



環境調和型物質変換及び新エネルギープロセス創出の 基盤となるナノ構造触媒の開発

引地 史郎* 内藤 周式** 吉田 曉弘*** 中澤 順***

Development of Nano-scale Fine Structure Catalysts for Green Chemistry and Novel Energy Processes

Shiro HIKICHI* Shuichi NAITO** Akihiro YOSHIDA *** Jun NAKAZAWA ***

1. 緒言

近年のシェール革命と称される動向にみられるように、非在来型天然ガスの開発・利用が促進されつつある今日においても、石油や石炭、在来型天然ガスも含めた化石燃料資源は、依然として我々の生活を支える主要なエネルギー源であると同時に様々な物質の原材料でもある。従って、石油・石炭・天然ガスといった炭化水素類の利用効率を向上させ、かつエネルギーの過剰消費や環境負荷物質排出を抑制した環境調和型物質変換プロセスを構築することは喫緊の課題である。

化学反応による物質変換(物質生産や環境汚染物質の無害化等)の効率向上に資する触媒は、環境調和型物質変換プロセス創出を達成するために欠くべからざるものであり、その高性能化は今なお社会からの要請が多い検討課題である。また触媒にはこれまで貴金属が多用されてきたが、希少な金属資源を用い続けることは次第に困難になりつつあり、いわゆる“元素戦略”の観点からも触媒に画期的な高性能化をもたらす技術革新が求められている。そこで本研究では、持続可能な社会構築の基盤となる高性能触媒の開発を研究目標に掲げ、サブナノ～ナノスケールで構造が制御された触媒、すなわち“ナノ構造触媒”の開発を検討している。サブナノ～ナノといったサイズは原子・分子から分子集合体程度の大きさであり、このような触媒構造の手本となるものは天然の高性能触媒である酵素である⁽¹⁾。

2012年度より開始した本共同研究では、高い耐熱性と機械的強度を有し、ナノスケールで構造制御された無機酸化物多孔体を担体とし、これに分子構造や原子配列が制御された触媒活性点を構築した、新奇なナノ構造触媒を開発してきた⁽²⁾。以下本稿では2013年度の成果を中心に開発の現状を述べる。

2. 人工酸化酵素の開発

生体内における分子状酸素の活性化を経た炭化水素への酸素添加反応は主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酵素により触媒されている⁽¹⁾。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子的特性が制御された金属配位空間と、その周囲を取り巻く、基質認識や雰囲気(疎水性や親水性)制御に関わる三次元反応場空間によりもたらされる。これら酵素の特徴を取り入れて設計された高機能触媒、すなわち“人工酵素”は本研究で開発を目指しているナノ構造触媒の一つである⁽³⁾。そしてこのコンセプトに基づいて開発した固定化錯体触媒が、酵素反応と同様な温和な条件の下でアルカンやアルケンの酸化反応を選択的に進行させることを明らかにしてきた^(4,5)。そこですでに開発に成功している配位子固定化担体に様々な金属を導入することや、配位子の分子構造を一部変化させることにより触媒システムの拡張を図った。またいくつかの酸化酵素の触媒活性点では複数のイミダゾリル基が金属支持配位子となっているが、これに類似した金属配位空間が構築できるアニオン性キレート配位子を用いて、酸化触媒として機能する金属錯体の創成及びその反応機構の解明といった、触媒設計に欠かせない基礎的検討を行うとともに、これらを用いた固定化錯体触媒の開

*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**名誉教授 工学研究所客員教授

Professor Emeritus

***特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

発を行った。

2. 1. ピリジリアミン配位子を用いた固定化錯体触媒システムの拡張

筆者らは既に有機アジド基修飾メソ多孔性シリカゲル (SBA-N₃) に対し、窒素上にプロパルギル基 (-CH₂-C≡CH) を導入したビス(ピリジルメチル)アミンを作用させることにより、アジド基と末端アルキン部位の Huisgen[3+2]環化付加反応(クリック反応)によるトリアゾリル基形成反応を利用して配位子を固定することに成功している。そして形成された配位子固定化担体 SBA-tz-N(Py)₂ に Ni(II) を導入することで、メタクロ過安息香酸 (mCPBA) を酸化剤とするアルカン水酸化触媒系を構築した⁽⁵⁾。この触媒系では反応中間体は観測されないため直接的な反応機構解析には至っていないが、後述するように Ni(II) 活性点での mCPBA の活性化が進行していると類推され、配位子の分子設計に応じた触媒特性の制御が可能であると考えられる。ところでここで用いている配位子 X-tz-N(Py)₂ (図 1(b)) は、錯体化学研究で多用されているトリス(ピリジルメチル)アミン (TPA; 図 1(a)) のピリジル基の 1 つをトリアゾリルで置換したものに相当する⁽⁶⁾。そして残るピリジルメチル基を他の金属配位基に置換した構造へと誘導することも可能である。そこで本研究では 1 つのピリジル基をカルボキシ基 (-CH₂-COOH) に置換した配位子 X-tz-N(Py)(COOH) (図 1(c)) を設計し、これを SBA-N₃ に作用させることによりカルボキシ基・ピリジル基・トリアゾリル基を金属配位基として含む多座アミン配位子固定化担体 SBA-tz-N(Py)(COOH) を構築した。そして既報の SBA-tz-N(Py)₂ も併せ、Ni(II)、Co(II)、Fe(III) および Mn(II) を導入した固定化錯体触媒を調製してそれらの mCPBA を酸化剤とするアルカン酸化触媒特性を比較した。さらに鉄触媒について過酸化水素 (H₂O₂) の酸化剤としての適用性を検討した⁽⁷⁾。

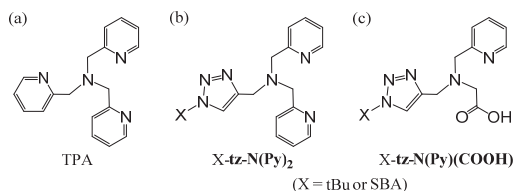
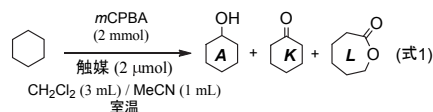


図 1. (ピリジルメチル)アミン配位子の構造

2. 1. 1. mCPBA を酸化剤とするアルカン酸化触媒特性の比較

固定化錯体触媒における活性点のモデルとみなせる錯

体 M/tBu-tz-N(Py)₂ および M/tBu-tz-N(Py)(COOH) も含め、一連の触媒の活性を比較した(式 1)。



液相均一系で機能する錯体触媒 M/tBu-tz-N(Py)₂ および M/tBu-tz-N(Py)(COOH) について中心金属と活性の相関を検討したところ、伊東らにより報告されている TPA 錯体と同様、活性の序列は Ni ≥ Co > Fe > Mn であった⁽⁶⁾。しかしアルコール(A) 選択性は配位子により異なり、TPA 錯体が Co > Ni > Fe > Mn であるのに対して M/tBu-tz-N(Py)₂ では Ni > Co ≥ Fe > Mn、M/tBu-tz-N(Py)(COOH) では Ni > Fe > Co > Mn であった。また同一金属の触媒間で比較したところ、いずれの金属についても M/tBu-tz-N(Py)₂ のほうが M/tBu-tz-N(Py)(COOH) よりも高活性であった。

