

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02734

研究課題名（和文）水を酸素源とするアルカンの触媒的酸化反応の開発

研究課題名（英文）Development of catalytic oxidation of alkanes using water as an oxygen source

研究代表者

三宅 由寛 (Yoshihiro, Miyake)

兵庫県立大学・理学研究科・教授

研究者番号：00347270

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：ジアザポルフィリン金属錯体を用いたアルカンのC-H結合酸化反応を行った。従来のポルフィリン金属錯体と比較して高い反応性を示すことを明らかにし、その反応性の差は主骨格の電子受容性に由来していることを見いだした。さらに、その反応性を利用し、アルカンのC-H結合フッ素化反応の触媒反応へと展開した。さらにピリジノファン金属錯体を用いたアルカンのC-H結合酸化反応の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた成果はポルフィリンの主骨格にsp²-窒素原子を導入することで金属錯体の電子受容性を向上させるという手法が触媒の反応性を向上させる有効な戦略となり得るということを示した点で意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this project, C-H bond oxidation of alkanes catalyzed by diazaporphyrin metal complexes was performed. It was found that the diazaporphyrin metal complexes exhibit higher reactivity than conventional porphyrin metal complexes, and the difference in reactivity was attributed to the electron acceptivity of the main skeleton. The reactivity was further exploited to catalyze the C-H bond fluorination of alkanes.

研究分野：有機合成化学

キーワード：酸化反応 ジアザポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

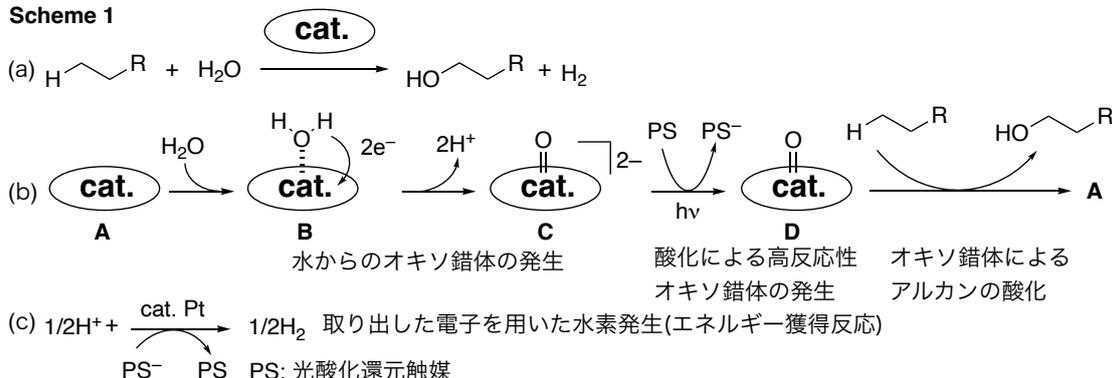
太陽光を利用した水の還元による水素発生(人工光合成)は、化石燃料に代わるエネルギー源を生み出せるため、エネルギー問題の解決につながる。一方、工業原料として重要なアルコールは、アルカンのクラッキングによって得たアルケンから生産される。したがって、アルカンの直接酸化によりアルコールが合成できれば、現在のエネルギー多消費型プロセスの革新につながる。本研究は、これら二つの酸化反応と還元反応を組み合わせることで同時に達成できれば、エネルギー問題を解決する一つの有力な方法となりうる。

2. 研究の目的

本申請課題ではアルカンと水からアルコールと水素を光駆動により合成する反応(光をエネルギー源、水を酸素源として用いたアルカンの触媒的酸化反応; Scheme 1a)の達成を目指す。これは前述した二つの過程で金属オキソ錯体が共通の反応中間体である点に着目した発想であり、素反応を段階的に達成し、最後に組み合わせることで目的の反応を実現する。

