

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

神奈川大学

太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ  
イノベーション創出技術研究拠点の形成

平成 24 年度 研究成果報告書

2013 年 7 月

神奈川大学

# 太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ イノベーション創出技術研究拠点の形成 平成 24 年度報告

研究代表者 川本達也

研究プロジェクト「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成」は、文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業による支援のもと、神奈川大学大学院理学研究科と工学研究科を中心として5ヵ年計画で発足しました。平成24年度はその初年度に当たります。

世界的な喫緊の課題である環境及びエネルギー問題を克服して、安全・安心な社会生活を実現するためにはグリーンイノベーションとライフイノベーションを推進する必要があります。このことは、平成23年8月に閣議決定された国の第4期科学技術基本計画の中でも強く訴えられています。なお、グリーンイノベーション及びライフイノベーションとは、それぞれ低炭素社会を支えるクリーンエネルギーの創成及び豊かで安心な生活を支える医薬品などの有用物質開発のための技術革新を意味します。それに対して本プロジェクトは、“太陽光”とグリーンイノベーションとライフイノベーションをひとつにした“グリーン/ライフイノベーション”をキーワードに、太陽光を活用した有用物質生産のための変換システムの構築と生物資源に基づく太陽光活用の基盤技術の開発によりグリーン/ライフイノベーションの推進に資することを目的とします。

本プロジェクトは2つのテーマからなります。「太陽光を活用したエネルギー変換システムの創製」では、太陽光を最大限に活用した水の分解と藍藻類による水素生産、及びそれらを利用した燃料電池の開発、更には太陽光利用に向けたバイオマス由来の炭化水素資源を有用物質へ変換するための高性能触媒の開発を行います。もうひとつのテーマ「太陽光の利用を基盤とする潜在的生物資源の活用」では、光合成を経由した生物の二次代謝産物を原料とする医薬品の創製やDNAの物性を利用した光電素子の開発を行います。

このような研究目的を達成するために大学院理学研究科の化学専攻と生物科学専攻及び大学院工学研究科の応用化学専攻の3専攻にまたがる9名の学内研究者と北海道大学、九州大学、静岡大学、東京工業大学の各大学1名、計4名の学外研究者からなる総勢13名の研究者を中心として、研究支援メンバー、ポストドクター、大学院博士後期課程学生によるリサーチアシスタントからなる15名余りの研究支援スタッフとともに研究組織を構成しています。本プロジェクトの推進は、これまで理学研究科と工学研究科で進められてきた研究の一層の集約をもたらし、そこから、かつてない発想による創造的解決策とイノベー

ションが生み出されることが期待されます。さらに、関連分野の結集を核として他大学・研究所の関連研究者との連携を図ることにより、グリーン/ライフイノベーション創出のための幅広く厚みのある研究拠点を形成するものです。

このプロジェクトの意義のひとつとして、最先端の優れた教育研究環境の実現による学生の教育研究の充実と若手研究者の育成を上げることができます。そのためにもリサーチアシスタントなどの研究支援スタッフを含めたプロジェクト関係者による研究発表会と第一線で活躍されている学外の研究者による特別講演会は毎年開催する予定です。これらは研究交流の活性化をもたらし、人材育成の格好の場となります。なお、今年度はプロジェクト関係者全員による公開発表会を2012年12月15日に開催しました。その中で大阪市立大学複合先端研究機構の神谷信夫先生と東京理科大学理学部の工藤昭彦先生を特別講演会の講演者としてお招きし、それぞれ「光合成・水分解酸素発生機構の推定と人工光合成に向けた課題」と「人工光合成と光触媒水分解」という題目でご講演いただきました。また、本プロジェクトを推進するうえで欠かせない藻類培養施設（12号館）の竣工式が2013年1月16日に執り行われました。すでにその施設を利用して多くの成果が生み出されています。



藻類培養施設（12号館）の竣工式に於いて  
（左から上村大輔教授、山口和夫理学研究科委員長、筆者、井上和仁教授）

最後になりましたが、本プロジェクトを立ち上げるにあたり多大なご支援をいただいた文部科学省、神奈川大学をはじめとする関係者各位に厚く御礼申し上げます。プロジェクトメンバーをはじめとする参画者全員の鋭意努力による本プロジェクトの推進は無論のことではありますが、関係者各位の変わらぬご支援をお願い申し上げます。

## 平成 24 (2012) 年度研究組織

「光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究」  
(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

「渦鞭毛層の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成」  
(理学研究科化学専攻) 上村大輔

「核酸の構造と機能を基盤とするグリーン/ライフイノベーションの創成と  
開発研究」  
(工学研究科応用化学専攻) 小野 晶

「水の酸化・還元システムの開発」  
(理学研究科化学専攻) 川本達也

「グリーン/ライフイノベーションのための高性能触媒の創製—エタノールや  
酢酸水溶液からの水素製造—」  
(工学研究科応用化学専攻) 内藤周弐

「ポリオキシメタレート (POM) の多中心活性部位を活用した新しい光酸化触媒  
の構築」  
(理学研究科化学専攻) 野宮健司

「有機-無機ハイブリッド触媒の開発とグリーン酸化反応プロセスの構築  
—金属配位場の精密制御による酸化活性種の解明と触媒反応への展開—」  
(工学研究科応用化学専攻) 引地史郎

「機能性有機フッ素化合物の低エネルギー分解・再資源化反応の開発」  
(理学研究科化学専攻) 堀 久男

「金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発」  
(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業  
神奈川大学「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ  
イノベーション創出技術研究拠点の形成」平成 24 年度報告書

目 次

平成 24 (2012) 年度研究成果報告	・ ・ ・ ・ 1
平成 24 (2012) 年度研究成果	
著書・総説・発表論文等	・ ・ ・ ・ 29
口頭発表論文等	・ ・ ・ ・ 332
学位論文の要旨	・ ・ ・ ・ 581
特許	・ ・ ・ ・ 706
平成 24 (2012) 年度活動記録	・ ・ ・ ・ 710

# 平成 24 (2012) 年度 研究成果報告

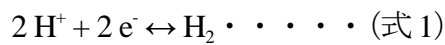
# 光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究

(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

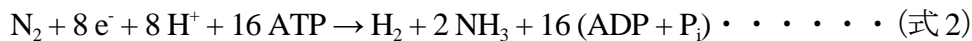
## 1. はじめに

藍藻（シアノバクテリア）は、葉緑体を持つ高等植物や真核藻類と同様に水を電子供与体として、酸素発生型の光合成を行う原核生物である。藍藻の水素生産に利用出来る酵素は、ヒドロゲナーゼまたはニトロゲナーゼであり（表 1）、後者は一部のものだけを持っている<sup>1)</sup>。

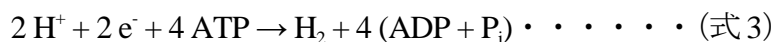
ヒドロゲナーゼは、水素の発生または吸収を触媒する酵素で、次の反応を触媒する：



生理的条件下で、上記のように可逆的に反応を触媒できるものは、双方向性（可逆的）ヒドロゲナーゼと呼ばれ、水素生産への利用が可能である。また、水素の吸収だけを触媒する取込み型ヒドロゲナーゼ（Hup）も持つ。ヒドロゲナーゼは反応に ATP を必要としないので理論的最大エネルギー変換効率が高い。しかし、夜間や曇天下では水素の再吸収が起こるので、その対策が必要となる。一方、ニトロゲナーゼは、空気中の窒素ガスをアンモニアへと固定する酵素であるが次式のように窒素（N<sub>2</sub>）固定反応では、アンモニア生成に伴う必然的な副産物として水素が発生する。



上式では、電子の約 3/4 が窒素固定（N<sub>2</sub>還元）に、残りの約 1/4 が水素発生（H<sup>+</sup>還元）に使われる。窒素ガスが存在しないアルゴン（Ar）気相下などでは、投入された全ての電子が水素生産に向かう。



ニトロゲナーゼは、上記反応式に示されるように大量の ATP を消費するが、ヒドロゲナーゼと異なり酸素存在下でも不可逆的に水素を生産できるので、大規模生産時の省力化の点で有利である（表 1）。本研究はニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化・大規模化を目指す事を目的とする。

表 1 水素生産に利用されるヒドロゲナーゼとニトロゲナーゼ

	反応式	長所	短所
ヒドロゲナーゼ	$2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2$	理論的エネルギー効率が低い	可逆反応であり、水素の再吸収（夜間、曇天下）の抑制が必要
ニトロゲナーゼ	$8\text{e}^- + 8\text{H}^+ + 16\text{ATP} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 + 16(\text{ADP} + \text{P}_i)$	不可逆反応であり、酸素存在下でも水素の吸収を抑制可能	理論的エネルギー変換効率が低い

## 2. 結果と考察

### 2-1 水素生産の長期的持続性

*Anabaena*, *Nostoc* 属等の藍藻は、硝酸塩類などの窒素栄養源が欠乏した条件下では、通常の酸素発生型光合成を行う栄養細胞の一部が、約 10-20 細胞の間隔で異型細胞（ヘテロシスト）へと分化し、そこでニトロゲナーゼ反応を行う。ヘテロシストは窒素固定に特化していて、光化学系 I のみを持ち、酸素発生を行う光化学系 II を持たず、厚い細胞壁に囲まれているために、細胞内の酸素濃度を低く保つことが出来るので光合成を行いながら酸素感受性であるニトロゲナーゼ反応が進む。本研究ではヘテロシスト形成型藍藻の遺伝子改変により光合成による水素の生産性の向上を図った。

*Nostoc* PC 7422 株において取り込み型ヒドロゲナーゼ（HupL）を破壊した変異株は酸素発生条件でも水素の再吸収を行わず、Ar 気相下の密閉容器内で水素を約 30% (v/v) 蓄積した。高濃度の N<sub>2</sub> ガスは水素生産性に阻害的で、約 5% の CO<sub>2</sub> は水素の最終的な蓄積量を増大させた。この改良株を、硝酸塩類を含まない BG11<sub>0</sub> 培地に移して密閉容器に分注後、培養気相を Ar ガスで置換し、約 0.5% N<sub>2</sub>, 5% CO<sub>2</sub> となるように培養気相を調整したところ、60 日以上にわたり 15-20% 水素を含む気体を断続的に収穫できた（図 1）。

### 2-2 バイオリクター素材としての水素低透過性プラスチック膜の利用とガスサンプリングデバイスの開発

Amos<sup>2</sup> は藻類の光合成を利用した大規模エネルギー生産において、経済性を確保するためにはバイオリクターのコスト低減が重要な課題だと指摘し、受光面 1 m<sup>2</sup> 当たり \$10 以下のバイオリクターが必要だと結論している。櫻井ら<sup>34</sup> は水素バリアー性プラスチック膜を含む 3 層のプラスチックバックを用いることで、安価なバイオリクターの作成が可能であると提案している。水素バリアー性プラスチック膜として、

市販品の Besela フィルム（クレハ社）および GL フィルム（凸版社）を選択し、水素のバリアー性について検討した。両者とも PET 樹脂フィルムをベースとしたラミネート膜で、水素ガスバリアー層は前者がアクリル酸樹脂系高分子コート、後者が酸化アルミニウムコートとなっている。どちらも水素ガスバリアー層の上に、二軸延伸ナイロン層、さらに無延伸ポリプロピレン（CPP）または直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）層がラミネートされている。これら 4 種類のバッグ、Besela-CPP（Be-P、表 2）、Besela-LLDPE（Be-E、表 2）、GL-CPP（Gl-P、表 2）、GL-LLDPE（Gl-E、表 2）をオートクレーブ滅菌処理（120°C、20min）、間歇滅菌処理（100°C、20min、3 回）したもの、及び未加熱処理のものを、熱融着によって密閉バッグを作り、内部に封入した水素ガスの透過性を測定した。一例を挙げると、ガスサンプリングデバイスを付けた Gl-E バッグに 17.1% (v/v) となるように水素ガスを注入し、ニードルポートから適時サンプリングを行い、内部水素ガス濃度の測定を

