

多核銅錯体が触媒するメタン酸化

同志社大学 理工学部
機能分子・生命化学科
教授 小寺 政人

2025年2月25日

背景

- メタンは日本近海に大量に埋蔵されており、石油資源の枯渇に伴いメタンを炭素源として有機化合物に変換する試みが注目されている。
- しかし、メタンはアルカンの中で最も強いC-H結合を持つため、これを選択的にメタノールに変換するのは困難なプロセスであり、現在までにガス状アルカンを直接的・高効率・高選択的にアルコール及びアルデヒドへ変換できる触媒の報告はない。



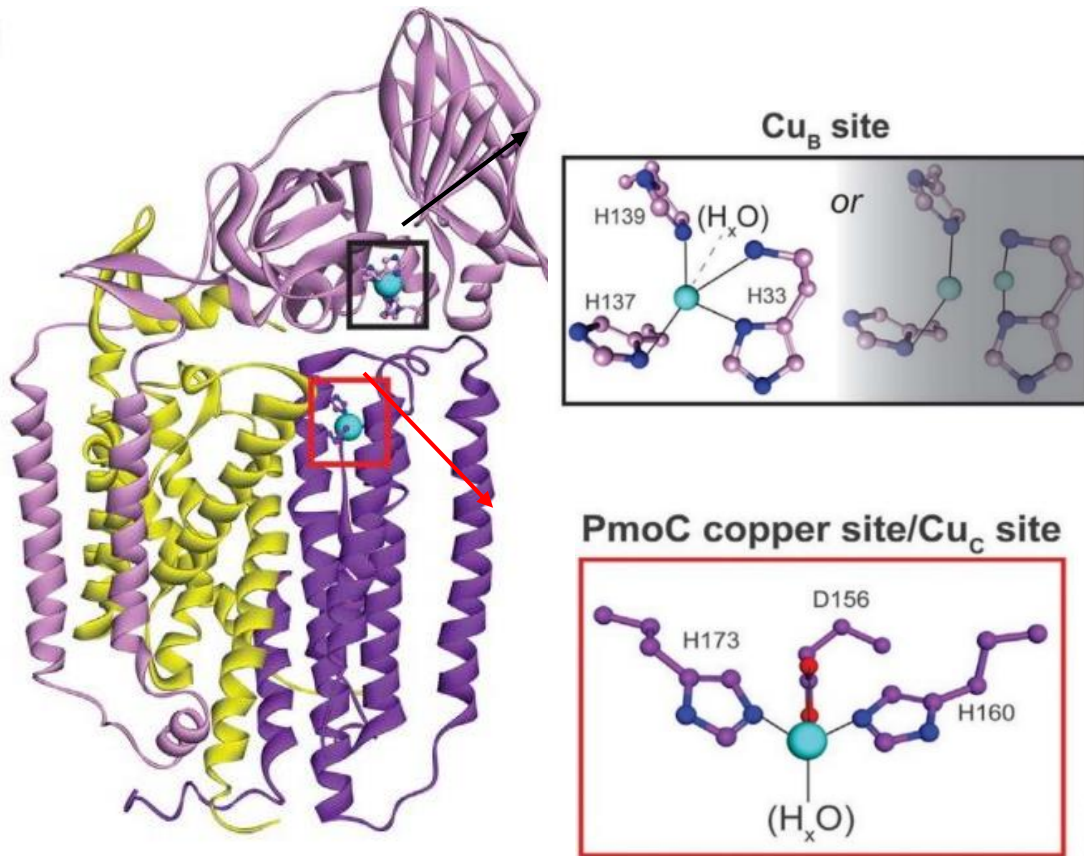
メタン等のアルカンを**より効率よく高選択的に直接酸化してアルコールに変換することができる酸化触媒の創製**を目指した。

従来技術の紹介①

Particulate methane monooxygenase (pMMO)

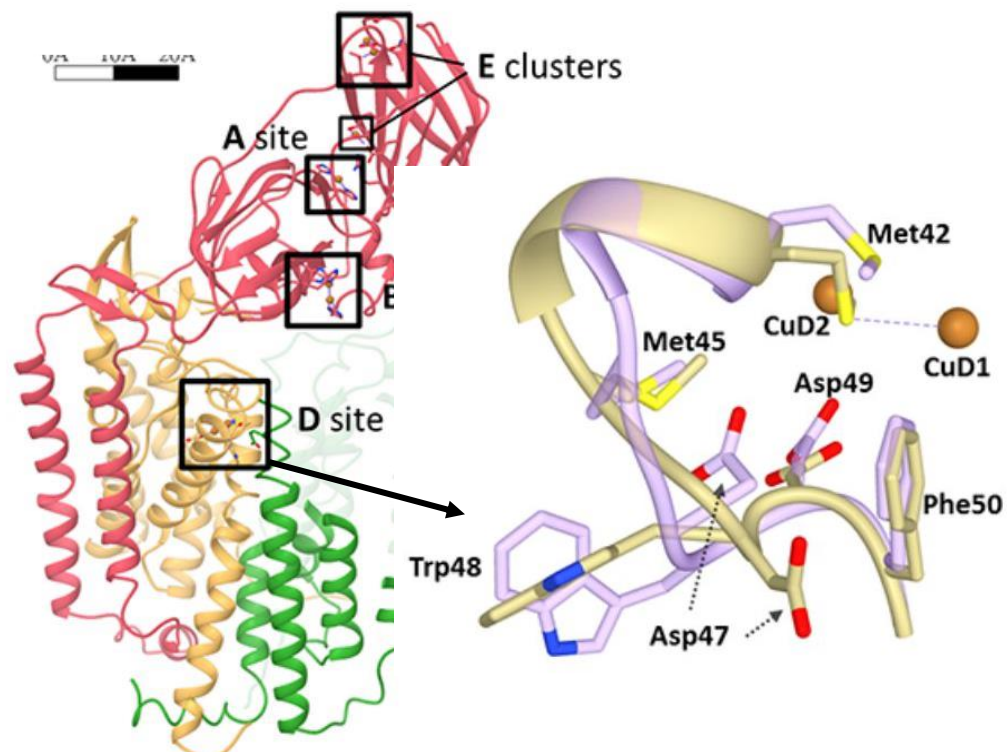


Rosenzweig's work (crystal structure)



Ross et al., *Science*. **2019**, 364, 566-570.

