

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-34904

(P2016-34904A)

(43) 公開日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 213/38</b> (2006.01)	C07D 213/38	4C055
<b>C07C 31/04</b> (2006.01)	C07C 31/04	4G169
<b>C07C 29/50</b> (2006.01)	C07C 29/50	4H006
<b>B01J 31/22</b> (2006.01)	B01J 31/22	Z 4H039
<b>C07F 1/08</b> (2006.01)	C07F 1/08	C 4H048

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-157249 (P2014-157249)

(22) 出願日 平成26年8月1日(2014.8.1)

申請有り

(71) 出願人 304021277

国立大学法人 名古屋工業大学

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番

(72) 発明者 増田 秀樹

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

(72) 発明者 小澤 智宏

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

(72) 発明者 猪股 智彦

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

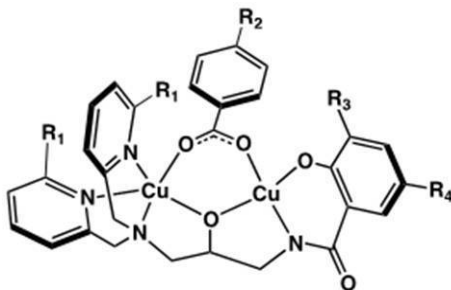
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合原子価2核銅錯体およびそれを用いてメタンをメタノールに変換する製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】メタノール製造の触媒として期待されうる、メタン水酸化酵素の活性中心に近い構造を持った混合原子価2核銅錯体の提供。

【解決手段】1分子内に、式(1)で表される構造を有する混合原子価2核銅錯体。



[ R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は各々独立に、H、C1 ~ 10の直鎖及び/又は分枝アルキル基、C1 ~ 10のアルコキシアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ピバルアミド基またはハロゲン(F、Cl、Br、I) ]

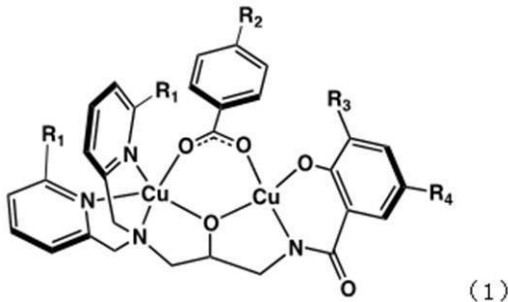
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1 分子中に、一般式 ( 1 ) で表される構造を有する混合原子価 2 核銅錯体。

## 【化 1】



10

一般式 ( I ) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立に、H、炭素数 1 ~ 10 の直鎖及びノ又は分枝アルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ピバルアミド基またはハロゲンル基 (  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  ) を表す。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の混合原子価 2 核銅錯体を用いた、メタンをメタノールに変換する製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、メタン水酸化酵素がメタンをメタノールへ変換する酵素の酸化活性種である 2 核銅 ( I I、I I I ) 種を再現した、2 核銅 ( I I ) 銅 ( I I I ) 錯体に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

メタンは天然ガスの主成分として地球上に豊富に存在する資源であり、日本近海でもメタンハイドレートの形で、その存在が確認された。しかし、メタン自体は気体であるために輸送が困難であり、さらには温室効果ガスとしての側面もある。一方でメタンを原料に合成されるメタノールは常温で安定な液体であり、様々な化成品原料として用いられる。また、燃焼時に排出される大気汚染物質が極めて少ないことから、石油に代わるクリーンな液体燃料としての利用が大いに期待できる。

30

## 【0003】

メタンからメタノールへの変換反応はエネルギー的に極めて不利な反応である。それ故にメタノールの工業的製法では高温高圧条件が必須であり、環境負荷の大きさが問題視されている。そこでメタンを常温常圧でメタノールへと直接変換できる触媒の開発が求められている。

