

2023年4月6日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学

国立大学法人九州大学

メタンをメタノールに効率よく変換する鉄錯体触媒を開発

メタンを酸化してメタノールを得るための触媒として、新しい鉄錯体を開発しました。この錯体には、メタンを内部に捕捉することで効率よくメタンを酸化すると同時に、生成したメタノールの過剰酸化を防ぐ機能があります。これを用いて、水溶液中でのメタンからメタノールへの直接変換に成功しました。

メタンを酸化してメタノールを得ることを目指して、これまで多くの研究が行われてきました。しかしながら、メタンは最も酸化が困難な炭化水素であり、現在のところ、温和な条件下で、メタンをメタノールへ効率的かつ選択的に変換する手法は開発されていません。

本研究では、自然界に存在する、メタンを酸化する金属酵素の構造と反応機構から着想を得て、活性点近傍に疎水性環境を有する鉄錯体を開発しました。この鉄錯体を触媒に用いたところ、安価で安全な酸化剤を利用した、メタンからメタノールへの高効率かつ高選択的な直接変換に成功しました。

この反応では、水溶液中において50℃、約10気圧という温和な条件下で、メタンの酸化が進行します。触媒回転数は3時間で500回を超え、83%という高い選択性でメタノールを得ることができます。これだけの高効率と高選択性が得られるメカニズムとして、触媒の活性点である鉄原子近傍に疎水性環境があることで、この中にメタン（疎水性物質）を捕捉するとともに、生成したメタノール（親水性物質）が水溶液中に放出されるとともに、活性点に接近して過剰酸化が生じることを防ぐと考えられます。

このような「キャッチ・アンド・リリース機構」は、メタンからメタノールへの変換のみならず、さまざまな疎水性有機化合物を水中で効率的に化学変換する際に応用できる、重要な指針になると期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

小島 隆彦 教授

九州大学大学院工学府応用化学専攻

吉澤 一成 教授

研究の背景

メタン^{注1)}は天然ガスに含まれる気体で、二酸化炭素の 20 倍程度の大きな温室効果を有しており、二酸化炭素と同様に、工業の発展に伴って年々排出量は増加しています。また、気体であるため運搬が困難で、化学原料および燃料としての利用には多くの課題があります。一方、メタンの酸化生成物であるメタノール^{注2)}は、運搬しやすい液体であり、かつ多くの用途がある物質です。環境・エネルギー問題への関心と、その解決への要請の高まりに伴い、メタンからメタノールへの変換を効率的に行う方法の開発が求められています。メタンからメタノールへの変換では、メタンの C-H 結合の一つを酸化する必要がありますが、C-H 結合の強さは物質によって異なり、メタンの C-H 結合の結合解離エネルギー (BDE)^{注3)}は非常に高く、この結合を変換することは極めて困難である上、メタノールの C-H 結合の BDE がそれより弱いために過剰酸化が生じやすいことから、メタンをメタノールへ選択的に変換することは、高難度な反応とされています。

一方、自然界では、メタンからメタノールへの触媒的変換を行う酵素として、水溶性メタンモノオキシゲナーゼ (sMMO) が知られています。その活性部位には二つの鉄イオンを取り囲むように疎水場^{注4)}が存在しており、ここに、酸素とメタンが捕捉されることで、高効率な酸化反応が実現されます。今回、本研究チームは、sMMO の構造から想起した鉄錯体を触媒に用いて、水溶液中で、メタンを錯体内に捕捉して酸化し、生成物であるメタノールを放出するというメカニズムによる、メタンの触媒的酸化反応系を開発しました。

研究内容と成果

本研究では、sMMO の活性部位の構造に着想を得た鉄錯体として、鉄四価オキソ錯体を作成しました (参考図 a)。これを用いて、水とアセトニトリル (体積比 95:5) の混合溶媒中 50°C で、メタンの触媒的酸化反応^{注5)}を行ったところ、反応時間 3 時間で触媒回転数 500 回、選択性 83% でメタノールを得ることに成功しました (参考図 b)。また、疎水場を持たない触媒とその活性を比較すると、触媒回転数は約 7 倍、メタノール選択性は約 2 倍向上していました。この触媒活性は、これまで報告されている分子触媒の活性の中で最高値であり、水溶液中での反応に対して活性点近傍に疎水場を配置する触媒設計の有効性が示されました。

