

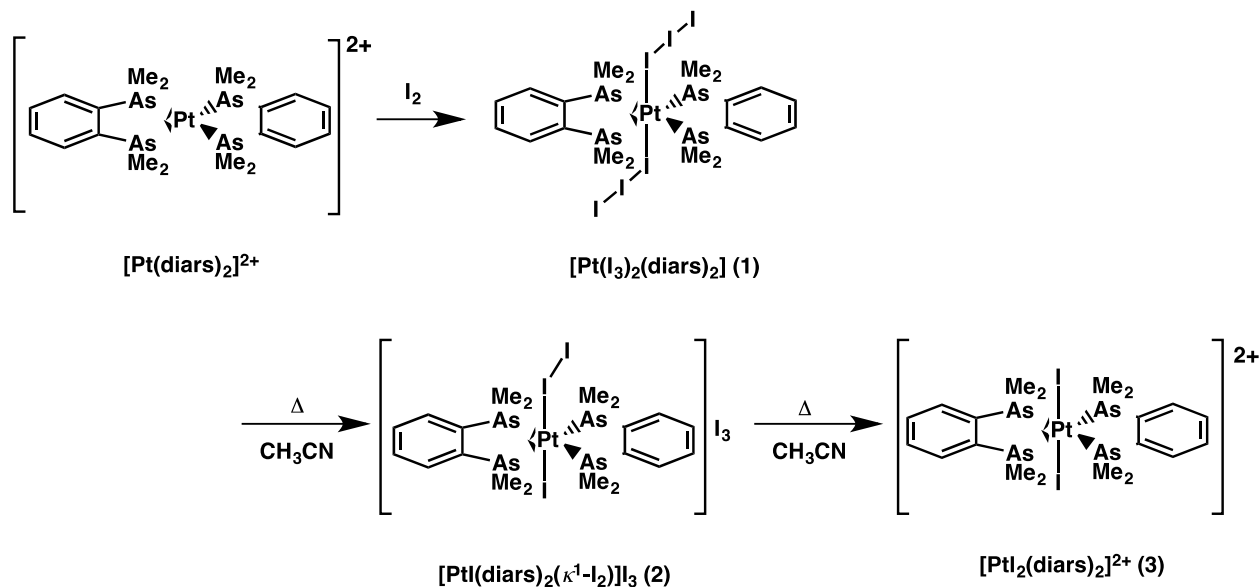
2. 研究の詳細

プロジェクト名	酸化付加反応を促進させる化学種の解明		
プロジェクト期間	平成 28 年度		
申請代表者 (所属講座等)	長澤 五十六 (理科教育講座)	共同研究者 (所属講座等)	

1. 研究の目的

酸化付加反応は金属錯体の触媒利用に深く関連する反応であり、その反応機構解明の研究は古くから興味を持たれてきた¹⁾。平成 27 年度までの研究により、申請者は酸化付加反応の反応機構解明のモデル錯体と考えられる、新奇性の高い六配位八面体型白金(II)錯体の合成に成功するとともに、Scheme 1 に示す反応機構を予測し、その証明に取り組んできた。その中で、酸化付加反応を進行させるためには、六配位錯体を加熱するだけではなく、反応をアシストする化学種の添加が必要であることを明らかにしたが、その化学種の特定には至っていなかった。

そこで本プロジェクトでは、白金(II)錯体のハロゲンによる酸化付加反応の進行をアシストする化学種の詳細を明らかにし、その反応機構を解明することを目的として実験を行った。また、この反応は溶液中で進行するが、六配位錯体が溶液中でその構造を保存しているかどうかは、反応機構を考察する上で重要な要因となる。従って、本反応機構の解明のため、六配位白金錯体の溶液中での構造を検証する。



