

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2025

Aug.

News Letter

22

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

固体型配位子と金属錯体により実現する
室温高活性メタン-メタノール変換触媒

名古屋大学大学院理学研究科・准教授

A01班 山田 泰之

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介

「固体型配位子と金属錯体により実現する室温高活性メタン→メタノール変換触媒」



名古屋大学大学院・准教授

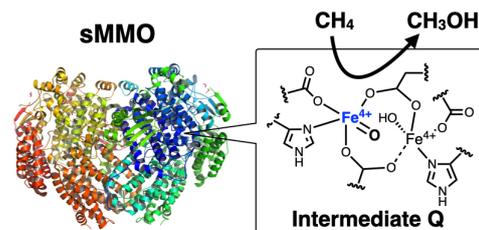
A01 山田 泰之

yamada.yasuyuki.i6@f.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

メタンは天然ガスやメタンハイドレートして地球上に豊富に存在するものの、高い C-H 結合解離エネルギー (105 kcal/mol) を持つ化学的に安定な分子であり、有用有機小分子へと化学変換するためには高温・高圧の反応条件が必要であるため、もっぱら燃料として利用されている。一方でメタンは CO₂ の 20 倍以上の温室効果を示すことが知られているが、近年世界各地の大気中におけるメタン濃度が上昇しており、地球温暖化への影響が懸念されている。自然界においてメタン酸化酵素 (MMO) が実現しているように、室温付近の温和な条件下において人工触媒を用いたメタン→メタノール高効率変換を達成できれば、炭素資源循環・環境問題の観点からも有効であるが、その触媒開発は難易度が極めて高いことが知られている。高難易度の要因は特に、1) 化学的安定性の高いメタンの C-H 結合を温和な条件下で効率良く活性化するための触媒反応活性種の開発、2) メタンよりも反応性が高いメタノールの過剰酸化の抑制、といった本質的な問題をクリアしつつ、高価な試薬を用いることなく低環境負荷かつ高効率に反応を進行させることが要求される点にある。

MMO の一種である sMMO は、反応活性中心として右図に示す高原子価鉄オキシ種を利用している。これらの高原子価鉄オキシ種型反応活性種は、プロトン共役電子移動を利用して、安定なメタンの C-H 結合を低エネルギーで活性化できるポテンシャルを持っている。筆者は本学術変革領域研究において、室温においてメタンの C-H 結合を効率良く酸化活性化してメタノールへと変換可能な高原子価鉄オキシ種型触媒の開発に取り組んでいる。



sMMO の反応活性中心の模式図とメタン→メタノール変換。

2. これまでの研究成果

筆者らが注目しているのは、 μ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体をベースにした鉄オキシ種型酸化触媒である。これまでに筆者らが開発した一連のメタン酸化触媒を次ページの図に示した。^[1-3] これらは第一世代： μ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体^[1]、第

