

研究終了報告書

「新奇な超分子型遷移金属オキシ種を酸化活性種とするメタン直接変換触媒の創製」

研究期間：2017年10月～2021年3月

(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究者：山田 泰之

1. 研究のねらい

本研究では、4重ロタキサン結合により連結されたポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体をプラットフォームとして、高いメタン酸化触媒活性を持つ μ -ヘテロ原子架橋二核金属錯体型触媒を探索することとした。

筆者は、本さがけ研究への応募段階で4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体の μ -ニトリド架橋 Fe(IV)二核錯体をシリカゲルに担持させた触媒が、酸性水溶液中過酸化水素存在下において、エタン酸化触媒として機能するという予備的な知見を得ていた。この反応では、反応系中で発生した高原子価鉄オキシ種が反応活性種であると考えられたことから、下記 (i)–(iii) に基づき活性種を「進化」させることで、新奇な超分子型遷移金属オキシ種を創製し、温和な条件において直接的にメタンを活性化可能な超強力酸化触媒の開発につなげることを企図した。

(i) 超分子会合体形成によるオキシ種活性化

4重ロタキサン型ヘテロ二量体とテトラアニオン性ポルフィリンとの超分子会合体形成反応を利用して、4重ロタキサン型ヘテロ二量体内に構築した μ -ヘテロ原子架橋金属ポルフィリノイド二量体に電子的摂動を与えて触媒能を向上させる。

(ii) 超高活性な新奇ヘテロ原子架橋遷移金属二核錯体オキシ種の創製

4重ロタキサン型ヘテロ二量体内の中心金属や μ -架橋原子を他の金属・元素に置き換えることで、より強い酸化力を持つオキシ種を創製する。

(iii) 固体担体と新奇オキシ種との相互作用創出による触媒性能向上

上記 (i), (ii) で開発する新奇ヘテロ原子架橋遷移金属二核錯体オキシ種を担持するための固体担体、およびその固定化法を工夫することで、固体担体との電子的相互作用を創出してオキシ種の電子状態をコントロールし、反応性の向上を図ると共に、安定性・再利用性を高める。

さらに本研究では、「4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン分子組織をプラットフォームとして開発した超分子型高反応性遷移金属オキシ種」の構造と反応性の相関を理解してエッセンスを抽出し、より構造を単純化しつつも高活性な固体担持型メタン酸化触媒の開発に取り組むことにより、天然の酵素と同等もしくはそれを上回る活性を持つ触媒の創製を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、筆者らが独自に開発した4重ロタキサン結合による連結されたポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体をプラットフォームとして、高いメタン酸化触媒活性を持つ μ -ヘテロ原子架橋二核金属錯体型触媒を探索した。具体的

な研究テーマは下記(A)–(E)である。

(A) 高いメタン酸化活性を持つ新奇な μ -ヘテロ原子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) 固体担体と新奇な μ -ヘテロ原子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) 構造エッセンス抽出による触媒構造簡略化

(E) 反応条件の検討

(A)の検討の結果、筆者らは4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体の μ -ニトリド架橋 Fe(IV)二核錯体 ($1^{5+}\cdot 5Cl^-$) をシリカゲルに担持させた触媒が、メタン酸化触媒として安定に機能することを示した。反応活性種である高原子価鉄オキソ種の高分解能 MS による直接観測にも成功した。さらに(B)の検討の結果、 $1^{5+}\cdot 5Cl^-$ とテトラアニオン性ポルフィリン金属錯体 ($M-TPPS^{4-}$, $M = Cu(II), Ni(II)$) とのイオン性スタッキング会合体 ($1^{5+}\cdot M-TPPS^{4-}\cdot Cl^-$) が数あるメタン酸化分子触媒の中でも最高クラスの活性を示すことを明らかにした。(A),(B)の検討で得た「 μ -ニトリド架橋鉄ポルフィリノイド二量体のスタッキング構造を拡張することで、強力なメタン酸化触媒が構築できる」という知見を元に (C),(D),(E)の検討を行った結果、(A), (B)で開発した超分子型触媒の活性を約 70 倍上回り、天然のメタン酸化酵素に匹敵する酸化活性を持つ固体担持型触媒を創製するに至った。メタノール選択性の向上、過酸化水素以外の酸化剤の利用といった点に課題はあるものの、超強力な新しいメタン酸化触媒を創製するという当初の研究目標を達成することができた。

