



2021年度助成

終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	方向選択的スタッキングにより実現する超高活性人工メタン酸化酵素
研究の結果	<p>メタンは天然ガスやメタンハイドレートとして地球上に豊富に存在することから、温和な条件で酸化してメタノール、ギ酸などの工業的に有用な分子へと効率良く変換できれば、メタンの炭素資源としての有効利用に大きく資することになる。しかし一方で、メタンは化学的に安定な物質であるため、温和な条件下で、結合解離エネルギーが高い C-H 結合の活性化による酸化が困難であり、高活性な新しい触媒の開発が望まれている。</p> <p>本研究において我々は最近、2つの鉄フタロシアニンが窒素原子で架橋された構造を持つ μ-窒素架橋鉄フタロシアニン二量体 1 をグラファイトにスタッキング型に担持した触媒 1/G が、過剰量の H_2O_2 を添加した酸性水溶液中において高いメタン酸化触媒活性を示し、CH_3OH、$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$、および HCOOH (主生成物) を与えることを見出した。そのメタン酸化触媒活性は数ある人工メタン酸化分子触媒の中で最高クラスであり、100°Cにおいて $\text{TOF} = 403 \text{ h}^{-1}$に達した (Fig. 1)。さらに我々は、電気化学測定と DFT 計算に基づき 1/G の酸化触媒活性の高さの由来について考察した結果、1 と H_2O_2 との反応によって生成する高原子価鉄オキソ種 1(oxo)/G において、1(oxo) グラファイトと電子的な相互作用をすることによって 1=O の SOMO 準位が低下し、メタンから 1(oxo)/G への電子移動が進行しやすくなったことが大きな原因であると推論した。</p> <p>さらに本研究では、1 と類似した構造を持つ μ-窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体を数種類合成することに成功し、そのメタン酸化触媒活性を明らかにした。</p> <div data-bbox="1077 683 1404 974" style="text-align: center;"> <p>100 °C, TOF = 403 h⁻¹</p> <p>CH₄ + excess H₂O₂ → CH₃OH, HCHO, HCOOH (主生成物)</p> <p>Graphite 1/G</p> </div> <p>図1 1/Gによるメタン酸化反応。</p>
研究発表 (実績)	<p>(論文発表)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. "Evaluation of CH₄ Oxidation Activity of High-Valent Iron-Oxo Species of A μ-Nitrido-Bridged Heterodimer of Iron Porphycene and Iron Phthalocyanine" Yamada, Y.*; Miwa, Y.; Toyoda, Y.; Phung, Q. M.; Oyama, K.-i.; Tanaka, K.* <i>Catal. Sci. & Technol.</i> 13, 1725–1734, 2023. DOI: 10.1039/D2CY01980A. 2. "Stacking of Cofacially Stacked Iron Phthalocyanine Dimer on Graphite Achieved High Catalytic CH₄ Oxidation Activity Comparable to that of pMMO" Yamada, Y.*; Morita, K.; Sugiura, T.; Toyoda, Y.; Mihara, N.; Nagasaka, M.; Takaya, H.; Tanaka, K.; Koitaya, T.; Nakatani, N.; Ariga-Miwa, H.; Takakusagi, S.; Hitomi, Y.; Kudo, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K.; Tanaka, K.* <i>JACS Au</i>, 3, 823–833, 2023., DOI :10.1021/jacsau.2c00618, (Selected as Front Cover Picture), <i>ChemRxiv</i> DOI : https://doi.org/10.26434/chemrxiv.14728860.v1. 3. "Effect of Porphyrin Ligand on Catalytic CH₄ Oxidation Activity of Monocationic μ-Nitrido-Bridged Iron Porphyrinoid Dimer" Yamada, Y.*; Miwa, Y.; Toyoda, Y.; Uno, Y.; Phung, Q. M.; Tanaka, K.* <i>Dalton Trans.</i> 53, 6556–6567, 2024. DOI : 10.1039/D3DT04313D. (Selected as Hot Paper) 4. "Inorganic–Organic Framework Constructed by the Intercalation of a Double–Decker Porphyrin Metal Complex into Clay Nanosheets and Its Efficient Dye Adsorption Ability" Yamada, Y.*; Nishino, T.; Hashimoto, A.; Toyoda, Y.; Yoshikawa, H.; Tanaka, K.* <i>ACS Appl. Opt. Mater.</i> 2, 405–413, 2024. DOI : 10.1021/acsaom.3c00444. (Selected as Front Cover Picture) <p>(招待講演)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. "担持型鉄錯体触媒によるメタン酸化～超分子化学の発想に基づいて人工メタン酸化分子触媒の活性を天然酵素のレベルにまで高める～" 山田 泰之、2022年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム (触媒学会主催、2023年1月20日、大岡山) 他、2件

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。