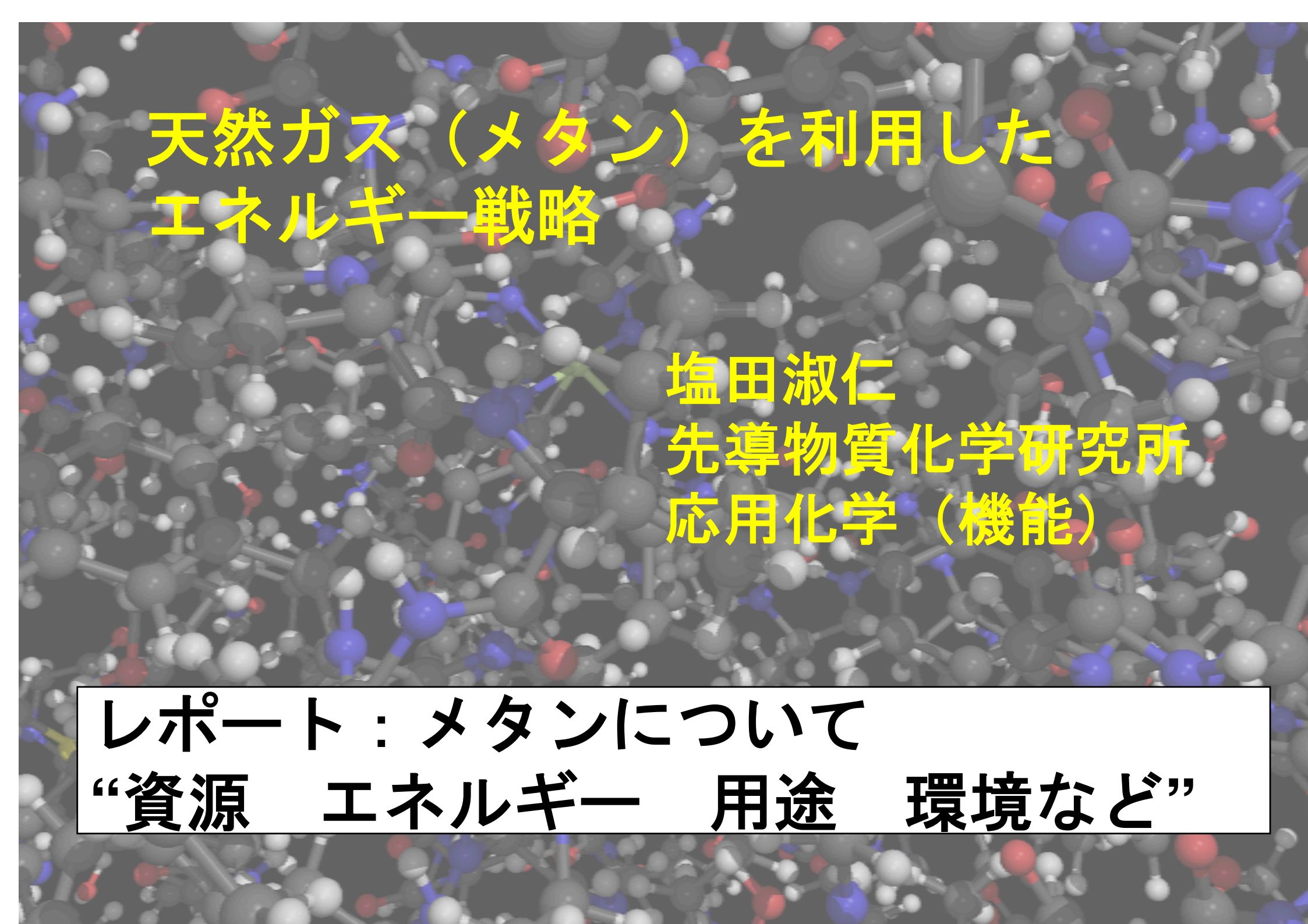


グリーンケミストリー
平成2 年 月25日

「大気化学と地球環境」

先導物質化学研究所
応用化学(機能)
塩田 淑仁・吉澤 一成



天然ガス（メタン）を利用した エネルギー戦略

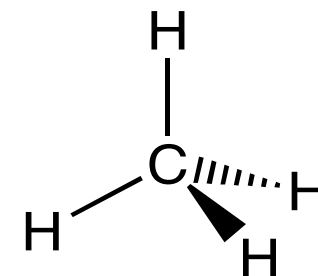
塩田淑仁
先導物質化学研究所
応用化学（機能）

レポート：メタンについて
“資源 エネルギー 用途 環境など”

メタン (methane) は最も単純な構造の炭化水素で、1個の炭素原子に4個の水素原子が結合した分子である。化学式は CH_4 。和名は沼気(しょうき)。分子は炭素が中心に位置する正四面体構造をとる。

表 11-2 現在のグローバルな CH_4 の収支

	速度, $\text{Tg CH}_4 \text{ yr}^{-1}$; 最も確からしい値と不確定性の範囲	
自然の発生源	160	(75-290)
湿地	115	(55-150)
シロアリ	20	(10-50)
その他	25	(10-90)
人為的な発生源	375	(210-550)
天然ガス	40	(25-50)
家畜 (反芻動物)	85	(65-100)
水田	60	(20-100)
その他	190	(100-300)
消失源	515	(430-600)
対流圏 OH による酸化	445	(360-530)
成層圏	40	(30-50)
土壌	30	(15-45)
大気中への蓄積	37	(35-40)



mp -183°C

bp -162°C

メタンの製造、採掘方法

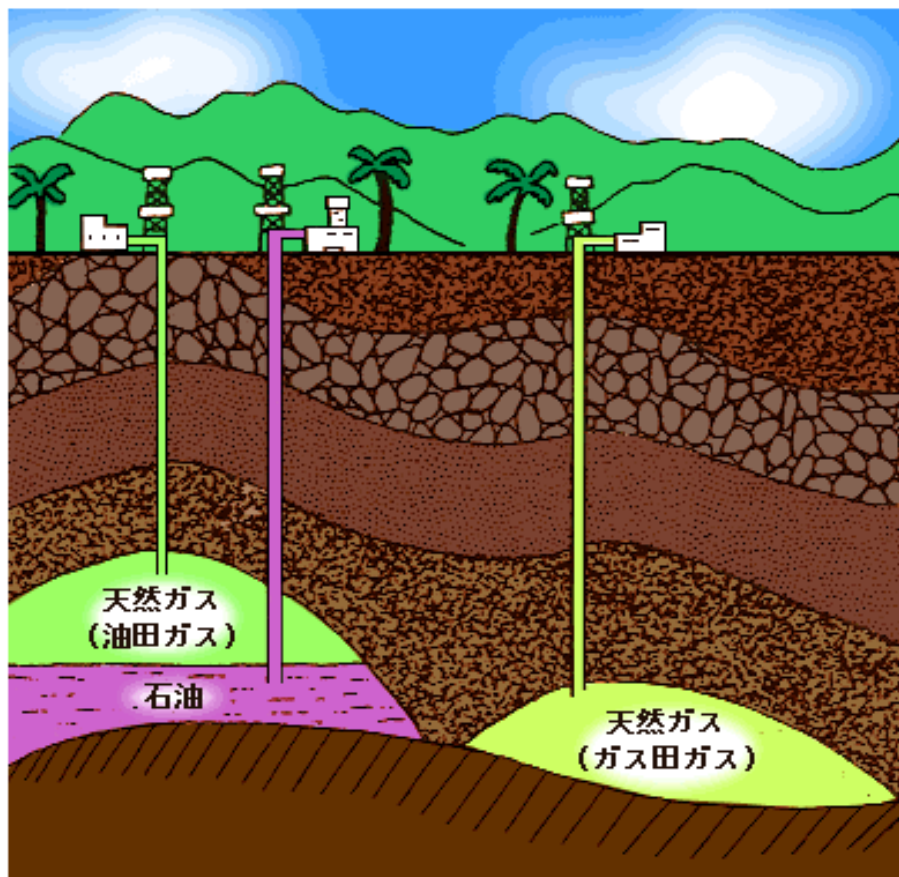
1. 天然ガス(ガス田) ◎
2. 発酵(メタン菌) △
3. シェールガス(頁岩の隙間) ○
4. メタンハイドレート(海底) △