固定化錯体触媒についても同様に比較した。まず金属種に応じた反応性の差異を比較するため、配位子の固定密度が低く孤立した錯体触媒活性点が形成される、N₃ 基の固定量が 0.5 % の担体を用いて調製した触媒の活性を比較した。M/SBA-tz-N(Py)₂-0.5 における活性の序列は Co ≥ Ni > Fe > Mn であり、上述の錯体触媒による均一系反応の結果と一致していた。一方、M/SBA-tz-N(Py)(COOH)-0.5 では Co > Fe > Ni > Mn であり、対応する錯体触媒の均一系反応の結果とは異なっていた。これらの結果は、担体表面で形成される錯体種の構造と対応するモデル錯体の溶存状態の構造が類似しているか否かは、配位子の特性に応じて異なるためと解釈できる。M/SBA-tz-N(Py)(COOH) では、配位子のカルボキシ基がプロトン化されて解離するといった、構造変化が起こることが考えられる。そのため錯体の固定化によって、溶存状態とは異なる錯体種が形成して、反応性も変化することが考えられる。

昨年度報告した Ni or Co/SBA-tz-N(Py)₂-x の検討で明らかになってきたように、配位子固定密度は活性点構造や触媒安定性、反応性に影響を及ぼす^(5,8)。そこで種々の金属を導入した触媒のうち、x=0.5 と 4 のものについて活性を比較した。Ni/SBA-tz-N(Py)₂-x では、配位子固定密度の増大に伴い [Ni(L)₂] のような配位飽和な錯体種が担体上に形成されやすくなり、これが置換活性を示さないため活性が低下するのに対し⁽⁵⁾、M=Co の触媒では配位子と金属が 1:1 の組成からなる錯体種が多く形成され、余剰の配位子が Co の流出抑制効果を示すために触媒活性が維持される⁽⁸⁾。そこで新たに調製した M=Fe および

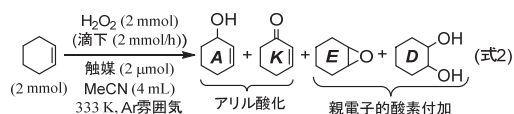
Mn の触媒について配位子固定密度の効果を検討したところ、Fe および Mn いずれの触媒でも $x=0.5\%$ のものの方が $x=4\%$ の触媒よりも金属原子 1 個当たりの活性が高かった。すなわち $M=Ni$ の場合と同様な挙動を示していると解釈できる。また **Fe/SBA-tz-N(Py)₂-0.5** は対応するモデル錯体 (**Fe/tBu-tz-N(Py)₂**) よりも高活性であった。これは錯体の固定化により分子間反応による触媒失活が抑制されて安定性が向上したものと考えられる。

一方ピリジル基の 1 つをカルボキシ基に置換したところ触媒特性に変化が見られた。**Ni/SBA-tz-N(Py)(COOH)_x** では、カルボキシ基を含まない場合と同様に配位子固定密度が低い $x=0.5$ の触媒の方が $x=4.0$ のものより高活性であった。しかしカルボキシ基含有配位子による Ni 触媒は、初期活性が低く誘導期が見られた。**Ni/SBA-tz-N(Py)₂-x** ではこのような誘導期は観測されず、配位子の分子構造が触媒活性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。また **Co/SBA-tz-N(Py)(COOH)_x** では、カルボキシ基を含まない触媒とは異なって $x=0.5$ の触媒の方が $x=4.0$ のものより高活性であったが、 $x=0.5$ の触媒では 1 時間程度で反応が終了してしまうのに対して、 $x=4.0$ の触媒では 3 時間経過後も反応が継続していた。

Fe/SBA-tz-N(Py)(COOH)_x では、配位子固定密度の増大に伴い活性が大きく低下し、さらにはアルコール選択性も大きく減少した。 $x=4.0$ の触媒において、導入された Fe に対して過剰に存在する配位子はさほど多くない ($L/Fe = 1.3$) ことから、大幅な活性およびアルコール選択性の低下は、置換不活性な配位飽和錯体種 [**Fe(L)₂**] の生成にのみ起因するとは考えにくく、配位子固定密度の増加に伴い形成されたと考えられる複核錯体種の反応性が単核錯体種のそれとは異なっているためと推測される。またカルボキシ基を含まない触媒と同様に、**Fe/SBA-tz-N(Py)(COOH)_{0.5}** は対応するモデル錯体よりも高活性であった。よって単核 Fe 錯体種はいずれの配位子であっても本質的には高活性であり、それ故に液相均一系では分子間反応による失活が起こりやすいものの、強固な担体への固定化は触媒自体の安定化に効果的であると考えられる。なお **Mn/SBA-tz-N(Py)(COOH)_x** では、 $x=4.0$ の触媒の方が $x=0.5$ の触媒よりも高活性であった。Mn 触媒については錯体の状態 (固定化錯体および均一系モデル錯体) や配位子の種類によらず、*m*CPBA を添加すると直ちに激しく発泡し、短時間で発泡が収まるとともに反応が停止していた。すなわち Mn 触媒は、酸化剤分解活性が高いことが明らかとなった。

2. 1. 2. 鉄触媒による過酸化水素を酸化剤とする炭化水素類への酸素添加

本研究で開発した固定化錯体触媒における金属支持配位子ユニットは、様々な酸化酵素の構造及び機能モデルにおける金属支持配位子として様々な研究がおこなわれてきた TPA (図 1(a)) のピリジル基の 1 個をトリアゾリル基に置換したものに相当する。特に TPA-Fe 錯体については、過酸化水素を酸化剤とするアルケンへの触媒的酸素添加反応に活性を示すことが報告されている⁹⁾。またポルフィリンを支持配位子としない単核非ヘム鉄酵素の触媒活性点では、その多くで 2 個のイミダゾリル基由来の窒素原子と 1 個のグルタミン酸やアスパラギン酸のカルボキシ基由来の酸素原子からなる N₂O ドナーセットが鉄を保持した構造を採っていることから¹⁰⁾、カルボキシ基を含む配位子ユニット **-tz-N(Py)(COOH)** が触媒特性にいかなる効果をもたらすのか興味を持たれる。そこで一連の触媒について過酸化水素を酸化剤とするアルケン酸化活性を検討したところ、Fe 触媒のみが有意な触媒活性を示すことが明らかとなった (式 2)。



