

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年 12月～2021年 3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)  
(1年追加支援により、2022年3月まで延長)

研究代表者：吉澤 一成  
(九州大学先導物質化学研究所、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

天然ガスの主成分であるメタンの直接酸化は触媒化学の最重要課題の一つである。本研究では、この反応を常温常圧で行う酵素メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)の理論研究を基盤とし、これを広く均一系および不均一系触媒に展開して革新的人工触媒を実現することを目標としてきた。進歩の著しい計算科学を武器に理論研究をコアとした実験研究とのハブ型連携研究を実施すると共に、触媒開発の新しい研究手法の創成と当該分野の将来を担う理論研究者の育成にも取り組んだ。研究開始当初から以下の5つの研究課題に取り組んだ。

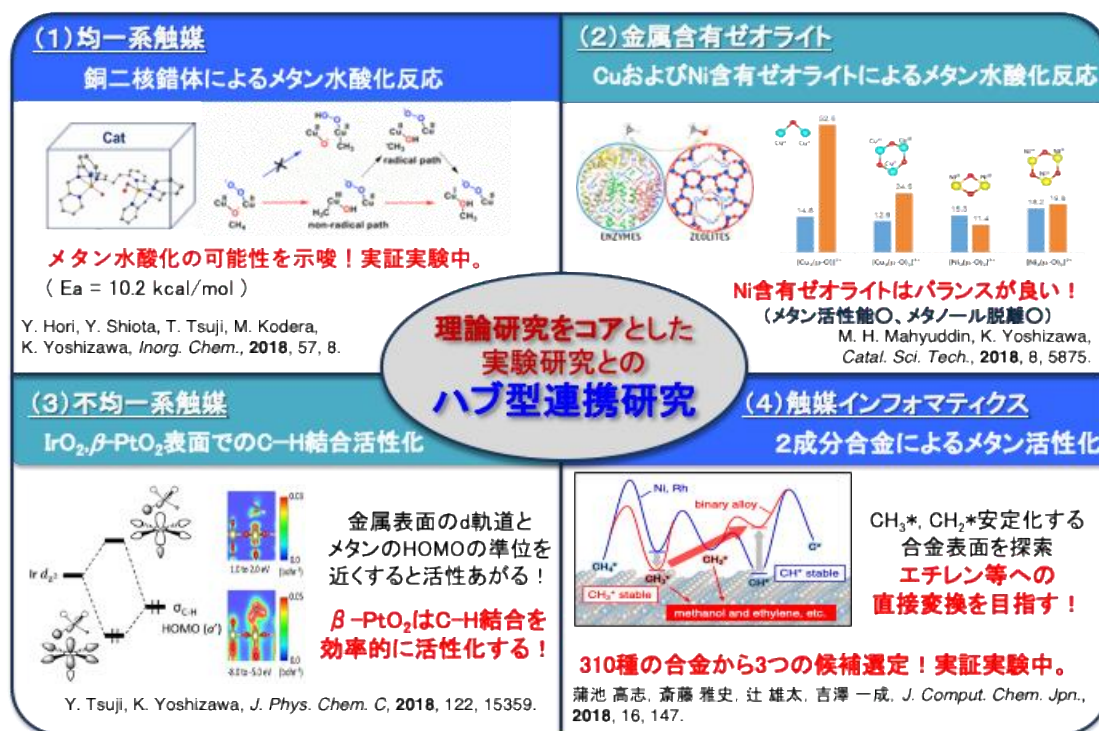
研究課題①: MMO 酵素およびモデル系の反応解析

研究課題②: 金属含有ゼオライトの反応解析

研究課題③: 表面、ナノ酸化物の反応解析

研究課題④: 触媒インフォマティクス技術の開発

研究課題⑤: 計算支援と理論研究者の育成



研究課題①～④の成果を簡単に図示する。当チームでは研究開始当初から理論研究をコアとした実験研究とのハブ型連携研究を実施し、①膜結合型メタンモノオキシゲナーゼ及び関連する銅錯体モデルの反応性、②金属ゼオライトの構造と反応性、③酸化物表面の構造と反応性、④触媒インフォマティクスによる二成分合金の探索、に関する研究を行った。また、本領域及び関連するさきがけ領域の若手実験研究者に計算科学の基礎およびノウハウを伝授することで、理論にも強い実験研究者の養成を行ってきた(研究課題⑤に対応)。