メタンの利用方法

1. 燃焼 ◎
2. 水素製造 ◎
燃料電池、NH₃ の原料
3. 化学原料 △
C-H結合変換
メタノール → 石油代替物

天然ガスとは、

油田地帯、ガス田地帯から産出するメタンを主成分とする可燃性ガス

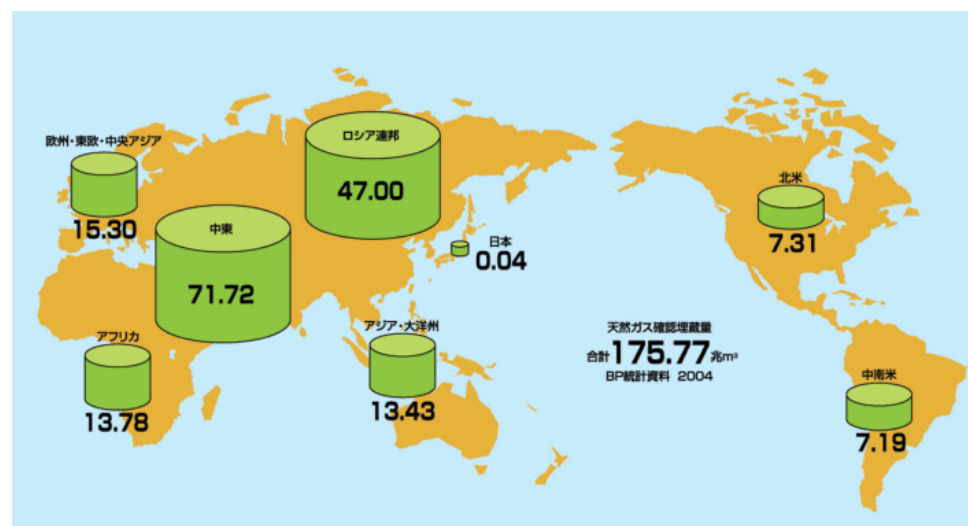


クリーンなエネルギー

硫黄分、その他の不純物を含まないため、燃やしてもSOxやススを発生しない

豊富に存在

世界各地に存在し、可採年数は67年と石油の41年に比べて約30年長くなっています。



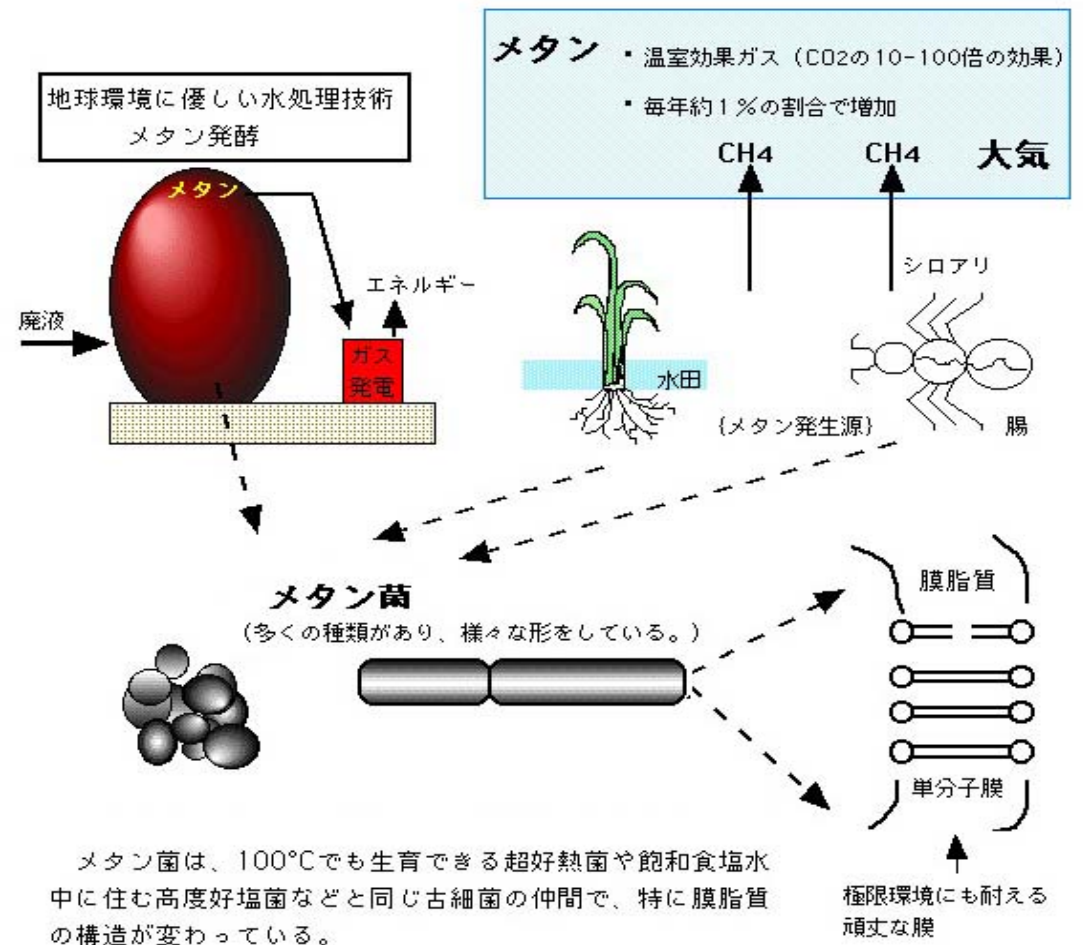
メタン菌によるメタンの生成

嫌気性条件下における水素と二酸化炭素を用いたメタン生成



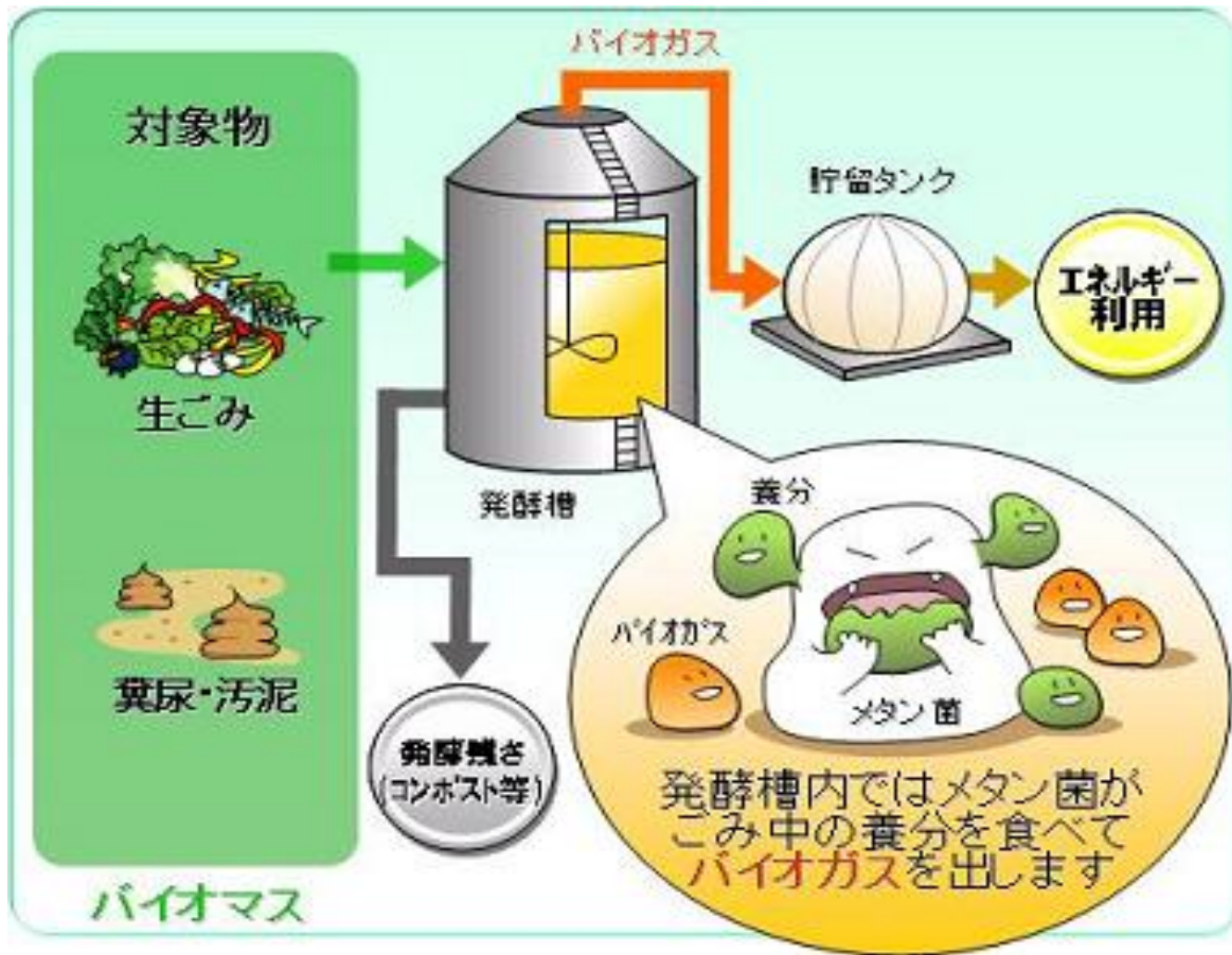
汚泥・水田・沼や哺乳類の消化管などに分布し、代謝産物としてメタンを発生(メタン発酵)する嫌気性の古細菌

- ・人体に棲むメタン菌
- ・水田のメタン菌



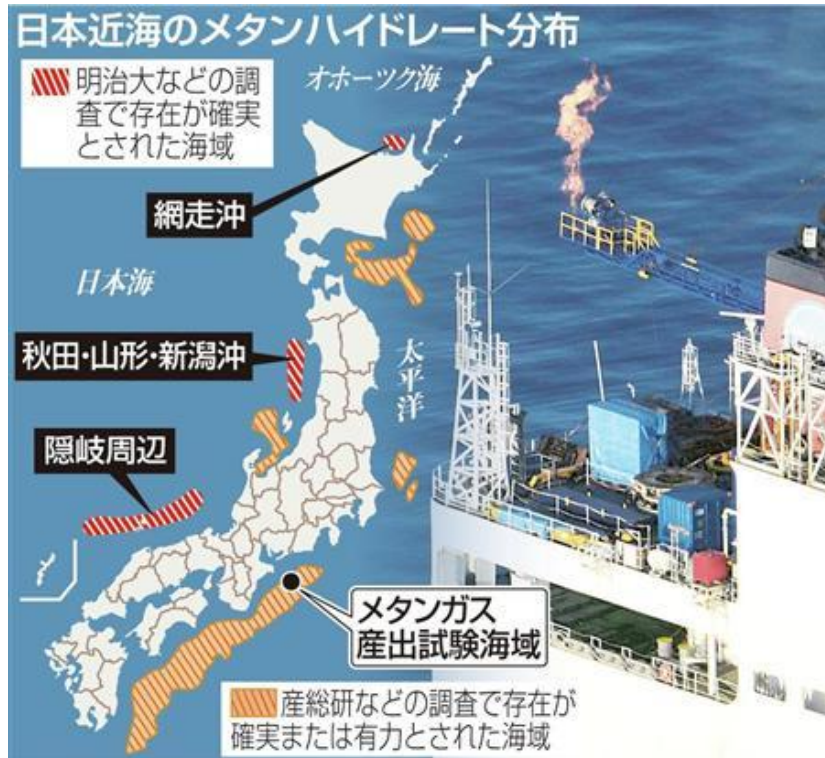
メタン発酵システムの概要

メタン菌によるメタンの生成

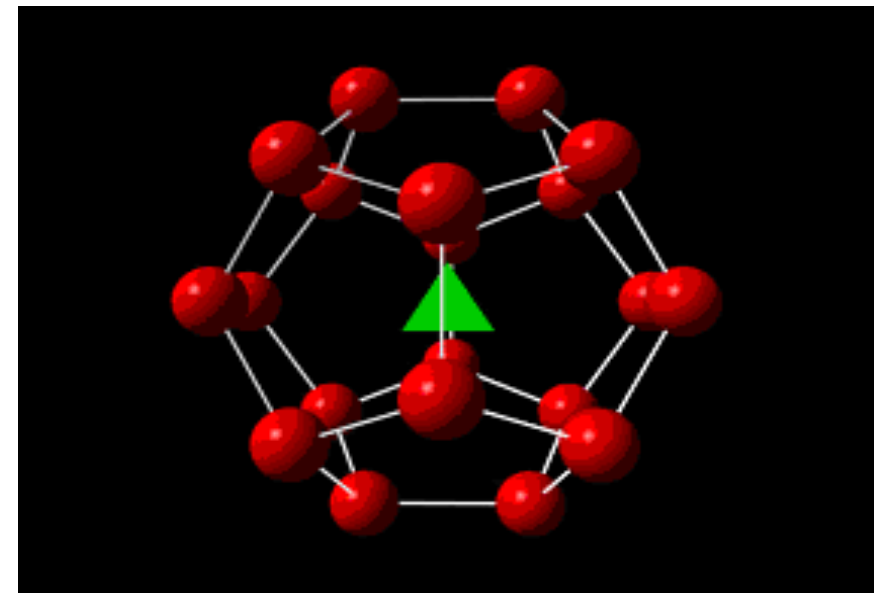


北海道でのメタン発酵実証プラント

メタンハイドレート



写真はメタンハイドレートからのガス産出試験に成功した地球深部探査船「ちきゅう」=3月12日、愛知県沖



日本近海におけるメタンハイドレートの分布

ガス相当量7.35兆 m^3 日本が消費する天然ガスの約96年分に相当

メタンハイドレートからのガス分離作業を開始した 地球深部探査船「ちきゅう」



政府によるメタンハイドレート開発の経緯

平成 主な取り組み (場所は全て愛知県沖)

13~14年度	埋蔵量を調査
15年度	基礎的な掘削調査
24年2~3月	第1回生産試験の事前掘削
25年1~3月	第1回生産試験
~27年度	第2回生産試験
28~30年度	事業化調査、環境影響評価
31年度~	商業化



シェールガス革命

日本経済新聞

[FT]米シェールガス革命で世界の石炭価格が下落

2012/3/13 14:00 | 日本経済新聞 電子版

(2012年3月13日付 英フィナンシャル・タイムズ紙)

米国の発電量のうち石炭火力発電の占める割合が約35年ぶりの低水準に落ち込んでいる。「シェールガス革命」と呼ばれる新型天然ガスの開発・生産拡大が進み、電力各社がそれに乗じて安値のガスを積極的に利用しているためだ。

■石炭発電の比率が40%を割り込む

変化の影響は米国外にも及んでいる。米国の石炭採掘会社は、輸出に回す石炭の比率を増やさざるを得ない。このためおよそ年1000億ドル規模の燃料炭市場が世界的に供給過剰に陥り、価格が下落している。

こうした石炭離れの傾向は重要な意味をもつ。中国が肉薄しているとはいえ、米国は世界最大の電力市場である。また石炭火力発電は、地球温暖化の原因となる二酸化炭素(CO₂)の最大排出源の一つとされている。

米エネルギー省の最新データによると、石炭は依然として米国の発電燃料で最大を占めるが、昨年12月にそのシェアは1978年3月以来初めて40%を割り込んだ。石炭発電のピークだった85年には60%近くに達していた。

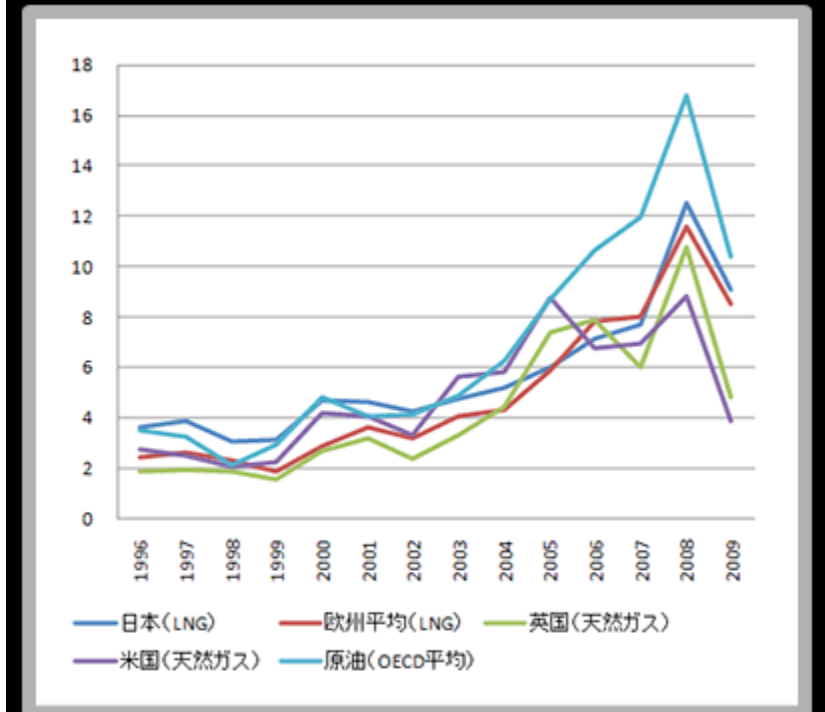
米政府によると「今冬の天然ガス価格の大幅な下落を受け、オハイオ州やペンシルベニア州などの発電事業者は、天然ガス火力発電を一気に拡大した」という。

さらに「旧式の石炭火力発電所より、天然ガス複合火力発電所のほうがずっと効率が良い」とも指摘した。



米国では安値のガスを発電に利用する例が増えている
(1月26日、ラスベガスで天然ガスと米国のエネルギーについて演説するオバマ米大統領) -ロイター

■図3 LNG・天然ガス(気体)・原油価格の動向



単位：百万Btu(英熱量単位)当たりの米ドル
(出所：BP Statistic Review of World Energy 2010)

JB PRESS

シェールガス革命

シェールガス

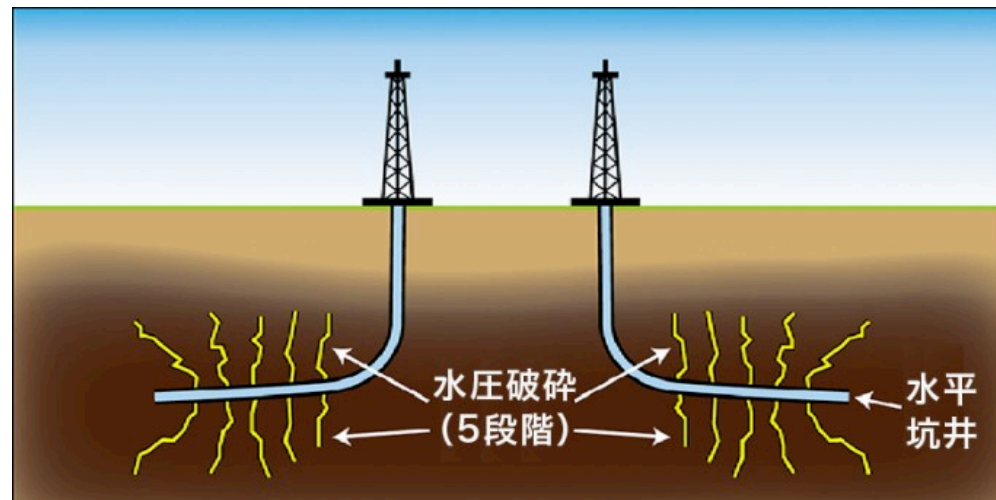
岩石の微細な割れ目に存在

キーワード

従来の原油・天然ガスと異なる地層や岩石から採掘する「非在来型資源」の一種。砂より小さい粒や、粘土で構成する固い泥岩「頁岩（けつがん＝シェール）」に含まれる。

地下の微細な割れ目に閉じ込められており、岩石内を流れにくい。成分はメタンが90%以上で、燃料としては従来の天然ガスと同じ。2000年代に米国で採算が合うコストで取り出す技術が確立し、開発ブームが起きた。

シェールガス以前に開発が進んだ非在来型ガスは、1980年代に生産が本格化した固い砂岩にあるタイトサンドガスや、1990年代から掘削が加速した石炭層に含まれるコールベッドメタンがある。



3つの革新技术術

水平抗井

地下2000-3000mを水平に掘り進める

水圧破碎

水の圧力でひび割れを作る

マイクロサイズミック

地震波の観測技術

問題点

水質汚染

地震の増大

新興を中心にエネルギー需要の増加が続く中、新型天然ガス（シェールガス）への期待が高まっている。かねて開発が難しいとされてきたが、05年以降、米国で生産が飛躍的に拡大した。背景には3つの技術革新があった。日本では原子力発電所事故を受けて、温暖化ガスの排しが少ない天然ガスへの依存が強まる。生産革命がもたらした新しいエネルギーに迫った。