配位子部位の構造およびその固定量 (密度) が異なる Fe 触媒 **Fe/SBA-tz-N(Py)₂-x** or **-N(Py)(COOH)_x** ($x=0.5, 1.0, 2.0, 4.0$) について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性を検討したところ、いずれの触媒を用いても C=C に隣接するアリル位の酸化が優先的に進行し、C=C への酸素原子の付加物であるエポキシドの生成量は少なかった。またモデル錯体触媒 **Fe/tBu-tz-N(Py)₂** を用いた液相均一系反応においては C=C 炭素がともに水酸化された 1,2-ジオールが生成していたが、固定化鉄錯体触媒による不均一系反応では生成せず、錯体の固定化により担体表面に形成される錯体種もしくは反応場の構造が変化することが示唆された。

配位子部位の構造が触媒活性に及ぼす影響を考察するため、配位子固定密度が低く単核鉄錯体活性点が選択的に構築されていると考えられる $x=0.5$ の触媒について活性を比較すると、2 個のピリジル基を含む配位子 (**-tz-N(Py)₂**) からなる触媒の方がカルボキシ基を含むもの (**-tz-N(Py)(COOH)**) よりも高活性であった。

さらに配位子の固定密度と鉄の固定量及び活性の相関について検討した。**Fe/SBA-tz-N(Py)₂-x** では配位子固定密度の増加に伴い活性が低下していた。特に $x=4$ の触媒では鉄に対し余剰の配位子が多く ($L/Fe = 1.6$)、配位飽和

な錯体種 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ が一部形成しており、それが置換不活性で触媒活性を示さないことが考えられる。これに対し、 $\text{Fe/SBA-tz-N(Py)}(\text{COOH})-x$ では $x=1.0$ の触媒が最も活性が高く、また $x=2.0$ の触媒が最も高いエポキシド選択性を示した。これは担体表面上で配位子同士が近接している場合、空気中の酸素や水に由来するオキシ基や配位子に含まれるカルボキシ基が架橋した二核錯体が形成されることで活性点構造が変化し、反応性にまで影響が及ぶことが考えられる。










最も活性の高かった $\text{Fe/SBA-tz-N(Py)}_2-0.5$ について、様々な基質に対する酸化触媒能を検討した(表 1)。エチルベンゼン(EB)の酸化では、二級炭素の酸化のみが進行していたことから、鉄錯体上に発生した活性種はラジカル的な性質を強く帯びた種であると推測される。しかしスチレン(S)を基質とした場合では、主生成物はラジカル的な反応を経て生じるベンズアルデヒドであったものの、 $\text{C}=\text{C}$ への酸素原子の付加物であるスチレンオキシドの生成も確認され、さらにチオアニソール(TA)の硫黄原子への酸素添加によるスルホキシド生成も進行したことから、親電子的な性質を帯びた活性種による反応も併発しているものと推測される。ところで TPA を支持配位子とした単核鉄錯体と H_2O_2 や過酢酸との反応により形成される高原子価鉄オキシ (Fe(IV or V)=O) 種は、酸化剤の種類や添加物の有無に応じてその反応性が変化することが報告されている。すなわちアルケンの酸化に際しては、酸化剤の種類や反応条件に応じて発生する活性種における鉄の酸化状態・分子構造が異なり、過酢酸を酸化剤とした場合には Fe(IV)=O 種が発生してラジカル的な反応によるアリル酸化が進行するのに対し、過酸化水素を酸化剤とした場合、反応系に大過剰の酢酸が添加されることで酢酸イオンが配位した Fe(V)=O 種が発生して親電子的反応によるエポキシ化が優先的に進行し、酢酸が存在し

ないときには水に由来する水酸基が配位した Fe(V)=O 種が活性種となって酸素と水酸基の協奏的な移行反応による *cis*-1,2-ジオール化が進行する⁽⁹⁾。本研究で開発した Fe 触媒による過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化反応ではアリル酸化が優先的に進化したことより、ラジカル的な反応性を示す Fe(IV)=O 種が活性種となっていると推測される。開発した触媒は TPA に類似した配位子からなるものの、ピリジル基よりも電子供与能・配位力が低いトリアゾリル基を含むために鉄中心の立体および電子的特性が異なり、 Fe(III)-(OOH) 中間体の O-O 結合のイオニック開裂を経た Fe(V)=O 種生成は起こりにくいものと考えられる。

2. 2. トリス(ピラゾリル)ポレート配位子を用いた触媒反応機構の解明と固定化錯体触媒の開発

酸化酵素や酸素分子の運搬・貯蔵を行うタンパク質では、酸素分子や過酸化物を結合・活性化する非ヘム金属中心が複数のイミダゾリル基由来の窒素原子に保持された構造が多くみられる(図 2(a))⁽¹⁰⁾。そしてこのような金属中心に類似した配位環境を構築できる金属支持配位子の 1 つにトリス(ピラゾリル)ポレート、通称 Tp^R (図 2(b))がある。この配位子はイミダゾールの構造異性体であるピラゾールの脱プロトン体 3 個がホウ素に結合したもので、ホウ素にはさらにもう 1 つ官能基(水素化物イオンやアルキル基等)が結合している。これによりホウ素中心は 4 配位のポレートアニオン(陰イオン)種となっており、 Tp^R 全体で -1 価イオンとなる。ところで 1 分子中に複数の金属配位基を含む多座配位子では、キレート(1 つの金属中心に複数の配位基が同時に結合した状態)を形成することで系全体のエントロピーが増大するために平衡は錯体を形成した状態に偏ることが知られており、このような熱力学的安定化効果は“キレート効果”と称される。3 座配位子として機能する Tp^R の場合、このキレート効果により高い錯体形成能を示すことに加え、前述のように Tp^R 自体が -1 価アニオンであるために金属との間に静

表 1. $\text{Fe/SBA-tz-N(Py)}_2-0.5$ の酸化触媒活性

substrate	Cat./ H_2O_2 → oxidized products	
	major	minor
		
		
		

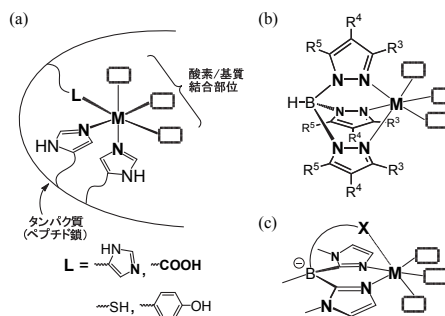


図 2. 酵素の活性点とアニオン性キレート配位子

電引力(クーロン相互作用)が働き解離しにくいという特徴を持つ。また Tp^R のピラゾリル基として様々な置換基を持つものが適用可能であり、このことに基づく分子設計に応じた金属錯体の特性制御が比較的容易に行える。そのため錯体化学全般で広く用いられ、これまでに多くの不安定錯体種の単離・構造決定等に貢献すると共に、錯体触媒における配位子としての応用も検討されてきた⁽¹¹⁾。そこで本研究では、 Tp^R を用いて Ni 錯体触媒によるアルカン酸化機構の解明を目指した基礎研究を行った⁽¹²⁻¹³⁾。さらに Tp^R を無機酸化物担体上に固定した固定化錯体触媒の開発を行った⁽¹⁴⁾。