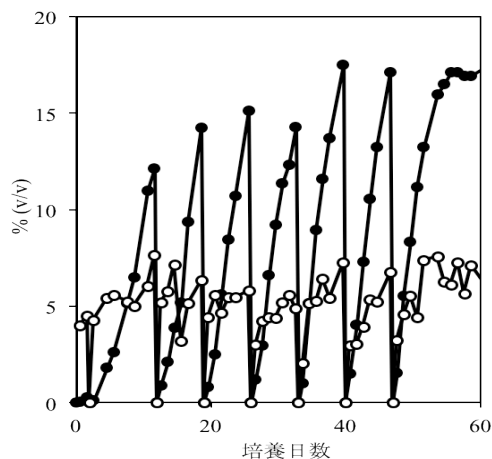


図 1. 長期間にわたる持続的水素生産の実証。  
○は酸素、●は水素の濃度。



行ったところ、15日目には16.2%となった。同様の測定を4種類の未加熱および加熱処理済みフィルムで行い、水素透過性を算出した(表2)。これらプラスチックバッグの水素透過性は  $20\text{-}90\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$  程度であり、将来の実用化の材料として候補となりうることが示された<sup>5</sup>。

### 3. 今後の展開

我々は HupL を破壊した *Anabaena* PCC 7120 株や *Nostoc* PCC 7422 株等を親株として遺伝子改変を行い、水素生産性を高めた株を30株以上作製<sup>6,7</sup>している。本研究ではH24年度に竣工する藻類培養施設内に設置される太陽光照射装置(H25年度予定)により、これらの改変株の光水素生産性を自然光に近い条件で明らかにする。さらに、柔軟プラスチックを利用した安価で大規模なバイオリアクターの設計や、バイオリアクター内部の  $\text{N}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O}_2$  等の気相成分の組成制御による水素生産性の最適条件の検討、Mo型、V型、Fe-only型などタイプの異なるニトロゲナーゼ<sup>8</sup>の利用、光捕集系の改良などを行い、光合成を利用した藍藻による水素生産実現に向けた基盤技術を確立する計画である。

### 文献

- 1) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *微細藻類によるエネルギー生産と事業展開* (竹山春子監修), **2012**, CMC 出版, pp.80-87.
- 2) Amos, W. A. (2004) Updated cost analysis of photobiological hydrogen production from *Chlamydomonas reinhardtii* green algae. *Milestone completion report*, **2004**, National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35593.pdf> (電子出版)
- 3) Sakurai, H. and Masukawa, H., Invited review: Promoting R & D in photobiological hydrogen production utilizing mariculture-rised cyanobacteria. *Marine Biotechnol.* **2007**, 9: 128-145.
- 4) 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, シアノバクテリアを利用した海面上での水素の大規模生産. *水環境学会誌*, **2011**, 34: 108-112.
- 5) Kitashima, M., Masukawa, H., Sakurai, H. and Inoue, K., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **2012**, 76, 831-833.
- 6) Masukawa, M., Inoue K. and Sakurai H., *Appl. Environ. Microbiol.*, **2007**, 73, 7562-75760.
- 7) Masukawa, M., Inoue K., Sakurai H., Wolk C. P. and Hausinger R. P., *Appl. Environ. Microbiol.*, **2010**, 76, 6741-6750.
- 8) H. Masukawa et al., *Mar. Biotechnol.*, **2009**, 11, 397-409.

表2 プラスチックバッグの水素透過性

加熱処理	材質	$P_m$ :水素透過性 ( $\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ )
無処理	Be-E	87
	Be-P	44
	Gl-E	49
	Gl-P	44
100°C × 20 min 3 times	Be-E	22
	Be-P	53
	Gl-E	29
	Gl-P	48
120°C × 20 min autoclave	Be-E	89
	Be-P	67
	Gl-P	41

# 渦鞭毛層の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成

(理学研究科化学専攻) 上村大輔

## 1. はじめに

本研究は、ライフイノベーションを強力に推進するための生物資源の活用、ならびに新規な生物資源の開拓を目的とする。日本は国土面積としては世界で第60位に位置し、資源に乏しい国であると言われている。しかし海洋に目を転じてみれば、排他的経済水域は広大で世界第6位、その保有体積は世界でも第4位に位置する。さらに、水深5,000 m以深の保有体積では世界第1位となる。これは、海洋における潜在的資源がいかに豊富であるかを物語るものである。

このような地理的背景に立脚して、天然有機化合物、特に海洋性生物由来の天然有機化合物とそれらを利用した生理活性低分子化合物探索の分野においては、長年にわたり日本が世界をリードしてきた。これまでに日本が関与した生理活性を持つ海洋性天然物としては、フグ毒テトロドトキシン、腔腸動物イワスナギンチャクから見出された世界一強い猛毒であるパリトキシン<sup>1)</sup>、近年上市された乳癌治療薬ハラヴェンのリードとして利用されたクロイソカイメンから単離されたハリコンドリンB<sup>2)</sup>等が列記される。

生理活性を持つ海洋性天然有機化合物の研究や産業利用を推進する上で問題となるのは、これらが分離源である海洋生物中にごく微量しか含まれていない点である。多くの場合、数百 kg の生物から数十 mg 程度しか精製できない。環境への配慮の観点から海洋生物を大量に捕獲する事は難しく、サンプルの量的な確保を可能にする方法論が必要となる。そのような方法論の一つは、有機化学的全合成である。しかしながら、天然有機化合物の多くは非常に複雑な構造を有する物が多く、全合成を達成することはできても量的供給までも可能であるようにスケールアップしていくことが不可能な場合も十分にあり得るのが現状である。

ところで、このような海洋性天然物の本当の生産者は分離源となった魚や海綿ではなく、多くは海藻や海綿などに付着または共生する渦鞭毛藻や細菌であると考えられている。これらが草食性の魚に摂取され、さらに肉食性の魚に食物連鎖によって濃縮されていく機構である。この事は、個々の海洋生物に代わって、こういった渦鞭毛藻や細菌が目的とする天然有機化合物のソースとして利用できることを意味する。大型の海洋生物を大量に捕獲する事は困難でも、渦鞭毛藻や細菌を採取し大量に培養する事は可能な場合が多い。本研究では渦鞭毛藻の大量培養を基盤として、新しい生理活性を有する新規海洋性天然物の探索を行った。

## 2. 結果と考察

本「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点（文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業）」の支援を受けて神奈川県湘南ひらつかキャンパスに新設された藻類培養施設（図 1）において、渦鞭毛層の大量培養を実施している（図 2）。数種類の渦鞭毛藻について同時に大量培養を行い、生理活性天然有機化合物の探索を試みているが、本稿ではそのうちの一つについて概説する。



図 1. 藻類培養研究研究所 神奈川県理学部湘南ひらつかキャンパス 12号館



図 2. 藻類培養研究所における渦鞭毛藻の培養

渦鞭毛藻は、1 L フラスコに一本当たり 500 ml の海水を入れ、計 25 L を 30 ~ 40 日間培養した。藻体を遠心分離にて集め、80 % エタノールに懸濁し、5 日間抽出した。遠心によって抽出液と残渣を分離し、残渣は 80 % エタノールに懸濁して熱、及び超音波によってさらに抽出作業を行った。抽出液を一つにまとめ、図 3 に示す手順で成分を分離・精製を進めた。これらの分離画分については、それぞれマウス B16 メラノーマ細胞を用いて、メラニン生合成に対する阻害活性を検定し、これを指標に有意な活性を有する成分を追跡

することとした。

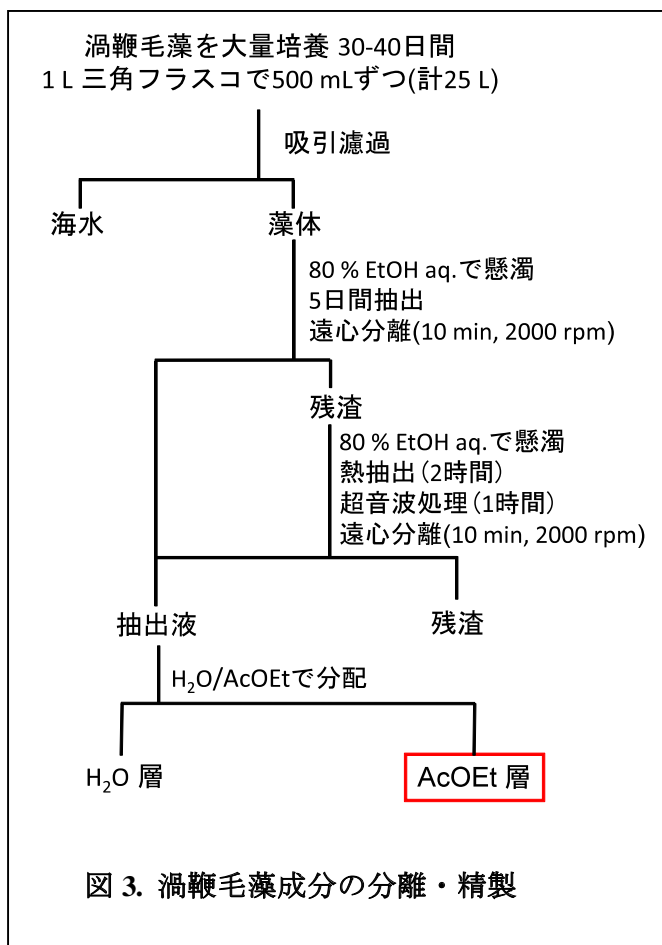
まず、水と酢酸エチルに対して分配した結果、酢酸エチル層に活性を認めた。そこで現在、この酢酸エチル層を、C18 ODS 樹脂を充填したオープンカラムを用いて 40%、60%、80%、100% メタノールにて順次溶出させて、さらに分離し、各々の画分について再びマウス B16 メラノーマ細胞におけるメラニン合成活性を検定している。

### 3. 今後の課題

今後、同様の手順で有効成分の単離を進めていく。また、単離後は種々の手段を駆使して構造解析を進め、構造決定を行うこととなる。得られた有効成分が新規化合物であった場合には活性の作用機作の解明、用途開発、類縁化合物の探索等への発展が考えられる。新しい活性試験も含めた幅広い評価を実施して医薬リードとしての利用を図り、新産業の創成を目指す。

### 文献

- 1) J. K. Cha, W. J. Christ, J. M. Finan, H. Fujioka, Y. Kishi, L. L. Klein, S. S. Ko, J. Leder, W. W. McWhorter, Jr., K. -P. Pfaff, M. Yonaga, D. Uemura, Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7369-7371.
- 2) Y. Hirata, D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 701-707.





# 核酸の構造と機能を基盤とする グリーンライフイノベーションの創成と開発研究

(工学部物質生命化学科) 小野晶

## 1. はじめに

DNA は遺伝子の本体であり、生命科学研究の主役の一つである。一方、物質科学的視点から見ると DNA は興味深い構造を有している。DNA は直径 1.5 nm、長さは 170,000,000 nm にも達する糸状の物質であり、言わば天然のナノワイヤーである。DNA 鎖に沿って無数の核酸塩基、即ち芳香環、が連なっている。核酸塩基を金属錯体や、長波長の光を吸収する芳香環に変換することで、新機能を有するワイヤー状分子を創成することが可能であると期待される。また、チミン (DNA に含まれる核酸塩基の一つ) のユニークな Hg(II)イオン結合能を利用して、有毒な Hg(II)イオンを検出し、除去する材料を開発する試みが注目されている。環境浄化に役立つ可能性がある。

また、核酸は医薬品開発のターゲットであり、リードである。鎖長の短い合成核酸 (DNA、RNA、および修飾体) を医薬品 (核酸医薬) に開発する試みが注目されている。生体内での反応性を考慮して開発された保護基で核酸医薬を保護すると、体内では安定で、作用部位に運ばれたのち、保護基が除去されて活性を示す。このプロオリゴ法と称される方法論が注目されている。

## 2. 結果と考察

### 2-1. チミン結合高分子の Hg(II)イオン結合

DNA 二重鎖中のチミン-チミン塩基対に Hg(II)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対、T-Hg(II)-T が形成されることが知られている<sup>1)</sup>。2 残基のチミンをリンカーで結合したチミンダイマー (1) を合成し、その Hg(II)イオン結合能を調べた。Hg(II)イオンが結合すると、チミンの吸収波長が長波長領域にシフトし、吸光度が減少することが知られている。チミンダイマーの溶液に Hg(II)イオンを徐々に添加しつつ、吸収スペクトルを測定したところ、吸収波長が長波長側に移動しつつ吸光度が減少した (次ページ、図 1)。即ち、チミンダイマーに Hg(II)イオンと Hg(II)イオンが結合したことを示す結果である。Hg(II)の添加量と吸光度のプロットから、チミンダイマーに 1 当量の Hg(II)イオンが結合することが示された。質量分析でも、ダイマーに 1 当量の Hg(II)イオンが結合することが示された。今後、等温滴定型カロリメータ (ITC) を用いて、チミンダイマーと Hg(II)イオンの結合定数を求める予定である。また、チミンダイマーを CPG (コントロールドポアガラス) に結合し、Hg(II)除去カラムを開発したい。

