

# グリーンイノベーションの基盤となるナノ構造制御触媒の開発研究

引地 史郎\* 内藤 周弐\*\* 上田 渉\* 中澤 順\*\*\*

Shigeo T. Oyama\*\*\*\* 宮尾 敏広\*\*\*\*\* 赤間 弘\*\*\*\*\* 星野 真樹\*\*\*\*\*

## Development of Nano-structure Controlled Catalysts for Green Innovation

Shiro HIKICHI\* Shuichi NAITO\*\* Wataru UEDA\* Jun NAKAZAWA\*\*\*

Shigeo T. Oyama\*\*\*\* Toshihiro MIYAO\*\*\*\*\* Hiroshi AKAMA\*\*\*\*\* Masaki HOSHINO\*\*\*\*\*

### 1. プロジェクト研究の概要

既存の触媒よりも高い性能・機能を有する“革新的触媒”の開発は、将来にわたる持続的成長社会の発展を図る上で必須な、低炭素社会を実現する上で欠くべからざるものである。2014年4月より開始した本プロジェクト研究では、2019年3月までの5年間にわたって、“革新的触媒”の開発に求められる要素技術の確立を目指した研究を推進してきた。具体的には、バイオマス資源の有用化学物質への転換反応に活性な触媒<sup>(1-3)</sup>や、炭化水素資源の環境調和型酸化プロセスに適用するための酵素模倣型錯体分子触媒<sup>(4-6)</sup>、さらには有機-無機ハイブリッド触媒<sup>(7-9)</sup>に関する研究を行ってきた。以下本稿では、2018年度の研究成果のうち、触媒活性を司る金属中心の反応特性を制御する金属支持配位子の効果について紹介する。

### 2. 酵素の触媒活性点構造を模した錯体の酸素分子捕捉能

酸化酵素の触媒活性点は、鉄や銅などの酸化還元活性な金属イオンが、イミダゾール(含窒素芳香族化合物の一種)、カルボキシ基、フェノキシ基、チオラート基やチオエーテル基など、いくつかの生体必須アミノ酸残基中のヘテロ原子(窒素、酸素、硫黄)ドナーにより保持された金属錯体種である。そして多くの酸化酵素において、少なくとも2個のイミダゾールが金属配位基として機能していることを踏まえ、本プロジェクト研究では、イミダゾールやイミダゾールと同じ組成ながら5員環構造中の窒素原子の位置が異なる構造異性体であるピラゾール、さらにはピリジンやオキサゾリンなどを金属配位基とする多座窒素キレート配位子を用いた金属錯体の酸化触媒能について検討してきた。

酸化酵素の多くは大気中の酸素分子を酸化剤としており、触媒活性点の遷移金属イオンが酸素分子を捕捉し、金属中心から酸素分子への電子移動や水素イオン  $H^+$  の付加等の過程を経て酸化活性種が発生する。従って酸素分子を酸化剤とする触媒反応プロセスを構築するためには、遷移金属イオンの酸素捕捉能を向上させる必要がある。そこで2018年度は、当研究室が独自に開発した2個のイミダゾール基を含むアニオン性キレート配位子  $[B(-C-Im^{N-Me})_2(X)Me]^-$  ( $L^X: -C-Im^{N-Me} = 1$ -メチル-2-イミダゾール基)が酸素捕捉サイトとなる金属イオンの反応特性に及ぼす効果について検証した。

ピラゾールを配位基とする3座キレート配位子  $[BH(pz^{Me2})_3]^-$  ( $Tp^*: pz^{Me2} = 3,5$ -ジメチル-1-ピラゾール基)と  $L^{Ph}$  を配位子とする5配位単核鉄(II)あるいはコバルト(II)錯体が酸素分子を捕捉することは既に明らかにしていた<sup>(4)</sup>。そこで配位子の効果をより詳細に検討するため、鉄と類似した酸素捕捉能を示すものの錯体分子の不可逆的な酸化分解が起こらないコバルト(II)錯体の特性について検討した。ホウ素原子上の置換基  $X$  が異なる一連の  $L^X$  錯体  $[Co^{II}(L^X)(Tp^*)]$  ( $X = Ph, Me, nBu, OiPr$ ; 図1)の酸素親和性を比較したところ、その序列が  $X = Ph > OiPr > Me > nBu$  であることが判明した。そこで一連の錯体におけるコバルト(II)中心の電気化学的特性や立体的環境を精査した。酸素付加体の形成に伴って、コバルト(II)中心から酸素分子へと電子が移動することから、コバルト(II)/(III)の酸化電位が低いほうが酸素付加体の形成には有利であると考えられる。しかし一連の錯体における酸化電位の序列は  $X = Me < nBu < Ph < OiPr$  であり、上述の酸素親和性の序列とは一致していない。そこで単結晶X線構造解析により一連の錯体の分子構造を比較した。  $X$  が  $Me (= CH_3)$  基や  $nBu (= CH_2CH_2CH_2CH_3)$  の場合、ホウ素に結合している原子は3次元的な広がりを持つ  $sp^3$  炭素であるために、ホウ素に結合した  $Me$  基およびイミダゾールの窒素に結合した  $Me$  基と  $sp^3$  炭素を起点とする  $X$  ( $Me, nBu$ ) の間で立体反発を生じ、これらの  $X$  がコバルト(II)中心の方に覆い被さるように配向していた。これに対し、  $X$  が  $Ph$  や  $OiPr$  の場合、ホウ素に結合して

