



平成 31 年 2 月 21 日

## 室温下、不活性なメタンを選択率 94%でメタノールに変換 —メタノール経済社会構築にもつながる新しい発見—

### ◆発表のポイント

- ・難酸化反応として知られるメタンの活性化（酸化）を室温で行い、94%の選択率でのメタノールの直接合成に成功しました。
- ・ゼオライト<sup>1)</sup>（無機化合物）中にイオン交換した亜鉛（Zn）イオンを活性点として、一般には不安定な Zn-O・ラジカル種<sup>2)</sup>を創出したことが特徴です。
- ・エネルギー問題解決への指針となる可能性が示唆されます。

岡山大学大学院自然科学研究科客員研究員（JST さきがけ研究員）の織田晃博士、同研究科の大久保貴広准教授、黒田泰重特任教授らの研究グループは京都工芸繊維大学の湯村尚史教授、小林久芳名誉教授らのグループと共同で、亜鉛イオン交換ゼオライトを利用することによって、室温という温和な条件下で反応不活性なメタンを活性化することによってメタノールを直接合成することに成功しました。本研究の成果は米国化学会（ACS）誌「*Inorganic Chemistry*」の Supplementary Cover Arts の論文の一つとして 1 月 7 日、同誌のオンライン版に掲載されました。

酸素によるメタンの酸化反応は化学分野の難酸化反応の一つとして知られ、室温でのその活性化によるメタノールの合成は化学者にとって“夢の反応”の一つです。本研究では、天然にも存在し、洗剤などにも利用されているゼオライト<sup>1)</sup>という無機化合物に対して、よく知られている亜鉛イオンをイオン交換してこの試料を処理し、ラジカル<sup>2)</sup>である ZnO・（オキシル種）を創出した後、その種を活性点としてメタンからメタノールを室温で合成しました。

本研究により、メタンからメタノールを室温で合成可能な無機材料開発への指針が与えられます。このような研究によって、メタンからメタノールの室温合成が可能となれば、エネルギー問題解決への貢献も期待できます。

本研究は JST さきがけ研究員の織田晃博士が 10 年ほど前（理学部 4 年生時）に見いだした現象がやっと日の目を見た研究成果です。その間に合計 13 報の論文が採択されました。一連の研究は今回のメタンの活性化を室温で行うという新規な方法の発見へとつながる画期的な研究成果となりました。彼は、この長い研究期間にストレスで酒を飲み過ぎ、こけて、骨折するなどの大事件も経験しました。一方でこの間に、仁科賞・研究科長賞の受賞や学振 DC1、PD への採用、さらにさきがけ研究として採択、さきがけ研究員（岡山大学自然研究科客員研究員）として採用などの栄誉を手に入れました。また、2 月 1 日付で名古屋大学に助教として採用されました。岡山大学で“世界に誇れる”研究ができることを示してくれました。これからのさらなる活躍を期待しています。



織田研究員



黒田特任教授



## PRESS RELEASE

### ■発表内容

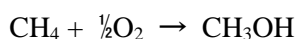
#### <現状>

本研究グループは無機固体材料を用いて、金属イオンに“新奇な電子状態”を附与する研究を進めています。これは触媒作用の解明などにもつながるものと考えています。このようにして創出させた新奇電子状態を利用して、不活性な分子（窒素、メタン、二酸化炭素など）を室温付近で活性化し、有益な化学物質の合成を行うことを目指しています。このような新奇電子状態の創出は①合金を利用する、②原子やイオンクラスター<sup>3)</sup>を利用する方法などが提案されています。我々は、ゼオライトが創り出す特異な反応場を利用することによって、交換金属イオンに新奇電子状態を創出できるものと考えて、研究を行っています。例えば、不活性なメタン分子を有益な化学物質の原料となる物質に変換する反応は“夢の反応”の一つといわれています。天然にはメタンを容易に活性化するメタンモノオキシゲナーゼ<sup>4)</sup>という酵素の存在がわかっており、近年、酵素モデルとして銅イオン交換ゼオライトを用いたメタンの活性化（約200℃）に関する研究が注目されています。

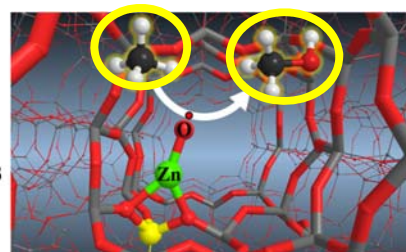
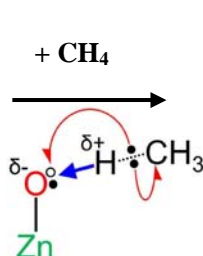
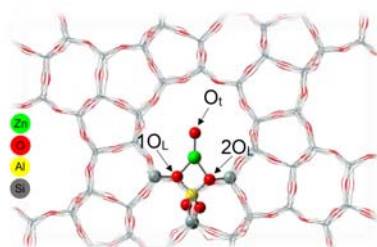
#### <研究成果の内容>