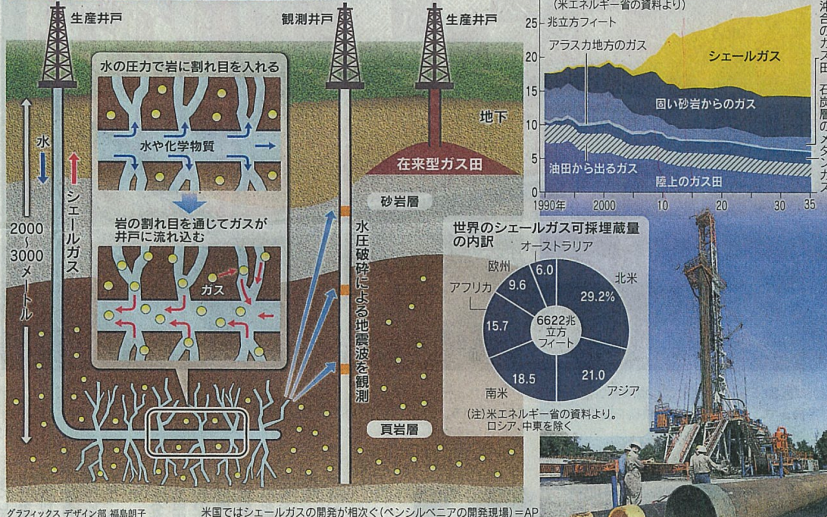
地下1000-6000mに頁岩（フッカン）シェールと呼ばれる層がある。ここに地中の天然ガスが長い時間をかけて蓄積している。岩層が硬く、封じ込められたシェールガスだ。ガスの流れやすさは地中の浅場所にある従来のガス田約1立方メートル以下にとどまる。地中から取り出すにはコストが見合わない。長い手の届かない存在だった。

70年代に入ってから徐々に、米国では2000年に430億立方メートル（1立方メートルは約28リットル）の生産量は05年に830億立方メートル、10年には1兆900億立方メートルに急増した。天然ガス生産量全体の割合を占めるまでに拡大。米国は09年に天然ガス生産量でロシアを抜いて世界のトップに躍り出た。

新たなエネルギーの開発はこの技術が確立して生産コストが大変下がったことだ。シェール層に水平に掘り進める「水平抗井（フツウゼン）」の技術だ。従来のカラム井戸を垂直に掘り進める技術と比べ、水平に掘り進めることで生産可能面積が増える。シェール層に水平に掘り進める「水平抗井（フツウゼン）」の技術だ。従来のカラム井戸を垂直に掘り進める技術と比べ、水平に掘り進めることで生産可能面積が増える。

シェールガス 3つの革新

シェールガス開発のイメージ



進む増産、課題は水質汚染

シェールガスは、従来の原油・天然ガスと異なる地層や岩石から採掘する「非在来型資源」の一種。砂より小さい粒や、粘土で構成する固い泥岩「頁岩（けつがん＝シェール）」に含まれる。地下の微細な割れ目に閉じ込められており、岩石内を流れにくい。成分はメタンが90%以上で、燃料としては従来の天然ガスと同じ。2000年代に米国で採算が合うコストで取り出す技術が確立し、開発ブームが起きた。シェールガス以前に開発が進んだ非在来型ガスは、1980年代に生産が本格化した固い砂岩にあるタイトサンドガスや、1990年代から掘削が加速した石灰層に含まれるコールベッドメタンがある。

シェールガスは、従来の原油・天然ガスと異なる地層や岩石から採掘する「非在来型資源」の一種。砂より小さい粒や、粘土で構成する固い泥岩「頁岩（けつがん＝シェール）」に含まれる。地下の微細な割れ目に閉じ込められており、岩石内を流れにくい。成分はメタンが90%以上で、燃料としては従来の天然ガスと同じ。2000年代に米国で採算が合うコストで取り出す技術が確立し、開発ブームが起きた。シェールガス以前に開発が進んだ非在来型ガスは、1980年代に生産が本格化した固い砂岩にあるタイトサンドガスや、1990年代から掘削が加速した石灰層に含まれるコールベッドメタンがある。

3つの技術のうち、水平抗井と水圧破碎は00年以前から使われてきた。本当の技術革新は3つの技術をうまく組み合わせる工夫にあった。水圧破碎については、シェール層を貫く井戸の先端から順番に、圧力をかける層を後ろに引いていく「多段階水圧破碎」も一般的になっている。

シェールガスの開発に火が付き、米では好景気でエネルギー供給が逼迫し、原油やガスの価格が高くなった。投資が見返りが大きいと、企業が一気に技術開発を急いだとの見方が多い。

米エネルギー省によると、世界のシェールガス可採埋蔵量は6600兆立方メートル、在来型天然ガスの生産量は600兆立方メートル（英P統計）を回る。

米国では南部テキサス州や北東部ペンシルベニア州などで開発が進み、丸紅や住友商事が参加。カナダではアトキンソン・ロビンソンで北米最大級の開発計画があり、三菱商事が参画している。

欧州や中国でも採算調査を進めている。資源開発が詳しい東京大の佐藤浩二教授は「在来型天然ガスが豊富なロシアや中東にも豊富なシェールガスが眠っている」とみている。

東京電力福島第一原発事故で原発の安全対策の見直しを迫られた日本は、火力発電に依存していた液化天然ガス（LNG）輸入量が7800万トンと前年比12%増え、過去最大を記録した。北米のシェールガス開発に参加する日本は、将来の日本向け輸出も期待されている。シェールガスの開発には環境への悪影響も懸念されている。水圧破碎に使う水には地層を溶かし、井戸の摩擦を減らす目的で添加剤が添加されている。水圧破碎で使った物質を含水水が地層を溶かし、飲料水を汚染するといった不安も出ている。

飲料水は浅い地層を流れる。環境への影響はないとの見方もあるが、米国では州政府が薬剤の情報開示を安全基準の強化に取組む動きが出ている。開発と環境対策の両立が重要な課題となっている。（福士隆）

石油・天然ガス、金属鉱物資源機構（OGMC）の伊原一彦研究員は、水平抗井で1坑あたりの生産量を3倍に増やせるようになったと指摘する。2つ目技術は井に水を流し、水の圧力で地層を砕く。砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。

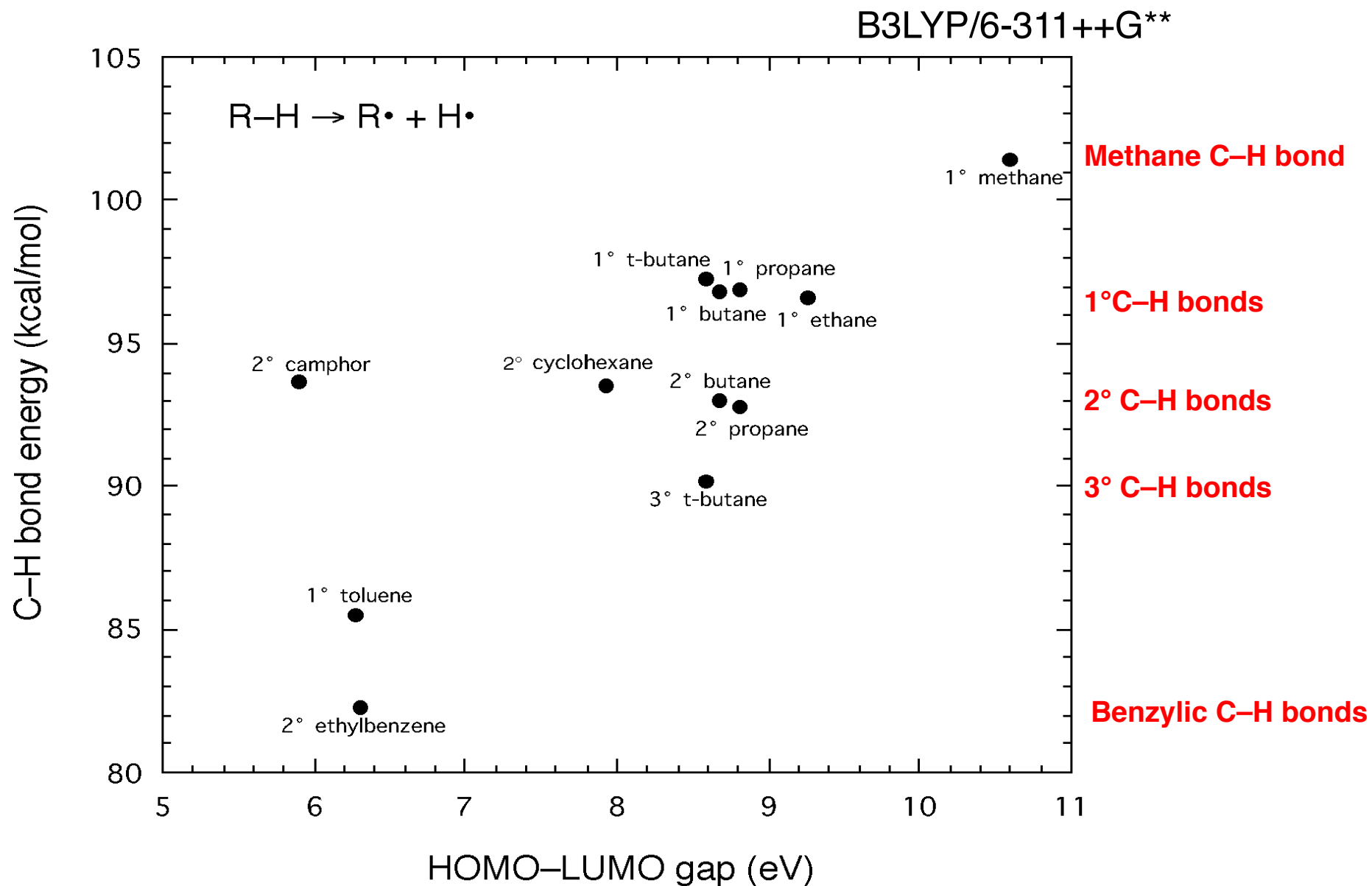
砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。

砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。

砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。

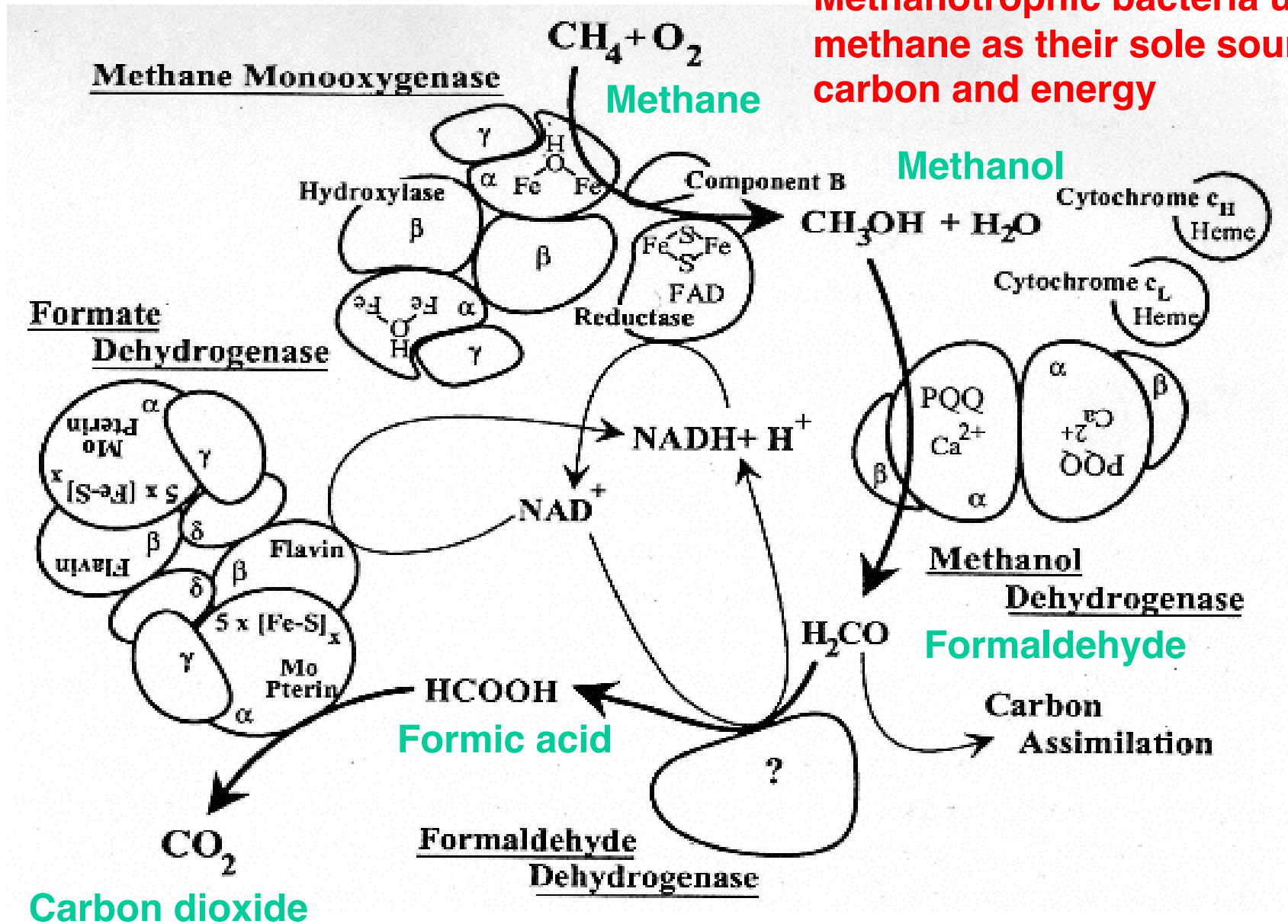
砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。砕けた岩は崩れ、水や化学物質が岩の割れ目を通じて井戸に流れ込む。ガスは水や化学物質を流して、水質汚染を防止する。