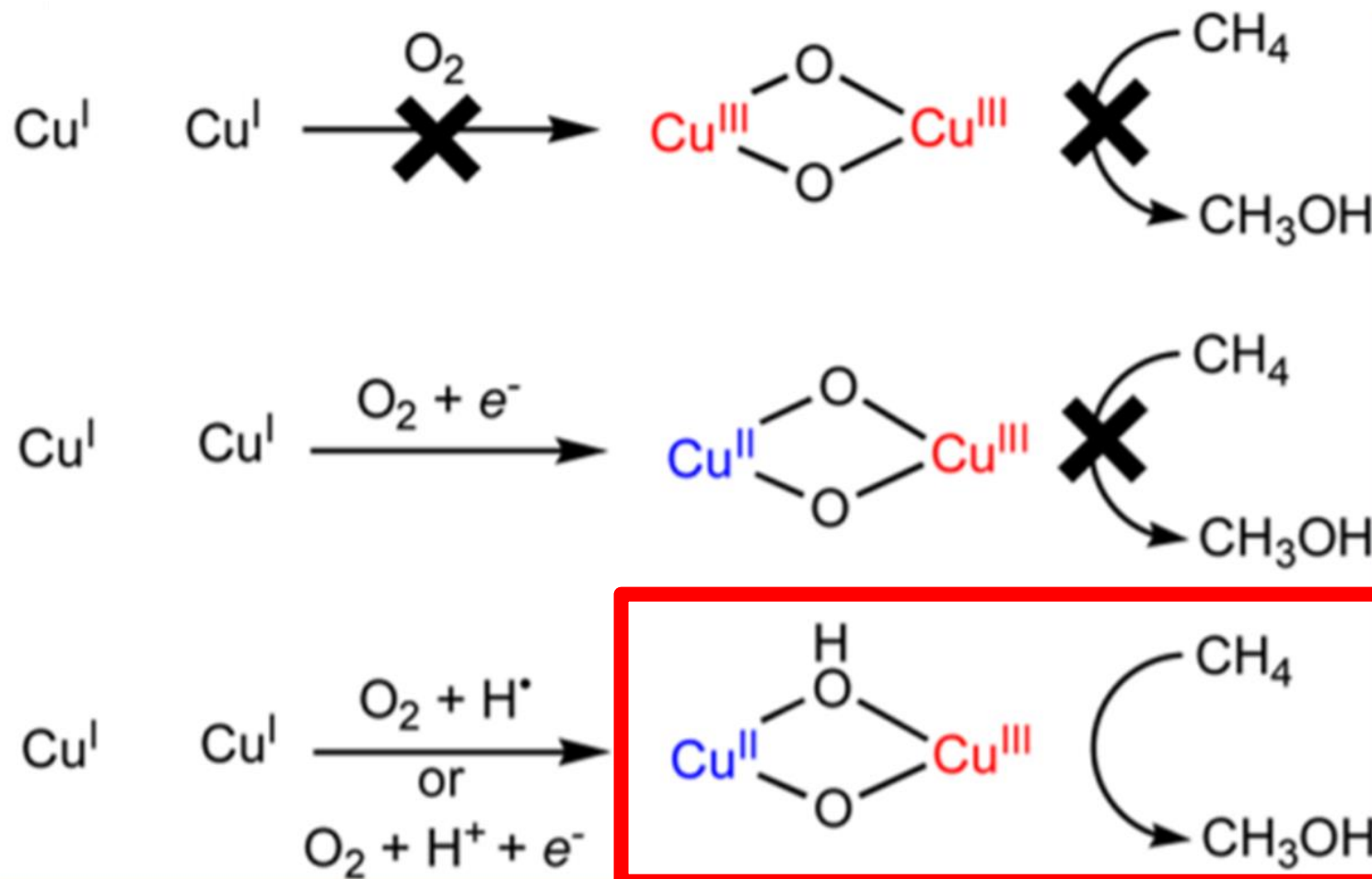
Chan's work (cryo-EM structure)



S. I. Chan, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 9922-9932.

従来技術の紹介②

Yoshizawa's work (DFT 計算)