40

## 【0004】

一方で自然界では、メタン水酸化酵素が、温和な条件下でメタンをメタノールへ変換している。メタン水酸化酵素は、異なる配位環境下に存在する 2 つの銅イオンを用いてメタノール合成を行っている。この反応過程において、2 つの銅イオンがそれぞれ 2 価と 3 価という異なる原子価数を持つことが理論計算により推定されている ( 非特許文献 1、2 参照 )。特許文献 1 ではメタン水酸化酵素自身を用いてメタンからメタノールを製造する方法が報告されており、温和な条件下で効率良くメタノールを製造することが可能である ( 特許文献 1 )。しかし酵素自身を用いる場合には、その培養が必須であること、酵素自身が不安定であること、などの理由から大規模なスケールでの製造は困難である。

## 【0005】

50

そこで、酵素と同様の機能を持つ金属錯体触媒の開発が注目を集めている。メタン水酸化酵素の構造を一部抽出・模倣して、同様の機能を持つよう設計・合成された人工分子を用いることで、酵素を用いる際の問題点が解決され、優れたメタノール製造方法の確立が期待できる。

【0006】

ごく最近、銅2価と銅3価が1分子内に存在する金属錯体が報告されている。左右対称な2核銅(II、II)錯体に対し、アセチルフェロセニウムを酸化剤として反応させることで2核銅(II、III)錯体を合成し、電子吸収スペクトル、電子スピン共鳴スペクトルを用いて、その生成を確認したものである(非特許文献3参照)。それは、メタン水酸化酵素の酸化活性種と類似の酸化状態を再現しており、メタンの水酸化が可能な人工分子構築の可能性を示したものである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009 82107号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, Nature誌, 2005年, 434巻, 177頁.

【非特許文献2】Y. Shiota, G. Juhasz, K. Yoshizawa. Inorganic Chemistry誌, 2013年, 52巻, 7907頁.

20

【非特許文献3】M. R. Halvagar, P. V. Solntsev, H. Lim, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, C. J. Cramer, W. B. Tolman, Journal of the American Chemical Society誌, 2014年, 136巻, 7269頁.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

1つの分子内で2つの銅イオンに異なる原子価数をとらせるには、それぞれの銅イオンが異なる環境下に存在することが望ましい。本研究で参考にしたメタン水酸化酵素も2核銅中心は左右非対称な環境になっており、それが優れた酵素反応を示すカギを握っていると推測されている(非特許文献1、2)。その点で、非特許文献3において合成された人工分子は左右対称な構造であるため、2つの銅イオンの酸化電位が非常に近い値となり、2核銅(II)(III)種が安定に存在できないという問題があった。

30

【0010】

本発明の課題は、酵素の活性中心に近い構造を持った混合原子価2核銅錯体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

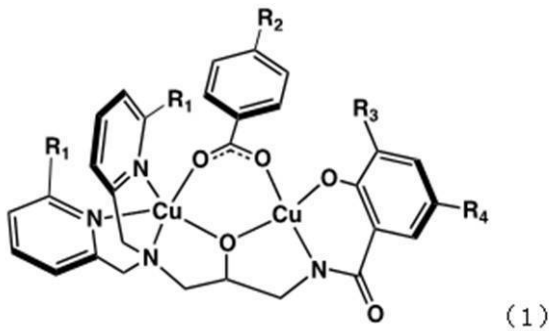
本発明者らは上記した課題について鋭意検討した結果、それぞれの銅イオンの酸化状態をコントロールして、銅2価と銅3価をつくり分けることで、生体系に極めて近い状態の金属錯体触媒を創案するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、以下の人工分子である。

[1] 1分子内に、一般式(1)で表される構造を有する混合原子価2核銅錯体。

## 【化 1】



10

一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、H、炭素数1~10の直鎖及びノ又は分枝アルキル基、炭素数1~10のアルコキシアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ピバルアミド基またはハロゲン基( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )を表す。

## 【0013】

[2]前記[1]に記載の混合原子価2核銅錯体を用いた、メタンをメタノールに変換する製造方法。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】本発明の第1実施形態により得られた銅(II)錯体( $[Cu_2L(m-PhCOO)] \cdot CH_3CN$ )の結晶構造を示す図である。

【図2】本発明の第1実施形態により得られた銅(II)錯体( $[Cu_2L(m-PhCOO)] \cdot CH_3CN$ )の電気化学的酸化還元特性を示す図である。

