第2回JST OPERAシンポジウム

「酸化制御共創コンソーシアム」

井上 豪・大阪大学大学院薬学研究科 教授

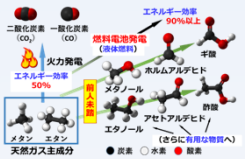
展開１(a)：メタン酸化をはじめとした新規合成反応の開拓
(b)：汎用性高分子材料の高機能化

■ 超高難度酸化反応の発見と研究の意義

メタン酸化の研究意義：エネルギーの効率化　※簡単に燃焼．液化は前人未到

アメリカ化学会
21世紀に開発を望んでいる、ドリームリアクション

日本学術会議(2014年9月提言)
難易度が高く長期的テーマ



(過去最高記録)
メタン酸化(75℃,7.5気圧) 収率＜1％ *Nature* 2016
エタン酸化(90気圧) 収率1％ *Nature Chem.* 2014

Ohkubo, K.; Hirose, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2126
出典：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201800576

報道発表（国内）2017.12.12
NHKニュース (TV, 朝)
朝日新聞・朝刊 社会面
日刊工業新聞・朝刊
化学工業日報 (12/14)
読売新聞・朝刊 科学 (12/29)

報道発表（国外）12/18 一斉
AAAS News (米)
ScienceDaily (米)
Science Newsline (中国)
AlphaGalileo (英)
Technology Breaking news

■ 実用化に向けての展開（OI機構と連携）

人口　3800人
ウシ　11000頭

メタン 天然ガスの主成分．日本が世界一の輸入国．
メタンハイドレート（100年分, 120兆円）

興部北興バイオガスプラント

(2019.6.26)　連携協定

メタンガスの地球温暖化係数：
➡ 二酸化炭素の25倍

【COP27@エジプト会議, 2022.11.17】
メタン排出を2030年までに30%削減を目指す世界協定に、150カ国以上が調印

バイオメタンガスの有効利用

家畜から大量に放出されるバイオメタンガスが問題となっている．そこで我々はOI機構と連携して北海道興部町に1,000Lのバイオメタンガスプラントを建設し、2022年7月から稼働させている．

NHKテレビに3回報道されています．
1. 再エネ王国・北海道】牛の"ふん尿"が宝の山に？（2022/6/2）
2. 輸入頼みの「メタノール」もふん尿から」（2022/7/7）
3. 酪農家の悩みもスッキリ!? 新エネルギー生み出す"宝の山"（2022/7/25）

※これら以外に新聞15社以上で報道

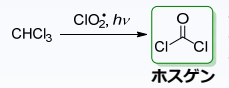
(2020.7.15) 公開実験に成功
NHKニュース (夜＋翌朝, 2回)
「牛ふん尿でメタノール製造に成功」

HBC北海道放送 (7/16)
日経新聞, 北海道新聞, 日刊工業新聞
読売新聞, 沖縄タイムズ (7/17)
毎日新聞 (7/27)
TOKYO MXテレビ (7/29)
朝日新聞 (8/13)
北海道新聞 (12/22)
HBC北海道放送(2021/2/9)
朝日新聞 (2021/2/10)
北海道新聞 (2021/3/16)
TBS News (2021/4/27)
BS朝日 (2022/3/3)

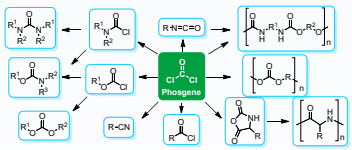
(2022.5.26) バイオメタノール生成の反応槽

■ さらなる新反応の発見.

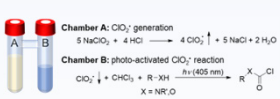
●ホスゲンのin situ生成法の発見



安全・安価なクロロホルムを原料.



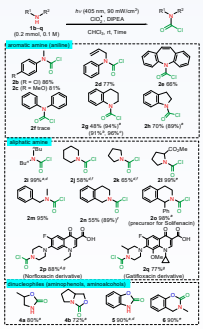
様々な医・農薬品、化成品の原料や樹脂の原料として広く用いられる．　世界生産量は年間2000万トン.



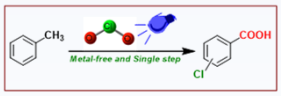
H. Asahara

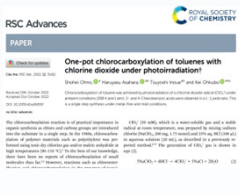
様々な有機合成反応に応用可.

