

伊東 忍

大阪大学工学研究科
教授

後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応

§ 1. 研究実施体制

(1) 伊東グループ

- ① 研究代表者:伊東 忍 (国立大学法人 大阪大学 工学研究科 教授)
- ② 研究項目
- ・ 研究の総括
 - ・ レドックス活性な配位子の設計と合成
 - ・ レドックス活性な配位子を用いた後周期遷移金属錯体の合成とキャラクタリゼーション
 - ・ レドックス活性な配位子を有する後周期遷移金属錯体を触媒とするアルカンの水酸化およびアミノ化反応の開発と反応機構の解明
 - ・ 非極性溶媒中における後周期遷移金属錯体の触媒活性評価
 - ・ パーフルオロ炭素鎖を導入した後周期遷移金属錯体の合成とアルカンの触媒的水酸化反応活性
 - ・ 銅塩を触媒とするピリジン誘導体のメチル置換基の選択的酸素酸化反応

(2) 小島グループ

- ② 主たる共同研究者:小島 隆彦 (国立大学法人 筑波大学 数理物質系 教授)
- ② 研究項目
- ・ N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を含むキレート配位子の合成
 - ・ NHC キレート配位子を有する各種金属錯体の合成とキャラクタリゼーション
 - ・ NHC キレート配位子を有する各種金属錯体のプロトン共役電子移動(PCET)酸化による酸化活性種の形成とその C-H 酸化反応性の評価
 - ・ 上記酸化反応の速度論的解析による反応機構の解明
 - ・ イオン液体-有機溶媒混合溶媒中での C-H 酸化反応の遷移状態制御

(3) 引地グループ

① 主たる共同研究者:引地 史郎 (神奈川県 工学部 教授)

② 研究項目

- ・ メソポーラスシリカを担体とする有機-無機ハイブリッド型触媒の開発
- ・ オキサゾリン含有キレート配位子を用いた後周期遷移金属錯体触媒の合成・同定とアルカン酸化活性の評価
- ・ ゼオライトに内包された **ship in a bottle** 型後周期遷移金属錯体触媒の開発と酸化触媒活性の評価

(4) 藤井グループ

① 主たる共同研究者:藤井 浩 (奈良女子大学 自然科学系化学領域 教授)

② 研究項目

- ・ ポルフィリン配位子の構造が酸化触媒活性に及ぼす影響とその制御機構の解明
- ・ ポルフィリン配位子を導入した芳香環による水溶性ヘム錯体への疎水反応場の導入

(5) 小寺グループ

① 主たる共同研究者:小寺政人 (同志社大学 理工学研究科 教授)

② 研究項目

- ・ 様々な置換基を持つ **bis-tpa** 型二核化配位子の設計と合成
- ・ 様々な置換基を持つ **bis-tpa** 型二核化配位子を用いた二核錯体の合成とキャラクターゼーション
- ・ 様々な置換基を持つ **bis-tpa** 型二核化配位子を用いた二核錯体を触媒とする高難度酸化基質の水酸化反応の開発と反応機構の解明

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、これまで未解明であった後周期遷移金属オキシラジカル種 ($M-O\cdot$) の酸化機能に着目し、①後周期遷移金属オキシラジカル活性種の効率的な発生方法の確立、②ガス状アルカンの効率的な取り込み場を導入した触媒システムの構築、③ガス状基質の酸化のための反応システムの開発を行い、メタンなどのガス状不活性アルカンの温和な条件下における触媒的水酸化反応を可能とする革新的な触媒技術の開発をめざす。