【図3】本発明の第2実施形態により得られた混合原子価2核銅(II)(III)錯体の生成を示唆する電子吸収スペクトル測定の結果を示す図である。

【図4】本発明の第2実施形態により得られた混合原子価2核銅(II)(III)錯体の生成を示唆する質量分析測定の結果を示す図である。

【図5】本発明の第2実施形態により得られた混合原子価2核銅(II)(III)錯体の生成を示唆する電子スピン共鳴スペクトルの結果を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

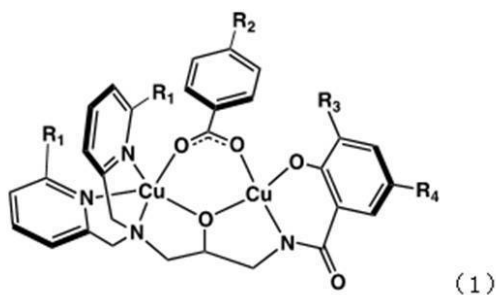
以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

## 【0016】

(第1実施形態：前駆体とその合成方法)

まず、本発明の錯体の前駆体である2核銅(II)錯体について説明する。本実施形態は1分子内に、一般式(1)で表される構造を有する化合物である。

## 【化 1】

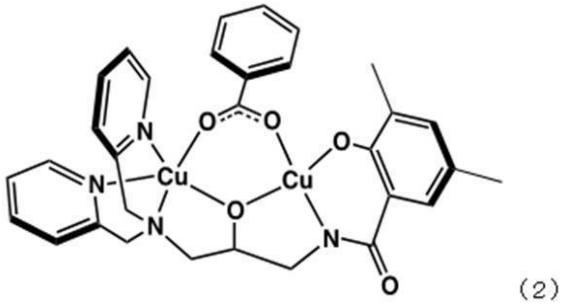


40

50

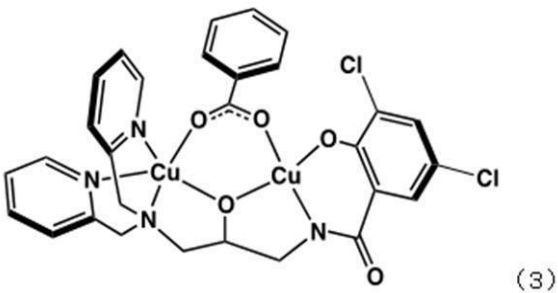
一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、H、炭素数1~10の直鎖及び/又は分枝アルキル基、炭素数1~10のアルコキシアルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ピバルアミド基またはハロゲン基( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )を表す。上記の条件を満足する一般式(1)で表される化合物として異なる配位環境下に存在する2つの銅(II)を有するものが好ましい。なお、一般式(1)で表される化合物は、それらに限定されるものではなく、一般式(2)~(12)を含む。

