

Focus 02

斬新な発想で夢の触媒反応に挑む

生活に欠かせない化学製品や燃料の多くは、石油からの炭化水素化合物を元につくられている。石油資源の枯渇などに対処するために、自然界に豊富に存在するメタン (CH₄) をはじめ、エタン (C₂H₆)、プロパン (C₃H₈) などの有効活用の取り組みが始まっている。

メタンなどから有用な化合物をつくるには、大きなエネルギーと複雑なプロセスが必要だった。それを飛躍的に改善するのが夢の触媒の開発である。文部科学省は「多様な天然炭素資源を活用する革新的触媒の創製」を戦略目標に掲げ、JSTの「さきがけ」と「CREST」で触媒の研究に乗り出した。最前線を切り拓く、若手研究者たちの挑戦を紹介する。

「低温化」と「表面制御」 独創的なアイデアでメタン変換

むらつぐ さとし
邨次 智
名古屋大学 大学院理学研究科 助教

豊富だが 活用が難しいメタン

メタンは地下資源として豊富に存在するだけでなく、水田や廃棄物などのバイオマス資源からも得られる。化学製品の原料やエネルギー源として活用できれば、エネルギー資源の枯渇を防ぐことにもつながる。しかし、メタンは、ほかのアルカン類(コラム参照) に比べて強固な「炭素-水素結合(C-H)」や「炭素結合(C-C)」を含むため、物質としての安定性が高く、化学反応を起こしにくい。そのため、大量のエネルギーを必要とし、利用も限られてしまう。

例えば、メタンを有用な化合物の1つであるメタノール(CH₃OH) に工業的に変換する際に、現在は、触媒を使って天然ガス(メタンが主成分)をまず水素(H₂)と一酸化炭素(CO)の合成ガスに変換し、それからメタノールを合成する2段階のプロセスをとる。合成ガスへの変換過程では、炭素-水素結合を切るため700～800度以上の高温が必要で、エネルギーを大量に消費せざるをえなかった。



アルカン

メタンやエタン、プロパンなど炭素と水素のみで構成される鎖状の飽和炭化水素。



メタンの空間充填モデル

メタンを直接メタノールに

より少ないエネルギーとシンプルな反応工程でメタンを有用物質に直接変換する方法が模索されている。メタンをエチレンに変換する酸化カップリング反応や、メタノールに変換する部分酸化反応である。部分酸化反応は、次のような化学式で表すことができる。



メタンの4つの手の炭素-水素結合のうち1つだけを酸化させるという、一見するとシンプルな反応ではあるが、実現には2つの重要な過程がある。名古屋大学大学院理学研究科の邨次智助教は、この反応を効率よく行うための触媒と反応システムの開発に取り組んでいる。

「まず重要なのは、反応しにくいメタンの一部分だけを酸化させる過程です。全部酸化すると燃えて二酸化炭素になってしまうので、燃やさない程度に酸化させること。しかも、できるだけ低い温度でその反応を実現する触媒を開発することが最初の目標です。しかし、メタノールはメタンよりも反応性が高いため、メタンが酸化される環境だと、できたメタノールがさらに酸化されて別の化合物になってしまいます。これをうまく回避できる反応過程を確立することが次の目標です」。

新しい触媒を活用するアイデア

メタンの炭素-水素結合を直接酸化する触媒には、金属元素と酸素が結合した金属酸化物が考えられている。温度を上げると金属酸化物中の酸素が離れて活性化し、メタンに渡される。現在、世界中の研究者がさまざまな種類の金属酸化物を検討しているが、そのほとんどは酸素の活性化に300～500度前後の高温を必要とするものが多い。

最初の目標を達成するために、100度以下の温度での活性化をめざし、金属元素と酸素の結合にわざと歪みを持たせた金属酸化物を開発している。結合が歪んでいると物質的に

不安定になるため、より少ないエネルギーで酸素を活性化し、離れやすくできるのだ。

「さらに、活性化された酸素をメタンに渡しやすい金属酸化物表面の設計を考えています」。この技術は邨次さんがこれまでに研究してきた専門分野で、画期的な触媒をめざしている。

次に、できたメタノールがさらに酸化されるのを防ぐには、メタノールを触媒表面からうまく離す方法を考え出さなければならない。この対策には、次のようなアイデアで挑む。

「メタノールが触媒表面にくっついているということは、何らかの電子的な相互作用があるはず。そこで、触媒表面の状態を制御して、メタノールが離れやすければよいと思いました。ただし、ずっとその状態が続くと、メタンからメタノールへの変換反応も起きなくなってしまいます。周期的に表面状態を変化させることで、メタノールができては離れ、できては離れというサイクルをうまく回すことができるのではないかと考えています」。