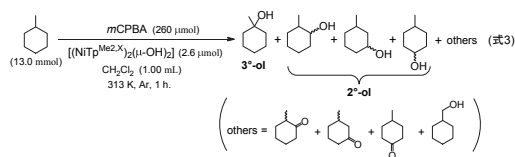
2. 2. 1. ニッケル錯体触媒によるアルカン選択水酸化の反応機構の解明

触媒中の金属活性点における酸化剤の活性化過程で生じる金属-酸化剤付加体は、熱的に不安定な化学種であることが多いが、この不安定種の化学的特性についての知見は、触媒反応機構の直接的な理解につながるのみならず、これを更なる分子設計にフィードバックすることで、より高性能な触媒開発につながることを期待される。そこで本研究では Ni 錯体触媒による *mCPBA* を酸化剤とするアルカン水酸化機構の解明を目指して、モデル錯体による検討を行うこととした。ところで *mCPBA* は有機合成化学における汎用的な酸化剤であり、高温であれば触媒不在でもアルカンの酸化が進行するが、これは O-O 結合の開裂によって生じたフリーラジカル種が活性種であるために反応選択性はきわめて低い。しかし適切な触媒と組み合わせることで、温和な条件でも酸化反応が進行するようになり、かつ触媒の構造や電子的特性に応じた反応選択性が発現する。従って Ni 錯体触媒による *mCPBA* を酸化剤とした反応過程において、Ni 中心にアシルペルオキシドイオンが配位した中間体の形成を経て反応が進行するものと推定されている。しかし我々が開発した固定化錯体触媒も含め、既報の Ni 錯体触媒において反応中間体は一切検出されておらず、反応機構に関する提案は推測の域を出ない⁽¹⁵⁾。そこで我々は、置換基の導入により錯体金属中心の立体および電子的特性を自在に制御することが可能な Tp^R を支持配位子とする Ni(II)錯体を用いて、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、および反応中間体を検出・同定に基づく反応機構の考察を行なった。

まず他の Ni 錯体触媒と同様に、シクロヘキサンに対する酸化触媒活性を検討したところ、 Tp^R の立体および電子的特性が触媒活性発現の鍵となっていることが明らかとなった。錯体形成時に金属中心をかさ高いイソプロピ

ル(iPr)基が覆う $\text{Tp}^{\text{Pr}2}$ を配位子とする錯体では、iPr 基の酸化(分子内反応)は進行したものの、外部より添加したシクロヘキサンの酸化は進行しなかった。一方立体障害が小さいメチル(Me)基が金属近傍に位置する $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ を配位子とする錯体は、シクロヘキサンを高選択的に対応するアルコール(シクロヘキサノール)へと変換し、アルカン水酸化反応に対する触媒活性を有することが明らかになった。さらに立体的な環境を維持したまま電子状態のみ摂動を加えるために $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ のピラゾリル基の4位(図2(b)における R^4)に電子吸引基である臭素(Br)を導入した $\text{Tp}^{\text{Me}2,\text{Br}}$ を配位子とする錯体では、反応速度は低下するものの生成物に占めるアルコールの選択性が向上した⁽¹²⁾。

さらに基質をメチルシクロヘキサンとしたところ、 $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ および $\text{Tp}^{\text{Me}2,\text{Br}}$ 錯体を触媒とすることで、C-H結合開裂エネルギーが高いものの立体障害が小さい2級炭素部位の酸化が優先した(式3; 生成量 $2^\circ\text{-ol} > 3^\circ\text{-ol}$)。触媒が存在しないときにはC-H結合開裂エネルギーが低い3級炭素部位が選択的に酸化される⁽¹²⁾。以上の結果は、錯体分子中の立体的に込み合ったNi中心上に発生した活性種により酸化反応が進行していることを意味しており、金属支持配位子の精密分子設計によって、より高度な反応選択性(位置あるいは立体選択性)の発現が期待できることを示唆するものである。



触媒活性を示した $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ および $\text{Tp}^{\text{Me}2,\text{Br}}$ 錯体、および分子内でのアルキル置換基の酸化のみが進行した $\text{Tp}^{\text{iPr}2}$ および $\text{Tp}^{\text{iPr}2,\text{Br}}$ 錯体について、低温での Ni(II)-OH 錯体 $[(\text{NiTp}^R)_2(\mu\text{-OH})_2]$ と *mCPBA* の反応を UV-vis や *in situ* IR スペクトルにより追跡したところ、Ni(II)-アシルペルオキシド付加体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OOC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Tp}^R]$ が生成していることが確認できた。このアシルペルオキシド付加体の安定性は、触媒特性と同様に Tp^R に導入した置換基の立体的なかさ高さおよび電子的特性に支配されており、外部から基質が接近できない程にかさ高い iPr 基が Ni 中心を覆い、かつ電子吸引基である臭素が導入されている $\text{Tp}^{\text{iPr}2,\text{Br}}$ を配位子とする錯体が最も安定であった。しかしいずれの付加体も溶液状態で -40°C 以上では分解してしまい、単離には至らなかった⁽¹²⁾。Ni(II)-アシルペルオキシ錯体の本質的な反応特性を理解するためには、アシルペルオキシ錯体そのもの単離する必要がある。そこで Tp^R の分子設計によって、外部基質に対する反応性を維持したまま

安定化を図った。置換基の特性について精査し、適度な立体的なかさ高さや電子吸引力に基づく安定化効果が期待され、さらには酸化耐性にも優れるトリフルオロメチル(CF₃)基がNi中心を覆うTp^{CF₃Me}を選択した。これにより得られたNi(II)-*m*CPBA錯体[Ni^{II}(OOC(=O)C₆H₄Cl)Tp^{CF₃Me}]は、基質不在であれば期待通り室温においても安定であり、単離およびX線単結晶構造解析による分子構造の決定に成功した⁽¹³⁾。

