

平成 24 (2012) 年度 研究成果  
学位論文の要旨

## 学位論文のリスト

増田駿

「Lyngbyacyclamide A および B の全合成研究」

荒川薫

「金属イオン結合性側鎖を有するDNA二重鎖の合成研究」

友利貴人

「酵素分解性保護基を有する短鎖オリゴヌクレオチドの合成」

三田晃央

「酵素分解性の長鎖アルキル基を結合したオリゴデオキシリボヌクレオチドの合成研究」

矢部裕之

「アルキル鎖で架橋されたウラシル二量体のHg(II)イオン結合」

小野岳士

「Ni-SODの機能を有するニッケル錯体の開発」

北村匠磨

「含硫アミド配位子を有するパラジウム (II) 錯体の合成」

広瀬りさ

「硫黄架橋環状六核骨格を有する銅錯体の合成と性質」

三觜学

「ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を触媒に用いた水の光還元反応」

野澤寿章

「担持8-10族金属触媒によるエタノール及びエチレングリコール水溶液からの水素生成反応に対するReの添加効果」

奥山高志

「種々の炭素材料と金属水素化物との複合体からなる水素貯蔵材料の合成とその水素吸放出機構の検討」

斎藤泰雅

「メソポーラスアルミナ担持Ni触媒によるメタンやイソオクタンの改質反応に対する第二金属の添加効果」

青戸宏樹

「Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup>含有Kegginサンドイッチ型ポリ酸塩を触媒前駆体とした30%過酸化水素によるオレフィンの触媒的エポキシ化」

伊能小百合

「飽和Keggin型ポリ酸塩と金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体の反応による金(I)クラスターカチオン種の形成」

高久祥子

「Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体およびカチオン性有機金属種を担持した新規化合物の合成」

千葉洋輔

「イミダゾリルボレート配位子を用いた配位不飽和な単核金属錯体の合成と酸化反応特性の解明」

鶴田智広

「カルボキシ基をリンカーとするイミダゾリルボレート配位子固定化錯体触媒の開発」

鈴木智弘

「ペンタノールクラスターの振動数と構造」

甲高彩華

「オカダンゴムシの造雄腺ホルモンに関する分子生物学的研究」

佐々木雄也

「アミノ酸に対する次亜塩素酸の作用に関する分析化学的基礎研究」

山田早季

「バイオマス利用を目的とした VOC 吸着特性を有する多孔質炭素材料の分析化学的基礎研究」

青木雄介

「分子動力学シミュレーションによる液体アルゴンの結晶化の研究—NPT一定とNVT一定条件下の比較」

柏原祐太

「PVAフィルム中のジフェニルアセチレンとtrans-スチルベンのエネルギー移動と微粒子形成」

伊藤滋啓

「燃料電池用ペロブスカイト酸化物結晶内無秩序欠陥構造の設計とその電気的特性」

杉山雄樹

「金属触媒反応を基盤とする新しい精密重合法の開拓」

竹本寛直

「結晶学的手法に基づく多元素固溶系ZnOにおける熱電特性の設計」

# Lynbyacyclamide A および B の全合成研究

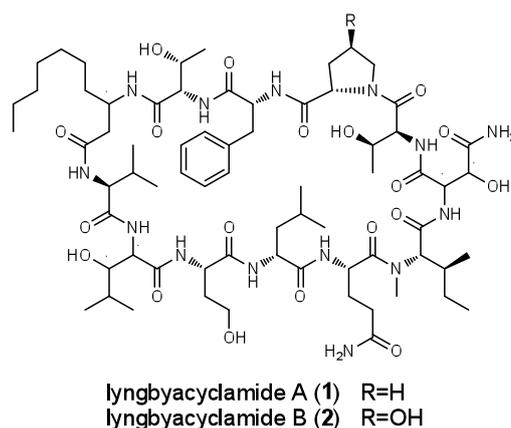
上村研究室

増田 駿

(201170199)

## 1. 緒言

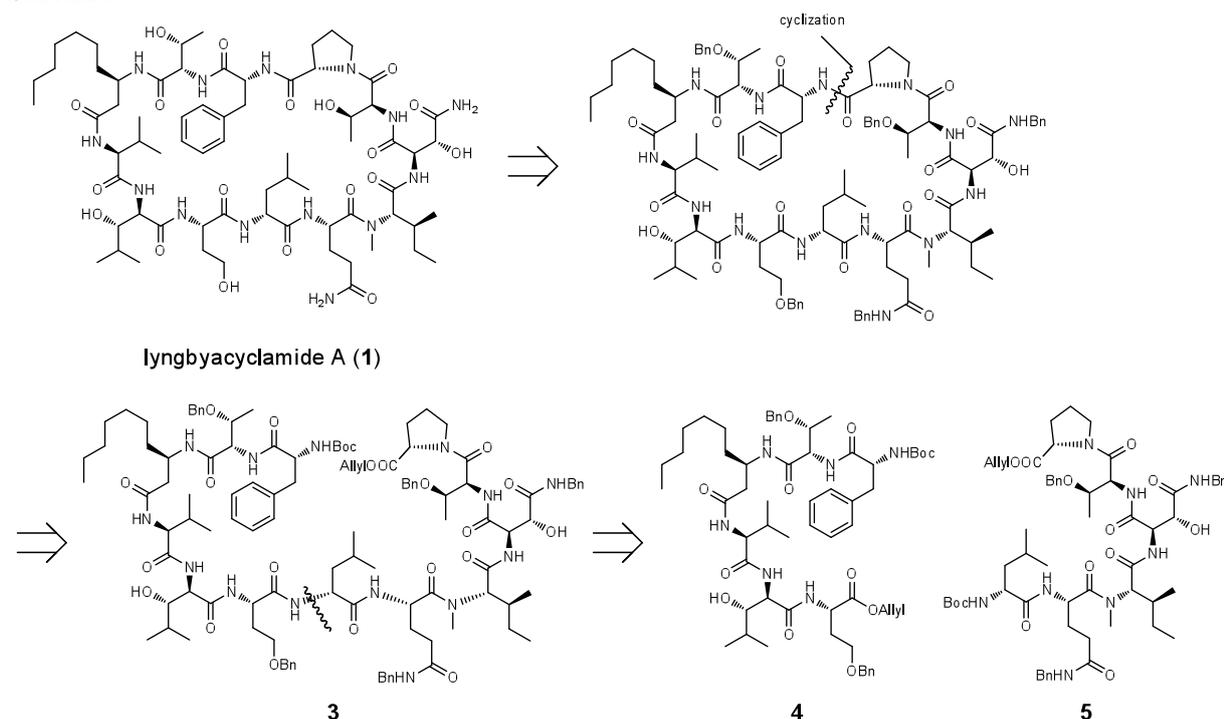
藍藻の一種である *Lynbya* 属は強力な生物活性を示す二次代謝産物を生み出すことで知られている。lynbyacyclamide A (1) および B (2) は 2010 年に海洋藍藻 *Lynbya* sp. から単離された環状ドデカペプチドである。これらは多数の異常アミノ酸を含み、マウスメラノーマ細胞(B16)に対して強力な細胞毒性を示す一方で、ブラインシュリンプに対してはほとんど毒性を示さないことが明らかとなっている<sup>1)</sup>。さらに、プロテインキナーゼ阻害活性試験においても有意な結果をもたらしている。しかしながら、単離によって得られる天然物は微量であり、さらなる機能の解明には合成による化合物の供給が必要である。また、Ada (3-aminodecanoic acid),  $\beta$ -OH-Leu (3-hydroxyleucine),  $\beta$ -OH-Asn (3-hydroxyasparagine) の絶対配置(\*印)が未だ決定していない。今回、著者はこれらの異常アミノ酸の合成を行ったのち、液相合成法によって lynbyacyclamide A (1) および B (2) の全合成を達成することを目指した。完成した化合物による生物活性試験のより詳細な研究、さらには医薬リードとしての可能性を探る。



## 2. 合成計画

絶対配置の未決定なアミノ酸については、類似の環状ペプチドである lobocyclamide B<sup>2)</sup> および laxaphycin B<sup>3)</sup> にも共通のアミノ酸が含まれていることから、それぞれ (R)-Ada, (2R,3S)- $\beta$ -OH-Leu, (2R,3R)- $\beta$ -OH-Asn と推定し、これらの Boc 体を合成することとした。その後、液相法によるペプチド合成にて左フラグメント 4 および右フラグメント 5 を合成し、それらを縮合させることでドデカペプチド

Scheme 1

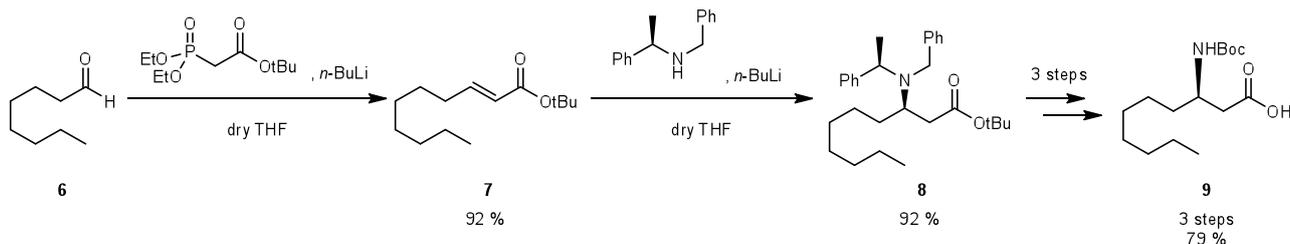


3 とする。これを環化させ、最後に側鎖の保護基を脱保護することで lyngbyacyclamide A (**1**)を合成することとした(Scheme 1)。

### 3. (*R*)-Boc-Ada-OH の合成

1-octanal (**6**)を出発原料とし、Horner-Wadsworth-Emmons 反応により $\alpha,\beta$ -不飽和エステル **7** を合成し、その後の共役付加によって立体選択的に保護アミノ酸 **8** を得た<sup>4)</sup>。その後3段階を経て、(*R*)-Boc-Ada-OH **9** を合成した。**9** を脱 Boc したものと、天然物を酸加水分解したものを Marfey 法<sup>5)</sup>にて比較したところ、HPLC の保持時間が一致したため、Ada 残基は *R* 体であることが確認された(Scheme 2)。

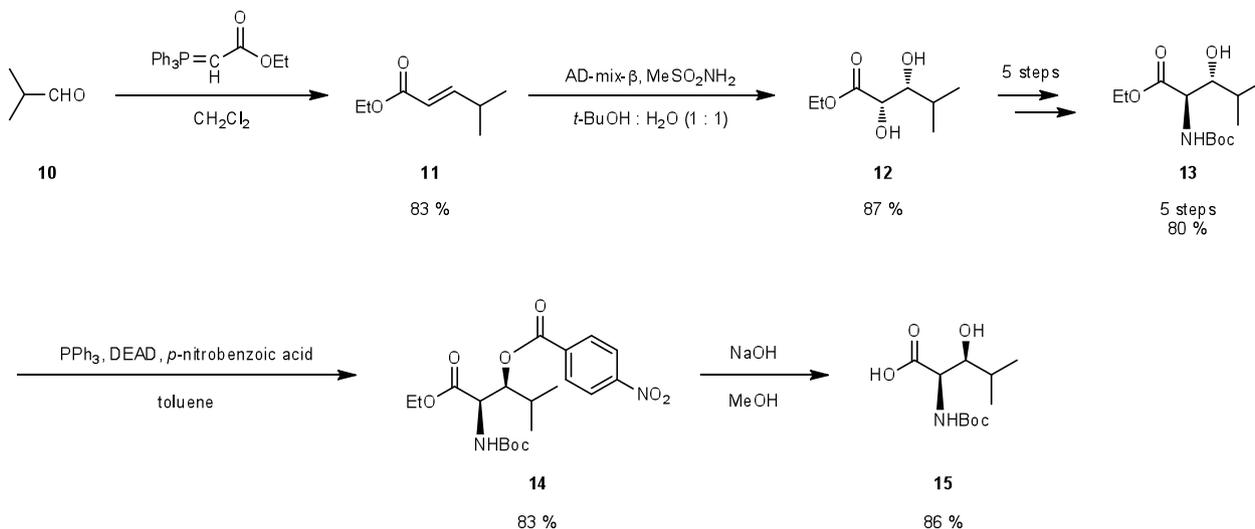
Scheme 2



### 4. (2*R*,3*S*)-Boc- $\beta$ -OH-Leu-OH の合成

2-methylpropanal (**10**)を出発原料とし、Wittig 反応によって $\alpha,\beta$ -不飽和エステル **11**、続いて Sharpless asymmetric dihydroxylation によりジオール **12** とした<sup>6)</sup>。その後5段階で Boc 保護体 **13** とし、光延反応によるヒドロキシ基の立体反転によりベンゾイルエステル **14** を得た。最後にエステルを加水分解することで (2*R*,3*S*)-Boc- $\beta$ -OH-Leu-OH **15** を合成した。天然物の $\beta$ -OH-Leu 残基と **15** の H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> 間のカップリング定数はそれぞれ 1.8 Hz、2.3 Hz であることから、どちらもアミノ基とヒドロキシ基が *threo* (*syn*) の関係にあることが明らかとなった(Scheme 3)。