新型コロナウイルス感染症の影響を受けて6ヶ月間研究期間を延長し、新規な μ -ニトリド架橋鉄ポルフィリノイド二量体の合成を進めるとともに、それらのメタン酸化触媒活性を明らかにした。また、 μ -ニトリド架橋鉄フタロシアニン二量体高原子価鉄オキソ種の軟X線分光法による直接観測の端緒となる結果を得た。

(2) 詳細

(A) 高いメタン酸化活性を持つ新奇な μ -ヘテロ原子架橋型遷移金属二核錯体オキソ種の創製

筆者はさきがけ研究に応募した時点で、4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体の μ -ニトリド架橋 Fe(IV)二核錯体 ($1^{5+}\cdot 5Cl^-$, Fig. 1a) をシリカゲルに担持させた触媒が、過剰の過酸化水素存在下における酸性水溶液中においてエタンをエタノール、アセトアルデヒド、酢酸、ギ酸へと変換できるという予備的な知見を得ていた。さきがけ研究開始後はまず、このエタン酸化触媒反応の詳細を検討し、トータルの触媒回転数 (TTN) が時間と共に直線的に増加すること (Fig. 1c 参照)、すなわち $1^{5+}\cdot 5Cl^-$ が安定にエタン酸化触媒として機能することを確認した。反応活性種である高原子価鉄オキソ種の高分解能 MS 測定にも成功した。(代表的な論文 1 参照)。さらに、エタンよりもさらに高い C-H 結合解離エネルギーを持つメタンをも $1^{5+}\cdot 5Cl^-$ が触媒的にメタノール・ホルムアルデヒド・ギ酸へと変換可能であることを明らかにした (Fig. 2) (代表的な論文 2 参照)

この他、4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体の μ -オキソ架橋 Fe(III)二核錯体を合成し、同条件におけるメタン酸化触媒反応の検討を行ったが、この場合には Fenton 型の酸化反応が進行して触媒が分解されることが