単離した Ni(II)-*m*CPBA 錯体の様々な基質に対する酸化特性を速度論的解析および反応生成物分析により検討した。この錯体は *m*CPBA の持つ本質的な反応性を維持しており、スルフィドの硫黄原子やアルケンの C=C への親電子的酸素移行に活性を示した。さらに興味深いことに、この錯体は 1,4-シクロヘキサジエンや 9,10-ジヒドロアントラセン、キサンテン、フルオレン等の活性メチレン化合物(C-H 結合解離エネルギーが低いメチレン部位を有する化合物)から水素原子を引き抜くことが明らかとなった(図 3)。この水素引き抜き反応は、Ni(II)-*m*CPBA 錯体の消失速度が錯体濃度と基質濃度の両方に依存している 2 次反応であったが、その反応速度と各基質の C-H 結合解離エネルギーの間には相関はなく、立体障害が小さくニッケルに配位したアシルペルオキシドに接近しやすいと考えられる 1,4-シクロヘキサジエンとの反応が最も速かった。したがって Ni(II)-*m*CPBA 錯体は、O-O 結合を開裂することなく直接脂肪族炭化水素を酸化することが明らかとなった。その一方、シクロヘキサンを基質とした場合、対応する酸化生成物は得られるものの、Ni(II)-*m*CPBA 錯体の消失過程はその速度は錯体濃度のみには依存している 1 次反応であってシクロヘキサンの濃度には依存していなかった。これは基質の C-H 結合解離エネルギーが高い場合には、Ni(II)-*m*CPBA 錯体が直接の活性種ではないことを意味しており、ニッケルに配位した *m*CPBA の O-O 結合開裂により生じた高原子価 Ni-オキソ(Ni(III)=O) 種あるいは Ni(II)-酸素ラジカル付加体が活性種となっているものと考えられる⁽¹³⁾。以上より、

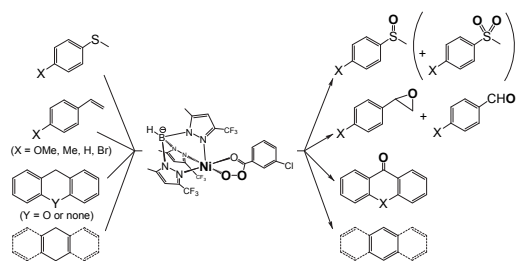
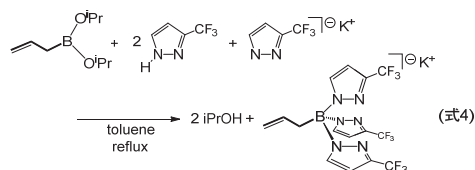


図 3. [Ni^{II}(OOC(=O)C₆H₄Cl)Tp^{CF₃Me}]の基質酸化活性

Ni(II)-*m*CPBA 錯体は基質に応じて活性種、あるいは活性種の前駆体として機能することが明らかとなった。

2. 2. 2. 固定化錯体触媒への展開

Tp^R を配位子とする錯体を固体担体に担持することにより不均一系触媒反応に適用した例がこれまでにいくつか報告されているが、これらの固定化錯体触媒において、Tp^R配位子錯体はシリカゲル表面のシラノール(Si-OH)基との相互作用(=吸着)を介して固定されている⁽¹⁶⁾。しかし吸着による担持では反応中に錯体分子が溶出してしまいうため、固定化錯体触媒としては Tp^R 自身が担体上に共有結合により固定化されていることが望ましい。ところで我々は、Tp^R の類縁体と見なせるイミダゾリルポレート配位子 L(図 2(c))のホウ素にアリル基(-CH₂-CH=CH₂)を導入することで、有機チオール基で修飾したシリカゲル担体に共有結合を介して固定化することに成功し、これを用いた固定化錯体触媒を開発している。そこで本研究では Tp^R のヒドリド基をアリル基に置換した allyl-Tp^R を合成し(式 4)、これをチオール基修飾メソ多孔性シリカゲル担体への固定化することで固定化錯体触媒を開発した⁽¹⁴⁾。



合成した allyl-Tp^{CF₃} の錯形成能を確認するため、配位構造に応じた特徴的な UV-vis スペクトルを与える Co(II)錯体の合成を検討した。合成した錯体のうち単結晶 X 線構造解析により Co(II)-Br 錯体[Co^{II}(allyl-Tp^{CF₃})(Br)]の分子構造を決定した。Co(II)中心は歪んだ四面体型の配位構造を採っていたが、溶液および固体状態での UV-vis スペクトルにおいて 600~700 nm の領域に四面体型 Co(II)種の d-d 遷移に帰属される特徴的な吸収帯を与えることと一致する。また Co(II)-Br 錯体の合成時に副生した錯体についても単結晶 X 線構造解析に成功し、これが 6 配位八面体型 Co(II)錯体[Co^{II}(allyl-Tp^{CF₃})₂]であることを明らかにした。さらに 5 配位 Co(II)錯体種として、allyl-Tp^{CF₃} のカリウム塩と酢酸コバルト(II)(=Co(OAc)₂·4H₂O)の反応により Co(II)-OAc 錯体[Co^{II}(allyl-Tp^{CF₃})(OAc)]も合成した。これらの錯体の溶液および固体状態での UV-vis スペクトルを比較したところ、いずれの錯体も溶液状態と固体状態でスペクトルの形状は一致しており Co(II)中心の配位構造は保たれていること、そして Co(II)中心の配位数が

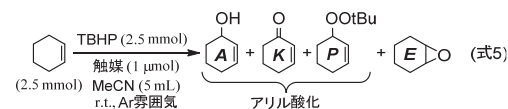
増加するにつれて吸収極大波長が高エネルギー(短波長)にシフトしていた。

配位子を固定するためのチオール基修飾メソ多孔性シリカゲル担体は、前述のアミノビリジリル配位子固定化担体の前駆体である SBA-N₃ と同様の手法により調製した。シリカ源である TEOS (= Si(OEt)₄) と有機チオール含有シラノールエステル MPTMS (= HS(CH₂)₃Si(OMe)₃) の仕込み比 (= TEOS : MPTMS = (100 - x) : x) を調節することで、細孔壁表面のチオール基修飾量を制御した。ここで Tp^{CF3} の立体的なかさ高さを考慮すると配位子固定量の増加は見込めないことから、チオール基の密度をあまり高くする必要はないと判断し x = 0.5 または 1.0 とした。その後担体表面の残留シラノール基をトリメチルシリル基によりエンドキャップを施すことで SBA-SH-x を得た。これと allyl-Tp^{CF3} に対して AIBN を開始剤とするチオール-ene カップリング反応を適用することで配位子固定化担体 SBA-SH-Tp^{CF3}-x を調製した。ここで x = 0.5 の担体では、チオール基と Tp^{CF3} の固定量はほぼ等しかった (SH : 0.052 mmol·g⁻¹, Tp^{CF3} : 0.051 mmol·g⁻¹) のに対し、x = 1.0 の担体では導入されたチオール基の約 3 割には Tp^{CF3} が連結しなかった (SH : 0.097 mmol·g⁻¹, Tp^{CF3} : 0.05 mmol·g⁻¹)。そこで Tp^{CF3} が連結しなかった残留チオール基に対して塩化アシル (= CH₃C(=O)Cl) を作用させることによりチオ酢酸エステルに変換したアシル化処理配位子固定化担体 SBA-SAc-Tp^{CF3}-x も調製した(図 4)。