Scheme 3

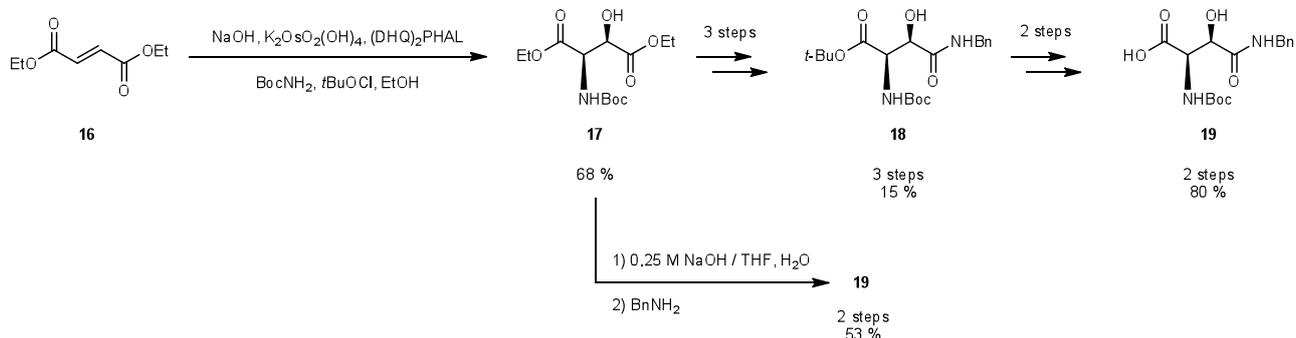


### 5. (2*R*,3*R*)-Boc- $\beta$ -OH-Asn(Bzl)-OH の合成

フマル酸ジエチル **16** を出発原料とし、Sharpless asymmetric aminohydroxylation により Boc 体 **17** を得た。続いて部分的に加水分解したのち、2段階を経てアミド体 **18** とした。その後の保護、脱保護により、全6段階8%の収率で(2*R*,3*R*)-Boc- $\beta$ -OH-Asn(Bzl)-OH **19** を合成した。また、検討の結果、全3段階36%

の収率で **19** を合成することに成功した。天然物の  $\beta$ -OH-Asn 残基と **19** の H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> 間のカップリング定数はそれぞれ 1.8 Hz、2.3 Hz であることから、どちらもアミノ基とヒドロキシ基が *threo* (*syn*) の関係にあることが判明した(Scheme 4)。

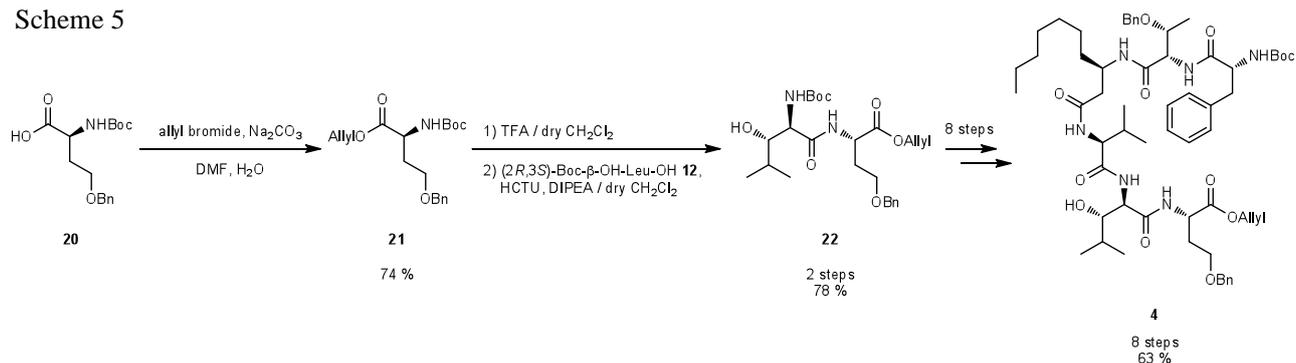
Scheme 4



## 6. ドデカペプチドの合成

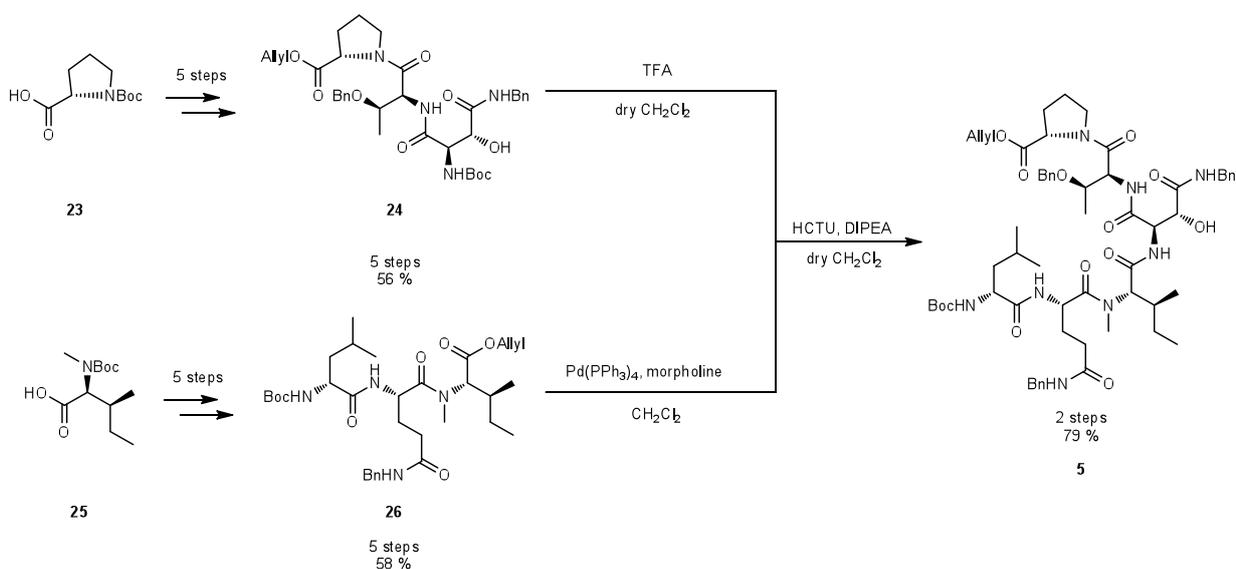
Boc-Hse-OH **20** をアリルエステル **21** へと変換し、続く脱保護、縮合を経てジペプチド **22** とした。その後同様に順次アミノ酸を縮合させていくことで、全 11 段階 37 %の収率で左フラグメント **4** を合成した(Scheme 5)。

Scheme 5



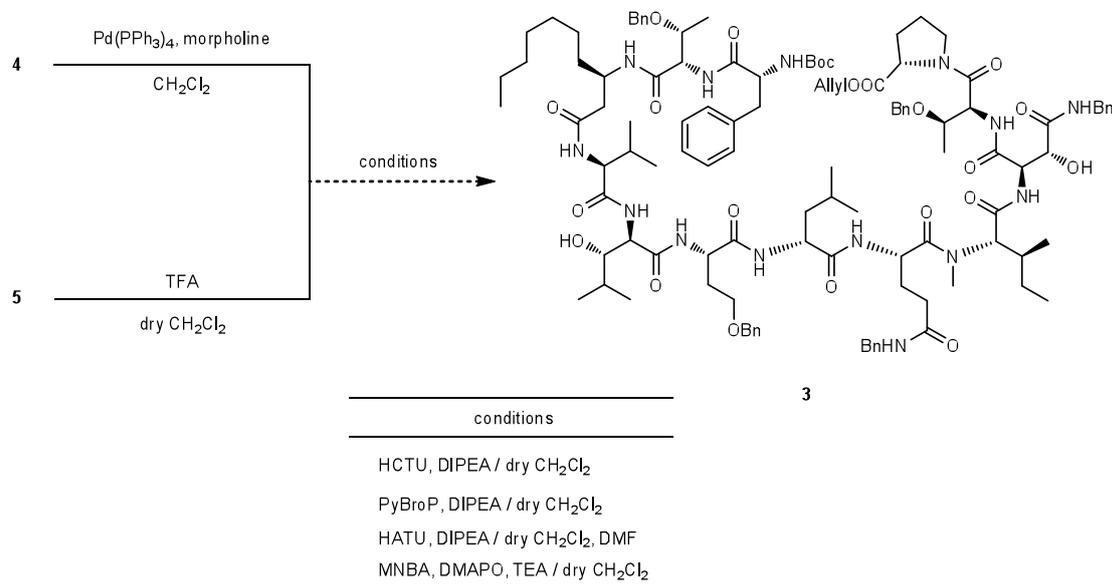
また、Boc-Pro-OH **23** から 5 段階で上部セグメント **24** を、Boc-Melle-OH **25** から 5 段階で下部セグメント **26** を合成した。これら 2つを縮合させることにより右フラグメント **5** を合成した(Scheme 6)。

Scheme 6



左フラグメント **4** と右フラグメント **5** の縮合によりドデカペプチド **3** の合成を検討したものの、合成には至らなかった(Scheme 7)。この原因として上部セグメント **24** と下部セグメント **26** の縮合で得られる **5** の段階での反応および生成物を再検討すべきであると結論した。特に $\beta$ -OH-Asn のヒドロキシ基に問題があると推定される。

Scheme 7



## 7. 結論

3つの異常アミノ酸の合成を行い、Ada 残基については Marfey 法により *R* 体であることが確認された。また $\beta$ -OH-Leu 残基と $\beta$ -OH-Asn 残基についても、lyngbyacyclamide 類に対応する他のペプチド化合物の構造との考察によってそれぞれ(2*R*,3*S*)- $\beta$ -OH-Leu 残基、(2*R*,3*R*)- $\beta$ -OH-Asn 残基である可能性が高いことが示唆された。

lyngbyacyclamide **A** を2つのフラグメントに分割し、それぞれ合成した。このフラグメントを用いてドデカペプチド **3** を合成するため条件検討を行ったが、目的物は得られなかった。この原因は上部セグメント **24**、特に $\beta$ -OH-Asn のヒドロキシ基に問題があると考えており、今後はこのヒドロキシ基を保護したのち、**5** の形成と **4** との縮合による **3** の合成を再度検討する予定である。

