

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

伊東 忍（大阪大学大学院工学研究科 教授）

主たる共同研究者

小島 隆彦（筑波大学数理物質系 教授）

引地 史郎（神奈川大学工学部物質生命化学科 教授）

藤井 浩（奈良女子大学大学院自然科学系 教授）

小寺 政人（同志社大学大学院理工学研究科 教授）

### 3. 事後評価結果

○評点（2021年度事後評価時）：

A 優れている
---------

○総合評価コメント：

（以下、2021年度課題事後評価時のコメント）

本研究課題は、生物無機化学と酸化反応を主対象とした金属錯体触媒化学に長年携わってきた国内第一線の研究者が、酸素錯体合成、酸素活性化の化学、選択的酸化触媒の開発などに関するこれまでの研究基盤のもと、メタンの酸素酸化によるメタノール合成を、生物のメタンモノオキシゲナーゼの化学を規範に、その機能を超えた人工の錯体触媒を高度に設計して実現することを目的にしている。チーム共通の研究基本戦略は、後周期遷移金属オキシラジカル種を発生させる錯体設計と発生酸素種によるメタンヒドロキシル化の検証、そして酸素分子によるメタン選択酸化触媒システム構築へと発展させるものである。この戦略のもと、銅、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウムの遷移金属でオキシラジカル錯体の合成、発生に、様々な過酸やプロトン共役電子移動を介して成功している。さらにこれらの遷移金属オキシラジカル種によりメタンを含む各種アルカンのヒドロキシル化の進行を検証するとともに、C-H結合解離エネルギーと反応速度定数との線形関係を導き、遷移金属オキシラジカル錯体による触媒的メタン選択酸化を実現するための学術基盤を築いた。高難度なメタン酸化に対する金属錯体触媒のもつポテンシャルを明確にした点で高く評価できる。これを起点にし、次にはメタノール合成を可能にするメタン選択酸化触媒システムを構築する取り組みがなされ、酸素分子が使用できる触媒システム、そしてC-H結合解離エネルギー制約を補う錯体機能、すなわちメタン捕捉機能、生成物排出機能などを付与した金属錯体のシステム開発が進められた。それらは、錯体外圏での物質や光などの外部エネルギーの関与による酸素分子からの遷移金属オキシラジカル種形成であり、金属錯体の多核化、疎水性を付与する配位子導入、固体表面場と錯体協働場の構築などである。いずれにおいても、基礎科学的な意味で重要な正の効果を生み出すことができた。しかしながら社会実装に結びつく要素技術を明確に提示するところまでには至らなかった。この技術実現のための継続的な研究が強く望まれる。

（2023年3月追記）

メタン酸化によるメタノール合成に関して顕著な進展が見られ、金属錯体触媒に導入された疎水性場でのメタン分子の補足と効率的メタン活性化、生成メタノールの排出機能が明確となり、また金属錯体触媒の多核化や錯体触媒固定化法の展開が進んだ。ここでの触媒革新はメタン反応のみならず多くの有機物の酸化反応触媒の構築にも貢献することが示された。