困難な課題に向き合い、 発展させる

今、触媒の候補を絞り込んでいる。まだ多くのハードルがあるが、「新しいことを吸収してフィールドを広げながら、楽しく取り組んでいます」と笑顔を見せる。

「『さきがけ』は刺激的です。年に2回の領域会議(コラム参照)は、研究者、研究総括、領域アドバイザーの真剣勝負の場です。研究計画や進捗報告に対して厳しくも温かい意見や激

励をいただき、研究者として鍛えられていることを実感しています。また、「革新的触媒」領域はアドバイザーの先生がメンターとしてアドバイスを指導していただけるし、実際にアドバイザーの先生の研究室を訪問して新しい実験技術を習得させていただきました。同期の研究者もさまざまなアプローチでメタンに挑戦しているので、共同研究につなげることが可能であると共に、自身の研究も深められるのです。互いに切磋琢磨できる環境を生かしたいですね」。

研究者だった父親の背中を見て憧れ、この道に進んだという。「夢の触媒反応」といわれるメタンの直接変換の挑戦は、触媒の基礎研究でも意義がある。「困難な課題に向き合うことにサイエンスの意味がありますし、社会に役立つことにもつながります。この挑戦を通じて1つの領域を代表するような成果をめざしたいと思います」と意気込む。

領域会議

さきがけやCRESTでは年に1～2回程度、研究総括、領域アドバイザー、研究者が一堂に会し、研究発表や議論を行う「領域会議」を実施している。特にさきがけでは、会場に缶詰になり朝から晩まで徹底的に議論を行う。発表内容に不備があれば厳しい指摘が飛び交うことも。「発表前はどんな国際会議よりも胃が痛くなる」という研究者も。

理論と計算を駆使 さまざまな可能性を探る

つじ ゆうた
辻 雄太
九州大学 分子システムデバイス国際リーダー教育センター 助教
もりた よしつぐ
森田 能次
九州大学 先導物質化学研究所 学術研究員(PD)

計算化学で 有望な物質を見つけ出す

メタンを直接有用な化合物に変換する難題に、邨次さんとは異なる手法で挑むのが、九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センターの辻雄太助教と、先導物質化学研究所の森田能次学術研究員(PD)だ。2人は先導

物質化学研究所の吉澤一成教授が研究代表者を務めるCRESTチームの一員で、「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」に取り組んでいる。

計算化学とは、実験ではなく理論とコンピュータを駆使して、新しい触媒の開発をめざす。研究内容が高度になり複雑さを増し

ていることに加え、計算機技術の飛躍的な発展によって、自然科学の各分野で計算機と情報工学の活用が広がっている。辻さんと森田さんも、理論モデル、数式、データベースなどを用いてコンピュータによる計算で、メタンを直接メタノールに変換する触媒反応をシミュレーションし、触媒として有望な物質を見

つけることをめざしている。

情報化学で可能性を試す

テーマは同じでも、2人の手法はそれぞれ異なる。森田さんはゼオライトや金属を対象に新たなケモインフォマティクスを用いて触媒の設計に取り組む。

「ケモインフォマティクスとは、情報化学と訳されますが、化学と情報工学が融合した学際領域です。物質の構造と物理的な性質との相関関係をデータとして蓄積しておき、それを基に新しい化合物の性質を計算で予測します。私の研究では、メタンの炭素-水素結合と候補となる触媒の相性を反応熱と活性化エネルギーを指標としてデータベース化します。メタンを直接メタノールに変換する反応で重要な物質の特性やパラメーターを明らかにし、どのような物質ならうまくいくのか予測し、理想的な触媒の設計を狙っています」。

触媒候補となる化合物が無数にある中で、すべてを合成して実験しているのは時間がかかり過ぎる。「計算機なら、さまざまな可能性を自由に試すことができるので、難しい反応にも臆することなく挑戦できます。また、反応がうまくいった場合と失敗した場合の違いを定量的に明らかにすることは、反応メカニズムの解明につながり、効率的な触媒の開発にもつながります」と魅力を語る。

量子化学で挑む

一方、辻さんは金属酸化物やエレクトライド(電子化物)を対象に、触媒反応中の電子の働きに着目した理論で理想の触媒を見つけることをめざしている。エレクトライドとは、陽イオンと陰イオンが結びついたイオン結晶の中で、電子が陰イオンに置き換わったものを指し、さまざまな応用が期待されている物質だ。

