

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05222

研究課題名(和文) ベンゼンの直接水酸化を指向した活性中心周辺を制御した遷移金属錯体固定化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of a transition metal complex-immobilized catalyst for direct hydroxylation of benzene

研究代表者

山口 修平 (Yamaguchi, Syuhei)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：50397494

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)：フェノールは化学工業において重要な中間体であり、多段階プロセスで工業的に生産されている。例えば、クメン法は3段階プロセスであり、フェノールの商業的な生成方法として最も広く用いられている。一方、環境に優しい酸化剤を用いたベンゼンからフェノールへの直接水酸化が大変注目を集めている。

我々は遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を改良して、効率の良いベンゼン酸化触媒の開発を試みた。活性部位の遷移金属錯体部分、生成物捕捉部位のカチオンを最適化することで、ベンゼン酸化活性を向上することができた。さらにメソポーラスゼオライトや層状化合物を担体とすることでさらに活性の高い触媒の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々は、ゼオライト空孔内に遷移金属錯体を触媒活性部位として導入し、さらにゼオライトに存在するカチオン部分を生成物捕捉部位として、ベンゼンなどの環状炭化水素類の選択水酸化反応を進行させることに成功した。触媒活性部位とカチオン部位の組合せを考慮して触媒を調製することでベンゼンからフェノールへの一段階での水酸化反応が実現できると考えている。フェノール樹脂などの原料として非常に用途の広いフェノールが一段階の反応プロセスで合成ができれば、従来の多段階の反応プロセスで用いられていた試薬、溶媒、エネルギーなどの大幅な低減が期待でき、環境・エネルギー問題に大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Phenols are important organic intermediates in the chemical industry. Most of these phenols are industrially produced by multistep processes. For example, a three step cumene process has been employed widely as a commercial process for the production of phenol. On the other hand, the direct catalytic hydroxylation of benzene to phenol with environment-friendly oxidants has attracted much attention.

We tried to develop an efficient benzene oxidation catalyst to improve transition metal complexes encapsulated into zeolite. By optimizing the transition metal complex moiety as a catalytic active site and the cation moiety as the product capture site, improving the benzene oxidation activity was succeeded. Furthermore, developing a catalyst with higher activity by iron complex using mesoporous zeolite and clay mineral as a carrier was also succeeded.

研究分野：錯体化学

キーワード：フェノール合成 ベンゼン酸化 固体触媒 遷移金属錯体 ゼオライト 過酸化水素 1段階反応 担体効果

## 1. 研究開始当初の背景

有機基質の水酸化反応は、有機合成化学・有機工業化学プロセスにおいて最も重要な反応プロセスの一つである。ベンゼンからフェノールなど有用な化合物の水酸化反応が知られているが、これらは多段階のプロセスで進行しているため、多くの副生成物が発生し、合成には多くのエネルギーが必要となる。一方、生体系に着目すると、水中、酸素を酸化剤として常温・常圧でアミノ酸残基中のベンゼン環の水酸化(ベンゼンからフェノールへの反応)を一段階プロセスで選択的に進行する遷移金属含有酵素が存在する。それらの活性中心は遷移金属イオンで構成されており、活性中心を模したモデル錯体が多く報告されているが(Que and Tolman, *Science*, **455**, 333 (2008))、オレフィンのエポキシ化反応などが選択的に進行する触媒の報告例はあるものの、選択的水酸化反応は当研究開始当初ほとんど実現されていなかった。

申請者はこれまでに、銅含有酵素の活性中心近傍の構造を模倣した低分子量銅錯体を独自に設計・合成し、銅-活性酸素種、その中でも特に単核銅-ヒドロパーオキシ種の性質について検討を行ってきた(*Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6**, 34 (2005))。配位子内に水素結合形成部位を導入し、ヒドロパーオキシ種との相互作用について検討したところ、水素結合部位の位置により安定化・活性化という相反する性質を制御できることを明らかにした(*Chem. Lett.*, **33**, 1556 (2004), *Inorg. Chem.*, **42**, 6968 (2003))。また、中心金属周りが平面四配位型となるように設計した三座型配位子を用いた単核銅-ヒドロパーオキシ錯体がチオエーテルの酸化反応に非常に高い活性を示し、金属周りの構造制御がヒドロパーオキシ種の活性化に重要であることを指摘した(*Chem. Commun.*, 2700 (2003))。さらに、その銅錯体は過酸化水素を酸化剤として用いた炭化水素類に対する酸化反応に比較的良好な触媒活性を示すことが明らかとなったが、この銅錯体は均一系触媒として働くために触媒の回収・再利用が困難であり、さらに銅錯体の配位子部分が分子間酸化されるために失活が起きることが問題点として残った。