## 【化2】



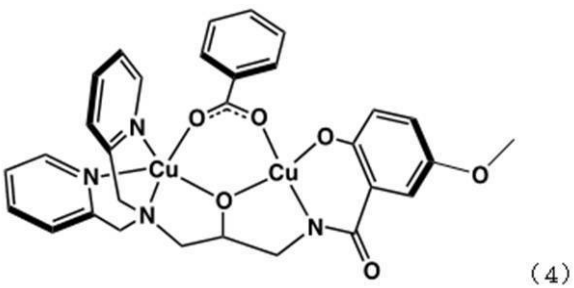
10

## 【化3】



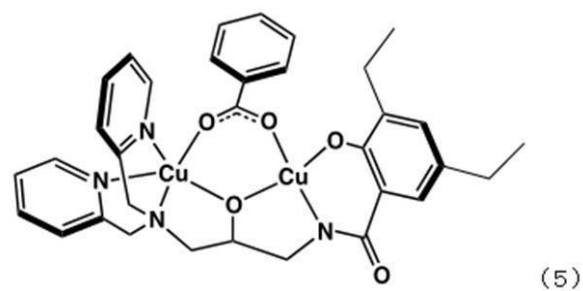
20

## 【化4】



30

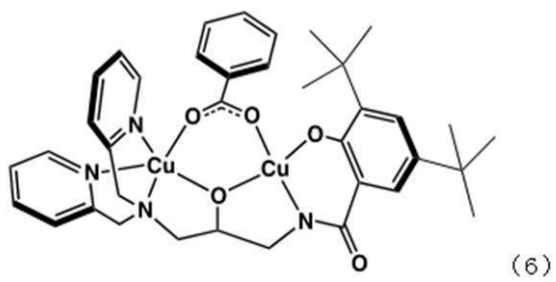
## 【化5】



40

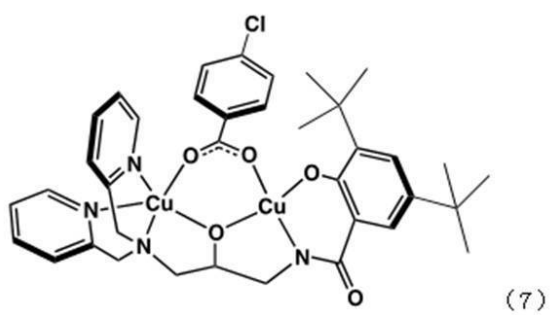
50

【化 6】



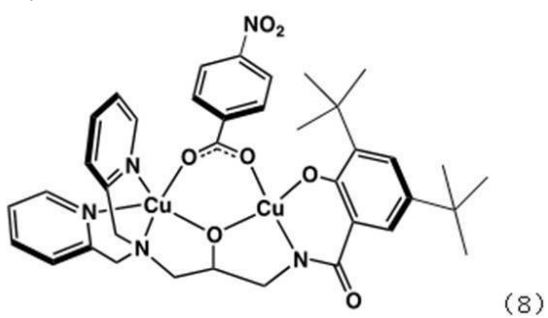
10

【化 7】



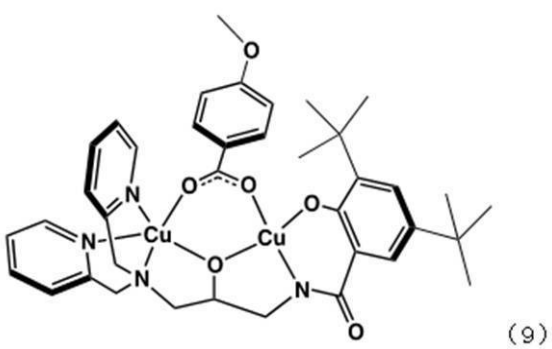
20

【化 8】



30

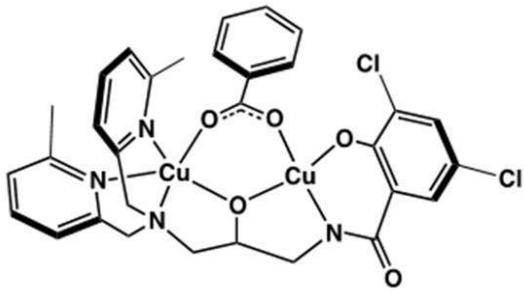
【化 9】



40

50

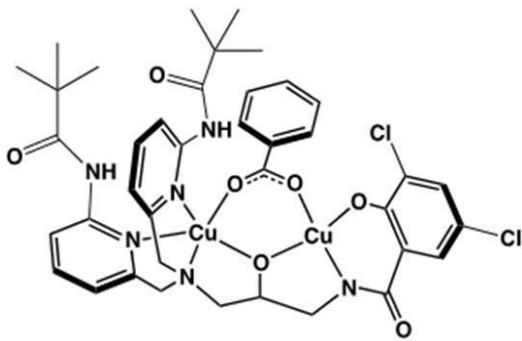
## 【化 1 0】



(10)

10

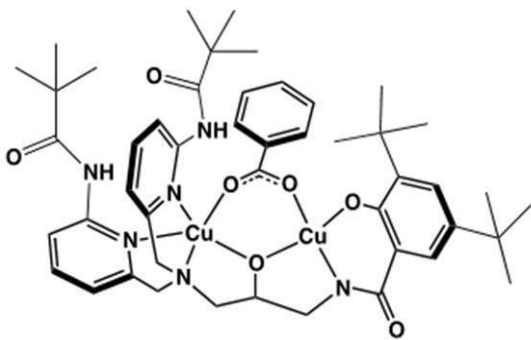
## 【化 1 1】



(11)