この反応は、疎水場を有する鉄錯体触媒がメタンを含む疎水性有機基質を選択的に捕捉して酸化し、得られた親水性の酸化生成物を排出するという「キャッチ・アンド・リリース」のメカニズムで進行したと考えられます。すなわち、水溶液中において触媒中の疎水場が疎水性基質であるメタンを捕捉し、電子移動酸化剤^{注6)}によって酸化活性種である鉄四価オキソ錯体が生成した後、メタンがメタノールへと酸化されると推定されます。メタンが触媒分子の疎水性第 2 配位圏^{注7)}に捕捉される様子については、分光学的測定によって明らかにしており、その捕捉平衡の熱力学的解析から、水溶液中においてメタンが触媒中の疎水場に強く捕捉されていることが分かりました。また、触媒反応中に生成する活性種について、ラマンスペクトル測定および密度汎関数理論 (DFT) 計算^{注8)}の結果、通常の鉄四価オキソ錯体よりも鉄-酸素間の二重結合が弱まっており、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子^{注9)}の強いトランス影響^{注10)}によって、通常の鉄四価オキソ錯体よりも高活性な状態にあることを明らかにしました。これらのことから、疎水場を導入した NHC 配位子は、鉄四価オキソ錯体の活性を上げると同時に、活性種近傍にメタンを捕捉することで、触媒的酸化反応を促進していることが示唆されました。

今後の展開

今後さらに、さまざまな疎水性第2配位圏を有する錯体分子触媒の開発を進め、本研究で開発した「キャッチ・アンド・リリース酸化」の考え方に基づいて、水溶液中における芳香族化合物の有用かつ無害な化学物質への変換反応を検討する予定です。これを通じて、石油などの天然炭素資源の有効利用だけでなく、水圏環境の浄化を含めた環境問題の解決に向けた有効な方法論の確立を目指します。

参考図

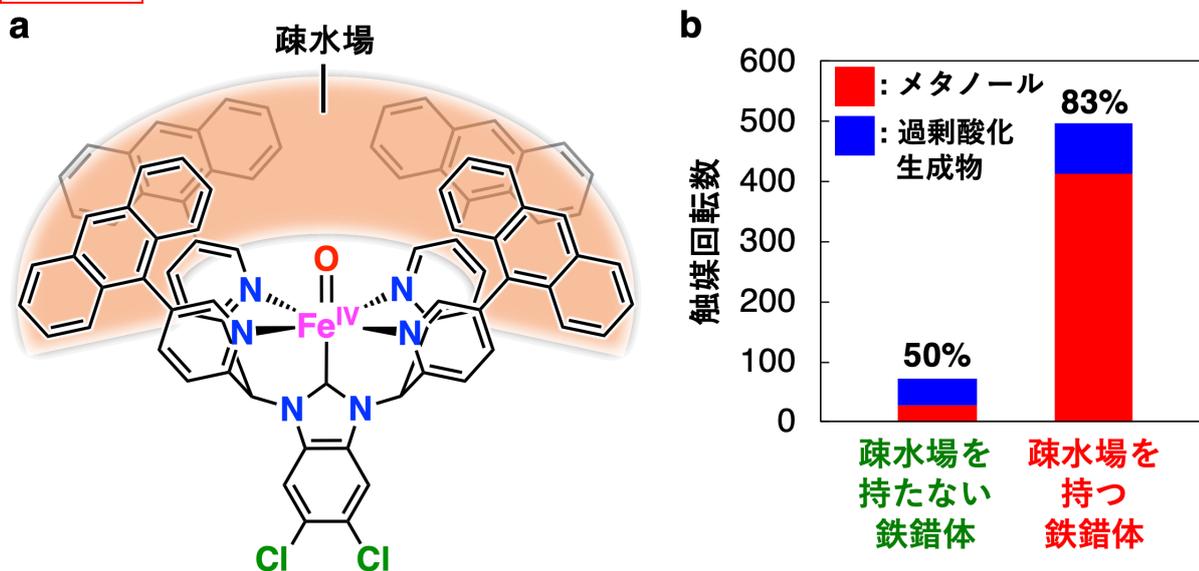


図 本研究に用いた鉄錯体（鉄四価オキソ錯体）の構造 (a) とメタン酸化反応の結果 (b)