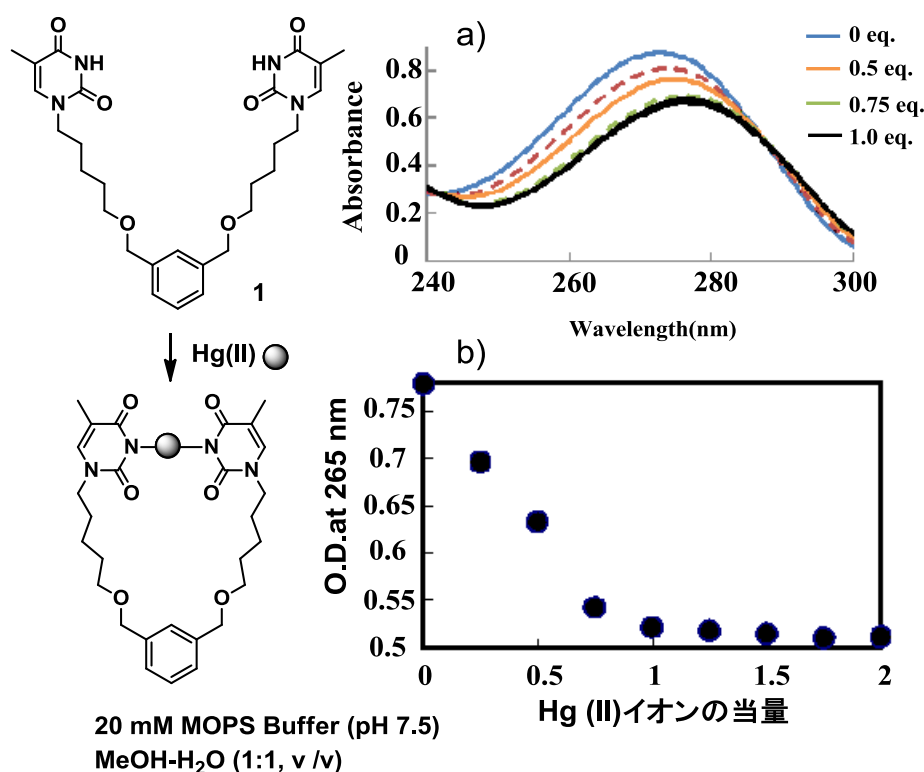


図1 チミジンダイマーと Hg(II)イオンの結合

## 2-2. 生体内酵素で除去される保護基の開発研究

序論に、生体内除去保護基を開発することが核酸医薬の開発に繋がることを記した。核酸 (DNA や RNA) は、そのホスホジエステル部位に負電荷を有するため、細胞膜と透過することが出来ない。即ち、作用部位に到達できないので、核酸そのものを医薬品とすることは困難である。それゆえ、核酸医薬 (短鎖の DNA または RNA) のホスホジエステル部位に結合し、その負電荷を消去する保護基が必要とされる<sup>2)</sup>。本研究では、細胞内のエステラーゼの反応を引き金に脱保護されるホスホジエステル部位の保護基の開発研究を遂行した。

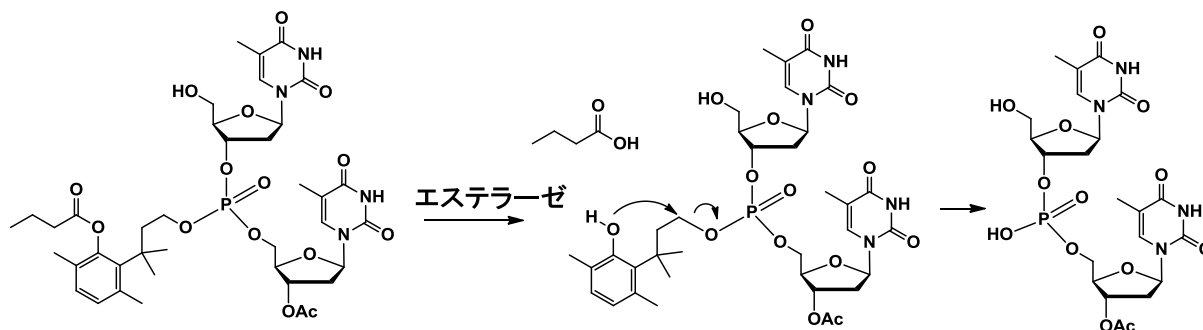


図2 エステラーゼで除去される保護基

図2に、ホスホジエステル部位が新規保護基で保護されたチミジルチミジンを示した。エステラーゼでアシル基が除去され、フェノール性水酸基が保護基側鎖γ位の炭素を求核

攻撃することで保護基が除去され、リン酸ジエステルが再生する。

また、生体内の還元酵素により除去される保護基を検討した (図3)。ニトロ基が還元されて生成するアミノ基が、保護基側鎖γ位の炭素を攻撃することで保護基が除去され、リン酸ジエステルが再生した。

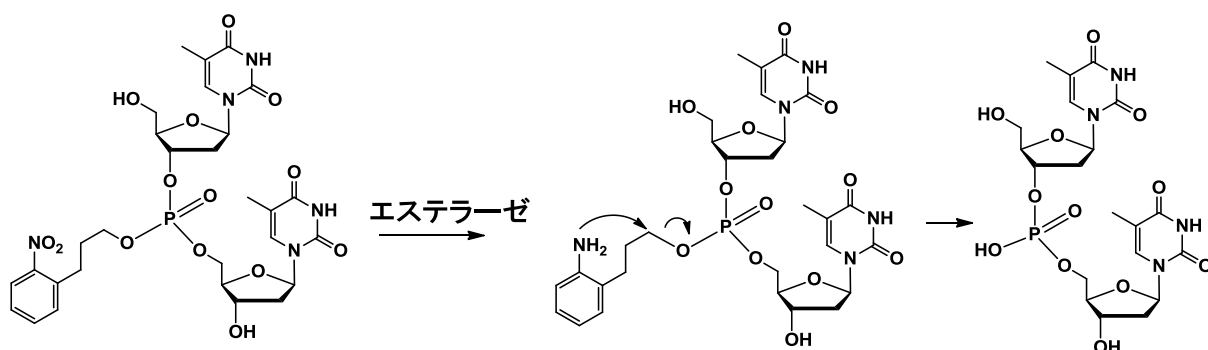


図3 還元酵素で除去される保護基

### 3. 今後の課題

光照射により、2残基のチミンがシクロブタン型二量体を形成することが知られている<sup>3)</sup>。細胞内のDNA中でシクロブタン型二量体が形成されると、癌化の原因になることが知られている。上記のチミンダイマー(1)に光照射することで、分子内の2残基のチミンが結合し、シクロブタン型二量体が形成される。即ち、チミンダイマー1は、DNAに損傷を引き起こす波長領域の光を吸収すると考えられ、有害な光を防御する材料となると期待される。

今年度は、生体内酵素反応を利用して除去する核酸医薬の保護基を検討した。次年度は、光照射により除去されるホスホジエステル部位の保護基を開発したい。患部に光照射することで、患部で核酸医薬が活性を示す。暗所では薬効を示さないことは副作用が軽減されることを意味し、医薬品の安全性の向上につながる事が期待される。

### 文献

- 1) Y. Miyake *et al.*, *J. Am. Soc. Chem.*, **2006**, *128*, 2172-2173.
- 2) C. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1081-1102.
- 3) W. Sanger, "Principles of Nucleic Acid Structure", Springer-Verlag, New York, **1984**.

## 水の酸化・還元システムの開発

(理学研究科化学専攻) 川本達也

### 1. はじめに

太陽光を活用した水の還元による水素製造システムの開発は、水の酸化による酸素製造システムの開発とともに、環境にやさしいエネルギー源の確保という意味から、私たちに課せられた最重要課題のひとつと言える。二酸化チタンを用いた本多・藤嶋効果の発見以来、これまで多くの重要な半導体光触媒が開発されてきた。一方、光エネルギーを化学エネルギーに変換する光合成に代表されるように生物は巧みにエネルギー変換を行っている。また、水素を製造するヒドロゲナーゼに代表される金属酵素は高い物質変換能力を有しており、その活性部位は金属錯体とみなすこともできる。このようなことから、酵素の構造を模倣した金属錯体の研究がこれまで広く行われてきたが、最近では、その機能そのものを再現する金属錯体触媒の開発に注目が集まるようになってきた。

そんな中、酸化還元活性な配位子を有する金属錯体、いわゆるノンイノセントな配位子を有する金属錯体が再び注目され始めた。それは、1960年代の初めにその特異な挙動が多くの化学者を惹きつけ、その電子状態について長らく議論が繰り返されてきた化合物群である。その後、21世紀に入り、計算化学の進歩によってようやく議論がひと段落したところで、今度はその反応性が注目されるようになってきた。

そのような酸化還元活性な金属錯体について、数年来、研究を進めてきた私たちの研究室において、それらを水の還元反応や酸化反応の触媒へと適用しようとする試みは、ごく自然な研究の展開と考えることができるであろう。本プロジェクトでは、これまでに見出してきた酸化還元活性な金属錯体を用いて可視光による高効率な水素および酸素製造システムの構築を目的とする。また、本研究は、これまでの研究成果に基づいて新たに酸化還元活性な金属錯体を設計・開発し、それらを触媒とした水素および酸素製造システムを構築しようというものである。

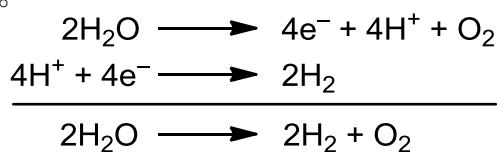


図1. 水の分解反応

### 2. 結果と考察

#### 2-1. 酸化還元活性な金属錯体

これまでの研究により、大きく分けて二種類の酸化還元活性な金属錯体の合成に成功している。ひとつは酸化還元活性な要因は配位子の酸化状態の変化によるものと考えられている、いわゆるノンイノセントな配位子を有する金属錯体(図2)であり<sup>1)</sup>、もうひとつは金属-硫黄骨格から電子が出入りしていると推定されているノンイノセントな金属錯体



(図3)である<sup>2)</sup>。これらはいずれも同じ出発物質(ベンゾチアゾリン類)から合成することができる。

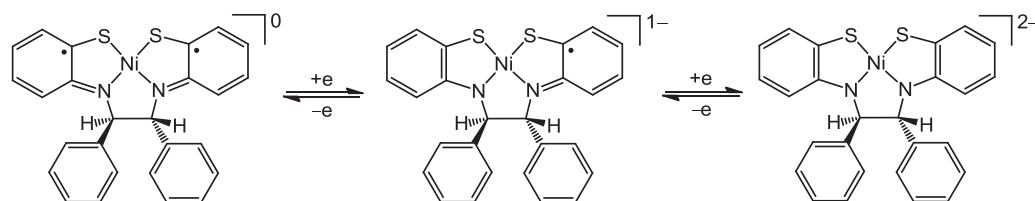


図2. ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体

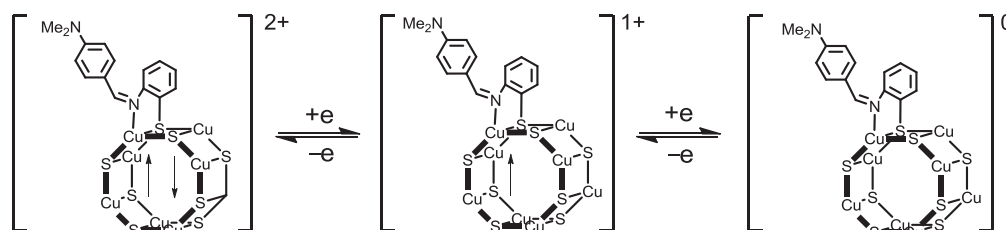


図3. ノンイノセントな銅錯体

## 2-2. 水素製造システムの構築

水素製造システムの構築において、これまで研究を進めてきた典型的な反応系は図4に示すとおりであり、犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、水素生成触媒からなる。そして、ノンイノセントな配位子を有する共役拡張型ニッケル錯体を水素生成触媒として用いた結果、水素の発生が確認された。しかし、TONは10以下と高い活性を示す触媒とはいえないものであった。

