

## 銅二核錯体による酸素活性種とC-H結合活性化過程 に関する反応機構解析

<sup>1</sup>九大先導研, <sup>2</sup>同志社大・理工

○堀優太<sup>1</sup>, 塩田淑仁<sup>1</sup>, 辻朋和<sup>2</sup>, 小寺政人<sup>2</sup>, 吉澤一成<sup>1</sup>

### Reaction mechanism of oxygen and C–H bond activation processes by a dicopper complex

○Yuta Hori<sup>1</sup>, Yoshihito Shiota<sup>1</sup>, Tomokazu Tsuji<sup>2</sup>, Masahito Kodera<sup>2</sup>, Kazunari Yoshizawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

**【 Abstract 】** A dicopper(II) complex  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})]^{3+}$ , where 6-hpa is 1,2-bis[2-[bis(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-6-pyridyl]ethane, generates an oxyl radical of  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^\bullet$  and catalyzes the selective hydroxylation of benzene to phenol. From the structural similarity to methane-activation catalysts, it is expected to catalyze methane hydroxylation. The catalytic performance for the hydroxylation of methane to methanol by this dicopper complex is investigated by using DFT calculations. The whole reaction of the methane conversion involves two steps without radical species; (1) C–H bond dissociation of methane by the  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^\bullet$  moiety and (2) C–O bond formation with methyl migration. The activation barrier is 10.2 kcal/mol, which is low enough for reactions taking place under normal conditions. The activation barrier by the other  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^\bullet$  moiety is higher than that by the  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^\bullet$  moiety, which should work to turn the next catalytic cycle. DFT calculations show that the dicopper complex has a precondition to hydroxylate methane to methanol.

#### 【序】

メタンからメタノールへの直接的な水酸化は熱力学的に発熱反応であり、これが容易にできれば、エネルギー効率の良いメタノール合成が可能となる。しかし、メタンは化学的に安定であり、C–H結合も強い(104 kcal/mol)ため、水酸化過程で重要となるC–H引き抜きによるメタン活性化は困難である。また、生成されたメタノールがさらに酸化される過剰酸化が起こることも問題となっている。したがって、メタンの選択的水酸化は触媒反応における最難関課題とされている。一方で自然界ではメタン水酸化酵素(pMMO)が存在する。これまでに理論計算によるメタン水酸化の反応機構解析から、銅二核オキソ種がメタン水酸化の反応活性種の一つとして重要な構造となることがわかっている<sup>[1]</sup>。銅二核オキソ種は多様な電子状態をとるために、触媒設計を行う上で触媒反応の理論的理解や予測が重要となる。本研究では、銅二核金属オキソ錯体に注目し、DFTを用いてメタン活性化性能の理論的な予測を行った。銅二核金属オキソ錯体としては、ベンゼンをフェノールに水酸化することが報告されている、 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$  (**A**)<sup>[2]</sup>を取り上げた。

#### 【計算方法】

全ての計算はDFTによって行い、Gaussian 09を用いた。汎関数としてB3LYP、基底関数はCu原子には6-311+G\*をその他の原子にはD95\*\*を用いた。錯体**A**の2つの銅は2価であるため、強磁性と反強磁性状態をとるようにスピン状態を考慮した。酸素活性種の電子状態は、反応に関与するものを取り上げ、各状態を再現するように最適化した。

## 【結果・考察】

Fig. 1 に錯体 **A** の酸素活性種生成過程を示す。得られる酸素活性種 **1** は「Cu<sup>II</sup>O<sup>•</sup>」と「Cu<sup>II</sup>O<sub>2</sub><sup>•</sup>」のサイトがあり、銅と酸素にラジカルを持つ2つの活性化サイトを持っていることがわかった。Fig. 2 に DFT によって得られた三重項状態の活性化種 **1** の構造を示す。得られた構造は銅オキソ種を安定化させており、スピン密度は Cu<sup>II</sup>O<sup>•</sup> と Cu<sup>II</sup>O<sub>2</sub><sup>•</sup> のラジカル状態を再現しており、メタン活性化を起こす金属オキソ種の要件を満たしていることがわかった。そこで、活性化種 **1** を用いてメタン水酸化の反応経路を計算した。

Fig. 3 に DFT 計算によって得られたメタン水酸化過程のエネルギーダイアグラムを示す。Cu<sup>II</sup>O<sup>•</sup> と Cu<sup>II</sup>O<sub>2</sub><sup>•</sup> によるメタンの C-H 引き抜きの遷移状態エネルギーから、C-H 引き抜きは Cu<sup>II</sup>O<sup>•</sup> によって引き起こされることがわかった。その活性化エネルギーは 10.2 kcal/mol であり、温和な条件下でメタンが活性化されることが示唆される。得られたメチル基はメチルラジカルを生成せず Cu に安定的にトラップされ、その後、メチル基が Cu に配位した OH 基と結合をすることによりメタノールが生成することがわかった。これらの得られたメタン→メタノール変換過程は、先行研究で得られた pMMO を用いた変換過程<sup>[1]</sup>と同様の傾向を示した。したがって、錯体 **A** はメタンを水酸化する能力を有することが DFT 計算により示された。

さらに、得られたメタノールと錯体との解離エネルギーは 8.0 kcal/mol と小さく、容易に解離できることが出来るため、メタノールがさらに酸化する過剰酸化を防ぐことが示唆される。また反応後、残った Cu<sup>II</sup>O<sub>2</sub><sup>•</sup> は Cu<sup>I</sup> と結合し、発熱的に錯体 **B** (Fig. 1) を形成するため、Cu<sup>II</sup>O<sub>2</sub><sup>•</sup> は次の反応を行うための触媒としての機能を持っていることがわかった。

本研究では、理論計算により実験に先駆けて触媒反応を予測し、メタン水酸化触媒への提案に成功した。今後は本研究をもとにした実験との触媒設計に期待が持てる。

## 【参考文献】

- [1] Y. Shiota, G. Juhász, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **52**, 7907, (2013).
- [2] T. Tsuji, A. A. Zaoputra, Y. Hitomi, K. Mieda, T. Ogura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Sato, M. Kodera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 7779 (2017).
- [3] Y. Hori, Y. Shiota, T. Tsuji, M. Kodera, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **57**, 8 (2018).

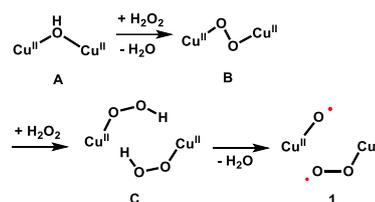


Fig. 1. A proposed mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation catalyzed by dicopper species.

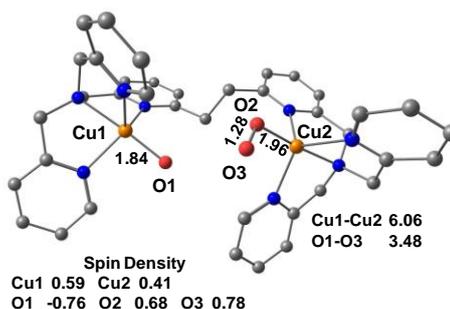


Fig. 2. Optimized structures with Mulliken spin densities of **1** in [Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+2</sup> moiety in the triplet state. The units are in Å.

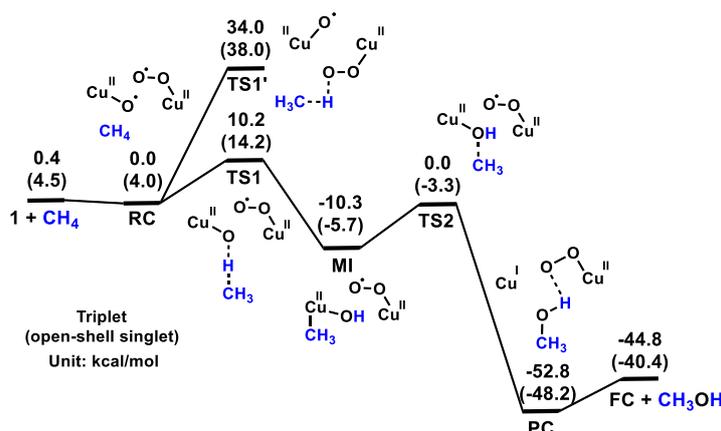


Fig. 3. Computed energy diagram for the methane hydroxylation catalyzed by **1** in triplet and open-shell singlet states.