

多様な天然炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術
2016年度採択研究代表者

2019年度 実績報告書

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、錯体化学、触媒化学、生物無機化学の第一線で精力的にアルカンの触媒的酸化反応に取り組んでいる5つの研究グループがチームを組み、総力をあげて、メタンおよびガス状低級アルカンの直截的な酸化反応を可能とする革新的触媒技術の開発をめざして検討を行っている。特に、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、およびそれに関連する遷移金属-活性酸素種の酸化機能に着目し、

- 【1】反応活性種の効率的な発生方法の確立と構造および物理化学的特性の評価
- 【2】メタンなどの不活性アルカンに対する酸化活性の評価と反応機構の解明
- 【3】ガス状基質の酸化に向けた触媒システムの構築(反応場の構築)

について系統的かつ網羅的に研究を展開している。これにより、温和な条件下におけるメタンの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(図1)。

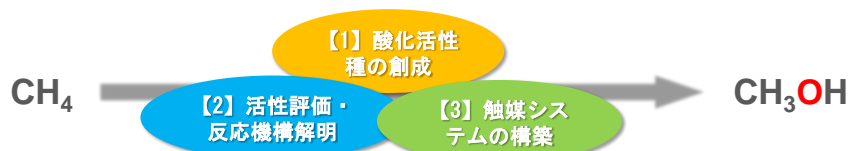


図1. 本研究の基本概念

【1】反応活性種の効率的な発生方法の確立と構造および物理化学的特性の評価

後周期遷移金属(第8族(Fe族)~第11族(Cu族))のオキシラジカル種(M-O•)を酸化活性種とするメタンの酸化反応系の創出をめざし、次に示した4つの戦略で、目的とする酸化反応活性種の効率的な発生法の確立をめざして研究を行った。また、得られた酸化活性種については、それらの構造や物理化学的特性について詳細に検討を加えた。

戦略1: 後周期遷移金属錯体と有機過酸との反応によるオキシラジカル錯体の生成

戦略2: 後周期遷移金属錯体と過酸化水素との反応によるオキシラジカル錯体の生成

戦略3: オゾンを用いた高原子価鉄オキソ錯体の生成

戦略4: アクア錯体のプロトン共役電子移動酸化によるオキシラジカル錯体の生成

【2】メタンなどの不活性アルカンに対する酸化活性評価と反応機構の解明

上記の戦略により得られた各酸化活性種とメタンおよび一連の不活性アルカンの酸化反応について検討し、それらの酸化活性を評価するとともに、それぞれの反応機構について検討を行った。

【3】ガス状基質の酸化に向けた触媒システムの構築(反応場の構築)

メタンの酸化反応に向けた触媒システム構築のために必要な反応場の設計を行った。

- (1) 超疎水反応場の構築(フッ素系溶媒の利用)
- (2) 基質取り込み用の疎水場を導入した配位子の設計
- (3) メソポーラスシリカおよびゼオライトへの担持に基づく機能性触媒の開発

【代表的な原著論文】

1. Yuma Morimoto, Yuki Shimaoka, Yuri Ishimizu, Hiroshi Fujii, Shinobu Itoh, “Direct Observation of Primary C–H Bond Oxidation by An Oxido-iron(IV) Porphyrin π -Radical Cation Complex in a Fluorinated Carbon Solvent“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 58, No. 32, pp.10863-10866, 2019.
2. Tomoya Ishizuka, Taichi Kogawa, Misaki Makino, Yoshihito Shiota, Kazuaki Ohara, Hiroaki Kotani, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Kentaro Yamaguchi, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima, “Formation of a Ruthenium(V)-Imido Complex and the Reactivity in Substrate Oxidation in Water through Nitrogen-Non-Rebound Mechanism”, *Inorg. Chem.* Vol. 58, No. 19, pp.12815-12824, 2019.
3. Kana Nishikawa, Yuki Honda, Hiroshi Fujii, “Spectroscopic Evidence for Acid-Catalyzed Disproportionation Reaction of Oxoiron(IV) Porphyrin to Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical and Iron(III) Porphyrin”, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 142, No. 11, pp.4980-4984, 2020.

§ 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
 - ・ 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触媒的アルカン酸化反応への応用
 - ・ フッ素系溶媒を用いた高酸化活性種の直接観察と触媒的アルカン酸化反応への応用
 - ・ 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、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 配位子の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$ を触媒する不活性アルカンの選択的水酸化反応の反応条件の最適化と機構解明
- ・ 6-hpa^R 配位子(R = 5-CH₃, 5-CF₃, 5-Ph)の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa}^{\text{R}})](\text{ClO}_4)_3$ 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