

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05158

研究課題名(和文) Pt(II)/Pt(IV)酸化還元対を活用した新規な還元反応触媒系の構築

研究課題名(英文) Construction of a Novel Reduction Catalytic System Using a Pt(II)/Pt(III) Redox Pair

研究代表者

和田 亨 (WADA, Tohru)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：30342637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：環状三座配位子である1,4,7-トリアザシクロノナンを有する白金(IV)錯体を合成し、二電子還元過程と二電子酸化過程が異なる経路で進行することを解明した。単離した平面正方形の白金(II)錯体に対して臭素およびヨウ素を作用させたところ、容易に酸化的付加が進行し、白金(IV)錯体が定量的に生成した。この反応では、白金(II)錯体から臭素またはヨウ素への電子移動の後、ハロゲン化物イオンの白金(IV)への配位を経由して進行する。以上の結果から、一般的に酸化還元不活性と考えられている白金錯体にトリアザシクロノナンを導入することによって容易に酸化還元反応活性となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Pt(II)錯体は四配位平面正方形、Pt(IV)錯体は六配位八面体型構造を好むため、Pt錯体の酸化還元には大きな構造変化を伴い、一般的に酸化還元不活性だと知られている。本研究では、環状三座配位子1,4,7-トリアザシクロノナンを導入することによって白金錯体が酸化還元活性になることを明らかにした。Pt(IV)からPt(II)への還元過程とPt(II)からPt(IV)への酸化過程は異なる経路で進行する。電子移動後に配位子の結合が進行する酸化過程を利用することで、ハロゲン-ハロゲン結合の解離が可能になることを明らかにした。以上の結果から、白金錯体の酸化還元触媒としての新たな可能性を見出した。

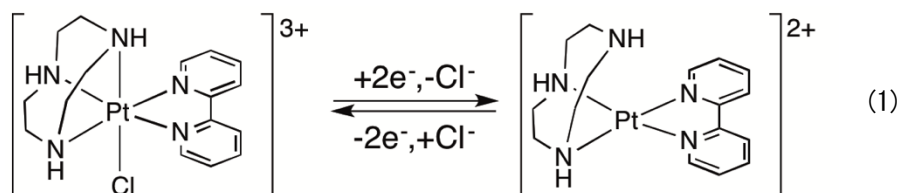
研究成果の概要(英文)：We have prepared a Pt(IV) complex having a 1,4,7-triazacyclononane and revealed that two-electron reduction of the complex and oxidation reactions of the reduced form proceed via a different process. The isolated square-planar Pt(II) complex reacted with bromine or iodine to provide the corresponding Pt(IV) complex quantitatively. This reaction proceeds via electron transfer from Pt(II) complex to bromine or iodine followed by coordination of a halide ion to Pt(IV) complex. This research has successfully demonstrated that Pt complex, which is generally redox inert, become be active for redox reactions by introduction of 1,4,7-triazacyclononane.

研究分野：錯体化学

キーワード：白金錯体 酸化還元 トリアザシクロノナン

1. 研究開始当初の背景

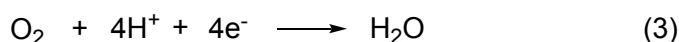
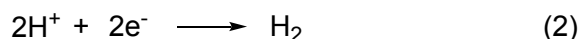
固体の白金はオレフィンの水素添加反応など工業的な触媒として広く用いられている。また、有機金属化学の分野では白金錯体は最も古くから研究されており、パラジウム錯体には触媒活性が劣るものの、カップリング反応などの触媒に用いられている。一方、一部のプロトン還元による水素発生反応を除いて、白金錯体が酸化還元反応の触媒に用いられた例は少ない。これは、白金錯体が一般的に酸化還元不活性だと考えられてきたためである。配位子場安定化エネルギーを最大にするため、d 軌道に 6 電子を有する Pt(IV)錯体は六配位八面体型構造を、d 軌道に 8 電子を有する Pt(II)錯体は四配位平面正方形構造をとる。そのため、Pt(II)/Pt(IV)の酸化還元反応には大きな構造変化を伴うため、白金錯体は酸化還元不活性となる。ところが、環状三座配位子である 1,4,7-トリアザシクロノナン(tacn)を有する白金錯体[Pt^{IV}(tacn)₂]⁴⁺は可逆に酸化還元反応が進行する(K. Wieghardt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1869)。これは六配位 Pt(IV)錯体の tacn 配位子が、二電子還元と共に一つの N 配位座を解離し二配位構造に変化し、平面正方形[Pt^{II}(tacn)₂]²⁺を生成するためである。しかし、この[Pt^{IV}(tacn)₂]⁴⁺は空き配位座を持たないために触媒活性は示さない。当研究室では、これまでに六配位錯体[Pt^{IV}Cl(tacn)(bpy)]³⁺(**1_{ox}-Cl**, bpy = 2,2'-ビピリジン)が 2 電子還元と共に構造変化し、四配位錯体[Pt^{II}(tacn)(bpy)]²⁺へ可逆的に変換されることを報告している(式 1、*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1230-1237)。



この錯体は、還元と共に Cl を解離し、反応基質が配位するための空き配位座を有しているため、触媒反応に応用できる可能性がある。

2. 研究の目的

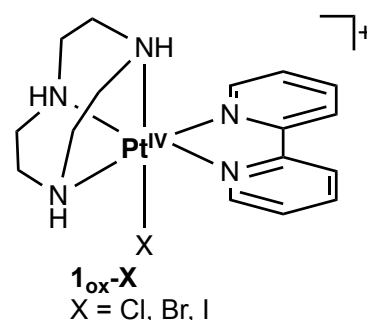
現在の深刻な環境・エネルギー問題を背景として、化学物質に電気および光エネルギーを貯蔵するエネルギー変換反応が注目されている。プロトン還元することによって生成する水素(式 2)は、燃料電池のエネルギー源となる。また酸素の四電子還元反応(式 3)は全ての種類の燃料電池のカソード反応である。これらの反応を効率よく触媒する物質を開発することは非常に重要である。



これまでに、分子性の白金錯体を触媒とした光化学的水素発生反応(式 2)については、酒井らによる先駆的な研究があるが(*Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2753-2766 など)、Pt(II)錯体をさらに還元する必要があるため大きな過電圧が必要である。また、白金錯体を酸素還元触媒として用いた研究は報告されていない。そこで本研究は、可逆的な酸化還元が可能な白金錯体[PtX(tacn)(bpy)]³⁺(**1_{ox}-X**, X = Cl, Br, I, 図 1)を用いた新規な還元反応触媒系を構築することを目的として実施した。Pt(II)/Pt(IV)酸化還元対を活用した新たな触媒系を構築することによって、白金錯体の可能性を大きく広げることができる。

3. 研究の方法

既報の **1_{ox}-Cl** に加えて、**1_{ox}-Br** と **1_{ox}-I** を合成した。錯体 **1_{ox}-X** の還元には X の解離が伴うため、X の種類は酸化還元挙動に影響を与えるものと予想される。そこで、まず **1_{ox}-X** の酸化還元挙動を検討し、酸化過程と還元過程のメカニズムの解明を行った。さらに詳細な検討のために、**1_{ox}-X** の還元体である四配位平面正方形錯体 [Pt^{II}(tacn)(bpy)]²⁺(**1_{re}**)を単離し、その反応性について検討を行った。最後に、**1_{ox}-X** を触媒とした電気化学的な水素発生反応と酸素還元反応について検討を行った。



4. 研究成果

錯体 1_{ox}-Br と 1_{ox}-I は、 1_{ox}-Cl に対して過剰量の NaBr または NaI を作用させることによって、収率 54% (X=Br) と 17% (X=I) で合成した。合成した錯体 1_{ox}-X のサイクリック・ボルタンメトリー (CV) を測定したところ、Pt(IV)/Pt(II)の還元電位 E_{pc} と再酸化電位 E_{pa} は表 1 の通りとなった。配位子 X の影響は還元電位 E_{pc} よりも再酸化電位 E_{pa} において大きくみられた。

表 1. 1_{ox}-X の酸化還元電位

Complex	Potential / V vs. SCE	
	E_{pc}	E_{pa}
1_{ox}-Cl	0.02	0.61
1_{ox}-Br	0.06	0.51
1_{ox}-I	0.07	–

0 から 50 mmol L⁻¹ の NaBr を含む 1_{ox}-Br 水溶液の CV を測定したところ、 1_{ox}-Br の還元電位には影響がみられなかったが、再酸化電位には Br 濃度の影響が表れた。Br 濃度の対数に対して再酸化電位 E_{pa} をプロットすると良い直線性がみられ、その傾きは -25 mV / log[Br] であった。この結果から、錯体 1-Br の再酸化過程は電子移動と Br⁻ の配位が共役して進行することが分かった。一方、還元過程には Br⁻ 濃度の依存性がみられなかったこと、電気化学的な還元を行いながら紫外・可視吸収スペクトルを測定すると Pt(III) 中間体が観測された。これらの結果から、錯体 1_{ox}-X の酸化還元反応はスキーム 1 のように進行することが明らかとなった。

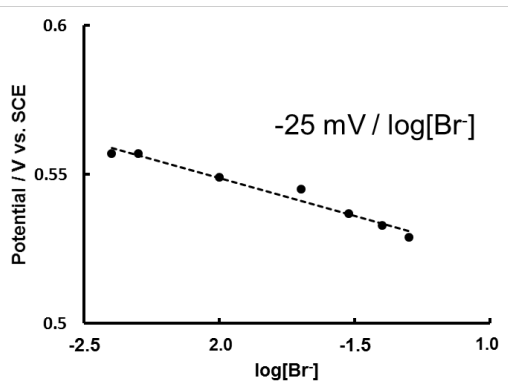
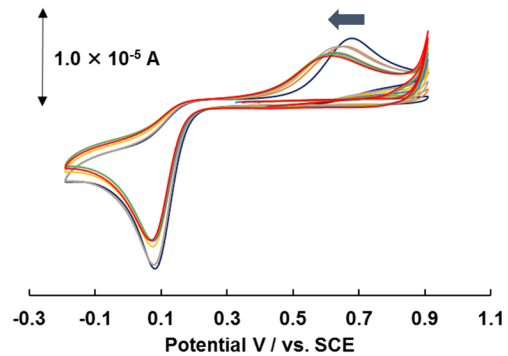
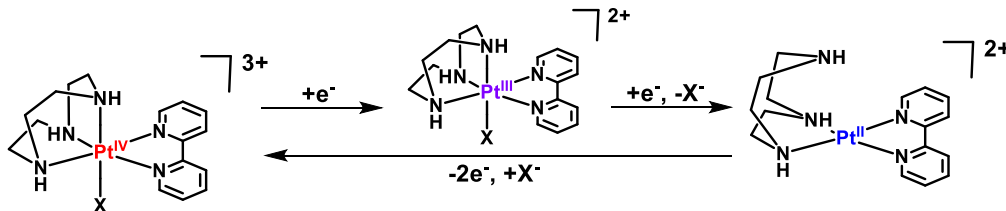


図 1. NaBr を含む 1-Br 水溶液の CV(上)と再酸化電位 $-\log[\text{Br}^-]$ プロット. $[1\text{-Br}] = 1.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Br}^-] = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mmol L}^{-1}$, 電解質 NaClO₄ (100 mmol L⁻¹).



スキーム 1. 錯体 1-X の酸化還元挙動

さらに詳細な反応性を明らかにするために、 1_{ox}-Cl に対して 10 等量の Zn を作用させることによって、還元体 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{tacn})(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2 (1_{re})$ を単離した (収率 62%)。CV 測定の結果から水溶液中において還元体 1_{re} は、酸化体 1_{ox}-X と同じ挙動を示した。この還元体 1_{re} に対して Br_2 を添加したところ、 1_{ox}-Br が定量的に生成した。同様に、 1_{re} に I_2 を加えることによっても 1_{ox}-I が生成した。 1_{ox}-Cl の電気化学的な酸化還元挙動 (スキーム 1) から、この反応は 1_{re} が Br_2 または I_2 によって二電子酸化され、生成した Br または I が Pt に配位したものと考えられる。

1_{ox}-Br のアセトニトリル溶液に対して酢酸を添加して CV を測定したところ、-1.0 V vs SCE に大きな触媒電流が観測された。このことから、錯体 1_{ox}-Br は電気化学的な水素発生反応に対して触媒活性を示すことが明らかとなった。しかし、Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元電位と比べて水素発生電位は大きく負側であり、Pt(IV)/Pt(II)ではなく bpy/(bpy⁻)の酸化還元による水素発生だと考えられる。一方、pH = 3 の 1_{ox}-Br 水溶液に酸素を飽和し CV を測定すると、0.06 V の還元電流が増加した。また、単離した還元体 1_{re} の酸性水溶液を酸素飽和するとゆっくりと酸化体 1_{ox}-OH が生成した。これらの結果は、 1_{ox}-Br は Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元を利用して酸素還元反応を触媒することを示している。反応速度が遅いため触媒反応の詳細を明らかにすることは出来なかったが、錯体分子の二核化によって触媒活性の向上が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 代順一郎、中園孝志、和田亨
2. 発表標題 配位子の脱着を伴った酸化還元挙動を示す1,4,7-トリアザシクロノナン-白金錯体の配位子効果の解明
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 代順一郎、中園孝志、和田亨
2. 発表標題 Influence of ligand elimination on reversible structural changes accompanying the two-electron redox reaction of Pt(tacn) (tacn = 1,4,7-triazacyclononane) complexes
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 代順一郎、中園孝志、和田亨
2. 発表標題 1,4,7-トリアザシクロノナン-白金錯体の酸化還元挙動に対する配位子効果の解明
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------