生プロファイル