## 2. 研究の目的

申請者は、Y型ゼオライト空孔内に均一系錯体を固定化することで、上記の問題点を克服することができると考えた。このゼオライト空孔内に鉄錯体を合成し、シクロヘキセンと過酸化水素を酸化剤として用いて酸化反応を行ったところ、2-シクロヘキセン 1-オールつまりアルコールが約 90%という高い選択率で生成した。この反応を鉄錯体のみで行った場合、アルコールの選択率が著しく低かった。しかもスーパーケージ内に鉄錯体を閉じ込めた触媒は同じ反応を 3 回繰り返し行っても選択率は約 90%を保っていた。また、水溶媒中で反応を行うと、この鉄錯体内包ゼオライト触媒は同様なアルコールの収量とほぼ 100%という非常に高い選択率を示すことがわかった(*Chem. Lett.*, **41**, 713 (2012))。さらに分子状酸素を酸化剤として用いた場合でもシクロヘキセンの酸化反応が進行し、前述の触媒を用いると選択的に水酸化反応が進行することがわかった(*Catal. Today*, **242**, 261 (2015))。一方、近年報告されている金属錯体内包ゼオライト触媒を用いたシクロヘキセンなどの有機基質に対する酸化反応では、アルコール生成の選択率は 26 - 50%程度と非常に低いという結果が得られている (Costa et al., *J. Mol. Catal. A*, **282**, 149 (2008), Chen et al., *J. Catal.*, **257**, 215 (2008))。

上記のような、シクロヘキセンの酸化反応過程では、アルコールが生成した後、さらに酸化されてケトンを生じる。前述のアルコール生成の選択率の低い理由として、生成したアルコールの再酸化が原因であると考えられる。申請者の鉄錯体をゼオライトに内包した系では、ゼオライトの空孔内に、鉄錯体とともにイオン交換の際に残存しているナトリウムイオンが存在している。このナトリウムイオンが生成したアルコールを捕捉するために再酸化を抑制し、結果としてアルコールの高選択性が発現したと考察している。

さらに、過酸化水素を酸化剤として用いて、反応が進行しにくいベンゼンを基質として酸化反応を検討した結果、触媒的に酸化反応が進行し、アセトニトリル溶媒中で選択的に水酸化反応が進行し、フェノールのみが生成することが明らかとなった。また、水を溶媒としたときもベンゼンの水酸化反応が進行し、フェノールとカテコールが生成することを確認している。さらにアセトニトリルと水との混合溶媒を用いることでベンゼン酸化活性が顕著に向上することを明らかにした(*Chem. Lett.*, **44**, 1287 (2015))。ゼオライト中に存在するナトリウムイオンを有機カチオンにイオン交換した鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いることでベンゼン酸化活性が向上し、活性中心周りの疎水場の形成が重要であるという知見が得られ(*Catal. Today*, **303**, 249 (2018))、耐酸化性に優れた含フッ素高分子化合物であるナフィオンを担体として鉄錯体を固定化した触媒を用いるとゼオライト触媒よりもベンゼン酸化活性を示し(*Catal. Commun.*, **116**, 48 (2018))、活性中心周りの疎水場の重要性について明らかした。さらにゼオライト細孔内で反応活性な銅活性酸素種を安定に捕捉することに世界に先駆けて成功した(*ACS Catal.*, **8**, 2645 (2018))。

そこで、本申請の研究では、ゼオライト空孔内の遷移金属錯体部分を触媒活性部位、カチオン部分をアルコール捕捉部位(生成物捕捉部位)とみなし、ベンゼンからフェノールへの選択水酸化反応を触媒する固体酸化触媒の開発し、その触媒の活性・選択性・寿命に関する様々な反応条件について検討することで、ベンゼンからフェノールへの一段階合成プロセスを確立すること

