

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15587

研究課題名(和文)電荷に着目した自己集積型二核錯体触媒の反応高速化法の開拓

研究課題名(英文) Enhancement of Catalytic Activity of Dinuclear Metal Complex Catalyst Based on Optimization of Total Charge

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：二核ニッケル(III)ビスμ-オキシド錯体を低温(マイナス80℃)条件下で発生させ、その溶液に種々のカルボキシラートを加えると錯形成が進行することを種々の分光によって確認した。またこれにより、酸化活性が10倍程度向上することを見出した。研究計画当初に予定していた、ニッケル錯体触媒によるベンゼンの水酸化反応の回転頻度にアニオンが与える効果については明らかにすることはできなかったが、アニオンが二核錯体の電子状態に著しい影響を与えることが明らかになり、今後の触媒改良に向けた指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本テーマで研究対象とした二核高原子価金属ビスμ-オキシド種は高い酸化力を持ち、種々の酸化プロセスで酸化活性種として機能している可能性のある化学種である。しかしこの化学種は、安定性が極めて低いため、その物理化学的性質や反応性の詳細はわからないところが多い。低温条件でこの化学種を補足することで新たに明らかになった、二核高原子価金属ビスμ-オキシド種の化学的な挙動についての情報は、将来的により効率のよい触媒反応系の構築に資する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：A dinickel(III) di-μ-oxide complex was generated under low-temperature (-80 °C) conditions, and the addition of various carboxylates to the solution led to the formation of their adduct, which were confirmed by various spectroscopic techniques. The oxidation activity of the adduct was found to increase by a factor of about 10 compared to the initial complex. Although we could not clarify the effect of anion on the TOF of nickel complex catalyst in the benzene hydroxylation reaction, which was planned at the beginning of the research project, it became clear that the anion species have a significant effect on the electronic state of the dinuclear complex, and we have obtained guidelines for future catalyst improvement.

研究分野：錯体化学

キーワード：二核錯体 自己集積挙動 酸化反応 高原子価化学種 過酸化水素 電子スピン共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

高原子価の金属イオンがオキシドイオンに架橋された構造をもつ、二核金属ジメューオキシド錯体は高い酸化活性と多彩な反応性を有しており、金属酸化物触媒や酵素反応系で見られる重要な化学的モチーフである。我々の研究グループでは、ニッケル(III)の二核錯体がベンゼンからフェノールへの選択的水酸化反応の良い触媒となることを見出しており、二核ニッケル(III)ジメューオキシド錯体についての研究を進めてきた。構造化学的な検討が進んでいる金属酵素の研究では、このような二核の金属中心がオキシドイオンに加えて、カルボキシラートイオンによって架橋されている例が多く見つかっている。このアニオンは、二核構造の安定化に寄与し、触媒サイクルの効率化に役立っていると思われるが、我々のニッケルの研究以外に鉄や銅、マンガンの反応系を見渡してみても、カルボキシラートの効果を丁寧に検証している例は見当たらなかった。

## 2. 研究の目的

上記のような背景の元、アニオン配位子が二核構造の安定化、および二核の化学種を活性種とする触媒反応を効率化するという作業仮説を立て、その検証を行うこととした。

## 3. 研究の方法

我々のこれまでの研究で、通常不安定な二核ニッケル(III)ジメューオキシド錯体を安定化し、その分光学的な解析や反応性の解析に十分な寿命を与えることができる支持配位子系が確立されていた。その配位子系をベースとして、A. 配位子に直接スルホキシド基をぶら下げた錯体を合成する、という戦略(図1A)と、B. 一旦既知の二核ニッケル(III)ジメューオキシド錯体を生成させて、その後にカルボキシラートアニオンを系に加えることで、アニオンを配位させるという戦略(図1B)を立てて実験を進めた。

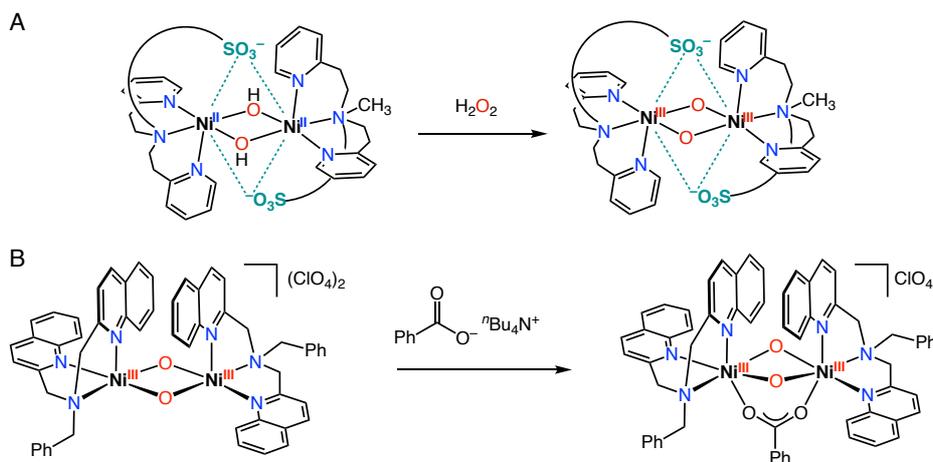


図1. 本研究における2つの合成戦略.

