

# 金属オキソ種によるメタン活性化の理論的研究

九州大学 先導物質化学研究所

塩田 淑仁

触媒や酵素の活性点である遷移金属元素は配位環境により異なるスピン多重度を持つうえに、電子相関を取り込まねば、計算結果は実験結果にたいする再現性をもたない。そのため、理論的アプローチは限定されたモデルを使った議論にとどまっていた。しかしながら、コンピュータの進歩や、新しい計算手法の発展に伴って、金属活性点での遷移状態の電子構造を糸口に複雑な触媒反応や生体内反応を解き明かすチャンスが到来したといえる。今回は主にメタン活性化に関するものについて紹介する。

Fig. 1のように気相中でメタンは金属酸化物イオン $\text{FeO}^+$ と反応しメタノールを生じる<sup>1)</sup>。この反応では $\text{Fe}^+$ と $\text{N}_2\text{O}$ が反応して $\text{FeO}^+$ を生じ、これがメタンと反応し、41%の割合でメタノールを生成する。また、メタンの代わりに水素やベンゼンを反応させると、生成物として水とフェノールをそれぞれ生じる。この反応は実際起きる反応でありながら、 $\text{CH}_4 + \text{FeO}^+ \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ と触媒反応のシンプルなモデルとなっている。しかし、その反応機構の主要な部分は不明であった。理論化学分野においてもC-H結合活性化は活発に議論されていたが、メタンからのメタノール生成を取り扱っていたケースはほとんど知られていなかったので、まずこの気相反応の解析を行った<sup>2)</sup>。具体的には、密度汎関数法を用いて、安定構造と遷移状態の構造最適化を行い、これらの情報を基に安定なスピン状態とその反応経路を決定した。

Panovら<sup>3)</sup>はFe-ZSM-5上400 °Cで $\text{N}_2\text{O}$ によるベンゼン-フェノール転化反応が起きることを報告した。この触媒系ではいったん活性種が生成すると常温でもメタンやベンゼンを水酸化する。この反応は触媒サイクルではない一回きりの反応であるが、常温でC-H結合が直接1段階で水酸化する点が興味深い。我々はその点に注目し、“活性種は $[\text{FeO}^+]$ である”という仮説を立て、Fe-ZSM-5によるC-H結合の水酸化を次の研究ターゲットとした<sup>4)</sup>。さらに、金属活性種とその周辺環境を取り込むことで量子化学計算の適用範囲を広げ、銅ゼオライトや二核銅酵素などの複雑系への展開を行なっている<sup>5-7)</sup>。

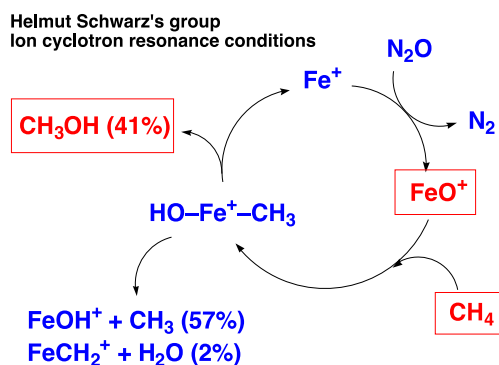


Fig. 1. Methane hydroxylation by the bare iron-oxo complex in the gas phase.

## 参考文献

- (1) D. Schröder and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 1433 (1990).
- (2) K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Chem. Eur. J.*, **3**, 1160 (1997).
- (3) V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, O. V. Panna, and G. I. Panov, *Catal. Today*, **24**, 251 (1995).
- (4) K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Kamachi, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11404 (2003).
- (5) K. Yoshizawa and Y. Shiota, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9873 (2006).
- (6) Y. Shiota and K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **48**, 838 (2009).
- (7) Y. Shiota, G. Juhász, and K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.*, **52**, 7907 (2013).