を目標として研究を遂行した。さらに、Y型ゼオライトそのものが反応活性や選択性にどのように影響しているかを解明するために、ゼオライト担体へのメソ孔の導入や層状化合物を担体として用いた検討を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では、遷移金属錯体固定化触媒（不均一系触媒）の設計及び合成（比較として、均一系遷移金属錯体触媒も合成）合成した遷移金属固定化触媒の物性評価、酸化反応による各触媒の性能評価の3項目について研究を遂行した。まず、種々の鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いて、過酸化水素を酸化剤としたベンゼンの酸化反応を行い、フェノールの生成量からこの触媒の水酸化能を検討した。この知見をもとにして、遷移金属錯体部分（触媒活性部位）やカチオン部分（生成物捕捉部位）を変換し、さらにフェノールの一段階合成反応に適した触媒の開発を推進した。

(1) 鉄錯体内包ゼオライト触媒の触媒活性部位にある鉄錯体部分の配位子を変換し、その触媒を用いたベンゼン類の酸化反応を行い、ベンゼン水酸化能力について検討した。ゼオライトの空孔内で合成する鉄錯体を別途均一系遷移金属錯体として合成し、内包触媒との活性・選択性の違いについて比較検討した。ニッケル錯体内包ゼオライト触媒も同様に検討を行い、シクロヘキサンの酸化反応についても検討を行った。

(2) 遷移金属錯体内包ゼオライト触媒の基質認識部位にあるカチオン部分をナトリウムイオンから有機カチオンへ変換し、その触媒を用いたベンゼン類の酸化反応を行い、ベンゼン水酸化能力について検討した。

(3) ゼオライト担体を有効に利用するために酸塩基処理を行うことでメソ孔を導入したメソポーラスゼオライトに鉄錯体を固定化した触媒を調製し、ベンゼン酸化反応を行い、フェノール水酸化能力について検討した。

(4) ゼオライト担体の代わりに層状化合物であるモンモリロナイトを用いることで、均一系の各種鉄錯体を予め合成し、それらの錯体をイオン交換により構造を変えることなくモンモリロナイトに固定化できると想定し、鉄錯体固定化層状化合物触媒を調製し、環状炭化水素類（ベンゼン、シクロヘキサン）の酸化反応を検討した。

### 4. 研究成果

研究成果を研究計画の項目ごとにまとめた。

#### (1) 触媒の活性部位（鉄・ニッケル錯体）の最適化

鉄錯体内包ゼオライト触媒([Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y, [Fe(tpa)]<sup>3+</sup>@Y)について、XRD、拡散反射 UV-vis. スペクトル、元素分析、ESR 測定を行うことにより触媒の同定を行い、目的の触媒が調製できたことを確認した。

Fe(tpa)]<sup>3+</sup>@Y、Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y 触媒を用いて種々の反応温度でベンゼン酸化反応を行い、経時変化を追跡して反応速度定数を求めた。速度定数のアレニウスプロットから活性化エネルギーを算出したところ、[Fe(tpa)]<sup>3+</sup>@Y (E<sub>a</sub> = 43 kJ/mol)の方が、[Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y (97 kJ/mol)より低い活性化エネルギーで反応が進行していることがわかった。次に、各成分を任意の濃度でベンゼン酸化反応を行い、経時変化を追跡して求めた反応速度を用いて反応次数を求めたところ、以下の反応速度式が得られた。

$$[\text{Fe}(\text{tpa})]^{3+}@\text{Y} : v_1 = k_{\text{total}} [\text{Fe}]^{0.9} [\text{benzene}]^{0.5} [\text{H}_2\text{O}_2]^0 \quad (1)$$

$$[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Y} : v_2 = k_{\text{total}} [\text{Fe}]^{0.9} [\text{benzene}]^0 [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.2} \quad (2)$$