## 4. 研究成果

上記Aの戦略に従って、目的の配位子を合成することはできたが、この配位子のニッケル錯体は、非常に溶解度が低かった。過酸化水素を加えると速やかに酸化活性種を生成するという情報が得られたが、残念ながら効率的な実験を進めることは難しいという結論に至った。

一方、上記Bの戦略は項を奏した。アセテートを始めとして、種々のアルキルカルボン酸アニオンと芳香族カルボン酸アニオン種が、二核ニッケル(III)ジメューオキシド錯体に付加することが明らかになった。カルボキシラートの配位前後の電子スピン共鳴スペクトルは、少しシグナルの形状が変わっているものの主たる特徴は共通しており、錯体の価数がNi(III)-Ni(III)から変わっていないことを示唆した。また、元の錯体のLMCT吸収帯は単峰性であった一方でカルボキシラートが配位した錯体の吸収帯は分裂していた。これは中心のNi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>構造の対称性が低下しているためであると結論した。また、冷却下のエレクトロスプレーイオン化法を用いたマスペクトルからも、この付加体の生成を確認することができた(図2)。

この錯体に対してキサンテンを外部基質として加えると、カルボン酸アニオンを加える前の反応系と比較して、反応速度定数が16倍大きくなっていることが分かった(図3)。シクロヘキサジエンを基質とした場合、さらにカルボン酸アニオンによる加速効果は大きくなり、50倍の加速が観測された。また、この加速効果は加えたカルボン酸アニオンの塩基性度に依存して大き

なくなった (図 4)。

電子供与性の配位子の導入は、通常酸化活性種の反応性を低下させてしまうことが多いが、これとは逆の結果が得られた。アニオンの配位がもたらす二核構造の対称性低下の度合いが、活性を決定する重要なパラメータであることを示唆する。この研究により、架橋性のアニオン配位子の導入が、二核構造を有する活性種の創成戦略の一つであることを示すことができた。