本研究の新展開として、令和元年度から「計算予測実証チャレンジ」を開始した。これは、当チームの理論研究の成果である、(1) Ni 含有ゼオライト、(2) 白金酸化物、(3) 触媒インフォマティクスによる二成分合金、の三課題について、公募により選定した領域内の7名の若手研究者との理論先導型の連携研究である。この「計算予測実証チャレンジ」は、理論と実験の双方向研究を促し、次世代の触媒材料設計指針の創成につながると期待される。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長し、チーム内外でオンラインによる研究のシームレスな継続と研究打ち合わせを実施した。当チームは理論計算系のため、インターネットを駆使したオンライン研究(各家庭と研究室のワークステーションあるいは情報基盤センター間の接続)を比較的スムーズに行うことができた。とくに、錯体反応系の共同研究先である伊東チームには主として不安定中間体の構造解析と反応機構の計算支援を行った。「計算予測実証チャレンジ」では、阿部チーム、山中チームとの連携で二成分合金系によるメタンからエタンとエチレンの C2 成分の生成が実験的に観測され、触媒インフォマティクス研究の有効性を示すことができた。さらに、元大山チームの高垣らと $\beta$ -PtO<sub>2</sub>(110)表面の反応性に関する理論実験の連携研究を行った。また、計算予測の検証および領域内の実験チームへの計算支援を目標として、1年間研究期間を延長し、当チーム主体の(1) 二核銅錯体によるメタンを還元剤とする一酸化窒素の還元機構解析、(2) Ru 置換型ポリオキソメタレートによるベンゼン水酸化反応触媒の提案、(3)  $\beta$ -PtO<sub>2</sub>(110)表面上におけるメタンからメタノールへの変換反応の理論的解析、(4) 粒子群最適化を用いた金属ナノクラスターとメタン間の相互作用に関する理論的研究、(5) 二成分合金表面におけるメタン活性化の触媒インフォマティクス研究、を行った。繰り返しになるが、阿部チームと山中チームの協力を得て、MgPt 表面に関する理論予測を実験的に検証することができた。理論予測と実験結果の解釈のすり合わせにはやや時間を要しているが、その成果について現在論文投稿準備中である(*J. Am. Chem. Soc.*に投稿予定)。なお、1年延長期間の成果はコロナ延長とのオーバーラップがある。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. 総説論文と単行本の出版

概要: 当チームの取り組んできたメタンの直接酸化に関わる、気相反応、酵素反応、酵素モデル反応、および金属ゼオライト反応に関する理論的研究が高く評価され、米国化学会の招きで、*Accounts of Chemical Research* 誌 (IF = 21) に膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと銅含有ゼオライトの関連性に関する成果を発表した。また、Springer 出版社からの依頼で、単行本「*Direct Hydroxylation of Methane*」(吉澤執筆編集)を出版することになった(2020年出版予定)。当チームに対する国際的な高い評価の表れと考えている。

#### 2. 錯体化学会貢献賞受賞

概要: 研究代表者の金属酵素と金属錯体触媒の理論的研究および実験研究者との連携の取り組みが認められ、平成30年度錯体化学会貢献賞(平成30年7月29日、仙台)を受賞した。受賞題目「計算化学による金属酵素と金属錯体触媒の研究および理論実験の連携研究」。錯体化学会の招きで、メタン活性化の軌道原理に関する日本語総説論文を錯体化学会誌に掲載した。

#### 3. バンドン工科大学から名誉教授の称号授与

概要: インドネシア第一の大学とされるバンドン工科大学から研究代表者に名誉教授の称号が与えられた(令和元年10月18日、インドネシア)。バンドン工科大学 LECTURE SERIES として、同大学の若手研究者と大学院生に“Quantum Chemical Studies in Nanotechnology, Catalyst Chemistry, and Adhesion”と題する講演を丸一日行った。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