[Fe(tpa)]<sup>3+</sup>@Y では反応速度は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度に依存せず、鉄の濃度とベンゼンの濃度に依存することがわかった(式(1))。一方で、[Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y では反応速度はベンゼンの濃度に依存せず、鉄と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度に依存することがわかった(式(2))。また、反応活性種と基質との反応段階に関する知見を得るために、基質にベンゼンとベンゼン-d<sub>6</sub>を用いて酸化反応を行った。いずれの触媒においても、ベンゼン水素の重水素置換によるフェノール生成速度に変化はなかった。この結果から、反応活性種によって直接ベンゼンの C-H 結合の水素が引き抜かれるのではなく、求電子置換反応を介して反応が進行していると考えられる。本反応系は、ベンゼンと H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> からフェノールと水を生成する反応であるため、速度論解析から得られた結果は全体の反応の律速段階に関する情報を与えていると考えられる。以上の結果より、活性化エネルギーや律速段階が異なる現象は、内包された鉄錯体の空配位座の有無と関連があると考えた。空配位座のある N<sub>4</sub> 配位の [Fe(tpa)]<sup>3+</sup>@Y 触媒では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が空配位座に配位して高原子価オキソ種(Fe<sup>V</sup>=O 等)を経由して反応が進行し、空配位座を持たない N<sub>6</sub> 配位の [Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y 触媒では Fe<sup>2+</sup>と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> とのフェントン反応により OH・中間体を経由して反応が進行するため、活性化エネルギーと律速段階が異なる結果が得られたと推察した。

Y型ゼオライトに Ni(II)錯体を内包した触媒([Ni(terpy)]<sup>2+</sup>@Y, [Ni(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y, [Ni(tpa)]<sup>2+</sup>@Y, [Ni(Me<sub>6</sub>tren)]<sup>2+</sup>@Y)を調製し、得られた触媒の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mCPBA を酸化剤としたベンゼン及びシクロヘキサンの酸化活性を評価した。

[Ni(terpy)]<sup>2+</sup>@Y, [Ni(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Y, [Ni(tpa)]<sup>2+</sup>@Y 触媒を用いて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤としたベンゼンの酸化反応を行ったところ、いずれの触媒を用いてもフェノールが選択的に得られたが、フェノール

ル収量に大きな変化は見られなかった。また、 $[\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  において mCPBA を酸化剤としたベンゼンの酸化反応において、反応は進行しなかった。 $[\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  において  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤としたシクロヘキサンの酸化反応は進行しなかった。

そこで mCPBA を酸化剤としたシクロヘキサンの酸化反応を行ったところ、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、 $\epsilon$ -カプロラクトンが主生成物として得られた。触媒活性の序列は、 $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Y} > [\text{Ni}(\text{tpa})]^{2+}@\text{Y} > [\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y} > [\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})]^{2+}@\text{Y} > \text{Ni-Y}$  であった。このような序列になる理由として配位子のもつピリジン環との相互作用が関与していると考えられる。ピリジン環の数は  $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Y}$ ,  $[\text{Ni}(\text{tpa})]^{2+}@\text{Y}$ ,  $[\text{Ni}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})]^{2+}@\text{Y}$ ,  $\text{Ni-Y}$  ではそれぞれ 6, 3, 3, 0, 0 となり、ピリジン環の多いほど触媒活性が高いという傾向が認められた。これは配位子のピリジン環に基質や酸化剤が相互作用することにより活性部位である Ni 錯体へ接近しやすくなったためであると推察した。

### (2) 触媒の生成物捕捉部位の最適化

本研究では、活性点周りに共存するカウンターカチオンの影響を調べるために、担体のゼオライト中に含まれている  $\text{Na}^+$  の一部を様々なカチオン ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{TMA}^+(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)$ ,  $\text{TEA}^+(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+)$ ,  $\text{TBA}^+(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+)$ ) にイオン交換した銅錯体内包ゼオライト触媒 ( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{M-Y}$ ) を調製し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤としたベンゼンの酸化反応を行った。また、有機カチオンが触媒活性に及ぼす効果を詳細に調べるために、有機カチオンのイオン交換量の異なる銅錯体内包ゼオライト触媒 ( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Org-Y}(x)$  ( $\text{Org} = \text{TMA}^+, \text{TEA}^+, \text{TBA}^+$ )) についても同様な検討を行った。