## 参考文献

- 1) Maru, N.; Ohno, O.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6384
- 2) MacMillan, J. B.; Molinski, T. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1883
- 3) Bonnard, I.; Rolland, M.; Salmon, J.; Debiton, E.; Barthomeuf, C.; Banaigs, B. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 1266
- 4) Davies, S. G.; Mulvaney, A. W.; Russell, A. J.; Smith, A. D. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2007**, *18*, 1554
- 5) Marfey, P. *Carlsberg. Res. Commun.* **1984**, *49*, 591
- 6) Shimokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4445

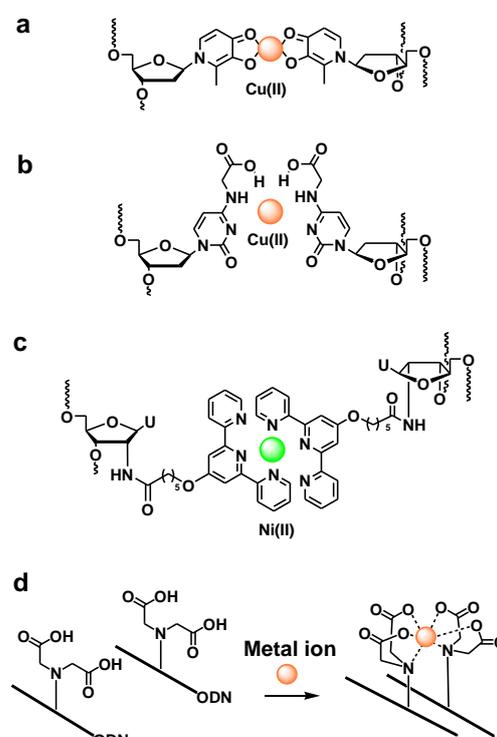
## 金属イオン結合性側鎖を有する DNA 二重鎖の合成研究

小野研究室

荒川 薫 (工学研究科応用科学専攻 201170081)

【緒言】近年、金属イオン結合能を有する人工配位子（人工塩基）を導入した DNA 二重鎖を利用して、金属イオンを結合する研究が種々報告されている<sup>[1,2]</sup>。塩基対間に金属イオンが結合し、金属含有塩基対が形成されることで DNA 二重鎖が安定化される (Fig. 1a)。既知の金属含有塩基対のほとんどが塩基間に金属イオンが結合するものであり、平面性配位結合の金属イオンを DNA 二本鎖中に取り込む。しかし、DNA 鎖に金属イオンを結合させるという観点から見れば、必ずしも螺旋軸上に金属イオンを結合させる必要はない。本研究では、DNA 二本鎖中のメジャーまたはマイナーグループ側に新たな金属イオン結合部位を構築することで、構造的制限が緩和され、従来にはない金属結合特性が現れるのではないかと期待した。

本研究室の杉山は、側鎖を結合したシトシン塩基対に Cu(II)イオンが結合することを見出している (Fig. 1b)<sup>[3]</sup>。また Wengel らは、糖部 2' 位に側鎖を介しトリピリジンを結合した DNA 二重鎖に Ni(II)イオンが結合し、二重鎖の安定性が上昇したことを報告している (Fig. 1c)<sup>[4]</sup>。本研究では金属イオン結合部位としてイミノ二酢酸構造を用いた。二重鎖構造上で近傍に位置する 2 残基のイミノ二酢酸に金属イオンが結合し、安定な錯体が形成されることを期待した (Fig. 1d)。本研究ではシトシン残基 4 位アミノ基に側鎖を介してイミノ二酢酸構造を結合した DNA 二重鎖、糖-リン酸バックボーンに側鎖を介しイミノ二酢酸構造を結合した DNA 二重鎖を合成し、その金属イオン結合能を検討することとした。



**Figure 1.** a,b,c : The metal-mediated artificial base pairs. d : Schematic representation of ODNs having iminodiacetic acid functions and their metal ion binding.

【実験・結果】塩基部に金属イオン結合部位を有する 2'-deoxycytidine の DNA 合成用ホスホアミダイトユニット **11** の合成

市販の 4-(Bromomethyl)benzoic acid **1** とイミノ二酢酸エチル **2** から **3** を合成し、

---

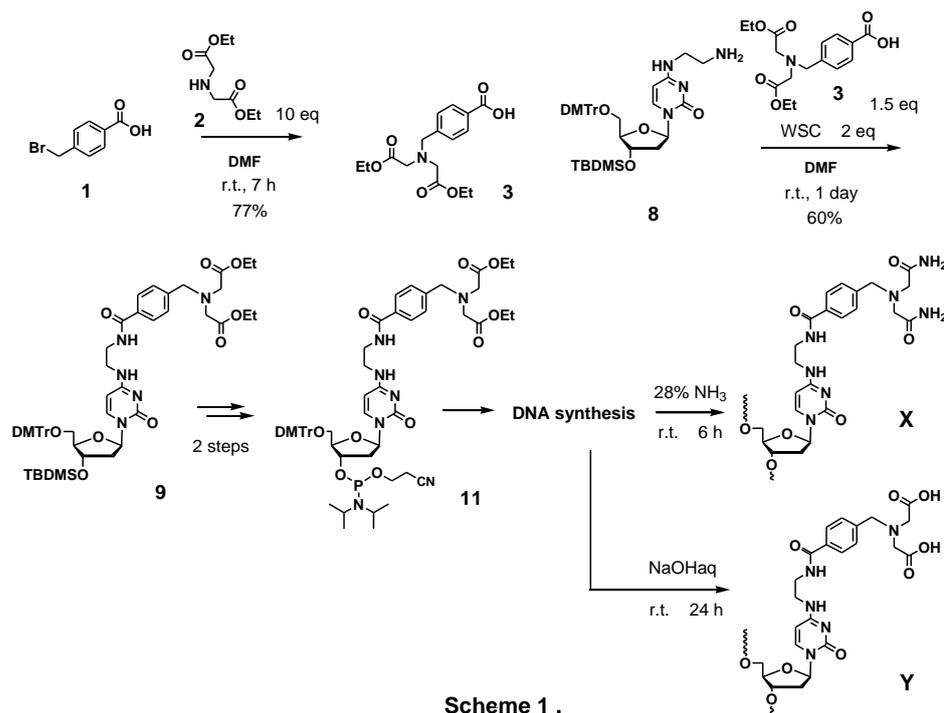
Synthesis of oligodeoxyribonucleotides carrying metal ion binding residues.

Kaoru Arakawa (Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University)

## 2'-deoxycytidine

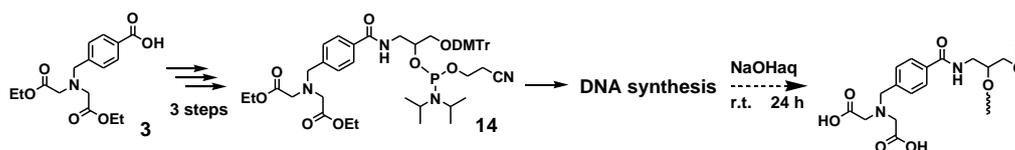
保護体 **8** の塩基部に結合して **9** とした。さらに 3'-水酸基を亜リン酸化して DNA 合成用モノマーユニット **11** とした (Scheme 1)。

DNA 鎖に導入した後、濃アンモニア水で処理することでイミノジアセタミド体 (**X**) に、水酸化ナトリウム溶液で処理することでイミノ二酢酸体 (**Y**) へと誘導した。



## 糖-リン酸バックボーンに金属結合部位を導入するための DNA 合成用ホスホアミダイトユニット **14** の合成

Scheme 1 で合成した **3** を DNA 合成用モノマーユニット **14** へと変換した (Scheme 2)。DNA 鎖に導入した後、水酸化ナトリウム溶液で処理することでイミノ二酢酸体へと誘導したが、不純物を多く含んでいた。



## **X**、**Y** を有するオリゴデオキシヌクレオチド (ODN) の合成

二重鎖を形成したときにシトシンアナログ **X**、**Y** が塩基対を形成するよう塩基配列を設計した。DNA 自動合成機により完全に保護された ODN を合成後、濃 NH<sub>3</sub> 水または水酸化ナトリウム溶液で処理することにより、エステル部位をアミド基またはイミノ二酢酸基へ変換すると共に、塩基部、リン酸部の保護基を除去し、同時に固相担体から切り出した。ODN は定法に準じて精製した。ODN の純度は HPLC により、構造は MALDI-TOF-MS によって確認した。配列と MALDI-TOF-MS の結果を Table 1 に示す。

Table 1 . Sequence of ODNs

sequence	MALDI-TOF MS (M-H)	sequence	MALDI-TOF MS (M-H)
ODN 1 5' - GTG ACC AXT GCA GTG - 3'	found, 4880.27 calcd. 4879.93	ODN 4 3' - CAC TGG TYA CGT CAC - 5'	found, 4788.74 calcd. 4788.93
ODN 2 3' - CAC TGG TXA CGT CAC - 5'	found, 4801.71 calcd. 4801.89	ODN 5 5' - GTG ACC YTT GCA GTG - 3'	found, 4887.10 calcd. 4887.25
ODN 3 5' - GTG ACC AYT GCA GTG - 3'	found, 4895.02 calcd. 4894.89	ODN 6 3' - CAC TGG TYA CGT CAC - 5'	found, 4896.02 calcd. 4896.27

### HPLCによる純度検定

ユニット X を含む配列の ODN においては定法である逆相クロマトグラフィーによる分析で純度の良好な ODN が得られたことが分かった (Fig. 3A)、Y を含む配列の ODN については、逆相クロマトグラフィーで複数のピークを与えた。なんらかの高次構造をとっている、または中性条件下では Y、Z がカチオン化したもの、アニオン化したもの、双性イオンとなったものが混在し、検定が困難になったと考えられたが、加熱条件下での分析、酸性および塩基性条件下での分析においても結果は変わらなかった。そのため Y、Z を含む配列の ODN については、アニオン交換クロマトグラフィーによる分析を行った (Fig. 3C)。逆相クロマトグラフィーではブロードし複数あるように見えたピークが、アニオン交換クロマトグラフィーでは、ほぼ単一のピークとして確認された。

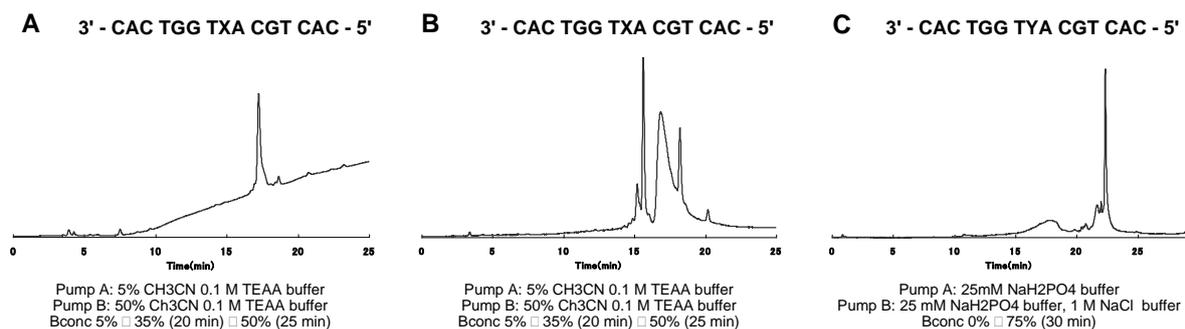
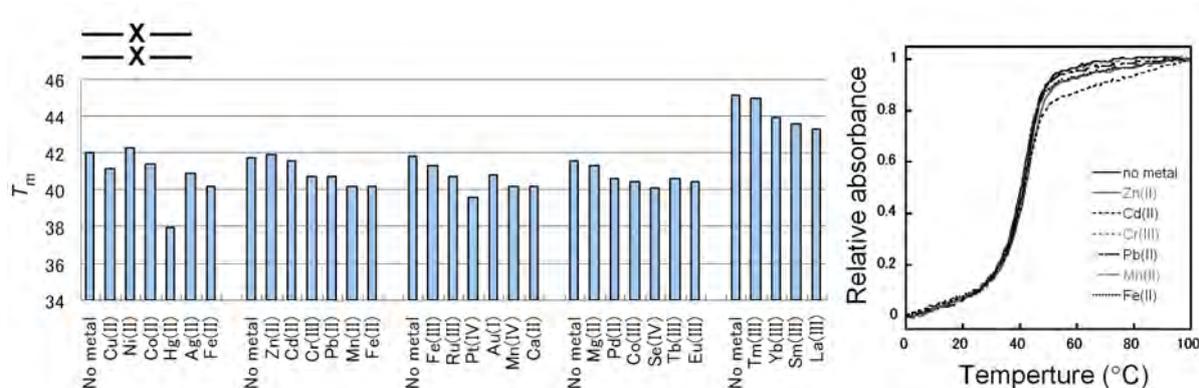