新たな触媒開発技術を生み出す可能性のある、以下の基礎研究成果が得られた。

#### 1. 触媒インフォマティクスの展開

概要: 金属表面におけるメタンの C-H 結合活性化について、第一原理計算にインフォマティクス手法を取り入れて、これまでに 280 種類の二成分合金の反応性解析を行っている。その中から有望な合金候補を見出すことに成功した。この研究は、「計算予測実証チャレンジ」により実験的に検証中である。この成果は理論と実験の双方向研究を促し、次世代の触媒材料設計指針の創成につながると期待される。

## 2. 「計算予測実証チャレンジ」の実施

概要: 今までに当チームの理論計算によって得られた、(1) Ni 含有ゼオライト、(2) 白金酸化物、(3) 触媒インフォマティクスによる二成分合金、の三課題について、公募により選定した領域内の 7 名の若手研究者との理論先導型の連携である「計算予測実証チャレンジ」を開始した。この試みは、理論と実験の双方向研究を促し、次世代の触媒材料設計指針の創成につながると期待される。

## 3. 実験研究者との連携および触媒理論研究者の育成

概要: 材料開発における計算科学の進歩は著しい。メタンの直接酸化を目指して、計算科学を武器とした実験研究との連携研究を実施し、多くの共同研究を実施した。若手実験研究者に計算科学の基礎およびノウハウを伝授することにより、理論にも強い実験研究者の養成を行った。

## < 代表的な論文 >

1. M. H. Mahyuddin, Y. Shiota, A. Staykov, K. Yoshizawa, “Theoretical Overview of Methane Hydroxylation by Copper-Oxygen Species in Enzymatic and Zeolitic Catalysts”, *Accounts of Chemical Research*, vol. 51, no. 10, pp. 2382-2390, 2018.

概要: 米国化学会の招きにより、当該誌 (IF = 21) に成果を発表した。メタンの直接酸化に関わる、気相反応、酵素反応、酵素モデル反応、および金属ゼオライト反応等に関する我々の理論的研究についてレビューした。活性種構造 (銅単核、銅二核、銅三核) およびメタンとの反応性について解析を行い、金属酵素と金属ゼオライトの類似性について考察した。

2. Y. Tsuji, K. Yoshizawa, “Adsorption and Activation of Methane on the (110) Surface of Rutile-Type Metal Dioxides”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 27, pp. 15359-15381, 2018.

概要: 量子化学計算を用い、メタンと  $\text{IrO}_2$  の (110) 面との相互作用を解析し、メタン活性化触媒の設計指針を得ることを目的とした。触媒設計の鍵は金属酸化物表面の空の  $\text{d}z^2$  軌道とメタンの HOMO の準位をいかに近づけるかであり、その指導原理の下、Ir よりも低い d 軌道の準位を有する Pt の  $\beta\text{-PtO}_2$  の (110) 面は歪んだルチル構造をとり、触媒活性が強いことを明らかにした。

3. 吉澤一成、「計算化学によるメタン活性化の軌道原理の研究」 *Bulletin of the Japan Society of Coordination Chemistry (錯体化学会誌)*, vol. 75, pp. 57-65, 2020.

概要: 錯体化学会貢献賞の受賞に伴い、メタン活性化の軌道原理に関する成果を日本語でレビューした。メタンは配位不飽和な金属オキソ種と相互作用をもち、四面体  $T_d$  構造から  $C_{3v}$  構造あるいは  $D_{2d}$  構造に変形することを提案した。金属置換ゼオライト、特に、中孔径ゼオライト ZSM-5 における銅二核活性種である  $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})^{2+}$  種の反応性に注目し、メタンからメタノールへの転換反応機構について解説した。さらに配位不飽和な酸化物表面でのメタン配位および活性化反応について論じた。この内容は、Springer 社から出版の「Direct Hydroxylation of Methane」(吉澤執筆編集) の第 1 章の中心課題となっている。

4. Y. Tsuji, K. Kurino, and K. Yoshizawa, “Mixed Anion Control of Partial Oxidation of Methane to Methanol on the  $\beta\text{-PtO}_2$  Surface” *ACS Omega*, vol. 6, pp. 13858-13869, 2021.