20

## 【化 1 2】



(12)

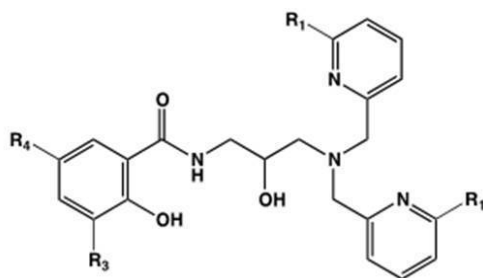
30

## 【0017】

本実施形態の化合物、すなわち前駆体としての2核銅(II)錯体の合成方法について説明する。本実施形態の化合物は以下に記載の非対称型配位子Lを用いて表すと、 $[Cu_2L(m-P h C O O)]$ と表されるものである。まず、塩基を用いて脱プロトン化した非対称型配位子Lに安息香酸銅(II)誘導体を反応させる方法が好ましく用いられる。非対称型配位子Lとしては、下記に示すように、中心金属(例えば銅)に対して5配位および4配位を強制できるものが好適に用いられる。

40

## 【化 1 3】



(13) 非対称型配位子L

10

反応溶媒としては一般的な有機溶媒を用いることができ、好ましくはアセトニトリル、DMF、アセトン、THF等の非プロトン性溶媒が用いられる。反応温度は特に限定されないが、反応を進行させるには加温が好ましく、30～60の範囲で行うことが特に好ましい。加温についてはオイルバス、ウォーターバス、ホットプレート等を使用することができる。反応時間は特に限定されないが、通常30分～1日、好ましくは3時間～8時間であり、反応温度によって時間を変更することが望ましい。

## 【0018】

(第2実施形態：混合原子価2核銅(II)(III)錯体の合成方法)

次に本実施形態の混合原子価2核銅(II)(III)錯体の合成方法について説明する。第1実施形態の2核銅(II)錯体について電気化学的酸化還元特性を調べ、適当な酸化剤を選択し、化学的に1電子酸化することで混合原子価錯体を合成する方法が好適に用いられる(一般式14参照)。酸化剤としては酸素分子、 $AgBF_4$ 、 $[AcFc](BF_4)$ 、 $NOPF_6$ 等が好ましい。反応溶媒としては一般的な有機溶媒を用いることができ、好ましくはジクロロメタン、アセトニトリル、DMF、アセトン、THF等の非プロトン性溶媒が用いられる。反応温度は特に限定されないが、混合原子価錯体が比較的不安定であるため低温が好ましく、-100～0の範囲で行うことが特に好ましい。反応時間は特に限定されないが、通常1分～1時間、好ましくは1分～10分であり、反応温度によって時間を変更することが好ましい。

20

## 【化 1 4】



(14)

30

混合原子価錯体の生成の確認は電子吸収スペクトル、質量分析、電子スピン共鳴スペクトルが好ましく用いられる。測定溶媒としては一般的な有機溶媒を用いることができ、好ましくはジクロロメタン、アセトニトリル、DMF、アセトン、THF等の非プロトン性溶媒が用いられる。測定温度は特に限定されないが、混合原子価錯体が比較的不安定であるため低温が好ましく、-100～0の範囲で行うことが特に好ましい。

40

## 【実施例】

## 【0019】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。

## 【0020】

(実施例1：非対称型配位子Lの合成)