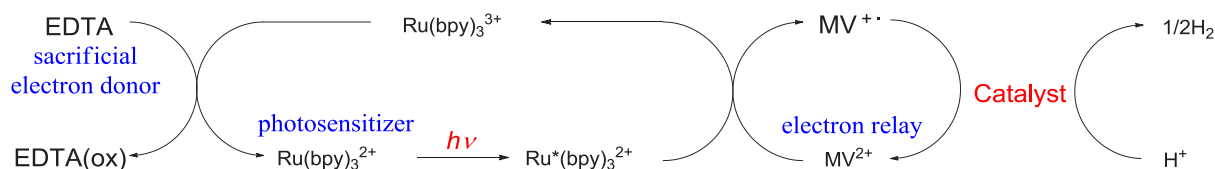


図4. 可視光による水素発生反応系

そこで、本プロジェクトにおいては、犠牲剤を EDTA から TEOA に、光増感剤を  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  から  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  に変え、さらに、水素生成触媒としては図2に示すノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を用いて可視光を用いた水からの水素製造を試みた。その結果、TON 約 1400 と触媒効率に格段の向上が見られた。これは、触媒をはじめとするシステムそのものを大きく変えたことと THF を溶媒として用いることで均一系の触媒システムとすることができたことによるものと考えられる。

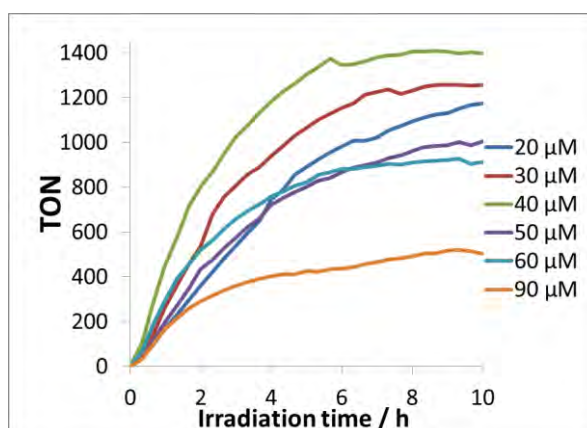


図5. 光増感剤 2.5 mM を含む反応系において触媒量を変えた場合の TON の変化

また、光増感剤  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  と水素生成触媒による消光実験により、還元的消光であることを明らかにすることができたとともに、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の代わりに重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) を用いた水素発生の実験により、この触媒システムの水素源が水であることも示された。なお、現時点での最適条件は、 $\text{THF}:\text{H}_2\text{O}:\text{TEOA}=9:3:1$  (10 mL) において水素生成触媒であるニッケル錯体を  $40\ \mu\text{M}$ 、光増感剤  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  を  $2.5\ \text{mM}$  使用したときである。

### 2-3. 酸素製造システムの構築

水の酸化による酸素製造においては、1980年代に T. J. Meyer を中心に精力的に研究され、“blue dimer” と呼ばれる Ru-O-Ru 構造を有するルテニウム二核錯体が注目を集めた。その後、2000年代になって高い TON を示す多座ポリピリジン配位子に架橋されたルテニウム二核錯体が田中らによって報告された。その錯体は酸化還元活性なノンイノセントな配位子を含んでおり、金属と配位子の両方に酸化力を蓄積できる特徴をもっている。そこで本プロジェクトでは、これまでの研究成果を踏まえて、図6のような錯体を合成し、それを水の酸化反応の触媒として適用することを試みた。

まだ、触媒とする錯体そのものの同定も不十分ではあるが、セリウムを酸化剤として用いた反応において酸素と思われるガスの発生を観察することができた。

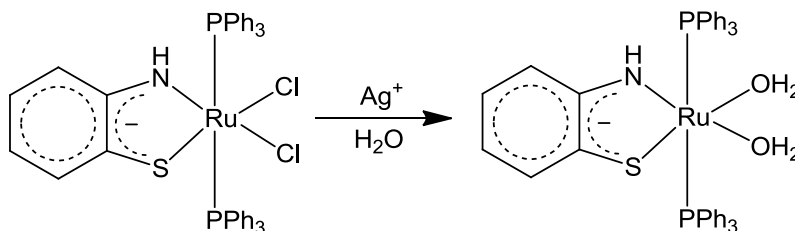


図6. ノンイノセントな配位子を有するルテニウム錯体

### 3. 今後の課題

水素製造システムの構築においては、水素生成触媒としてノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を使用し、また、光増感剤をルテニウム錯体からイリジウム錯体へと変えることで比較的高効率な反応システムを構築することができた。しかしながら、反応後の水素生成触媒である錯体は反応前のものとは異なっており、今後は、反応後の錯体について検討することで反応機構や活性点を明らかにする。一方、酸素製造システムの構築においては、まず、触媒として使用するルテニウム錯体の構造や電子状態を明らかにする。その上で、その錯体を使った酸素製造システムにおいて発生したガスの同定および定量化を行う。

### 文献

- 1) T. Kawamoto, K. Takeda, M. Nishiwaki, T. Aridomi, and T. Konno, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4239.
- 2) T. Kawamoto, M. Nishiwaki, M. Nishijima, K. Nozaki, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9842.

グリーンライフイノベーションのための高性能触媒の創製  
—— エタノールや酢酸水溶液からの水素製造 ——

(工学研究科応用化学専攻) 内藤周弐

## 1. はじめに

バイオマス由来の資源からクリーンエネルギー源の水素を取り出す有効な触媒技術の開発は、地球規模での環境問題やエネルギー問題を解決するために必須の課題である<sup>1,2)</sup>。なかでも種々のアルコールや有機酸水溶液の液相改質反応(APR)による水素製造は、従来の水蒸気改質反応に比べ装置の小型化が可能であり、溶液の気化エネルギーが不要な点で優れ、燃料電池などへの燃料供給源として最も有望視されているプロセスの一つである<sup>3,4)</sup>。又、液化させたバイオマスを水溶液のまま燃料に利用できる利点もある<sup>5)</sup>。

特にエタノールは分子内に比較的多量の水素を持ち、バイオエタノールを用いればカーボンニュートラルな資源とみなすことができる。又、毒性も少なく貯蔵・運搬も容易であるなどの利点も多い。本研究では種々の担持8~10族金属触媒上でのエタノールや酢酸水溶液からの水素生成反応の活性と選択性を支配する因子について検討し、更なる高性能触媒の開発を目指した。

## 2. 研究内容

エタノールの液相改質反応では、①  $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$  反応で  $H_2$  と  $CO_2$  が 3:1 で生成するのが理想的であるが、実際には中間生成物であるアセトアルデヒド (AcH) の分解と水性ガスシフト反応で気相に  $CO_2$  と  $CH_4$  が 1:1 で生成し、液相には AcH の水和反応で酢酸(AcOH) が生成する。Table1 には、Ir/TiO<sub>2</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上、473 K 反応における各生成物の生成初速度をまとめて示す。5wt% 触媒で比較すると、水素生成の活性序列は Ru > Rh > Ir であり、Ru が最も高活性であるが、同時に  $CO_2$  のメタネーションにより多量の  $CH_4$  が副製する。一方、金属粒子径を 1nm 以下にした 0.5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒では、水素生成速度は 5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> (Ru 粒子径 3~4nm) とほぼ同じであるが、 $CO_2/CH_4$  比は 1.06 であり水素を消費するメタネーション反応が完全に抑制されていることが分かる。これらの触媒に Re を 1:1 のモル比で添加した触媒では AcH の水和による酢酸の生成が 1 桁以上促

**Table 1** Initial rates of aqueous EtOH(10vol%) reactions at 473K

Catalyst Me/TiO <sub>2</sub>	Loading (wt%)	Initial formation rates (mmol/g-cat h)					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	AcH	AcOH	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Ir/TiO <sub>2</sub>	5.0	7.5	0.7	1.1	1.3	0.4	0.64
Rh/TiO <sub>2</sub>	5.0	12.0	5.6	5.9	0	0	0.95
Ru/TiO <sub>2</sub>	5.0	34.5	30.6	124.0	1.23	3.80	0.25
Ru/TiO <sub>2</sub>	0.5	34.1	12.3	11.6	0.83	1.56	1.06
Ir-Re/TiO <sub>2</sub>	5.0	24.6	0.7	1.2	0	8.7	0.58
Rh-Re/TiO <sub>2</sub>	5.0	41.8	12.7	16.2	0	5.4	0.78
Ru-Re/TiO <sub>2</sub>	5.0	85.2	33.8	109.0	0.52	36.8	0.31
Ru-Re/TiO <sub>2</sub>	0.5	83.5	12.2	11.7	0.49	20.8	1.04

進され、その結果水素の生成速度も増大することが明らかとなった。各触媒の活性点構造の解明するための検討として、反応初速度の Re 添加量依存性を Fig. 1 に示す。図から明らかのように Re/Metal 比が 0.5~1.0 までは添加量に比例して速度は増大するが、その後、頭打ちとなる。これは Re と Ir や Rh とのナノ構造体の形成が反応速度を促進することを示唆している。TEM 測定によると、Re 添加により金属粒子径は 2-3nm から 4-5nm に増大することが観測され、活性なバイメタリッククラスターの形成が裏づけられ、Re の役割として貴金属との合金化によりエタノールの脱水素を促進させるとともに、金属と TiO<sub>2</sub> の界面で Re 酸化物クラスターを形成し、水の活性化とアルデヒドの水和を促進させていることが結論された。

エタノール水溶液からの水素生成量の増加を目指し、Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒による酢酸水溶液(1vol%)の改質反応を検討した。Table 2 に 473K における各生成物の TOF を示す。Ru 粒子径の大きな 5wt%触媒では CO<sub>2</sub> の半分程度の速度で CH<sub>4</sub> も生成することから、水との改質反応 (②CH<sub>3</sub>COOH+2H<sub>2</sub>O→4H<sub>2</sub>+2CO<sub>2</sub>) 以外に酢酸の分解や CO<sub>2</sub> のメタネーション反応の進行が考えられる。担持率を下げるに従い CH<sub>4</sub> の生成速度は減少し、0.5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> では CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 比は 14.7 と非常に大きくなり H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が 2:1 で生成することから②式の進行が示唆された。

Fig.2 には 5.0~0.5wt%触媒上への吸着 CO の FT-IR スペクトルを示す。(a)の 5wt%触媒で観測される 2036-2043cm<sup>-1</sup>の大きな吸収は0価の大きな Ru<sup>0</sup>粒子上に on top 型で吸着した CO であるのに対し、高波数側の 2090、2149cm<sup>-1</sup>の吸収はより粒子径の小さなプラスに帯電した Ru<sup>δ+</sup>種上に吸着した CO に同定される。(b)-(c)へと Ru 担持率の減少に伴い、前者の減少と後者の増加が確認される。Table 2

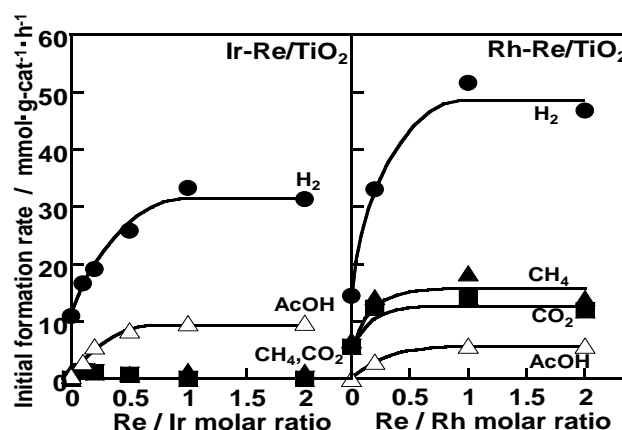


Fig.1 Dependence of Re/Ir and Re/Rh ratios

Table 2 TOF of aqueous AcOH reforming (1vol%) over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts at 473K

Loading (wt%)	Turnover frequency (x10 <sup>-3</sup> sec <sup>-1</sup> )				CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	AcH	
5.0	13.6	11.6	6.7	0.0	1.7
2.0	11.8	8.5	3.1	0.0	2.8
1.0	5.8	3.8	0.5	0.0	7.4
0.5	6.0	2.9	0.2	0.0	14.7