概要:  $\beta\text{-PtO}_2$  (110) 表面上にメタンのメタノールへの変換反応の理論的解析を行った。メタンは  $\beta\text{-PtO}_2$  (110) 表面により水素を引き抜かれた後、 $\text{CH}_3$  基として Pt と Pt-C 結合を形成する。メタノールを生成するには、この Pt-C 結合を切断し、 $\text{CH}_3$  基と OH 基との間に新たに C-O 結合を形成する必要がある。フロンティア軌道解析により、 $\text{CH}_3$  基と結合している Pt の下に位置する酸素 ( $\text{CH}_3$  基の

*trans* 位にある酸素)を窒素に置換することで、*trans* 位の Pt-C 結合を弱める方策を考えた。計算の結果、窒素置換することで Pt-C 結合切断及び C-O 結合形成の活性化エネルギーを小さくすることが分かり、酸化物への陰性元素のドーピングによりその触媒作用が変化するを理論的に示すことができた。現在、元大山チームの高垣らによる実験的検証が進んでおり、その成果については論文として公表する予定である。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「吉澤」グループ

研究代表者: 吉澤 一成 (九州大学先導物質化学研究所 教授)

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

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 教授)

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) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・当チームは実験研究者との連携による共同研究を重視している。その実例として、平成 28 年 4 月 17-21 日に藤原財団の支援のもと、第 70 回藤原セミナー”New Development of Physical Organic Chemistry: Construction of Chemical Principles Determining Structures, Reactions, and Properties”を、実行委員長として、福岡海の中道ルイガンズにおいて主催した。この国際会議には、ノーベル化学賞受賞者の Roald Hoffmann 教授、ドイツフンボルト財団会長の Helmut Schwarz 教授、JACS チーフエディターの Peter Stang 教授など海外の著名な実験理論研究者 30 名と日本人研究者 50 名を招いている。藤原セミナーは科学分野、技術分野、医学分野などの広い分野から毎年選考されるもので、これを九州で初めて主催した意義は大きい。

・分子科学分野の最大の討論会である第 12 回分子科学討論会を、副実行委員長として、平成 30 年 9 月 10-13 日を福岡国際会議場にて主催した。本討論会では分子科学に関係する理論実験分野の研究者 1100 名以上が参加した。研究代表者は本討論会の運営委員を務めており、分子科学における理論実験研究者との深いつながりを有している。

・本 CREST「革新的触媒」と直接関係する討論会である第 51 回酸化反応討論会を、実行委員長として、平成 30 年 11 月 1-2 日、九州大学西新プラザにて主催した。研究代表者は本討論会の幹事を務めており、酸化反応における実験研究者との深いつながりを有している。とくに福岡における本討論会には企業からの参加者も多数あった。

・インフォマティクスに関する意見交換・国内外の研究者との連携を構築するため、触媒インフォマティクス研究会を実施した。本研究会にはケモインフォマティクスの第一人者である東大の船津公人教授からの支援があり、また日本触媒(株)および三菱ガス化学(株)など企業の方々にもご参加頂き、企業との連携強化を図った。

(1) 第 1 回触媒インフォマティクス研究会 (日時: 2016.03.23、ゲスト: 船津(東大)、会場: 九大先導物質化学研究所、ゲスト: 船津(東大))

(2) 第 2 回触媒インフォマティクス研究会 (日時: 2016.07.12、会場: 九大先導物質化学研究所、ゲスト: 船津(東大)、小林(北大))

(3) 触媒インフォマティクスワークショップ (日時: 2017.07.13、会場: 九大先導物質化学研究所、ゲスト: 長谷川(北大)、蒲池(福工大))

- (4) 第3回触媒インフォマティクス研究会(日時:2018.04.22-04.23、会場:新潟駅南貸会議室、三菱ガス化学新潟工場天然ガス採掘見学)



- (5) 高橋 T・吉澤 T 触媒インフォマティクス連携会議(日時:2019.06.30 ゲスト:杉本(熊大)、清水(北大)、会場:九大先導物質化学研究所)

- (6) また、蒲池助教(現 福岡工業大学教授)をケモインフォマティクス分野で著名な仏ストラスブール大学のバーネック教授の研究室に派遣して当該分野の視察をさせるとともに、ネットワークの構築を行った。そのネットワークを駆使し、吉澤研究室在学の樋口千紗(当時博士課程1年)は、約 1 年間ケモインフォマティクス技術の修得のため、ストラスブール大学のバーネック研究室へ留学した。

