

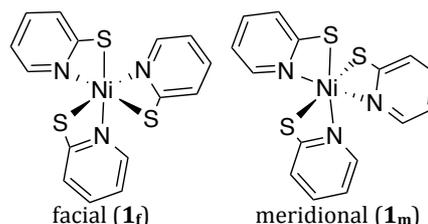
Ni(II)錯体の構造、電子状態とプロトン還元活性に関する理論的研究
(京大 福井謙一記念研セ) ○山田 健太、榊 茂好

Molecular structure of Ni(II) complex and its proton reduction activity:

Theoretical study

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Kenta YAMADA and Shigeyoshi SAKAKI

【序】近年、遷移金属錯体の存在下で、電気化学的な水の還元反応による水素ガスの生成が注目されている。これまでに、プロトン還元活性をもつ、Co や Ni, Mo などの錯体が数多く報告されてきた[1,2]。本研究では、長時間にわたり、高い水素発生活性を示す Ni(II)錯体である $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ (pyS=pyridine-2-thiolate)(**1**)を取り上げ(スキーム 1) [3,4]、そのプロトン付加体および還元体の構造や電子状態を明らかにするとともに、水素分子を生成する素反応の電子的過程を解明した。

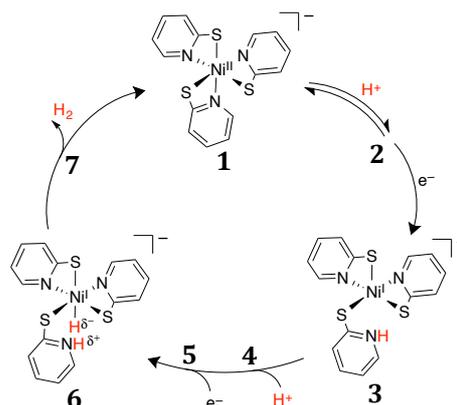


スキーム 1 : $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ (**1**)の異性体

【計算方法】DFT 法を使用して、構造最適化を行なった。汎関数には B3PW91 を用い、経験的な GD3BJ 分散力補正を行なった。Ni の内殻電子は Stuttgart グループの ECP で置換し、原子価電子は(311111/22111/411/11)基底で記述した。水素分子に変化していく H には 6-311++G(d,p)基底を、残りの原子には 6-311G(d)基底を使用した。Ni に配位する N と S には diffuse 関数を加えた。溶媒効果は CPCM 法により考慮し、誘電率には実験条件(288 K、EtOH:H₂O=1:1 混合溶媒)に対応するように、実験値から内挿した値を用いた。

【結果と考察】**1** には、facial 型(**1_f**)と meridional 型(**1_m**)の異性体がある(スキーム 1)。ともに三重項状態が安定であり、同程度の安定性を示した(**1_f**が 0.5 kcal/mol だけ **1_m**より安定)。**1** の還元電位はおよそ -2 V vs SCE であり、実験値(-1.2 V vs SCE)から大きく離れている(表 1)。従って、提案されている触媒サイクル(スキーム 2)のようにまずプロトン化が起こると考えられる。

最初のプロトン化はピリジル基の N で起こり、Ni-N 結合が解離する。この結果、**1_f**からは 1 種類のプロトン化錯体 $[\text{Ni}(\text{pyS})_2(\text{pySH})]$ (**2_f**)が、**1_m**からは 3 種類のプロトン化錯体 **2_{m1}**, **2_{m2}**, **2_{m3}**が生成する(スキーム 3)。これらの構造は、いずれも S のトランス位が空になるように

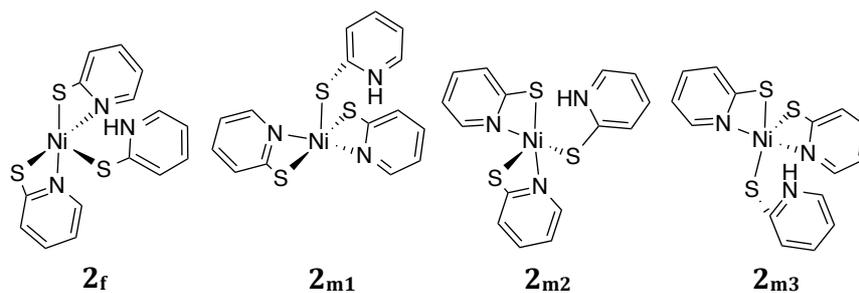


スキーム 2 : 実験で提案されている触媒サイクル[4]

表 1 : $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ (**1**)とそのプロトン付加体 $[\text{Ni}(\text{pyS})_2(\text{pySH})]$ (**2**)における還元電位 (V vs SCE)

