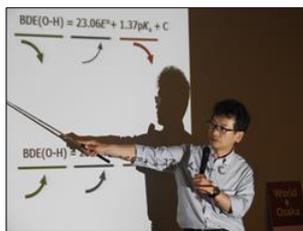


8月22日 先端シーズフォーラム オープンディスカッション 質疑応答



Q. Fe (dpaq) 錯体でメタンからメタノールへの変換は成功しているか。アダマンタンなどの参加事例は紹介されたが、メタンはゼオライトと同様に困難なことがあるのか。

A. <人見先生 会場で回答済み分>

メタノールへの変換は可能ですが、単純な鉄イオンと過酸化水素との反応でもメタノールは生成します。ゼオライトの活性と比較したことはありませんが、ゼオライトと同様にメタノールで止めることはなお困難です。

Q. CH₄ から CH₃OH 14%できるが、もっと収量を増やす反応条件コントロールができないのか。光の波長や照明時間を変えて、ラジカル生成をもっと効率良くして、CH₃OH の収量を向上できるか。

A. <大久保先生 会場で回答済み分>

説明に使用したスライド No.23,24,25

反応機構から考えるとメタンの圧力を上げるとメタノール/ギ酸の比率が大きくなると考えています。

Q. ポリプロピレンの表面酸化を活用して、廃棄プラスチックの処理はできないか。

A. <大久保先生>

表面の親水化処理によって、加水分解による低分子化が効率良く進むようになると思います。

Q. エポキシ化と酸素化で、逆の置換置効果が発現したのは、何故でしょうか？

A. <人見先生 会場回答済み分>

説明に使用したスライド No.85,86

エポキシ化は電子を好む酸化剤を用いた場合、エポキシの生成速度がはやくなり、選択性が低くなるのですが、ヒドロキシ化の生成速度は、電子を好む度合いだけでなく、プロトンを好む度合いも関与します。今回の酸化剤では、プロトンを好む性質が反応性を決定しているために、エポキシと逆の置換基効果が現れたと考えられます。

Q. ラジカル反応でありながら、末端（メチル基）での酸化が、メタンよりも、かなり選択的に進行しているのは何故でしょうか？

A. <大久保先生 会場で回答済み分>
説明に使用したスライド No.40, 41

ポリプロピレンの炭素－水素結合は3種類あって、本反応では最も結合エネルギーが強い側鎖1級炭素－水素結合が切断して酸素化反応が進行します。2級および3級の炭素－水素結合は切断したとしてもカルボン酸への酸化反応が進まず酸素解離の逆反応が進行するためであると考えています。

Q. $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$ というサベティエ反応が宇宙での生命維持に用いられているが、これが工業的に用いられていない（そのように見える）のは、なぜか？ どこに課題があるのか？

A. <人見先生>
CO₂ と水素からメタンを生成する反応は、重要な研究ターゲットです。株式会社 IHI は、CO₂ と水素からメタンを製造する装置を開発したと報告しています。

<参照 URL>

https://www.ihico.jp/ihico/all_news/2019/resources_energy_environment/2019-5-13/index.html

Q. スライド10頁のフルオラス溶媒／水の二相反応では、フルオラス相側だけに光を当てれば良いように見えるが、実際にはフルオラス相／水相間の物質移動は界面で行われるから、界面面積を増やすためには、液滴分散が必要なはず。そうすると水相にも光が当たってしまう不具合が生じるのではないか？

A. <大久保先生 会場で回答済み分>
説明に使用したスライド No.15,19,21

二酸化塩素が光によって塩素ラジカルと1重項酸素に分解することによって

本反応は開始しますが、水相においてこの反応性は著しく低く何も起こりません。従ってたとえエマルジョンのようになっていたとしてもフルオラス相のみにおいてメタンの酸化反応が進行します。

Q. メタンモノオキシナーゼを用いたメタノール化反応を、電極から電子を供給して行うことはできないのか？

A. <人見先生>

メタンモノオキシナーゼは電極から直接電子を得ることができません。効率の改善する余地がありますが、現在、電極によって、NAD から NADH を生成することができます。この NADH を用いてメタンモノオキシナーゼはメタンをメタノールに変換することが可能です。

(<https://www.nature.com/articles/ncomms11900>)

Q. 工業的にコストが合うレベルの触媒ができるだろうという時期が見えていれば教えて下さい。その時、製造プラントを作るプラントメーカーとして、パートナーは決まっていますか？

A. <人見先生>

個別の案件については、回答は差し控えさせていただきます。しかしながら、社会実装に向けて、当研究にご関心をお持ちいただいた時は、どのようにお考えなのかお聞きしたいと思いますので、当研究室まで、ご連絡をお願いします。

Q. プラ表面改質のコスト感を教えて下さい。(平米いくら?)

A. <大久保先生 会場で回答済み分>

コストは反応速度次第ですので、材料によります。プラ材料には酸化防止剤などが必ず含まれているので、その種類、量によって影響を受けるので単純計算できません。今後、試験器などの作製を通じて検討すべき課題だと思っております。

Q. トルエンから安息香酸への酸化にも使用できますか？

また、転化率がまだ低いと思いますが、原因は何でしょうか？

A. <人見先生 会場で回答済み分>

説明に使用したスライド No.18

トルエンは、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒドまで容易に酸化することが可能です。また、ベンズアルデヒドも水の存在下では、容易に安息香酸に酸化できます。錯体を触媒として用いた場合の転化率の低さは、錯体自身が酸化されることにあります。我々の錯体は、失活の程度が他の錯体に比べて著しく低いことが分かっています。