分かった。

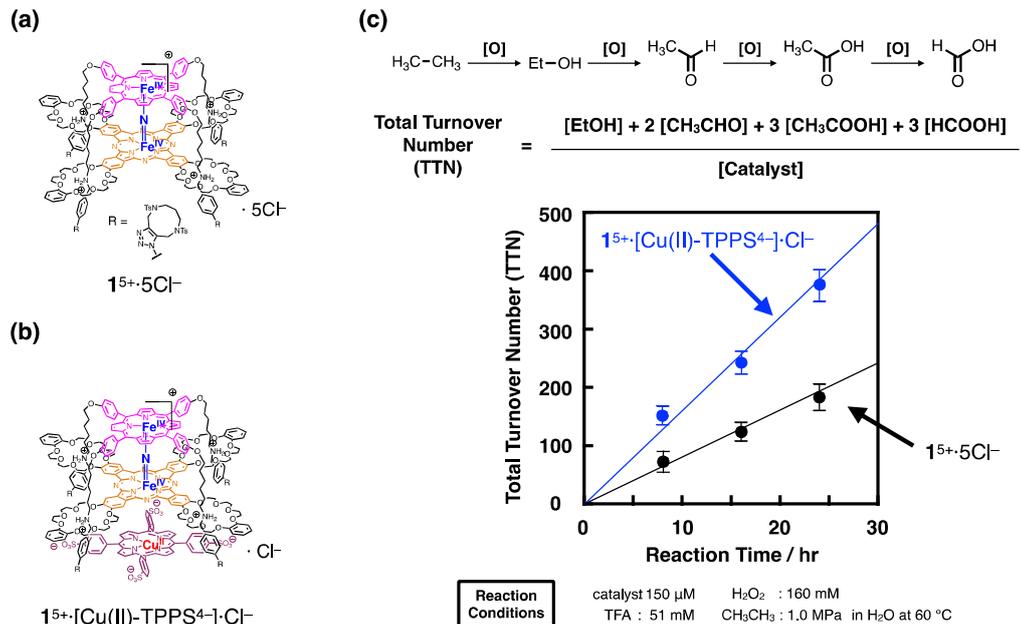


Fig. 1 (a) $1^{5+} \cdot 5\text{Cl}^-$ および(b) $1^{5+} \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ の構造と、(c) $1^{5+} \cdot 5\text{Cl}^-$ 、 $1^{5+} \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ を用いた触媒的エタン酸化反応の結果。

(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シ種の活性化

触媒開発のプラットフォームとして用いた4重ロタキサン型ポルフィリン・フタロシアニンヘテロ二量体は側鎖に4つのアンモニウムカチオンを持つことから、4つのアニオンを持つポルフィリン金属錯体(M-TPPS⁴⁻)と混合すると、M-TPPS⁴⁻が4重ロタキサン型ヘテロ二量体のフタロシアニン上にスタッキング型に会合して π スタッキング構造が拡張できる(Fig. 1bおよびFig. 2参照)。(代表的な論文3参照)

筆者は、このイオン性会合体形成反応を利用して 1^{5+} とCu(II)-TPPS⁴⁻との会合体($1^{5+} \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$)を合成し、そのエタン酸化反応活性を検討した結果、反応速度が約2倍に上昇することを確認した(Fig. 1c)。(代表的な論文1参照)

メタン酸化反応についてもイオン性会合体形成の影響を検討した結果、 $1^{5+} \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ および $1^{5+} \cdot [\text{Ni}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ のメタン酸化速度が $1^{5+} \cdot 5\text{Cl}^-$ に比べて約1.5倍に上昇することを確認した(Fig. 2)。 $1^{5+} \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ および $1^{5+} \cdot [\text{Ni}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ による8時間のメタン酸化反応の触媒回転数はそれぞれ44, 47であり、これらは数ある人工メタン酸化分子触媒の中でも最高クラスの酸化触媒活性である。(代表的な論文2参照)。テトラアニオン性ポルフィリンの中心金属として導入したCu(II)イオンはS = 1/2

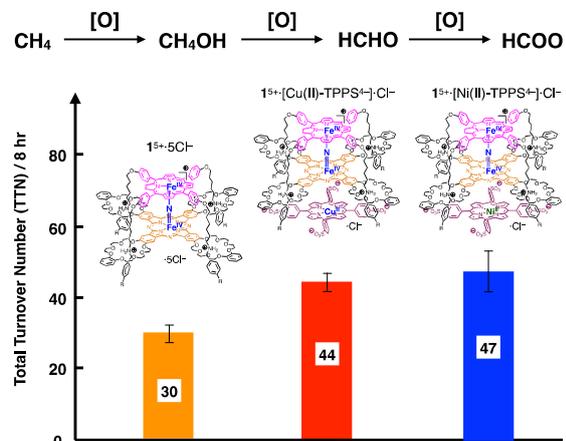


Fig. 2 $1^{5+} \cdot 5\text{Cl}^-$ 、 $1^{5+} \cdot [\text{Cu}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ 、および $1^{5+} \cdot [\text{Ni}(\text{II})\text{-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ を用いたメタン酸化反応(8時間)のTTNの比較。

を持つが、Ni(II)イオンはスピンを持たない ($S = 0$)。にもかかわらず、 $1^{5+} \cdot [\text{Cu(II)-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ と $1^{5+} \cdot [\text{Ni(II)-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ は殆ど同等のメタン酸化触媒活性を示したことから、筆者は、テトラアニオン性ポルフィリン中の金属イオンの反応性への影響は限定的であり、 π スタッキング構造の拡張による電子状態の変化が $1^{5+} \cdot [\text{M-TPPS}^4] \cdot \text{Cl}^-$ の高い反応性の原因であると考察した。