a: オキソ配位子のトランス位に、トランス影響の強い NHC 配位子を導入し、その第2配位圏にアントラセニル基に基づく疎水場を構築した。

b: 鉄錯体濃度 1 μM , 過硫酸ナトリウム濃度 5.0 mM を含む水溶液中において、50 $^{\circ}\text{C}$ 、メタン圧力約 10 気圧下において触媒的酸化反応を 3 時間行ったところ、触媒回転数約 500 回、生成物のメタノール選択性 83%を達成した。

用語解説

注1) メタン (CH_4)

メタンは最も単純な炭化水素化合物で、天然ガスの主成分として知られている。主な放出源として、湿地や水田、家畜、および天然ガスの生産やバイオマス燃焼が挙げられる。メタンの世界の平均濃度は毎年上昇傾向にあり、排出量を抑える取り組みが行われている。

注2) メタノール (CH_3OH)

メタノールは、メタンの酸化生成物の一つ。幅広い用途があり、化学物質の原料、ガソリンのような燃料、プラスチックなど、現在の化学産業に欠かすことのできない原料として用いられている。

注3) 結合解離エネルギー

1つの化学結合を均一に開裂させ、構成する2つの原子を無限遠に引き離すために必要なエネルギー。C-H結合については、メタンでは 105 kcal mol^{-1} 、メタノールでは 96 kcal mol^{-1} である。

注4) 疎水場

水との親和性が低い反応場のこと。水との親和性の低い化合物（疎水性基質）を取り込むことが可能であり、特に、生体内における酸化酵素は、疎水場を用いて水中における高効率、高選択的な変換反応を行っている。

注5) 触媒的酸化反応

それ自身は見かけ上変化せず、化学反応の速度を速める物質を触媒と呼ぶ。その触媒を用いて、他の化学物質を酸化する反応のこと。

注6) 電子移動酸化剤

ある物質から電子を奪うことを酸化といい、その電子を奪い取る物質のこと。

注7) 第2配位圏

金属イオンと配位子が結合した錯体中における、金属イオンに直接結合した原子の範囲（第1配位圏）より外側のこと。

注8) 密度汎関数理論 (DFT) 計算

量子力学の基本原理を化学に適用することで分子の性質を明らかにする方法。電子密度分布から反応のポテンシャルエネルギー曲面を予測することで、そのしくみを理解することができる。

注9) *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子

炭素は通常、価電子を8個持つが、これが6個しかない不安定な化学種をカルベンといい、高い反応性を持つ。環状カルベンの隣接原子として窒素原子が存在する場合、カルベンは安定化され、窒素原子上に置換基を導入することで、さらに取り扱いが容易になる。NHC配位子は、トランス位（反対側）に位置する配位子を非常に置換活性にする。

注10) トランス影響

金属錯体において、配位子Aが、そのトランス位に存在する配位子Bと金属中心との結合を弱める度合いのこと。

研究資金

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 (CREST)、科研費、他の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Selective methane oxidation by molecular iron catalysts in aqueous medium
(水性媒体中における鉄触媒による選択的なメタン酸化反応)

【著者名】 Hiroto Fujisaki, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima

【掲載誌】 Nature

【掲載日】 2023年4月5日

【DOI】 10.1038/s41586-023-05821-2

問合わせ先

【研究に関すること】

小島 隆彦 (こじま たかひこ)

筑波大学数理物質系 教授

URL: <http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Site/Home.html>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

九州大学広報室

TEL : 092-802-2130

E-mail: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp