

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～令和 3 年度

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・研究紹介

「メタンと酸素からメタノールを合成」

A01 大阪大学高等共創研究院 先導的学際研究機構
教授・大久保 敬

「ハイブリッド金属触媒を用いたアレーンの C-H 活性化」

A01 理化学研究所 環境資源科学研究センター
チームリーダー・イリエシュ ラウレアン

・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介



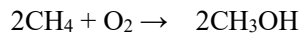
メタンと酸素からメタノールを合成

大阪大学高等共創研究院・先導的学際研究機構・教授
A01 大久保敬

ohkubo@irdd.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

表題の化学反応は以下の通りに表すことができる。



メタンから酸素を使ってメタノールを一段階で作り出す反応である。高校の化学の教科書に出てきそうなものであるが、この反応こそがアメリカ化学会が 1990 年代当時に 21 世紀に開発を望んでいる 10 個の反応の 1 つに含まれ、いわゆる「ドリームリアクション」と言われてきたものである。これを常温・常圧条件下で達成となるとさらに難易度は高くなる。現在においても、メタンを基質とした化学反応の開発が盛んに行われているが、メタンの安定な C-H 結合を活性化させることは非常に困難であり、特に常温・常圧反応となると今日に至るまで有用な反応は見いだされていない。

2. メタンの C-H 活性化

メタンは強固な炭素—水素結合が 4 つ、それぞれ 103 kcal/mol の結合エネルギーを持つ非常に安定な分子である。そのためメタンを反応剤とした化学反応は例が非常に少なく、強力な水素引き抜き剤が必要である。このメタンの強力な C-H 結合を開裂させることができる化学種として塩素ラジカルが知られている。通常、塩素ラジカルは、塩素分子 (Cl₂) に光照射を行うことで生成できるが、2 分子の塩素が生成するため一方の塩素が基質から水素を引き抜いた後、即座に別の塩素が付加するため塩化メタン (CH₃Cl) のみを与える。仮にこの反応系に分子状酸素があったとしても中間体のメチルラジカル等は酸素分子と出会うことなく即座に塩素化されるのでメタノールへの酸素化反応は進行しない。そこで我々が着目したのが塩素と酸素からなる化合物である二酸化塩素 (ClO₂) である。

図 1 に示すように二酸化塩素が光を吸収すると O-Cl-O の結合様式が O-O-Cl と組み替わり、O-Cl 結合が切断される。その結果、一重項酸素と塩素ラジカルが生

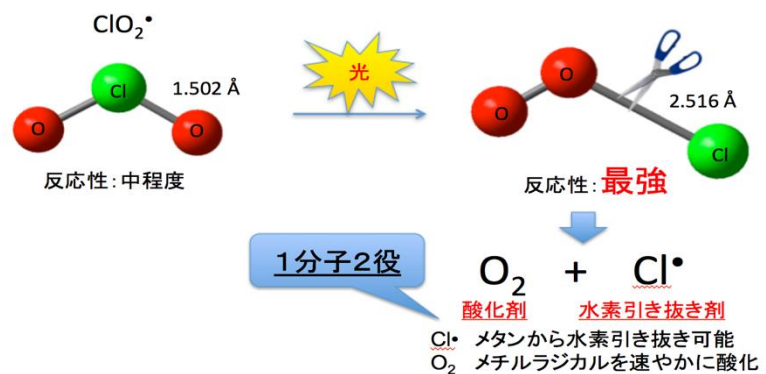


図 1 二酸化塩素ラジカルへ光照射することによる活性化機構

成する。この塩素ラジカルがメタンから水素を引き抜き、その後即座に酸素が付加をする。塩素分子の連鎖反応とは異なり二酸化塩素ラジカルによる反応では、フリー塩素ラジカルによる連鎖停止反応は起こらないので酸素化反応が優先して起こる。

3. 二酸化塩素を用いたメタンの光酸素化反応

この反応の達成の鍵は反応系、特に溶媒であった。メタンは化学的に極めて安定な物質なので、メタンを酸化するためには、高活性な反応中間体の反応性の制御を行わなければならなかった。すなわち塩素ラジカルやメチルラジカルなどが失活しないような反応系を設計する必要があった。そこで我々は、図2に示すようなフルオラス溶媒と水の二相反応系を考案した。このフルオラス溶媒として使用したパーフルオロヘキサンは ($n\text{-C}_6\text{F}_{14}$)、分子内にC-H結合がなくC-FとC-C結合だけで構成されている溶媒である。すなわち、反応中に生成する様々な高活性ラジカル種と反応することはない。またさらに都合が良いことに、メタンや酸素などのガスを多く溶かす性質を持ちあわせていたので、反応をより効率よく進めることができる。