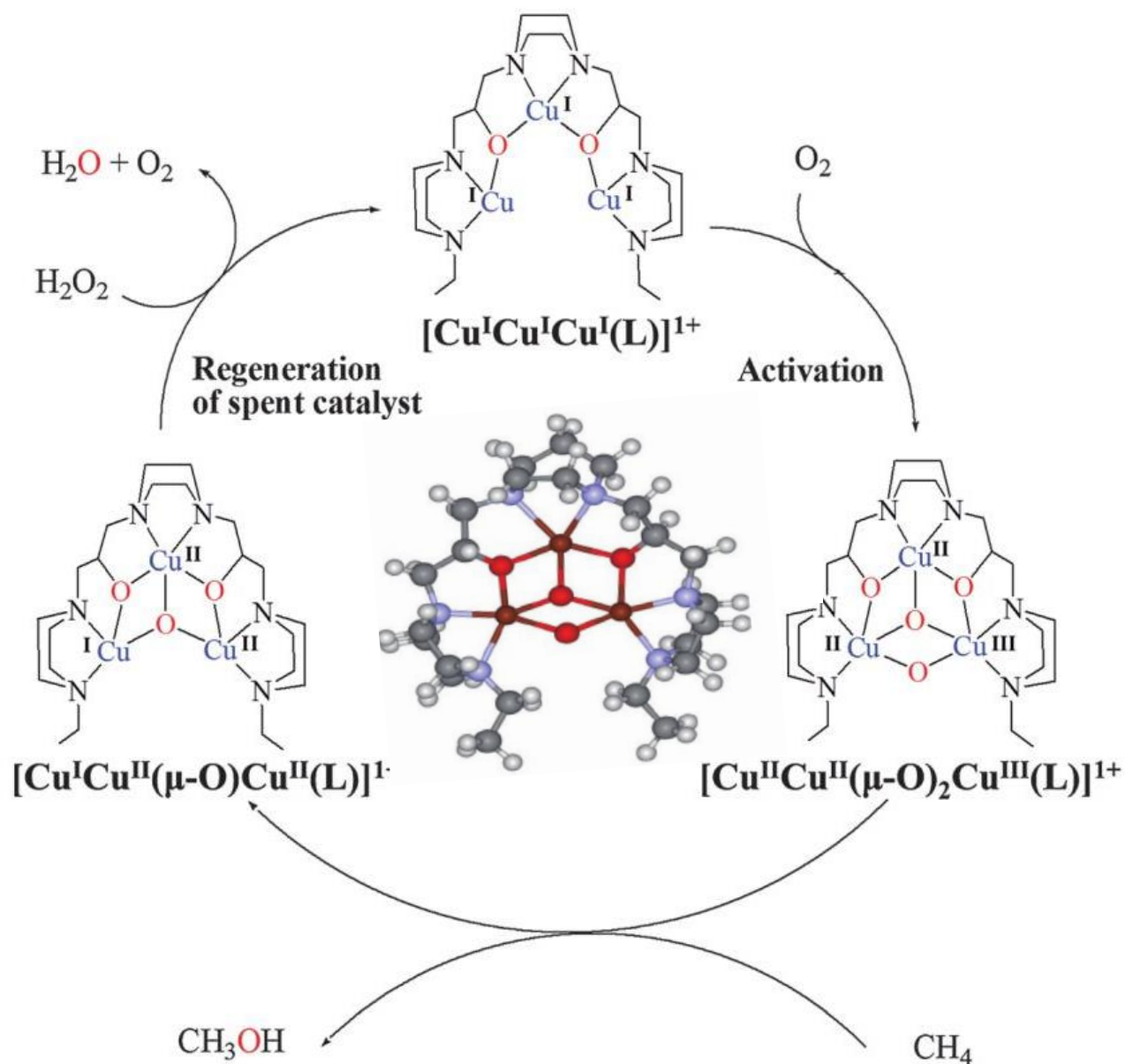


K. Yoshizawa, et. al., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7907–7917.

(μ-オキソ)(μ-ヒドロキソ)Cu^{II}Cu^{III} 錯体はメタンの強いC-H結合を酸化切断できる高い酸化活性を示すと提案された。

従来技術とその問題点①

Chan's work: 三核銅錯体が触媒するメタン酸化

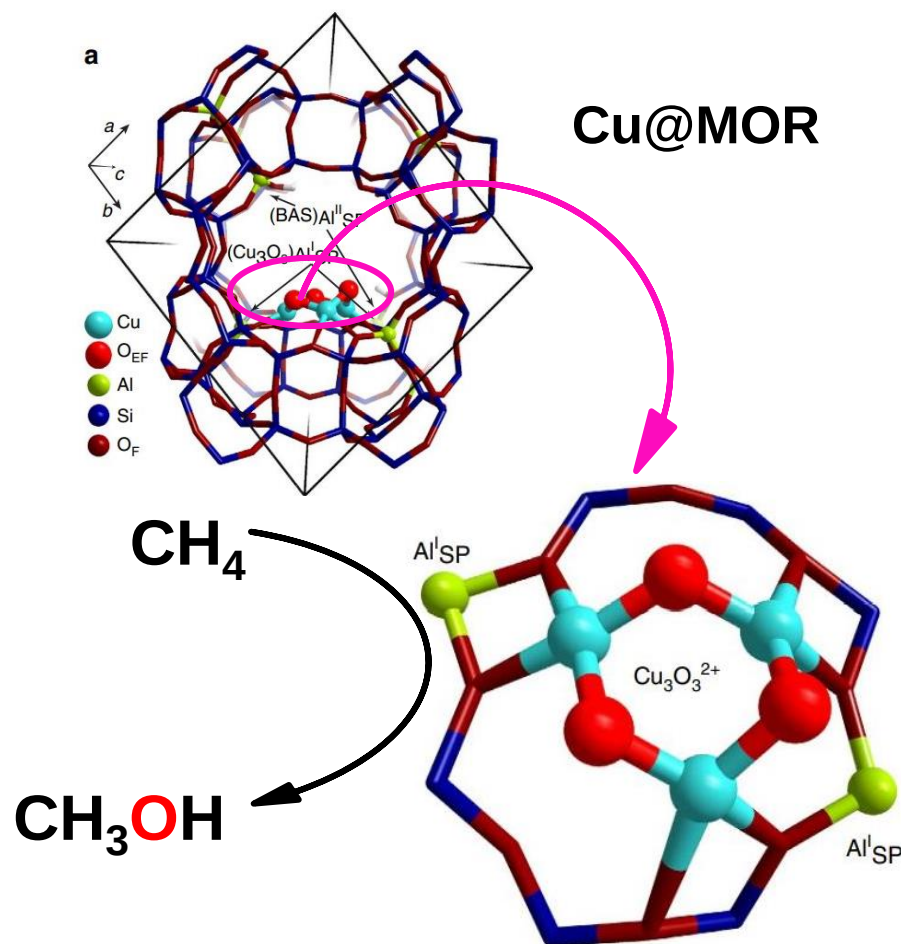


問題点

- (1) 配位子の構造が複雑で合成が困難である。
- (2) 触媒活性が低い。
- (3) 生成するメタノールはメタンよりも酸化されやすく、過剰酸化が進行する。
- (4) メタン酸化によるメタノールへの選択的変換の手法が導入されていない。

従来技術とその問題点②

Lercher's work: 銅イオン交換ゼオライト(モルデナイト)を用いたメタン酸化

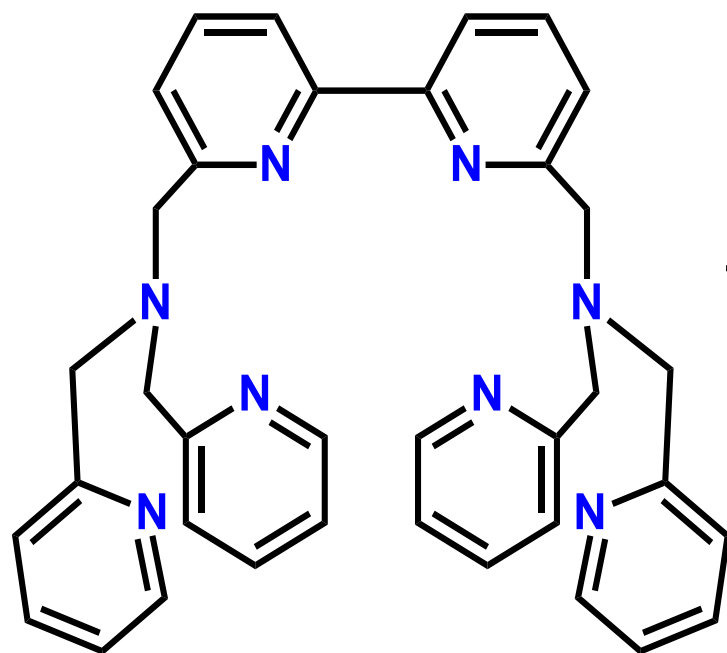


問題点

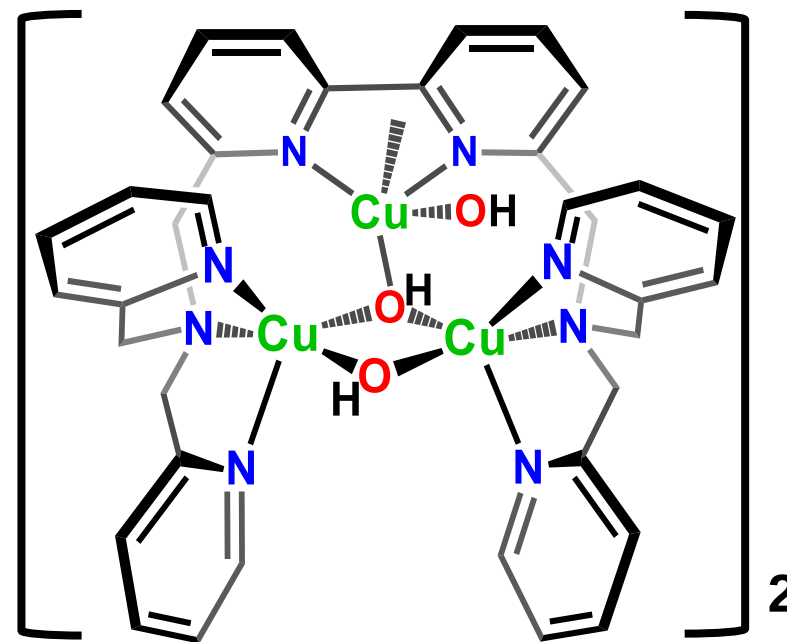
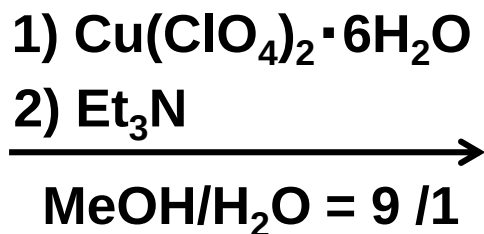
- (1) イオン交換ゼオライトによる本手法はそもそも触媒反応ではないためにメタン酸化の変換率が低い。
- (2) メタン酸化には200℃以上の高温が必要であり、常温常圧では反応が進行しない。
- (3) 生成したメタノールの放出が律速段階であり、メタノール生成の効率が悪い。