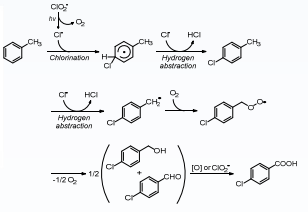
Chem. Commun. 2022, *58*, 6151



●芳香族塩素化と酸素化をワンポットで達成

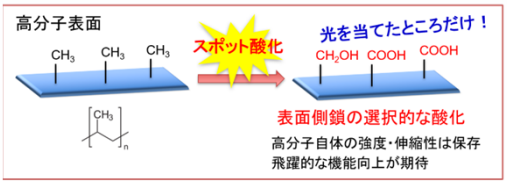






RSC Adv. 2022, *12*, 31412–31414

■ 高分子表面酸化修飾への応用



メタンの酸化反応はポリプロピレン(PP)をはじめとした汎用性高分子の表面に対しても適用でき、水酸基やカルボニル基などの酸素官能基を導入できることを見出した（*Chem. Commun.*, 2019,*55*, 4723）。

重金属を全く使用せずに、常温・常圧下で高分子表面の「化学的」改質を行うことのできる技術の開発に世界初で成功した.

本反応では、安価な試薬である二酸化塩素を用い、400 nm付近のLED光をあてた場所のみ、また、表面から深さが僅か数μmの領域のみに酸素官能基を効率よく導入することができる．これによって、親水性の付与のほか、金属イオンや低分子、タンパク質を含む他の高分子を化学的に結合できることが判明し、高分子の高機能化を簡便に行うことができた).

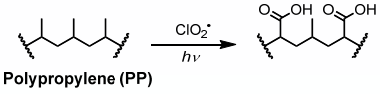
なお、予め暗所で活性化した場合でも効率よく反応し、ポリプロピレン(PP)をはじめ、側鎖のないポリエチレン(PE)でも水酸基の導入が確認されている.

これまでにポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリ酪酸、シリコン系ポリマー、天然ゴム、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリカーボネート(PC)など、様々な汎用性高分子に適用可能であり、簡便な高分子表面改質技術となる可能性が高い．材料によって導入される官能基の種類や量が異なることも分かっており、表面改質による様々な機能を付与した「新素材」の開発が期待されている.

なお、本技術は暗所であっても予め二酸化塩素を活性化してランジカル活性種を発生すれば効率よく高分子表面での化学反応が進行し、多くの汎用性高分子の表面を改質できることが判明した.

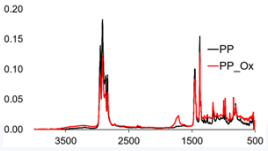
■ 広範な応用化研究の展開（新素材の開発）

●高分子表面酸化反応の解析

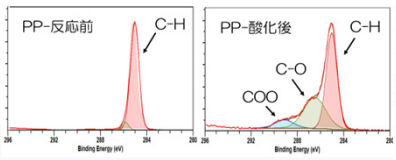


Polypropylene (PP)

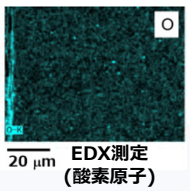
反応終了後のIR測定（左）では、1700 cm^{-1}付近にカルボニル基の、3000cm^{-1}にOH基の吸収が観測された。XPS測定（中）を行っても酸素官能基の導入が確認された．エネルギー分散型蛍光X線分析（EDX；右）では酸素原子が10μm以下の領域にのみ導入されていることが判った.



IRスペクトル



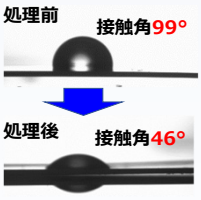
XPS測定



EDX測定
(酸素原子)

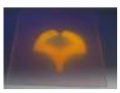
●親水性付与に関する検討

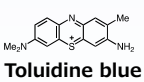
ポリプロピレン(PP)の親水化処理によって水の接触角は大幅に改善されているが、このことはPPチューブ(内径1mm)を用いた親水性試験でも確認できている。しかし、ガラス転移点(Tg温度)が低いために室温では高い運動性のため徐々に減衰するものの、酸素官能基としては3か月以上経過しても残存していることを確認している.



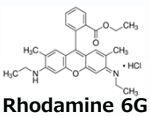
●化学修飾による高機能化に関する検討

暗所
UV下

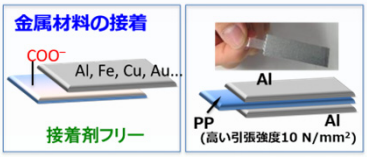


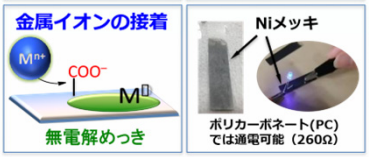


Toluidine blue



Rhodamine 6G





ポリプロピレン(PP)のペレットに対して酸化処理を行った後に、トルイジンブルーで染色を行ったところ、光照射時間に応じて染色度が変化した.

その他、メッキや接着などがPPに適用可能であることが判明しており、様々な応用化研究を検討している.

担当者：井上 豪
E-mail: t_inoue@phs.osaka-u.ac.jp
住　所：吹田市山田丘1－6 大阪大学大学院薬学研究科 生体構造機能分析分野
電　話：06-6879-8205
HP　：https://yakubun.jp