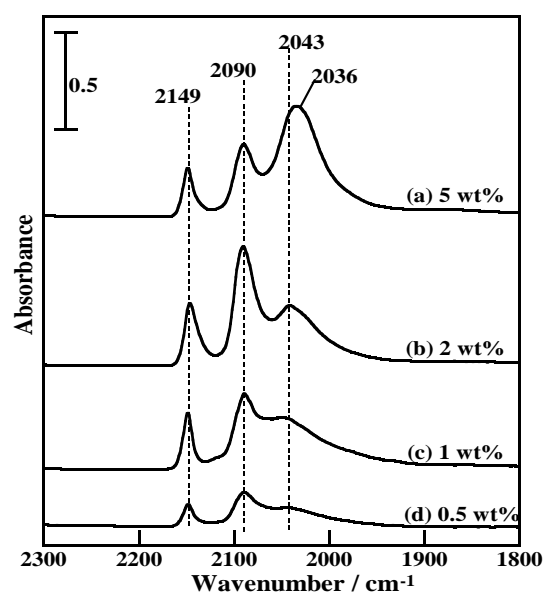


Fig.2 FT-IR spectra of CO(a) r.t. over various Ru/TiO<sub>2</sub>

の反応の結果と対応させると、大きな Ru 金属上では、酢酸の分解やメタネーションが併発するのに対し、小さな Ru 金属上では、プラスに帯電した Ru<sup>δ+</sup>種と TiO<sub>2</sub> 担体との複合作用により②式の改質反応に有効な中間体の形成が促進されるものと推定される。Fig.3 には、各担持率の触媒の Ru3d 遷移の XPS スペクトルを示すが、粒子径が小さくなるに従い Ru<sup>+</sup>種の Ru<sup>0</sup>種に対する割合の増加していることが分り、FT-IR や反応の結果が裏図けられる。

Fig. 4 には EtOH-H<sub>2</sub>O 反応の全体的なスキームを示す。Ru 粒子径が小さな触媒では、EtOH から出発した場合(1)の分解経路による 1:1 の CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> と(2)の水和経路による AcOH が最終生成物である。それに対し、AcOH から出発すると(2)、(3)の経路により改質反応を実現することができる。この理由を解明するため AcOH-H<sub>2</sub>O 反応に EtOH を共存させると(3)の過程が著しく抑制されることが分かった。この EtOH 共存による AcOH 改質反応の阻害が EtOH から H<sub>2</sub> を効率よく製造するための障害になっており、これを回避する触媒の開発が重要である。

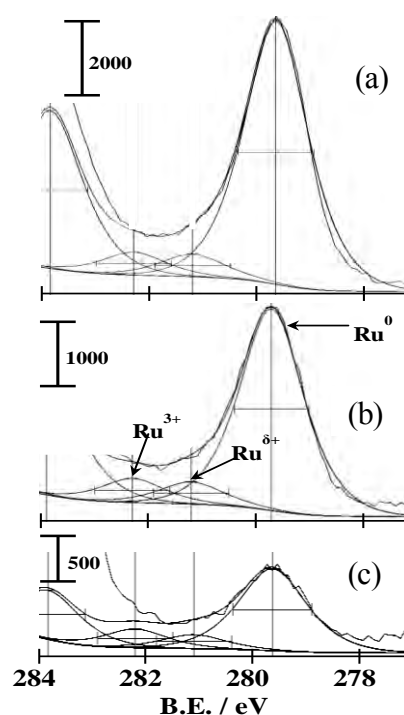


Fig.3 XPS spectra of (a) 5, (b) 2, (c) 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts

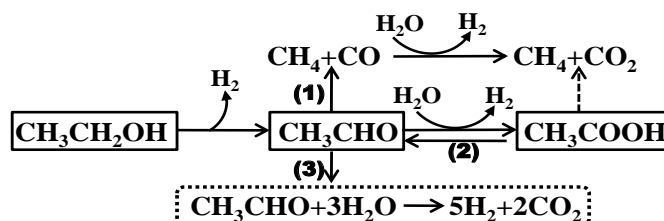


Fig. 4 Reaction scheme of EtOH-H<sub>2</sub>O reaction

### 3. 研究計画

今後、EtOH-H<sub>2</sub>O 反応で更に選択的に H<sub>2</sub> 製造が可能な高効率改質触媒の創製を目指す。又、別の

グリーンライフイノベーションとして自動車排気ガス浄化触媒を検討しており、新触媒として K-Titanate ナノバルト系を開発しているが、その更なる高性能化を目指す。

### 文献

- 1) A.Haryanto, S.Fernando, N.Murali, S.Adhikari, Energy & Fuel, **2005**, 19, 2098.
- 2) M.Ni, D.Y.C.Leung, M.K.H.Leung, Int.J.Hyd.Energy, **2007**, 32, 3238.
- 3) R. Cortright, R. Davda, and J. Dumesic, Nature., **2002**, 418, 964-967.
- 4) J.W.Shabaker, G.W.Huber, J.A.Dumesic, J. Catal., **2004**, 222, 180.
- 5) G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, Chem. Rev., **2006**, 106, 4044-4098.



# ポリオキソメタレート (POM) の多中心活性部位を活用した

## 新しい光酸化触媒の構築

(理学研究科化学専攻) 野宮健司

### 1. はじめに

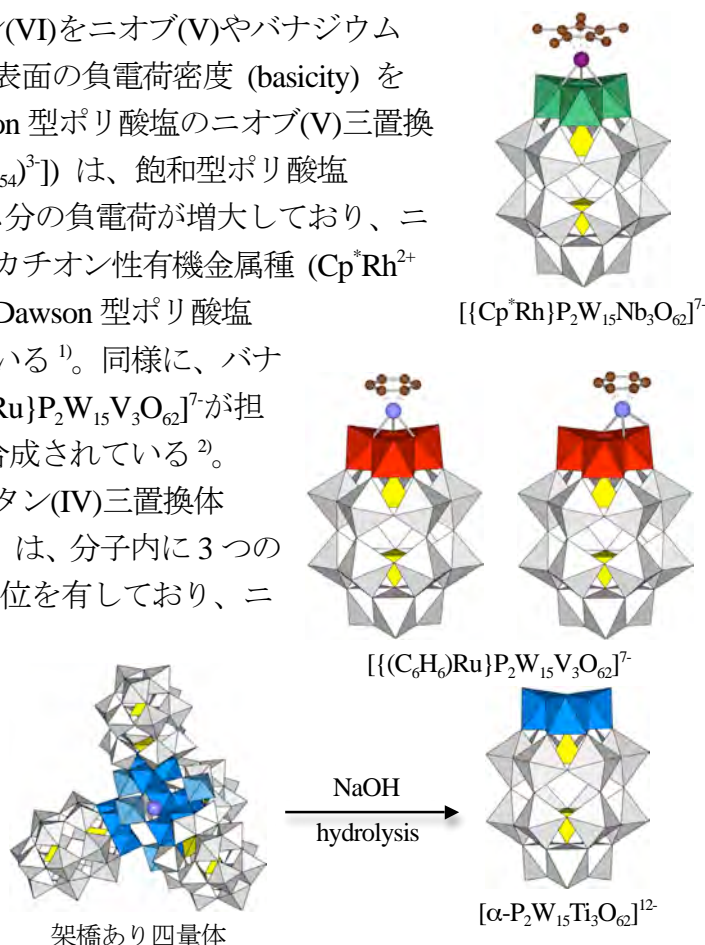
本研究は分子性の酸化物クラスターであるポリ酸塩 (ポリオキソメタレート (POM)) について、ポリ酸塩表面の多様な多中心活性部位を活用して、水分解の新しい光酸化触媒 (Light-driven water oxidation catalysts: WOCs) を構築しようとするものである。とくに組成式中に有機配位子や有機性カチオンを全く含まないポリ酸塩 (all inorganic POM) の触媒設計も合わせて目的としている。

### 2. ポリ酸塩表面の多中心活性部位

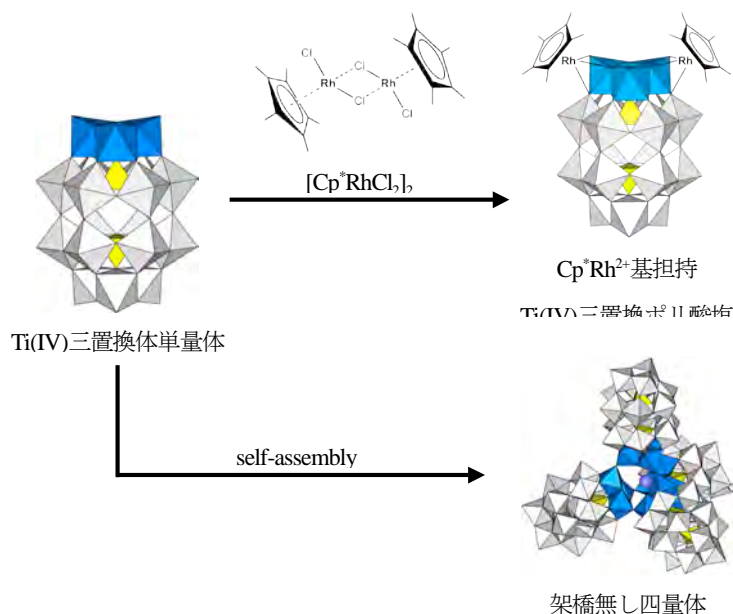
#### 2-1. ニオブ(V)、バナジウム(V)、チタン(IV)八面体による多中心活性部位の利用と新しいポリ酸塩の構築

ポリ酸塩中の3個のタングステン(VI)をニオブ(V)やバナジウム(V)で置換することによってポリ酸塩表面の負電荷密度 (basicity) を高めることができる。たとえば Dawson 型ポリ酸塩のニオブ(V)三置換体  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^9$  ( $[(\text{PO}_4)_2^6(\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{54})^3]$ ) は、飽和型ポリ酸塩  $[(\text{PO}_4)_2^6(\text{W}_{18}\text{O}_{54})^0]$  に比べて3マイナス分の負電荷が増大しており、ニオブ(V)八面体の多中心活性部位上にカチオン性有機金属種 ( $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基や  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}^{2+}$  基など) が担持された Dawson 型ポリ酸塩  $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{7-}$  が合成されている<sup>1)</sup>。同様に、バナジウム(V)三置換体の類縁体  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{7-}$  が担持位置の異なる2つの異性体として合成されている<sup>2)</sup>。

一方、 $\alpha$ -Dawson 型ポリ酸塩のチタン(IV)三置換体  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$  ( $[(\text{PO}_4)_2^6(\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{54})^6]$ ) は、分子内に3つのチタン(IV)八面体による多中心活性部位を有しており、ニオブ(V)やバナジウム(V)三置換体と比べて表面の負電荷密度がさらに高くなっているため、複数のカチオン性有機金属種との相互作用が期待できる。しかし、Dawson 型のチタン(IV)三置換体の単量体は、容易に自己縮合して四量体種を形成しやすく、

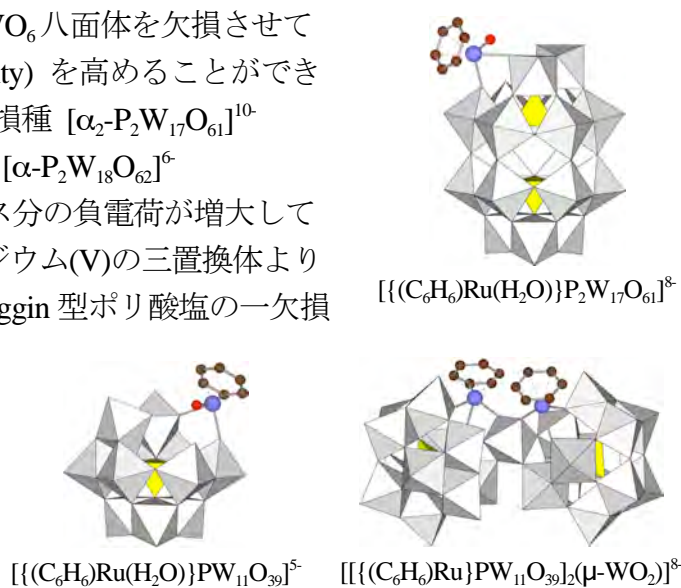


これまで単量体の合成法は知られていなかった。最近我々はそれを単離する方法を見いだした。それは Dawson 型ポリ酸塩三欠損種とチタン(IV)の反応から生成する架橋あり四量体種  $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]^{21-}$  を NaOH で加水分解する方法である<sup>3,4)</sup>。現在この化合物を単離し、固体状態および溶液中のキャラクタリゼーションや有機金属種担持ポリ酸塩の合成法などを調べている。