実施例1は、第1実施形態に対応する実施例である。次の示すような方法で非対称型配位

50

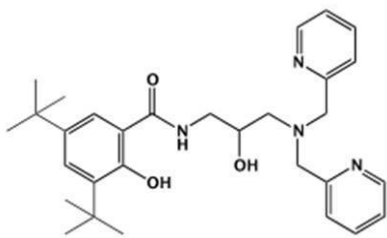


子Lを合成した。

N-3,5-di-tert-butylsalicyloyloxysuccinimide (2.01 g, 5.6 mmol)、および1-amino-3-(bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)propan-2-ol (1.53 g, 5.60 mmol)のDMF溶液30 mLに、Et<sub>3</sub>N 5 mL、および触媒量のDMA Pを加えた。室温で12時間反応させた後、反応溶液にクロロホルム 200 mLを加えて蒸留水150 mL (50 × 3 mL)を用いて洗浄した。その後、HCl水溶液を用いて反応生成物を水相へ抽出し、飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液で中和したところ茶色油状物が遊離した。クロロホルム150 mL (50 × 3 mL)を用いて水相から茶色油状物を抽出し、エバポレーターで溶媒を除去した。得られた茶色油状物を再結晶することで目的物の白色粉末の非対称型配位子L (一般式15)を得た。

収率68%, Elemental anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: C, 71.4, H, 7.99, N, 11.1. Found: C, 71.16, H, 8.20, N, 10.99. <sup>1</sup>H-NMR (d/ppm vs TMS in CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1.25, 1.42 (s, s, 18H, CCH<sub>3</sub>), 2.72, 2.91 (m, m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 3.35, 3.66 (m, m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 4.00 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>Py), 4.03 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>), 7.13 (t, 2H, Py<sub>(5)</sub>), 7.21, 7.43 (s, s, 1H, 1H, Ph<sub>(3,5)</sub>), 7.24 (d, 2H, Py<sub>(6)</sub>), 7.56 (t, 2H, Py<sub>(4)</sub>) 8.52 (d, 2H, Py<sub>(3)</sub>).

【化15】



(15) 非対称型配位子L

【0021】

(実施例2: 2核銅(II)錯体の合成)

実施例2は、第1実施形態に対応する実施例であり、次の示すような方法で2核銅(II)錯体を合成した。

非対称型配位子L (200 mg, 0.40 mmol)のDMF溶液20 mLにNaH (28.3 mg, 1.20 mmol)を加えて30分撹拌した。ここへCu(PhCOO)<sub>2</sub> (245 mg, 0.8 mmol)を懸濁させたDMF溶液10 mLを一気に加えた。4時間撹拌した後、不溶物を濾去し、純水150 mLを加えたところ白緑色の沈殿物が析出した。ジクロロメタン150 mL (50 × 3 mL)を用いて沈殿物を抽出し、エバポレーターで溶媒を除去した。得られた濃緑色の粉末を少量のアセトニトリルに溶かし1晩静置させたところ、緑色の板状結晶を得た。

収率42%. Elemental anal. Calcd for C<sub>39</sub>H<sub>45</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> ([Cu<sub>2</sub>L(m-PhCOO)] · CH<sub>3</sub>CN): C, 59.23, H, 5.73, N, 8.85. Found: C, 59.09, H, 5.79, N, 8.78. Cyclic voltammetry: E<sub>1/2</sub><sup>I I</sup>, I I I / I I, I I = 0.071 V vs. Fc / Fc<sup>+</sup>, E = 70.4 mV.

合成した2核銅(II、II)錯体([Cu<sub>2</sub>L(m-PhCOO)] · CH<sub>3</sub>CN)のX線構造解析により得られた結晶構造を以下に示す。

10

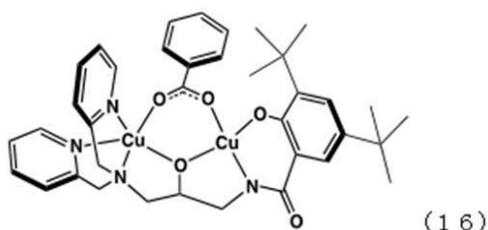
20

30

40

50

## 【化 16】



10

合成した2核銅(I I, I I)錯体([Cu<sub>2</sub>L(m-PhCOO)]·CH<sub>3</sub>CN)の電気化学的酸化還元特性を調べた。溶媒にはジクロロメタンを用いた。結果を図2に示す。銅(I I)(I I)から銅(I I)(I I I)への可逆な酸化還元波が、0.071 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>に観測された。このことから最も好ましい酸化剤として[AcFc](BF<sub>4</sub>)を選択した。

## 【0022】

(実施例3：混合原子価2核銅(I I)(I I I)錯体の合成)

