

「革新的触媒の科学と創製」
2017 年度採択研究者

2019 年度 実績報告書

山田 泰之

名古屋大学物質化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、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、昨年開発した超分子型エタン酸化触媒を用いて、より難易度の高いメタン酸化反応(**Fig. 1a (i)**)をおこなった。これは、上記検討項目(A), (B)に相当する。

4重ロタキサン結合により face-to-face 型に連結されたポルフィリン・フタロシアニンヘテロ二量体の μ -ニトリド架橋 Fe(IV) 二核錯体 $1^{5+}\cdot 5\text{Cl}^-$ (**Fig. 1b**) をシリカゲルに担持した触媒を用いて、過酸化水素を含む酸性水溶液中、60°C でメタン (10 気圧) 酸化反応を行ったところ、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸の生成が確認された。これは **Fig. 1a (i)** の反応によりメタンが逐次的に酸化された結果である。このとき、**Fig. 1a (ii), (iii)** で定義される effective turnover number (TTN_{eff}) は 30 であった (**Fig. 1b**)。この反応活性種は、 1^{5+} と過酸化水素の反応により生成した高原子価鉄オキソ種であると考えられる。さらに、

$1^{5+}\cdot 5\text{Cl}^-$ とテトラアニオン性ポルフィリン金属錯体 M(II)-TPPS^{4-} ($\text{M} = \text{Cu}$ or Ni) との 1:1 型スタッキング会合体 ($1^{5+}\cdot \text{M(II)-TPPS}^{4-}\cdot \text{Cl}^-$) を用いて同様の条件でメタン酸化反応をおこなったところ、 $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ いずれの会合体も $1^{5+}\cdot 5\text{Cl}^-$ に比べて有意に高いメタン酸化触媒活性を示した (**Fig. 1b**)。このメタン酸化触媒活性の向上は M(II)-TPPS^{4-} の中心金属の種類に依存しなかったことから、 M(II)-TPPS^{4-} の電子供与効果により高原子価鉄オキソ種の生成速度が上昇したことに由来するものと考えられる。この結果は、*New J. Chem.* 誌 (Y. Yamada *et al.*, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 11477–11482.) に報告した。

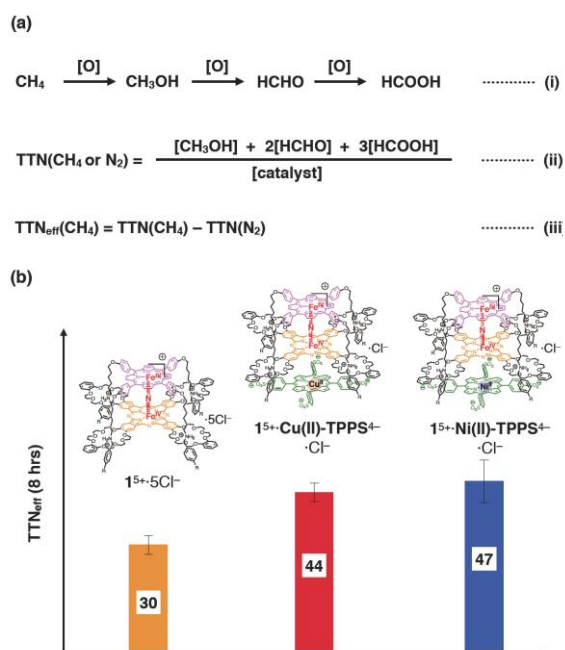


Fig. 1 (a) メタン酸化反応 (i) とその指標である effective total turnover number (TTN_{eff}) の定義式 (ii, iii). $1^{5+}\cdot 5\text{Cl}^-$ および $1^{5+}\cdot [\text{M(II)-TPPS}^{4-}]\cdot \text{Cl}^-$ ($\text{M} = \text{Cu}$ or Ni) を触媒としたメタン酸化反応の触媒活性の比較.