

二種の銅オキシ活性種によるメタン活性化過程の理論的研究

(九大先導研) ○堀 優太, 塩田 淑仁, 吉澤 一成

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、銅二核オキシ種がメタン水酸化の反応活性種の一つであることが示唆されている^[1]。銅オキシ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が重要となる。本研究では、銅二核金属オキシ錯体に注目し、DFT を用いてメタン活性化性能の理論的な予測を行った。銅二核金属オキシ錯体としては、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**)^[2]を取り上げた。

Fig. 1 に錯体 **A** の酸素活性種の活性化種 **1** の構造を示す。得られた構造は銅オキシ種を安定化させており、スピン密度は $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\cdot}$ と $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^{\cdot}$ 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シ種の要件を満たしていることがわかった。そこで、活性種 **1** を用いてメタン水酸化の反応経路を計算した。

Fig. 2 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。 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\cdot}$ と $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^{\cdot}$ 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 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\cdot}$ 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^[1]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。

また反応後、残った $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^{\cdot}$ は Cu^{I} と結合し、活性種生成過程に戻るため、 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^{\cdot}$ 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^[3]。

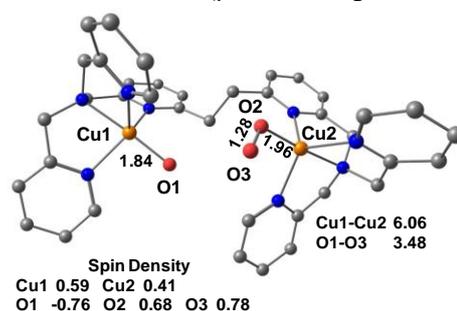


Fig. 1. Optimized structures with Mulliken spin densities of **1** in $[\text{Cu}_2\text{O}_3]^{+2}$ moiety in the triplet state. The units are in Å.

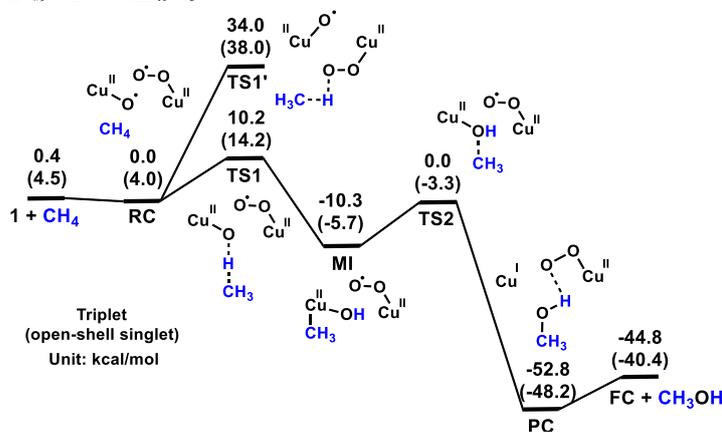


Fig. 2. Computed energy diagram for the methane hydroxylation catalyzed by **1** in triplet and open-shell singlet states.

[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).