

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03010

研究課題名(和文) 二酸化塩素を用いた超高難易度酸化反応の開発

研究課題名(英文) Development of the highly difficult oxidation reaction with chlorine dioxide

研究代表者

大久保 敬 (Ohkubo, Kei)

大阪大学・先導的学際研究機構・教授

研究者番号：00379140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：メタンを酸素でメタノールへ変換する反応は有機化学の中でも最も難しい反応の一つである。除菌・消臭剤の有効成分として知られている二酸化塩素(ClO_2)の特異な光化学的反応性に着目し、光照射によってメタンをメタノールとギ酸へほぼ100%の収率で二酸化炭素の排出なし変換できることがわかった。反応中に生成するラジカル中間体の失活を防ぐためにフルオラス溶媒を用いたことが反応達成の鍵である。低分子基質の代わりにポリプロピレンなどの高分子材料を溶液に入れ同様に光照射を行うと、材料表面の水酸化やカルボン酸化が効率よく進行することを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、大部分が燃焼による熱エネルギーとして消費されていたメタンガスが、これにより有用な化学物質へ変換できる方法が確立されたこととなる。本研究成果により、貴重な天然炭素資源の飛躍的な有効活用、および、エネルギー問題解決に繋がる技術となることが期待される。また高分子の表面酸化については様々な材料への適用が可能であるために、化学繊維、医療器具、印刷などをはじめとする材料開発に大きく貢献できる技術であり、市場規模の大きさから、産業界に大きなインパクトを与える。

研究成果の概要(英文)：Selective aerobic oxygenation of CH_4 into liquid products without the concomitant formation of CO_2 and CO has served as an elusive target reaction. The one-step transformation of CH_4 into methanol (CH_3OH) is carried out in nature using methane monooxygenases. However, under chemical conditions, the selective oxygenation of CH_4 to CH_3OH with molecular oxygen (O_2) has been unknown because the oxidation of oxygenated products, CH_3OH and formic acid (HCOOH) is much easier than that of CH_4 , leading to over-oxidation products such as CO and CO_2 . Chlorine dioxide radical (ClO_2) was found to act as an efficient oxidizing agent in the aerobic C-H oxygenation of side-chain methyl groups of polypropylene under photoirradiation. Photochemical oxygenation of a polypropylene film occurred in a perfluorohexane solution or gas phase containing ClO_2 gas under ambient conditions (298 K, 1 atm). The oxygenated side chain mainly consists of carboxylic acid and alcohol.

研究分野：光化学

キーワード：二酸化塩素 ラジカル 酸化反応 フルオラス溶媒 ポリプロピレン メタン メタノール 表面酸化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2013年2月に日本政府は、海洋政策の指針とする新たな「海洋基本計画」として海底に眠る次世代エネルギー資源「メタンハイドレート」について、商業化に向け採算の取れる技術を開発し、2018年度に整備するという閣議決定として発表した。日本近海は大量のメタンハイドレートが埋蔵しておりこれを有効に掘削することが出来れば日本は資源大国となる。しかし、我々化学者はこの天然資源をただ燃焼だけに使われることを看過してはならない。メタンを有用な化成品に変換すなわち酸化する次世代の技術の構築が喫緊に必要となる。しかし、メタンを燃焼させずにメタノールやギ酸などへ直接酸化する方法は未だ見いだされていない。

現在メタンからメタノールの製造工程は還元反応で行われている。すなわち、メタンの部分燃焼させることによって一酸化炭素を合成し（水蒸気改質工程）、その後、水素によってメタノールへ還元する（合成工程）。このような化学プラントでは、高温・高圧を必要とするだけでなく、部分燃焼によって副生するCO₂排出などが省エネルギー、グリーンケミストリーの観点から大きな問題となっている。仮にこのような水蒸気改質を経由せず、メタンからメタノールへの直接変換ができたとしたら、転換率10%が商業的採算ラインと言われおり、その値を目指し世界中で研究が競争的に進められている。しかし未だハードルは高く、実験室レベルにおいてもごく微量のメタンの酸化が進行したに過ぎない (Snyder, B. E. R. et al., *Nature* **2016**, *536*, 317 など)。また、その酸化剤は、過酸化水素や二酸化窒素などで行われており、生成物であるメタノールよりも高価格であり、まだまだ課題は山積している。

