

令和元年5月31日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17878

研究課題名(和文) ニッケル錯体を触媒とする過酸化水素による効率的な芳香族酸化反応系の構築

研究課題名(英文) Catalytic hydroxylation of aromatic compounds by hydrogen peroxide catalyzed by nickel complexes

研究代表者

森本 祐麻 (Morimoto, Yuma)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：20719025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：現在の化学プロセスでは、化学物質の出発原料として炭化水素化合物が用いられることが多い。炭化水素化合物は、安定性が非常に高いために変換がむずかしい。そのため、炭化水素化合物から有用な化合物を生み出すには危険な高温高圧、強酸性条件であったり、環境負荷の高い重金属酸化物が用いられることが多い。このような現状を変えるべく、過酸化水素を酸化剤とする芳香族の水酸化を触媒するニッケル錯体触媒の開発を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で、芳香族化合物と直接反応する化学種を低温条件下で単離することに成功した。酸化活性種は通常、単寿命で捉えることが難しいが、反応傾注で最も重要なステップを担う化学種である。これについて単結晶構造解析から各種分光、磁氣的性質測定を行い、様々な方法で評価した。これらの情報をベースに、酸化活性種の電子状態について計算科学的な検討を行った。高活性な触媒反応系を構築していく上で、重要な情報が得られた。

研究成果の概要(英文)：Hydrocarbons are the most common chemical feed stocks in the current chemical processes. Hydrocarbons are hard to be converted to useful materials due to their high stabilities. Such processes often require hazardous conditions such as high temperature, high pressure, and highly acidic conditions, and not environmentally benign oxidants consisting of heavy metals. To change current situations, in this work we investigated nickel complex catalysts showing high activities toward aromatic hydroxylation with hydrogen peroxide.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化反応 二核錯体 過酸化水素 反応活性種 反応機構 単結晶X線構造解析 電子スピン共鳴

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、ベンゼン環にワンステップで水酸基を導入する高効率な反応系は存在していない。フェノール、多置換フェノール、いずれについても、複数ステップを経て合成されている。本研究課題が採択される以前、我々は過酸化水素を酸化剤として利用して、ベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物を水酸化することのできる、ニッケル錯体を触媒とする酸化反応系を見出し、いた。しかし、この反応系は、触媒回転速度が遅く、実用には遠い段階であった。

2. 研究の目的

触媒の高効率化に向け、さらなる錯体の探索、および基礎的な機構検討からの反応性制御要因の理解を目的として、本課題研究を進めた。

3. 研究の方法

本反応系の想定活性種であるビス- μ -オキソ複核金属錯体を効率的に生成させる配位子系の設計を念頭に、ピリジンとアミンからなる多座配位子を、ピリジンとアミンをつなぐリンカーの長さや構造を少しずつ変えながら合成し、その配位子とニッケル塩からニッケル錯体を調整した。合成したニッケル錯体についてそれぞれ、各種分光法および錯体の単結晶 X 線構造より、同定を行った。続いて、合成したニッケル錯体の、過酸化水素によるベンゼン水酸化反応活性について、フェノールの生成量の継時変化をガスクロマトグラフィーによって追跡して評価した。

また、これまで類を見ないニッケル-活性酸素錯体による芳香環水酸化反応メカニズムの詳細を明らかにするための検討も進めた。具体的には、ニッケル錯体を水酸化物イオン存在条件下で調整することにより、ビスミューヒドロキシド錯体として単離したのち、 -40°C 条件下で過酸化水素と反応させることにより、ビスミューオキシドを生成させた。反応の効率的な進行を紫外可視吸収スペクトルの変化から確認できたので、生成物を質量分析、共鳴ラマン分光により、同定した。さらに低温条件下、活性種が十分に寿命を持つ条件下で結晶化についても試み、その単結晶から X 線結晶構造解析にも成功した。こうして、生成を確認したニッケル-活性酸素錯体は種々の基質に対する反応性を評価した。また、この錯体の結晶を 10 mg 程度生成し、SQUID による測定から、磁氣的性質についても情報を得た。溶液状態で凍結したこの錯体について、EPR スペクトル測定を行った。得られた分光学的、磁氣的諸性質について、その錯体の構造を出発点とする密度汎関数法(DFT)から考察した。