調製した  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{M-Y}$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{TMA}^+, \text{TEA}^+, \text{TBA}^+$ ) 触媒を用いて  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤としたベンゼン酸化反応を行ったところ、全ての触媒で選択的にフェノールが生成した。アルカリ金属イオンの場合、触媒活性は  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Cs-Y} > [\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{K-Y} > [\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Na-Y}$  であり、水和イオン半径が小さいほど触媒活性が向上した。

交換率が異なる  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Org-Y}(x)$  触媒の全てでフェノールが選択的に生成した(図 1)。イオン交換率 10% 以下では、有機カチオンの触媒活性に与える影響はほとんどないことがわかった。 $\text{TMA}^+$  にイオン交換していない触媒 ( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Na-Y}$ ) よりも  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{TMA-Y}(x)$  触媒の方が高いベンゼン酸化活性を示した。また、ゼオライト中の  $\text{TMA}^+$  イオンの交換量の増加に伴って触媒活性も増加し、 $\text{TMA}^+$  イオン交換率 20% の触媒で最も高い活性を示した。イオン交換による有機カチオンの銅錯体の構造に対する影響がないことから、 $\text{TMA}^+$  イオンの導入によって形成される銅錯体周辺の疎水場が、ベンゼン酸化活性の向上に寄与していると考えられる。

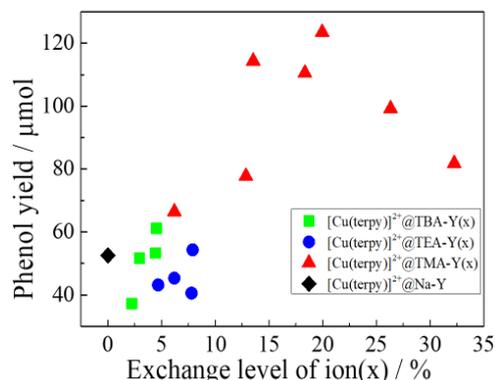


図 1  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Org-Y}(x)$  を用いたベンゼン酸化反応

### (3) ゼオライト担体へのメソ孔付与の効果

メソポーラスゼオライトは市販の Y 型ゼオライトに逐次的な酸塩基処理 ( $\text{H}_4\text{EDTA}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{EDTA}$ ) を行うことで調製した。未処理のゼオライト ( $\text{Na-Y}_N$ ) に対し、 $X$  h  $\text{NaOH}$  で塩基処理を行った各メソポーラスゼオライトを  $\text{Na-Y}_bX$  ( $X = 0 \sim 24$ ) とした。調製したメソポーラスゼオライト ( $\text{Na-Y}_bX$ ) の XRD パターンは未処理の  $\text{Na-Y}_N$  のものと酷似していたため、酸塩基処理後も Y 型ゼオライトの構造が維持されていることがわかった。 $\text{Na-Y}_bX$  のメソ細孔容積は未処理の  $\text{Na-Y}_N$  と比べてかなり大きくなった(図 2)。 $\text{Na-Y}_bX$  のメソ細孔容積は、調製時の塩基処理時間が長くなるほど大きくなり、 $X = 1$  のときに最大値を示し、さらに塩基処理時間が長くなると減少した。

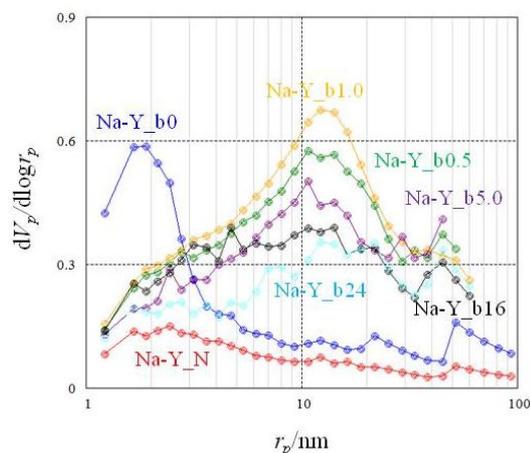


図 2  $\text{Na-Y}_bX$  と  $\text{Na-Y}_N$  の細孔分布

アセトニトリル溶媒中、前述のメソポーラスゼオライトに鉄錯体を内包した触媒としたベンゼンの酸化反応を行ったところ、どの触媒を用いた場合においてもフェノールが選択的に生成した。鉄錯体内包メソポーラスゼオライト触媒 ( $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_bX$ ) の触媒活性は、未処理のゼオライトを用いた触媒 ( $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na}$