2. 研究の目的

本研究では、光励起によって生成する二酸化塩素ラジカルの高エネルギー状態を利用して、酸化反応では最高難易度であるメタンやエタンの一段階酸素酸化法の開発を目指す。最も酸化反応が難しいと言われているメタン・エタンの酸化を常温・常圧で選択的に行うことが出来たら、次に他の基質においても同様に酸化反応を起こすことが当然出来ると考えている。最終的には、芳香族化合物酸化やポリマーの表面酸化などのバルク酸化製品合成を始め、医薬品原材料などの精密酸化製品合成へ展開する。

3. 研究の方法

(1) メタンの酸化

メチルラジカルが溶液中においても安定に存在し、酸素と十分に反応する必要があるため、メチルラジカルや塩素ラジカルによる水素引き抜きが起こらない溶媒を選択する必要がある。本研究では分子内にC-H結合を有さないフルオラス溶媒を使用した(図1)。フルオラス溶媒のC-F結合は非常に強固であり、フリーラジカルを安定に発生させることができ、その後、分子状酸素の付加、ラジカル連鎖反応が起こり、メタノールを与えると考えられる。

反応のさらなる効率化を目指すため、メチルラジカルが触媒反応系中で有効に働くようにフルオラス溶媒と水の二相系を用いる。このことにより、有機溶媒可溶性のメタンを溶液に取り込み、そこで二酸化塩素ラジカルと反応させ、生成物のメタノールと塩化ナトリウムは水相で回収できる(図1)。二酸化塩素ラジカルの原料である亜塩素酸ナトリウムをまず水相に溶かし、当該溶液を酸性にすることによって、二酸化塩素ラジカルが生成する。この二酸化塩素ラジカルは親油性であるので水相から有機相へ移動する。有機相にはメタンなどの有機基質が溶解しており、ここで光反応が起こることによって、光反応生成物であるアルコールやカルボン酸が生成する。これら生成物のフルオラス溶媒への溶解度は非常に低く、生成物は速やかに水相へ移動する。一般的にアルコールやカルボン酸とアルカンの場合の酸化されやすさを比較すると、当然ながらアルコールなどが酸化されやすいのだが、このようにアルコールは光反応場である有機相から水相へ移動するので、生成物のさらなる酸化は全く起こらない。すなわち選択性を向上させる意味でもこの2相反応系の活用は非常に有効である。フルオラス溶媒は全く