実施例3は、第2実施形態に対応する実施例であり、次の示すような方法で混合原子価2核銅(I I)(I I I)錯体を合成した。

Ar雰囲気下、-80で[Cu<sub>2</sub>L(m-PhCOO)]·CH<sub>3</sub>CNのジクロロメタン溶液(0.20mM、3mL)に対し、[AcFc](BF<sub>4</sub>)のジクロロメタン溶液(5.08mM)を20mLずつ加え、電子吸収スペクトルで反応を観察した。[AcFc](BF<sub>4</sub>)を加えると1100nm付近の吸収が増大し、120mL加えたところで吸収の増大が飽和に達した。それは、2核銅(I I)(I I I)錯体に特徴的な吸収であることから、その生成を確認した。この電子吸収スペクトルの結果を図3に示す。

20

## 【0023】

混合原子価2核銅(I I)(I I I)錯体の質量分析を行った。その結果を図4に示す。m/z:750.34に目的物の組成と一致するフラグメントピークを観測し、シミュレーションとも良い一致を示した。このことから混合原子価2核銅(I I)(I I I)錯体の生成が示唆された。

30

## 【0024】

混合原子価2核銅(I I)(I I I)錯体の電子スピン共鳴スペクトル測定を行った。測定溶媒にはジクロロメタンを用いて77Kにおいて測定した。前駆体である2核銅(I I)錯体は2つの銅イオン間に働く反強磁性相互作用により電子スピン共鳴スペクトル測定には不活性であるのに対し、混合原子価2核銅(I I)(I I I)錯体は2つの銅イオン間に働く反強磁性相互作用が解け、電子共鳴スペクトル測定に活性となっている。このことから、片側の銅イオンに不対電子が局在化した混合原子価状態が実現されていることが示唆された。この結果を図5に示す。