- (7) 第4回触媒インフォマティクス研究会(日時:2021.10.15、オンライン)

・令和元年度より「計算予測実証チャレンジ」として、これまでに当チームの成果として得られた3つの課題について、領域内の7名の若手研究者との理論先導型の連携を開始した。2019年6月30日に九州大学先導物質化学研究所にてキックオフミーティングを実施し、採択者7名の今後の研究計画や進捗状況を発表した。その後、2019年10月12日、13日のCREST、さきがけの若手研究者による研究会(@九州大学西新プラザ)にて中間発表を実施した。さらに、2020年2月23日に九州大学先導物質化学研究所にて最終報告会を実施した。令和2年度も昨年の採択者の内、4名の若手研究者が引き続き実証実験を実施中である。2020年9月25日にはオンラインにて情報共有会を実施した。次回は2021年1月14日に実施予定である(オンラインにて開催予定)。また、採択者からの実験結果や進捗状況を受け、随時追加の計算や個別のディスカッションを実施している。採択者からのフィードバックを元に計算予測精度や反応経路のブラッシュアップおよび新たな触媒設計指針の構築を目指し、連携を継続していく予定である。

#### 計算予測実証チャレンジ 採択者一覧

研究項目	所属・氏名	所属チーム	研究課題名
(1)Ni-zeoliteによるメタン水酸化実験	東北大学 多元物質科学研究所 藪下 瑞帆 助教	村松チーム	Ni複核錯体構築を志向したAl集積構造含有MFI型ゼオライトの合成(令和2年度も継続実施)

	工学院大学 総合研究所 大脳 彰道 研究員	片田チーム	1、Ni塩存在下で水熱合成したZSM-5を用いたメタン水酸化反応 2、欠陥を有するZSM-5を用いたNi担持量やその密度を変えた触媒によるメタン水酸化反応
	東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 矢部 智宏 助教	山下チーム	精密に活性点構造を設計したNi置換ポリオキシメタレート触媒とした直接メタノール合成 (令和2年度は計算支援実施)
(2) PtO <sub>2</sub> (110)面でのメタンの活性化実験	九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 高垣 敦 准教授	大山チーム	ポリアニリン担持β-PtO <sub>2</sub> ナノ粒子触媒による低温でのメタン活性化 (令和2年度も継続実施)
(3) 2成分合金によるメタンの活性化実験	埼玉大学 M1 西口 ひかり 氏	阿部チーム	メタン→C <sub>2</sub> 分子への直接転換のための材料設計の指針の確立 (令和2年度も継続実施)
	東京工業大学物質理工学院 井口 翔之 助教	山中チーム	2成分合金によるメタンの活性化実験 (令和2年度も継続実施)
	京都大学大学院理学研究科 化学専攻 小林 浩和 特定准教授	松村チーム	新規Mg-Pt合金ナノ粒子の合成とメタン部分酸化反応の触媒活性評価

## 計算予測実証チャレンジ

**計算予測実証チャレンジ**

採択者7名

- ・ 藪下 瑞帆 助教 (東北大学)
- ・ 大脳 彰道 研究員 (工学院大学)
- ・ 矢部 智宏 助教 (東京大学)
- ・ 高垣 敦 准教授 (九州大学)
- ・ 西口 ひかり 氏 (埼玉大学 M1)
- ・ 井口 翔之 助教 (東京工業大学)
- ・ 小林 浩和 特定准教授 (京都大学)



実証チャレンジキックオフ R1.6.30 九大伊都

<p><b>提案1. Ni-zeoliteによるメタン水酸化実験</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>3件</b></p>  <p>藪下助教 (村松T)    大脳研究員 (片田T)    矢部助教 (山下T)</p>	<p><b>提案2. PtO<sub>2</sub>(110)面でのメタンの活性化実験</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>1件</b></p>  <p>高垣准教授 (大山T)</p>	<p><b>提案3. 2成分合金によるメタンの活性化実験</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>3件</b></p>  <p>西口さん (阿部T)    井口助教 (山中T)    小林特定准教授 (松村T)</p>
---	--	--