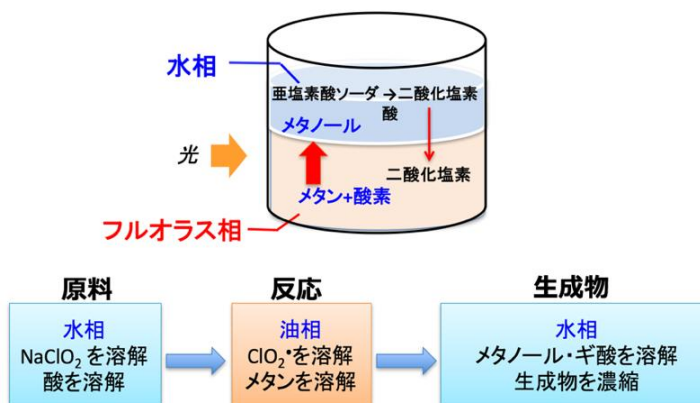


図2 フルオラス溶媒と水の二相反応系によるメタン酸化の概略

メタンの酸化反応の収率は、メタンは仕込んだ分だけすべて消費され、メタノールが14%、ギ酸が85%の収率となった。収率の合計は99%となり、本反応により二酸化炭素は全く排出されない。また、二酸化塩素ラジカル1モルあたりメタンは2.1モル反応させることができることもわかった。光反応の反応速度のパラメータである反応量子収率は130%と異常に高い値を示した。光照射に用いる光源も上記実験ではキセノンランプを用いたが、LEDランプや太陽光でも反応は同様に進行する。

4. 今後の展望

近年、メタンハイドレートやシェールガスなどの非在来型天然ガス資源が注目を浴びている。その掘削技術の開発・進展に伴い、今後産出量が顕著に増大することが予想されている。従って、メタンやエタンなどの低級アルカンを多く含む天然ガスの有効利用法の開発は、一刻を争う重要研究課題となっている。また、メタンガスは酪農やゴミ処理などからも産生し、これらはカーボンニュートラルな新エネルギーとして脚光を浴びつつある。これらを日本の化学技術力で有効活用することができるのであれば、間違いなく日本は資源大国となると確信している。

5. 参考文献

[1] K. Ohkubo, K. Hirose, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2126-2129 (2018).


 研究紹介


ハイブリッド金属触媒を用いたアレーンのC-H活性化

 理化学研究所 環境資源科学研究センター・チームリーダー
 A01 イリエシュ ラウレアン

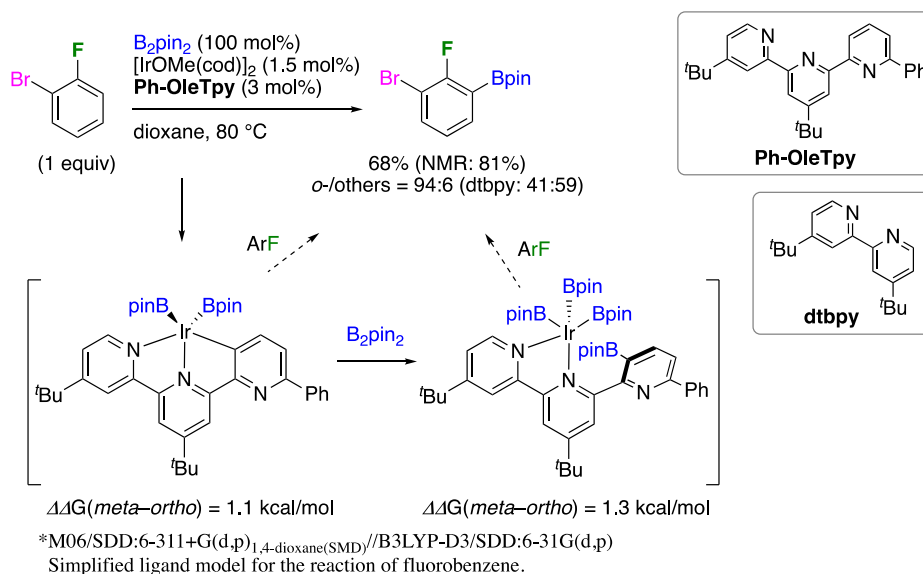
laurean.ilies@riken.jp

1. はじめに

含フッ素有機化合物は、医薬品や有機材料など幅広い分野で重要性が認知されている。これらの化合物の物性チューニングのためには、簡便に誘導化できる合成手法が必要である。芳香族化合物のC-H結合活性化を経た直接官能基化反応は注目を集めているが、サイト選択性の制御は困難である。たとえば、イリジウム触媒を用いたフルオロアレーンのホウ素化反応は高収率で進行するものの、しばしば位置異性体の混合物が得られる。われわれはこの問題を解決するために、新しい配位子設計によるイリジウム触媒を用いたフルオロアレーンの高いオルト位選択的ホウ素化反応を開発した^[1]。