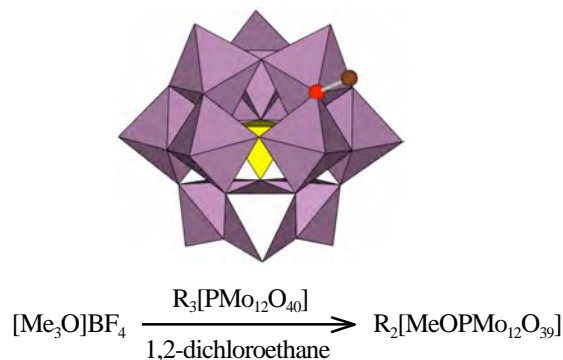
## 2-2. 欠損型ポリ酸塩の表面酸素原子の多中心活性部位の利用と新しいポリ酸塩の構築

飽和型ポリ酸塩からいくつかの  $\text{WO}_6$  八面体を欠損させても、ポリ酸塩表面の負電荷密度 (basicity) を高めることができる。たとえば Dawson 型ポリ酸塩一欠損種  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  ( $[(\text{PO}_4)_2^6(\text{W}_{17}\text{O}_{53})^4]$ ) は飽和型ポリ酸塩  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^6$  ( $[(\text{PO}_4)_2^6(\text{W}_{18}\text{O}_{54})^0]$ ) に比べて4 マイナス分の負電荷が増大しており、その度合いはニオブ(V)やバナジウム(V)の三置換体よりも大きい。これまでに Dawson 型や Keggin 型ポリ酸塩の一欠損部位の末端酸素原子の多中心活性部位上に  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}^{2+}$  基などのカチオン性有機金属種が担持された Dawson 型ポリ酸塩  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{8-5)}$  や Keggin 型ポリ酸塩の単量体  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  および  $\mu\text{-WO}_2$  架橋の二量体  $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]_2(\mu\text{-WO}_2)^{8-}$  が合成されている<sup>6)</sup>。



## 2-3. 飽和型ポリ酸塩の表面酸素原子の多中心活性部位の利用と新しいポリ酸塩の構築

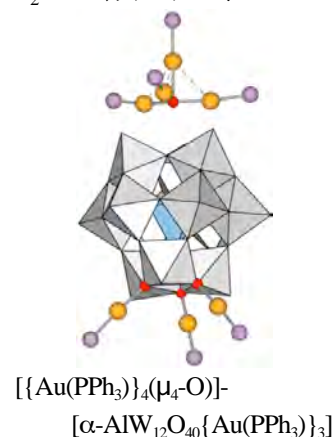
飽和型ポリ酸塩の表面酸素原子にも反応性の違いがあり、多中心活性部位が存在すると考えられる。古い文献であるが、 $\alpha$ -Keggin 飽和ポリ酸塩の4種類の表面酸素原子(頂点共有酸素、稜共有酸素、末端酸素、ヘテロ原子に結合した酸素)の反応性の違いを明らかにした報告がある<sup>7,8)</sup>。



Klemperer らは  $^{17}\text{O}$  で enrich した Keggin 飽和型ポリ酸塩を合成し、4 種類の表面酸素原子の  $^{17}\text{O}$  NMR を測定し、化学シフトの違いが M-O 結合の強度によるものであることを明らかにしている<sup>7)</sup>。また Knoth らは、 $\alpha$ -Keggin 飽和型ポリ酸塩  $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  を 1,2-ジクロロエタン中で  $(\text{Me}_3\text{O})^+\text{BF}_4^-$  と反応させて、求電子的に稜共有酸素原子がメチル化された化学種  $[\text{MeOPMo}_{12}\text{O}_{39}]^{2-}$  を単離し、X 線構造を決めている<sup>8)</sup>。飽和型ポリ酸塩の表面の負電荷は形式的にゼロであるが、これらの例は稜共有酸素原子の多中心活性部位が存在することを示している。

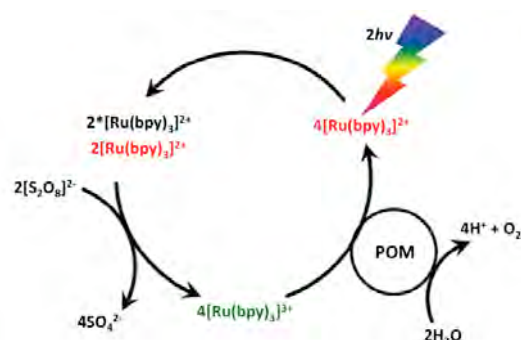
一方、Keggin 飽和型ポリ酸塩フリーアシッド型  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の存在下で、ホスフィン/金(I)/カルボン酸系の錯体  $[\text{Au}(\text{R,S-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$

(R,S-Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸) からカルボン酸配位子を脱離させると、 $\mu_4\text{-O}$  原子を含むホスフィン金(I)の 4 核クラスターカチオン種  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$  がポリ酸塩の相手カチオンとして形成される<sup>9,10)</sup>。この反応はポリ酸塩に強く依存した反応であり、最初に生成した単核種  $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}^+$  がポリ酸塩の稜共有酸素原子の多中心活性部位に一旦配位した後に、4 核クラスターの形成になるようである。実際、金(I)4 核クラスターカチオンと 3 つの単核種がポリ酸塩の表面酸素原子に配位した化学種が最近単離され、構造解析されている。この反応では、これまであまり認識されていなかった飽和型ポリ酸塩の表面酸素原子の多中心活性部位が利用されている。



### 3. ポリ酸塩ベースの光酸化触媒の設計

ポリ酸塩ベースの水分解の均一系光酸化触媒 (Light-driven water oxidation catalysts: WOCs) として、最近までに種々のポリ酸塩が開発されている<sup>11)</sup>。その多くは Keggin 型ポリ酸塩の欠損種とルテニウム(IV)やルテニウム(III)などを組み合わせた all-inorganic composition の化合物である。本研究では、ポリ酸塩の多中心活性部位を活用して新しい光酸化触媒の構築を行う。



## 文献

- 1) R. G. Finke et al., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 767-777.
- 2) K. Nomiya et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 2313-2320.
- 3) K. Nomiya et al., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4077-4083.
- 4) K. Nomiya et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6575-6583.
- 5) K. Nomiya et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 163-171.
- 6) K. Nomiya et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8247-8254.
- 7) W. G. Klemperer et al., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 93-103.
- 8) W. H. Knoth et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4265-4266.
- 9) K. Nomiya et al., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 10085-10090.
- 10) T. Yoshida et al., *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 10085-10090.
- 11) C. L. Hill et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*, 11850-11859.



# 有機-無機ハイブリッド触媒の開発とグリーン酸化反応プロセスの構築 —金属配位場の精密制御による酸化活性種の解明と触媒反応への展開—

(工学研究科応用化学専攻) 引地 史郎

## 1. はじめに

近年、エネルギー消費が少なく、しかも廃棄物の環境に対する負荷が小さい生体内反応の機構を触媒や反応プロセス設計に活かしていく“bio-inspired chemistry”が益々進展している。とりわけ生体内での酸素代謝過程における有機化合物への酸素添加反応は、大気中の酸素分子を酸化剤とした極めて穏和な条件下における高効率な反応であり、人工的に同様なプロセスを達成することは多くの化学者達の夢である。そこで本研究では、天然の高性能触媒である酵素に倣った触媒開発を行っている。具体的には、金属元素が持つ触媒性能を極限まで引き出し、また酵素と同様に、様々な機能を併せ持つ触媒デバイスの構築を目指して、酵素の触媒活性点と同様な金属配位場と3次元空間構造が制御された無機酸化物担体からなる有機-無機ハイブリッド触媒(=人工酵素)を開発し、これを炭化水素類への酸素添加反応プロセスへ展開することを目指している。

本年度の研究では、酸化酵素における触媒活性点構造に倣った分子設計を施した遷移金属錯体を合成し、それらの酸化剤活性化機構および酸化触媒特性の解明を試みた。酸化剤の活性化過程で生じる金属-酸化剤付加体の多くは熱的に不安定な化学種であるが、この不安定種の化学的特性についての知見は、触媒反応機構の理解につながるのみならず、これを更なる分子設計にフィードバックすることで、より高性能な触媒開発につながる。さらに遷移金属中心を支持する配位子をメソ多孔体シリカに固定した固定化錯体触媒を調製し、その触媒特性を検証した。

## 2. 研究内容

### 2-1. ニッケル錯体触媒によるアルカン選択水酸化の反応機構

近年、ニッケル錯体触媒による過安息香酸(= *meta*-chloroperbenzoic acid)を酸化剤とするアルカンの水酸化反応が、温和な条件できわめて高選択的に進行することがいくつかの研究グループにより報告されている。しかし既報のニッケル錯体触媒による反応において、反応中間体は一切検出されておらず、反応機構に関する提案は推測の域を出ない。そこで本研究では、立体および電子的特性を制御することが可能なキレート配位子を有するNi(II)錯体を用いて、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、および反応中間体の検出・同定に基づく反応機構の考察を行なった。メチルシクロヘキサンを基質としたところ、3級炭素よりもC-H結合開裂エネルギーが高い2級炭素での酸化が優先したことから、立体的に込み合ったNi中心上に発生した活性種により反応が進行していることが確認された。また低温でのUV-visや*in situ* IRスペクトルの観測により、触媒反応の過程で生じるNi(II)-アシルペルオキシ中間体の検出に世界で初めて成功した。さらに速度論的解析により、この

O-O 結合が開裂した中間体を与えることなく中間体自体が aliphatic な C-H 結合からの水素引き抜き活性を示すことを明らかにした(図 1)<sup>1)</sup>。

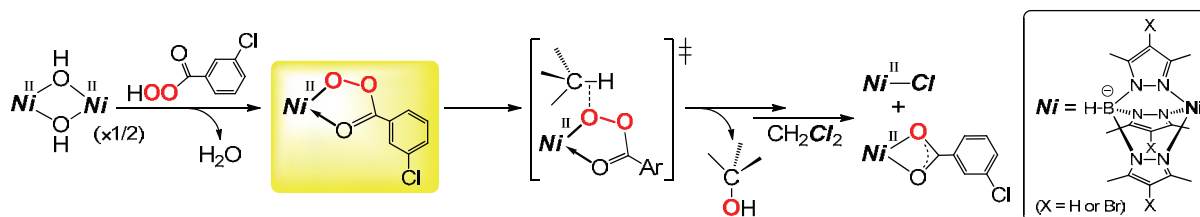


図 1. Ni(II)-アシルペルオキシ錯体の反応性

## 2-2. 固定化錯体触媒における担体の表面構造と活性点構造および触媒活性の相関

$\beta$ -ジケトンとエチレンジアミン誘導体の脱水縮合により合成した *NNO* 型  $\beta$ -ketimine 配位子(= *NNO*)をシリカゲル担体に固定し、これに鉄イオンを作用させることにより固定化鉄錯体触媒を調製した。高表面積無定形シリカゲルと、それと同程度の表面積を有するメソポーラスシリカゲル(= *SBA*)を担体としたところ、見かけ上の *NNO* の固定密度がほぼ同じであるにも関わらず、*NNO* の物質量と導入された鉄イオン量の比が異なっており、無定形シリカ担体と *SBA* 担体では、形成される表面錯体種の構造に差異があることが判明した。この差異は過酸化水素を酸化剤とするアルケンへの酸素添加活性に反映されており、比較的平滑な細孔表面を有する *SBA* 担体上には、触媒活性を有する配位不飽和錯体  $[\text{Fe}(\text{NNO})]^{2+}$  が選択的に形成されていることが推定される(図 2)<sup>2)</sup>。

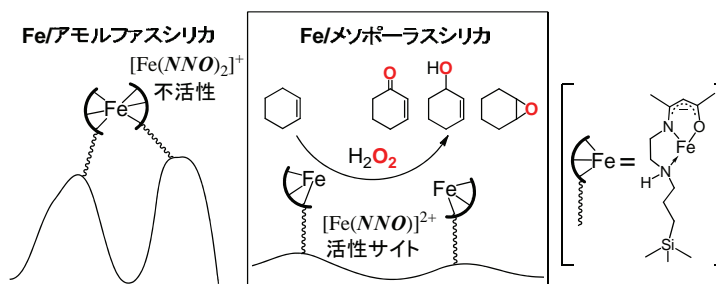


図 2. 固定化鉄錯体触媒における担体の効果

## 2-3. 固定化錯体触媒の開発

我々が開発した  $\text{L}^{\text{X}}$  ( $= [\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MeX}]$ ;  $\text{Im}^{\text{N-Me}} = 2$ -メチルイミダゾリル)は、酸化酵素の触媒活性点構造を再現することが可能である。また配位子のアニオン電荷を担っているホウ素中心上に様々な官能基 *X* の導入が可能であること<sup>3)</sup>、この特性を活かして既に固定化 Fe 錯体触媒(図 3)の開発に成功している<sup>4)</sup>。そこで本研究では、**L** においてホウ素とカルボキシ基の結合が可能であるとの先行研究<sup>5)</sup>の成果を踏まえ、水素結合形成に基づく触媒特性の向上などが期待されるカルボキシ基をリンカーとする固定化 Fe 錯体触媒の開発を検討した(図 4)。担体となるカルボキシ基修飾メソポーラスシリカ(= *SBA*)の調製時に、シリカ源( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ; *TEOS*)とカルボキシ基含有シランカップリング剤( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{SiO}(\text{OH})_2$ ; *CES*)の仕込み比を調節することで、担体表面のカルボキシ基固定量を変化させた。これらに  $\text{L}^{\text{Cl}}$  を作用させることで、配位子固定化担体(=