アルカンのC-H 結合のエネルギー



バクテリアによるメタンの酸化過程

Methanotrophic bacteria use methane as their sole source of carbon and energy



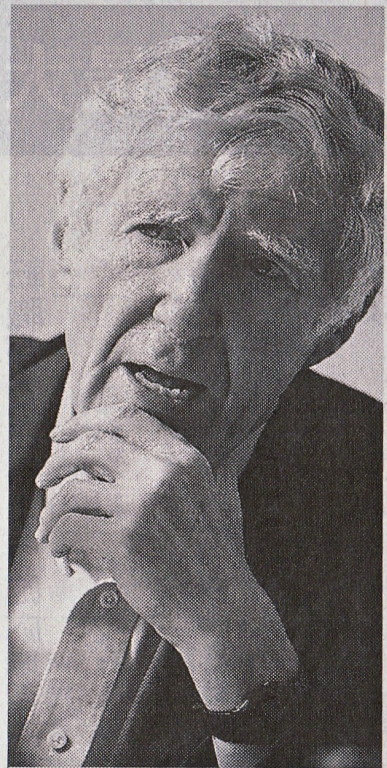
触媒化学の10大テーマ



- Low-temperature oxidation of SO_2 to SO_3
- **Selective oxidation of methane to methanol**
- Decomposition of NO_x to molecular nitrogen and oxygen
- Selective production of ethylene, propylene, and styrene from alkanes
- Oxidative coupling of methanol to ethylene
- Direct oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen
- Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen
- Epoxidation of ethylene by molecular oxygen
- Direct synthesis of aromatic amines via aromatics and ammonia
- Anti-Markovnikov addition of water or ammonia to olefines

バイオエタノールに可能性はあるか？

第3種郵便物認可



レスター・ブラウンさん
アースポリシー研究所所長
米農務省国際農業開発局長
などを経て01年から現職。
87年、国連環境賞受賞。著
書に「地球白書」。73歳。

ブラウンさん、バイオ燃料は「救世主」ですか？

地球温暖化対策の切り札と注目されるバイオ燃料の試験販売が先月、首都圏で始まった。日本の消費者も燃料を選べる時代になるが、バイオ燃料は地球の「救世主」になるのか。環境問題の第一人者、レスター・ブラウンさんに聞いた。

▼なぜ今、バイオ燃料がブームなのでしょうか。

「05年8月末に米国を襲ったハリケーン『カトリナ』の影響が大きい。石油施設への被害で石油価格が上昇し、将来の安定供給や枯渇への不安が高まった。石油の代替燃料として注目が集まった」

▼米ブッシュ政権も普及に積極的です。

「バイオ燃料は中東への石油依存度を抑え、環境への負担が小さい。穀物を生産する農家にも有益だ。しかし、問題はここにある。バイオ燃料は大量の穀物を消費するのだ」

「例えば、乗用車の25割（約95％）のタンクをバイオエタノールで満杯にするには、1人が1年間に食べる量の穀物が必要だ。08年末には米国の穀物の3割が燃料に振り向けられる見通しで、原料のトウモロコシ

穀物高騰で貧困層打撃

ざっくばらん

の先物価格は昨年比で約2倍になった。隣国メキシコでも、主食トルティーヤの原料になるトウモロコシが値上がりし、低所得者が抗議のデモを起こした」

▼低所得者にしわ寄せが行くということですか。

「食糧とエネルギーの境界線がなくなり、石油価格が穀物価格を左右するようになった。8億人の車所有者と20億人の貧困層が同じ食糧を巡って争う構図だ。このまま食糧価格が上がれば政治不安が起き、世界の経済発展にも影響が出るだろう」

▼バイオ燃料を使うべきでないなら、代わりはどうすればいいのですか。

「穀物を原料とするものは、あまり使わない方がいい。日本の穀物輸入量は世界一だ。さらにバイオ燃料を使えば、穀物価格の上昇に拍車をかける。日本はハ

イブリッド車や太陽光発電の開発のリーダー役なのだから、こうした自然エネルギーの導入に力を入れるべきだ」

▼温暖化は来月の主要国首脳会議（G8サミット）の主要テーマですが、足並みがそろいません。

「（温室効果ガス排出削減の数値目標を求める）欧州の説得に米国が応じるかどうか分らない。ただ、温暖化に対する米国民の関心は非常に高まっている。米国では400以上の市や州が京都議定書に準じた目標を自ら立て、街頭の白熱灯をLED（発光ダイオード）にしたり、公用車をハイブリッド車に買い替えたりにしている。こうした『草の根活動』が政府を突き上げる力になる。来年の大統領選では、温暖化に関心のない候補は選ばれないだろう」（聞き手・田中美保）

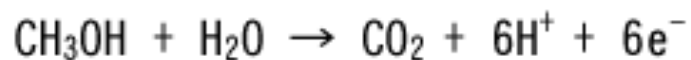
バイオ燃料 トウモロコシやサトウキビなど穀物に含まれる糖から作られるアルコール燃料。植物は二酸化炭素(CO₂)を取り込んで育つため、理論上はバイオ燃料を燃やしても大気中のCO₂は増えない。穀物以外に廃

木材や稲わらに含まれるセルロースを原料にしたものもあるが、コスト面などで課題がある。バイオ燃料の主軸バイオエタノールの05年の世界生産量は4500万リットルで、01年比1.5倍に増加。米国とブラジルで約7割を占める。

ダイレクトメタノール燃料電池

DMFC
(Direct Methanol Fuel Cell)

1Ah=0.25ccMethanol



メタノール+水 (燃料)

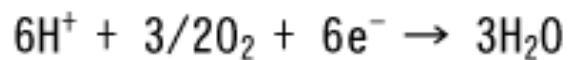
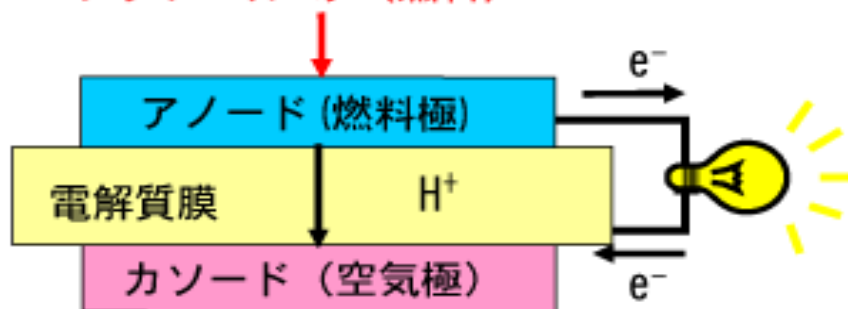


図2 DMFCの発電原理

2009年10月22日



29,800円

TOSHIBA

モバイル燃料電池「Dynario (ディナリオ)」

現在、発売中止



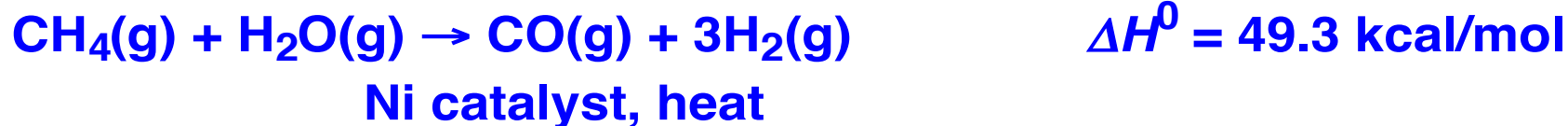
TOSHIBA

モバイル燃料電池「Dynario (ディナリオ)」と
「東芝燃料カートリッジ」(2)

Conversion of methane to methanol

(1) Commercial process for the production of methanol from natural gas

(Step 1)



(Step 2)



(2) Direct conversion of methane to methanol

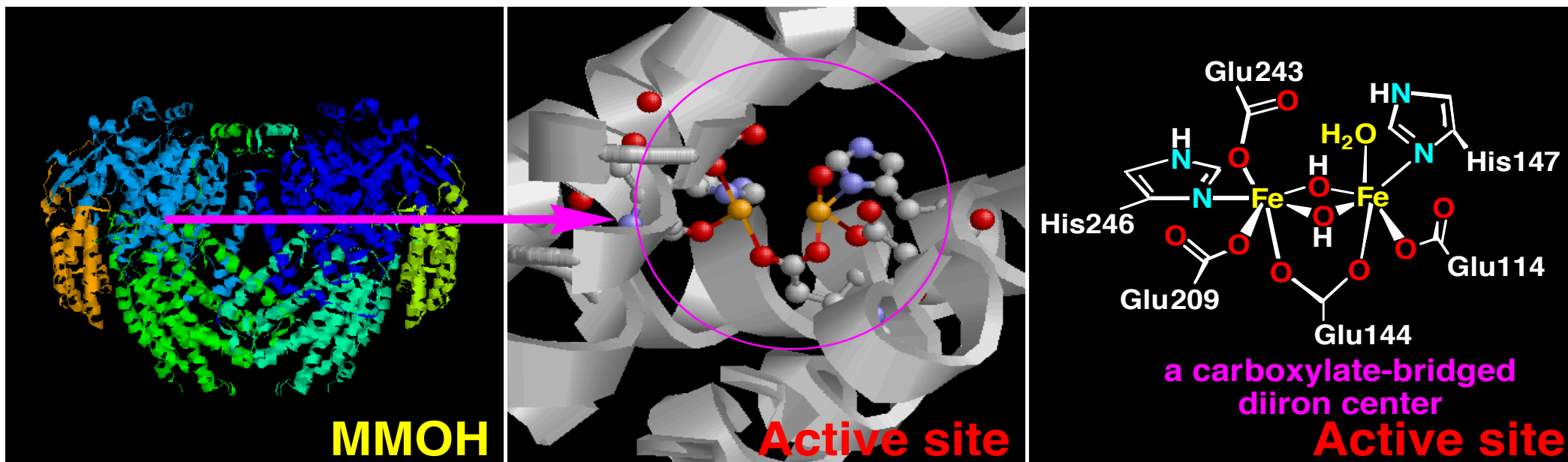


- Enzymatic alkane hydroxylations by methane monooxygenase (MMO)
- Gas-phase methane-methanol conversion by transition-metal oxide ions, MnO^+ , FeO^+ , CoO^+

可溶性メタンモノオキシゲナーゼ (sMMO)

Methanotrophic bacteria

(Methylococcus capsulatus (Bath) and Methylosinus trichosporium (OB3b))



メタンモノオキシゲナーゼ (MMO)



- *Methylococcus capsulatus* (Bath)
- *Methylosinus trichosporium* OB3b

Cytoplasmic ("soluble") MMO {

- Hydroxylase (251 K) containing diiron centers that have direct reactivity to methane
- Reductase (38.6 K) containing Fe₂S₂ cluster and FAD
- Coupling protein (15.5 K)

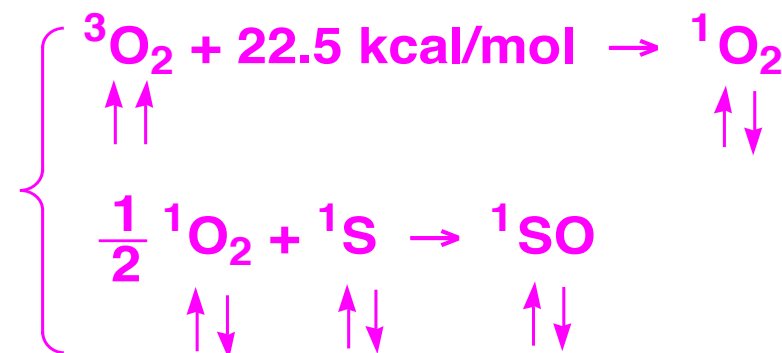
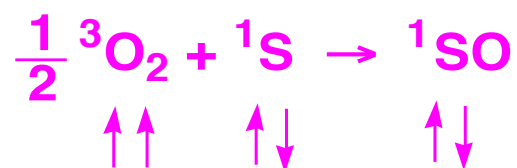
Membrane-bound ("particulate") MMO

Copper-containing proteins

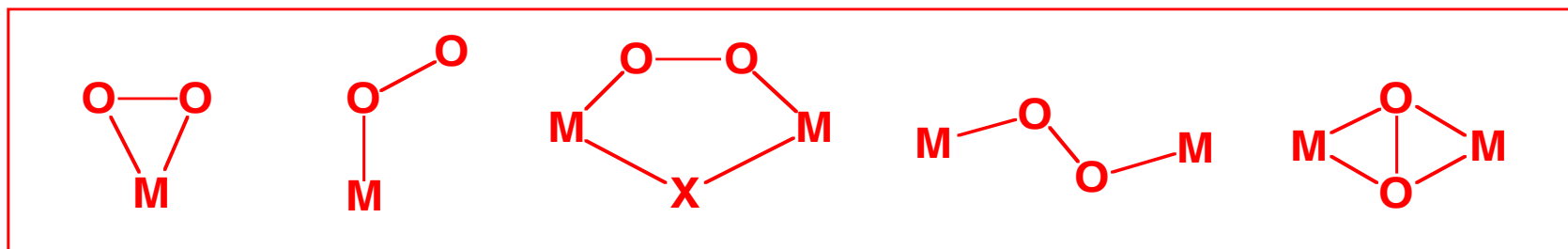
Role of transition metals in dioxygen activation

The principal kinetic barrier to direct reaction of dioxygen with an organic substrate arises from the fact that the ground state of the dioxygen molecule is triplet.

