

伊東 忍

大阪大学大学院工学研究科
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 (大阪大学大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・研究の総括
 - ・ニッケル-オキシラジカル種を鍵中間体とする不活性アルカンの触媒的水酸化反応
 - ・パーフルオロ炭素鎖を有する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
 - ・ロジウム錯体を用いたアルカンの触媒的アミノ化反応
 - ・生体模倣型多核銅錯体の合成とアルカンの触媒的水酸化反応
 - ・機能性メソポーラスシリカに担持した遷移金属錯体を用いたアルカンの触媒的水酸化反応

(2)「小島」グループ

- ① 主たる共同研究者:小島 隆彦 (筑波大学数理物質系 教授)
- ② 研究項目
 - ・疎水性反応場を形成しうる N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を含むキレート配位子の合成とその各種金属錯体の合成とキャラクターゼーション
 - ・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
 - ・各種金属-NHC 錯体によるガス状アルカンの酸化反応の遂行と生成物の同定及び定量
 - ・水溶液中におけるパラジウム-NHC 錯体/Oxone 系によるハロゲン化芳香族化合物の酸化分解反応の開発
 - ・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 (神奈川大学工学部 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性能の評価
- ・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
- ・金属ナノ粒子活性点を含有する複合型触媒デバイスの開発

(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

- ・ニトリド架橋ヘムダイマーの合成と酸化反応活性種の同定
- ・疎水性反応場を有するヘム錯体の合成とそれを用いた酸化反応

(5)「小寺」グループ

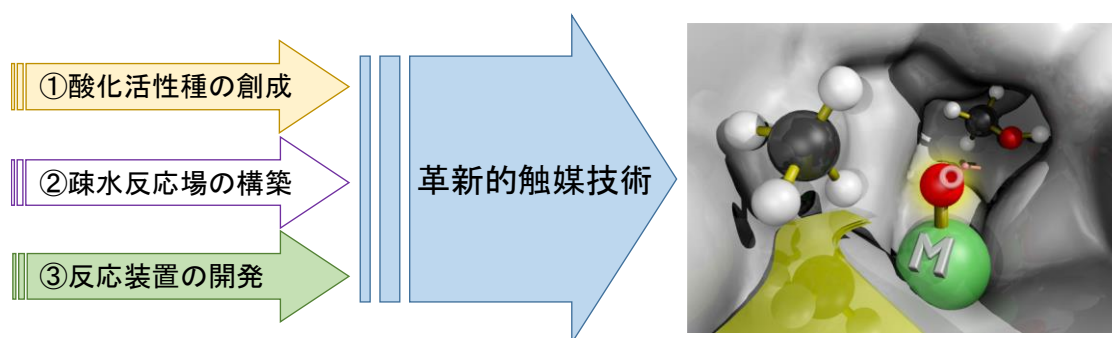
① 主たる共同研究者:小寺政人 (同志社大学理工学研究科 教授)

② 研究項目

- ・6-hpa 配位子の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$ (**1**)が触媒するシクロヘキサンの選択的水酸化における反応条件の最適化
- ・二核銅錯体 **1** が触媒するメタンのメタノールへの酸化反応
様々な置換基を持つ 6-hpa^R配位子の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa}^{\text{R}})](\text{ClO}_4)_3$ (**1**^R)を触媒として用いたベンゼン水酸化反応の置換基効果

§ 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。平成 29 年度における具体的な研究成果は下記の通りである。



伊東グループでは、平成 29 年度 (H29 年 4 月～H30 年 3 月) において、新規なレドックス活性配位子を合成し、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活性種およびナイトレンラジカル活性種が発生し、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を用いたアルカンの触媒的水酸化反応活性を評価し、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、メタン酸化酵素 (pMMO) の活性中心を模倣した三核銅錯体の合成とそれを用いたアルカンの水酸化反応について検討した。また、上記の錯体をメソポーラスシリカに担持したものを調製し、不均一系触媒への応用のために必要となる基礎的データの収集を行った。

