

## 窒素含有鉄オキソ錯体を触媒とする

## メタン C—H 結合活性化に関する速度論的同位体効果

(京工織大院<sup>1</sup>・同志社大院<sup>2</sup>・九大先導研<sup>3</sup>) ○松井美咲<sup>1</sup>、湯村尚史<sup>1</sup>、  
若杉隆<sup>1</sup>、人見穰<sup>2</sup>、塩田淑仁<sup>3</sup>、吉澤一成<sup>3</sup>

## Kinetic isotope effects of methane C—H bond activation by iron-oxo complexes bound by nitrogen-containing ligands

(<sup>1</sup>Kyoto Institute of Technology; <sup>2</sup>Doshisya Univ.; <sup>3</sup>Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.) ○Misaki MATSUI,<sup>1</sup> Takashi YUMURA,<sup>1</sup> Takashi WAKASUGI,<sup>1</sup> Yutaka HITOMI,<sup>2</sup> Yoshihito SHIOTA,<sup>3</sup>

Kazunari YOSHIKAWA<sup>3</sup>

【緒言】現在のメタンからメタノールへの変換方法は、合成ガスを経由する間接的なプロセスであり大量のエネルギーを必要とする。そのため、メタンの直接酸化を行う触媒の開発が急務となっている。この目的のため、四座配位子もしくは五座配位子を有する窒素含有鉄オキソ錯体が合成されており、この錯体におけるアルカン酸化反応に関する研究が行われている。例えば、アルカンの C—H 結合活性化の律速段階を調べるため、速度論的同位体効果 (KIE:  $k_H/k_D$ ) が測定されている [1]。しかし、アルカンの酸化反応を制御する因子に関する情報は得られていないのが現状である。そこで本研究では、四座配位子もしくは五座配位子を有する窒素含有鉄オキソ錯体によるメタン酸化反応のプロセスを解明するとともに、メタン C—H 結合活性化における速度論的同位体効果に関する知見を得るために密度汎関数法計算を行った。

【計算方法】窒素含有鉄オキソ錯体によるメタン酸化反応のプロセスを調べるため、B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法計算を行った。窒素含有鉄オキソ錯体として、四座配位子を有する  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})((\text{S,S,R})\text{-MCP})]^{2+}$  と  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})((\text{S,S})\text{-PDP})]^{2+}$  と  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})(\text{PyTACN})]^{2+}$ 、五座配位子を有する  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{DPAQ})]^{2+}$  と  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})(\text{PaPy}_3)]^{2+}$  を作成し、構造最適化を行った。ここで、鉄錯体のスピン状態として、二重項、四重項及び六重項を考えた。基底関数として、Fe 原子に 6-311G\*基底、C, H, N, O 原子に 6-31G\*\*基底を用いた。また、メタン C—H 結合活性化を行う遷移状態における KIE を、遷移状態理論に基づき算出した [2]。

【結果・考察】メタンの直接酸化反応における反応スキームを Fig. 1 に示す。この反応の第一段階はラジカル性を有するオキソ種とメタン (始状態, I) が反応することにより、メタンの C—H 結合が活性化する遷移状態 (TS1) に至る。このプロセスによりメチルラジカルと水酸基が生成するラジカル中間体 (R) に変換する。ここで始状態とラジカル中間体の相対エネルギー ( $\Delta E = E_{\text{total}}(\text{R}) - E_{\text{total}}(\text{I})$ ) に注目したところ、四重項状態での  $\Delta E$  は正の値 (吸熱) をとり、二重項および六重項での  $\Delta E$  は負の値 (発熱) になった。次に、メチルラジカルは水酸基にリバウンドすることによりメタノール錯体が生成した。その後、メタノールが離脱することで反応は終了する。密度汎関数法

計算の結果、いずれの窒素含有鉄オキソ錯体によるメタン酸化反応においても、オキソ錯体によりメタン C-H 結合が活性化されメチルラジカル種が生成する段階が律速であることがわかった。