本研究における技術について

新規六核銅錯体の合成



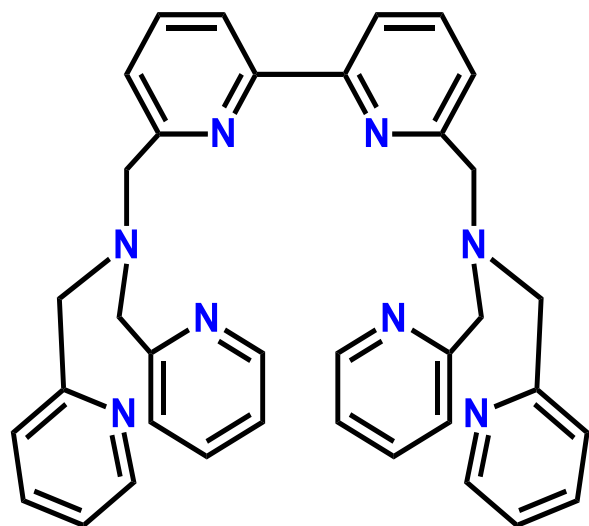
多核化配位子
6-hpa⁰



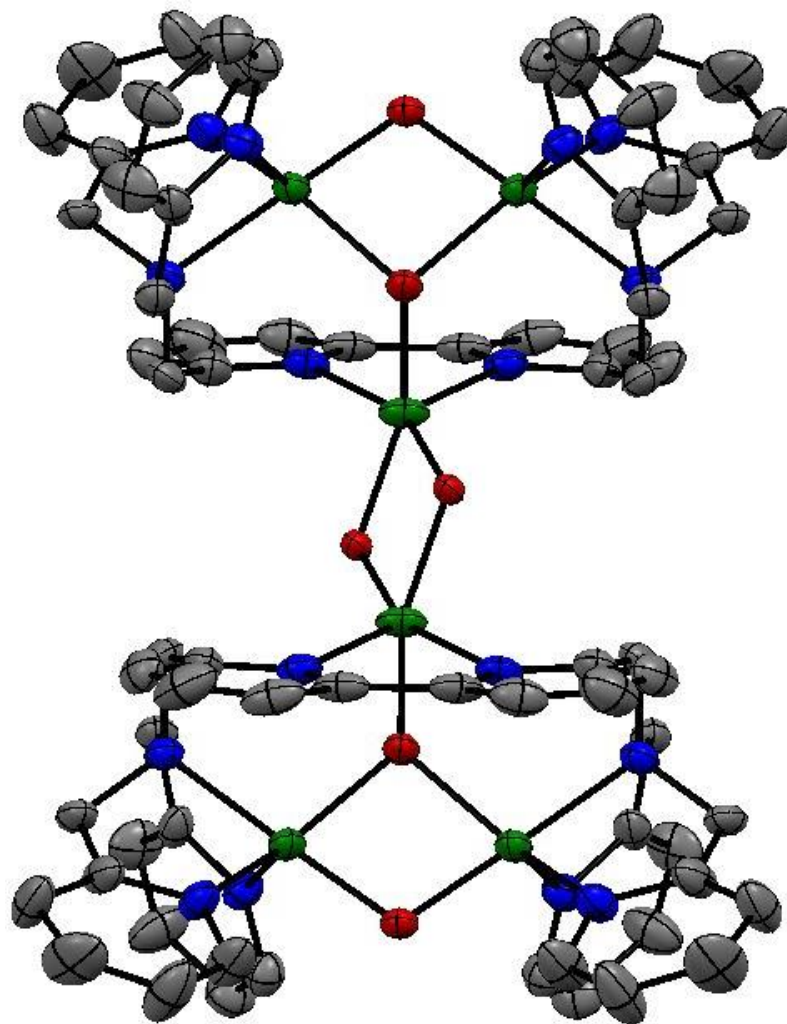
六核銅錯体
 $[\text{Cu}_3(\text{OH})_3(6\text{-hpa}^0)]_2(\text{ClO}_4)_6$ (1)

本研究における技術について

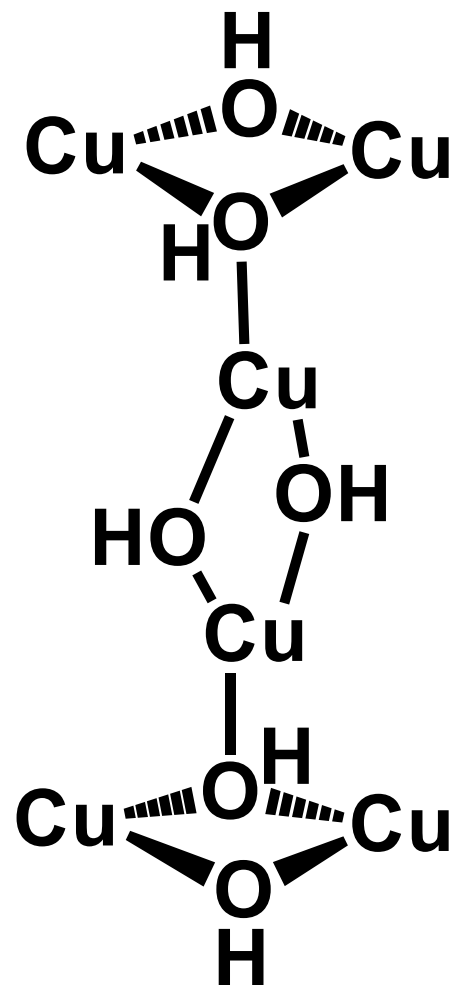
新規六核銅錯体の構造



多核化配位子
6-hpa⁰



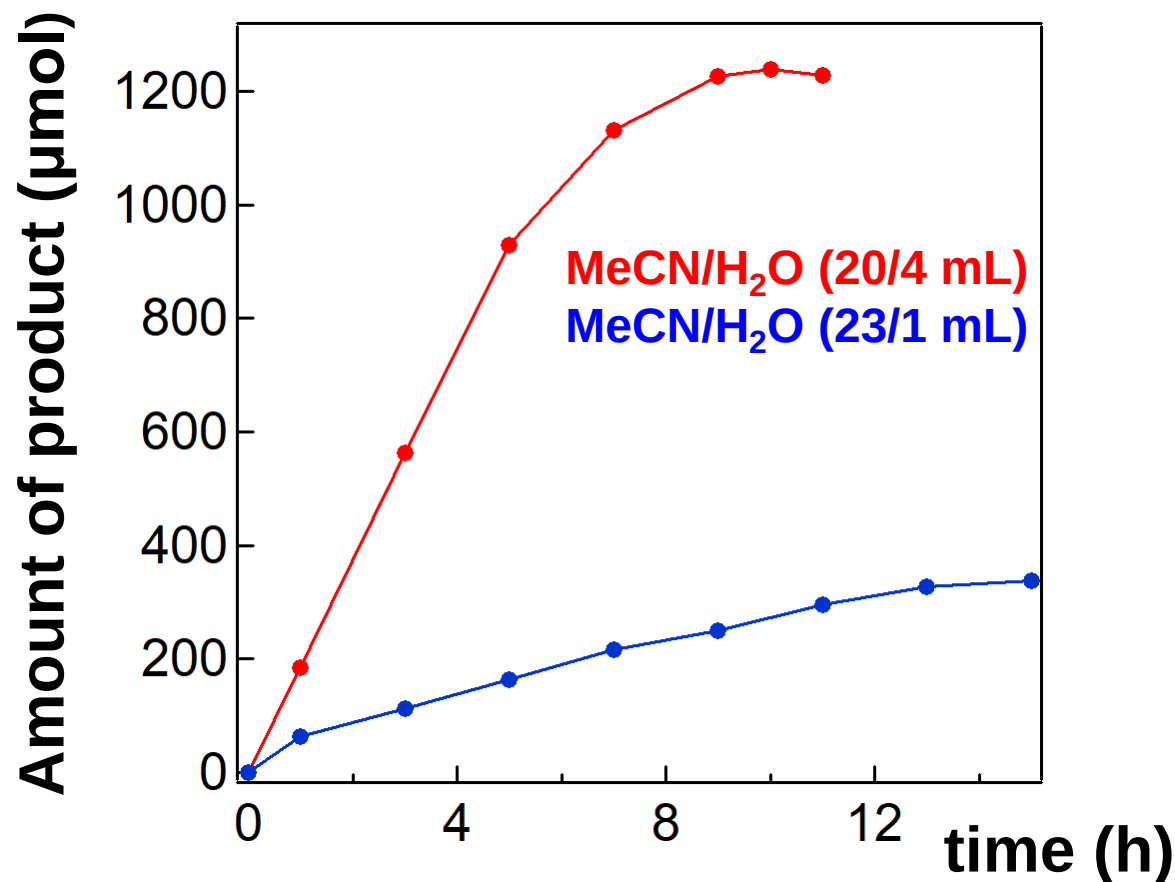
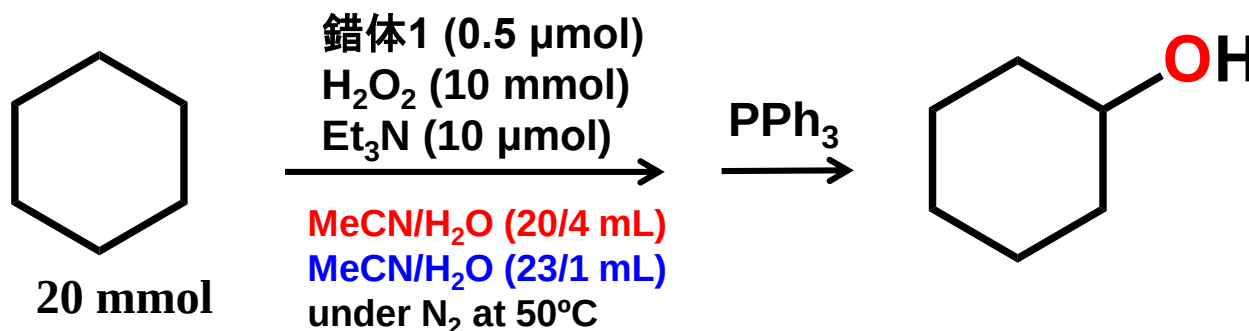
六核銅錯体のORTEP図
[Cu₃(OH)₃(6-hpa⁰)]₂(ClO₄)₆ (1)



六核銅錯体の
架橋構造

本研究における技術について

アルカン酸化における水の効果：水存在下ではTONは2500と高活性



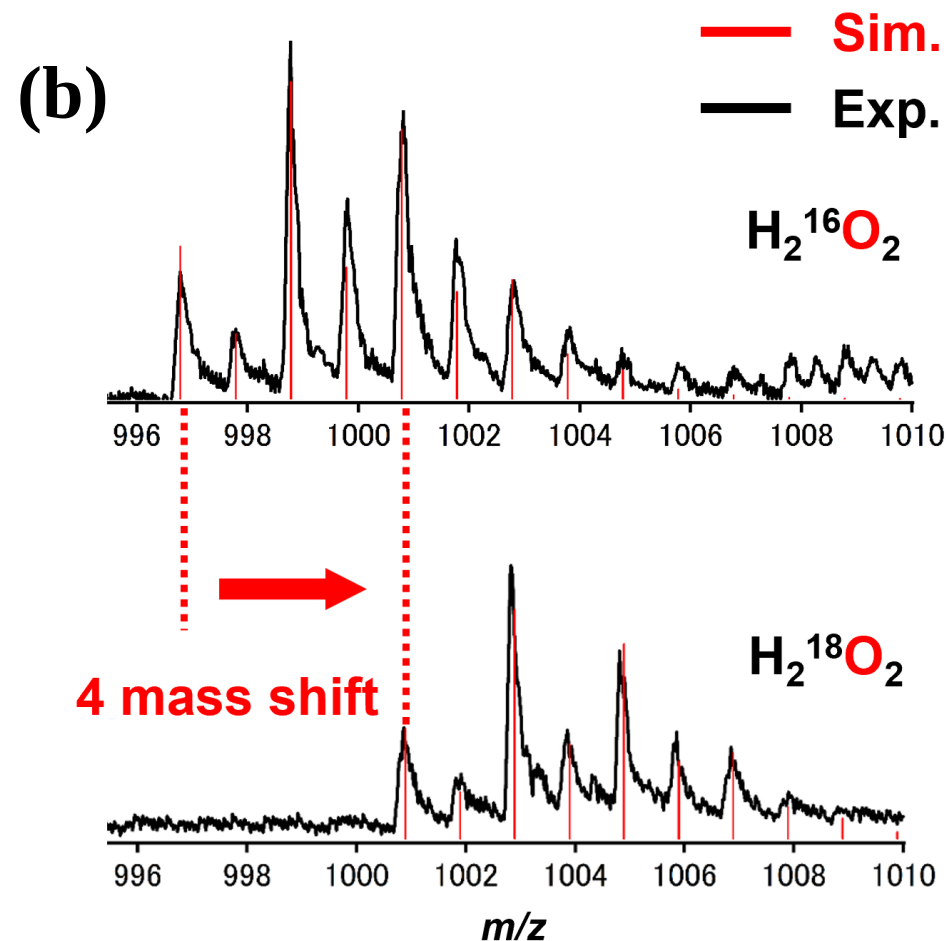
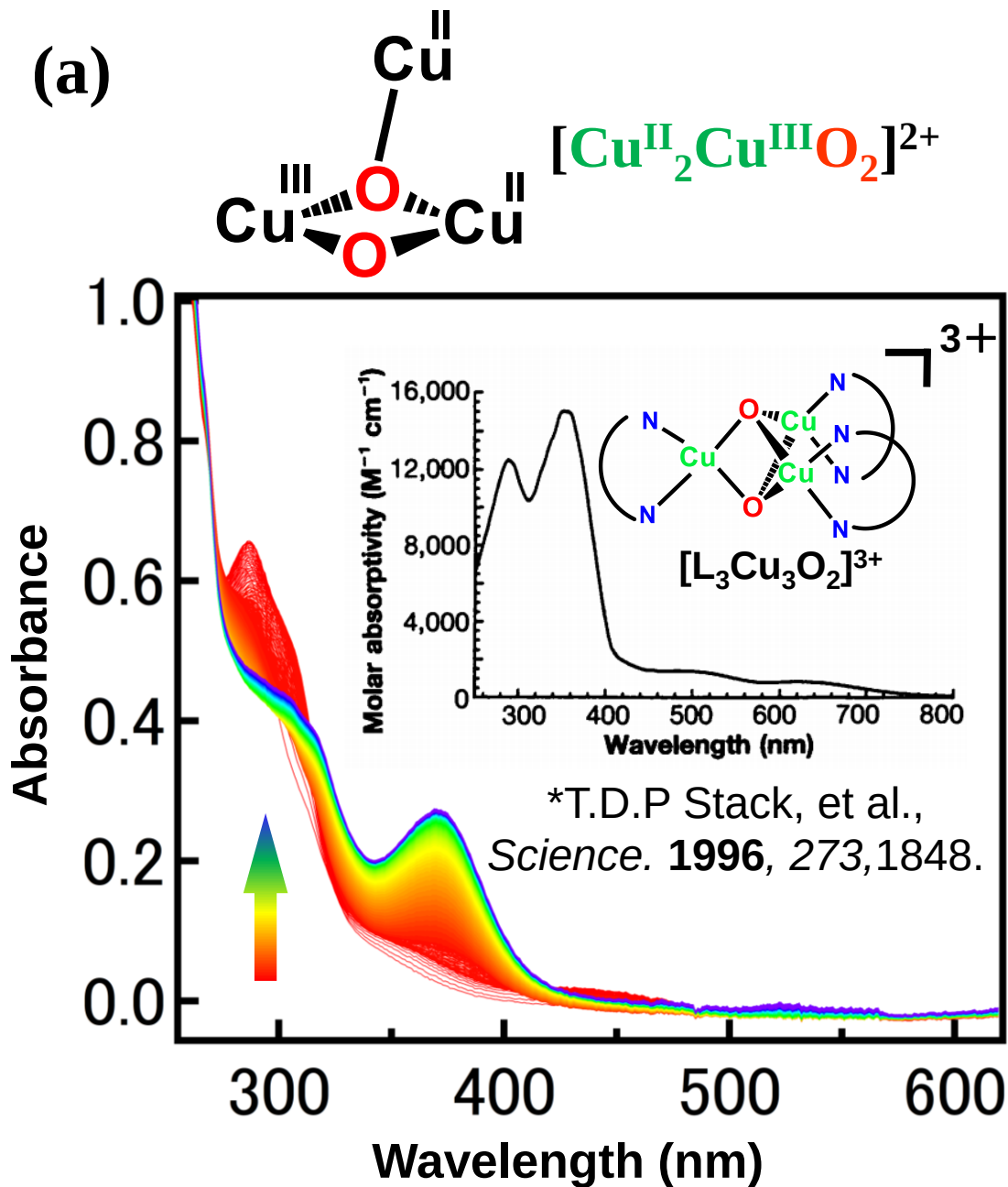
**H₂O-rich media
more reactive**