また、置換基効果や、反応の温度依存性から、その反応機構についての詳細な検討を進めた。

4. 研究成果

この研究では、ピリジルアミン系配位子、およびキノリルアミン系配位子を有するニッケル錯体間において、大きな触媒活性の違いは見られなかった。

一方で、触媒反応の想定活性種である、ニッケル三価ビスミューオキシド錯体については、配位子の違いによって、その安定性に大きな違いが見られた。その中の一つから、結晶構造を得ることに成功した。これは、このような価数、酸素との結合様式を有するニッケル錯体の中で、3 番目の結晶構造の報告例である。また、その磁氣的性質についての考察から、前例のない強磁 性的な相互作用を持つ高原子価二核酸素錯体であることが明らかになった。この錯体の電子状態について、DFT による計算から、強磁性的な磁気構造を有する理由について明らかにした。この測定で明らかになったパルク状態での磁氣的性質は、溶液状態における電子スピン

共鳴スペクトルから求められたものと一致しており、結晶構造のような電子状態を、溶液状態においても有していることを確かめた。

またこの錯体は、低温条件下においても、種々の芳香族化合物と十分に高い反応性を有していた。これまで報告されてきたニッケル三価ビスミューオキシド錯体の中では、最も高い反応性を有しており、この反応性の起源については、現在さらなる研究を進めている。この研究課題で得られた情報を元に、効率の良い芳香族化合物酸化触媒系の構築が加速されると考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件) すべて査読あり

1. Copper(I)-Dioxygen Reactivity in the Isolated Cavity of a Nanoscale Molecular Architecture
Sayantan Paria; Yuma Morimoto; Takehiro Ohta; Shinsuke Okabe; Hideki Sugimoto; Takashi Ogura; Shinobu Itoh*
Eur. J. Inorg. Chem. **2018**, 1976–1983 (DOI: 10.1002/ejic.201800029)
2. Noninnocent Ligand in Rhodium(III) Complex Catalyzed C-H Bond Amination with Tosyl Azide
Daiki Fujita; Hideki Sugimoto; Yuma Morimoto; Shinobu Itoh
Inorg. Chem. **2018**, 57, 9738–9747 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00289)
3. Bis(μ -oxido)nickel(III) Complex with a Triplet Ground State
Yuma Morimoto,* Yusaku Takagi, Toru Saito, Takehiro Ohta, Takashi Ogura, Norimitsu Tohnai, Motohiro Nakano, Shinobu Itoh
Angew. Chem., Int. Ed. **2018**, 57, 7640–7643 (DOI: 10.1002/anie.201802779)
4. Structure and Reactivity of Copper Complexes Supported by a Bulky Tripodal N-4 Ligand: Copper(I)/Dioxygen Reactivity and Formation of a Hydroperoxide Copper(II) Complex
Sayantan Paria, Takehiro Ohta, Yuma Morimoto, Hideki Sugimoto, Takashi Ogura, Shinobu Itoh*
Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644, 780–789 (DOI: 10.1002/zaac.201800083)
5. Tyrosinases in Organic Chemistry: A Versatile Tool for the α -Arylation of α -Dicarbonyl Compounds
Roxanne Krug, Dennis Schröder, Jan Gebauer, Sanel Suljić, Yuma Morimoto, Nobutaka Fujieda, Shinobu Itoh, and Jörg Pietruszka* *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1789–1796 (DOI: 10.1002/ejoc.201800188)
6. Crystal structure and oxygen reduction reaction (ORR) activity of copper(II) complexes of pyridylmethylamine ligands containing a carboxy group
Masafumi Asahi*; Shin-ichi Yamazaki; Yuma Morimoto; Shinobu Itoh; Tsutomu Irooi
Inorg. Chim. Acta **2018**, 471, 91-98 (DOI: 10.1016/j.ica.2017.10.031)
7. Geometric effects on O–O bond scission of copper(II)-alkylperoxide complexes
Tsukasa Abe; Yuma Morimoto; Kaoru Mieda; Hideki Sugimoto; Nobutaka Fujieda; Takashi Ogura; Shinobu Itoh*
J. Inorg. Biochem. **2017**, 177, 375-383 (DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.08.016)
8. Generation and characterization of a stable nickel(II)-aminoxyl radical complex
Arnaud Parrot; Yuma Morimoto; Sayantan Paria; Hideki Sugimoto; Nobutaka Fujieda; Shinobu Itoh*
Dalton Trans. **2017**, 46, 8013-8016 (DOI: 10.1039/c7dt01789h)
9. Catalytic C–H amination driven by intramolecular ligand-to-nitrene one-electron transfer through a rhodium(III) centre