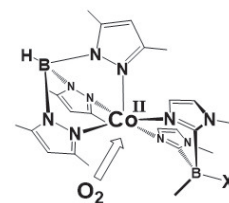


図1.  $[Co^{II}(L^X)(Tp^*)]$

\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

\*\*\*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*\*\*教授 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

Professor, Dept. of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo

\*\*\*\*\*教授 山梨大学燃料電池研究センター

Professor, Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi

\*\*\*\*\*主任研究員 日産自動車総合研究所

Senior Researcher, Nissan Research Center, Nissan Motor Corporation

いる原子は立体的にかさ高くない  $sp^2$  炭素( $X = Ph$ )や酸素(OiPr)である。これらの  $X$  はコバルト(II)中心から離れて配向しており、その結果コバルト(II)中心の周辺には酸素分子が接近するのに十分な空間が広がっている。すなわち、金属中心から離れた位置に存在する配位子上の置換基の立体的な構造特性により酸素親和性が制御されることが明らかとなった<sup>(10)</sup>。

また  $X$  が 4,4-ジメチルオキサゾリニル基(= Ox)である配位子  $L^{Ox}$  を開発した。この配位子は  $Tp^*$  と同様にアニオン性 3 座配位子として機能して  $Co(acac)_2$  との反応により  $[Co^{II}(acac)(L^{Ox})]$  を与えたが、この錯体は酸素付加体形成能を示した(図 2)。前年度報告した 3 つの 4,4-ジメチルオキサゾリニル基からなるアニオン性 3 座キレート配位子  $[B(Ox)_3Ph]^-$  (=  $To^M$ )や  $Tp^*$  を配位子とするコバルト(II)-acac 錯体は酸素分子とは全く反応しないことから、 $L^{Ox}$  の電子供与能は高く、しかも酸素分子捕捉が可能で金属中心の立体的環境を与え得ることが明らかとなった。

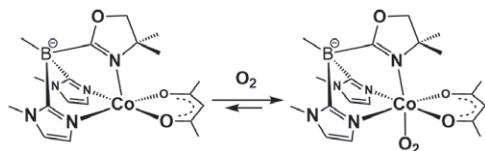


図 2.  $[Co^{II}(acac)(L^{Ox})]$  の酸素分子捕捉能

### 3. イミダゾールから誘導される有機金属錯体触媒の開発

イミダゾールの 2 つの窒素がアルキル化されることで生じるイミダゾリウムカチオンにおいて、その 2 つの窒素原子に挟まれた炭素から  $H^+$  を脱離させることにより生じる 2 価炭素種は、 $N$ -ヘテロ環状カルベン( $N$ -heterocyclic Carbene; NHC)として知られ、様々な有機化合物の転換反応に活性な金属錯体触媒における配位子としての有効性が数多く報告されている。生体内において、ヒスチジンのイミダゾール基に由来する NHC-カルベンが配位子となった、金属-炭素結合を含む有機金属錯体種の存在は現在までのところ確認されていない。そして NHC-カルベン配位子からなる金属錯体の酸化触媒への適用例は数少ないものの、炭素ドナーに特有の高い電子供与能とソフトなルイス塩基性に起因する遷移金属中心の酸化還元特性の制御能が酸化触媒としての機能にも好影響を及ぼすことが期待される。そこで本研究ではホウ素原子に 3 つの NHC-カルベンが結合したアニオン性炭素 3 座キレート配位子  $[B(-N-Im^{N-Me})_3Ph]^-$  (=  $Tim^{Me}$ :  $-N-Im^{N-Me}$  = 1-メチル-3-イミダゾリル基)を配位子とするコバルト錯体の合成と、その酸化触媒能について検討した。