「メタンを直接メタノールに変換するには、その前段階として酸素を活性化させること、そしてメタンの炭素-水素結合を切ることが必要です。酸素の活性化は電子の視点から見ると、酸素に電子を入れやすい状態と理解され、そうした物質の候補として、エレクトライドなどの可能性を探っています。また、メタンの炭素-水素結合を切るには、反応途中の活性化エネルギーを下げる必要があります。さまざまな化合物の表面と、メタン分子との相

互作用における電子の状態を計算で調べ、途中のエネルギーを下げるにはどのような物質が向いているのかを調べています」。

辻さんの研究の独創性は、理論で挑む点にあるという。「森田さんはケモインフォマティクス、私は原子と電子のふるまいから物性や反応性を解明する量子化学の視点から触媒の設計と解析をしています。この2つの異なるアプローチで、理論研究をさらに発展させることも、研究チームの大きな目標です」。

理論と実験を両輪に

理論からの触媒開発をめざす2人だが、実は森田さんは実験系の出身だ。大阪大学の林高史研究室で酵素のモデル研究に取り組んで学位を取得した。

「博士課程で、酵素の機能に関する理解を深めるために、計算化学が専門の吉澤研究室と共同研究を行ったのです。それがきっかけでもっと追求したいと、今年の4月からこの研究チームで計算化学を学びつつ研究を進めています。計算だけでなく実験もできるのが、私の強みです。林先生から教えられた、考えることの大切さと面白さ、吉澤先生による計算化学の魅力を融合させて、実験と計算をつなぐような存在をめざします」と力強く語る。

対する辻さんは吉澤研究室で学位をとり、

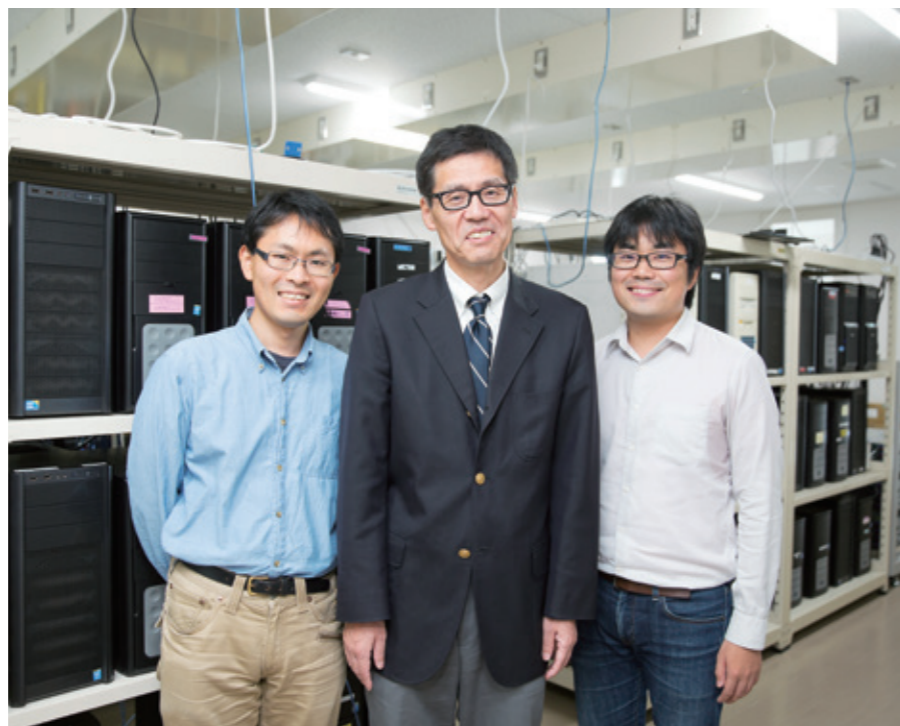
理論研究一筋に歩んできた。「私は分子の導電性や磁性などの物性の研究でした。触媒を扱うようになったことで、物性という静的なものから、化学反応という動的なものに変わったのは大きな変化です。研究者として視野を広げる機会をえました」。

博士号を取得した後、米コーネル大学に3年間留学し、福井謙一博士と共同でノーベル化学賞を受賞したロアルド・ホフマン教授に学んだ。

「ホフマン先生の業績は化学反応過程を支配する基本理論を明らかにしたこと。私もそのような研究者をめざします」と未来を見つめる。

理論と実験の両輪を可能にする場として、CREST、さきがけの機会は貴重だと2人は口をそろえる。「吉澤チームはCRESTの各チームやさきがけの研究者と積極的な連携を進めています。さきがけの領域会議にも参加しましたが、皆さんバラエティ豊かな材料を取り扱っていてとても刺激的でした。『こんな材料だったらすごい触媒ができるんじゃないか』と私たちが予測して、実際に実験の専門家がそれを形にする。そんな研究が生み出せたら最高ですね」。