汚染されないので有機溶媒自身のリサイクルなどが容易であり、本反応系にとって非常に有用である。

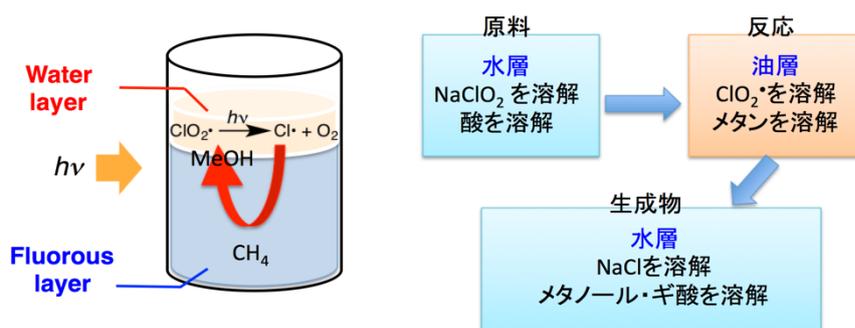


図1 2相系反応系による酸化反応プロセスの概略図

4. 研究成果

亜塩素酸ナトリウムに塩酸を添加することによって二酸化塩素 (ClO_2) の水溶液を得た³。このようにして調製した ClO_2 の重水溶液 (D_2O) に光照射 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) を行うと 1270 nm に極大を有する発光スペクトルが観測された。これは、一重項酸素に特徴的なものであり、光照射によって ClO_2 の酸素-塩素結合が開裂し、塩素ラジカルと一重項酸素分子が生成したためである。次に、フルオラス溶媒の一つであるパーフルオロ-*n*-ヘキサン ($n\text{-C}_6\text{F}_{14}$) にメタンと酸素を加えた溶液を調製し、その後、 ClO_2 水溶液を添加した二層反応液を準備した。次に常温・常圧条件下、キセノンランプ (500 W) で15分間の光照射を行うと、 ClO_2 の黄色い吸収 ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) が速やかに消失した。反応後の溶液を $^1\text{H NMR}$ およびガスクロマトグラフィーで分析するとメタンは完全に消費され、メタノールとギ酸がそれぞれ14%, 85%の収率で得られることが分かった。 ClO_2 の添加量を減らし、同様の酸化 ClO_2 1モルあたり最大2.1モルの酸化生成物 (メタノールとギ酸の総量) が得られていることが分かった。LED単色光 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) とアクチノメーターを用いた実験より光反応の量子収率は130%と極めて高いことが分かり、連鎖反応が関与していることが分かった。一方、メタンの代わりにエタンで同様の光反応を行うと、エタノールが19%, 酢酸が78%の収率で得られ、光反応の量子収率は400%と高効率・高選択的な酸化反応が進行していることが分かった。表1に結果をまとめる。

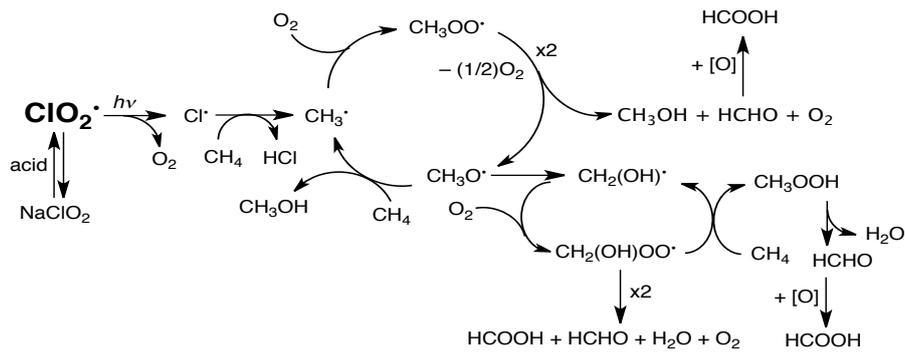
表1 メタン酸化の反応結果のまとめ

substrate	reaction time	conversion, ^a %	product: yield, % ^a	TON ^b	Φ , ^c %
CH_4	15 min	99	CH_3OH : 14 HCOOH : 85	2.1	130
CH_3CH_3	10 min	99	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 19 CH_3COOH : 78	3.5	400

^a Based on initial concentration of substrate (1.0 mM). ^b Based on initial concentration of NaClO_2 (0.10 mM). ^c Determined by the initial rate for formation of the corresponding alcohol and carboxylic acid.

次に、生成物であるメタノールおよびギ酸の酸素源を調べるために ^{18}O 酸素でラベル化した分子状酸素 ($^{18}\text{O}_2$) を用いた実験を行った。生成したメタノールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、そのほとんどがラベル化された $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ であったため、本光反応における酸化生成物の酸素源は分子状酸素であることが分かった。対照実験として H_2^{18}O を用いた実験も行ったが、ラベル化は進行せず $\text{CH}_3^{16}\text{OH}$ のみが得られた。以上の結果より、 ClO_2 によるメタン酸化反応機構をスキーム1に示す。まず二酸化塩素に光照射により塩素ラジカルと一重項酸素に分解する。ここで生成した塩素ラジカルがメタンから水素を引き抜き、その後メチルラジカルに分子状酸素が付加することによって酸素化反応が進行したと考えられる。

以上、本研究では $\text{ClO}_2\cdot$ に光照射を行うことで、メタン酸化を常温・常圧かつ分子状酸素で達成することができた。



スキーム1 メタン酸化の反応機構

高分子材料の表面修飾による表面改質・機能改変は、接着性や濡れ性、バリア性の向上、また電気伝導性や防曇性の付与など、多岐にわたる応用が期待される。実際に、自動車やエレクトロニクス分野から、生体材料まで幅広い産業分野からのニーズがある。現在、工業的に行われている表面改質法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理といった物理的処理がほとんどであり、高エネルギープロセスに起因した基材の劣化といった問題などから新たな手法の開発が強く望まれている。最近我々は二酸化塩素に光照射を行うことによりメタンを常温・常圧下、酸素を酸化剤としてメタノール