本錯体は水の存在量を4
倍にするとアルカン酸化
活性が5倍向上した。

**H₂O-poor media
less reactive**

本研究における技術について

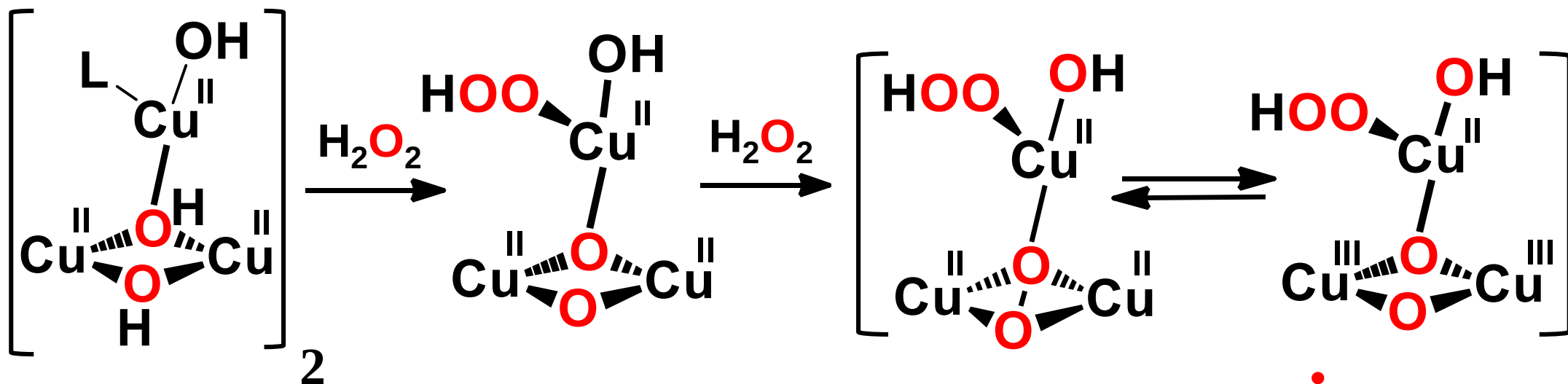
H_2O_2 活性化: 水の低濃度条件下では不活性種が生成



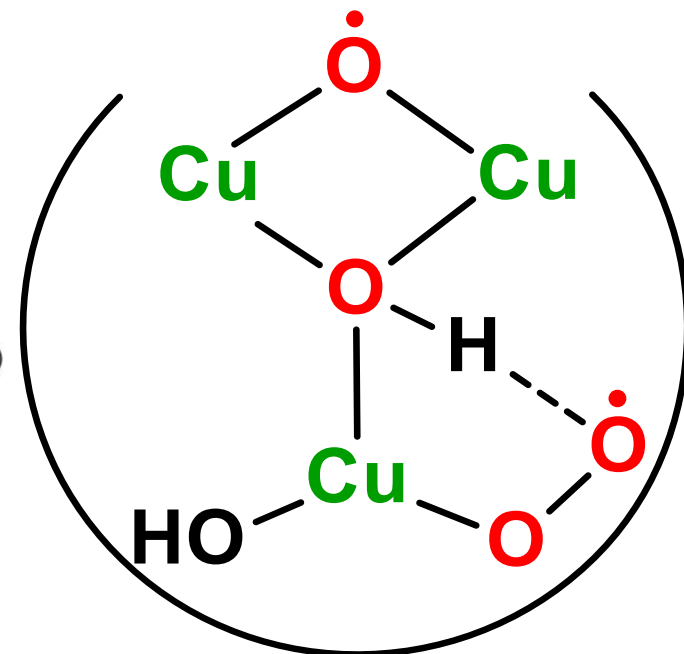
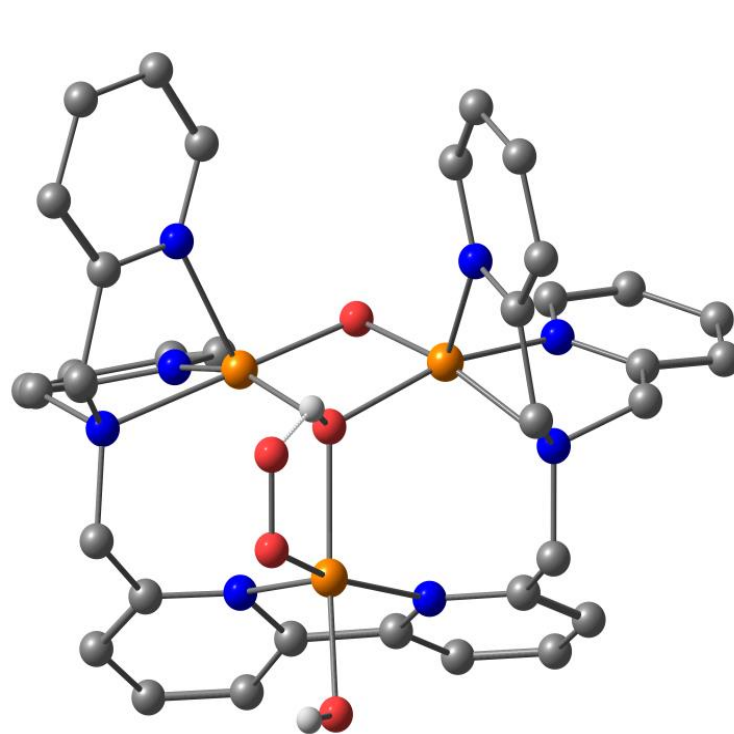
m/z	
997	$[\text{L} + 2\text{Cu}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{III}} + 2^{16}\text{O} + 2\text{ClO}_4]^+$
1001	$[\text{L} + 2\text{Cu}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{III}} + 2^{18}\text{O} + 2\text{ClO}_4]^+$

