

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

個人研究

2017年度研究成果報告書

研究代表者	所属部局・職	氏名
	理学部化学科・教授	和田 亨 印
研究課題	高活性な光化学的水素発生分子触媒の開発	
研究期間	2017年度	
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 1,000,000円 / (採択金額) 1,000,000円	

研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)

一般的に酸化還元不活性だと考えられている白金錯体の Pt(II)/Pt(IV)の酸化還元対を利用した、新規な水素発生触媒の開発を行った。1,4,7-トリアザシクロノナン(tacn)を有する白金(IV)錯体  $[Pt(tacn)Cl_3]^+$  が、容易に電気化学的な二電子還元を受け、平面正方形の Pt(II)錯体  $[Pt(tacn)Cl_2]^0$  を生成することがわかった。酢酸もしくは過塩素酸が存在すると、それぞれ-0.3V以下、0V(vs. SCE)以下の電位で水素発生した。電気化学測定の結果から、重要な反応中間体としてPt(III)化学種の生成が示唆された。

キーワード(研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[ 水素生成 ] [ 触媒 ] [ 金属錯体 ]

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)

次世代のエネルギー源として期待されている水素は、現状では石油資源を原料として製造されており、エネルギー・環境問題の抜本的な解決にはならない。エネルギー・環境問題の解決に寄与するためには、太陽光をエネルギー源として水から水素を発生する触媒が必要である。古くから白金は、水を還元して水素を発生する反応に対して特異的に高い触媒活性を有することが知られている。しかし、非常に高価であるためその使用量の低減が望まれる。白金の微粒子触媒と比べて、分子性の白金錯体は、用いた白金原子がすべて触媒活性点として機能することが可能であり、効率の良い白金錯体触媒を開発することができれば、白金使用量の低減につながる。ところが、白金錯体は一般的に酸化還元不活性である。これは Pt(IV) が六配位子八面体型構造を、Pt(II) が四配位平面性方型構造の錯体を形成するため、Pt(IV) 錯体を還元するためには大きく構造変化しなければならず、非常に大きなエネルギーが必要であるためである。

これまでに我々は 1, 4, 7-トリアザシクロノナン(tacn)を有する白金(IV)錯体 $[\text{Pt}(\text{tacn})(\text{bpy})\text{Cl}]^{3+}$  (bpy = 2, 2'-ビピリジン)が、構造変化を伴う可逆な酸化還元を受けることを報告している (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 88, 1230-1237 (2015))。この反応では、六配位八面体型の Pt(IV) 錯体 $[\text{Pt}(\text{tacn})(\text{bpy})\text{Cl}]^{3+}$ が、二電子還元を受けるとともに tacn 配位子の一つの N を解離し、四配位平面性方型の Pt(II) 錯体 $[\text{Pt}(\text{tacn})(\text{bpy})]^{2+}$ を生成する。tacn の N と Cl<sup>-</sup>を解離することで基質と反応することができる空き配座を生じるので還元反応に対して触媒活性を示すことが期待される。そこで、本研究では bpy よりも電子許与性の大きなハロゲン化物イオン(X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)を有する白金錯体 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{X}_3]^+$ を合成し、水の還元による水素発生反応について検討を行った。

まず、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ の DMF 溶液に酢酸を加え、サイクリックボルタンメトリー(CV)を測定したところ、-0.3 V(vs. SCE)以下の電位で、不可逆な大きな還元波が観測された。これは、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ が水素発生反応を触媒していることを示している。酢酸の代わりに強い酸である過塩素酸を用いると、0 V 以下で水素発生することがわかった。この水素発生が進行し始める電位は、錯体触媒の Pt(IV)/Pt(II)の酸化還元波の電位と一致したことから、平面正方形の Pt(II)錯体が反応活性種だと考えられる。 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ が還元される過程を解明するために、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ 溶液に *n*-Bu<sub>4</sub>NCl を加えて CV を測定した。その結果、溶液中の Cl<sup>-</sup>濃度が増加するに従って、Pt(IV)/Pt(II)の還元電位は負電位側へシフトすることがわかった。その変化量は log[Cl<sup>-</sup>]に比例し、その傾きは-59 mV/pH であったことから、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ が 2 電子の還元を受けるとともに二つの Cl<sup>-</sup>が解離して、溶媒である DMF が配位した Pt(II)錯体 $[\text{Pt}(\text{tacn})(\text{dmf})\text{Cl}]^+$ が生成することが明らかとなった。

以上のように、ハロゲン配位子が錯体触媒の反応性に大きな影響を与えることがわかった。そこで、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Br}_3]^+$ 及び $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{I}_3]^+$ の還元反応に対するハロゲンイオンの影響についても検討を行った。 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Br}_3]^+$ または $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{I}_3]^+$ の DMF 溶液にそれぞれ *n*-Bu<sub>4</sub>NBr、*n*-Bu<sub>4</sub>NI を加えて、CV を測定した。

**研究成果の概要** (つづき)

その結果、溶液中のハロゲンイオン濃度が増加するに従って Pt(IV)/Pt(II)の還元電位は正電位側へシフトすることが明らかとなった。これは、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Cl}_3]^+$ とは逆の挙動である。

この理由を明らかにするために、*n*-Bu<sub>4</sub>NBr を加えた  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Br}_3]^+$  溶液を電気化学的に還元しながら吸収スペクトルを測定した。その結果、Pt(IV)の  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Br}_3]^+$  が二電子還元され Pt(II) 錯体  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Br}_2]^0$  を生成する間に、別の化学種の存在が確認された。現在のところ、この化学種は Pt(III) 錯体だと考えている。この二電子の酸化還元は可逆であり、再酸化によって  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{Br}_3]^+$  が再生した。興味深いことに、Pt(IV) から Pt(II) への還元過程では中間体 (おそらく Pt(III) 錯体) を生じるが、Pt(II) から Pt(IV) への再酸化の過程では、このような中間体は観測されなかった。また、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{I}_3]^+$  についても同様の結果が得られた。これは、過剰のハロゲン化物イオン(X)が存在する溶液中で、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{X}_3]^+$  を還元すると中間体として六配位の Pt(III) 種  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{X}_3]^0$  が生成し、ここからゆっくりと X が解離するとともに、もう一電子の還元が進行して  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{X}_2]^0$  が生成すると考えられる。一方、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{X}_2]^0$  が酸化される過程では、二つの X が配位するのと同時に二電子還元が進行し、中間体を経由すること無く  $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{X}_3]^+$  を再生する。X = Cl<sup>-</sup> の場合には、このような現象が観察されなかったのは、d<sup>7</sup> である Pt(III) 錯体の不對電子が、よりソフトな Br<sup>-</sup> や I<sup>-</sup> 上に非局在化して安定化されるためだと予想できる。Pt(III) 錯体は極めて珍しい酸化状態であり、これまでに単離されたのは数例しかない。本研究の様に、配位子の解離を制御することにより Pt(III) 状態を安定化するような報告は皆無であり、不安定な化学種を制御する新しい方法論へと展開できると期待している。さらには、遷移金属上に存在する不對電子 (メタロラジカル) による反応へ研究を展開したい。今後は、Pt(III) 種が生成している直接的な証拠を得るため、 $[\text{Pt}(\text{tacn})\text{I}_3]^+$  を電気化学的に還元し、その ESR 測定を行う予定である。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

①雑誌論文

無し

②図書

無し

③シンポジウム・公開講演会等の開催

無し

④その他

無し