さらに、会合体形成が 1^{5+} の電子状態に与える影響を評価するべく、 1^{5+} と $1^{5+} \cdot [\text{Cu(II)-TPPS}^4]$ のサイクリックボルタモグラムを比較した結果、会合体形成後 1^{5+} 中心の芳香環の酸化に由来する一電子酸化還元波は 20 mV だけ負にシフトし、会合体形成による触媒反応中心への電子供与効果が確認された。一般に、鉄ポルフィリノイドと過酸化水素の反応では、ポルフィリノイド配位子への電子供与基の導入により、オキシ種の生成速度が上昇することが知られている。このため筆者は、 π スタッキング構造拡張による電子供与効果により、 1^{5+} の Fe 中心と過酸化水素との反応が促進され、酸化活性なオキシ種の生成速度が上昇したものと考えた。(代表的な論文 1、2 参照)

(C) 固体担体と新奇な μ -ヘテロ原子架橋型遷移金属二核錯体オキシ種との相互作用創出による触媒活性・性能の向上

および

(D) 構造エッセンス抽出による触媒構造簡略化

(A), (B) の検討の結果「 μ -ニトリド架橋鉄ポルフィリノイド二量体のスタッキング構造を拡張することで、強力なメタン酸化触媒が構築できる」という知見を得たため、側鎖に置換基を持たない μ -ニトリド架橋鉄フタロシアニン二量体をある種の固体担体表面にスタッキングさせることで強力なメタン酸化触媒が構築できると着想した。実際に触媒を調整して検討した結果、この固体担持触媒は水溶液中において極めて高いメタン酸化触媒活性を示し、その触媒回転数は 1 時間の反応 (100°C) で 403 に達した。この値は一部の天然のメタン酸化酵素 (例えば pMMO (membrane-bound, *M. Capsulatus*) では $200 - 1000 \text{ h}^{-1}$ 程度 (反応の初速度から算出)) の触媒活性に匹敵する。さらにこの触媒は、メタン酸化反応と同条件における 1 時間のエタノール酸化反応において、触媒回転数 30000 を達成するなど、極めて高い耐久性を示すことも確認された。

(E) 反応条件の検討

この項目については、研究テーマ(A)-(D)と合わせて適宜検討を行った。

以上のように、本研究では超分子型メタン酸化触媒を開発するとともに、その構造的特徴から着想を得て、シンプルな構造と高い活性・耐久性を持つメタン酸化触媒を創製した。

3. 今後の展開

本研究では、ポルフィリノイド face-to-face 二量体型超分子をベースに新奇な高反応性メタン酸化触媒活性種を探索するとともに、固体との相互作用創出・構造簡略化を検討した結果、既存のメタン酸化分子触媒の活性を大きく上回り、天然の酵素に匹敵するメタン酸化活性を持つ触媒を開発するに至った。また、その高活性の起源となる触媒の電子状態解明の手がかりも得た。学術面での今後の展開としては、その手がかりを元に探求を進めることにより、高活性なメタン酸化分子触媒の構築原理を確立し、さらに高活性な触媒の構築につなげることが課題となる。また、筆者の見出した高反応性触媒構築の手がかりは固体担体と分子触媒の電子的相互作用に起因す

ることから、その原理を応用した水の酸化触媒等、メタン酸化触媒以外の高活性触媒開発への展開も考えられる。

一方メタン資源化触媒として本研究で得られた触媒を実用化するためには、主に下記の点を克服する必要がある。これらの解決に向けては、学術的研究に基づく新たな触媒設計指針の開発が望まれることから、引き続き検討を続けたい。