小島グループでは、平成 29 年度 (H29 年 4 月～H30 年 3 月) において、以下の研究成果を得た。まず、金属錯体の金属中心近傍に疎水性反応場を構築するため、1つの N-ヘテロ環状カルベン (NHC) と 4つのピリジン環を含む 5座配位子の 4つのピリジン環の 5位にメチル基を導入した新規配位子を合成した。その 5座配位子を有する低スピン鉄 (II) 錯体を合成し、その結晶構造解析を含むキャラクタリゼーションを行った。また、NHC 部位を含む 3座配位子を有するパラジウム錯体を触媒、Oxone を酸化剤として、水溶液中でポリハロゲン化芳香族化合物のギ酸への酸化分解反応を見だし、その反応機構と適用範囲に関する知見を得て、特許出願を行った。一方、単離したルテニウム (IV)-オキソ錯体について、電子移動反応及びプロトン共役電子移動における再配列エネルギーを初めて決定し、鉄 (IV)-オキソ錯体のそれらよりも小さいことを明らかにした。

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、共有結合を介してキレート配位子を連結した、固定化錯体触媒を開発し、配位子部位の分子構造と中心金属の組み合わせによる触媒活性の変化を系統的に分析した。また固定化鉄錯体触媒による過酸化水素を酸化剤とする液-固不均一系反応を、バッチ式反応から流通式反応に転換することで、アルカン酸化生成物に占めるアルコールの比率(アルコール選択性)を大幅に改善できることを明らかにした。またオキサゾリンを金属配位基とする三脚型4座キレート配位子からなる錯体触媒について、中心金属と酸化剤の組み合わせに応じてアルカン水酸化活性が異なることを明らかにした。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鉄の錯体を内包した **ship in a bottle** 型錯体触媒について、過酸化水素を酸化剤とするアルカン水酸化活性が配位子の分子構造により変化することを明らかにした。酸素分子を酸化剤とする触媒反応系の構築に向けて、Auナノ粒子活性点を持つ複合型触媒デバイスの開発に着手した。

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生成するため、ニトリド架橋ヘムダイマー錯体の合成とそれによる高原子価オキシラジカル種の検出を検討した。ニトリド架橋ダイマーを低温中、有機酸化剤を用いて酸化すると、緑色の錯体が検出されたが、種々の基質との反応性の実験からこの錯体がアルカンを酸化する直接の活性種でないことが明らかとなった。さらにもう1電子酸化当量高い状態の錯体が酸化活性種であることが示唆された。また、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。ポルフィリン面の上下に疎水性反応場を構築することができた。このヘム錯体を用いて酸化反応を行った結果、アルカンの酸化に適した電子吸引性度があること、疎水性反応場にはフッ素原子の導入が効果的であることが明らかとなった。

小寺グループでは、(1)6-hpa 配位子の二核銅(II)錯体 $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$ (**1**)を触媒とする過酸化水素によるメタンを含むアルカンの酸化反応について高い触媒回転数を得た。また、二核銅錯体 **1** がメタンを酸化する能力を有することを DFT 計算により明らかにした (*Inorg. Chem.* 2018)。(2)電子求引性、電子供与性の置換基(R = 4-NO₂, 4-CN, 4-*tert*Bu, 4-OMe-3,5-Me₂)を導入した新規配位子 6-hpa^R を合成し、その二核銅(II)錯体 $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa}^{\text{R}})](\text{ClO}_4)_3$ (**1^R**)を合成し、錯体 **1^R** を用いてベンゼン酸化に対する電子効果を明らかにした。電子求引性基を持つ錯体ではフェノール生成速度と最終的な触媒回転数が向上した。一方、電子供与性基を持つ錯体では反応性が低下した。

【代表的な原著論文】(3 編)

- (1) Non-innocent Ligand in Rhodium(III) Complex Catalyzed C–H Bond Amination with Tosyl Azide
Daiki Fujita, Hideki Sugimoto, Yuma Morimoto, and Shinobu Itoh
Inorg. Chem. 2018, *57*, In press.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00289, Publication Date (Web): May 17, 2018.

- (2) Alkane Oxidation Reactivity of Homogeneous and Heterogeneous Metal Complex Catalysts with Mesoporous Silica-immobilized (2-Pyridylmethyl)amine Type Ligands
Jun Nakazawa, Yuma Doi, and Shiro Hikichi
Mol. Catal. 2017, 443, 14–24.
DOI: 10.1016/j.mcat.2017.09.027

- (3) Catalytic Performance of a Dicopper-Oxo Complex for Methane Hydroxylation.
Yuta Hori, Yoshihito Shiota, Tomokazu Tsuji, Masahito Kodera, and Kazunari Yoshizawa
Inorg. Chem. 2018, *57* (1), 8-11.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02563