Figure 3. A, B : reversed phase silicagel, C : anion exchange chromatography

### 熱変性法による DNA-金属イオン相互作用の検討

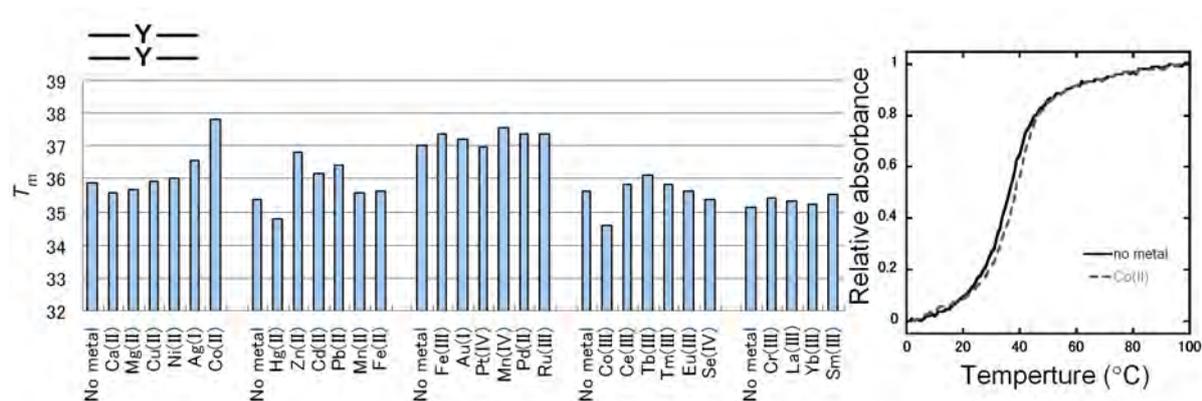
DNA 二重鎖と金属イオンの結合は熱変性法で検討した。X-X または Y-Y が安定な金



Figur. 4

属含有塩基対を形成すると二重鎖の熱安定性が向上する。金属イオン存在下、及び非存在下での ODN1/ODN2 からなる duplex (X-X を有する) の融解温度を Fig.4 に示した、金属イオンを添加しても融解温度は上昇しなかった。

金属イオン存在下、及び非存在下での ODN3/ODN4 からなる duplex (Y-Y を有する) の融解温度を Fig. 5 に示した。Co(II)、Zn(II)、Pb(II)存在下、融解温度の上昇が観測されたが、質量分析では金属イオンが結合したピークは観測されなかった。



Figur. 5

【まとめ】塩基部に側鎖を介してイミノジアセタミド、イミノ二酢酸を結合した DNA 二重鎖を合成した。イミノジアセタミドを結合した DNA 二重鎖と金属イオンの結合は見られなかったが、イミノ二酢酸を結合した DNA 二重鎖は金属イオン(Co(II)、Zn(II)、Pd(II))存在下、若干の  $T_m$  値の上昇が観測された。

#### 【参考文献】

- [1] G. H. Clever & M. Shionoya, *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 2391-2402 (2010).
- [2] A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5855 - 5866 (2011).
- [3] K. Sugiyama, & A. Ono, *Nucleic Acids Symposium, Series*, **50**, 23-34 (2006).
- [4] M. Kalek, A. Madsen, J. Wengel, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9392 (2007)

#### 【学会発表】

- 1) K. Arakawa, I. Okamoto, A. Ono, "Synthesis of oligodeoxyribonucleotides carrying metal ion binding residues" The 38<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids chemistry, 2011 (Sapporo)
- 2) 荒川薫・岡本到・小野晶「金属イオン結合残基を有するオリゴヌクレオチドの合成」日本化学会第92春季年会、2012 (神奈川)
- 3) K. Arakawa, I. Okamoto, A. Ono, "Synthesis of oligodeoxyribonucleotides carrying metal ion binding residues" The 39<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids chemistry, 2012 (Nagoya)

## 酵素分解性保護基を有する短鎖オリゴヌクレオチドの合成

小野研究室

友利 貴人 工学研究科応用化学専攻 (201170100)

### 【諸言】

オリゴヌクレオチド (短鎖の核酸) を基本骨格とする核酸医薬に期待される作用機構は、疾患の原因となる遺伝子の発現を選択的に制御する事である。既に数十年にわたり開発研究が行われてきたが、市場に出た核酸医薬はわずかであり、用途も制限されている。核酸医薬の実用化が進まない

原因として、細胞膜透過性が低い事と生体内での保持時間が短いことが挙げられる。オリゴヌクレオチドはリン酸部位に負電荷を有するため疎水性の細胞膜を透過しない。また、生体内に存在する核酸分解酵素によって容易に加水分解される。問題点の解決策の一つにプロドラッグ型オリゴヌクレオチド (prooligo) がある。Prooligo はリン酸ジエステル部位に保護基を有しており、負電荷をもたないので、細胞膜を透過する事が出来る (Fig. 1)。

Prooligo が細胞膜を透過した後、細胞内の酵素作用によりリン酸ジエステル部位の保護基が除去され、生物活性を有するオリゴヌクレオチドに変換される。

本研究ではプロドラッグ型 oligo 2',5'-A の合成を目的としている。2',5'-A の構造を Fig.2 に示した。2',5'-A が関与している抗ウイルス機構について概説する。インターフェロンがレセプターと結合することにより、抗ウイルスタンパク質の誘導が開始され、その一つである 2',5'-A シンセターゼにより 2',5'-A が誘導され、RNase L と結合し、酵素を活性化する。活性化された RNase L がウイルスの mRNA を分解する。細胞内に合成

2',5'-A を入れることで、インターフェロン用の抗ウイルス作用が誘導されることが期待される。

細胞膜を透過させるためにはリン酸部位を保護する必要があるが、合成ルートの都合で、塩基部アミノ基を保護する必要がある。本研究では、oligo 2', 5'-A を prooligo とするための、核酸塩基部、リン酸ジエステル部位および、5'末端リン酸部位の保護基の開発研究を行った。

生分解性のアミノ基の保護基としてフェニルプロピオニックアシッド型及び *cis*-シナミックアシッド型の保護基が報告されている<sup>[1]</sup>。核酸塩基部の保護基として使用した一例を挙げる。

Greenwald<sup>[2]</sup>らは、抗白血病薬である araC の塩基部アミノ基に、生分解性保護基を介して PEG 側鎖を結合することで薬理活性を高める手法を報告している (Fig. 3a)。側鎖内部のエステル結合が酵素水解されることで生成するフェノール水酸基がアミド部位を攻撃し、ラクトンとフリーの araC が生成する。側鎖カルボニル β 位のメチル基と芳香環上のメチル基 (三つのメチ

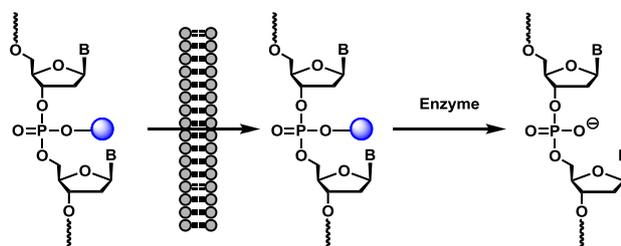


Figure 1. pro-drug type oligonucleotides

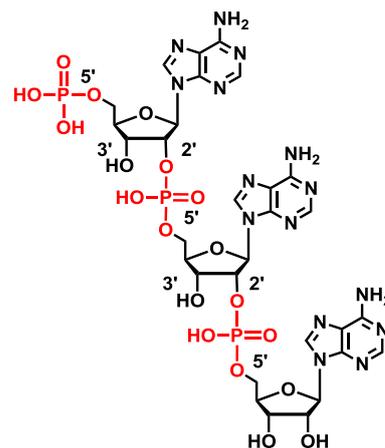


Figure 2. oligo 2',5'-A

Synthesis of short oligonucleotides having biodegradable protecting groups.

Takahito TOMORI (Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University)

ル基)の効果でラクトン形成が促進される、いわゆる TML 効果を利用する手法である。一方、Wang らは *cis*-シンナミックアシッド誘導体をアミノ基の保護基とする手法を報告している (Fig. 3b)。

本研究では、これらの手法をリン酸部位の保護基開発に利用することを試みた。即ち、フェニルプロパノール誘導体および *cis*-シンナミルアルコール誘導体を保護基として利用した。Fig. 4 にリン酸部位の保護基の構造と、予想される反応機構を示した。

#### 【実験・結果と考察】

以下の保護体を合成し、エステラーゼによる脱保護を検討した。化合物 b

はリン酸ジエステル部位保護オリゴヌクレオチドのモデルである。化合物 c~f はオリゴヌクレオチド末端のリン酸モノエステル保護体のモデルである。本要旨では、c と f に関して記す。

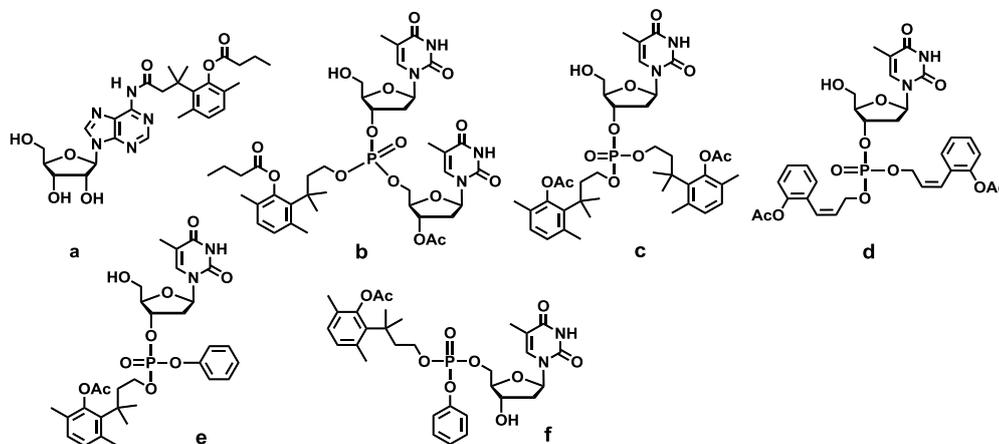
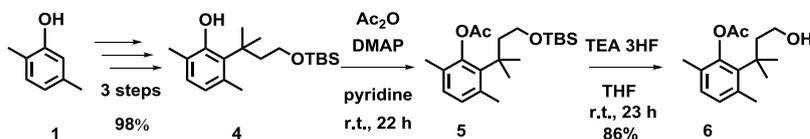


Figure 5. 本研究で合成した保護体

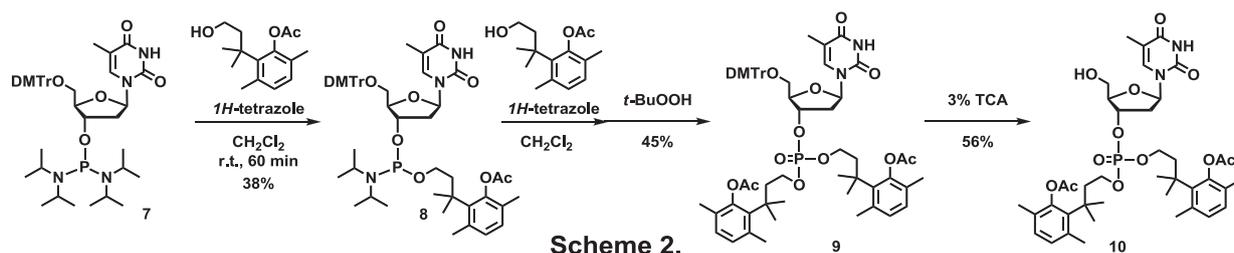
#### リン酸モノエステルの保護 (フェニルプロパノール型保護基の利用)

Greenwald らの報告に準じて **4** を合成し、フェノール水酸基をアセチル化成した後、シリル基を除去して、目的とする alcohol 体 **6** を得た (Scheme 1)。既報に準じて合成した **7** と **6** を 1*H*-tetrazole 存在下でカップリングさせ、亜リン酸体 **8** を得た。DNA 合成に **8** を用いると、ホスホジエステル部位が保護されたオリゴヌクレオチドが合成される。**8** と **6** をカップリングし、さらに酸化することで



Scheme 1.