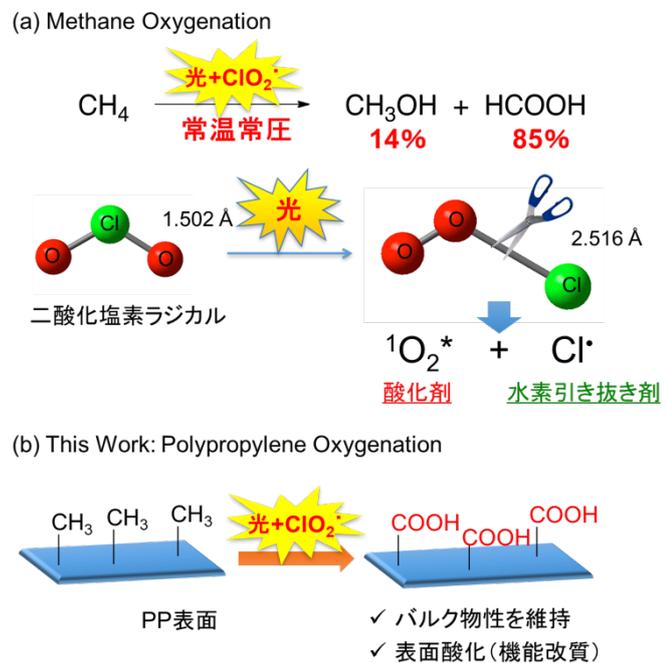


図2 二酸化塩素によるメタン酸化 (a) とポリプロピレン (PP) の表面側鎖メチル基酸化 (b)

やギ酸へと高効率に酸化できる反応を達成している (図 2 a)。本法では、二酸化塩素ラジカル ($\text{ClO}_2\cdot$) に対する光照射により、水素引き抜き能を持つ塩素ラジカルと一重項酸素が生成する。これらの活性種が高い結合エネルギーを持つメタン C-H 結合の切断と、酸素導入を引き起こすことでメタン酸化が穏和な条件下で達成できる。

そこで本研究では、この光酸化法の高分子表面への適用による酸素官能基導入を試みた (図 2 b)。本光酸化処理を行った PP 表面の水の接触角測定から親水性の向上が見られ、IR や XPS などの各種分光分析から酸素官能基の導入が確認できた。それらの詳細と、反応メカニズムについて報告する。

二酸化塩素ガスは亜塩素酸ナトリウムに塩酸を加えることで発生させた。次に PP フィルムと一緒に二酸化塩素ガスに LED (365 nm, 60 W) で3分間光照射を行った。反応後水洗いし表面 IR (ATR-IR) の測定を行った。その結果 1700 cm^{-1} と 3000 cm^{-1} にカルボニル基と水酸基に由来する吸収がそれぞれ観測された。さらに X 線光電子分光分析 (XPS) において

も表面酸化反応が進行していることを確認した。表面の濡れ性を調べるために水接触角を測定した結果、本反応処理によって 99 度から 46 度まで下がることが分かった。すなわち、PP 表面にカルボキシ基などの極性置換基が導入されたことが分かった。次にエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX) によって酸素原子の分布を調べた結果、3 μm 程度まで酸化反応が進行していることが明らかになった。

