

「革新的触媒の科学と創製」
平成 29 年度採択研究者

2018 年度
実績報告書

山田 泰之

名古屋大学物質科学国際研究センター
准教授

新奇な超分子型遷移金属オキソ種を酸化活性種とするメタン直接変換触媒の創製

§ 1. 研究成果の概要

本研究は、筆者が開発したポルフィリン・フタロシアニン **face-to-face** 型超分子会合体の構造を活かした新奇な遷移金属オキソ種を創製し、メタンをはじめとする低級アルカン変換反応に利用することを目的としている。具体的には、以下(A)-(D)の検討を行っている。

- (A) 高い酸化活性を持つ新奇な架橋型遷移金属二核錯体オキソ種の創製
- (B) 超分子会合体形成反応による π スタッキング会合体の拡張を利用したオキソ種の活性化
- (C) 固体担体と架橋型遷移金属二核錯体オキソ種との相互作用創出による触媒活性・性能の向上
- (D) 高反応性オキソ種の構造的エッセンス抽出の試み

本年度は、(A), (B)の項目について検討を行った結果、4 重ロタキサン結合により **face-to-face** 型に連結された Fe(IV)ポルフィリン・Fe(IV)フタロシアニンヘテロ二量体の μ -ニトリド架橋錯体 $\mathbf{1^{5+} \cdot 5Cl^-}$ がエタン酸化触媒として安定に働き、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸、ギ酸の混合物を与えることを確認した (**Fig. 1**)。この反応では、 $\mathbf{1^{5+}}$ と過酸化水素の反応により生成した高原子価オキソ種が反応活性種であると考えられる。さらに、 $\mathbf{1^{5+} \cdot 5Cl^-}$ と 4 つのアニオンを持つ Cu(II)ポルフィリンの金属錯体 (Cu(II)-TPPS^{4-}) との 1:1 型スタッキング会合体 ($\mathbf{1^{5+} \cdot [Cu(II)-TPPS}^{4-}]$) は、 $\mathbf{1^{5+}}$ に比べて約二倍速くエタンを酸化可能であることを明らかにした。この結果は、*Chem. Eur. J.* 誌 (Y. Yamada *et al.*, *Chem Eur. J.*, **2019**, *25*, 3369–3375.) に報告した。

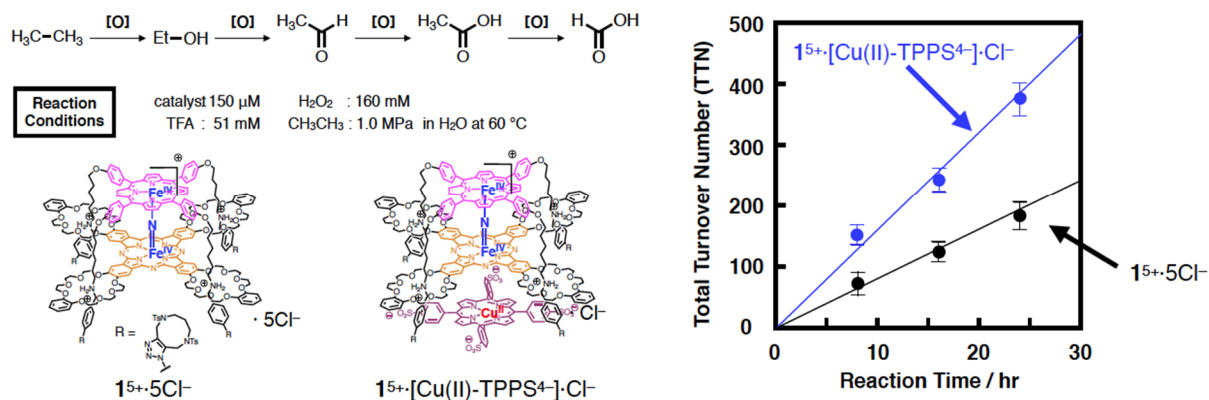


Fig. 1 $15^+ \cdot 5\text{Cl}^-$ および $15^+ \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}_4] \cdot \text{Cl}^-$ を触媒としたエタン酸化反応

§ 2. 研究実施体制

①研究者: 山田 泰之 (名古屋大学物質科学国際研究センター 准教授)

②研究項目

・超分子会合体の合成・構造解析およびアルカン酸化触媒反応活性の評価