Q. 鉄系金属錯体の事例が多かったのですが、同じ遷移金属系のコバルトやニッケルは少ない。なぜ、鉄が良いのでしょうか？

A. <人見先生 会場で回答済み分>
説明に使用したスライド No.70

鉄以外にもマンガンも良い酸化触媒になることを確認しています。コバルト、ニッケルも酸化剤に工夫を加えれば、鉄を超える酸化力を発現する可能性があります。鉄の事例が多いのは、過酸化水素を用いて、オキソ種を比較的容易に生成することができるためだと考えられます。

Q. フルオラス溶媒の変質・劣化はないのでしょうか？

A. <大久保先生>
フルオラス溶媒は酸化反応に非常に強く劣化しません。生成物（メタノール・ギ酸）と副生物（塩化ナトリウム）はすべて水相へ移動するので再利用は非常に容易です。

Q. NaClO₂ の触媒化は可能でしょうか？

A. <大久保先生>
NaClO₂ は塩化ナトリウムから電解で作られているので、電解プロセスを導入すれば可能になると思います。NaClO₂ は非常に安価ですので系内で触媒的にする必要は無いのではとも考えています。

Q. 今回、牛の糞尿を利用するとのことですが、以前、牛のゲップで多量のメタンガスが発生していると聞きました。こちらの利用なども、今後はありますでしょうか？

A. <大久保先生 会場で回答済み分>
牛のげっぷには大量のメタンガスが含まれているので有用な資源だと考えて

います。私たちの反応は低濃度のメタンガスでも反応可能なのが大きな特徴です。

Q. 一連の社会実装のために、すでに民間企業と共同研究は進められているのでしょうか？

A. <大久保先生>

個別の案件については、回答は差し控えさせていただきます。しかしながら、社会実装に向けた、具体的な方策や実施場所、時期などは様々です。ご関心をお持ちいただいた時は、お考えをお聞かせいただきたいと思いますので、当研究室まで、ご連絡をお願いします。

Q. 人のバイオガスは利用できないのでしょうか？

A. <大久保先生 会場で回答済み分>

メタン発酵によってバイオガスを得ることができるので使用可能です。他にブタや鶏でも可能です。生ゴミの処理で発生するメタンガスの利用も視野に入れております。

Q. (場違いの質問で、恐縮ですが) 理系人材の海外流出、特に中国について、何かお感じの点がございましたら、お教え下さい。

A.

<人見先生>

とても残念な状況です。常勤ポストの拡充と若手研究者が一定期間、自由に研究できる環境を日本に整えることが肝要と考えますが、現状では難しく、私の研究活動や後進指導などを通じて日本の研究の魅力を発信することから取り組んで参ります。

<大久保先生>

科学研究費は年々減少しており、研究現場の状況は非常に深刻です。また、研究者を継続的に雇用するための制度も不足しており、研究室の貴重な戦力であるポスドクや特任教員の雇用は短期にせざるをえません。よって継続的な基礎研究が出来なくなり、今後日本の研究力の低下を招くと思っております。非常に危機的です。

一方、中国は積極的に外国人研究者を十分な研究設備、報酬で引っ張ってきており、現状のままでは人材の海外流出を止めることは出来ません。

みなさまの周辺においても、研究現場の状況に関心をお持ちいただき、改

善に向けたお力添えをいただければと思います。

Q. シングレットオキシジェンは、全く関係ないのでしょうか？

A. <大久保先生 会場で回答済み分>

触媒サイクルの1サイクル目には影響を与えます。この反応で一重項酸素が出てくるのは非常に重要だと考えています。2サイクル目からは空気中の酸素が反応に関与します。

ディスカッション終了後の各講師のコメント

<大阪大学 大久保先生>

今日は、メタンの酸化ということで、このような機会をいただきました。この分野は JST でもプレス発表していますが、日本だけではなく、世界から注目を受けている研究分野になります。世界的な競争が行われている中で、何とか日本で技術が先行していくことができると考えています。技術だけではなく用途について、社会展開、技術の社会還元も、是非日本から始めたいというのが、私たちの願いです。私も今、北海道で検討を進めるのですが、一つ上手く事業化が成功すれば、あとは皆が真似するだけですので、一気に世界に広がるのではないかとということで、私たちは、今後もどんどん研究を展開しますので、是非、皆さまにご支援いただきたいと思います。

今日は、ありがとうございました。



<同志社大学 人見先生>

私の話しは、かなり雑多な話しになってしまったと思うのですが、科学者として、メタンからメタノールというのは、社会的なインパクトも大きいのですが、メタンをメタノールに綺麗に変換するということを、酵素がやっているのです。酵素がやっていることを、私たちが試験管の中で、完全に再現することができた時に、初めて酵素を本当に理解できて、自然界のことを本当に理解できたと言えると考えています。それをすることが、学術的にはすごく意味があることで、それだけではなく、今回のメタンからメタノールという、一番、アルカンの酸化の中では難しいものを制することに、サイエンティストのゲームのようなものでもあるのですが、それを制することができたら、いろんな酸化反応を理解して実際に役立つものができるので



はないかと考えています。今回のこの機会から、酸化反応に関連することで、皆さまとつながっていくことができると考えています。今日は、ありがとうございました。