PP 表面にカルボン酸を導入することができたので、アミノ基を有する水溶性色素分子による染色が可能になる。そこで PP 表面の光酸化処理後、トルイジンブルーを作用させると青色染色、ローダミン処理を行うと赤色染色、ブリリアントグリーン処理を行うと緑色染色を行うことができた。本酸化反応処理では光照射を行った部分にだけカルボン酸を導入することができるので、マスクング法によるパターンニング染色も可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 23件 / うち国際共著 15件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dao Toan Thanh, Sakai Heisuke, Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Murata Hideyuki	4. 巻 77
2. 論文標題 Low switching voltage, high-stability organic phototransistor memory based on a photoactive dielectric and an electron trapping layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105505 ~ 105505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.105505	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakanishi, I.; Yoshimi, S.; Ohkubo, K.; Ozawa, T.; Matsumoto, K.	4. 巻 145
2. 論文標題 Kinetic Isotope Effect in the Reaction of Water Soluble Antioxidants with Water-Solubilized 2,2Diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical in Aqueous Buffer Solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Free Rad. Biol. Med.	6. 最初と最後の頁 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016./j.freeradbiomed.2019.10.086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Marko Aimee J., Dukh Mykhaylo, Patel Nayan J., Missert Joseph R., Ohulchanskyy Tymish, Tabaczynski Walter A., Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Yao Rutao, Sajjad Munawwar, Pandey Ravindra K.	4. 巻 14
2. 論文標題 A Pyropheophorbide Analogue Containing a Fused Methoxy Cyclohexenone Ring System Shows Promising Cancer Imaging Ability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemMedChem	6. 最初と最後の頁 1503 ~ 1513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cmdc.201900352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kawano Masaki, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 123
2. 論文標題 A Diprotonated Porphyrin as an Electron Mediator in Photoinduced Electron Transfer in Hydrogen-Bonded Supramolecular Assemblies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11529 ~ 11538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b02449	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imai Kohei, Nakanishi Ikuo, Ohkubo Kei, Ohno Akiko, Mizuno Mirei, Fukuzumi Shunichi, Matsumoto Ken-ichiro, Fukuhara Kiyoshi	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis and radical-scavenging activity of C-methylated fisetin analogues	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bioorganic & Medicinal Chemistry	6. 最初と最後の頁 1720 ~ 1727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bmc.2019.02.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohkubo Kei, Asahara Haruyasu, Inoue Tsuyoshi	4. 巻 55
2. 論文標題 Photochemical C-H oxygenation of side-chain methyl groups in polypropylene with chlorine dioxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4723 ~ 4726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc01037h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsunuma Harunobu, Tanabe Shun, Fuse Hiromu, Ohkubo Kei, Kanai Motomu	4. 巻 10
2. 論文標題 Catalytic asymmetric allylation of aldehydes with alkenes through allylic C(sp ³)-H functionalization mediated by organophotoredox and chiral chromium hybrid catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3459 ~ 3465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc05677c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuchiya Takahiro, Umemura Reiya, Kaminaga Mutsumi, Kushida Shunsuke, Ohkubo Kei, Noro Shin-ichi, Mazaki Yasuhiro	4. 巻 84
2. 論文標題 Paddlewheel Complexes with Azulenes: Electronic Interaction between Metal Centers and Equatorial Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 655 ~ 664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201800513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Motoki, Sakai Hayato, Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Hasobe Taku	4. 巻 122
2. 論文標題 Inter- and Intramolecular Electron-Transfer Reduction Properties of Coronenediimide Derivatives via Photoinduced Processes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13333 ~ 13346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b09817	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishizuka Tomoya, Ohkawa Shumpei, Ochiai Hidemi, Hashimoto Muneaki, Ohkubo Kei, Kotani Hiroaki, Sadakane Masahiro, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 20
2. 論文標題 A supramolecular photocatalyst composed of a polyoxometalate and a photosensitizing water-soluble porphyrin diacid for the oxidation of organic substrates in water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 1975 ~ 1980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8gc00295a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hong Dachao, Tsukakoshi Yuto, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Ohkubo Kei, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Mechanistic Insights into Homogeneous Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution Catalyzed by High-Spin Ni(II) Complexes with S2N2-Type Tetradentate Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7180 ~ 7190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00881	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sharma Namita, Jung Jieun, Ohkubo Kei, Lee Yong-Min, El-Khouly Mohamed E., Nam Wonwoo, Fukuzumi Shunichi	4. 巻 140