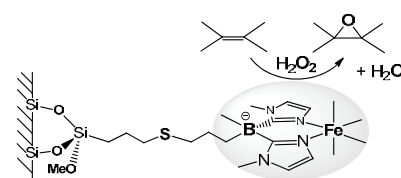


図 3.  $\text{L}^{\text{X}}$  による固定化錯体触媒

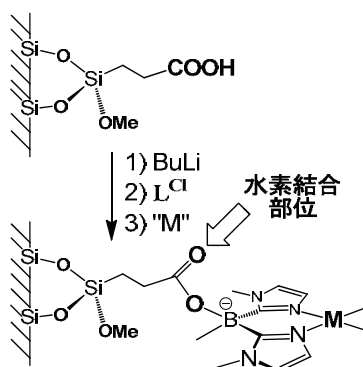


図4. カルボキシ基リンカー型  
固定化錯体触媒の調製

表1. カルボキシ基をリンカーとする固定化鉄錯体触媒の活性

Entry	Cat. (Ratio of CES)	Amount / mmol g <sup>-1</sup>			E/(A+K)	TON
		COOH	L	Fe		
1	<b>Fe/SBA<sup>COOH</sup> (1.0 %)</b>	0.12	—	0.17	0.22	6.6
2	<b>Fe/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0 %)</b>	0.01	0.11	0.11	0.19	10.0
3	<b>Fe/SBA<sup>COOH-L</sup> (2.0 %)</b>	0.16	0.09	0.17	0.15	14.6

$$\text{TON} = (\text{epoxy} + \text{alcohol} + 2\text{ketone}) / \text{Fe}$$

**SBA<sup>COOH-L</sup>**)に誘導し、さらに Fe(II)を導入することで、固定化錯体触媒(= **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>**)を得た。調製した触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性を比較した(表 1)。**L** を固定していない **SBA<sup>COOH</sup>** に Fe(II)を導入した、カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒(Entry 1)に比べ、**L** を固定した **SBA<sup>COOH-L</sup>** に Fe(II)を導入した触媒(Entry 2)のほうが高活性であった。この触媒では **L** : Fe = 1 : 1 であることより、**L** に保持された錯体種が過酸化水素の活性化に寄与しているものと結論した。さらにカルボキシ基修飾量が多い **SBA<sup>COOH-L</sup>** (2.0 %) では **L** が連結していないカルボキシ基が残存しているが、これに Fe(II)を導入した触媒はより高活性であった(Entry 3)。このことより、**L** とカルボキシ基が共存することで、特異な活性点が形成されていることが考えられる。

### 3. 今後の研究計画

上記の研究成果に基づき、酸素分子や過氧化物等を酸化剤とした液相均一系および液固不均一系での環境調和型選択酸化プロセスの構築を目指す。今後の研究課題としては、立体選択的水酸化の達成に向けた不斉配位子の開発や、固定化錯体触媒における活性点構造制御法の確立が挙げられる。

さらに太陽光エネルギーを駆動力とする酸化反応プロセスの構築を目指して、光触媒システムの構築を検討する。既に Ru 錯体を触媒とする光酸化反応の検討を開始しており、今後は本稿で示した配位子群に加えてピリジルアミン構造体等、種々の配位子を用いて金属錯体を合成し、それらの光触媒活性を検証する計画である。

### 文献

- 1) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi and M. Akita, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 3346.
- 2) T. Akashi, J. Nakazawa, S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 371, 42.
- 3) S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa and H. Komatsuzaki *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529.
- 4) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita and M. Akita, *Top. Catal.*, **2009**, 52, 845.
- 5) K. Fujita, M. Akita and S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4472.

## 機能性有機フッ素化合物の低エネルギー分解・再資源化反応の開発

(理学研究科化学専攻) 堀 久男

### 1. はじめに

炭素・フッ素結合から形成される有機フッ素化合物は耐熱性、耐薬品性、界面活性等の優れた性質を持つため多くの産業で使われている。中でもペルフルオロカルボン酸類 (PFCA 類、 $C_nF_{2n+1}COOH$ ) やペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFAS 類、 $C_nF_{2n+1}SO_3H$ )、およびそれらの誘導体は表面処理剤や乳化剤の原料あるいは構成成分として用いられてきた<sup>1)</sup>。ところが 2000 年頃から一部の化合物が環境水中や野生生物中に存在していることが明らかとなった。その典型がペルフルオロオクタン酸 ( $C_7F_{15}COOH$ 、PFOA) およびペルフルオロオクタンスルホン酸 ( $C_8F_{17}SO_3H$ 、PFOS) である。PFOA/PFOS についてはストックホルム条約や EU 指令等の国際的な規制の進行に伴って代替物質への転換が急速に進み、リスク評価の対象も代替物質に移りつつあるが、代替物質も類似の構造を持つ有機フッ素化合物であり、環境に残りやすい性質は変わらない。このような有機フッ素化合物の環境リスクの低減のためには有害性の度合いに応じて産業排水・廃棄物の分解・無害化を行う必要があるが、炭素・フッ素結合は炭素が形成する共有結合では最強なため酸化チタン光触媒、オゾン、過酸化水素+紫外線照射等のいわゆる促進酸化法ではほとんど分解できない。焼却は可能であるものの、高温が必要であるだけでなく<sup>2)</sup>、生成するフッ化水素ガスによる焼却炉材の劣化が著しい。また、プラズマ等の高エネルギー的な手法で破壊するとペルフルオロイソブチレンのような、出発物質よりもはるかに有害な化合物が発生することも報告されている。このため穏和な条件で効果的に分解・無害化する方法の開発が望まれている。

これらの物質をフッ化物イオンまで分解できれば、既存の処理技術により環境無害なフッ化カルシウム ( $CaF_2$ ) に変換できる。 $CaF_2$  は酸処理でフッ素ポリマーを含む全ての有機フッ素化合物の原料であるフッ化水素酸になるため、産出が特定国に偏在し、入手が困難となりつつあるフッ素資源の循環利用にも寄与できる。

我々はこれまで PFCA/PFAS 類やそれらの代替物質、さらには既存の処理過程で生じる二次生成物等について、ヘテロポリ酸 (ポリオキソメタレート) 光触媒<sup>3-8)</sup>、ペルオキシニ硫酸イオン (過硫酸イオン、 $S_2O_8^{2-}$ ) + 光照射<sup>9,10)</sup>、水・液体二酸化炭素 2 相系 + 光照射<sup>11)</sup>、金属粉 + 亜臨界水<sup>12-14)</sup>、鉄イオン光触媒<sup>15)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 温水<sup>16,17)</sup>、酸素ガス + 亜臨界水<sup>18)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 超音波照射<sup>19)</sup>等の種々の反応手法を開発し、これらの物質の F までの完全分解、すなわち無機化を達成してきた。最近はこの知見を基にフッ素ポリマー<sup>20,21)</sup>や、フッ素以外の新規環境リスク懸念物質の分解にも取り組んでいる。24 年度は「酸化タングステンとペルオキシニ硫酸イオンを用いた有機フッ素化合物の可視光分解反応」、「高温高压水を用いたフッ素系イオン液体の分解反応」、さらには「過塩素酸イオンの温水分解反応」を検討した。



## 2. 酸化タングステンとペルオキシ二硫酸イオンを用いた有機フッ素化合物の可視光分解反応

今日ではPFCA類やそれらの誘導体を光触媒分解させた例は多数あるが、可視光照射で分解させた例は皆無であった。我々はPFCA類よりも生体影響が高く、最近になって環境中で検出されているフルオロテロマー不飽和カルボン酸類( $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ )について、酸化タングステン光触媒を用いて可視光照射で分解させるを試みた。その結果、電子アクセプタである $S_2O_8^{2-}$ を共存させることで効果的に分解できることを見出した(図1)。

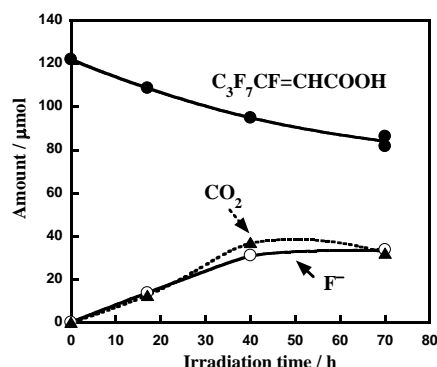


図1  $WO_3$ と $S_2O_8^{2-}$ を用いた $C_3F_7CF=CHCOOH$ の光触媒分解反応の照射時間依存性

## 3. 高温高压水を用いたフッ素系イオン液体の分解反応

フッ素系イオン液体とは、陰イオンと陽イオンからなる塩類でありながら常温付近で液体の物質(イオン液体)のうち、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルキル基から成り立っている化合物である。これらは安定であることが特徴のイオン液体の中でも特に不燃性や耐薬品性、さらには電気化学特性に優れている。このためリチウム二次電池等の様々なエネルギーデバイスにおいて電解質材料として導入されつつある。しかしながら分解処理方法は未だに確立されておらず、現状ではオガ屑と混合し、少しずつ焼却するとか、中和して排水するといった方法しかない。本研究では代表的なフッ素系イオン液体のアニオン種であるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド( $(CF_3SO_2)_2N^-$ )について、様々な酸化剤および還元剤を用いて高温高压水(亜臨界水、超臨界水)中で分解することを検討した。その結果、 $F^-$ を最高で77%の収率で得ることができた(図2)。

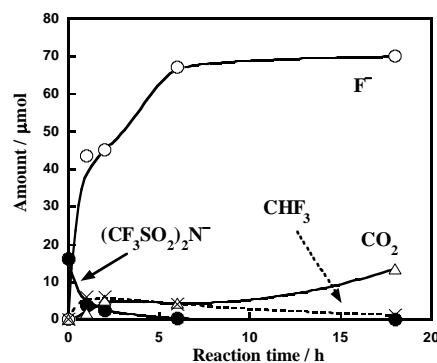


図2  $(CF_3SO_2)_2N^-$ の亜臨界水分解の反応時間依存性(鉄粉添加、 $344^\circ C$ )

## 4. 過塩素酸イオンの温水分解反応

過塩素酸イオン( $ClO_4^-$ )はエンジンの推進剤や花火、エネルギーデバイスの電解質等の様々な用途に使われているが、最近になって環境水中で検出されており、その環境影響が懸念されつつある。このため固定発生源からの排出の抑制が望まれている。 $ClO_4^-$ は凝集沈殿や活性炭等の既存の水処理技術の適用が極めて難しい。水中の $ClO_4^-$ を穏和な条件で塩化物イオンに分解できれば抜本的な無害化ができる。本研究では $ClO_4^-$ を温水~亜臨界水中で金属を還元剤として分解することを検討した。その結果、鉄粉を用いることで $150^\circ C$ の温水中で $Cl^-$ まで86%の収率で分解できることが分かった<sup>22)</sup>。さらにこの方法を花火大

会後に採取された環境水中の  $\text{ClO}_4^-$  の分解にも応用した。

## 文献

- 1) 堀 久男ほか、“国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策”、(株)技術情報協会、2008、第1～3章
- 2) 環境省廃棄物・リサイクル対策部、“PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項”、2011、<http://www.env.go.jp/recycle/misc/pfos/tptc.pdf>.
- 3) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 418-422.
- 4) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, S. Kutsuna, H. Einaga, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 46, 333-340.
- 5) H. Hori, E. Hayakawa, K. Koike, H. Einaga, T. Ibusuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 211, 35-41.
- 6) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 6118-6124.
- 7) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B, Environ.*, 2008, 82, 58-66.
- 8) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
- 9) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
- 11) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
- 12) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1049-1054.
- 13) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
- 14) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
- 15) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
- 16) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
- 17) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
- 18) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
- 19) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
- 20) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
- 21) 堀 久男、機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発、*高分子*、2011, 60, 856-858.
- 22) H. Hori, T. Sakamoto, T. Tanabe, M. Kasuyaa, A. Chino, Q.Wu, K. Kannan, *Chemosphere*, 2012, 89, 737-742.