Scheme 1

2. 研究の内容と計画

「反応機構の解明」においては、上記 Scheme 1 中に示した六配位白金錯体 **1** を溶かしたアセトニトリル溶液に、種々の化学種を様々な物質質量比で加え、種々の反応温度、反応時間で反応させ、得られた化学種の特定を粉末 X 線回折法、並びに単結晶 X 線構造解析法を利用して行った。

また、「六配位錯体の溶液中での構造推定」に関しては、錯体のアセトニトリル溶液の電子吸収スペクトルを測定し、他の化学種 (KI_3 , $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ 等) のアセトニトリル溶液が示す吸収スペクトルとの比較により、溶液中の構造の推定をおこなった。

3. 実施体制

本研究を進めるにあたり、平成 28 年度に本学長澤研究室に在籍した、学部 4 年生 1 名と研究チームを組織し、

研究の実施にあたった。

4. 平成 28 年度実施による研究成果

錯体 **1** と様々な化学種 (H_2O , Γ , I_2 , I_3^- , $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$) との反応から得られた化学種に関する, X線回折パターンについて, これまでに当研究室で単結晶 X線構造解析に成功している化合物からシミュレートしたパウダーパターンと比較することで, 酸化的付加反応の進行を追跡した。

4.1 **1** と H_2O との反応

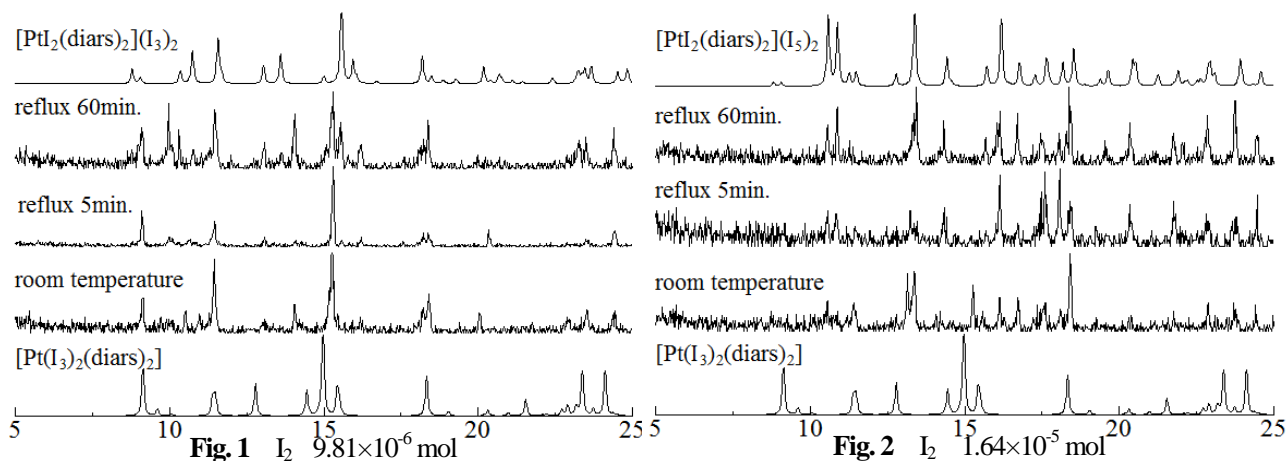
1 をアセトニトリルに溶かした溶液に H_2O 1 mL を加え, どのような生成物が得られるかを調べた。反応後の黒色粉末に関する X線回折パターンは, 室温及び加熱還流 5 分での反応から得られたものが出発物質である錯体 **1** の回折パターンと一致しており, 反応は進行していないと考えられる。加熱還流 60 分での反応から得られたものは, 錯体 **1** のピークが小さく現れている一方で, 他の化学種によると思われるピークが生じていた。しかしながら, このピークは既知の化合物のものに帰属することができず, 生成物は特定できなかった。

4.2 **1** と Γ との反応

次に, Γ との反応から得られた化学種に関する粉末 X線回折パターンは, 種々の反応条件における生成物において, 錯体 **1** のシミュレートから得られたものと一致していることから, Γ との反応では酸化的付加反応は進行しないと考えられる。