2. 論文標題 Long-Lived Photoexcited State of a Mn(IV)-Oxo Complex Binding Scandium Ions That is Capable of Hydroxylating Benzene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8405 ~ 8409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b04904	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Lee Yong-Min, Kim Surin, Ohkubo Kei, Kim Kyung-Ha, Nam Wonwoo, Fukuzumi Shunichi	4. 巻 141
2. 論文標題 Unified Mechanism of Oxygen Atom Transfer and Hydrogen Atom Transfer Reactions with a Triflic Acid-Bound Nonheme Manganese(IV) Oxo Complex via Outer-Sphere Electron Transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2614 ~ 2622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b12935	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Imai Kohei, Nakanishi Ikuo, Ohkubo Kei, Ohno Akiko, Mizuno Mirei, Fukuzumi Shunichi, Matsumoto Ken-ichiro, Fukuhara Kiyoshi	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis and radical-scavenging activity of C-methylated fisetin analogues	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bioorganic & Medicinal Chemistry	6. 最初と最後の頁 1720 ~ 1727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bmc.2019.02.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakanishi Ikuo, Ohkubo Kei, Ueno Megumi, Sekine-Suzuki Emiko, Ozawa Toshihiko, Matsumoto Ken-ichiro	4. 巻 120
2. 論文標題 Reaction of glutathione and bio-related thiols with 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl radical solubilized by beta-cyclodextrin in water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Free Radical Biology and Medicine	6. 最初と最後の頁 S94 ~ S94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.freeradbiomed.2018.04.311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Martin-Gomis Luis, Karousis Nikos, Fernandez-Lazaro Fernando, Petsalakis Ioannis D., Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Tagmatarchis Nikos, Sastre-Santos Angela	4. 巻 16
2. 論文標題 Exfoliation and supramolecular functionalization of graphene with an electron donor perylenediimide derivative	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 596 ~ 605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c6pp00351f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Ohkubo Kei, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 23
2. 論文標題 Thermodynamics and Photodynamics of a Monoprotonated Porphyrin Directly Stabilized by Hydrogen Bonding with Polar Protic Solvents	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4669 ~ 4679
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201606012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohkubo Kei, Hirose Kensaku, Shibata Takekatsu, Takamori Kiyoto, Fukuzumi Shunichi	4. 巻 30
2. 論文標題 Dihydroxylation of styrene by sodium chlorite with scandium triflate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physical Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e3619 ~ e3619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/poc.3619	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tran Cuong Manh, Sakai Heisuke, Kawashima Yuki, Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Murata Hideyuki	4. 巻 45
2. 論文標題 Multi-level non-volatile organic transistor-based memory using lithium-ion-encapsulated fullerene as a charge trapping layer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 234 ~ 239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2017.03.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Bahrng Steffen, Larsen Karina R., Supur Mustafa, Nielsen Kent A., Poulsen Thomas, Ohkubo Kei, Marlatt Craig W., Miyazaki Eigo, Takimiya Kazuo, Flood Amar H., Fukuzumi Shunichi, Jeppesen Jan O.	4. 巻 53
2. 論文標題 Ionic manipulation of charge-transfer and photodynamics of [60]fullerene confined in pyrrolo-tetrathiafulvalene cage	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9898 ~ 9901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cc03775a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Srivani Doli, Gupta Akhil, Bhosale Sidhanath V., Ohkubo Kei, Bhosale Rajesh S., Fukuzumi Shunichi, Bilic Ante, Jones Lathe A., Bhosale Sheshanath V.	4. 巻 7
2. 論文標題 A Triphenylamine-Naphthalenediimide-Fullerene Triad: Synthesis, Photoinduced Charge Separation and Solution-Processable Bulk Heterojunction Solar Cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 220 ~ 226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201700557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chen Xiao-Fei, El-Khouly Mohamed E., Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Ng Dennis K. P.	4. 巻 24
2. 論文標題 Assemblies of Boron Dipyrromethene/Porphyrin, Phthalocyanine, and C60 Moieties as Artificial Models of Photosynthesis: Synthesis, Supramolecular Interactions, and Photophysical Studies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3862 ~ 3872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201705843	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohkubo Kei, Hirose Kensaku	4. 巻 57
2. 論文標題 Light-Driven C-H Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid by Molecular Oxygen Using a Perfluorinated Solvent	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2126 ~ 2129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201710945	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大久保敬	4. 巻 73
2. 論文標題 CO ₂ を排出せずにメタンをメタノールへ変換 - 常温・常圧・酸素によるメタン酸化反応	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 月刊「化学」	6. 最初と最後の頁 21 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計58件（うち招待講演 39件 / うち国際学会 21件）