計算から導き出す理論が、触媒研究のあり方を変えていくかもしれない。



左から辻助教、吉澤教授、森田学術研究員(PD)

さきがけ「革新的触媒の科学と創製」研究領域の若手研究者たち

金属酵素を設計し、効率的な物質変換をめざす

研究課題「低級アルカンの物質変換を司る人工酵素の論理的開発」

低級アルカンを効率よくアルコールに変換する触媒として、たんぱく質を素材とする「酵素」に着目しています。酵素は健康食品などをイメージされる方も多いかもしれませんが、生物にとって非常に重要な物質です。呼吸で取り込んだ酸素は細胞内でエネルギーに変換されますが、この反応にも酵素が大きく関わっています。酵素は人体のような常温常圧の環境では本来難しい反応を進めて、有用な物質をつくることができ、産業への応用も広がっています。

その中でも金属酵素という内部に鉄やマンガ、ニッケルなどの金属イオンを含んだ酵素に着目し、それらと同様の機能を果たす人工金属酵素の開発、低級アルカンの物質変換の実現をめざしています。

人工金属酵素を作る方法は、一般的には(1)天然に存在する金属酵素を改変する方法、(2)酵素でない金属たんぱく質を改変する方法、(3)金属を含まないたんぱく質に人工金属錯体を導入して改変する方法に大別できます。私は、(2)と(3)を組み合わせた手法を採ります。おおざっぱに言えば、金属錯体やたんぱく質を積み木のように組み立てるイメージです。

そのために重要なのが、たんぱく質の設計です。計算化学の手法に実際の実験データを融合させ、反応で重要な要素を見極めながら、設計手法をめざしています。ただ、反応のみに着目していると、たんぱく質自体の安定性や構造に問題が出るなど、なかなか思い通りにはいきません。原因の追求とその根本的な打



大洞 光司(おほら こうじ)
大阪大学大学院 工学研究科 助教

開策と向き合いながら、実験と理論の両輪で解決をめざしています。

昔から理科全般が好きでしたが、特に化学、生命活動と分子の働きに関係に興味を持っています。生命現象も基本的には広い意味での化学反応の塊です。それらからヒントを得ながら、金属酵素を自在に設計することが目標の1つです。

人工金属酵素は触媒として新しいタイプで、難しい課題もあります。しかし、たんぱく質の構造の多様性は、研究対象として魅力的です。さきがけに採択された期待に応えられるよう、将来的に産業として役立つだけでなく、新たな「知」に展開できるような成果をめざして研究を進めています。

固体と有機のハイブリッドで新しい触媒を生み出す

研究課題「均一・不均一ハイブリッド強塩基触媒によるメタンのC-H活性化」

固体触媒と有機触媒の良いとこ取りをした「ハイブリッド触媒」の開発を進めています。なかでも、金属酸化物という強く安定な固体に注目しています。金属酸化物は酸化・還元特性を向上させるための性質を制御しやすく、金属の種類によっては特異な機能を示すことが知られているからです。

この金属酸化物の特徴をさらに引き出すために、表面に有機物を付加することで、(1)酸化反応を引き起こす酸化力を高め、(2)有機触媒特有の反応の精密な制御を可能にしよう、というのが大枠のアイデアです。

ハイブリッド触媒では、金属酸化物上にメタンが吸着した時に、付加した有機物がちよ

うど良く当たる(反応する)かどうかのポイントです。そのような精密な触媒の設計に計算化学を専門とするさきがけ研究者とも連携しながら研究を進めています。

学生時代に野依良治博士がノーベル化学賞を受賞されたことがきっかけで、触媒に強い興味を持ちました。大学院修了後は、企業でも触媒の研究をしていました。触媒の強度や耐久性、コストといった大学ではあまり注目しないような実用化を意識した研究経験も今のさきがけ研究に生きていていると思います。

さきがけというバーチャルラボのなかで、研究総括、領域アドバイザーから助言をいただき、円滑でハイレベルな研究を進めることが



田村 正純(たむら まさずみ)
東北大学大学院 工学研究科 助教

できています。アドバイザーの先生には産学問わず多様な分野から触媒のエキスパートが集まっており、サイエンスの中身だけでなく、開発中の装置の安全性といった点まで幅広いアドバイスをいただけるのもありがたいことです。また、メタンの直接変換という同じ志を持つさきがけ研究者と交流することで、お互いの研究を深化させられているなど実感しています。

まだまだスタートしたばかりで課題もありますが、日本の触媒研究の未来を担えるよう、領域一丸となって取り組んでいきます。