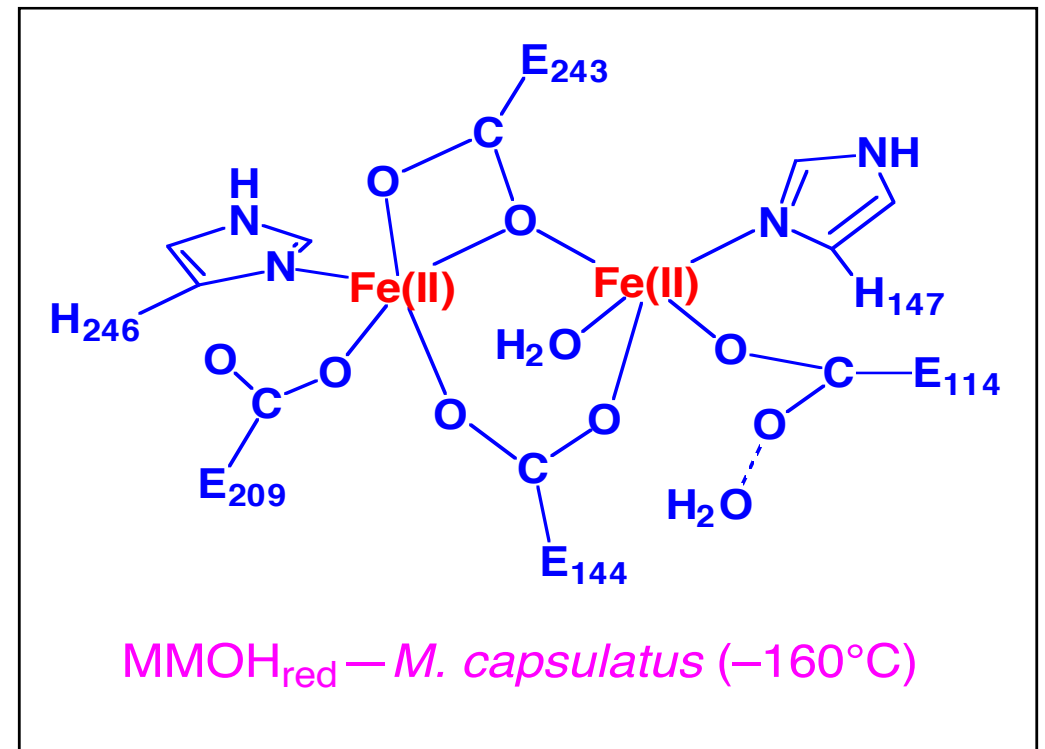
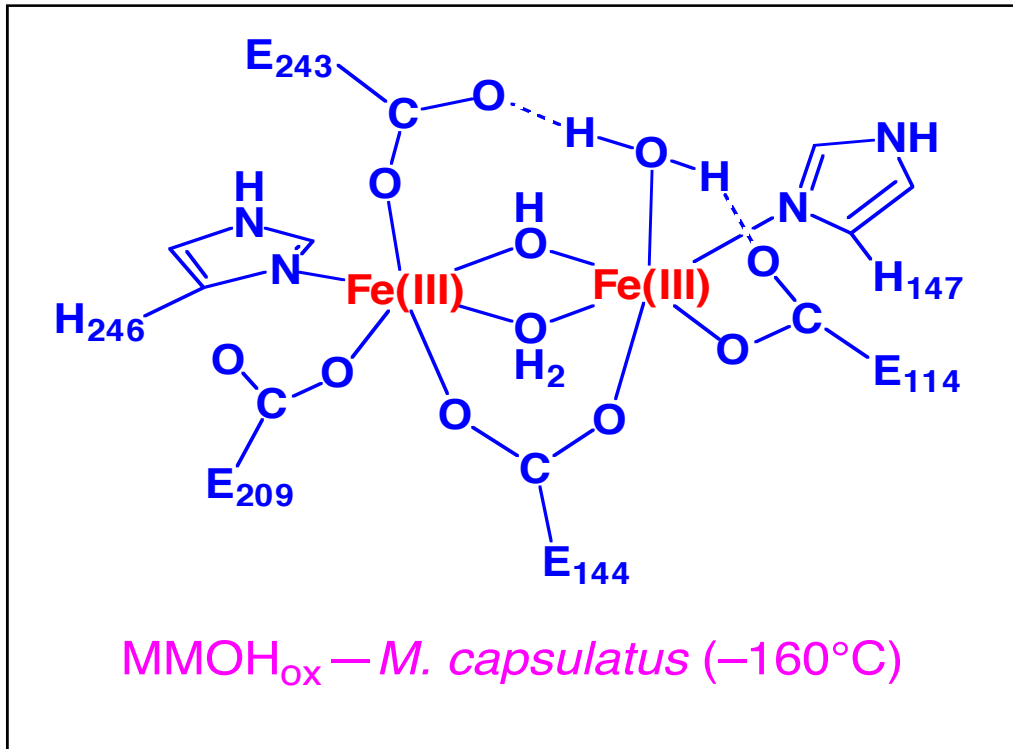
Spin-forbidden reaction



Transition metals play an important role in the activation of dioxygen for biochemical reaction with a substrate.



可溶性メタンモノオキシゲナーゼの活性サイト構造

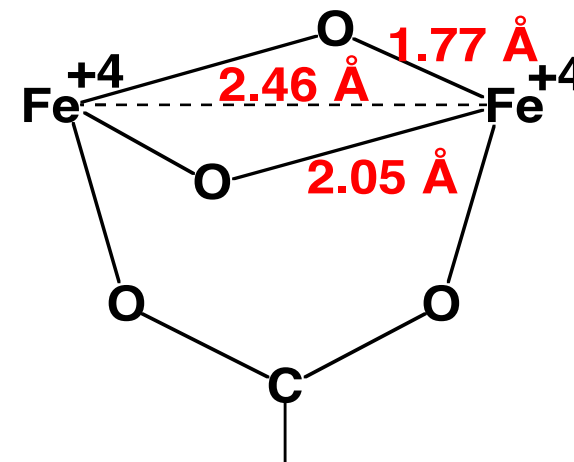


A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, and S. J. Lippard, *Chem. Biol.*, **2**, 409 (1995).

可溶性メタンモノオキシゲナーゼの活性構造

Structural data from Mössbauer and EXAFS measurements of intermediate Q that has a direct reactivity to substrate methane

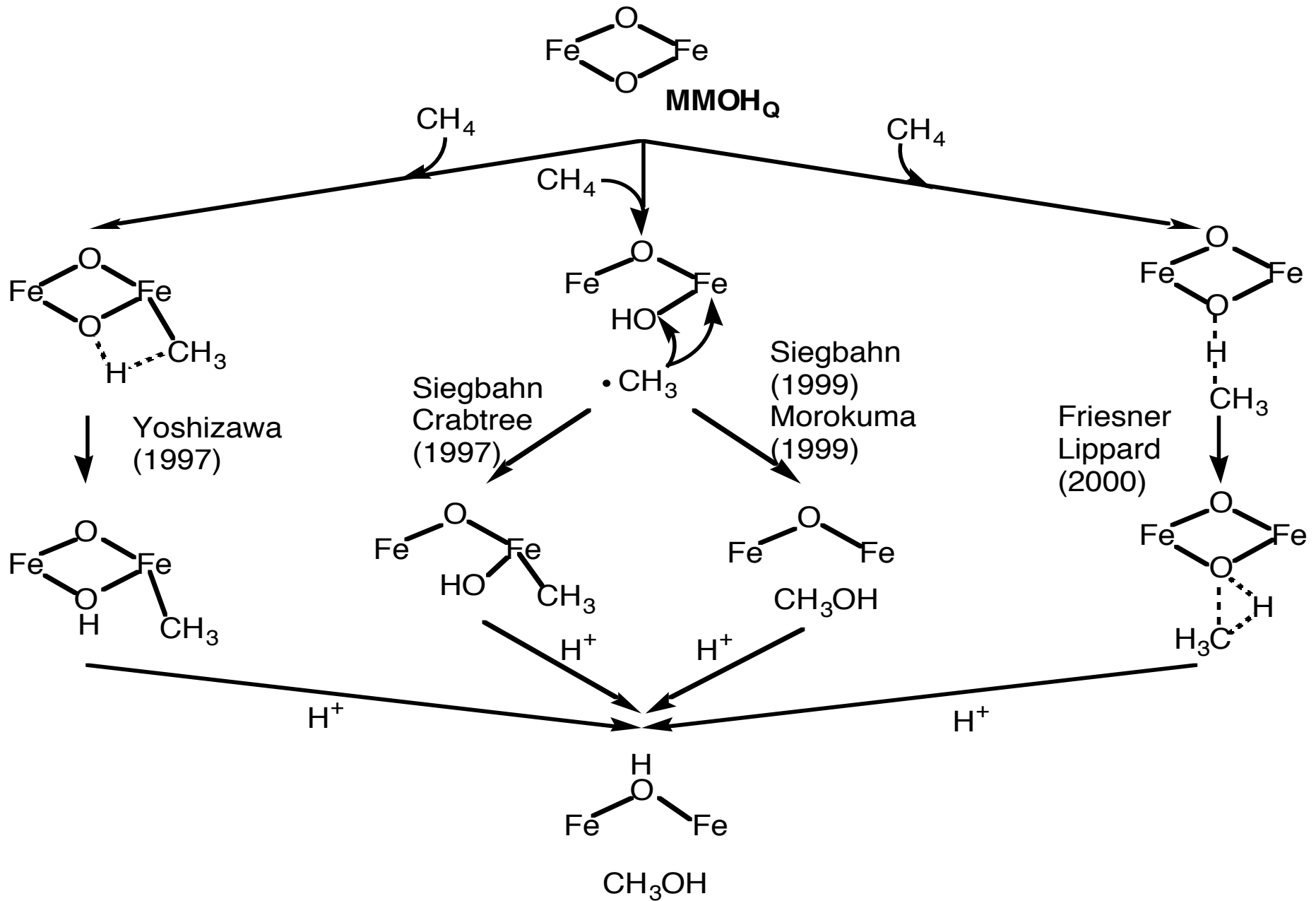
- A pair of short Fe–O bonds of 1.77 Å
- A pair of long Fe–O bonds of 2.05 Å
- Unusually short Fe–Fe distance of 2.46 Å
- 4.5 O/N per Fe



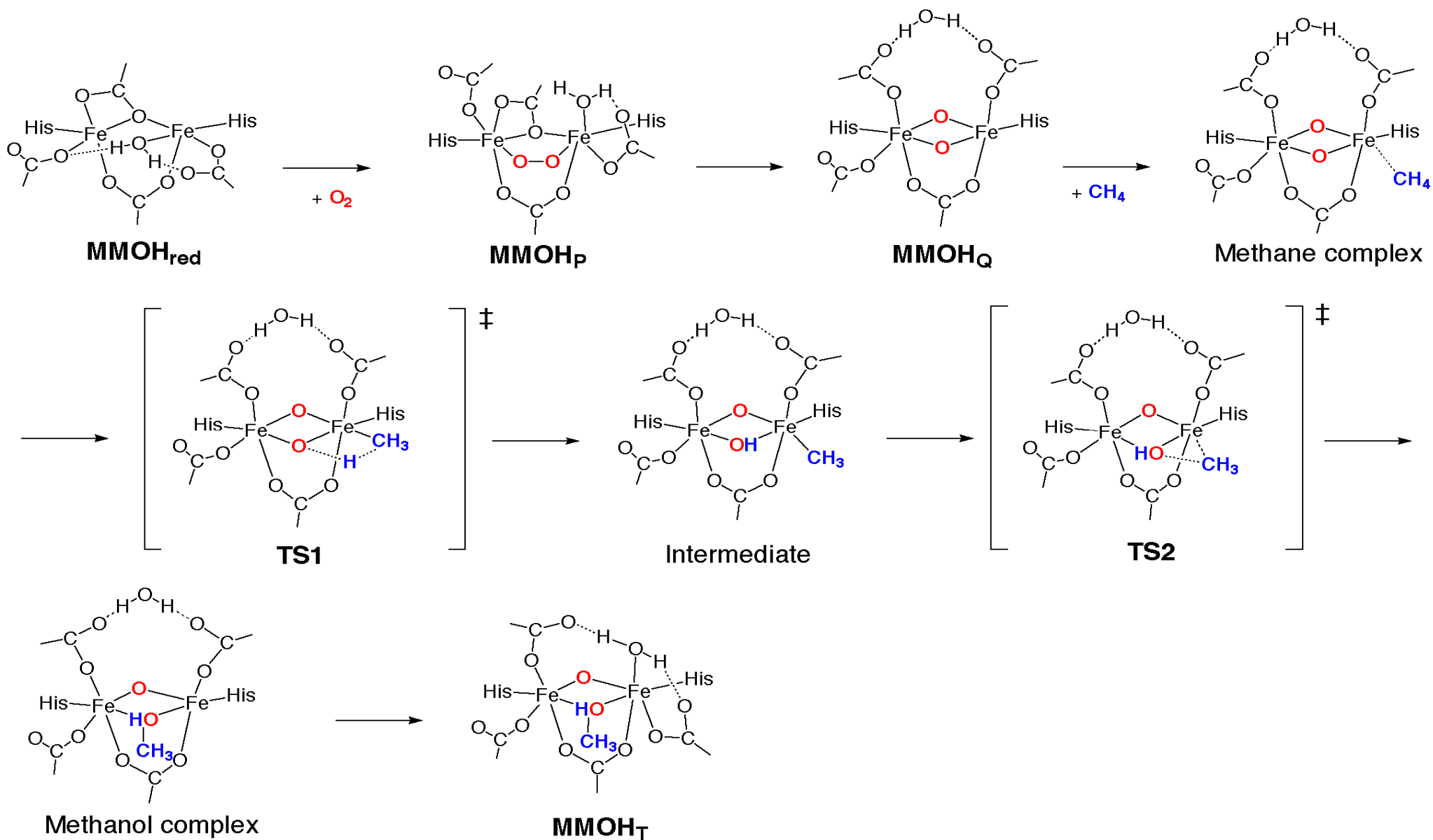
Bis(μ -oxo) Fe_2 structure

L. Shu, J. C. Nesheim, K. Kauffmann, E. Münck, J. D. Lipscomb, L. Que, Jr. *Science*, **275**, 515 (1997).

可溶性メタンモノオキシゲナーゼによるメタンの水酸化機構

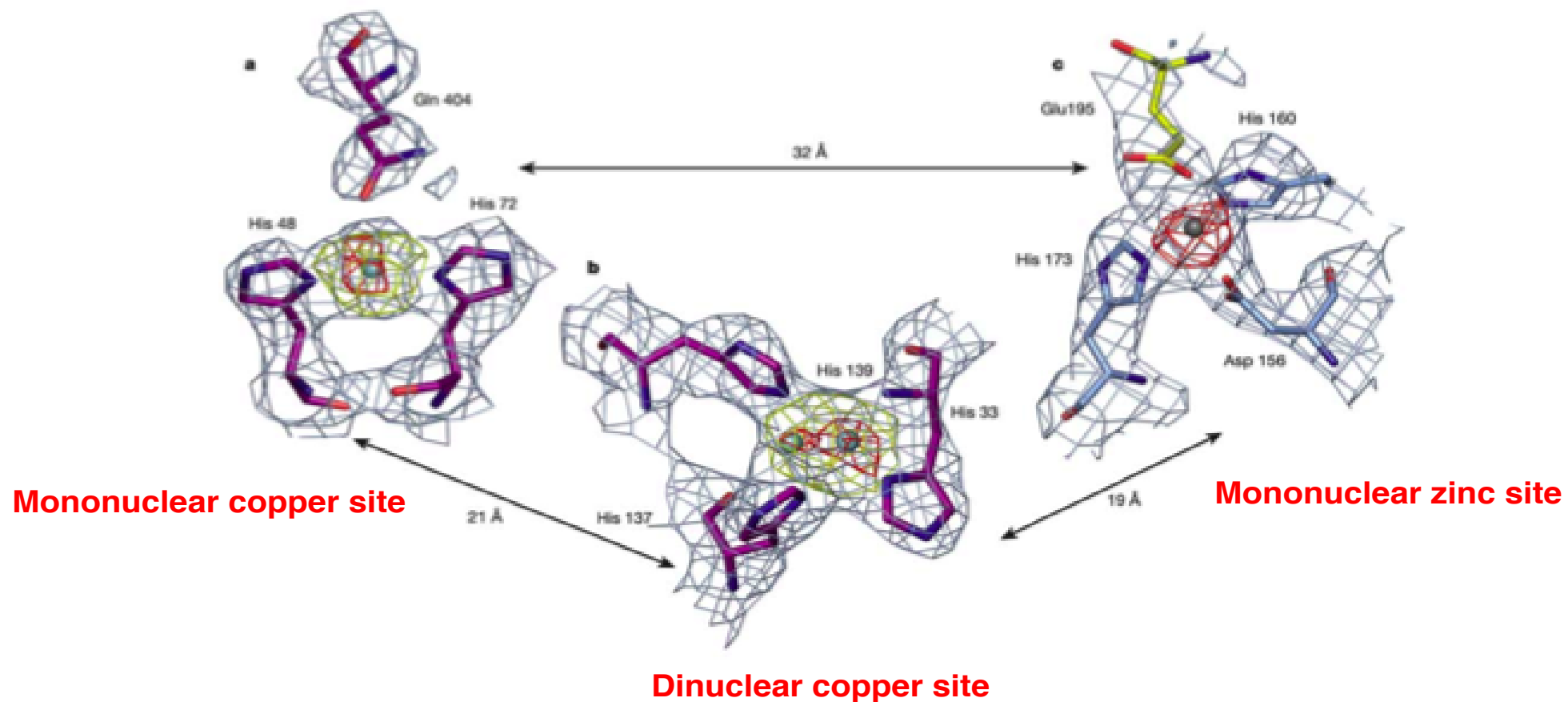


可溶性メタンモノオキシゲナーゼによるメタンの水酸化機構(吉澤)