Daiki Fujita; Hideki Sugimoto*; Yoshihito Shiota; Yuma Morimoto; Kazunari Yoshizawa*; Shinobu Itoh*

Chem. Commun. **2017**, 53, 4849-4852 (DOI: 10.1039/c7cc01840a)

10. A Well-Defined Osmium–Cupin Complex: Hyperstable Artificial Osmium Peroxygenase
Nobutaka Fujieda*; Takumi Nakano; Yuki Taniguchi; Haruna Ichihashi; Hideki Sugimoto; Yuma Morimoto; Yosuke Nishikawa; Genji Kurisu; Shinobu Itoh*

J. Am. Chem. Soc., **2017**, 139, 5149-5155 (DOI: 10.1021/jacs.7b00675)

11. Tetrahedral Copper(II) Complexes with a Labile Coordination Site Supported by a Tris-tetramethylguanidinato Ligand

Ikuma Shimizu; Yuma Morimoto; Dieter Faltermeier; Marion Kerscher; Sayantan Paria; Tsukasa Abe; Hideki Sugimoto; Nobutaka Fujieda; Kaori Asano; Takeyuki Suzuki; Peter Comba*; Shinobu Itoh*

Inorg. Chem. **2017**, 56, 9634-9645 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01154)

12. Cerium-Complex-Catalyzed Oxidation of Arylmethanols under Atmospheric Pressure of Dioxygen and Its Mechanism through a Side-On μ -Peroxo Dicerium(IV) Complex

Mitali Paul; Satoru Shirase; Yuma Morimoto; Laurent Mathey; Balasubramanian Murugesapandian; Shinji Tanaka; Shinobu Itoh; Hayato Tsurugi; Kazushi Mashima

Chem.–Eur. J. **2016**, 22, 4008-4014 (DOI: 10.1002/chem.201503846)

〔学会発表〕(計 53 件)

国際学会、国際シンポジウム

1. Characterization and Reactivities of a Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex with a Triplet Ground State
Yuma Morimoto, Yusaku Takagi, Shinobu Itoh
43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai, Japan, Jul 30–Aug 4, 2018
2. Alkane Specific Hydroxylation in Fluorous Solvents Catalyzed by Complexes Coordinated by Fluorinated Ligands
Yuma Morimoto, Yuki Shimaoka, Shinobu Itoh
2nd Joint Symposium on Materials Research -Diverse Aspects of Future Chemistry,
Nambu Yoichiro Hall in Osaka Univ., 3-4th Dec. 2018.
3. Detailed Characterization and Reactivity Studies of a Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex
Yuma Morimoto, Shinobu Itoh
The international symposium on Bioinorganic Chemistry 2018, Okazaki Conference Center, Institute for Molecular Science, Japan, 30th Nov-1st Dec. 2018.
4. Alkane Specific Hydroxylation in Fluorous Solvents Catalyzed by Complexes Coordinated by Fluorinated Ligands
Yuma Morimoto, Yuki Shimaoka, Shinobu Itoh
Final Aachen–Osaka Symposium “Selectivity in Chemo- and Biocatalysis” Super C, Ford Saal, Templergraben, Aachen, Germany, 26-28th Nov. 2018.
5. A Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex with a Triplet Spin Ground State (Oral, **Invited**)
Yuma Morimoto
Diverse Facets of Chemistry II, Nambu Yoichiro Hall in Osaka Univ., 14-15 Jun 2018
6. Redox properties and aggregated behavior of a novel trinuclear cobalt complex bridged by a ligand consisting of three catechol moieties