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたメタンからメタノールへの光化学変換
3. 学会等名 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス系セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 除菌消臭剤の開発から生まれた化学反応～資源大国ニッポンへの道。それは興部から～
3. 学会等名 興部高校セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素の光活性化によるプラスチック表面の機能化
3. 学会等名 日本接着学会構造接着・精密接着研究会 2019年度 第3回研究講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いた光酸化反応～反応活性種は除菌消臭剤の有効成分～
3. 学会等名 第3回電子移動アップデートフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 除菌消臭剤の有効成分を利用した化学反応
3. 学会等名 大阪大学消化器外科セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Light-driven methane oxygenation with chlorine dioxide
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたメタンの光酸化反応～反応活性種は除菌消臭剤の有効成分～
3. 学会等名 新潟大学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Metal-free Organic Transformation Using Organic Photoredox Catalysts
3. 学会等名 2019年光化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 有機フォトレドックス触媒を用いた選択的酸素化反応
3. 学会等名 2019年有機反応機構研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いた光酸化反応～低分子メタンガスから高分子材料まで有機物なら何でも酸素官能基が導入できる新反応
3. 学会等名 イノベーションジャパン2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたメタンの光酸化反応～反応活性種は除菌消臭剤の有効成分～
3. 学会等名 先端シーズフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 除菌消臭剤の有効成分を利用した化学反応
3. 学会等名 第1回ファーマラボEXPO（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 有機フォトレドックス触媒を用いた選択的酸素化反応
3. 学会等名 第54回有機反応若手の会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 分子光触媒を用いた高選択的酸化反応
3. 学会等名 岐阜薬科大学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 分子光触媒を用いた環境調和型有機合成反応
3. 学会等名 大塚グループ有機合成セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Photoredox Catalysts for Direct Phenol Production from Benzene
3. 学会等名 4th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Light-Driven C-H Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid by Chlorine Dioxide
3. 学会等名 The 29th International Conference on Photochemistry (ICP2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Selective Aerobic Oxygenation of Hydrocarbons Using Photoredox Catalysts
3. 学会等名 3rd World Chemistry Conference and Exhibition (WCCE-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Photochemical C-H Oxygenation of Side-chain Methyl Groups in Polypropylene with Chlorine Dioxide
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy-2019 (ICoPP2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 Supramolecular electron-transfer chemistry of lithium ion encapsulated fullerene with porphyrinoids
3. 学会等名 4th Baltic Conference Series (4BCS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photooxygenation of Hydrocarbons with Molecular Oxygen by Electron Transfer
3. 学会等名 233rd, ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photodrivn C-H Oxygenation of Methane by Molecular Oxygen with Chlorine Dioxide
3. 学会等名 Second Japanese-Spanish Symposium in Organic Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photochemical Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid with Chlorine Dioxide
3. 学会等名 27th PhotoIUPAC Dublin 2018, International Symposium on Photochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Light-Driven Aerobic Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid by Chlorine Dioxide
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photochemical Conversion of Methane into Methanol by Chlorine Dioxide in a Fluorous Solvent
3. 学会等名 European Advanced Materials Congress - 2018 (EAMC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Supramolecular Electrochemical Cell of Lithium Ion Encapsulated Fullerene with Porphyrinoids
3. 学会等名 The 2nd Int'l Conference on Electrochemistry and Energy Storage (CEES 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Methane/Methanol Conversion by Photochemical Activation of Chlorine Dioxide Radical
3. 学会等名 3rd International Conference and Expo on Petrochemistry & Natural Resources (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Light-driven Oxygenation of Methane to Methanol and Formic Acid with Chlorine Dioxide