- ・ メタノール選択性向上を目指した反応条件検討・生成物分離システムの構築
- ・ 過酸化水素よりもさらに安価な酸化剤としての酸素等の利用
- ・ 触媒分子の化学修飾による酸化力・触媒回転数の更なる向上

現段階で得られた触媒の実用化という観点では、高安定性・高酸化力を持ち、水中で機能する触媒であるというメリットを活かして、廃棄物処理・水質処理等への展開が考えられる。

4. 自己評価

本研究では、筆者らが独自に開発した 4 重ロタキサン結合による連結されたポルフィリン・フタロシアニン face-to-face 型ヘテロ二量体をプラットフォームとして、下記(A)–(E)の研究テーマに基づき、高いメタン酸化触媒活性を持つ μ -ヘテロ原子架橋二核金属錯体型触媒を探索した。

- (A) 高いメタン酸化活性を持つ新奇な μ -ヘテロ原子架橋型遷移金属二核錯体オキシ種の創製
- (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シ種の活性化
- (C) 固体担体と新奇な μ -ヘテロ原子架橋型遷移金属二核錯体オキシ種との相互作用創出による触媒活性・性能の向上
- (D) 構造エッセンス抽出の試み
- (E) 反応条件の検討

(A), (B)の項目については、メタン酸化分子触媒として世界最高クラスの活性を持つ超分子型触媒を開発するに至ったことから当初の目標はおおむね達成できたと考えているが、(A)の項目については Fe 以外の金属イオンの導入についても検討を行うことができれば、さらに幅広い研究が展開できた可能性がある。(C), (D)の項目については、(A),(B)の研究で得られた知見から着想を得て、よりシンプルな構造を持つ固体担持型触媒を設計・合成し、天然のメタン酸化酵素と同等の高い酸化力を持つ人工メタン酸化分子触媒を創製できた。

以上の観点から本さきがけ研究は総合的に見て、当初の構想通り順調に進行したと考えている。しかし (E)の「反応条件検討」をさらに深く追求できれば、メタノール選択性の改善にも繋がる可能性があったことから、この点については時間内に十分な検討できたとは言えず、反省点である。

現時点では、(i) 工業的に価値の高いメタノールが過剰酸化されてギ酸が多く生成する過剰酸化の問題、(ii) 過酸化水素よりもさらに安価な酸化剤である酸素等を利用したメタン酸化触媒の開発、など大きな課題も残されているものの、一部の問題点については解決のヒントをすでに得ており、今後も課題克服に向けたチャレンジを継続していきたいと考えている。

本さきがけ研究で開発したメタン酸化触媒は、メタンの有効利用に資するだけでなく、リグニンや CTO (Coal Tar Oil)など、温和な条件下での化学変換が困難であるため利用されず

廃棄されている天然有機物や、近年大きな社会問題になっている海洋プラスチックなどを有用低分子化合物に変換するための有効な触媒となる可能性がある」と筆者は考えている。メタンハイドレートなどの海洋資源、木質系廃棄物の有効利用・資源化は資源の少ない我が国が持続的に発展するために必要な技術であることから、本さきがけ研究で開発した触媒の学理を今後さらに追求し発展させることで、真に社会に貢献できる触媒へ展開していきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 7件

1. N. Mihara, Y. Yamada, H. Takaya, Y. Kitagawa, K. Igawa, K. Tomooka, H. Fujii, K. Tanaka. "Site-Selective Supramolecular Complexation Activates Catalytic Ethane-Oxidation of μ -Nitrido-Bridged Iron Porphyrinoid Dimer". *Chemistry, A European Journal*. **2019**, 25, 3369–3375.