本研究における技術について

H_2O_2 活性化: 水存在下での酸化活性種生成機構



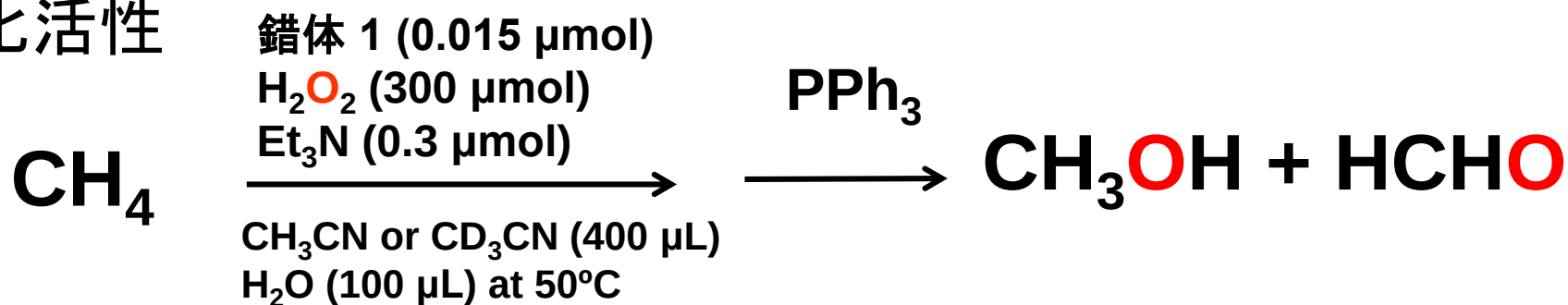
水存在下ではCu-OOH
のH原子の二核銅部位
のO原子へのPCETが
進行して活性種が生成