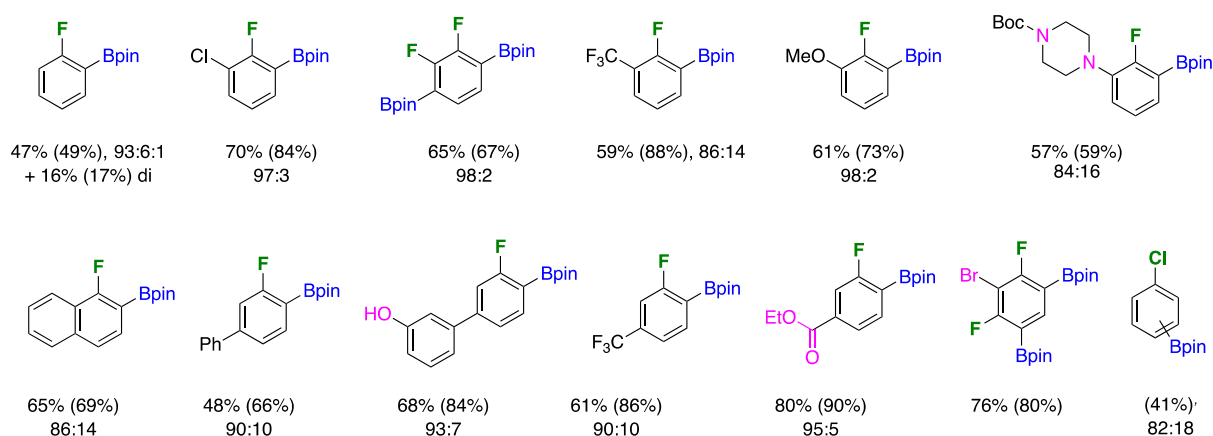
2. ターピリジン配位子を用いたフルオロアレーンの位置選択的ホウ素化反応

三座配位子は、遷移金属触媒の反応性および選択性制御のためよく用いられているが、イリジウム触媒によるホウ素化においては、Ir(III) 活性種の混みあった配位環境が問題と思われる。三座配位子の利用例は少ない。われわれはターピリジン配位子の*N,N,C*-配位モードに注目し、イリジウム触媒を用いたフルオロアレーンのサイト選択的ホウ素化反応を達成した。以下の図に示すように触媒量のイリジウム/ターピリジン配位子 (Ph-OleTpy) の存在下、2-ブロモフルオロベンゼンのホウ素化がフッ素原子のオルト位で選択的に進行した。通常よく使



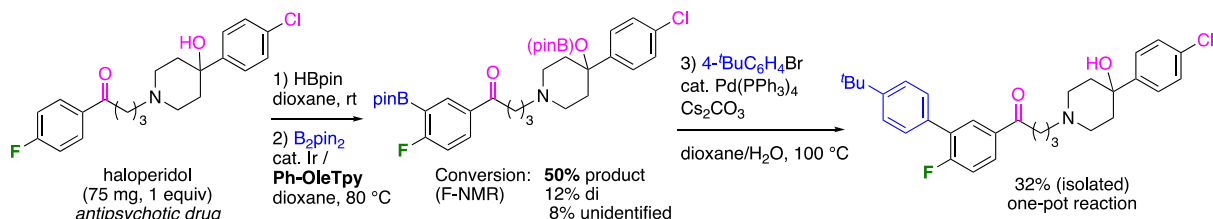
用される二座配位子 (dtbpy) を用いると、オルト位選択性は制御できなかった。実験および理論計算を用いて反応機構を調べたところ、**rollover cyclometalation** により *N,N,C*-イリジウム錯体が形成され、この錯体自身、あるいは還元的脱離により形成されるホウ素化された配位子が、フッ素に対してオルト位の C-H 結合を選択的に活性化することが示唆された。

代表的なフルオロアレーンのホウ素化生成物を以下の図に示す。上述の臭化物に加えて、ヒドロキシ基、アミノ基、エステル部位などの官能基が許容され、いずれも高いオルト位選択性で生成物が得られた。二つのフッ素原子を持つ基質は、高いオルト位選択性でジホウ素化が進行した。この触媒系はフルオロアレーンの反応に特異的で、クロロベンゼンを基質として用いると、選択性が激減した。



*The yield in parenthesis was determined by ^{19}F NMR. The isomer ratio is reported as *ortho*-to-fluorine:others, determined by GC or NMR.

開発したイリジウム/*Ph-OleTpy* 触媒系を、抗精神病薬として販売されているハロペリドールのホウ素化に応用した。多数の C-H 結合と官能基を持つハロペリドールのサイト選択的 C-H 活性化反応については、量論量のコバルト錯体を用いた、カルボニル基を配向基とするメチル化の報告例しかない^[2]。われわれの触媒系によるハロペリドールのフッ素のオルト位のホウ素化、続く鈴木-宮浦カップリングによりアリール基をサイト選択的に導入できた。



3. 参考文献

- [1] Kuleshova, O.; Asako, S.; Ilies, L. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5968–5973.
- [2] Friis, S. D.; Johansson, M. J.; Ackermann, L. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 511–519.

トピック

・業績・報道・活動などの紹介

【プレスリリース】

・佐藤敏文 教授（北大院工・A03）らの研究成果（*ACS Catal.* **2021**, *11*, 5999）がプレスリリースされました。

<https://www.hokudai.ac.jp/news/2021/05/post-839.html>

【論文誌・二次媒体での紹介】

・大内誠 教授(京大院工・A03)の研究成果(*Polym. Chem.* **2021**, *12*, 2532)が [Back Cover](#) に採択されました。



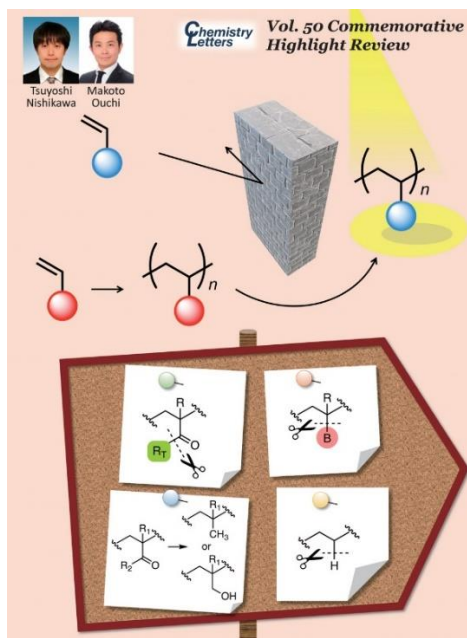
Showcasing work by Mr Kusuzama, Dr Ouchi and colleagues from Kyoto University.

Construction of ring-based architectures via ring-expansion cationic polymerization and post-polymerization modification: design of cyclic initiators from divinyl ether and dicarboxylic acid

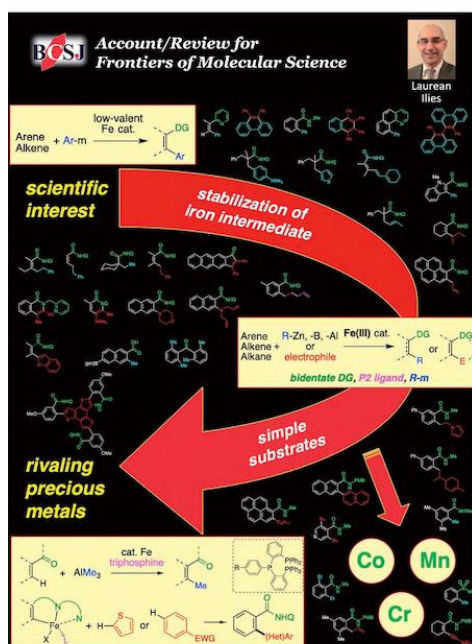
We successfully synthesized a figure-eight polymer via the ring-expansion cationic polymerization of vinyl ether with a functionalized cyclic initiator and post-polymerization modification reactions, just like building a snowman.



・大内誠 教授(京大院工・A03)の総説(*Chem. Lett.* **2021**, *50*, 411)が [Inside Cover](#) に採択されました。



・イリエシュ ラウレアン チームリーダー(理研・A01)の総説(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *50*, 404)が Inside Cover に採択されました。



・大久保敬 教授（阪大高等共創研・A01）の研究内容が下記メディアで紹介されました。上記「研究紹介」の化学反応について社会実装化に取り組んでいます。

HBC北海道放送「今日ドキッ！」(2021.2.9, 2021.3.27)

TBS News(2021.3.27)

NHKニュース(2021.2.9)



北海道新聞 (2021.2.10, 2021.4.5)

朝日新聞 (2021.2.10) など