4.3 **1** と I_2 との反応

I_2 との反応から得られた化学種に関する粉末 X線回折パターンは, **1** に対して 10 分の 1 の物質量の I_2 を加えて反応させたものでは, 全ての反応条件において錯体 **1** のものと一致している。このことから, 10 分の 1 の物質量の I_2 との反応では, 酸化的付加は進行しないと考えられる。一方で, **1** に対して当量及び 2 倍量の物質量の I_2 を反応させて得られた化学種の回折パターンは, 両者とも, $2\theta = 15.3$ の位置に $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ に特徴的に見られるピークを与えた。しかしながら, $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ のシミュレートから示される, 他の特徴的な回折ピークと一致しない部分もあることから, $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ の生成を確信することはできなかった。さらに, **1** に対して 3 倍量及び 5 倍量の物質量の I_2 を反応させて得られた化学種の回折パターンを, それぞれ **Fig. 1**, **Fig. 2** に示す。両者とも, 白金(IV)錯体である $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2(\text{I}_3)_2]$ や $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2(\text{I}_3)_2]$ の特徴的なピークを与えた。このことから, **1** は過剰量の I_2 と反応し, 酸化的付加反応が進行することが明らかになった。



4.4 1 と $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ との反応

$[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ との反応から得られた化学種に関する回折パターンの結果を **Fig. 3**, **Fig. 4** に示す。錯体 **1** に対して 10 分の 1 の物質量の $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ を加えて反応させて得られた粉末の回折パターンは、**1** のものと差異が見えず、 $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ が触媒的に反応を進行させる能力はないものと考えられる。一方で、当量の $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ を加えて反応させて得られた粉末の回折パターンは、当研究室で過去に得られている $[\text{PtI}_4(\text{diars})_2]$ のパターンと一致している。このことから、アセトニトリル中における $[\text{PtI}_3(\text{diars})_2]$ と $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ の反応は、 $[\text{PtI}_4(\text{diars})_2]$ を与えることがわかった。