Y\_N)より向上した。 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Na-Y}_b\text{X}$ の触媒活性は、調製時の塩基処理時間が長くなるほど増加し、 $X = 5$ のときに最大値を示し、さらに塩基処理時間が長くなると低下した。

#### (4) 層状化合物担体の効果

層状化合物であるモンモリロナイトはイオン交換により容易に錯イオンを固定化することが可能であることから注目されている。本研究では、種々の配位子を用いた鉄錯体を合成し、それらをモンモリロナイトの層間に固定化させた不均一系触媒を調製し、各触媒を用いた環状炭化水素類の酸化反応における反応活性について検討した。

調製した各種鉄錯体固定化モンモリロナイト触媒 $[\text{Fe}(\text{Ligand})_x]^{2+}@\text{Mont}$  ( $\text{Fe}/\text{Mg} = 0.76$ ) (Ligand = terpy, bpy, phen)を用いた過酸化水素を酸化剤とする環状炭化水素類(ベンゼン, シクロヘキサン)の酸化反応をアセトニトリル溶媒で行ったところ、全ての触媒でアルコールが主生成物として得られた。また、どちらの基質に対しても、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Mont}$ 触媒において最も高い触媒活性をした。アセトニトリルと水の混合溶媒中における、鉄錯体の導入量の異なる $[\text{Fe}(\text{Ligand})_x]^{2+}@\text{Mont}$ を用いたベンゼンの酸化反応活性を図3に示す。 $\text{Fe}/\text{Mg} = 0.76$ のときのベンゼン酸化活性を比較したところ、

$[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Mont}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Mont}$ で最大活性を示し、その序列は、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Mont}$  (TON = 114) >  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Mont}$  (91)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Mont}$  (25)であった。鉄錯体内包ゼオライト触媒の系で $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ より、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ の方が配位子の $\pi$ -電子系が大きいこと、高い $\pi$ -電子性を持つベンゼンとの相互作用により反応場へ基質が容易に引き寄せられ、高い反応活性を生じることを報告している。本系においても同様な効果により、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Mont}$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Mont}$ の触媒活性が向上したと考えられる。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Mont}$ においても鉄錯体の導入量を増やしていくと活性が徐々に向上し、最終的に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Mont}$ と同じ程度の触媒活性を示した。これは、層間の鉄錯体量が増加することで、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ による疎水場が形成されることで基質の呼び込み能が高まったためであると考えられる。

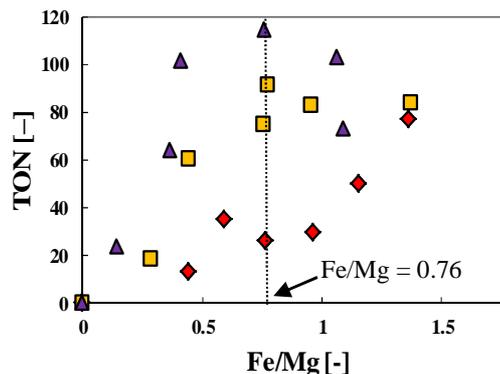


図3 鉄含有量の異なる $[\text{Fe}(\text{Ligand})_x]^{2+}@\text{Mont}$ のベンゼンに対する酸化活性。反応条件;  $\text{Fe}$  (7.9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (7.9 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7.9 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{H}_2\text{O}$ (5+5 mL), 50°C, 24 h, Ar. (○)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Mont}$ , (■)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Mont}$ , (▲)  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Mont}$ .