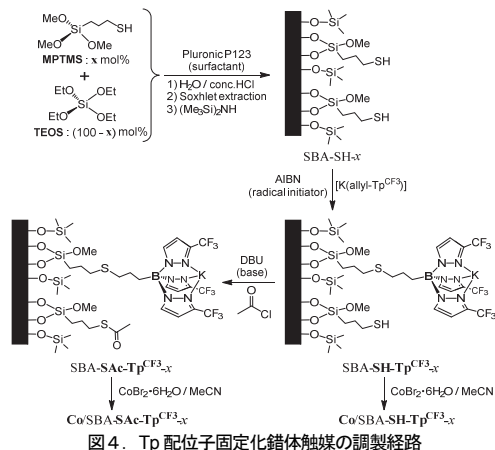
調製した配位子固定化担体に臭化コバルト(II) (= CoBr₂·6H₂O) のアセトニトリル溶液を作用させることで、対応する固定化コバルト錯体触媒 Co/SBA-SH or SAc-Tp^{CF3}-x を得た(図 4)。担体表面に形成されている Co(II)錯体活性点の構造を明らかにするため、固体拡散反射 UV-vis スペクトルを測定し、上述の 4, 5 および 6 配

位 Co(II)錯体 ([Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})(Br)], [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})(OAc)], [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})₂]) のスペクトルと比較した。x = 0.5 の触媒のスペクトルは、残留チオール基のアシル化処理の有無に関わらず、[Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})(Br)] のスペクトルに類似のパターンを与えた。担体上のチオール基および Tp^{CF3} の固定量と Co(II)導入量がほぼ等しいことを考え合わせると、チオール基固定密度が低い触媒では、担体に連結された Tp^{CF3} に保持された 4 配位 Co(II)活性点が高選択的に生成しているものと推測される。なお残留チオール基のアシル化処理を施していない Co/SBA-SH-Tp^{CF3}-0.5 のスペクトルには、420 nm 付近に [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})₂] において観測されるものと類似した吸収帯も観測されたことから、6 配位 Co(II)種も同時に生成しているものと推測される。一方チオール基固定密度が高い x = 1.0 の触媒では、残留チオール基のアシル化処理の有無に応じて錯体活性点の構造が大きく異なっていることが判明した。すなわち Co/SBA-SAc-Tp^{CF3}-1.0 のスペクトルは [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})(OAc)] のそれに類似していたことから、残留チオール基をアセチル化処理した触媒では 5 配位の Co(II)錯体が多く形成されているのに対し、Co/SBA-SH-Tp^{CF3}-1.0 のスペクトルは [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})(OAc)] と [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})₂] のスペクトルを重ね合わせたようなパターンであり、5 配位種と 6 配位 Co(II)錯体が共存しているものと推定される。

調製した触媒について、アルキルヒドロペルオキシド (*tert*-BuOOH ; TBHP) を酸化剤とするアルケン(シクロヘキセン)の酸化活性試験を行った(式 5)。いずれの触媒を



用いてもアリル位酸化が優先的に進行したが、特にシクロヘキセニル基と *tert*-ブチルアルキルペルオキシラジカルのカップリング生成物(P)が多く生成していたことより、Co 錯体活性点は TBHP の分解に寄与してラジカル的な反応が進行したものと解釈できる。Co 原子 1 個当たりの活性(触媒回転数 ; TON) が最も高かった触媒は Co/SBA-SAc-Tp^{CF3}-0.5 であり、次いで活性が高かった触媒は Co/SBA-SAc-Tp^{CF3}-1.0 であった。よって残留チオール基は触媒活性を阻害してしまうこと、Tp^{CF3} に保持された 4 または 5 配位 Co(II)種が高い活性を示す一方、6 配位 Co(II)種は低活性であるものと推測される。また特筆すべきは、担体に固定していない [Co^{II}(allyl-Tp^{CF3})(Br)] を液相均一系反応に適用した場合よりも、固定化錯体触媒の方が高活性であったことである。これは液相均一系



反応では触媒自体の酸化的分解が起こりやすいのに対し、固定化錯体触媒では錯体触媒活性点が孤立しているために分解反応が起こりにくいためと考えられる。

2. 3. イミダゾリル基含有キレート配位子を用いた固定化錯体触媒の開発

前節で解説した Tp^{R} は、一見複雑な構造体であるものの合成は容易であり、また目的・用途に合わせた分子設計も行いやすいという利点を有するが、ピラゾリル基とホウ素との間の B-N 結合は比較的イオン結合性が高く、酸性条件下では加水分解を受けやすいという欠点があることから、触媒に適用するにあたっては反応条件が制約されることが懸念される。またピラゾールはイミダゾールの構造異性体であるが、イミダゾールの方が塩基性が高く、配位子として機能する際には金属中心への電子供与能が高いことが知られている。また酸化酵素の金属錯体触媒活性点における配位基はイミダゾリル基である。

そこで我々は、共有結合性が高く加水分解耐性に優れた B-C 結合を基本骨格とし、かつイミダゾリル基を金属配位基とするアニオン性キレート配位子 L^{X} ($= [\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MeX}]$) を開発してきた⁽¹⁾。 L^{X} はアニオン電荷を担っているホウ素中心上に様々な官能基 X の導入が可能であり、この特性を活かしてチオール基をリンカーとした固定化鉄錯体触媒の開発にも既に成功している⁽¹⁷⁾。そこで本研究では、 L^{X} における X としてアセトキシ基の導入が可能であることを踏まえ⁽¹⁸⁾、非ヘム鉄酸化酵素と同様なイミダゾリル基とカルボキシ基が共存する触媒活性金属配位場の構築や、水素結合形成に基づく触媒特性の向上を期待し、カルボキシ基修飾担体に L を固定することによって酵素模倣型固定化錯体触媒を開発した⁽¹⁹⁾。

担体となるカルボキシ基修飾メソ多孔性シリカゲルは、本研究で活用してきた SBA-N₃ や SBA-SH と同様の手法によりカルボキシ基固定量を制御したものを調製した。シリカ源である TEOS とカルボキシ基含有シランカップリング剤 CES ($= \text{Na}_2\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{SiO}(\text{OH})_2$) の仕込み比を調節することで、カルボキシ基修飾量を変化させたメソポーラスシリカ担体 ($= \text{SBA-COOH-x}$; x は CES の仕込み比, $x = 0.5, 1.0, 2.0 \text{ mol\% of Si}$) を調製した。調製した SBA-COOH-x をアルカリ分解し、その分解物の ¹H NMR による分析の結果、担体のカルボキシ基修飾量は、SBA-N₃ や SBA-SH の場合と同様に、導入する官能基前駆体 ($= \text{CES}$) の仕込み比に対応していることを確認した。SBA-COOH-x に *n*BuLi を作用させてカルボキシ基をリチウム塩化した後に L^{Q} を作用させることで、配位子固定化担体 SBA-COOH-L-x に誘導した (図 5)。担体上の

