

「多様な天然炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術」
平成 27 年度採択研究代表者

H29 年度 実績報告書

吉澤 一成

九州大学先導物質化学研究所
教授

計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

§ 1. 研究実施体制

(1)「吉澤」グループ

- ① 研究代表者: 吉澤 一成 (九州大学先導物質化学研究所 教授)
- ② 研究項目
 - ・計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

(2)「蒲池」グループ

- ① 主たる共同研究者: 蒲池 高志 (福岡工業大学工学部生命環境化学科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・メタン活性化を目指した反応解析とインフォマティクス

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、計算化学を駆使してメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成を行う。メタンを水酸化する酵素の理論計算による反応機構解析から、銅二核オキソ種がメタン酸化に重要な構造であることがわかっている。本年度は、銅二核金属オキソ錯体に注目し、密度汎関数理論を用いてメタン活性化性能の理論的な予測を行った。

注目した錯体はベンゼンをフェノールへと水酸化することが可能であり、その反応機構から反応に重要となる活性種 **1** は「 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\cdot}$ 」と「 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^{\cdot}$ 」の銅と酸素のラジカル状態を持つ2つの活性化サイトを持っていることがわかった(図 1)。この活性種 **1** は水中で安定に存在しており、**1** を用いてメタン水酸化の反応経路を計算した。

得られた反応経路(図 2)から、メタンの反応は $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\cdot}$ によって進行することがわかり(図 3)、得られたエネルギーから、温和な条件下でメタンが反応することが示された。さらに、メタン反応中にはラジカル種を生成しないことが予想され、これらの結果はメタン水酸化酵素と同様の傾向を示したことから、錯体 **1** $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\cdot}$ はメタンを水酸化する能力を持つことが計算化学により示せた。さらに、残った $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2^{\cdot}$ は次の反応を行うための触媒としての機能を持っていることがわかった。本研究により、計算化学が先導した触媒反応を予測し、メタン水酸化触媒への提案に成功した。今後は本研究をもとにした実験との触媒設計に期待が持てる。

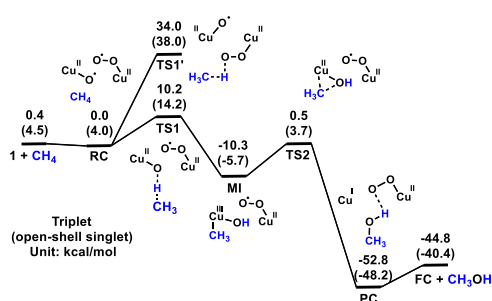


図 2. 活性種 **1** によるメタン水酸化反応の反応ダイアグラム

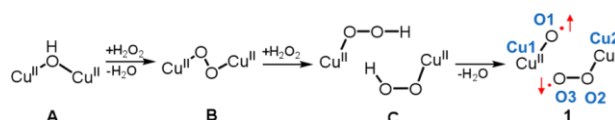


図 1. 銅二核オキソ錯体の H_2O_2 による活性種生成過程の反応機構

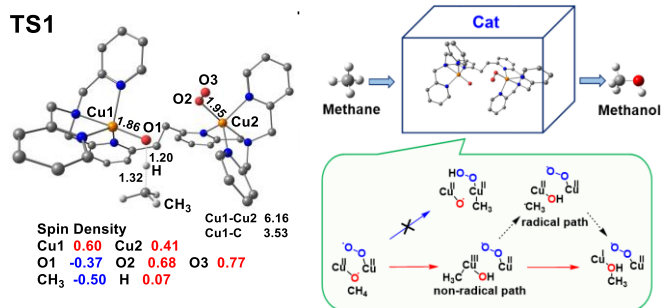


図 3. メタン反応の遷移状態(TS1)の構造

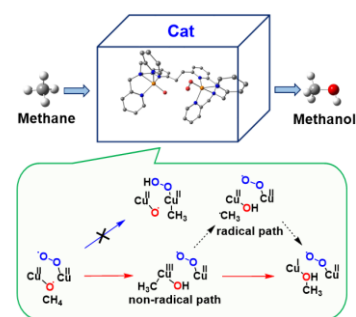


図 4. 活性種 **1** によるメタン水酸化反応の外枠

(平成29年度 原著論文)※今年度で顕著な論文を 3 報以内で記載

- 1) Y. Hori, Y. Shiota, T. Tsuji, M. Kodera, and K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.*, **57**, 8-11(2018). "ACS Editors' Choice"
- 2) M. H. Mahyuddin, T. Tanaka, Y. Shiota, A. Staykov, and K. Yoshizawa, *ACS Catal.*, **8**, 1500-1509 (2018).
- 3) 蒲池高志, 斎藤雅史, 辻雄太, 吉澤一成, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **16**, 147-148 (2017).