#### (5) 今後の研究展開について

本課題の研究結果を受け、ベンゼンの酸化反応を促進する遷移金属錯体固定化触媒の開発を継続的に行っていく。

遷移金属錯体内包ゼオライト触媒において、触媒活性部位としてはたらく遷移金属錯体(銅・鉄・ニッケル錯体をまずは探索する)を様々に変えて反応活性を検討する。さらに、生成物捕捉部位や親水性部位としてはたらくナトリウムイオンなどのカチオン部位は、種々の金属カチオンはもとより、有機カチオンなどとイオン交換することで、生成物の捕捉・有機基質の捕捉などの効果が見込めるため、今後も継続的な検討課題である。

また、メソポーラスゼオライトや陽イオン交換樹脂や層状化合物など担体を工夫することで触媒活性の向上が明らかとなってきたため、ゼオライト担体の表面修飾などの担体への工夫がベンゼン酸化活性に及ぼす影響などを検討する必要がある。

また、ベンゼン酸化の反応条件についてはまだ改良の余地が残されているので、触媒の改良と並行して反応条件の最適化を行っていき、選択率 90%以上、基質転化率 30%以上を当面の数値目標に掲げて今後も検討を継続する予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Syuhei Yamaguchi, Yuto Ishida, Hitomu Koga, Hidenori Yahiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Direct hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide using Fe complexes encapsulated into mesoporous Y-type zeolite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 molecules	6. 最初と最後の頁 6852-6862
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules27206852	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Syuhei, Ihara Daijiro, Yamashita Yuki, Uemoto Yudai, Yahiro Hidenori	4. 巻 352
2. 論文標題 Catalytic oxidation of cyclic hydrocarbons with hydrogen peroxide using Fe complexes immobilized into montmorillonite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 243 ~ 249
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2019.12.023	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 山口修平、八尋秀典	4. 巻 62
2. 論文標題 環状炭化水素類の直接水酸化反応を指向した鉄錯体内包ゼオライト触媒の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 94-98
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15件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Maho Shimada, Syuhei Yamaguchi, Hidenori Yahiro
2. 発表標題 Partial oxidation of methane with hydrogen peroxide using iron complexes encapsulated into zeolite
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuito Ishida, Hiromu Koga, Syuhei Yamaguchi, Hidenori Yahiro
2. 発表標題 Direct hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide using Fe complexes encapsulated into mesoporous zeolite
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口修平、高橋昌也、八尋秀典
2. 発表標題 ルテニウム錯体を内包したゼオライト触媒を用いた過酸化水素合成反応
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島田真帆、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いた温和な条件下でのメタンの部分酸化反応
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田唯人、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 フッ素系有機鎖を導入したゼオライトに鉄錯体を内包した触媒を用いたベンゼン酸化反応
3. 学会等名 第38回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Syuhei Yamaguchi
2. 発表標題 Oxidation of Thioanisole with Hydrogen Peroxide using Copper(II)-Terpy Complexes Encapsulated into Supercages of Zeolite
3. 学会等名 The 27th International SPACC Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 結城夏帆、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 種々の銅錯体をゼオライトに内包した触媒を用いたベンゼン酸化反応
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石田唯人、古閑人夢、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 メソポーラスゼオライトに鉄錯体を固定した触媒を用いたベンゼン酸化反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳥田真帆、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いた過酸化水素を酸化剤としたメタン酸化反応
3. 学会等名 第54回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋昌也、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 Ru錯体をゼオライトに固定化した触媒を用いた過酸化水素合成
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島田真帆、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 鉄錯体をゼオライトに固定化した触媒を用いたメタン酸化反応
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上本雄大、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 モンモリロナイトに鉄錯体と亜鉛錯体を同時に固定化した触媒のベンゼン酸化反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田邊滉一、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 銅錯体を内包した有機カチオン交換ゼオライトを触媒としたベンゼンの過酸化水素による直接水酸化反応
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鷲頭寛紀、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 単核鉄錯体をゼオライトに固定化した触媒を用いたベンゼン酸化反応
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坪田結羽、武富大輔、山口修平、八尋秀典
2. 発表標題 種々のニッケル錯体を内包したゼオライト触媒を用いたシクロヘキサン酸化反応
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻応用化学コース無機材料化学研究室 <a href="http://www.ach.ehime-u.ac.jp/solid/">http://www.ach.ehime-u.ac.jp/solid/</a>
--

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