カルボキシ基と L の固定量の相関を検討したところ、 $x = 0.5$ および 1.0 の配位子固定化担体ではほぼ全てのカルボキシ基に L が連結していたのに対し、担体調製時のカルボキシ基導入量が多い SBA-COOH-L-2.0 では L が連結していないカルボキシ基が残留していた。そしてこれらの配位子固定化担体に酢酸鉄(II) ($= \text{Fe}(\text{OAc})_2$) を反応させることで、固定化鉄錯体触媒 Fe/SBA-COOH-L-x を得た。 $x = 0.5$ および 1.0 の触媒では L と鉄の導入量がほぼ等しかったのに対し、 $x = 2.0$ の触媒では L の固定量を上回る鉄が導入されており、残留カルボキシ基も金属配位サイトとなっているものと推定した (表 2)。

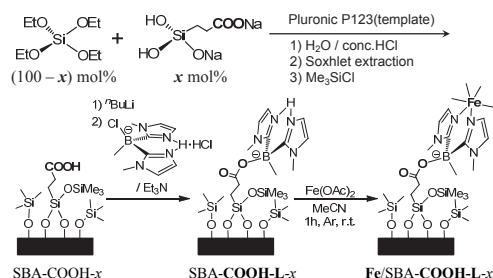


図 5. SBA-COOH-L-x の調製

表 2. Fe/SBA-COOH-L-x の酸化触媒活性

Cat.	x	L / Fe on Cat.	TON per Fe (E/(A+K))	
			TON per Fe (E/(A+K))	TON on reuse
Fe/SBA-COOH-L-x	0.5	1.0	15.4 (0.22)	6.7 (0.17)
	1.0	1.0	6.4 (0.19)	9.5 (0.20)
	2.0	0.81	9.3 (0.12)	5.8 (0.20)
Fe/SBA-COOH-x	1.0	—	6.2 (0.22)	not tested
	2.0	—	3.6 (0.10)	not tested

調製した固定化鉄錯体触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性試験を実施した (表 2)。L を固定していない SBA-COOH-x に Fe(II) を導入した、カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒 (Fe/SBA-COOH-x ; $x = 1.0, 2.0$) に比べ、L を固定した担体に鉄を導入した触媒のほうが鉄原子 1 個当たりの触媒回転数が高かった。ところで担体に固定していない L^{Ph} ($= [\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MePh}]$) を配位子とする Fe(II) 錯体 $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ph}})]_2$ による液相均一系での過酸化水素によるシクロヘキセンの酸化はほとんど進行しなかった。よって L を担体に固定することで配位不飽和な Fe 錯体 $[\text{Fe}(\text{L})]$ が形成されるようになり、これが本質的に触媒活性であると推測される。一連の Fe 触媒 Fe/SBA-COOH-L-x の過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキセンおよびシクロヘキサンに対

する酸化活性は $x=0.5 > 2.0 > 1.0$ の序列であった。特に $x=0.5$ と 1.0 の触媒では、固定されている L と鉄原子の量がともにほぼ等しい ($L/Fe=1$) ことから、この触媒活性の差異は担体上のカルボキシ基および L の固定密度に応じた $[Fe(L)]$ サイトの疎密 (サイト間の距離の違い) によるものと推測される。すなわち $x=0.5$ の触媒では多くの $[Fe(L)]$ サイトが孤立した単核錯体種として存在するのに対し、これよりも $[Fe(L)]$ サイトが密に存在する $x=1.0$ の触媒では何らかの配位子が鉄中心間を架橋して複核錯体化が進んでいるものと考えられる。なお $x=2.0$ の触媒では残留カルボキシ基が配位子となった特異な活性点が形成されていることが考えられる (図 6)。なおいずれの触媒による反応でも、シクロヘキセンを基質とした際にはアリル位酸化が優先的に進行し、またシクロヘキサンを基質とした場合にもケトンが主生成物であったことから、これらの触媒と過酸化水素の反応により生じる酸化活性種は、酸素原子添加活性よりも C-H 結合からの水素引き抜きに活性な種であり、前述の $Fe/SBA-tz-N(Py)_2$ および $Fe/SBA-tz-N(Py)(COOH)$ と同様に、 $Fe(III)-OOH$ 種の O-O 結合のラジカル的開裂により $Fe(IV)=O$ 種を生じているものと推測される。

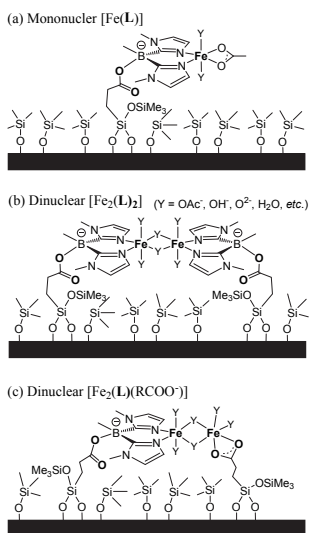


図 6. $Fe/SBA-COOH-L-x$ における推定活性点構造

3. ペプチド修飾メソ多孔性シリカによる不斉ナノ空間反応場の構築と触媒特性の解明

アミノ酸のキラリティー (対掌性) に基づく不斉空間認識能をナノ構造触媒に導入することを目的として、本共同研究では様々な鎖長 (2~30 量体程度) のペプチドで修飾したメソ多孔性シリカゲルを開発してきた²⁾。その過

程でジペプチド修飾 SBA-15 は酸-塩基触媒機能を示し、ケトンとアルデヒドのカップリングによる β -ヒドロキシカルボニル化合物の生成 (直接的アルドール反応) を触媒することを見出したが、活性・生成物の立体選択性ともに低く、またメソ多孔性シリカゲルの担体効果等、不明な点が多く残っていた。そこで本研究ではカルボン酸残基を有し酸触媒として機能することが期待されるアスパラギン酸 (Asp) と、イミノ基に起因する塩基触媒能を示すプロリン (Pro) を含むオリゴペプチド (ジペプチド Asp-Pro 及びトリペプチド Asp-Pro-Pro) で修飾したメソ多孔性シリカゲル、すなわち固定化オリゴペプチド触媒 $SBA-Asp-Pro)_n$ ($n=1$ or 2 ; 図 7) を調製し、それらのアルドール反応に対する不斉触媒能を検討した (式 6)²⁰⁾。

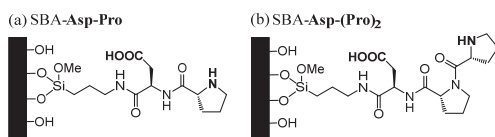
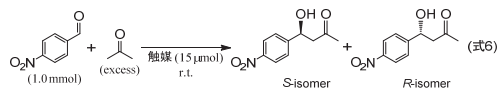