3. 学会等名 14th Korea-Japan Frontier Photoscience 2018 (KJFP-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photochemical Oxygenation of Methane into Methanol with Molecular Oxygen and Chlorine Dioxide Radical
3. 学会等名 13th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Aerobic Methane Oxygenation to Methanol with Chlorine Dioxide Radical
3. 学会等名 3rd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Aerobic Methane Oxygenation to Methanol with Chlorine Dioxide Radical
3. 学会等名 2nd International Conference on Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬, 大澤祥宏
2. 発表標題 水溶性ポルフィリノイドの光増感一重項酸素生成の近赤外発光検出
3. 学会等名 第8回ポルフィリン ALA学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 炭化水素の酸素酸化を可能にするハイブリッド光触媒系の開発
3. 学会等名 第2回 ハイブリッド触媒リトリート
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素によるメタンからメタノールとギ酸への光酸化反応
3. 学会等名 第7回JACI/GSC シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅原時泰, 井上豪, 大久保 敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いた高分子表面光酸化反応
3. 学会等名 第7回JACI/GSC シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三浦良将, 浅原時泰, 麻生隆彬, 宇山浩, 大久保敬, 井上豪
2. 発表標題 二酸化塩素によるポリN-イソプロピルアクリルアミドの表面酸化反応
3. 学会等名 第7回JACI/GSC シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 賈燕坤, 浅原時泰, 麻生隆彬, 井上豪, 大久保敬, 宇山浩
2. 発表標題 二酸化塩素光酸化によって作成した酸化ポリプロピレン表面とアルミニウムの接着
3. 学会等名 第7回JACI/GSC シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保 敬, 浅原時泰, 井上豪
2. 発表標題 二酸化塩素によるメタンの光酸素酸化反応
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅原時泰, 井上豪, 大久保 敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたポリオレフィン表面の光酸化
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 フルオラス溶媒を用いたメタン・メタノール変換反応
3. 学会等名 フルオラス研究会第11回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保 敬, 浅原時泰, 井上豪
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたアルカンおよび高分子表面の選択的光酸化反応
3. 学会等名 第51回酸化反応討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 炭化水素の酸素酸化を可能にするハイブリッド光触媒系の開発
3. 学会等名 第2回 ハイブリッド触媒リトリート
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅原時泰, 賈燕坤, 麻生隆彬, 大久保 敬, 宇山浩, 井上豪
2. 発表標題 光酸化法を用いた新規メッキ前処理技術
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅原時泰, 堀川由利江, 大久保敬, 西脇永敏
2. 発表標題 2-アザフルオレノンを経機能性リガンドとした新規光触媒合成
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保 敬, 浅原時泰, 井上豪
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたプラスチック表面の選択的光酸化反応
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Supramolecular Electron-Transfer Chemistry of Lithium Ion Encapsulated Fullerene with Porphyrinoids
3. 学会等名 EMN Supramolecular Material Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 One-step Aerobic Oxygenation of Hydrocarbons by Electron Transfer
3. 学会等名 BIT's 8th Annual Global Congress of Catalysis 2017 (GCC-2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photooxygenation of Alkanes by Molecular Oxygen with p-Benzoquinone Derivatives with High Quantum Yields
3. 学会等名 KJFP-2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素ラジカルによる酸素化反応
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いた炭化水素の光酸素化反応
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いたメタン酸化反応
3. 学会等名 第50回酸化反応討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 ベンゾキノン誘導体を光触媒とするアルカンの酸素酸化における電子移動反応性と水素移動反応性の比較
3. 学会等名 第41回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素を用いた炭化水素の光酸素化反応
3. 学会等名 2017年度有機光化学研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 異分野融合研究で創薬を加速する生命現象の"化学"から発見した新反応
3. 学会等名 大阪大学先導的学際研究機構 キックオフシンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 二酸化塩素ラジカルを用いたメタンの酸素酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬
2. 発表標題 有機フォトレドックス触媒を用いた選択的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photocatalytic Aerobic Oxygenation of Hydrocarbons by Electron Transfer
3. 学会等名 2nd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kei Ohkubo
2. 発表標題 Photocatalytic Aerobic Oxygenation of Hydrocarbons by Electron Transfer
3. 学会等名 2nd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大久保研HP http://www.irdd.osaka-u.ac.jp/ohkubo/Ohkubo_Lab/Top.html 大久保研HP http://www.irdd.osaka-u.ac.jp/ohkubo/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考