$Tim^{Me}$  と  $Co(acac)_2$  との反応により錯体合成を検討したが、コバルト(II)錯体の単離・同定には至らなかった。しかしその反応溶液に酸素を通気したところ、コバルト中心が酸化された錯体  $[Co^{III}(acac)(Tim^{Me})(Im^{N-Me}H)]^+$  ( $Im^{N-Me}H$  = 1-メチルイミダゾール)および  $[Co^{III}(Tim^{Me})_2]^+$  が得られ、その分子構造の決定に成功した(図 3)。

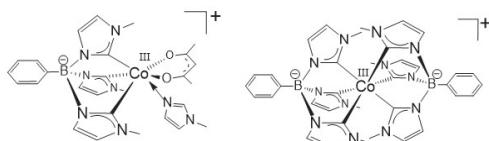


図 2.  $Tim^{Me}$  を配位子とするコバルト(III)錯体

先述したとおり、 $To^M$  や  $Tp^*$  を配位子とするコバルト(II)-acac 錯体は酸素分子とは全く反応せず、また  $L^{Ox}$  を配位子とする同様の錯体は

低温条件下では可逆的な酸素付加体形成能を示した。従って  $Tim^{Me}$  は、 $To^M$ ,  $Tp^*$ ,  $L^{Ox}$  よりも高い電子供与能を示し、高原子価状態の金属中心を安定化できることが明らかになった<sup>(11)</sup>。

そして合成した  $Tim^{Me}$  を配位子とするコバルト(III)-acac 錯体と  $To^M$ ,  $Tp^*$  および  $L^{Ox}$  を配位子とするコバルト(II)-acac 錯体について、mCPBA を酸化剤とするシクロヘキサン酸化反応に対する触媒活性を比較した。室温下での反応における総触媒回転数の序列は  $Tim^{Me} \approx L^{Ox} > To^M \gg Tp^*$  であり、しかも  $Tim^{Me}$  錯体は最も高いアルコール選択性を示した。さらにコバルト(III)中心に 2 分子の  $Tim^{Me}$  が配位した  $[Co^{III}(Tim^{Me})_2]^+$  は室温では全く触媒活性を示さなかったものの、 $35^\circ C$  では反応速度は遅いながらも  $Tim^{Me}$  を配位子とするコバルト(III)-acac 錯体に匹敵する総触媒回転数を示した。一般に低スピン型の電子配置からなる 6 配位構造コバルト(III)種は、配位子場安定化エネルギーが大きいゆえに配位子交換反応が起こりにくいことが知られている。しかし  $Tim^{Me}$  配位子のカルベン炭素ドナーの電子供与性が高いために、中心金属を挟んで向かい側(trans 位)にある配位原子が押し出されるように脱離し、それにより生じた空配位座に酸化剤が相互作用して触媒活性が発現していると考えられる。すなわち、 $Tim^{Me}$  配位子の高い電子供与能が触媒活性発現の鍵である<sup>(11)</sup>。

### 4. 結言

以上の通り、中心金属の反応特性が配位子の分子設計により制御できることを明らかにした。本プロジェクトでは、サブナノ(錯体分子触媒)からナノ(無機酸化物担体を用いた固体触媒)スケールでの構造制御に基づく触媒開発を行ってきた。これらの成果は高機能性触媒の設計・開発を行う上で有意義な知見である。今後はこれらの知見を実用的な触媒の設計・開発に反映させていきたい。

### 参考文献

- (1) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito, Appl. Catal. B: Environ., 146, 221–226 (2014).
- (2) T. Nozawa, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, Int. J. Hyd. Energy, 40, 4129–4140 (2015).
- (3) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, Int. J. Hyd. Energy, 42, 168–176 (2017).
- (4) F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, Angew. Chem. Int. Ed., 54, 7336–7339 (2015).
- (5) K. Ando, J. Nakazawa, S. Hikichi, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 2603–2608 (2016).
- (6) T. Nishiura, T. Uramoto, Y. Takiyama, J. Nakazawa, S. Hikichi, Molecules, 23, 1466 (2018); <https://doi.org/10.3390/molecules23061466> (open access).
- (7) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa, S. Hikichi, Chem. Lett., 44, 144–146 (2015).
- (8) A. Nakamizu, T. Kasai, J. Nakazawa, S. Hikichi, ACS Omega., 2, 1025–1030 (2017).
- (9) J. Nakazawa, Y. Doi, S. Hikichi, Mol. Catal., 443, 14–24 (2017).
- (10) T. Nishiura, Y. Chiba, J. Nakazawa, S. Hikichi, Inorg. Chem., 57, 14218–14229 (2018).
- (11) T. Nishiura, A. Takabatake, M. Okutsu, J. Nakazawa, S. Hikichi, Dalton Trans., 48, 2564–2568 (2019).