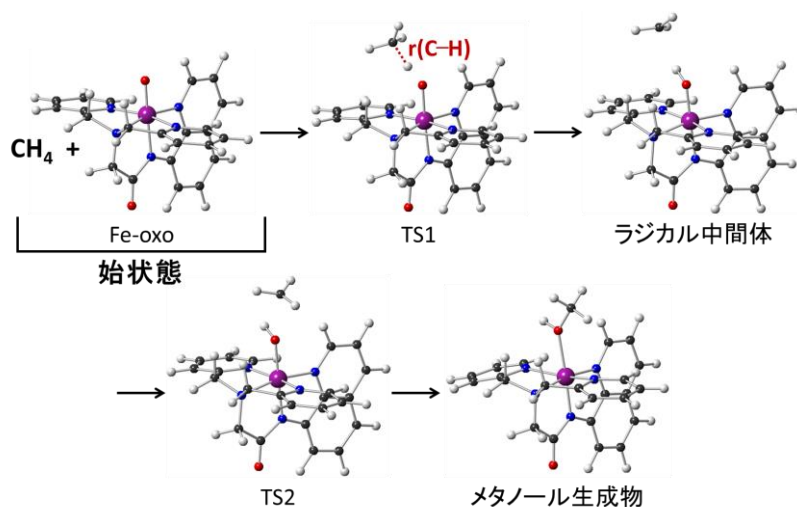


Fig. 1 DPAQ 錯体におけるメタン→メタノール転移機構

次に、メタン C-H 結合が活性化される遷移状態 (TS1) における KIE 値の算出をした。その結果、KIE 値は 7.4~14.4 と大きな幅を持つことがわかった。四座配位子錯体では多重度によって KIE 値にばらつきがみられたが、五座配位子錯体では多重度による KIE 値の顕著な違いはみられなかった。さらに興味深いことに、KIE 値は活性化されるメタン C-H 結合の結合長  $r(\text{C-H})$  に強く依存することがわかった。つまり、遷移状態の構造が始原系に近いほど KIE 値は小さく、生成系 (ラジカル中間体) に近いほど KIE 値は大きい。Hammond 則によれば、吸熱 (発熱) 反応の遷移状態の構造は、生成 (始原) 系に類似していることが予想される。このため、 $\Delta E$  値と KIE 値との間の関連性に注目した。その結果、KIE 値が点線より大きい場合吸熱反応であり、KIE 値が点線より小さい場合発熱反応であることがわかった。また、点線より上部の場合、KIE 値の  $r(\text{C-H})$  に対する傾きは小さいものの、点線より下部では傾きが大きくなることもわかった。密度汎関数法計算の結果から、KIE 値は  $\Delta E$  の符号に依存することが示唆されるため、KIE の測定は律速段階における発熱・吸熱を判断する指標になることが予測される。

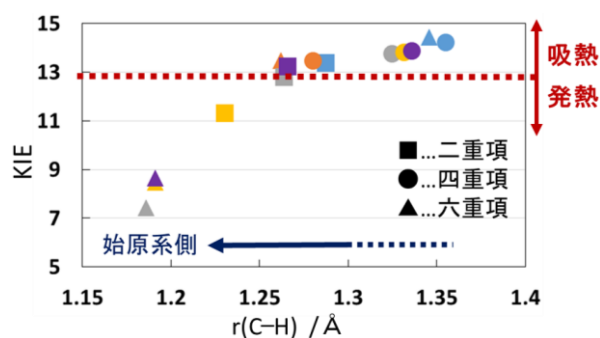


Fig. 2 KIE と活性化されるメタン C-H 結合長  $r(\text{C-H})$  との関係。(青: DPAQ, 橙: PaPy<sub>3</sub>, 灰: PyTACN, 黄: PDP, 紫: MCPP)

#### 【参考文献】

- [1] Y. Hitomi, K. Arakawa, M. Kodera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14697–14701.  
 [2] K. Yoshizawa, T. Yumura, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2347–2358.