K. Yoshizawa, T. Yumura, *Chem. Eur. J.*, **9**, 2347 (2003);

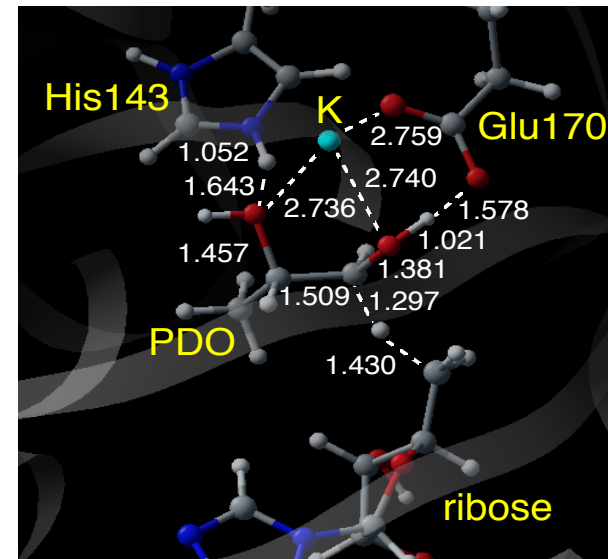
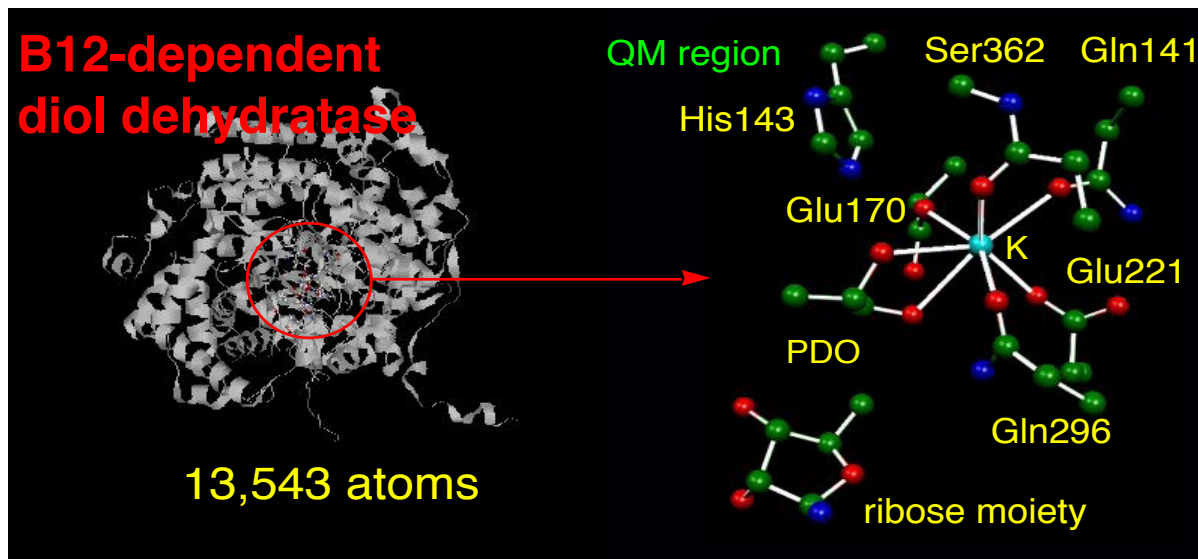
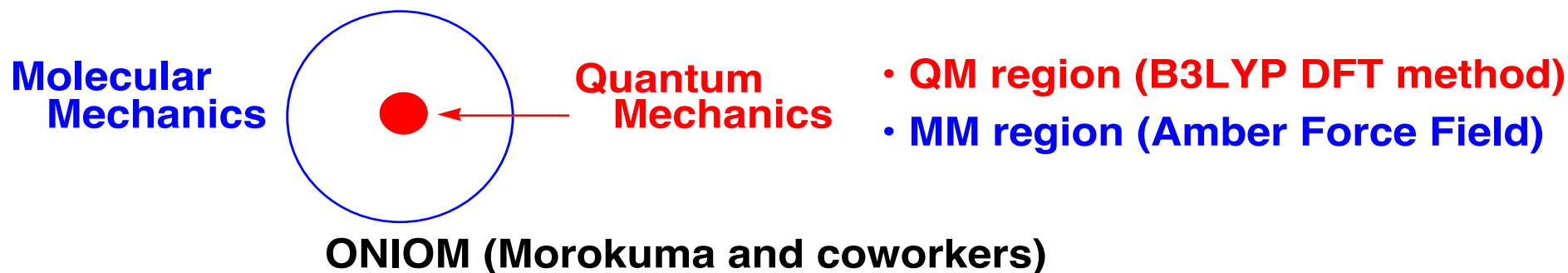
膜結合型メタンモノオキシゲナーゼのX線構造



pMMO X-ray structure: There are three metal centers per protomer in the crystal structure. Two of these are modeled as mononuclear and dinuclear copper species. The third metal center is occupied by zinc in the crystal. The zinc is derived from crystallization buffer and it is probably occupied by another metal ion *in vivo* such as copper or iron.

ONIOM-QM/MM approach to large molecular systems

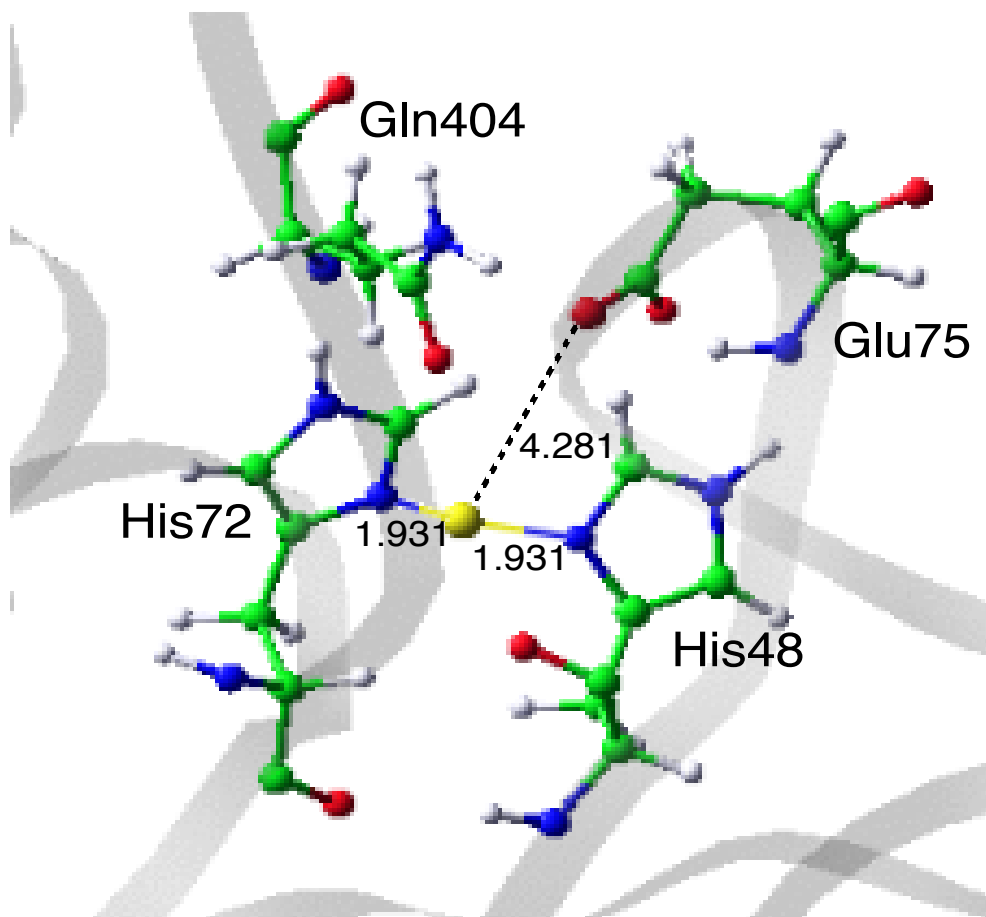
- QM = Quantum Mechanics
- MM = Molecular Mechanics



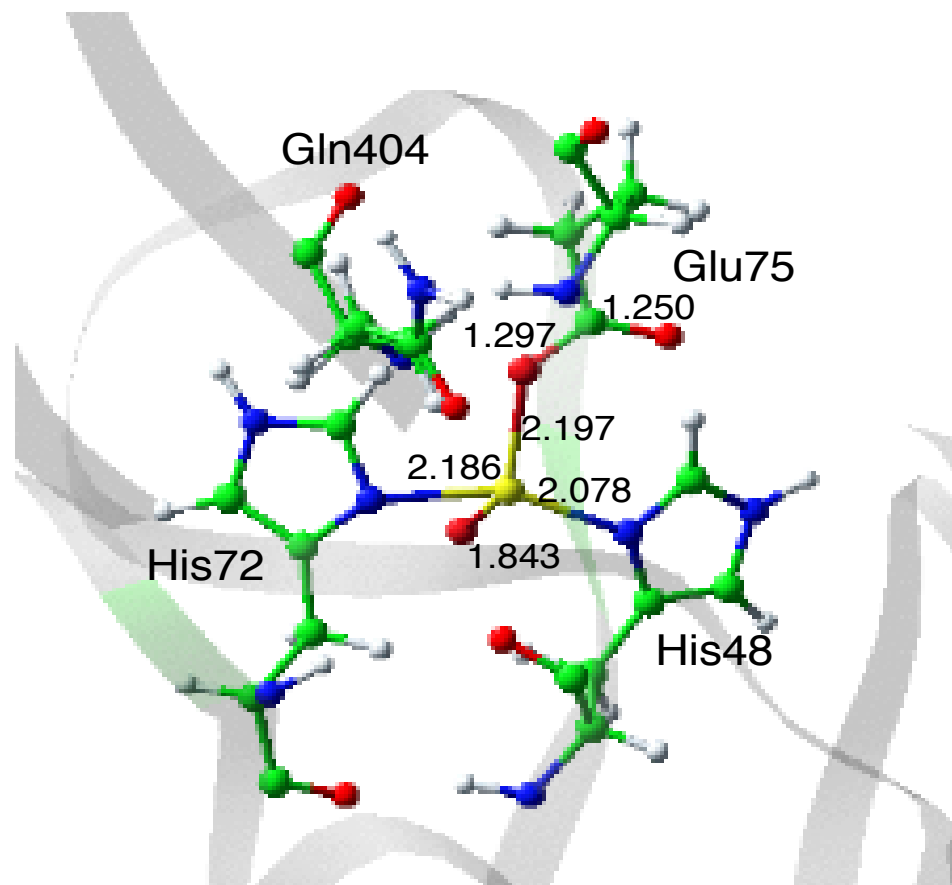
An optimized structure of TS for an H-atom abstraction.