	$1_f/1_f^-$	$1_m/1_m^-$	$2_f/3_f^-$	$2_{m1}/3_{m1}^-$	$2_{m2}/3_{m2}^-$	$2_{m3}/3_{m3}^-$
Reduction potential	-1.9	-2.1	-1.5	-1.4	-1.3	-1.3

配位子が位置変化している。これは、NよりSのトランス効果が大きいためと考えられる。プロトン化ピリジル基に結合しているSのトランス位が空である構造が安定であった。



スキーム 3 : $[\text{Ni}(\text{pyS})_2(\text{pySH})](2)$ の異性体

プロトン付加体(2)の

還元電位はおよそ -1.4 V vs SCE となり、実験結果に近い (表 1)。1 電子還元体(3)は二重項状態であり、Ni の $d_{x^2-y^2}$ 軌道に不対電子が入る。

2 段目のプロトン化は、実験で提案されている Ni よりもピリジル基の N で起こるほうが 20 kcal/mol 程度安定であった。プロトン付加体(4)では、2つのプロトン化ピリジル基の位置や配向を変える単結合周りの回転が比較的容易で、回転異性体が存在する。そのなかで最も安定だった 4 の還元電位はおよそ -2.0 V vs SCE である。還元が起こるとプロトン化ピリジル基(図 1 の pySH(A))に電子が入った三重項状態の 5 が生じる。図 1 に示すように、5 はプロトン(H1)が Ni に移動する遷移状態($\text{TS}_{5/6}$)を経て、6 に変化する。 $\text{TS}_{5/6}$ では、不対電子をもつピリジル基が Ni に近づくに従い、S1 の配位位置が移動し、Ni に N3 が相互作用することが可能になり、H1 がピリジル基から Ni へ移動する。5 では、H1 は正電荷($0.422 e$)をもつが、 $\text{TS}_{5/6}$ は $0.180 e$ となり、6 では負電荷($-0.347 e$)をもち、ヒドリド性を示す。

6 から H_2 が生成する遷移状態($\text{TS}_{6/7}$)を経て、 H_2 分子が生成する。この過程は、 $\Delta G^\ddagger = 0.6 \text{ kcal/mol}$ で容易に進行する。以上の過程における電子構造の変化の詳細は、当日報告する。

【参考文献】 [1] Dempsey, *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995. [2] Thoi, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2388. [3] Han, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1667. [4] Han, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14669.

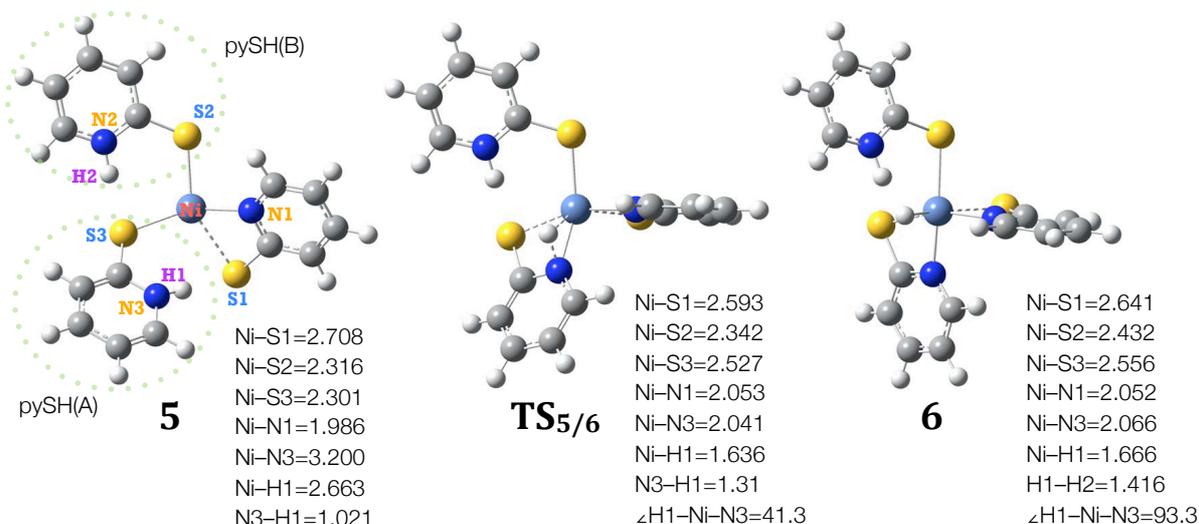


図 1 : H1 が移動する異性化反応における反応物(4)と遷移状態(5)、ならびに生成物(6)。図中の数字は、結合長 (単位は Å) と結合角である。