図 7. 固定化オリゴペプチド触媒の構造



固定化オリゴペプチド触媒 $SBA-Asp-Pro)_n$ は、ペプチドを固定化していないアミノ基修飾メソ多孔性シリカゲル $SBA-NH_2$ よりも反応初速度が高く、高収率でアルドール体を与えた。またトリペプチド触媒 ($n=2$) の方がジペプチド触媒 ($n=1$) よりも高活性であったが、これは担体に固定していないオリゴペプチドを液相均一系反応の触媒に適用した場合と同様の傾向である。

担体の効果を検証するために、Pro-Pro-Asp をアミノメチルポリスチレンレジンに固定化した触媒 (Resin-Asp-Pro)₂; Resin 触媒) を調製し $SBA-Asp-Pro)_2$ (SBA 触媒) と活性を比較したところ、SBA 触媒の方が Resin 触媒よりも 20 倍以上の反応初速度を示し、高活性であった。また興味深いことにこれらの触媒では立体選択性が異なっていた。Resin 触媒では 65% の鏡像体過剰率 (ee) で S 体が優先的に生成したのに対し、SBA 触媒では 16% という低い ee であるものの R 体が優先的に生成した。液相均一系において同じ配列からなるトリペプチド (= $NH_2-Asp-Pro-Pro-COOH$) は S 体を優先的に生成することから、SBA 触媒では反応に寄与する活性点が変化したことが示唆された。

アルドール反応は酸点と塩基点の協働作用により促進されることが知られているため、触媒上の官能基を選択的に不活性化することで、反応に寄与する酸塩基点の特定を試みた。Asp 側鎖のカルボキシ基をメチルエステル

化した Asp(OMe)-Pro-Pro を SBA-15 に固定した SBA-Asp(OMe)-(Pro)₂ は、エステル化していない SBA 触媒よりも高活性であった。このとき立体選択性にはほとんど変化がみられなかった。すなわちメソ多孔性シリカゲル担体に固定化したトリペプチドでは、Asp のカルボキシ基は活性や立体選択性の発現に寄与せず、むしろ活性を低下させることが判明した。SBA-Asp(Pro)₂ において立体選択性が主に Pro によって決定されることは、Pro のみを D 体とした SBA-(L)Asp-(D)Pro₂ において立体選択性が反転したことから確認された。一方 Resin 触媒上のカルボキシル基のメチルエステル化を施した Resin-Asp(OMe)-(Pro)₂ では、エステル化していない Resin 触媒とは生成物の立体選択性が反転した。したがってイミノ基とカルボキシ基による多点的な相互作用が存在すれば S 体が優先的に生成するのに対し、イミノ基単独では R 体を優先的に生成することが明らかとなった。SBA 触媒における Asp のカルボキシ基が立体選択性の発現に寄与しない理由としては、SBA 担体表面上に存在するシラノール(Si-OH)基とカルボキシ基が水素結合していることが考えられる。また SBA 触媒のシラノール基をトリメチルシリル基でキャップしたところ、反応初速度は 1/7 程度になり、著しい活性低下が認められた。Jones らは、SBA-NH₂ における直接的アルドール反応に対して有効な酸塩基点の検討を行っている⁽²¹⁾。これによれば、カルボキシ基とアミノ基の酸塩基対よりも、酸強度がカルボキシ基よりも弱くアミノ基のプロトン化を引き起こさないシラノール基とアミノ基の酸塩基対の方が高活性である。よってシラノール基がキャップされていない SBA 触媒では Jones らの報告と同様に、カルボキシル基とプロリン末端ではなく、シラノール基とプロリン末端が酸塩基対となり協働的に作用することで高い反応活性が発現したものと推測される。

4. 結言

2012 年度の研究で確立した、メソ多孔性シリカ担体のナノスケール細孔内部の有機官能基による化学修飾法を活用して、種々の固定化錯体触媒を開発した。担体上の配位子固定密度が適切に制御された固定化錯体触媒では、錯体触媒活性点どうしは適切な距離を隔てて配置されていることから、金属中心に発生した活性種が他の錯体触媒分子と反応することはなく、錯体自体の本質的な反応性を反映した触媒反応が進行したものと推測される。さらに錯体化学的なアプローチにより触媒反応機構の解明や担体表面に形成された錯体触媒活性点の分子構造解析を行い、固定化錯体触媒が固体触媒における活性点構造

の精密制御の手法の 1 つとして有効であることを示せた。

また固定化オリゴペプチド触媒において、シリカゲル担体が触媒活性に重要な役割を担っていることが明らかになった。このことは、担体と分子触媒(金属錯体触媒および有機分子触媒)の協働効果を巧みに取り入れることで、新たな高機能性触媒が創出できることを示している。

今後は本稿で紹介した、精密有機合成の環境調和型プロセスの構築に貢献しえる触媒の更なる高性能化を推し進めるとともに、エネルギーや環境問題の解決に貢献しえる触媒の開発も推進していく計画である。

参考文献

- (1) 引地 史郎, 中澤 順, *触媒* **52** (2010) 243.
- (2) 引地 史郎, 内藤 周次, 吉田 曉弘, 中澤 順, *神奈川大学工学研究所報*, **36** (2013) 77.
- (3) 引地 史郎, 中澤 順, *化学工業* **64** (2013) 756.
- (4) T. Akashi, J. Nakazawa, S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **371** (2013) 42.
- (5) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **8** (2013) 1191.
- (6) T. Nagataki, Y. Tachi and S. Itoh, *Chem. Commun.*, (2006) 4016
- (7) Y. Doi, J. Nakazawa, S. Hikichi, to be submitted.
- (8) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **42** (2013) 1197.
- (9) W. N. Oloo, Y. Feng, S. Iyer, S. Parmelee, G. Xue, L. Que, Jr., *New J. Chem.*, **37** (2013), 3411.
- (10) 引地 史郎, *触媒* **46** (2004) 262.
- (11) 引地 史郎, *神奈川大学工学研究所報* **29** (2006) 10.
- (12) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 3346.
- (13) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 6010.
- (14) A. Nakamizu, T. Kasai, J. Nakazawa, S. Hikichi, to be submitted.
- (15) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.*, (2007) 1120.
- (16) M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics*, **19** (2000) 285.
- (17) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **52** (2009) 845.
- (18) K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **362** (2009) 4472.
- (19) 鶴田 智弘, 中澤 順, 引地 史郎, 第 112 触媒討論会, 2J05 (2013 年 9 月).
- (20) 吉田 曉弘, 海老 良典, 佐藤 隆介, 内藤 周次, 第 114 触媒討論会, 2D01 (2014 年 9 月).
- (21) N. A. Brunelli, K. Venkatasubbaiah, C. W. Jones, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 2433.