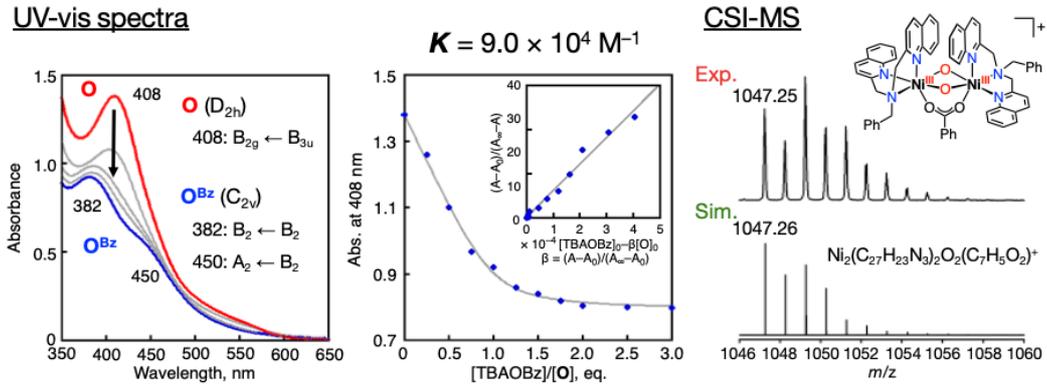


図 2. 二核ニッケル(III)ビスフェタロキシルと安息香酸アニオンの付加体形成を示す電子遷移スペクトルと滴定実験の結果、および付加体のマスペクトル

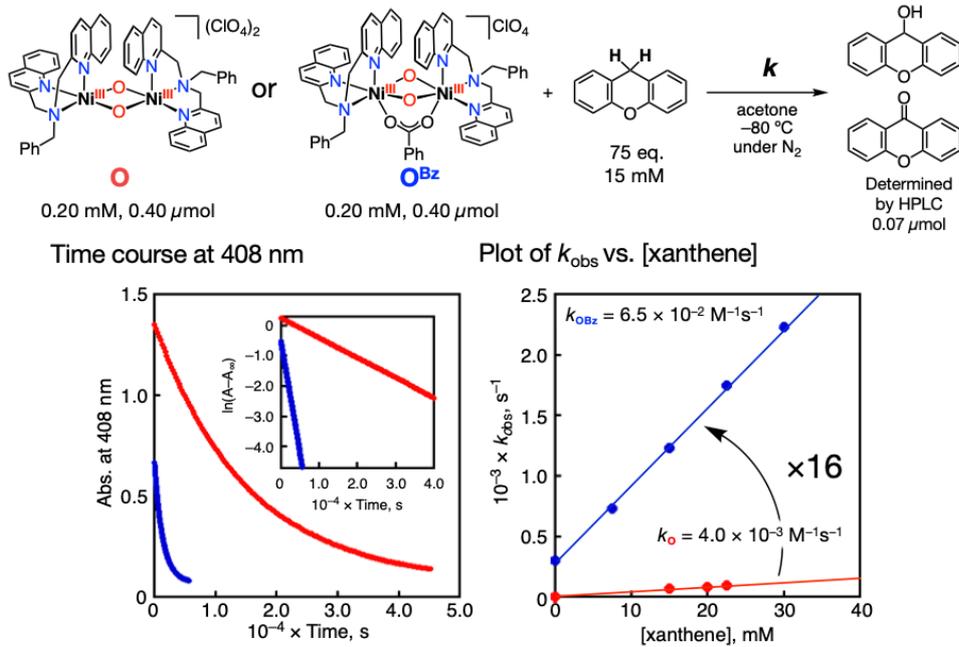


図 3. 特徴的な吸収帯の減衰の追跡による速度定数の決定

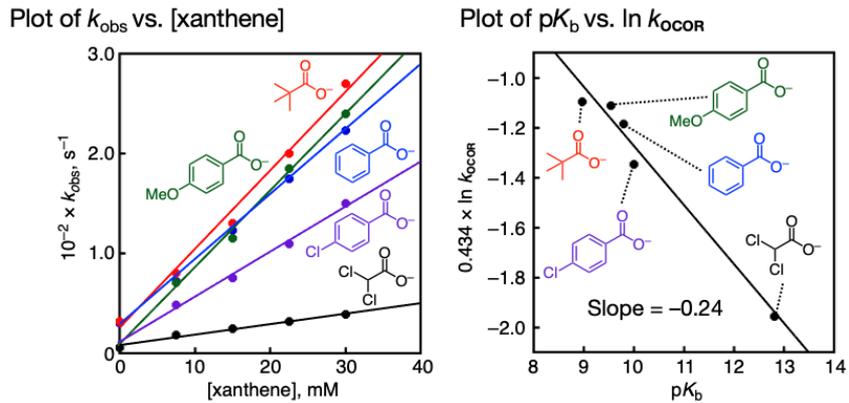


図 4. カルボン酸の塩基性度がキサントンの酸化反応速度定数に与える効果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuma Morimoto; Makito Kawai; Aya Nakanishi; Hideki Sugimoto; Shinobu Itoh	4. 巻 ASAP
2. 論文標題 Controlling Reactivity of Copper(II)-acylperoxide Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuma Morimoto; Shinichi Hanada; Ryusuke Kamada; Arisa Fukatsu; Hideki Sugimoto; Shinobu Itoh	4. 巻 ASAP
2. 論文標題 Hydroxylation of Unactivated C(sp <sup>3</sup> )-Bonds with m-CPBA Catalyzed by FeIII-complex Supported by Trianionic Planar Tetradentate Ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03469	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arisa Fukatsu; Yuma Morimoto; Hideki Sugimoto; Shinobu Itoh	4. 巻 56
2. 論文標題 Modelling a 'histidine brace' motif in mononuclear copper monooxygenases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 5123-5126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Morimoto Yuma, Shimaoka Yuki, Ishimizu Yuri, Fujii Hiroshi, Itoh Shinobu	4. 巻 58
2. 論文標題 Direct Observation of Primary C-H Bond Oxidation by an Oxido Iron(IV) Porphyrin Radical Cation Complex in a Fluorinated Carbon Solvent	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 10863 ~ 10866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201901608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Ikuma, Morimoto Yuma, Velmurugan Gunasekaran, Gupta Tulika, Paria Sayantan, Ohta Takehiro, Sugimoto Hideki, Ogura Takashi, Comba Peter, Itoh Shinobu	4. 巻 25
2. 論文標題 Characterization and Reactivity of a Tetrahedral Copper(II) Alkylperoxido Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11157 ~ 11165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201902669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Abe Tsukasa, Hori Yuta, Shiota Yoshihito, Ohta Takehiro, Morimoto Yuma, Sugimoto Hideki, Ogura Takashi, Yoshizawa Kazunari, Itoh Shinobu	4. 巻 2
2. 論文標題 Cupric-superoxide complex that induces a catalytic aldol reaction-type C-C bond formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-019-0115-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 森本祐麻
2. 発表標題 錯体化学に立脚した結合開裂過程の研究
3. 学会等名 分子研研究会「錯体化学から始まる学術展開の可能性」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小雲諒一郎, 安 哉泳, 森本祐麻, 伊東 忍
2. 発表標題 ジ(μ-オキシド)二核ニッケル(III)錯体の構造と電子状態
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森本祐麻, 福井晃佑, 藤井 浩, 伊東 忍
2. 発表標題 鉄(IV)オキソポルフィリン -カチオンラジカル種による不活性アルカンのC-H結合切断反応における反応速度決定因子
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 播木亮太郎, 森本祐麻, 伊東 忍