# 金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

## 1. はじめに

近年、太陽光に含まれる可視光をより効率的に利用することができる新規可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。例えば、酸化タングステンのような伝導帯の低い材料でも表面に白金助触媒を担持すると酸素の還元反応が促進され高い光触媒性能を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。この結果は助触媒を工夫することによって高性能な光触媒材料を開発することができることを示している。これまでの助触媒の研究を見ると、Pt,<sup>1)</sup> Ag,<sup>2)</sup> Au,<sup>3)</sup> Cu(II)<sup>4)</sup> などの単一の金属、金属イオンを用いた例がほとんどであり、2つ以上の金属を用いた合金、金属間化合物触媒の研究はほとんど無い。合金や金属間化合物を用いることによって光触媒の電子状態の修飾、酸化還元反応の反応選択性の向上など様々な検討を行うことによって、より効率的な光触媒反応を実現できると考える。我々の研究グループでは、金属間化合物を電極触媒として用いることによって従来に比べ大きく触媒特性が向上することを報告している<sup>5-7)</sup>。本研究では、この金属間化合物の特徴が光触媒の助触媒の研究にも適用できると考え、金属間化合物を光触媒の助触媒に用いた物質変換反応を系統的に調べることにより、助触媒から見た光触媒反応の高効率化について検討を行うことを目的とした。本年は、金属間化合物触媒の光触媒上への担持方法の確立およびこれらの触媒を用いたアセトアルデヒドの光化学的分解反応を検討した。また、将来の可視光による水の分解反応のための酸素還元触媒および水酸化物イオンの酸化触媒について検討を行った。金属間化合物は元素が規則的に配列していることにより触媒表面の利用効率がよく、金属間化合物化によって構成される金属元素の電子状態の修飾も均一、安定的に行えることが特徴である。

## 2. 金属間化合物助触媒/光触媒の合成と反応評価

従来、合金や金属間化合物が助触媒に用いられてこなかった理由は、その合成の難しさにあると考えられる。通常、触媒は構成する金属イオンを還元剤で処理することによって光触媒上に担持される。この操作によって合金あるいは金属間化合物触媒が光触媒母体上に均一な調製ができない、あるいは光触媒母体自体が

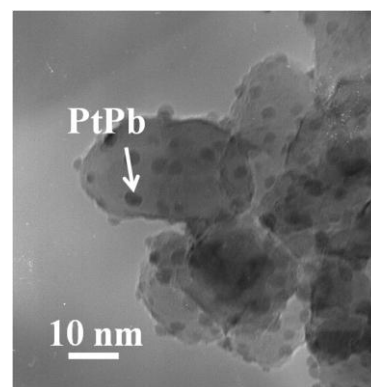


図 1 合成された PtPb/TiO<sub>2</sub> 触媒の TEM 像

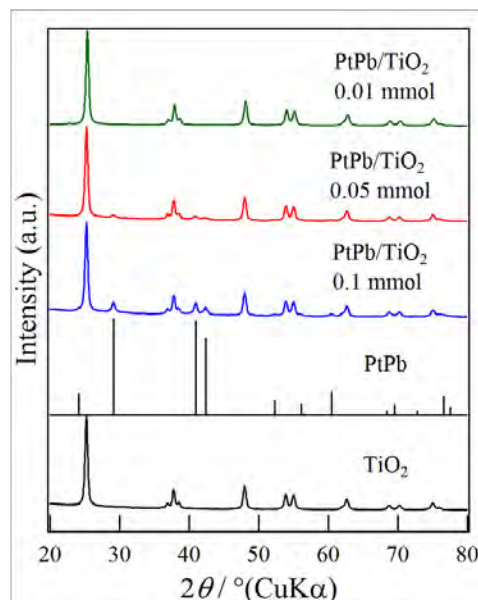


図 2 合成した PtPb/TiO<sub>2</sub> の pXRD パターンと PtPb, TiO<sub>2</sub> の標準データの比較 (図中 mol 数は PtPb の担持量)

還元剤でダメージを受けてしまうことに問題があると考察される。我々の研究グループでこれまで開発してきたカーボンブラック表面に均一に金属間化合物触媒を担持させる技術を応用して金属間化合物助触媒/光触媒材料を合成することを考えた。図1は我々が合成した PtPb/TiO<sub>2</sub> の TEM 像である。TiO<sub>2</sub> 表面に均一に数ナノメートルサイズの PtPb ナノ粒子が担持されている様子が確認できる。このサンプルの pXRD 測定結果 (図2) は、バルク PtPb 標準サンプルのスペクトルに一致しており、TiO<sub>2</sub> 上に PtPb 金属間化合物ナノ粒子が合成できていることを示している。また、Pt<sub>3</sub>Ti/TiO<sub>2</sub> についても合成ができることを確認している。

PtPb/TiO<sub>2</sub> サンプルは可視光領域において吸収を示すことを紫外可視反射スペクトル測定において確認した(図3)。PtPb/TiO<sub>2</sub> を用いてアセトアルデヒドの分解を紫外線で検討したところ従来の Pt/TiO<sub>2</sub> に比べて2倍以上の速さでアセトアルデヒドが分解し、二酸化炭素が生成していることが確認でき、金属間化合物を助触媒として使用することの優位性を示すことができた。

### 3. 酸素還元助触媒の合成と反応評価

光触媒反応では、酸化反応と還元反応が同時に起こる。アセトアルデヒドなどを分解する(酸化反応)触媒だけでなく、還元反応を効率的に触媒する助触媒を見出すことができないと、アセトアルデヒドの分解反応は効率的に進まなくなる。そこで Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子の酸素分子還元能を電気化学的に評価した。図5は Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子を用いて酸素分子の還元反応を検討した結果である。合成したものをそのまま用いた場合(as-prepared Pt<sub>3</sub>Ti)の酸素還元に関する電極触媒能は、Pt に比べ大きく改善されていることがわかった。一方、アニール処理を施し、金属間化合物の結晶化度合いが高くなると酸素還元触媒能が低下するという、予想とは逆の結果となった。しかし、Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子が従来のPt助触媒よりも有効な酸

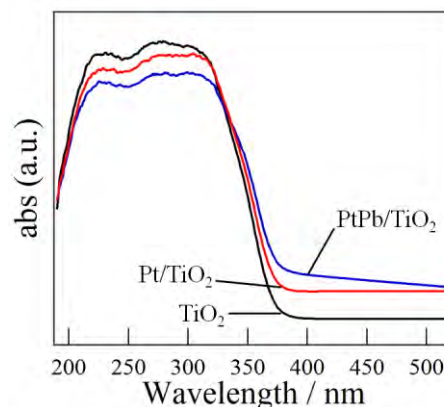


図3 TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, PtPb/TiO<sub>2</sub> サンプルの UV-vis 拡散反射スペクトル

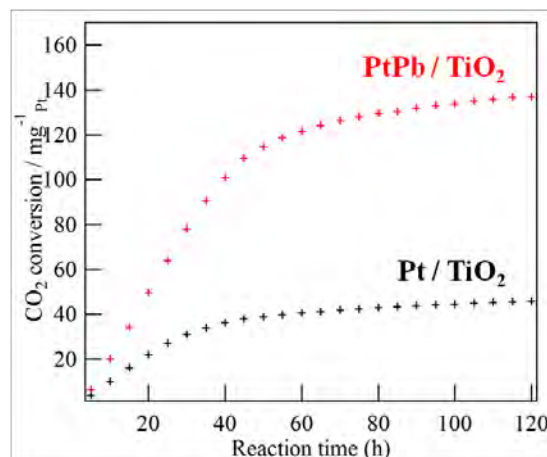


図4 紫外光によるアセトアルデヒドの分解活性

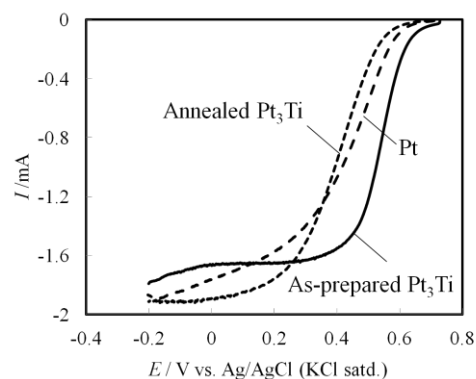


図5 Pt<sub>3</sub>Ti(600°Cでアニールを行ったサンプルおよびアニールを行わないサンプル), およびPtナノ粒子修飾GC電極における酸素分子の還元反応 O<sub>2</sub>-飽和 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液. 電極回転速度: 2000 rpm, 電位掃引速度: 10 mVs<sup>-1</sup>.



素還元触媒であることを明らかにした。

#### 4. 水分解助触媒の探索

光触媒の代表的な応用例として可視光による水分解による水素と酸素の生成が挙げられる。酸素生成反応には一般的に金属酸化触媒が検討されているが、適切な助触媒が見出されていない。本研究では電気化学的手法を用いて水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)の酸化反応を促進する助触媒を探索し、光触媒の助触媒として適用することを目的とした。本探索法においては、合成した触媒を電極表面に担持し、OH<sup>-</sup>の酸化反応が起こり始める電位と酸化電流値の大きさから触媒性能を評価した。本年度は MnO<sub>2</sub> を中心に様々な遷移金属をドーピングすることによって金属酸化物を合成し、酸化反応の触媒特性を検討した結果(図6)、Mn-RuO<sub>2</sub>系の触媒が酸化電流値、触媒活性の安定性などの観点から最も良い触媒であることがわかった。

#### 3. 研究計画

- (1) 作製した金属間化合物/TiO<sub>2</sub> 光触媒の触媒特性が何の反応に有効であるかを明らかにする。また、可視光応答性についても検討を行う。
- (2) 様々な金属間化合物粒子を用いてプラズモン励起と可視光応答性光触媒反応の検討を行う。
- (3) RuO<sub>2</sub>に種々の金属をドーピングし、RuO<sub>2</sub>より酸化触媒特性の良い材料を開発する。電気化学的手法で探索した OH<sup>-</sup>の酸化反応用の助触媒を光触媒上に担持し、触媒性能を評価する。

#### 文献

- 1) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7780. 2) M. Jin, X. Zhang, S. Nishimoto, Z. Liu, D.A. Tryk, A.V. Emeline, T. Murakami, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.C*, **2007**, 111, 658. 3) E. Kowalkska, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, **2009**, 241. 4) H. Irie, S. Miura, K.Kamiya, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 457, 202. 5) H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S. C. Warren, H. D. Abruna, and F.J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5452. 6) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo and H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155(2), B148. 7) M. C. Orilall, F. Matsumoto, C. Zhou, H. Sai, H. D. Abruna, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(26), 9389.

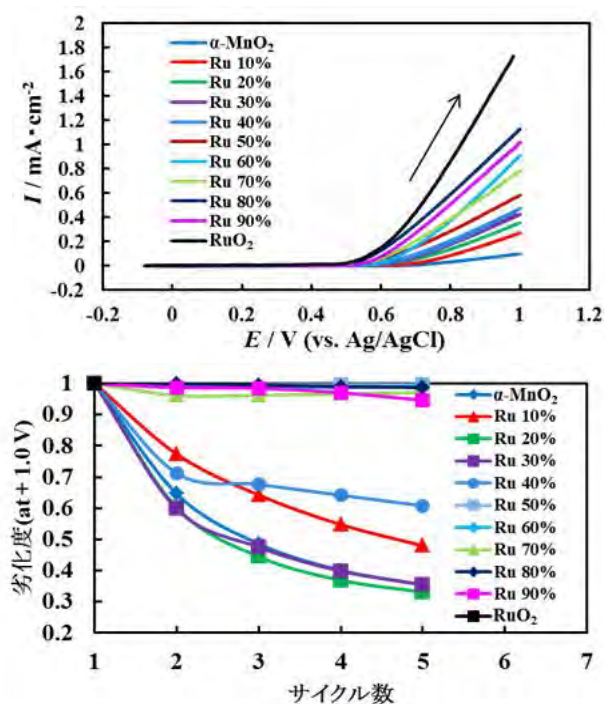


図6 Mn<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 金属酸化物電極触媒におけるOH<sup>-</sup>の酸化反応(0.1 M KOH水溶液水溶液, 10 mVs<sup>-1</sup>).