伊東グループでは、平成 28 年度 (H28 年 10 月～H29 年 3 月) において、新規なレドックス活性配位子を設計し、それを用いて後周期遷移金属錯体 (Cu、Ni、Co、Rh、Fe など) の合成とキャラクタリゼーションを行った。さらにそれを触媒とするアルカンの水酸化およびアミノ化反応の開発に成功し、反応機構について検討を行った。その結果、用いた配位子と金属中心との間の酸化還元相互作用を伴ったオキシラジカルおよびナイトレンラジカルが発生し、これがアルカンの C-H 結合の活性化を誘起する事が判明した。さらに、パーフルオロ炭素鎖を挿入した後周期遷移金属錯体の合成とアルカンの触媒的水酸化反応活性を評価すると共に、塩化メチレンなどの非極性溶媒中における後周期遷移金属錯体の触媒活性について検討し、疎水反応場設計のための指針となる基礎的データの収集を行った。また、塩化第二銅を用いた分子状酸素によるピリジン環上のメチル基の選択的酸素化反応の開発にも成功した。

小島グループでは、主に、N-ヘテロ環状カルベン部位を含むキレート配位子を有するルテニウム錯体を触媒として、酸性水溶液中でのベンゼンなどの酸化的分解反応を開発した。一方、ピリジルアミン系三座配位子を有するルテニウム(II)-アqua ($Ru^{II}-OH_2$) 錯体を電子移動酸化してルテニウム(IV)-オキソ ($Ru^{IV}=O$) 錯体を合成し、その結晶構造解析に成功した。この $Ru^{IV}=O$ 錯体の基質酸化反応の活性化パラメータに対する溶媒の粘度の影響を検討した。

引地グループでは、有機官能基で細孔内壁を修飾したメソポーラスシリカに対し、キレート配位子を共有結合で固定化し、さらにその細孔内壁をフッ化アルキル基で修飾することで活性点近傍の疎水性を向上させた固定化ニッケル錯体触媒を開発した。この触媒は有機過酸を酸化剤とするアルカン水酸化に活性であることが明らかになった。またオキサゾリンを金属配位基とする三脚型 4 座キレート配位子を有するニッケル錯体触媒が優れたアルカン水酸化活性を示すことを見出した。さらに Y 型ゼオライトのスーパーケージ内にポリピリジン類を配位子とする銅や鉄の錯体を内包した ship in a bottle 型錯体触媒が、過酸化水素を酸化剤とする芳香族および脂肪族 C-H 結合の水酸化に活性であることを明らかにし、銅錯体触媒において反応活性種と目される銅-ヒドロペルオキソ種の検出に成功した。

藤井グループでは、メタンから水素原子を引き抜き、水酸化反応を誘発できるような活性な高原子価オキシラジカル種を創出するための金属配位環境の制御因子について検討した。ヘム錯体周りの配位環境を変化させて活性種の反応性の変化を研究した結果、ごくわずかな構造の違いでも反応性に大きな違いが生じること、その変化が基質と活性種間の電子移動速度に関わることを見いだした。また、水中に溶けたメタンガスをオキシラジカル種の近傍に取り込むための疎水性反応場構築のための配位子合成を行った。

小寺グループでは、様々な置換基を持つ bis-tpa 型二核化配位子を新たに設計・合成した。こ

これらの配位子を用いて二核銅錯体を合成し、これを触媒として用い過酸化水素を酸化剤とする高難度酸化基質(ベンゼンおよびその誘導体、メタンを含むアルカン類)の酸化反応を行った。本研究で開発した二核銅錯体は、ベンゼンの酸化反応において、フェノールを選択的に生成し、1時間あたりの触媒回転頻度は1000回を越える高い活性を示した。さらに10時間程度まで直線的にフェノール生成が増加し、最終的な触媒回転数は12000回を越え、触媒回転頻度及び触媒回転数ともに、従来の均一系触媒の中で最も高い値を示した。さらに、この反応機構の解明を行い、酸化活性種は急電子的なラジカル種であると推定した。アルカンの酸化反応についても高い触媒回転数を見出した。

代表的な原著論文:

- (1) Copper-Catalyzed Selective Oxygenation of Methyl and Benzyl Substituents in Pyridine with O₂. Tsukasa Abe, Shinji Tanaka, Atsuko Ogawa, Masanori Tamura, Kazuhiko Sato, and Shinobu Itoh, *Chem. Lett.* **2017**, 47 (3), 348-350.