ン酸トリエステル **9** とした。**9** の DMTr 基を除去し、得られた **10** を酵素反応に用いた (Scheme 2.)。



### PLE による脱保護実験

**10** を市販の Esterase (豚肝臓由来) で処理した。保持時間 30.57 分のピークが **10** に、10.57 のピークがチミジン (内部標品) に由来する。酵素添加 24 時間後、**10** のピークが減少し、保持時間 19.05 分に新たなピークが観測された。72 時間後に **10** が消失した (Fig. 5)。しかし、この 19 分付近のピークは目的とする脱保護体ではなかった。1 残基の保護基が脱保護されたが、一残基の保護基が結合しているジエステル体ではないかと推定している。即ち、**6** はホスホジエステルの保護には有効であるが、ホスホモノエステルの保護には不適であることが分かった。

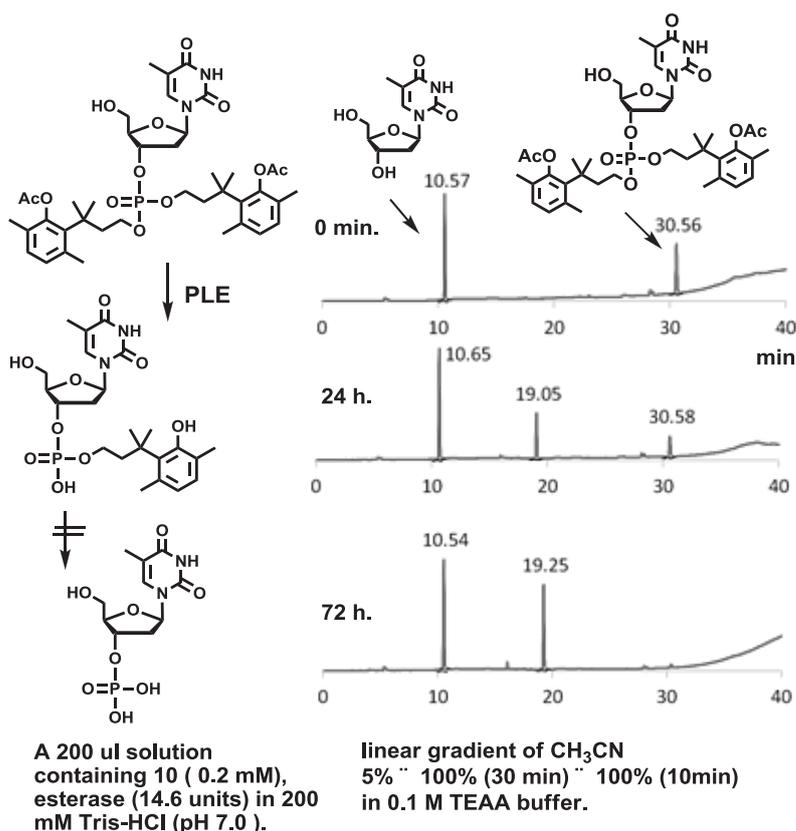
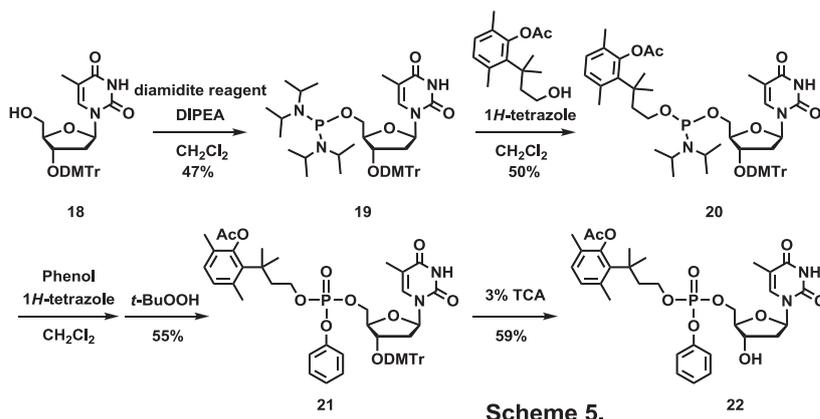


Figure 6. PLEを用いた除去実験

### リン酸モノエステルの保護 (フェノール保護基とフェニルプロパノール型保護基の利用)

リン酸モノエステルをフェニルプロパノール型保護基とフェノール保護基で保護する手法を検討した。本実験では 5'末端のリン酸モノエステルのモデルとして、5'チミジル酸保護体を合成した。定法に準じて 3'-O-DMTr チミジンを得、5'ジアミダイト **19** とした。**6** と反応させ亜リン酸体 **20** を得た。**20** とフェノールをカップリングし、さらに酸化することで **21** を得た。DMTr 基を除去して **22** とし、酵素反応に用いた (Scheme 5.)。



## RLEによる脱保護実験

上記で使用した PLE (豚肝臓由来のエステラーゼ)が底をついたので、本検討ではウサギ肝臓由来のエステラーゼ

(RLE)を用い、反応液を HPLC で分析した。酵素添加 24 時間後、**22** のピークが減少し、保持時間 14.3 分に新たなピークが確認された。フェニルプロパノール型保護基が脱保護されてジエステル体が生成したと考えている (Fig. 7)。細胞内ではジエステルが加水分解され、リン酸モノエステルを与えると期待される。

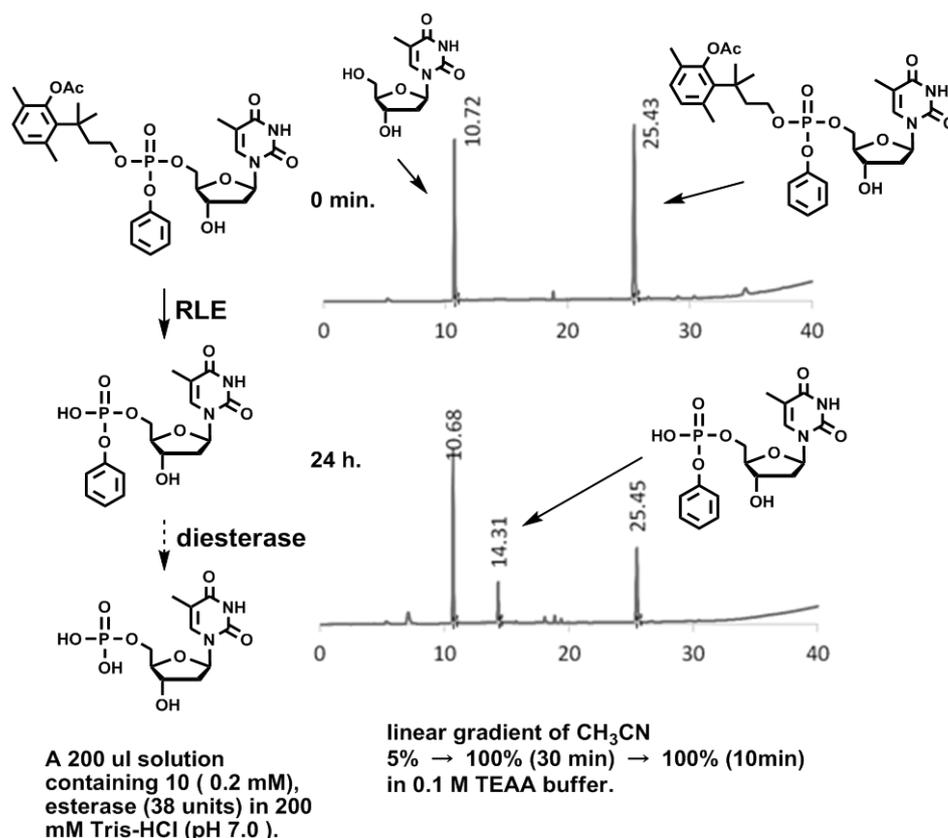


Figure 7. RLEを用いた除去実験

### 【結果・考察】

フェニルプロパノール型、および *cis*-シンナミルアルコール型の保護基をリン酸部位へと導入した。フェニルプロパノール型保護基は化学的安定性が高く取り扱いが容易であった。フェニルプロパノール型はリン酸ジエステル部位の保護基として利用可能であったが、リン酸モノエステルの保護基としては不適であった。一方、*cis*-シンナミルアルコール型の保護基は化学的に不安定であり取り扱いが困難であった。しかし、リン酸モノエステルの保護基として利用可能であった。構造を改良して化学的安定性を向上させることで、有用な保護基になると期待される。

### 【Reference】

[1] B. Wang, *et al. J. Peptide Res.* **1999**, *53*, 370-382. [2] R. B. Greenwald, *et al., J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 475-487. [3] B. Wang, *et al., Bioorg. Med. Chem.*, **1998**, *6*, 417-426.

### 【学会発表】

1) T. Tomori, S. Ito, N. Sagawa, S. Kousaka, I. Okamoto, A. Ono “Synthesis of short oligonucleotides with enzyme degradable protecting groups”, The 38<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2011, 11. (sapporo). 2) 友利貴人・佐川直樹・岡本到・小野晶「酵素分解性保護基を有する短鎖オリゴヌクレオチドの合成研究」日本化学会第 92 春季年会, 2012, 3. (横浜). 3) T. Tomori, N. Sagawa, I. Okamoto, A. Ono “Synthesis of short oligonucleotides having biodegradable protecting groups”, The 39<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2012, 11. (nagoya).