量子化学計算から求めた膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの銅単核活性サイトの構造

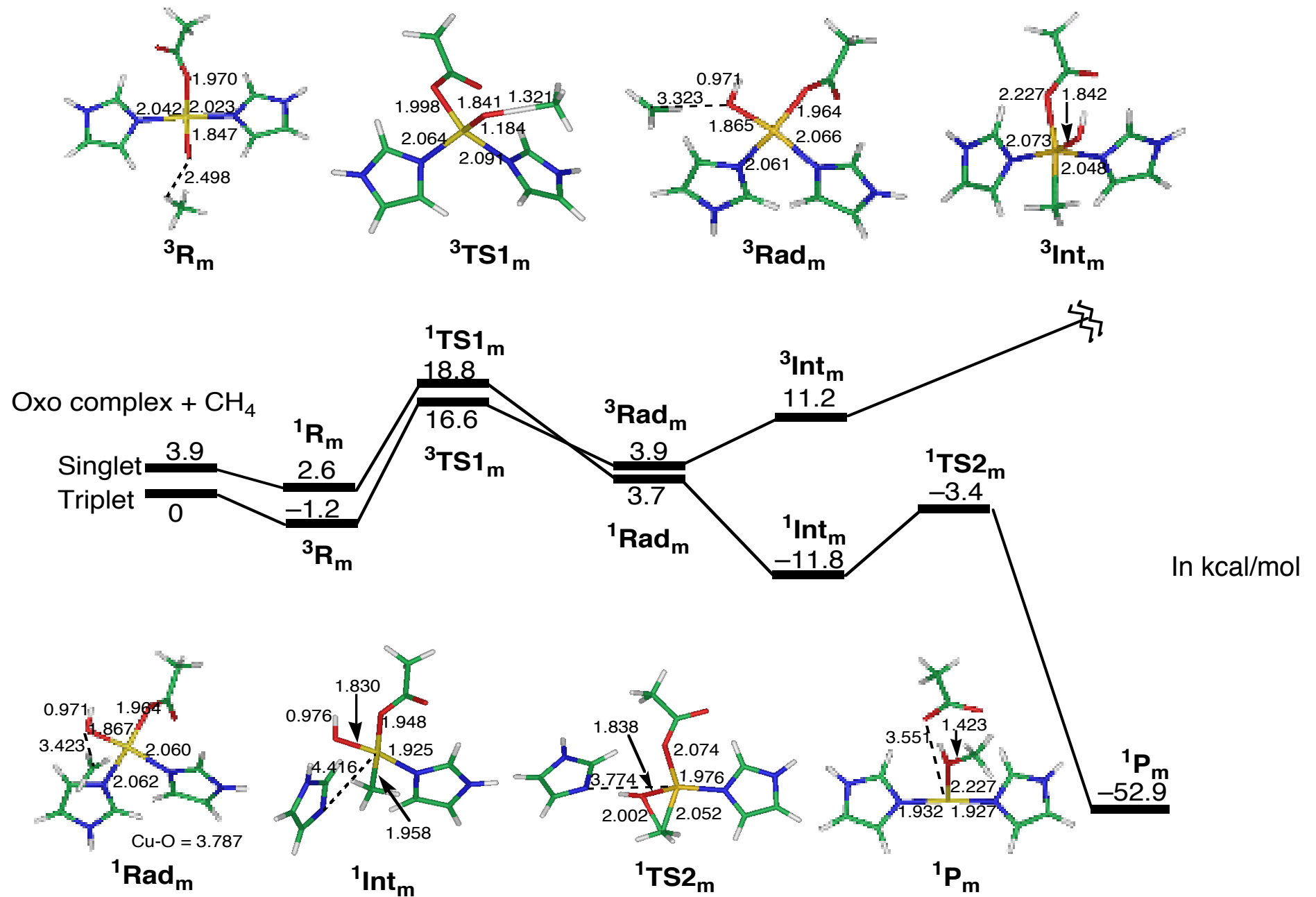
Resting state



Cu^{III}-oxo species

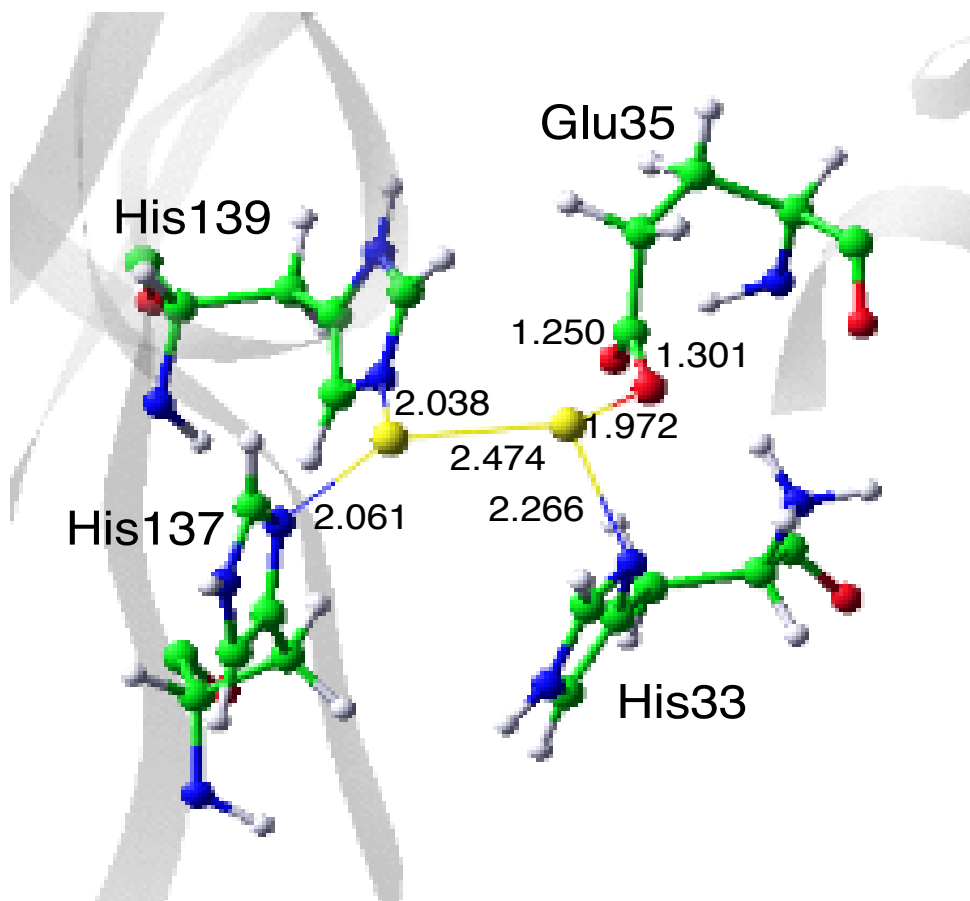


膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの銅単核活性サイトにおけるメタンの水酸化

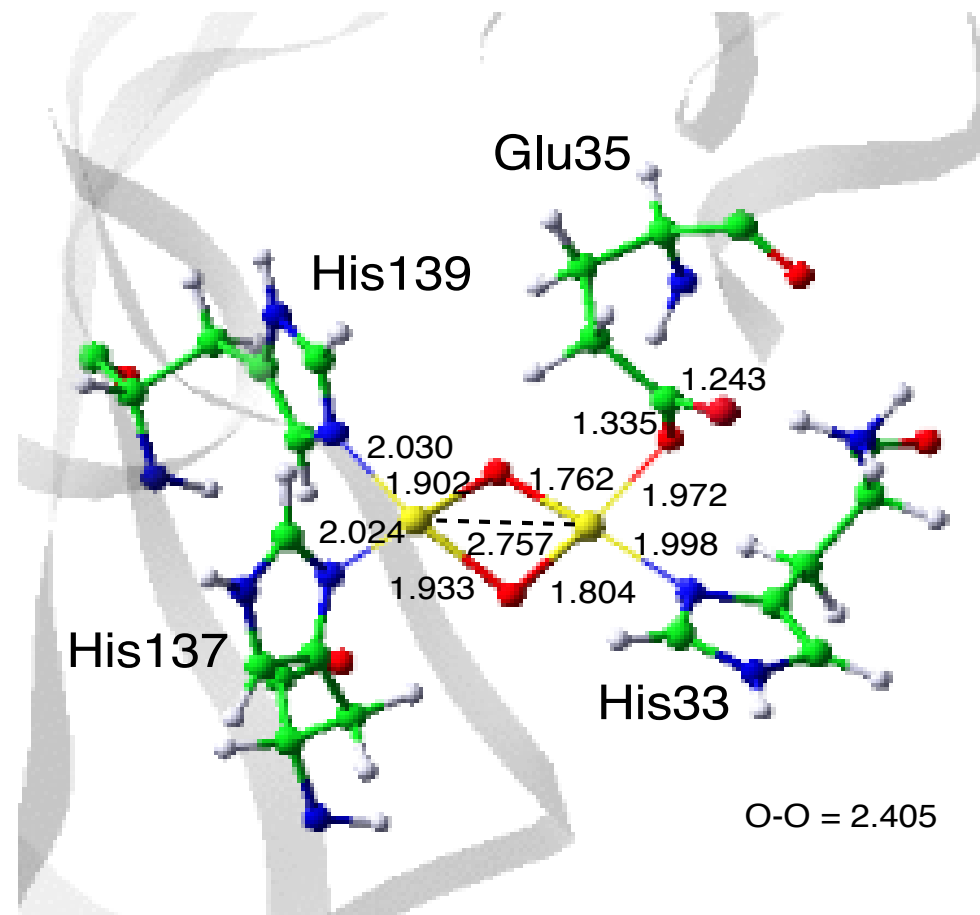


量子化学計算から求めた膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの銅二核活性サイトの構造

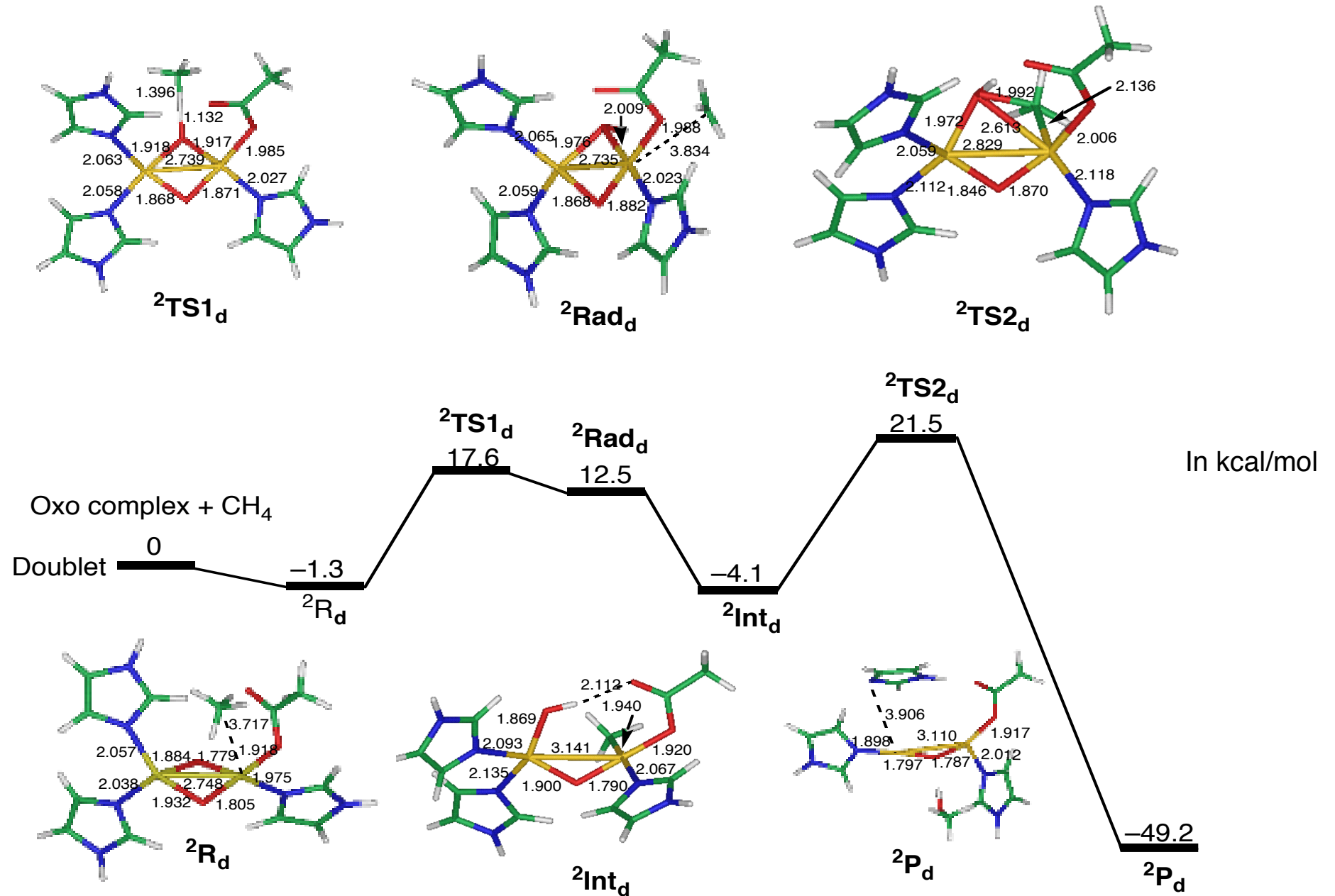
Resting state



Bis(μ -oxo)Cu^{II}Cu^{III} species

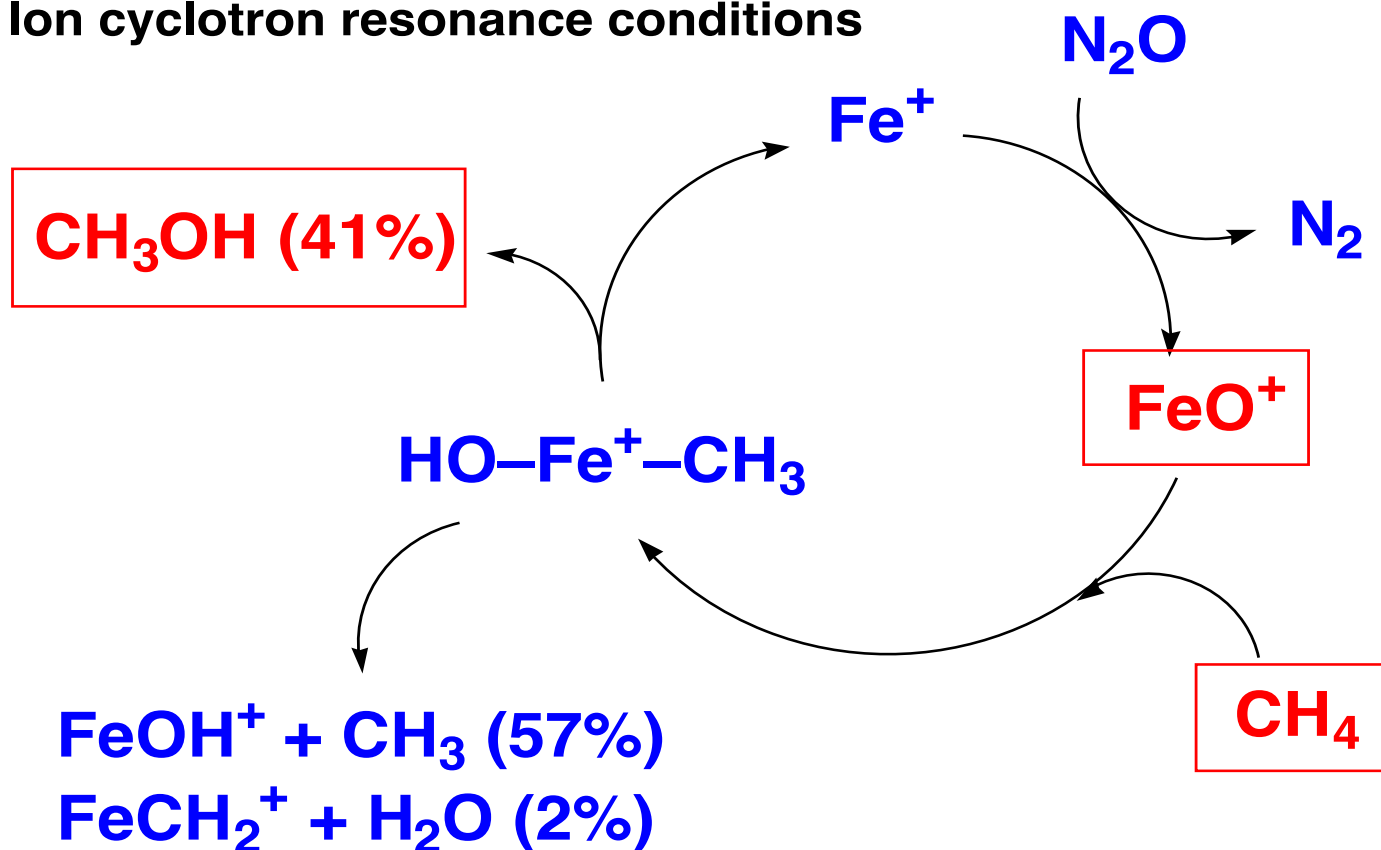


膜結合型メタンモノオキシゲナーゼの銅二核活性サイトにおけるメタンの水酸化



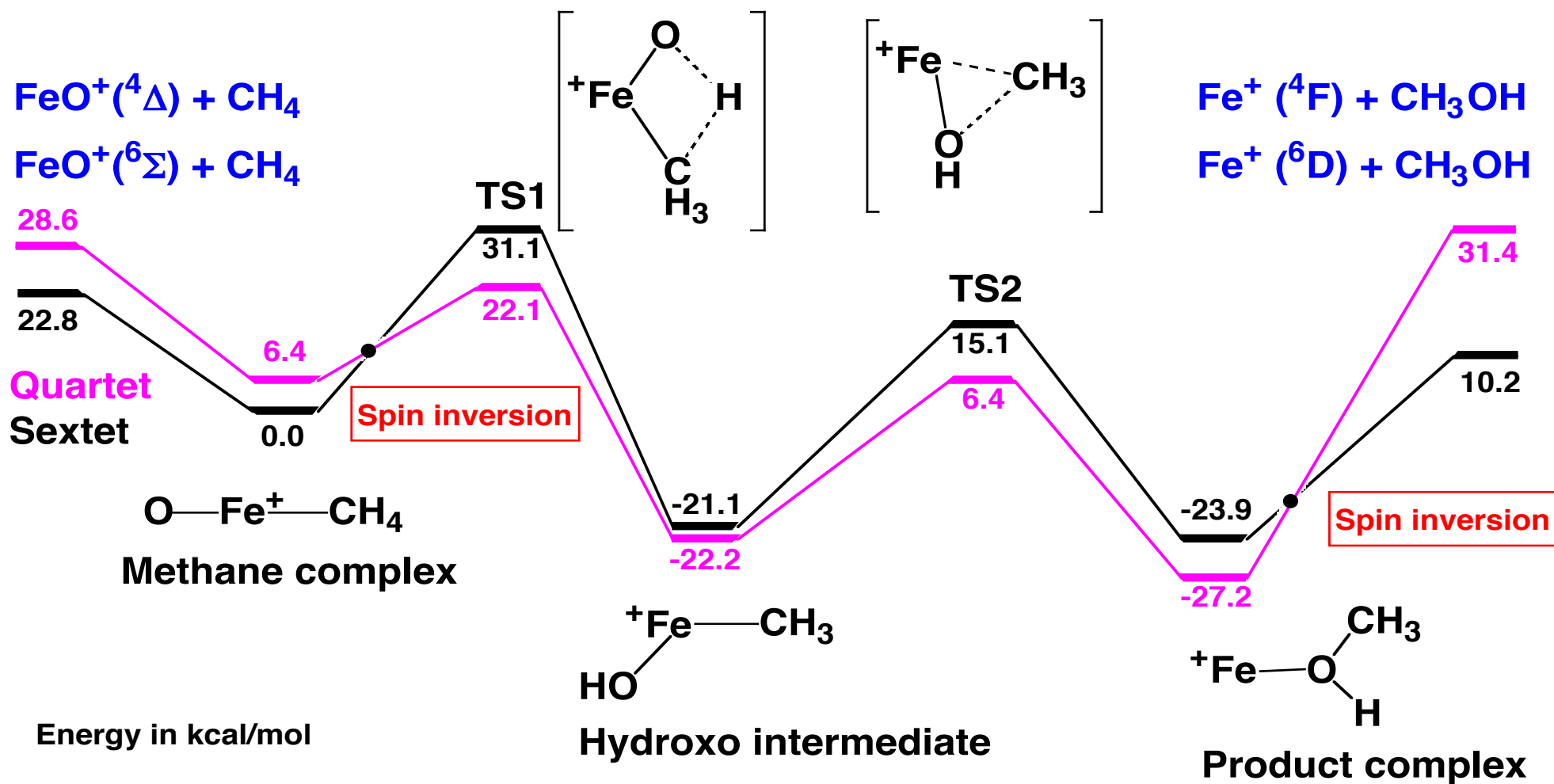
Methane hydroxylation by the bare iron-oxo complex

Helmut Schwarz's group
Ion cyclotron resonance conditions



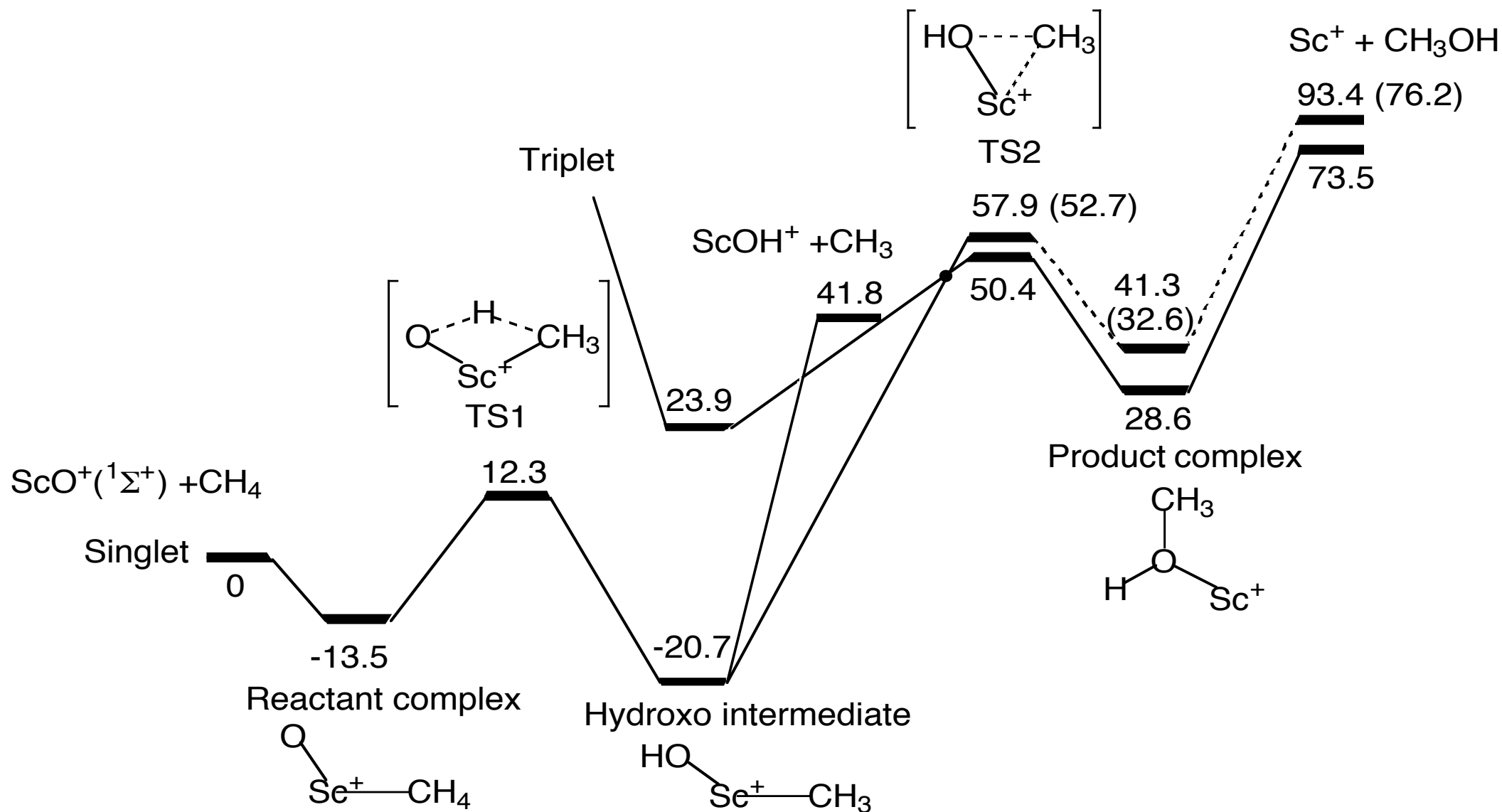
Chem. Eur. J., **3**, 1160 (1997); *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 564 (1998); *Organometallics*, **17**, 2825 (1998); *J. Biol. Inorg. Chem.*, **3**, 318 (1998); *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 147 (1999); *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5266 (1999); *J. Chem. Phys.*, **111**, 538 (1999); *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2552 (2000); *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9347 (2000); *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12317 (2000); *Organometallics*, **20**, 1397 (2001); *J. Phys. Chem. A*, **106**, 621 (2002); *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 251 (2002); *J. Chem. Phys.*, **118**, 5872 (2003).

Energy diagram for the conversion of methane to methanol by FeO⁺



