

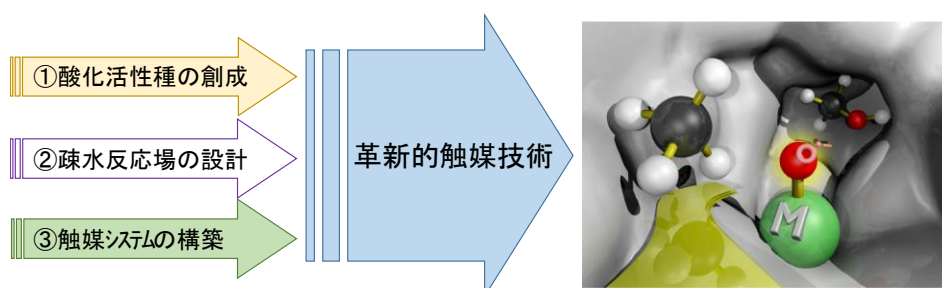
伊東 忍

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. 研究成果の概要

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酸化活性種の創成、②疎水反応場の設計、③触媒システムの構築について検討を行い、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 30 年度における具体的な研究成果は下記の通りである。



① 触媒活性種の創成

前年度に引き続き、メタンをはじめとするガス状不活性アルカンの選択的な酸化反応を可能とする新規な酸化活性種の創成を行った。その結果、(1)フェノール系の redox 活性配位子を用いて調製したニッケル錯体と過氧化物との反応により新規なニッケル-オキシラジカルが生成することを見出し、その同定と物理化学的特性を明らかにするとともに、メタン、エタン、プロパンなどのガス状アルカンの触媒的酸化反応へ応用した。(2)フェノール系の redox 活性配位子を用いて調製したコバルトおよび鉄錯体が過酸による不活性アルカンの触媒的酸化反応へ応用可能である事を見出した。(3) *N*-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) を配位子とする Ru(II)-アqua錯体と $(NH_4)_2[Ce^{IV}-(NO_3)_6]$ (CAN) の反応により生成する Ru(III)-オキシラジカル錯体を用いた芳香族化合物の効率的な酸化的開環反応を見出すと共に、同種配位子を用いて調製した Fe 錯体が、 $Na_2S_2O_8$ を酸化剤とする水溶液中でのアル

カンの酸化反応における触媒として機能することを見出した。(4)ピリジン系の多座配位子を用いて調製した銅-オキシラジカル/銅-スーパーオキシド二核錯体を用いて、過酸化水素によるメタンの触媒的酸化反応を達成した。

② 疎水反応場の設計

メタンの効率的な取り込み場の構築をめざして、嵩高い疎水基を導入した NHC 配位子、ポルフィリン配位子、ピリジン系多座配位子、およびフッ素系の長鎖アルキル置換基を導入したアミン系の多座配位子を設計・合成し、アルカンの酸化反応における疎水性配位場の効果に関する基礎的な知見を得た。また、フッ素系溶媒を用いることにより、高酸化活性種 (P450 の Fe(IV)-オキソ-ポルフィリン π カチオンラジカル種) の直接観測に成功し、それを利用した不活性アルカンの酸化に成功した。

③ 触媒システムの構築

錯体触媒の固体触媒化についても検討を行った。メソポーラスシリカなどの担体表面を有機フッ素化合物で修飾した疎水化担体を開発し、それを用いて調製した固定化錯体触媒が、高い触媒活性、反応選択性および触媒安定性を示すことを見出した。さらに酸素分子を酸化剤とする触媒反応系の構築に向けて、気相反応に適用可能な Au ナノ粒子と Rh からなる複合型触媒デバイスを開発した。また、開発した触媒システムを利用したメタンの酸化反応を行うために必要な高圧反応装置の設計・開発を行った。

【代表的な原著論文】

Sawako Yokota and Hiroshi Fujii,* “Critical Factors in Determining the Heterolytic versus Homolytic Bond Cleavage of Terminal Oxidants by Iron(III) Porphyrin Complexes” *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 140, pp 5127-5137 (2018). DOI: 10.1021/jacs.7b13037.

Yuma Morimoto,* Yusaku Takagi, Toru Saito, Takehiro Ohta, Takashi Ogura, Norimitsu Tohnai, Motohiro Nakano, Shinobu Itoh,* “A Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex with a Triplet Ground State” *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol.57, pp 7640-7643 (2018). DOI: 10.1002/anie.201802779

Yoshihiro Shimoyama, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima,* “Catalytic Oxidative Cracking of Benzene Rings in Water” *ACS Catal.* Vol. 9, 671-678 (2019). DOI: 10.1021/acscatal.8b04004.

Toshiki Nishiura, Asako Takabatake, Mariko Okutsu, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi*, “Heteroleptic cobalt(III) acetylacetonato complexes with *N*-heterocyclic carbene-donating scorpionate ligands: synthesis, structural characterization and catalysis”, *Dalton Trans.*, Vol. 48, No. 8, pp.2564 - 2568 (2019). DOI: 10.1039/c8dt04469d

§ 2. 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
- ・ メタン、エタン、プロパンの触媒的水酸化反応を可能とする後周期遷移金属オキシラジカル錯体の創成
- ・ メタン取り込み場としての疎水性反応場を有する機能性配位子の開発と錯体合成
- ・ 機能性メソポーラスシリカに担持した遷移金属錯体の開発とメタン酸化への応用
- ・ フッ素系溶媒を用いた高酸化活性種の直接観察とメタン酸化への応用
- ・ 高圧反応装置の設計・開発

(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
- ・ 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およびイミダゾール含有キレート配位子を用いた後期遷移金属錯体触媒の合成・同定とアルカン酸化活性能の評価
- ・ 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
- ・ 疎水性反応場をもつ水溶性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 (同志社大学大学院理工学研究科 教授)

② 研究項目

- ・ 6-hpa^R配位子(R = 5-CH₃, 5-CF₃, 5-Ph)の二核銅錯体[Cu₂(μ-OH)(6-hpa^R)](ClO₄)₃を触媒する不活性アルカンの選択的水酸化反応の開発
- ・ 二核銅錯体が触媒するメタン、エタンなどのガス状アルカンの酸化反応の開発