## 1. 背景・目的

核酸医薬とは、オリゴヌクレオチドを基本骨格とする医薬品の総称で、転写過程や翻訳過程を阻害することで薬理効果を得ようとするものである。アンチセンス法やアンチジーン法、RNA 干渉などが知られているが、市場に出た例はごく少数である。一般に核酸医薬はポリアニオンを有しており、細胞膜を透過することが困難である。そこで、細胞膜透過性を向上させるための研究がなされてきた。核酸のリン酸部の負電荷を保護することで膜透過能を付与する手法 (Fig. 1a)、核酸に結合した大きな疎水性基が細胞膜に挿入されることをきっかけに細胞膜を透過させる手法 (Fig. 1b) などがある。

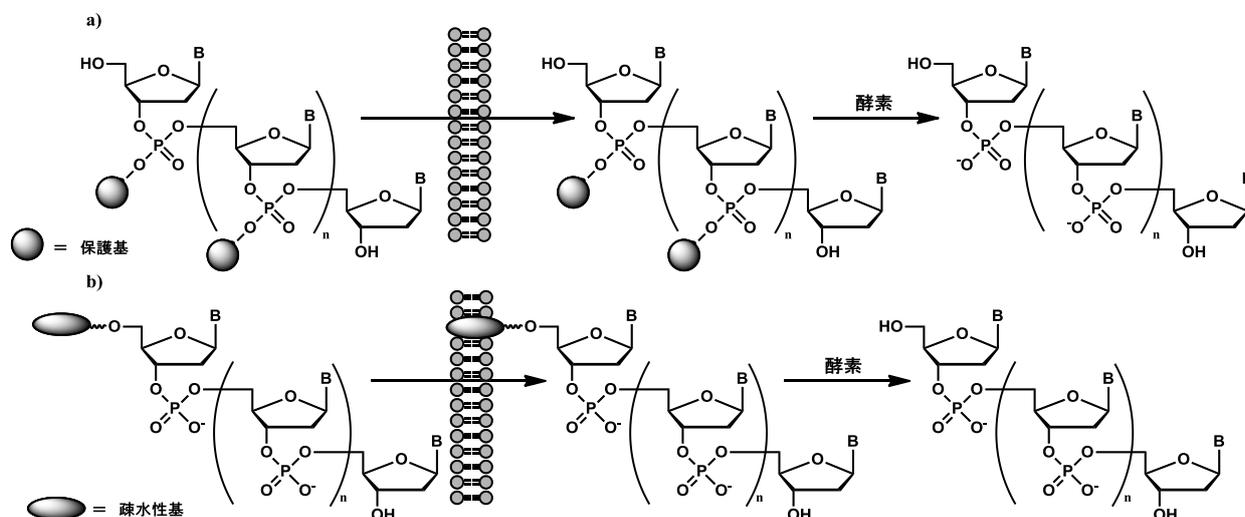


Figure 1

Godeauらはコレステロールや長鎖アルキル基などを5'末端に結合した合成DNAが細胞膜透過能を有することを見出した<sup>1)</sup>。しかし、彼らの合成した化合物では、細胞膜透過後、コレステロールや長鎖アルキル基などがオリゴデオキシヌクレオチド (ODN) から切り離されることが無いいため、細胞膜から ODN が離れないことが懸念される。細胞内で疎水性基を除去することができれば、核酸医薬の効果が向上すると考えられる。本研究では、エステル結合を介して疎水性基が結合した核酸医薬の合成手法を検討した。エステル結合を利用すると、細胞内のエステラーゼにより疎水性基が除去されると期待される。

通常の DNA 固相合成法では、濃アンモニア水処理をすることで、塩基部保護基およびリン酸部保護基の脱保護、固相担体からの切り出しを行う。しかし、通常の合成法では塩基性

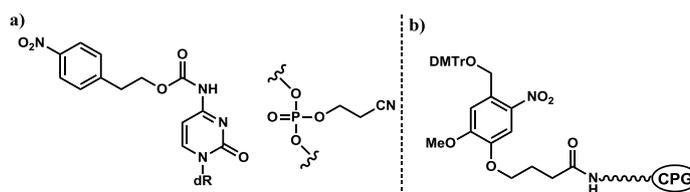


Figure 2

**Synthesis of oligodeoxyribonucleotides having enzymatic labile long chain alkyl groups**  
 Akihiro Mita (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

条件による脱保護操作が行われるため、エステル結合を有する DNA の合成は困難である。塩基部とリン酸部位にはβ脱離により除去される保護基を結合し<sup>[2]</sup> (Fig. 2a)、Laing らの報告している光切断型リンカーを有する固相担体を利用して<sup>[3]</sup> (Fig. 2b)、エステル結合 DNA を合成するルートを検討した。本研究では、シチジン塩基部 *N* 4 位に側鎖を介して、また 5' 末端水酸基にエステル結合を有する DNA の合成を試みた (Fig. 3)。

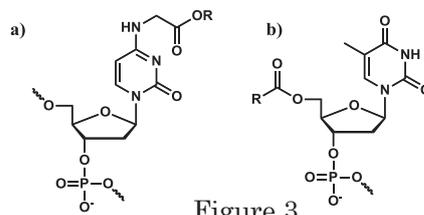
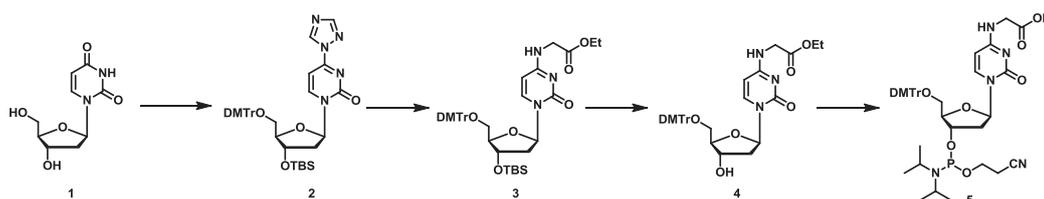


Figure 3

## 2. 実験・結果

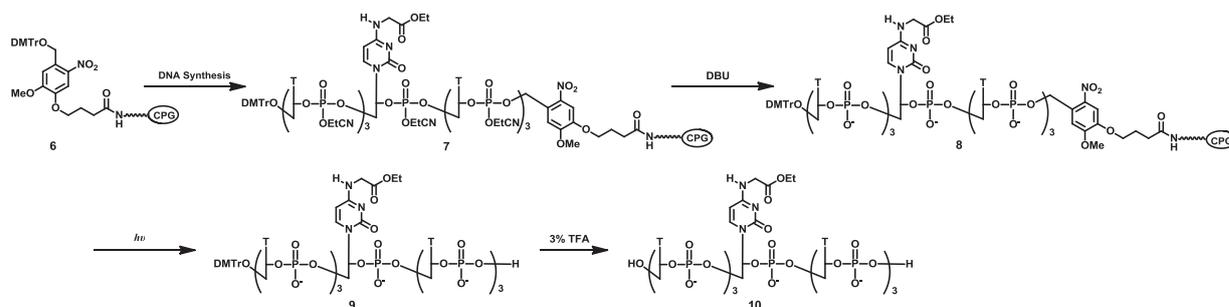
### シチジン塩基部 *N* 4 位にエステル側鎖を結合した DNA の合成と酵素反応

当研究室杉山の論文を参考にシチジン塩基部 4 位にエステル側鎖を有するホスホアミダイトユニット **5** を合成した<sup>[4]</sup> (Scheme 1)。



Scheme 1

光切断型リンカーを有する固相担体 (CPG) は、Laing らの方法に準じて合成した。固相合成後、DBU 処理を行い、リン酸部位のシアノエチル基を脱保護し、光照射により固相担体から DNA を切り出した。得られた DNA は 5' 末端が DMTr 基で保護されている。これを市販のカートリッジカラム (Sep-Pak<sup>®</sup> C18) に吸着させ簡易精製を行った。合成不完全な短鎖 DNA を溶出除去した後、酸処理によりカラム上で DMTr 基を脱保護した。目的物を溶出し、エステル結合を有する DNA (**10**) を得た (Scheme 2)。



Scheme 2

HPLC による分析で一本のピークを与えた (Fig. 4a)。構造は MALDI-TOF MASS によって確認した (Fig. 4b)。

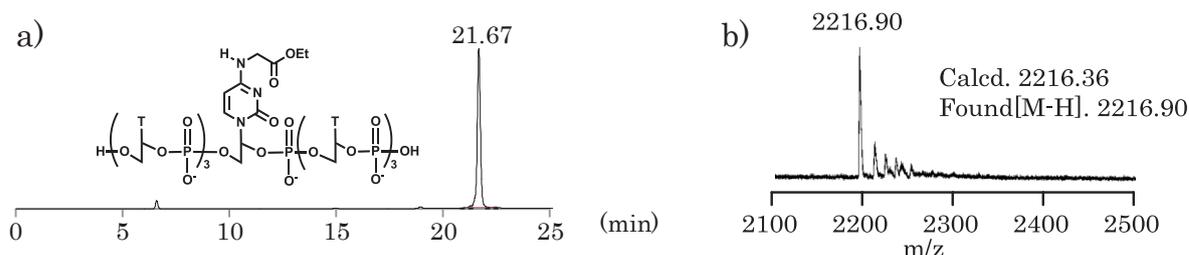


Figure 4. DNA **10** の (a) HPLC チャート, (b) MALDI-TOF MASS.

## エステラーゼによるエステル残基の加水分解

ヌクレオシド：4*N*-(エトキシカルボニルメチル)-2'-デオキシシチジンを基質とし、エステラーゼ (Esterase, from, porcine liver (14.6 units), Aldrich) で処理した。反応の進行を HPLC で分析した (Fig. 5a)。3 日後、基質のピークが減少し、加水分解産物のカルボキシル体のピークが 8 分付近に観測された (Fig. 5b)。

オリゴデオキシリボヌクレオチド：DNA (10) をエステラーゼで処理した。3 日後、DNA (10) のピークとともに、生成物 (カルボキシル基結合 DNA) に対応すると思われるピークが 17 分付近に観測された。DNA 中の塩基部に結合したエステルの加水分解はゆっくりと進行することが分かった (Fig. 5c,d)。

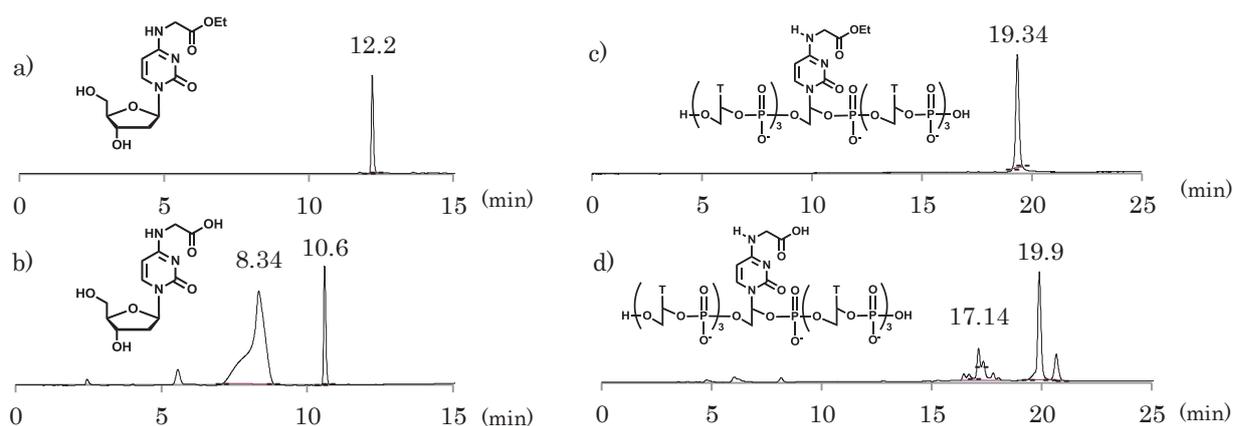
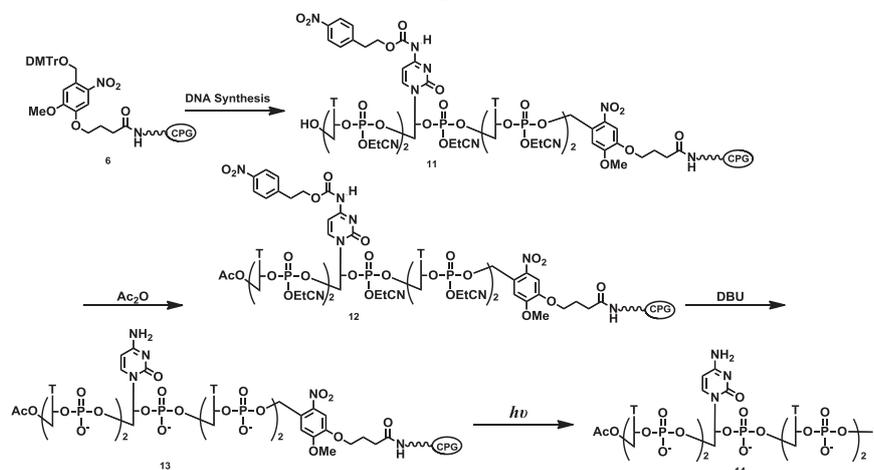


Figure 5. HPLC チャート (a) 酵素反応前 (4*N*-ethoxy carbonyl methyl 2'-deoxycytidine), (b) 酵素反応 3 日後, (c) 酵素反応前 (DNA 10), (d) 酵素反応 3 日後.