近年、メタンを室温で活性化できる新しい物質が求められています。亜鉛イオンでイオン交換したゼオライトを利用して、亜鉛イオンに新奇電子状態を創り出すことによって、室温でメタンの活性化が可能となり、メタノールを94%の選択率で調製できることを見いだしました。メタンモノオキシゲナーゼの活性点を調べてみると、メタン中のC-H結合を活性化するためには酸素ラジカル種の存在が必須であると考えられます。これまでの本研究グループの研究成果に基づいて、ゼオライト中に亜鉛イオンをイオン交換し、ゼオライト中の亜鉛イオン種の特異性を利用し、ZnO・(オキシル種：ラジカル)という新奇な電子状態を創出し、それを活性点としてメタンからメタノールを室温で合成しました。この活性なラジカル種をゼオライト中に安定に形成させ、画期的な方法(実験/計算化学の融合)を開拓することによって、その存在を確認することができました。さらに、計算化学的手法を適用し、メタノール合成反応過程を明らかにしました。

この反応は下記の化学反応式で表されます。（二酸化炭素は発生しません。）



モデル化した  
ゼオライト





## PRESS RELEASE

### <社会的な意義>

我が国は資源が極めて少ない国であり、現在、エネルギー源を海外に依存している現状で、未来のエネルギー源が探索されています。可能性の一つとして、近年、メタンハイドレートの利用が注目されています。しかし、メタンを燃料として使用するだけでは「化学」としてはあまり喜ばしいこととは思いません。石炭・石油時代を過ぎると経済的で再生可能な合成炭化水素とその製品の確保が必須となると考えます。天然ガスや二酸化炭素を利用した炭化水素の合成が重要な過程となります。実際、1994年ノーベル化学賞を受賞したオラー教授らによって、「メタノール経済社会の構築」という提案が2006年ごろからなされています。その第一段階として、メタンを有益な化学物質（たとえば、メタノール）合成のための原料とすることができれば画期的なことです。今後望まれる反応は、二酸化炭素を活性化することによってメタノールなどを合成する反応であり、達成できれば「メタノール経済社会の構築」へ貢献できます。

### ■論文情報

論文名：Room-Temperature Activation of the C–H Bond in Methane over Terminal Zn<sup>II</sup>-Oxyl Species in MFI Zeolite: A Combined Spectroscopic and Computational Study of the Reactive Frontier Molecular Orbitals and Their Origins

掲載紙：Inorganic Chemistry

著者：Akira Oda, Takhiro Ohkubo, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi, and Yasushige Kuroda

DOI：10.1021/acs.Inorgchem.8b02425

URL：http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.Inorgchem.8b02425

### ■研究資金

本研究は、JST さきがけ研究および科学研究費（基盤研究（B）：16H04118）の支援を受けて実施しました。

### ■補足・用語説明

1) **ゼオライト**：結晶性アルミノケイ酸塩の総称です。Si、Al、O、陽イオンから構成されています。ゼオライトの骨格はSiO<sub>4</sub>とAlO<sub>4</sub>四面体構造を基本として形成され、それらが規則正しくつながり、直径が数Åぐらいの大きさの細孔が存在します。この細孔内に陽イオンが存在し、規則的な細孔と陽イオンの特徴に依存して、ゼオライトの種々の特性が出現します。ゼオライトの名称はギリシャ語の沸騰する石（沸石ともいわれる）に由来します。（1 Å = 1 × 10<sup>-10</sup> m）

2) **ラジカル**：不対電子（対になっていない電子）をもつ化学種で、一般には、分子の熱分解、光分解、放射線分解などにより形成されます。ラジカルは中性ラジカルとイオンラジカルに大別され、前者の例はメチルラジカル（・CH<sub>3</sub>）、後者の例は超酸化物ラジカルイオン（・O<sub>2</sub><sup>-</sup>）などがあります。一般にラジカルは反応性に富み、短寿命であるため、化学反応の中間体となることが多いです。



## PRESS RELEASE

3) クラスタ：複数のイオン、原子または分子が結合してつくる集合体を示します。原子あるいは分子と結晶との中間の存在とすることができます。金属クラスタには同種または異種の金属原子が集まったクラスタがあります。

4) メタンモノオキシゲナーゼ (methane monooxygenase) : メタン代謝酵素の一つであり、酸化還元反応を触媒する酸化還元酵素です。メタン酸化菌は、可溶性および微粒子状のメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) によって、メタンをメタノールへと酸化します。このように、メタン酸化菌は主要な炭素源としてメタンを消費しており、温室効果ガスであるメタンの大気中への放出を制限する働きによって、地球上の炭素循環においても重要な役割を担っています。

### <お問い合わせ>

岡山大学大学院自然科学研究科（理学部化学科）

特任教授 黒田 泰重

TEL: 086-251-7844

FAX: 086-251-7853



岡山大学  
OKAYAMA UNIVERSITY



岡山大学は、国連の「持続可能な開発目標 (SDGs)」を支援しています。