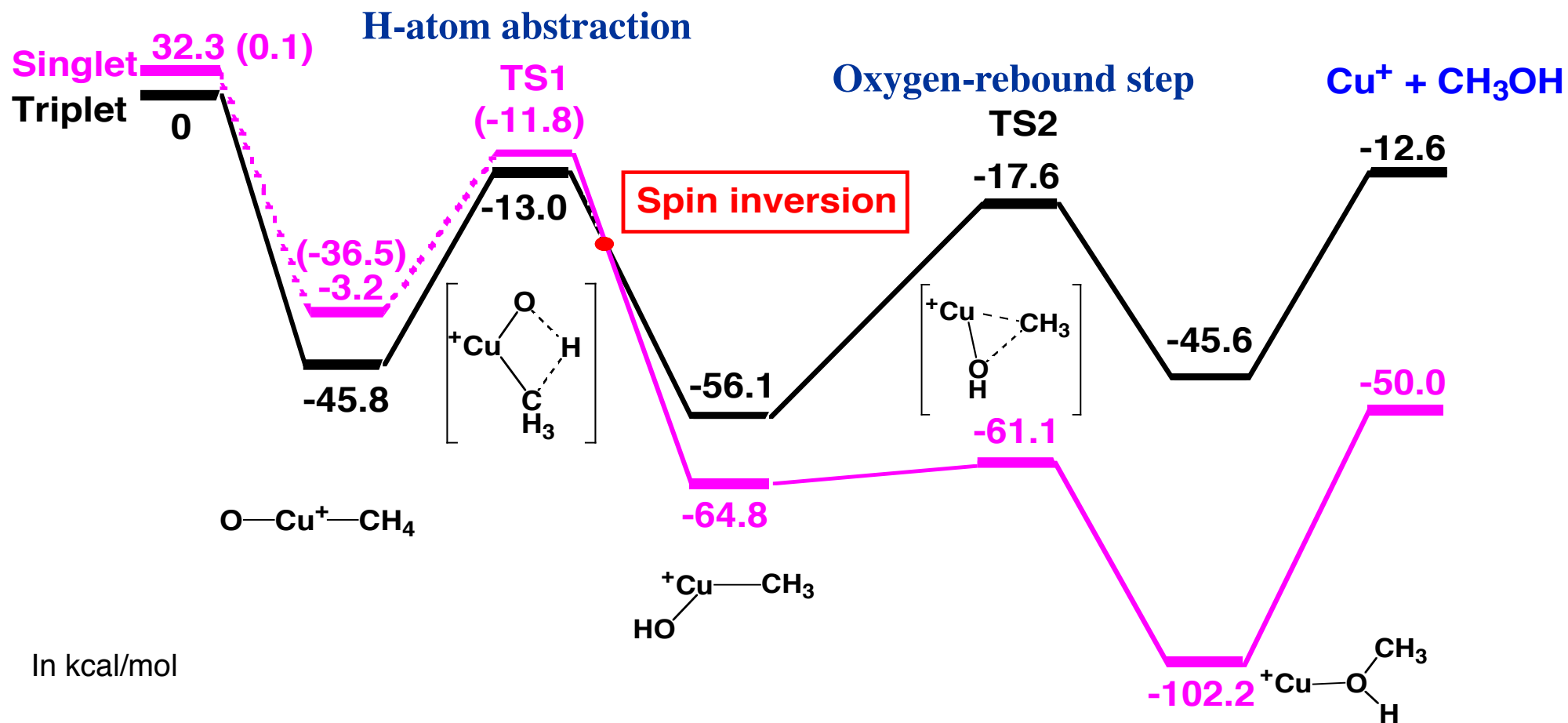
K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Chem. Eur. J.* **3**, 1160 (1997); *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 564 (1998).

Energy diagram for the conversion of methane to methanol by ScO^+



Energy diagrams for the conversion of methane to methanol by CuO^+

Y. Shiota and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12317 (2000).



The dotted lines in the region of CuO^+ , $\text{CuO}^+(\text{CH}_4)$, and TS1 indicate the use of the spin-unrestricted method. Values in parentheses are energies in the open-shell singlet.

Reactivity to methane of bare transition-metal oxide ions

MO ⁺	State	BDE (kcal/mol)	Atomic spin density		ΔE (kcal/mol)
			M	O	
ScO ⁺⁺	¹ Σ^+	156.1	0.00	0.00	73.5
TiO ⁺	² Δ	155.1	1.14	-0.14	72.4
VO ⁺	³ Σ^-	137.2	2.33	-0.33	54.5
CrO ⁺	⁴ Σ^-	81.3	3.65	-0.65	-1.3
MnO ⁺	⁵ Σ^+	56.4	4.75	-0.75	-26.2
FeO ⁺	⁶ Σ^+	75.2	3.86	1.14	-12.6
	⁴ Δ	69.4	3.62	-0.63	-
CoO ⁺	⁵ Δ	73.3	2.68	1.32	-25.6
	³ Π	49.9	2.61	-0.61	-
NiO ⁺	⁴ Σ^-	69.3	1.53	1.47	-26.5
	² Σ^-	57.9	-0.23	1.23	-
CuO ⁺	³ Π	37.6	0.47	1.47	-50.0
	¹ Σ^+		0.00	0.00	-

Y. Shiota and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12317 (2000).

Reaction efficiencies ϕ (%) and product branching ratios (%) for the reactions of methane with MO^+

MO^+	ϕ	$\text{MOH}^+ + \text{CH}_3$	$\text{MCH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$
MnO^+	40	100	–	< 1
FeO^+	20	57	2	41
CoO^+	0.5	–	–	100
NiO^+	20	–	–	100

D. Schröder and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1973 (1995).