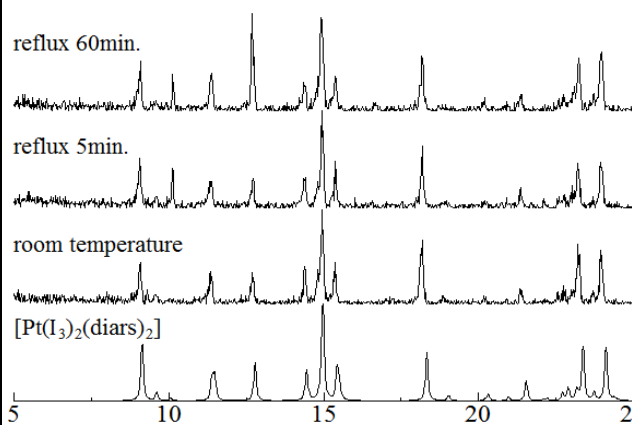


Fig. 3 $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ 3.27×10^{-7} mol

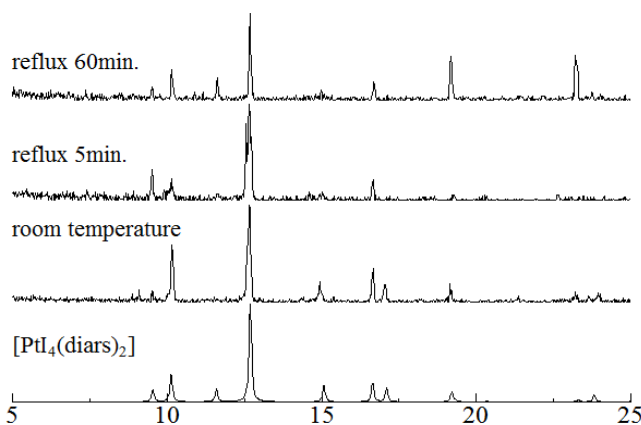


Fig. 4 $[\text{PtI}_2(\text{diars})_2]$ 3.27×10^{-6} mol

4.5 錯体溶液の吸収スペクトル

溶液中における錯体 **1** の状態を調べるために、一定濃度の KI_3 に対して異なる濃度の $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ の混合溶液を調製し、それぞれの溶液の吸光度を測定した。測定から得られた吸収スペクトルを **Fig. 5** に示す。これらの吸収スペクトルは、275 nm, 305 nm, 340 nm, 405 nm 付近に等吸収点を与えた。このことは、 $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ と KI_3 が反応し、別の化学種を与えていることを示唆するものである。 $[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$ の添加量の増加に伴い **1** のスペクトルの形状に近づくことから、この化学種は **1** をアセトニトリルに溶かしたときに生成する化学種と同一であり、**1** は溶液中で、白金錯体部位、 $[\text{Pt}(\text{diars})_2]^{2+}$ と I_3^- が何らかの結合を保持し、六配位あるいは五配位の錯体を形成しているのではないかと考えている。

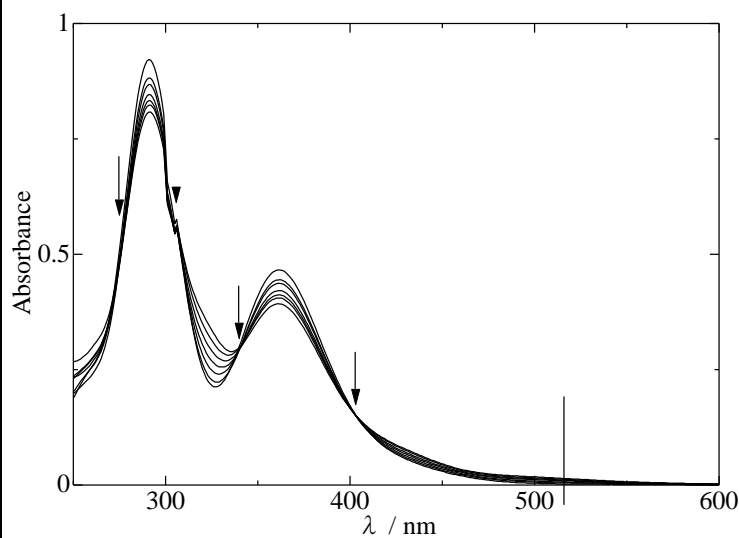


Fig. 5 C0-C6

Table 5

entry	$[\text{Pt}(\text{diars})_2](\text{SCN})_2$	KI_3
C0	0 M	2.034×10^{-5} M
C1	1.99×10^{-6} M	2.034×10^{-5} M
C2	3.98×10^{-6} M	2.034×10^{-5} M
C3	5.98×10^{-6} M	2.034×10^{-5} M
C4	7.97×10^{-6} M	2.034×10^{-5} M
C5	9.96×10^{-6} M	2.034×10^{-5} M
C6	1.20×10^{-5} M	2.034×10^{-5} M

5. 研究の今後の展望

今回の研究結果により、錯体 **1** を中間体モデルとした、酸化的付加反応の進行に関わる化学種の特定向け一定の成果を得た。今後は、 $[\text{Pt}(\text{diars})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ (**2**) の精製方法を精査し実現することで、錯体 **2** を中間体モデルとした、酸化的付加反応の進行条件の特定が課題として挙げられる。

6. 主な学会発表及び論文

本研究内容の一部は、平成 29 年 9 月に行われる専門領域の学会（錯体化学会第 67 回討論会）で報告予定である。さらに、「5. 研究の今後の展望」で述べたような研究を実行し、期待する成果を生みだしたうえで、国際誌に論文を投稿する予定である。

REFERENCES

1) For example: J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386.