

氏 名	ゆ 湯 村 尚 史
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2237 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Theoretical Studies on Hydroxylation of Hydrocarbons by Iron-Oxo Complexes (鉄-オキソ錯体による炭化水素水酸化反応に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 船 引 卓 三 教 授 森 島 績 教 授 榊 茂 好

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属酵素であるメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)および関連する鉄-オキソ錯体による炭化水素水酸化の反応機構解明を目的に、密度汎関数法を用いて理論的研究を行ったものであり、序章、本論6章および結語からなっている。序章では本研究を実施するに至った背景について述べている。

第1章では、 FeO^+ 、 FeO^{2+} による2-メチルブタンの水酸化反応における位置選択性について考察を行っている。C-H結合開裂の遷移状態として、鉄-オキソ種の酸素原子が、直接2-メチルブタンの水素原子を引き抜く“直線型遷移状態”と、鉄-オキソ種の鉄と2-メチルブタンの炭素原子の間の相互作用によって水素原子が引き抜かれる“四中心型遷移状態”を考え、両経路における反応障壁の比較を行っている。その結果、直線型遷移状態では三級のC-H結合が、四中心型遷移状態では二級のC-H結合が最も活性化されやすいことを明らかにしている。

第2章では、鉄-オキソ種を含む触媒によるメタンの過剰酸化プロセスを明らかにするため、 FeO^+ によるホルムアルデヒドからギ酸へ、ギ酸から二酸化炭素への転換反応機構について理論的解析を行っている。その結果、メタンの過剰酸化プロセスには、C-H結合開裂、O-H結合開裂などのエネルギー的にはほぼ等しい分岐反応が存在することを見出している。さらにメタンから二酸化炭素に至る酸化プロセスは117.9 kcal/molの発熱で、メタノールの生成以降の酸化反応には大きな反応障壁をもつ過程がないことを明らかにしている。

第3章では、鉄含有ゼオライトにおける亜酸化窒素分解による触媒活性種の生成機構について考察を行っている。その結果、亜酸化窒素は鉄含有ゼオライトの鉄イオンに酸素原子側から配位し、N-O結合を切断する遷移状態を経て、鉄-オキソ種がゼオライト上に生成することを明らかにしている。さらに、ゼオライト骨格上の鉄-オキソ種による酸素交換反応についても同様の考察を行い、反応が自発的に進行することを見出している。これらの結果から、鉄含有ゼオライトによる酸化反応の活性種として鉄-オキソ種が可能であることを提案している。

第4章では、ゼオライト骨格に担持した鉄-オキソ種を用い、鉄含有ゼオライト上でのメタン-メタノール、ベンゼン-フェノール転換反応の機構について理論的考察を行っている。その結果、鉄含有ゼオライトのメタン-メタノール転換反応において、四重項状態および六重項状態の二つのポテンシャルエネルギー曲面が接近しており、それらの状態間でのスピン反転により、メタンのC-H結合が効率よく活性化することを提案している。

第5章では、二核鉄構造を有する金属酵素MMOの活性中心と酸素分子の相互作用を明らかにするため、二核鉄活性中心への酸素分子の結合形態および二核鉄酸素錯体の電子状態について考察を行っている。その結果、MMOの二核鉄活性中心に酸素分子がエンド-オン型に配位したモデル錯体は、サイド-オン型に配位したモデル錯体よりもエネルギー的に安定であることを見出している。さらに、それらの基準振動解析により、エンド-オン型パーオキソ錯体は、サイド-オン型パーオキソ錯体よりも高いO-O伸縮振動(871cm^{-1})を有することを明らかにしている。以上のエネルギー論および基準振動解析の結果から、酸素分子の二核鉄活性中心へ結合形態はエンド-オン型であることを提案している。

第6章では、MMOによるメタン-メタノール転換反応の反応機構について、活性種として配位環境の不飽和な鉄-オキソ種を含むダイヤモンド構造を仮定して解析を行っている。メタン-メタノール転換反応が、メチル基とヒドロキシル基が鉄イオンに配位したヒドロキソ中間体を経る二段階協奏機構で進行することを提案している。さらに、実験から得られた磁性状態を合理的に記述する開殻一重項状態では、鉄オキソ種の酸素がメタンの水素原子を直接引き抜いてメチルラジカルを生成するのではなく、メタンの水素原子は酸素および鉄との相互作用により一種の分子内転位のような形で引き抜かれることを明らかにした。

結語では本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

酸素分子を用いる選択的酸素化は基礎・応用両面で重要な反応であり、特にメタンに代表される不活性な炭化水素の選択酸化触媒の開発には大きな期待が寄せられている。本論文は、メタンを活性化することで知られる二核鉄含有酵素メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)や鉄-オキソ錯体による炭化水素水酸化反応に関して、密度汎関数法を用いて行った理論的研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) FeO^+ , FeO^{2+} による2-メチルブタンの水酸化反応の位置選択性について考察し、C-H結合開裂の遷移状態の違いにより水酸化反応の位置選択性が異なることを明らかにした。
- 2) FeO^+ によるホルムアルデヒドからギ酸へ、ギ酸から二酸化炭素への転換反応機構について考察し、メタンの過剰酸化プロセスには、C-H結合開裂、O-H結合開裂などのエネルギー的にほぼ等しい分岐反応が存在することを明らかにした。
- 3) 鉄含有ゼオライトにおける亜酸化窒素分解による触媒活性種の生成機構について考察し、ゼオライト骨格上に鉄-オキソ種が生成することを提案した。さらに、この鉄-オキソ種によるメタン、ベンゼンの水酸化反応機構を解析し、ポテンシャルエネルギー曲面の接近した異なるスピン間でのスピン反転が効率良い反応の進行に重要であることを明らかにした。
- 4) MMOの反応性について考察し、酸素分子の二核鉄活性中心への結合形態がエンド-オン型であることを提案した。さらに、鉄オキソ種の酸素がメタンの水素原子を直接引き抜いてメチルラジカルを生成するのではなく、メタンの水素原子は酸素および鉄との相互作用により一種の分子内転位のような形で引き抜かれることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、鉄-オキソ錯体による炭化水素水酸化反応について理論的に考察するとともに、高性能酸化触媒に対する有用な設計指針を提供したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月24日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。