## 5'末端水酸基にアシル基を結合した DNA の合成

固相合成により T のみからなる 5 量体と C と T からなる 5 量体の配列をそれぞれ合成し、酸処理により 5' 末端の DMTr 基を除去し、5' 末端をフリーとした。無水酢酸で処理することでアセチル化した。Scheme 3 に C と T からなる配列の合成ルートを示した。DBU 処理によりシアノエチル基および C の塩基部保護基を脱保護した後、光照射により担体から切り出した。HPLC で分析したところ、T の 5 量体および C と T からなる 5 量体のどちらも目的物をメインピークとして与えた (Fig. 6a)、構造は MALDI-TOF MASS によって確認した (Fig. 6b)。



Scheme 3

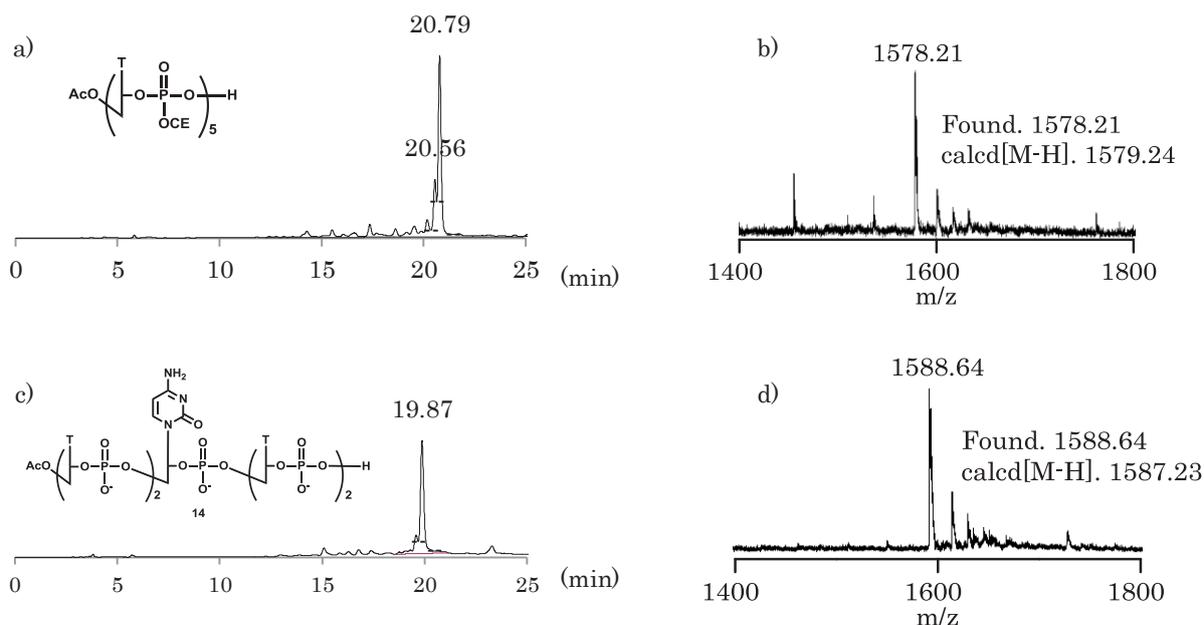


Figure 6. (a) T5 量体の 5'末端アセチル化した化合物の HPLC チャート, (b) T5 量体の 5'末端アセチル化した化合物の MALDI-TOF MASS, (c) DNA 14 の HPLC チャート, (d) DNA14 の MALDI-TOF MASS.

### 3. まとめと今後の予定

シチジン塩基部 4 位にエステル構造を有する DNA を合成し、エステラーゼによる加水分解の確認を行った。エステルの加水分解が進行することを確認したが、HPLC チャートは単一のピークを与えなかった。5'末端がアセチル化された T のみからなる配列および C と T からなる DNA 配列を合成した。今後は、5'末端にエステル結合を介して、様々な疎水性基を導入した DNA の合成を検討する予定である。

### 4. 参考論文

- [1] Godeau, G., *et al.*, *J. Med. Chem.*, **2008**, *51*, 4374-4376.
- [2] Pfleiderer, W., *et al.*, *Tetrahedron.*, **1984**, *40*, 59-72.
- [3] B.M. Laing, *et al.*, *Bioconjugate Chem.*, **2010**, *21*, 1537-1544.
- [4] K. Sugiyama, A. Ono., *Nucleic Acids Symposium Series.*, **2006**, *50*, 23-24.

### 5. 学会発表

- 1) A. Mita, S. Ito, I. Okamoto, A. Ono “Solid phased synthesis of oligodeoxyribonucleotides with enzyme-degradable protection group” The 38<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2011, 11. (sapporo).
- 2) 三田晃央・佐川直樹・岡本到・小野晶「酵素分解性の長鎖アルキル基を結合したオリゴデオキシリボヌクレオチドの合成研究」日本化学会第 92 春季年会, 2012, 3. (横浜).
- 3) Akihiro Mita, Syota Ito, Itaru Okamoto, Akira Ono “Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides having ester groups” The 39<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2012, 11. (nagoya).

# アルキル鎖で架橋されたウラシル二量体の Hg(II)イオン結合

小野研究室

矢部 裕之 (工学研究科応用化学専攻 201170105)

## 【緒言】

当研究室では、DNA 二重鎖中のチミン-チミン (T-T) 塩基対に Hg(II)イオンが高選択的に結合し、安定な金属含有塩基対、T-Hg(II)-T が形成されることを報告している<sup>[1]</sup> (Fig. 1)。T-T 塩基対と Hg(II)イオンの結合が高選択的であることを利用して機能分子を開発する試みが報告されている。一例として、DNA 構造を基盤とする Hg(II)イオンセンサーがある<sup>[2]</sup>。本研究では、チミン残基を結合した高分子を合成し、その Hg(II)結合能を検討した。

当研究室の佐藤は、ウラシル (チミンと同様の Hg(II)イオン結合能を有する) を結合したポリメタクリル酸エステルを合成したが、その Hg(II)イオン結合能は小さかった<sup>[3]</sup>。高分子に結合したウラシル残基が自由に動けないため U-Hg(II)-U 塩基対を形成できなかつたと考えている。本研究では、Hg(II)イオン結合能を有するウラシルダイマーユニットを合成し高分子に導入することとした。

本研究で合成したウラシルダイマーユニットの基本構造を Fig. 2a に示した。イソフタル酸誘導体にエステル結合を介してアルキル鎖を結合し、アルキル鎖の末端にウラシルを結合した。また、フェノールに側鎖を結合し、末端に官能基を結合した。コントロールとしてチミン 1 位に長鎖アルキル基を結合した 1 を用いた (Fig. 2b)。当研究室の岡本らは、1 を含有する液膜が Hg(II)イオンを選択的に透過することを見出している<sup>[4]</sup>。

## 【結果・考察】

### 1. ウラシルダイマー及びウラシルダイマーの結合した高分子の合成

合成ルートを Scheme 1 に示した。既報<sup>[5]</sup>に準じて、ウラシルを 3*N*-ベンゾイルウラシル **2** とし、無保護の 1 位をアルキル化して 1-(5-ヒドロキシペンチル)ウラシル **4** を得た。一方、5-ヒドロキシイソフタル酸メチル **5** のフェノール基をアルキル化した後、酸塩化物 **7** とした。**4** と **7** をカップリングすることによりウラシルダイマー **8** を得た。側鎖のベンジル保護基を除去し、フリーの側鎖水酸基をアクリル酸エステル **9** とし、メタクリル酸メチルと重合 (アクリル酸エステル **9** : MMA = 1 : 19) させることにより高分

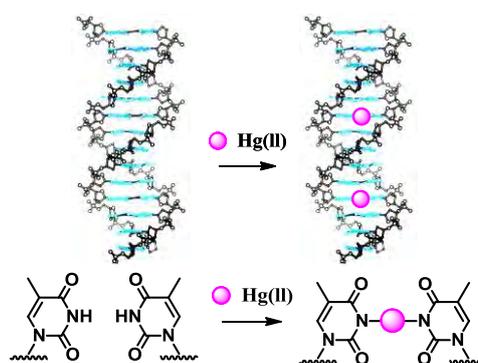


Figure 1. T-T ミスマッチ塩基対と Hg(II)イオンの結合

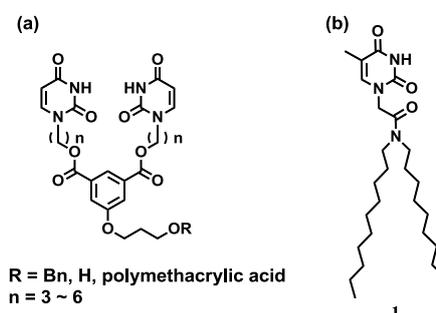
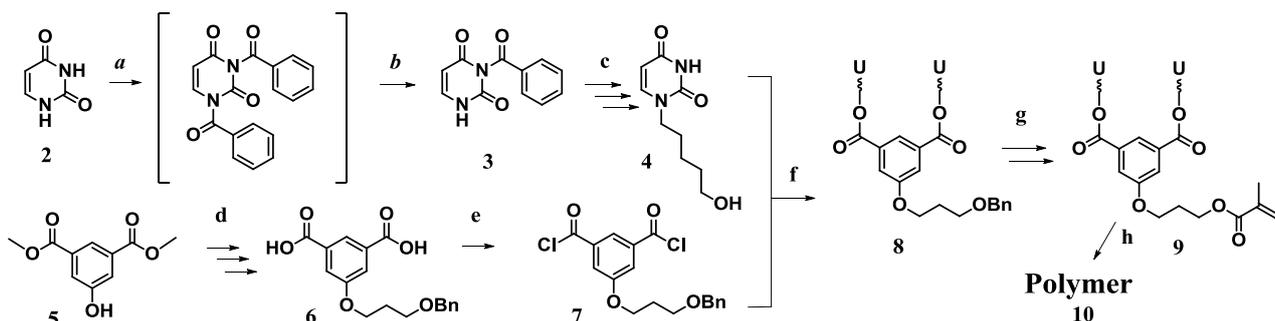


Figure 2. ウラシルダイマーユニットとチミン誘導体

Hg(II) ion binding of a uracil dimer in which two uracils are linked by a linker.

Hiroyuki Yabe (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

子 **10** を合成した (Scheme. 1)。リンカー鎖長の異なるダイマーユニットも同様のルートで合成した。



Scheme 1. Reagents: a; Benzoyl chloride / acetonitrile-pyridine. b;  $K_2CO_3$  / 1,4-dioxane. c; (1)1,5-Dibromopentane, DBU /  $CH_3CN$ , (2)NaOAc / AcOH, (3)NH<sub>4</sub>OH. d; (1) $K_2CO_3$ , 3-bromo-1-propanol / EtOH, (2)Benzyl bromide, NaH / DMF, (3)3M KOH aq. / EtOH. e;  $SOCl_2$  / THF f;  $CH_2Cl_2$  / Pyridine. g; (1)10% Pd/C,  $H_2$  / MeOH. (2)Methacrylic anhydride, DMAP, TEA /  $CH_2Cl_2$ . h; AIBN, MMA / 1,4-dioxane.