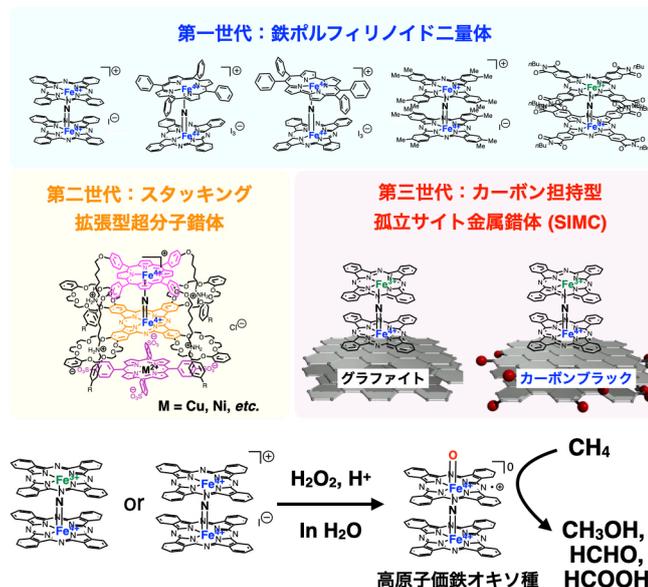


二世世代：スタッキング拡張型超分子錯体^[2]、三世世代：カーボン担持型孤立サイト金属錯体（Site-Isolated Metal Complex (SIMC)）^[3]に分類できるが、いずれも 100 °C 以下の酸性水溶液中においてメタンの C-H 結合を触媒的に酸化的に活性化して、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸の混合物（ギ酸が主生成物）を与える。右図下側に μ -窒素架橋フタロシアニン二量体の反応の例を示したが、いずれの触媒においても、錯体と過酸化水素との反応により生成する高原子価鉄オキシ種が反応活性種である。

特に μ -窒素架橋鉄フタロシアニン二量体をカーボン表面にスタッキング型に会合させた構造を持つ三世世代 SIMC 触媒は、錯体分子とカーボン担体との電子的相互作用に由来する極めて高い酸化力を持ち、室温においてもメタンの C-H 結合を触媒的に酸化活性化できることが分かっている。^[3] 現在、この触媒を大きく進化させる方法の開発、具体的には a) さらなるメタン C-H 結合酸化活性の向上、b) 高原子価鉄オキシ種を、水と電気から生成させて反応に用いる方法の開発、c) メタノールの過剰酸化抑制法の開発、に取り組んでいる。今後、高効率な室温メタン-メタノール変換を実現すべく、研究を進めていきたい。

3. 参考文献

- [1] (a) Yamada, Y.; Miwa, Y.; Toyoda, Y.; Uno, Y.; Phung, Q. M.; Tanaka, K. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 6556–6567. (b) Yamada, Y.; Miwa, Y.; Toyoda, Y.; Phung, Q. M.; Oyama, K.-i.; Tanaka, K. *Catal. Sci. & Technol.* **2023**, 13, 1725–1734. (c) Yamada, Y.; Kura, J.; Toyoda, Y.; Tanaka, K. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 6718–6724.
- [2] Yamada, Y.; Morita, K.; Mihara, N.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Tanaka, K. *New J. Chem.* **2019**, 43, 11477–11482.
- [3] Yamada, Y.; Morita, K.; Sugiura, T.; Toyoda, Y.; Mihara, N.; Nagasaka, M.; Takaya, H.; Tanaka, K.; Koitaya, T.; Nakatani, N.; Ariga-Miwa, H.; Takakusagi, S.; Hitomi, Y.; Kudo, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K.; Tanaka, K. *JACS Au* **2023**, 3, 823–833.



筆者らが開発したメタン酸化触媒と μ -窒素架橋鉄フタロシアニン二量体と過酸化水素の反応による高原子価鉄オキシ種生成。



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第2回日本・スペイン有機合成シンポジウム

第4回日本・スペイン有機合成シンポジウムの参加申込・発表申込・予稿原稿を受付しています。

日程：2025年9月25日～26日、場所：京都大学 宇治キャンパス きはだホール

Webサイトはこちらから。

https://www.fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp/symposium/4th_jssos/

【プレスリリース】

・林 (A03) グループの論文「Direct Generation of Carboxyl Radicals from Carboxylic Acids Catalyzed by Photoactivated Ketones」が、*J. Am. Chem. Soc.*誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c04571>

プレスリリースはこちら

<https://www.icredd.hokudai.ac.jp/ja/research/13776>

・信田 (A03) グループと横川 (A02) グループの協創研究に関する論文「Electrochemical Single-Carbon Insertion via Distonic Radical Cation Intermediates」が *J. Am. Chem. Soc.*誌に公開されました。

論文はこちら

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c06798>

プレスリリース等はこちらから

<https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/33800/detail.html>

<https://www.eurekalert.org/news-releases/1091056>