

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

2020年度 年次報告書

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

本年度の研究成果は下記の通りである。

- ・ 後周期遷移金属錯体を触媒とするメタンの酸化反応系構築をめざして、2020 年度は、ニッケル錯体/*m*-CPBA 系によるアルカンの触媒的酸化反応機構を解明するとともに、分子状酸素(O₂)/アルデヒド/銅触媒系によるメタン酸化を達成した。さらに、C-H 結合の「硬さ」とその解離過程における活性化障壁の相関関係について考察を加えた。
- ・ 第2配位圏に疎水場を有する鉄錯体を触媒、過硫酸塩を酸化剤として用いた高選択的ガス状アルカンの酸化反応を達成した。また、キノン類を光増感剤、酸素を酸化剤とするガス状アルカンの光触媒的酸化反応に関して、触媒の最適化、反応条件の最適化を行い、高い触媒回転数を得た。
- ・ 配位子を共有結合により担体に固定した触媒において、活性点の周囲を覆う疎水基が基質濃縮の効果をもたらすこと、中心金属の種類や配位子の分子構造に応じて触媒反応機構が異なることを明らかにした。またイオン性錯体固定化触媒において、担体表面への固定化により酸化触媒活性が大幅に向上することを見出した。
- ・ 配位子に導入した静電荷の効果を研究するため、正電荷と負電荷をもつヘム錯体を合成して、反応性の比較を行った。その結果、正電荷(メチルピリジニウム基)が、アルカンを酸化する触媒としての機能を大きく向上することを見いだした。種々の分光測定からこの効果が、単なる電子吸引性効果でないことが示唆された。
- ・ H₂O₂ によるメタン酸化において 6-hpa の二核銅錯体は tpa 錯体より触媒性能が高く、活性種である Cu^{II}-O·/Cu^{II}-O₂·が選択的メタン酸化の鍵となることを見出した。6-hpa 錯体は非選択的酸化を起こす HO·の生成を抑え、活性種として錯体ベースの Cu^{II}-O·を生成することが特に重要である。さらに、新たな触媒として 6-hpa⁰ の六核銅錯体を合成した。この錯体は、H₂O₂ との反応で2つの銅(II)にオキシラジカルが架橋した Cu^{II}-O-Cu^{II}を持つ三核銅錯体を酸化活性種として生成した。この活性種の構造は、pMMO の酸化活性種として提案されている構造と類似している。実際に、この新規六核銅錯体はメタン酸化に対して高い触媒活性を示した。

§ 2. 研究実施体制

(1)伊東グループ(大阪大学)

- ① 研究代表者:伊東 忍(大阪大学・工学研究科・教授)
- ② 研究項目
 - ・ 研究の総括
 - ・ ニッケル錯体/*m*-CPBA 系によるアルカンの触媒的酸化反応機構の解明—新たな触媒反応機構の提唱—
 - ・ 分子状酸素(O₂)/アルデヒド/銅触媒系によるメタン酸化反応の開発
 - ・ C-H 結合の「硬さ」とその解離反応における活性化障壁の相関関係の解明

(2) 小島グループ(筑波大学)

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

- ・ 金属イオンを触媒、酸素を酸化剤及びキノン類を光増感剤とするガス状アルカンの光触媒的酸化反応
- ・ 第 2 配位圏に疎水場を導入した鉄-*N*-ヘテロ環状カルベン錯体を触媒とするガス状アルカンの酸化反応
- ・ 酸化チタン表面にルテニウム-*N*-ヘテロ環状カルベン錯体を担持した不均一系触媒の開発とその触媒作用

(3) 引地グループ(神奈川大学)

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活性の評価

(4) 藤井グループ(奈良女子大学)

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

- ・ アルカンの水酸化反応における電荷の効果
- ・ カチオン性ヘム錯体とオゾンガスを用いた酸化反応

(5) 小寺グループ(同志社大学)

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

・ メタン酸化を触媒する多核銅錯体の開発:

(1) 二核銅錯体[Cu₂(μ-OH)(6-hpa)](ClO₄)₃ (1) と単核銅錯体[Cu(MeCN)(tpa)](ClO₄)₂ (2) が触媒する H₂O₂ によるシクロヘキサン酸化とメタン酸化における二核錯体の効果

(2) 6-hpa⁰ 配位子の六核銅錯体[Cu₆(μ³-OH)₂(μ-OH)₄(6-hpa⁰)₂](ClO₄)₆ (4) の合成と三核銅錯体が触媒する H₂O₂ によるメタン酸化

【代表的な原著論文情報】

(1) “Hydroxylation of Unactivated C(sp³)-H Bonds with *m*-CPBA Catalyzed by Fe^{III}-complex Supported by Trianionic Planar Tetradentate Ligand” Y. Morimoto,* S. Hanada, R. Kamada,

A. Fukatsu, S. Okabe, H. Sugimoto, and S. Itoh* *Inorg. Chem.* 60 (11), 7641–7649 (2021).
Front Cover

- (2) “Selective catalytic $2e^-$ -oxidation of organic substrates by an Fe^{II} complex having an *N*-heterocyclic carbene ligand in water” H. Fujisaki, T. Ishizuka, Y. Shimoyama, H. Kotani, and T. Kojima*, *Chem. Commun.* 56 (68), 9783–9786 (2020). HOT Articles
- (3) “Spectroscopic Evidence for Acid-Catalyzed Disproportionation Reaction of Oxoiron(IV) Porphyrin to Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical and Iron(III) Porphyrin” K. Nishikawa, Y. Honda, and H. Fujii*, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (11), 4980–4984 (2020).
- (4) “Efficient alkane hydroxylation catalysis of Nickel(II) complexes with oxazoline donor containing tripodal tetradentate ligands” I. Terao, S. Horii, J. Nakazawa, and S. Hikichi*, *Dalton Trans.* 49 (18), 6108–6118 (2020).