ポルフィリンとフタロシアニンが4重ロタキサン結合を介して face-to-face 型に連結されたヘテロ二量体内に構築した μ -ニトリド架橋鉄二核錯体をシリカゲルに担持した触媒が、過酸化水素存在下、酸性水溶液中において高いエタン酸化触媒活性を持つことを示した。さらに、超分子会合体形成反応を利用して触媒の π スタッキング構造を拡張した結果、エタン酸化触媒反応の反応速度が約2倍に上昇することを明らかにした。

2. Y. Yamada, K. Morita, N. Mihara, K. Igawa, K. Tomooka, K. Tanaka. "Catalytic Methane Oxidation by Supramolecular Conjugate Based on μ -Nitrido-Bridged Iron Porphyrinoid Dimer". *New Journal of Chemistry*. **2019**, 43, 11477–11482. (Selected as Outside Front Cover Picture)

ポルフィリンとフタロシアニンが4重ロタキサン結合を介して face-to-face 型に連結されたヘテロ二量体内に構築した μ -ニトリド架橋鉄二核錯体、およびその π スタッキング構造を超分子会合体形成により拡張した触媒が、エタンよりも高い C-H 結合解離エネルギーを持つメタンをも触媒的に酸化活性化できることを明らかにした。これらの超分子型触媒は、既存のメタン酸化分子触媒の中でも最高クラスの活性を示すことを示した。

3. N. Mihara, Y. Yamada, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka. "Programmable arrangement of metal ions in a cofacially stacked assembly of porphyrinoids toward molecular tags". *Dalton Transactions*. **2018**, 47, 7044–7049.

ポルフィリンとフタロシアニンが4重ロタキサン結合を介して face-to-face 型に連結されたヘテロ二量体内に種々の遷移金属イオンをデザイン通りに配列化する方法を開発した。さらに、4重ロタキサン型ヘテロ二量体とテトラアニオン性ポルフィリンとの多重イオン性会合体形成反応を利用して、三種の金属イオンをデザイン通りにポルフィリノイド face-to-face 型ヘテロ3量体内部に配列化できることを示した。

4. Y. Yamada, J. Kura, Y. Toyoda, K. Tanaka. "High Catalytic Methane Oxidation Activity of Monocationic μ -Nitrido-Bridged Iron Phthalocyanine Dimer with Sixteen Methyl Groups". *Dalton Transactions*. **2021**, 50, 6718–6724.

側鎖に 16 個のメチル基を導入したモノカチオン性 μ -ニトリド架橋鉄フタロシアニン二量体を新規に合成して、過酸化水素存在下、酸性水溶液中 60°C におけるメタン酸化触媒活性を評価した結果、この分子が極めて高いメタン酸化触媒活性を持つことが明らかになった。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件(特許公開前のものも含む)

1	発明者	山田 泰之・田中 健太郎
	発明の名称	難分解性有機物の資源化を可能にする超強力酸化触媒調整方法
	出願人	名古屋大学
	出願日	2018/4/18
	出願番号	2018-079692(国内)・C20180512W0#P01(PCT)
	概要	固体担体との電子的相互作用を利用して、金属錯体オキソ種の酸化反応活性を飛躍的に上昇させた触媒の調整法に関する発明である。その触媒を利用すれば、種々の難分解性有機物を有用化学資源へと変換できる。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(主要な学会発表)

(国内)

1. “Supramolecular approach for creation of potent methane oxidation catalyst based on iron porphyrinoids” 山田 泰之、錯体化学会第69回討論会シンポジウム”Catalytic transformation of gaseous molecules”(2019年9月21日、名古屋) (招待講演)
2. “ポルフィリノイド金属錯体Face-to-Face型会合体のプログラム構築に基づく機能性分子開発” 山田 泰之、第17回ホストゲスト・超分子化学シンポジウム(2019年5月18日、金沢) (SHGSC Japan Award of Excellence 受賞講演)

(国際)

1. “Supramolecular Enhancement of Ethane Oxidation Activity of μ -Nitrido Bridged Iron Porphyrinoid Dimer” Yamada, Y. International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, (Siem Reap, March 7, 2018), (Symposium Award 受賞講演)

(受賞)

1. International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC 2018) Symposium Award (2018年3月)
2. Symposium of Host-Guest and Supramolecular Chemistry (SHGSC) Japan Award of Excellence (2019年5月)