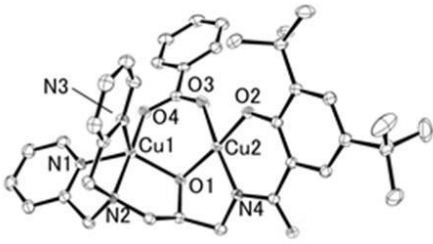
40

## 【産業上の利用可能性】

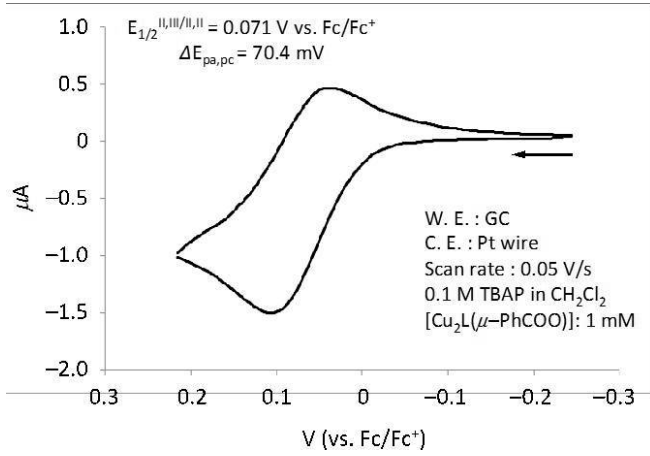
## 【0025】

本発明はメタンをメタノールに変換する製造に利用できる。

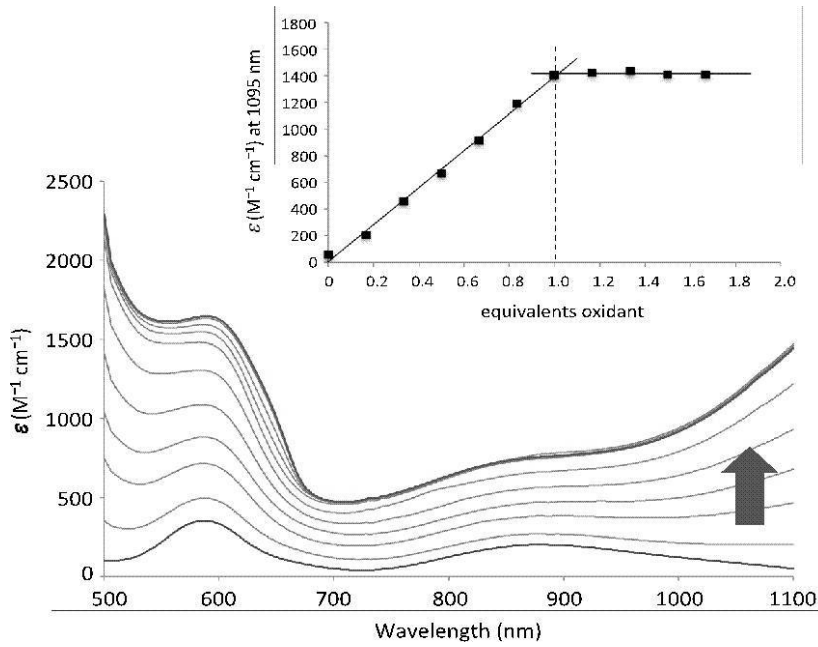
【 図 1 】

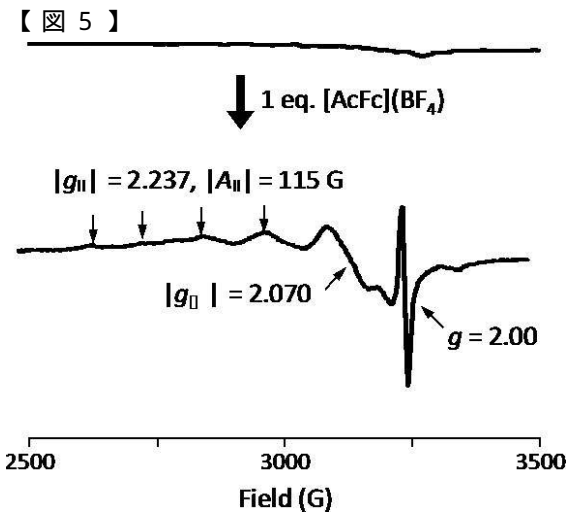
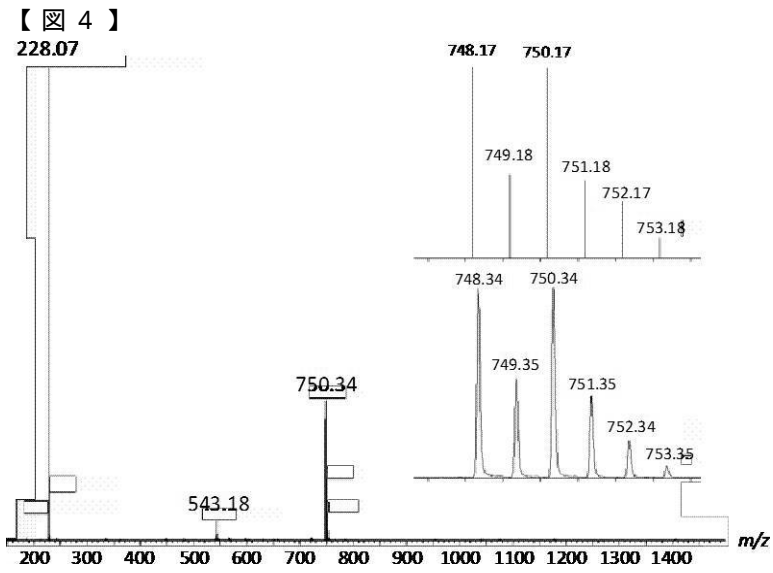


【 図 2 】



【 図 3 】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 落合 達矢

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工業大学内

F ターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA27 BB02 CA01 DA01 EA01 GA02  
4G169 AA06 BA28A BA28B BC31A BC31B BD12A BD13A BD14A BD15A BE01A  
BE01B BE06A BE06B BE08B BE13A BE13B BE18A BE19A BE19B BE20A  
BE33A BE34A BE37A BE37B BE38A BE38B CB07 CB70 EC27  
4H006 AA02 AC41 BA05 BA46 BA81  
4H039 CA60 CC30  
4H048 AA01 AB40 AB84 VA32 VA56 VB10