2. 発表標題 ニッケル(II)-カルボン酸付加体のオゾン酸化により生成する有機過酸錯体の同定
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田拓真, 新家朋哉, 森本祐麻, 杉本秀樹, 伊東 忍
2. 発表標題 Ni(II)錯体を触媒として用いたメタクロロ過安息香酸によるアルカンの水酸化反応機構
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宇都宮桜, 島岡勇輝, 森本祐麻, 伊東 忍
2. 発表標題 フルラオス溶媒に可溶性遷移金属錯体触媒を用いたアルカンの水酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河合真生人, 森本祐麻, 杉本秀樹, 伊東 忍
2. 発表標題 1,4-ジアミノオクタン骨格を有する三座配位子を用いて合成した銅錯体の反応挙動
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福井晃佑, 森本祐麻, 藤井 浩, 伊東 忍
2. 発表標題 高酸化能を有する鉄(IV)オキシドポルフィリン -カチオンラジカル錯体によるアルカンの水酸化反応機構
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 播木亮太郎, 島岡勇輝, 森本祐麻, 伊東 忍
2. 発表標題 ニッケル(II)-カルボン酸付加体のオゾン酸化による過酸錯体生成
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新家朋哉, 伊藤真結, 森本祐麻, 杉本秀樹, 伊東 忍
2. 発表標題 ニッケル(II)錯体を用いたアルカン水酸化反応の機構研究
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田拓真, 中西 彩, 森本祐麻, 杉本秀樹, 伊東 忍
2. 発表標題 環状ジアミン骨格を有する 4 座配位子のニッケル(II)錯体を触媒とするアルカンの水酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森本祐麻, 安 哉泳, 伊東 忍
2. 発表標題 ビス- $\mu$ -オキシド二核ニッケル(III)によるフェノールの酸素化反応機構
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河合真生人, 中西 彩, 森本祐麻, 杉本秀樹, 伊東 忍
2. 発表標題 環状ジアミン配位子を有する単核銅(II)錯体とメタクロロ過安息香酸との反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福井晃佑, 森本祐麻, 藤井 浩, 伊東 忍
2. 発表標題 フッ素系混合溶媒中での鉄(IV)オキシドポルフィリン -カチオンラジカル錯体によるアルカンの水酸化反応
3. 学会等名 第14回バイオ関連化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森本祐麻, 清水雄介, 井上佳亮, 伊東 忍
2. 発表標題 銅(II)錯体と一酸化窒素によるアルコールおよびアミンのニトロソ化反応
3. 学会等名 第14回バイオ関連化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 播木 亮太郎・島岡 勇輝・森本 祐麻・伊東 忍
2. 発表標題 オゾンとカルボン酸を用いたニッケル(II)有機過酸錯体の生成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福井晃佑・森本 祐麻・藤井 浩・伊東 忍
2. 発表標題 Hydroxylation Reaction of Inert Alkanes with Oxido-iron(IV) Porphyrin $\pi$ -Cation Radical Complexes in Fluorocarbon Solvent
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Morimoto Yuma, Shimaoka Yuki, Itoh Shinobu
2. 発表標題 Reaction Mechanism of Alkane Hydroxylation in Fluorocarbon Solvent Catalyzed by A Cobalt Complex
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中西彩, 森本祐麻, 杉本秀樹, 伊東 忍
2. 発表標題 環状ジアミン配位子を有する単核銅錯体の構造と反応性
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuma Morimoto, Yuki Shimaoka, Yuri Ishimizu, Hiroshi Fujii, Shinobu Itoh
2. 発表標題 Stabilization and Alkane Hydroxylation by Oxoiron(IV) Porphyrin $\pi$ -Cation Radical Complex in Fluorocarbon Solvent
3. 学会等名 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuma Morimoto
2. 発表標題 Alkane hydroxylation reactions
3. 学会等名 JST-TU Delft Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Yuma Morimoto  <a href="http://www-bfc.mls.eng.osaka-u.ac.jp/yumamorimoto/">http://www-bfc.mls.eng.osaka-u.ac.jp/yumamorimoto/</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------