

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2023

Dec.

News Letter

2

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

金属錯体によるプロトン共役電子移動を経由する
ラジカル種形成とその制御

筑波大学数理物質系・教授
A01班（班長） 小島 隆彦

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis

研究紹介

「金属錯体によるプロトン共役電子移動を経由するラジカル種形成とその制御」



筑波大学数理物質系・教授
A01 (班長) 小島 隆彦
kojima@chem.tsukuba.ac.jp

0. A01 の目標

A01 班 (グリーン無機錯体・固体触媒) では、光及び電気エネルギーを駆動力として電子移動を進行させ、狙ったラジカル種を選択的かつ効率的に発生させるために、触媒となる分子状金属錯体や無機物質を開発し、その反応性と選択性の向上を目指している。斬新かつ有効な選択的ラジカル生成手法を開発・確立するとともに、それらの成果を基に、A02 及び A03 班との協創研究に発展させ、領域研究の目的である高難度合成の達成に向けて貢献する。

1. はじめに

ラジカルを発生させるプロセスの 1 つに、プロトン共役電子移動(PCET)がある。PCET は、プロトンと電子がそれぞれ別々の受容体に移動する反応であり、酸化還元反応における普遍的かつ重要な素過程である。例えば、高原子価金属-オキソ錯体が、基質の C-H 結合から水素を引き抜く際には、プロトンはオキソ配位子に、電子は金属中心に移動し、形式的な「水素原子移動(HAT)」が完了する。このような HAT は、その C-H 結合の結合解離エネルギー(BDE)と、HAT によって形成される O-H 結合の BDE の差に依存して、反応速度が規制される^[1]。生成した炭素ラジカルは金属上の OH 配位子と「酸素リバウンド」を経由してアルコールに変換される。C-H 結合からの PCET は、金属-オキソ錯体に限ったものではなく、プロトン受容部位と電子受容部位が別々に存在する「水素受容体」であれば何でもよい^[2]。

一方、位置選択的、基質特異的な酸化的変換を考えると、酵素反応がさまざまなヒントを与えてくれる。たとえば、金属酵素の活性中心には、活性種を形成する金属イオンの周囲に、非常に巧妙な反応場が第 2 配位圏として形成されており、その反応場における分子認識がその反応性や選択性を制御している。

以上のことを踏まえて、我々は、PCET に基づく酸化活性種の生成と基質酸化反応の開発、及びその反応機構に関する詳細な知見を得ることを目的として研究を行っている。さらに、持続可能社会の形成に向けて、PCET を基盤とする光触媒的還元反応、水素発生、CO₂還元反応の開発^[3]にも取り組んでいる。

2. これまでの研究成果

メタンは天然ガスの主成分であり、その有効利用が望まれている。最近、図 1 に示す 4 つのアントラセン部位によって形成された疎水性第 2 配位圏を導入した、N-ヘテロ環



状カルベン(NHC)を有する Fe(II)錯体を触媒とする、水溶液中での高効率かつ高選択的なメタン酸化によるメタノール生成を達成した^[4]。その Fe(II)錯体を用いて、ガス状アルカン (メタン、エタン、プロパン、ブタン) の触媒的酸化反応を、水/アセトニトリル (95:5)中 50°C で、Na₂S₂O₈を酸化剤として行った。特にメタン酸化においては、メタンの転化率 4.1%、触媒回転数 500、83%の選択性で 2 電子酸化生成物であるメタノールが生成した。

図 1 の錯体による、メタン酸化における “Catch-and-Release”機構を図 2 に示す^[4]。この錯体触媒系の特徴は、(1) 水溶液中で、疎水性第 2 配位圏を有する錯体を触媒として用いることで、疎水性のメタンを活性点である鉄イオン近傍に捕捉(catch)できること、(2)従来の金属中心での酸化剤の活性化を必要とせず、PCET によって酸化活性種である Fe(IV)-オキシ(Fe^{IV}=O)錯体が形成されること、そして(3)酸化生成物である親水性のメタノールが疎水場から

放出(release)され、過剰酸化が抑制されること、である。水素受容体である Fe^{IV}=O 部位の近傍に捉えられたメタン水素は、水素トンネリングで移動し、大きな速度論的同位体効果(KIE = 37)を示す。これも強い C-H 結合を切断するための重要な要件である。

3. 参考文献

- [1] Kojima, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1571-1582.
- [2] Mitome, H.; Ishizuka, T.; Kotani, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Kojima T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9508-9520.
- [3] Ishizuka, T.; Hosokawa, A.; Kawanishi, T.; Kotani, H.; Zhi, Y.; Kojima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23196-23204.
- [4] Fujisaki, H.; Ishizuka, T.; Kotani, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Kojima, T. *Nature* **2023**, *616*, 476-481.

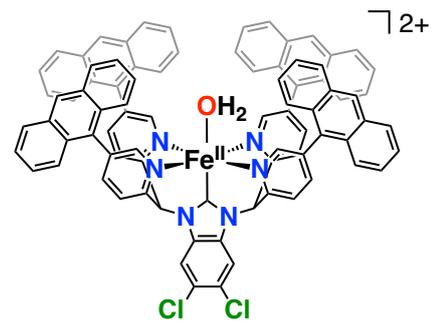


図 1. NHC 配位子を有する Fe(II)錯体触媒の構造。

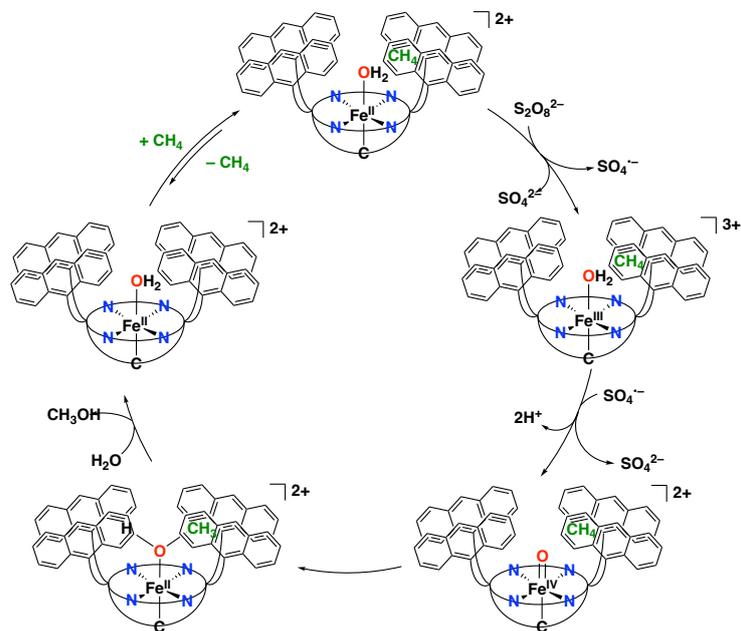


図 2. 選択的メタノール生成をもたらす水溶媒中でのメタン酸化の「Catch-and-Release」機構。



トピックス

活動・業績・報道などの紹介

【イベント開催案内】

1) 第1回公開シンポジウム

第1回公開シンポジウムを、令和6年1月18日（木）に名古屋大学 ES 総合館 ES ホールにて開催します。領域ホームページ (<https://greencatalysis.jp/>) の Event より事前の参加登録をお願いいたします。

2) 第1回リトリート A ROOM（非公開）開催

第1回リトリートを、令和6年1月19日（金）にホテル明山荘にて開催します。各班員の現在進行形の研究を共有して議論する場であり、本領域だからこそその協創研究を始動させ、加速させる機会の一つと位置づけています。