想定する反応経路(Scheme 1b)では、触媒 **A** からアクア錯体 **B** が生成し、脱プロトン化と触媒への電子移動によりオキソ錯体 **C** が生成する。オキソ錯体によるアルカンの酸化過程ではプロトン共役電子移動が鍵段階であるため、オキソ錯体が高い求電子性をもつことが重要である。しかし、**C** はアルカン酸化に必要な求電子性を有していないため、さらなる活性化が必要である。そこで、**C** の二電子酸化により高活性なオキソ錯体 **D** を生成させ、これがアルカン酸化することでアルコールを生成するとともに **A** を再生する。しかし、**C** から **D** への酸化に強い酸化剤を用いると、酸化剤が受け取った電子をプロトンの還元を用いることはできない。そこで光酸化還元触媒(PS)を用いた光誘起電子移動を組み込む。この工夫により、PS が受け取った電子を直接プロトンの還元(Scheme 1c)に用いることができ、水素発生反応へとつなげることができる。ここで鍵となるのは、Scheme 1b において過程(**B**→**C**)は触媒が電子受容体となり、過程(**C**→**D**)では触媒が電子供与体になる点である。本研究を達成するには、これらの相反する二つの反応性を両立できる触媒骨格の設計が重要である。

Scheme 1



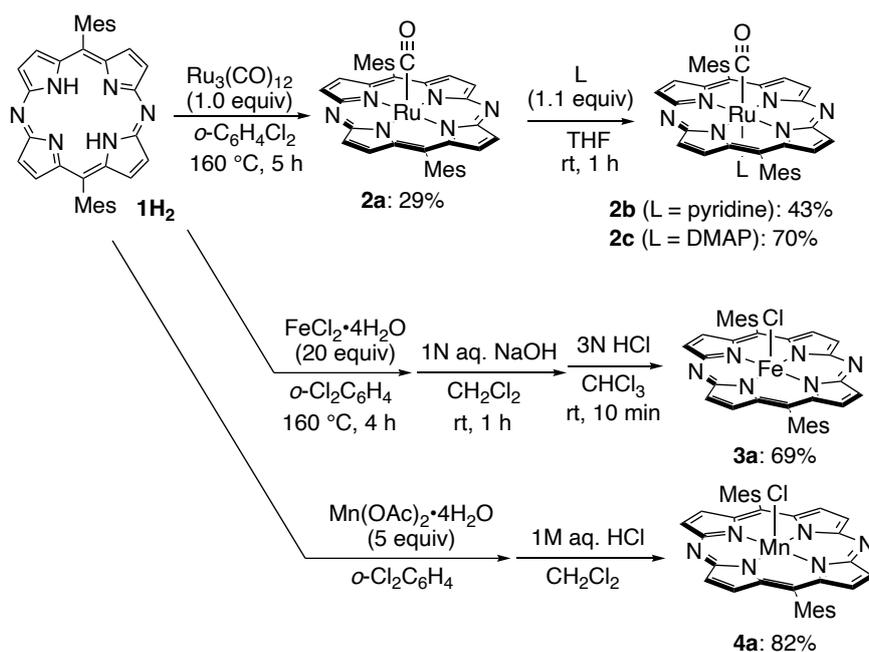
3. 研究の方法

検討は二段階に分けて行う。まず、①アルカンの直接的酸化反応を開発し、次に②水を用いたオキソ錯体生成反応の開発を行う。この二つを同時に実現しうる触媒骨格として、電子受容性π共役系を配位子にもつ遷移金属錯体を設計した。目的反応の達成には電子授受の前後で安定か

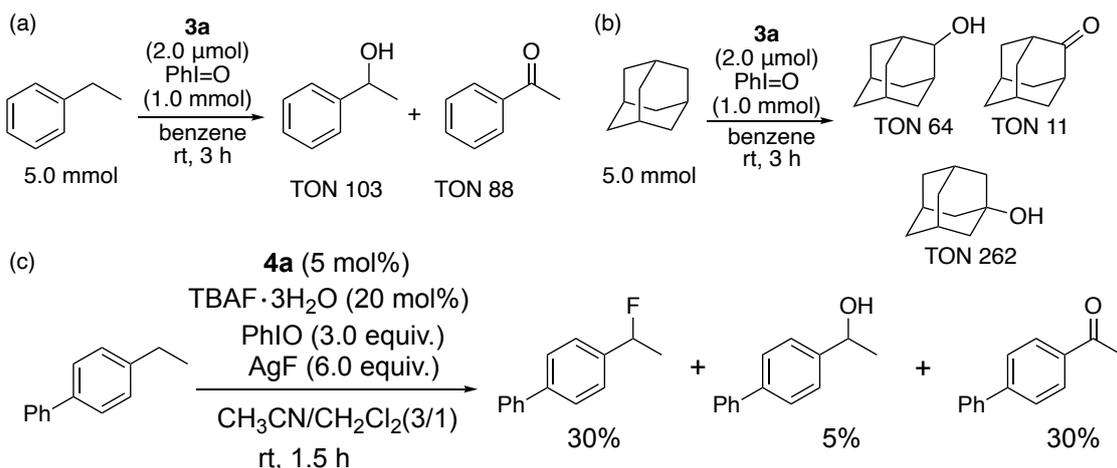
側に観測された。これはルテニウムからカルボニル配位子への π 逆供与の低下に由来しており、期待通りルテニウム上の電子密度が低下したことを示唆している。

