

A3-01

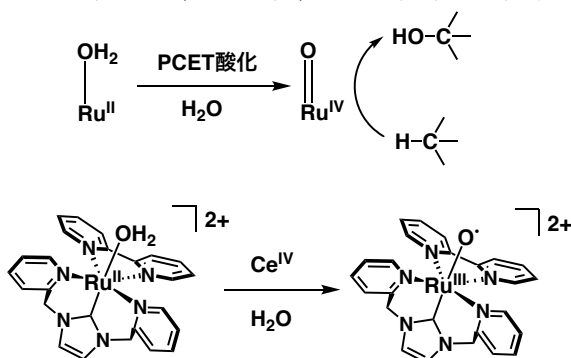
高原子価金属-オキシ錯体を活性種とする選択的 C-H 酸化反応

小島隆彦 (筑波大学数理物質系)

高原子価金属-オキシ錯体は、生体内酸化酵素の酸化活性種としてだけでなく、汎用性の高い酸化活性種として重要な化学種であり、これまでに多くの知見が蓄積されてきている。高原子価金属-オキシ錯体は、過酸化剤などの含酸素酸化剤を金属中心で活性化して形成されることが一般的であるが、水分子を配位子とする低原子価金属-アqua錯体を、プロトン共役電子移動(PCET)を経由して酸化することでも生成することが出来る。本発表では、水溶液中で PCET を経由して得られる高原子価金属-オキシ錯体が示す反応性、及び触媒活性について述べる。

1. ルテニウム(IV)-オキシ及びルテニウム(III)-オキシル錯体の反応性¹⁾

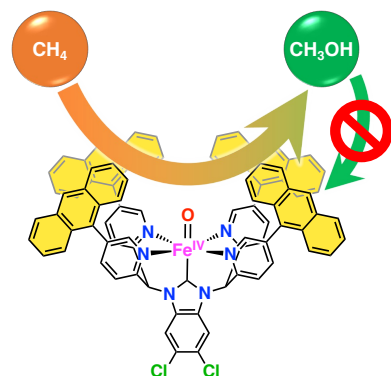
我々は、Ce(IV)塩などを酸化剤として、水溶液中で各種 Ru(II)-OH₂ 錯体を PCET 酸化して対応する Ru(IV)=O 錯体に変換し、そのキャラクターゼーションを行った(下図上側)。その結果、2種類の低スピン($S=0$)状態にある Ru(IV)-オキシ錯体の生成に成功した。そこで、通常の3重項($S=1$)状態にある Ru(IV)-オキシ錯体と1重項の Ru(IV)-オキシ錯体について、アルコール類の酸化反応を行ったところ、Ru(IV)-オキシ錯体の反応性はスピン状態に依存しないことを明らかにした。



一方、*N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)を導入したキレート配位子を用いて Ru(II)-OH₂ 錯体を合成し、水中で PCET 酸化による2電子酸化を行い、前例のない Ru(III)-オキシル(Ru(III)-O•)錯体の生成を観測した(上図下側)。その錯体は、芳香環をギ酸及び置換基を保持したカルボン酸を生成することを明らかにした。

2. 疎水性第2配位圏を導入した鉄錯体触媒による水溶液中での選択的メタン酸化反応²⁾

4つのアントラセニル基を導入した NHC を有する5座キレート配位子を用いて Fe(II)錯体を合成し、Fe(II)中心近傍に疎水性第2配位圏を構築した。この錯体を PCET 酸化すると、低スピン($S=1$)状態の Fe(IV)-オキシ錯体が生成し、疎水場に捕捉されたメタン分子をメタノールに選択的に酸化することが示された。メタンのメタノールへの触媒的酸化反応の転換率は4.1%、触媒回転数は500(3h)、メタノール選択性83%であり、分子触媒として画期的な触媒活性を示すことがわかった。この高効率・高選択的な酸化反応は、水溶液中で、疎水性基質を疎水性第2配位圏に捕捉して酸化し、親水性水酸化物として水中に放出する、「キャッチアンドリリース」機構によって実現されている(右図)。



1) T. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 1571; T. Ishizuka *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 466, 214536.

2) H. Fujisaki *et al.*, *Nature* **2023**, 616, 476.

PROFILE

小島隆彦 (筑波大学数理物質系 教授)

①1986年 東京大学工学部卒、1991年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了(工学博士)、1991年 米国ミネソタ大学博士研究員、1994年 九州大学理学部助手、2005年 大阪大学大学院工学研究科助教授・准教授、2008年 筑波大学教授、②錯体化学、ポルフィリンの化学、③2020年 日本化学会学術賞、④フロンティア金属錯体触媒化学(三共出版)、⑤その他(王立化学協会フェロー、日本化学会理事、*Dalton Transactions* (RSC) Advisory board、BCSJの編集委員(2010-2020))