国内学会

1. μ -オキシド二核ニッケル(III)錯体によるフェノール誘導体の水酸化反応における塩基の加速効果
○安 哉泳・高木優作・森本祐麻・伊東 忍
日本化学会第 99 春季年会、甲南大学、2019 年 3 月 17 日
2. μ -オキシド二核ニッケル(III)錯体によるフェノラート誘導体の水酸化反応機構
○安 哉泳・高木優作・森本祐麻・伊東 忍
第 51 回酸化反応討論会、九州大学、2018 年 11 月 1 日
3. μ -オキシド二核ニッケル(III)錯体を機能モデルとして用いたチロシナーゼの反応機構解明
○安 哉泳・高木優作・森本祐麻・伊東 忍
第 12 回バイオ関連シンポジウム、大阪大学吹田キャンパス、2018 年 9 月 9 日~9 月 11 日
4. Detailed Characterization and Reactivity Studies of a Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex
MORIMOTO, Yuma; TAKAGI, Yusaku; ITOH, Shinobu
第 28 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム (SRM2018)、東北大学片平さくらホール、2018 年 6 月 29 日~6 月 30 日
5. メソポーラスシリカに担持した遷移金属錯体を触媒とするアルカンの水酸化反応
岡部晋佑・森本祐麻・杉本秀樹・引地史郎・○伊東 忍
第 98 回日本化学会春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018 年 3 月 20 日~23 日
6. Aliphatic C-H Bond Activation by a Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex
TAKAGI, yusaku; ○MORIMOTO, Yuma; ITOH, Shinobu
第 98 回日本化学会春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018 年 3 月 20 日~23 日
7. Reaction Mechanism of Aromatic Oxidation Reactions by a Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex
○MORIMOTO, Yuma; TAKAGI, yusaku; ITOH, Shinobu
第 98 回日本化学会春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018 年 3 月 20 日~23 日
8. μ -オキシド二核ニッケル(III)錯体による水素引き抜き反応と芳香族水酸化反応
○森本祐麻・高木優作・伊東 忍
第 50 回酸化反応討論会、神奈川大学横浜キャンパス、2017 年 11 月 11 日~12 日
9. 三重項基底状態を有するビス(μ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体の電子構造と反応性
○高木優作・森本祐麻・伊東 忍
錯体化学会第 67 回討論会、北海道大学札幌キャンパス、2017 年 9 月 16 日~18 日
10. μ -オキシド二核ニッケル(III)錯体による芳香族化合物の酸化反応
○高木 優作・森本 祐麻・伊東 忍
第 97 回日本化学会春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月 16 日~19 日
11. Magnetic Property and Electronic Structure of Bis(μ -oxido)dinickel(III) Complex Showing Aromatic Oxidation Reactivity
○MORIMOTO, Yuma; TAKAGI, Yusaku; ITOH, Shinobu
第 97 回日本化学会春季年会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月 16 日~19 日
12. ニッケル錯体触媒/過酸化水素系による芳香族化合物水酸化の反応機構

森本祐麻・高木優作・伊東 忍

第 59 回酸化反応討論会、徳島大学、2016 年 11 月 11 日～12 日

13. ニッケル(II)錯体を触媒とする過酸化水素を用いた芳香族水酸化反応の機構

高木優作・森本祐麻・伊東 忍

第 66 回錯体化学討論会、福岡大学、2016 年 9 月 10 日～12 日

14. ニッケル(II)錯体を触媒とする過酸化水素を用いた芳香族水酸化反応の機構

高木優作・森本祐麻・伊東 忍

錯体化学若手研究会 錯体化学若手の会夏の学校 2016 熊本火の国ハイツ、2016 年 8 月 5
～7 日

15. 過酸化水素による高選択的なベンゼン水酸化反応を触媒するニッケル錯体

Nickel Complex Catalyzing Highly-selective Benzene Hydroxylation with Hydrogen Peroxide

森本祐麻・高木優作・伊東 忍

第 5 回 JACI/GSC シンポジウム、ANA クラウンプラザホテル神戸、2016 年 6 月 2～3 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。