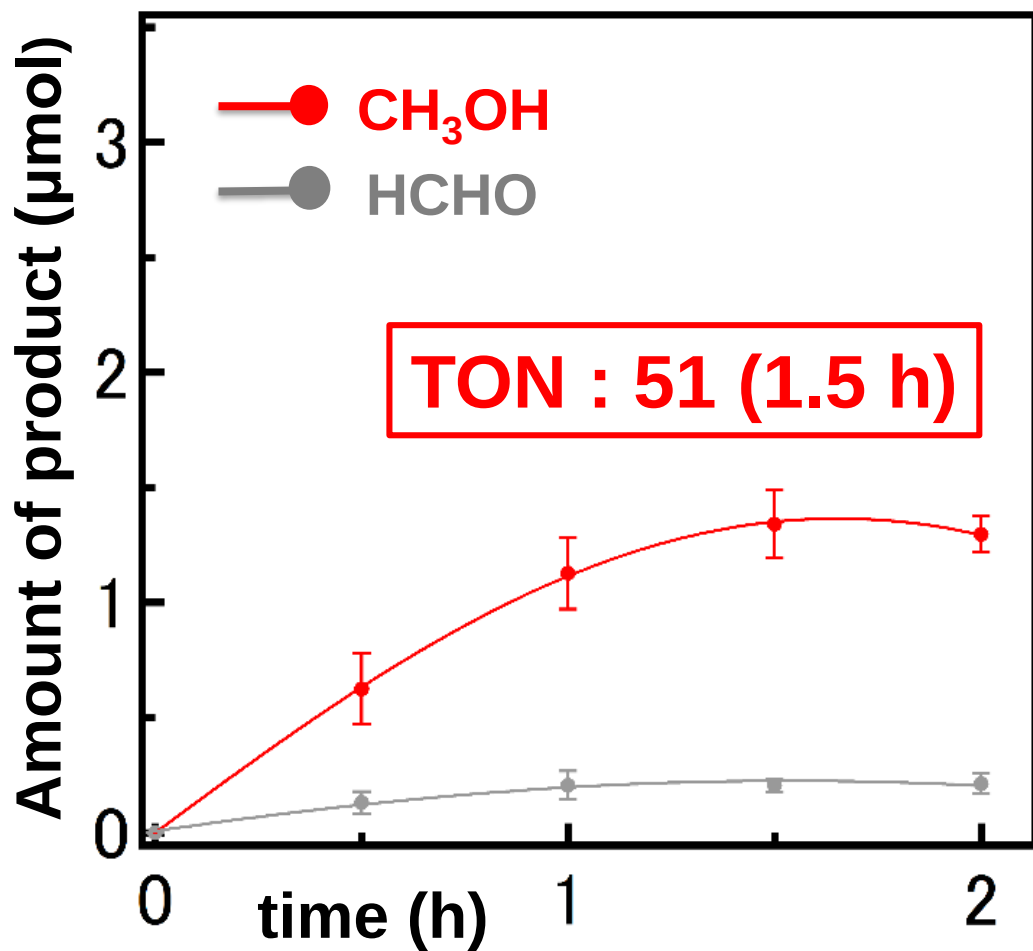
酸化活性種

本研究における技術について

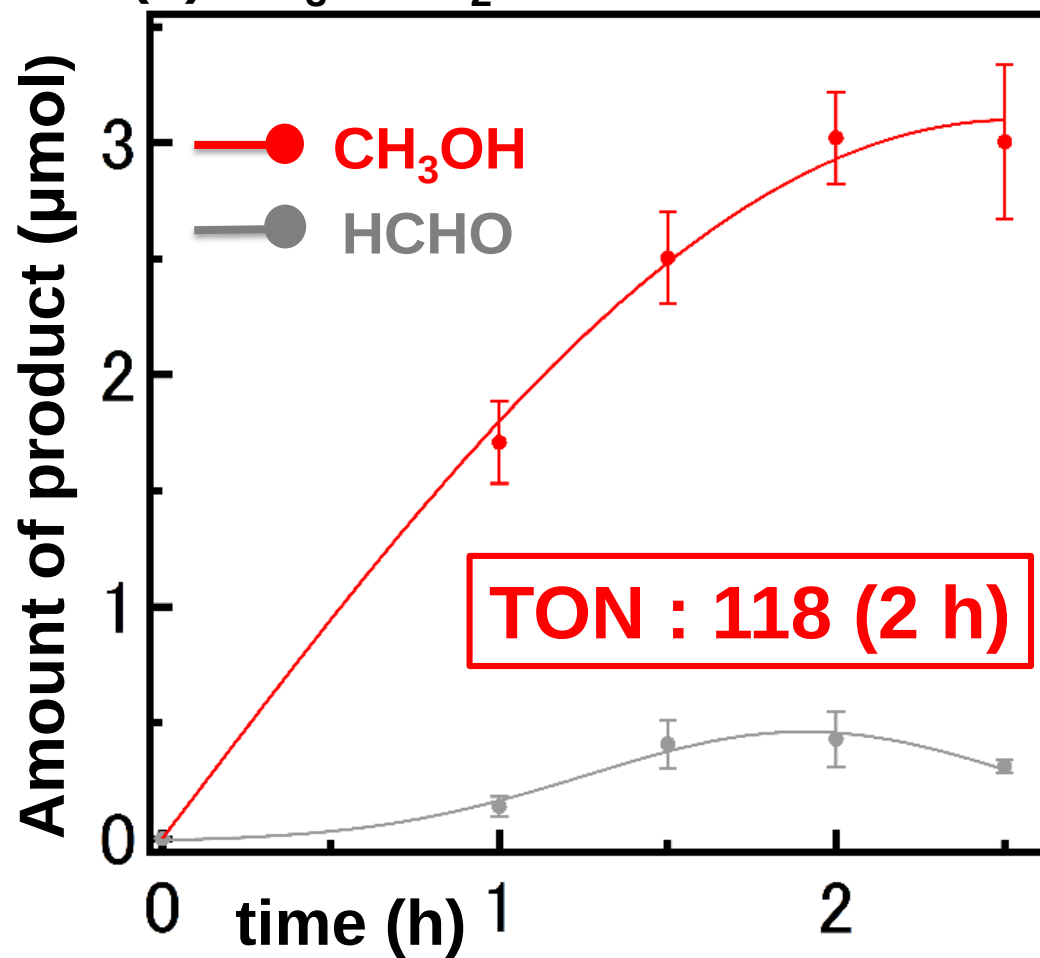
高いメタン酸化活性



(a) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$

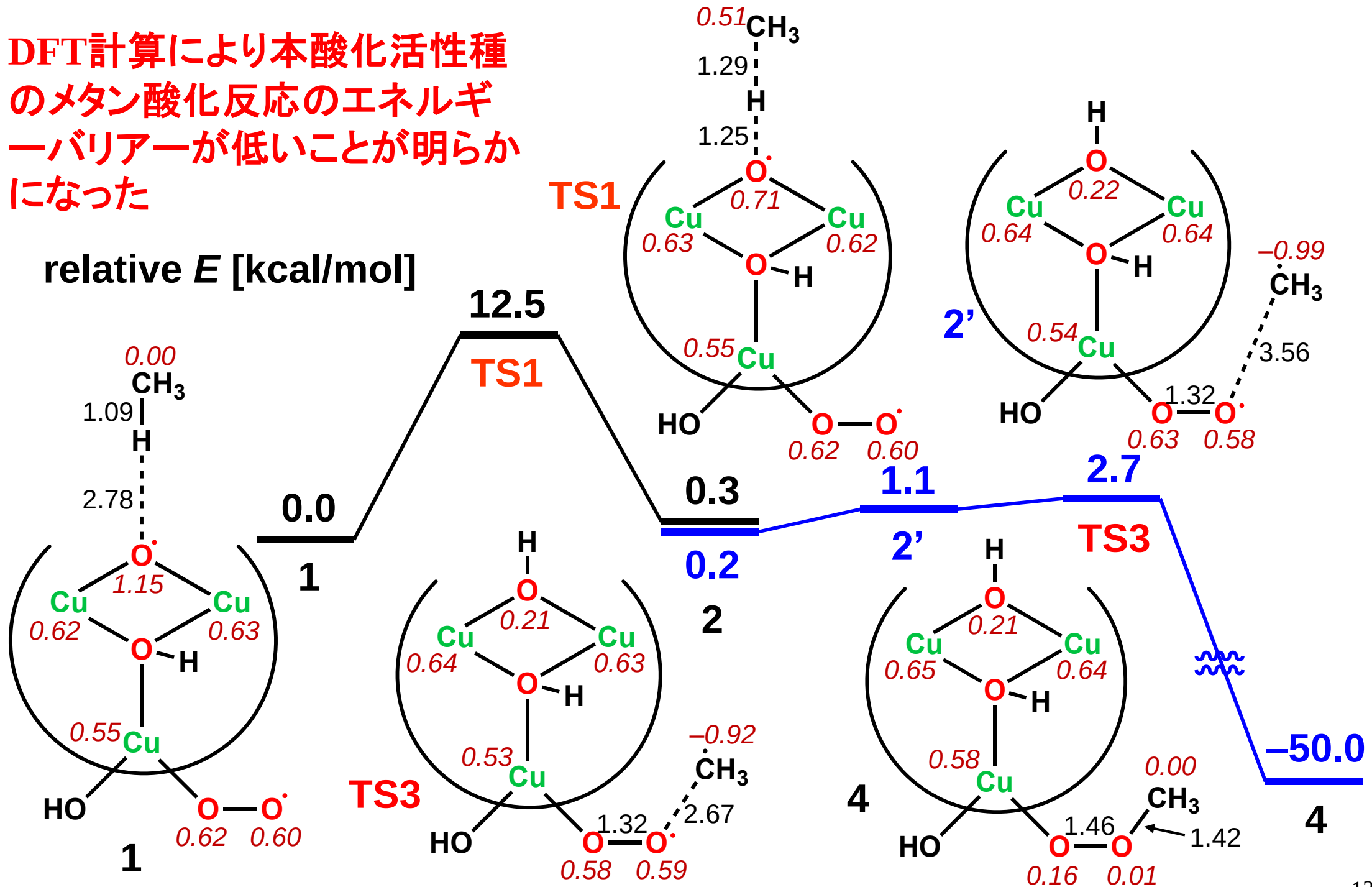


(b) $\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$



本研究における技術について

DFT計算により本酸化活性種のメタン酸化反応のエネルギーバリアーが低いことが明らかになった



想定される用途

- 本研究で創製した多核銅錯体をメタンを原料とした効率的なメタノール製造の酸化触媒として用いることで、シェールガスや海底に存在するメタンハイドレートなどに大量に含まれるメタンを石油に代わる炭素源として活用することができる。
- また、達成された高いアルカン酸化活性に着目すると、アルケンのエポキシ化やベンゼンの酸化といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 本研究において、当初の「直接的」「高効率」「高選択的」の3つの目的のうち、「直接的」「高効率」の2点については克服した。
- 一方、「高選択的」については、実用レベルに至っておらず、今後実験等により、選択的メタン酸化を実現しうる条件を見出す必要があると考えている。

企業への期待

- 高選択的なメタン酸化の実現に向けて、共同研究等で協力していただける企業をお待ちいたします。

企業への貢献、PRポイント

- メタン等のアルカンをより効率よく高選択的に直接酸化してアルコールに変換することができる酸化触媒の開発が実現すれば、大量に存在するメタンの有効利用に資する基盤技術となります。
- 是非、企業様からのご連絡をお待ちしております！

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 ：
「新規物質、六核銅錯体の製造方法、二核銅錯体の製造方法、及び、メタンをメタノールに酸化させる方法」
- 出願番号 ： 特願2021-151154
- 出願人 ： 学校法人同志社
- 発明者 ： 小寺政人、田中皐晴

産学連携の経歴(過去3年)

- 2016年-2022年
JST「戦略的創造研究推進事業（CREST）」にて
「バイオインスパイアード二核金属メタン酸化触媒の開発」を実施

お問い合わせ先

同志社大学

リエゾンオフィス／知的財産センター

T E L 0 7 7 4 - 6 5 - 6 2 2 3

e-mail jt-liais@mail.doshisha.ac.jp