次に、電気化学測定を行ったところ、ジアザポルフィリン錯体 **3a** の第一還元電位は対応するポルフィリン錯体よりも高電位側に観測された。別途、第一還元電位は Fe(III)/Fe(II) の還元に対応することを確認しており、これらの結果はジアザポルフィリン鉄錯体が対応するポルフィリン錯体よりも中心金属の電子密度が低下していることを示唆している。マンガン錯体 **4a** でも同様に金属上の電子密度が低下することが確認できた。これらの結果はジアザポルフィリン配位子が電子求引性の配位子として作用することを示唆している。

Scheme 4



Scheme 5



ルテニウム錯体 **2a**, **2b** は触媒的酸化反応には適用できなかったが、鉄錯体 **3a** はアルカンの触媒的酸化反応に活性を示した。基質としてエチルベンゼン、酸化剤としてヨードシルベンゼンを用いたところ反応は速やかに進行し、酸化生成物が得られた(Scheme 5a)。対照的にポルフィリン鉄錯体を用いたときには触媒回転数は低下した。これはジアザポルフィリンの電子求引性配位子としての性質が活性に影響を与えることを示している。また、**3a** はアダマンタンの触媒的酸化にも適応でき、三級炭素で選択的に反応

し、高い触媒回転数で対応するアルコールが得られた(Scheme 5b)。錯体 **4a** を用いて、4-エチルビフェニルの触媒的フッ素化反応を検討した(Scheme 5c)。期待通り反応は進行し対応するフッ素化体が収率 30%で得られた。

(3) 水を用いたオキソ錯体生成反応

ピリジノファン金属錯体およびジアザポルフィリン金属錯体から水を用いたオキソ錯体生成反応を検討した。分光学的測定からその生成を確認することはできなかった。また、アルカンと経蔵させることで C-H 結合酸化反応を検討したが、目的の酸化反応は痕跡量確認できたのみであった。この結果は電子受容性のさらなる向上が必要であることを示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishimura Tsubasa, Ikeue Takahisa, Shoji Osami, Shinokubo Hiroshi, Miyake Yoshihiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Iron(III) 5,15-Diazaporphyrin Catalysts for the Direct Oxidation of C(sp ³)H Bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15751 ~ 15756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02166	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 Nakazato Takumi, Matsuda Wakana, Sakurai Tsuneaki, Seki Shu, Shinokubo Hiroshi, Miyake Yoshihiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis and Crystal Packing Structures of 2,7-Diazapyrenes with Various Alkyl Groups at 1,3,6,8-Positions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 465 ~ 468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200083	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 Sakurai Takahiro, Nakazato Takumi, Shinokubo Hiroshi, Miyake Yoshihiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Peripherally Arylated 2,8-Diazaperylenes from Anthracene Diimide: Synthesis and Oxidative Annulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2099 ~ 2103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00253	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 Nishimura Tsubasa, Ando Yuki, Shinokubo Hiroshi, Miyake Yoshihiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Cationic nickel(II) pyridinophane complexes: Synthesis, structures and catalytic activities for C-H oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	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) なし	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 仲里 巧・竹腰 遥・忍久保 洋・三宅 由寛
2. 発表標題 N,N'-ジメチル-2,7-ジアザピレニウムジカチオンの還元と還元体の性質、
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田原 正浩・七野 正典・松田 亮太郎・忍久保 洋・三宅 由寛
2. 発表標題 2,7-ジアザピレン骨格を基盤とする水素結合性有機構造体の構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------