## 2.ウラシルダイマーユニットの Hg(II)イオン結合

以下の実験に用いた化合物の構造を Figure. 3 に示す。

### 吸光度変化を利用する方法

チミン (ウラシル) は 260 nm 付近を極大とする特徴的な UV 吸収をもつ。DNA 二重鎖中の T-T 塩基対に Hg(II)イオンが結合すると、UV 吸収の極大波長が変化することが知られている<sup>[5]</sup>。ウラシルダイマー **8** の溶液に Hg(II)イオンを添加して吸収スペクトルを測定した (Fig. 4a)。

Hg(II)イオン添加量が増加するに従い吸光度が減少し、吸収極大波長が長波長側に移動した。

吸光度 (265 nm) と Hg(II)イオン量をプロットしたところ、Hg(II)イオン 1 当量付近に変曲点が観測された (Fig. 4b)。ウラシルダイマーに対して 1 当量の Hg(II)イオンが結合することが示唆された。

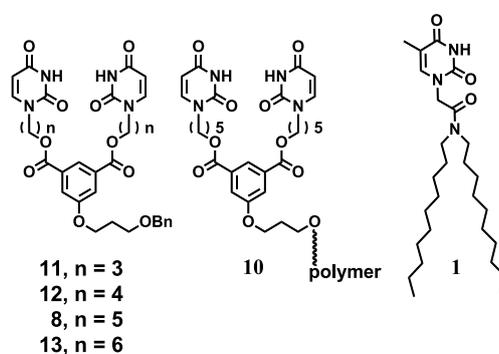


Figure 3. Hg(II)結合実験に用いた化合物

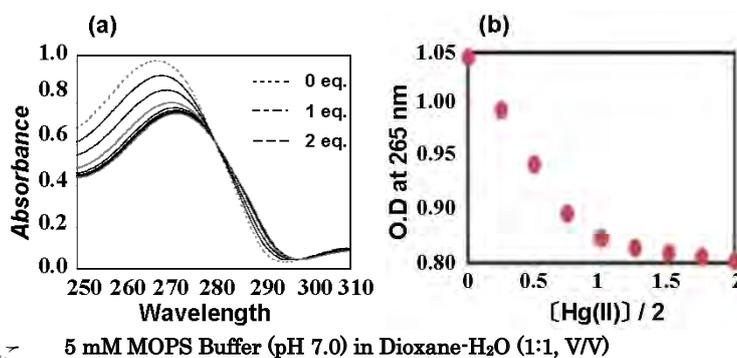


Figure 4. Hg(II)イオン添加時のウラシルダイマー **8** の吸光度変化  
5 mM MOPS Buffer (pH 7.0) in Dioxane- $H_2O$  (1:1, V/V)

### 質量分析

ウラシルダイマー **8** の溶液に Hg(II)イオンを添加して ESI-MS を測定したところ、一当量の Hg(II)が結合したことを示すピークが観測された (Fig. 5)。リンカー鎖長を変えたウラシルダイマーも同様に Hg(II)イオンが結合したピークを与えた。

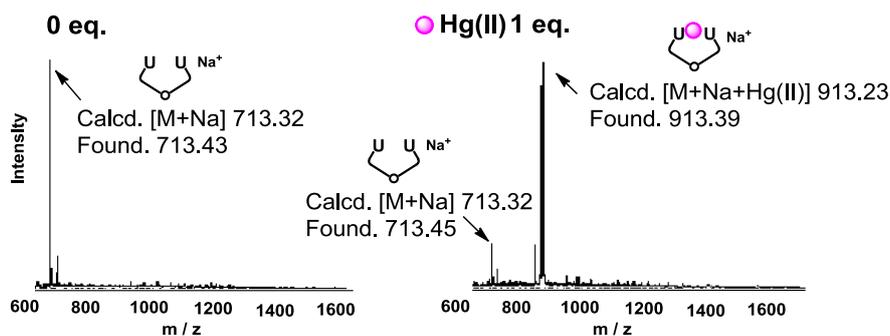


Figure 5. ウラシルダイマー-8 の質量分析

### 3. ウラシルダイマーユニットによる Hg(II)イオンの除去

#### ウラシルダイマーを溶解した有機溶媒による Hg(II)イオンの抽出

ウラシルダイマー-8を含む  $\text{CHCl}_3$  溶液と Hg(II)水溶液を撹拌した。Hg(II)イオンがウラシルダイマー-8に結合することで  $\text{CHCl}_3$  層に抽出される。抽出の前後の Hg(II)イオン量を測定し(ICP-MS)、残存量をプロットした(Fig. 6)。ウラシルダイマー-8、ウラシルダイマーの結合した高分子 10 と 1 は、同程度の Hg(II)イオン除去能を示した。ダウエックス™ (50WX8、陽イオン交換型) は、強い Hg(II)イオン除去能を示した。

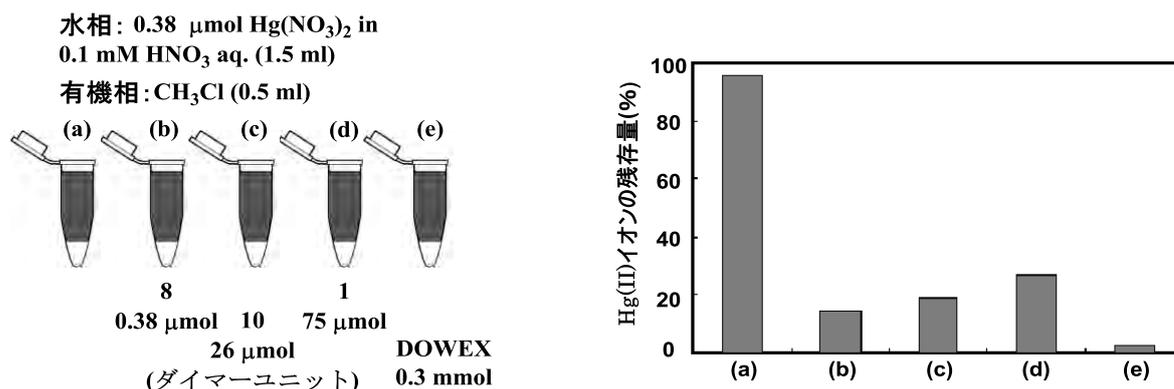


Figure 6. ウラシルダイマー-8 を用いた Hg(II)イオン抽出実験

#### アルキル側鎖の異なるウラシルダイマーユニットによる Hg(II)イオンの除去

リンカー鎖長の異なるダイマーユニットを用いて Hg(II)イオン抽出実験を実施した (Fig. 7)。側鎖の長短による Hg(II)イオンの除去効率に大差はなかった。

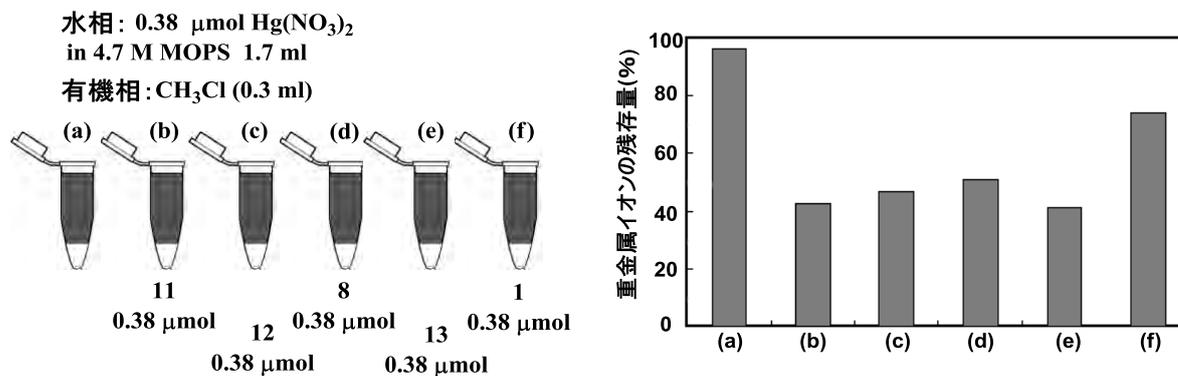


Figure 7. ウラシルダイマーユニットを用いた Hg(II)イオン抽出実験

## 金属イオン混合物中の Hg(II)イオンの選択的抽出

抽出実験における Hg(II)イオン選択性を検討した。Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), Hg(II)と Ag(I)の混合溶液と、ウラシルダイマー8を用いて抽出実験を行った (Fig. 8)。Hg(II)イオンが選択的に抽出された。

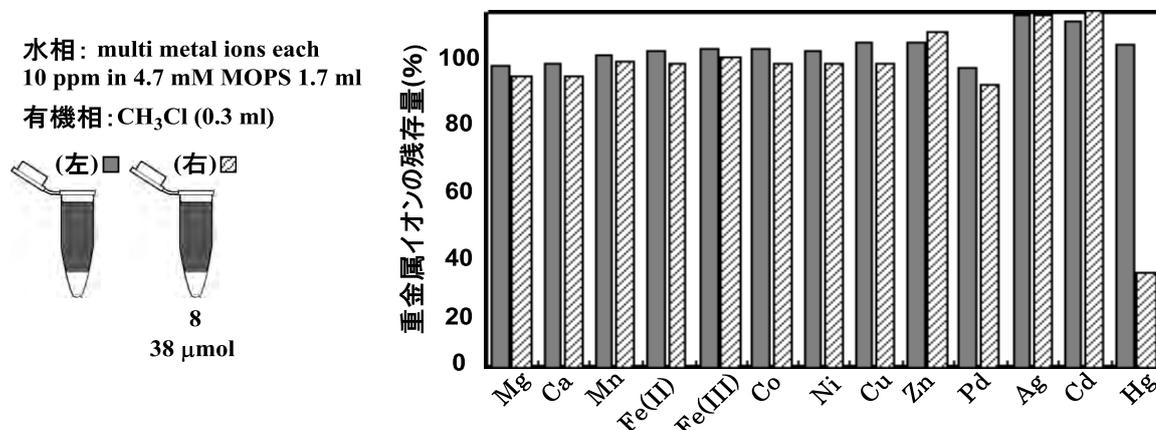


Figure 8. ウラシルダイマー8による金属イオン混合物中の Hg(II)イオン抽出実験

### 【まとめと今後の予定】

ウラシルダイマー、およびダイマーを結合した高分子は Hg(II)イオン結合能を有していた。金属イオン混合液からダイマーを溶解した有機層に、Hg(II)イオンが選択的に抽出された。ダイマーを結合した高分子は水との親和性が低く、水溶液に高分子を添加しても Hg(II)イオンを結合しなかった。Hg(II)除去カラムとするため、高分子の構造を検討したい。

### 【参考論文】

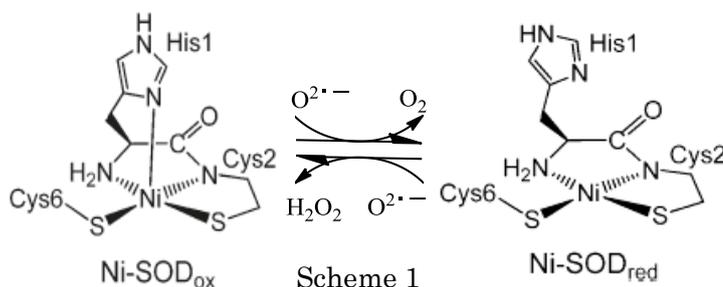
- [1] A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, DOI: 10.1039/c1cs15149e.
- [2] A. Ono, & Togashi, H., *Angrew. Chem, Int, Ed.*, **2004**, *43*, 4300-4302.
- [3] 佐藤立太郎、2010年度 神奈川大学工学部物質生命化学科卒業論文
- [4] T. Kurokawa, M. Igawaw, H. Yabe, A. Ono, I. Okamoto, manuscript in preparation
- [5] Miyake *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173.

### 【学会発表】

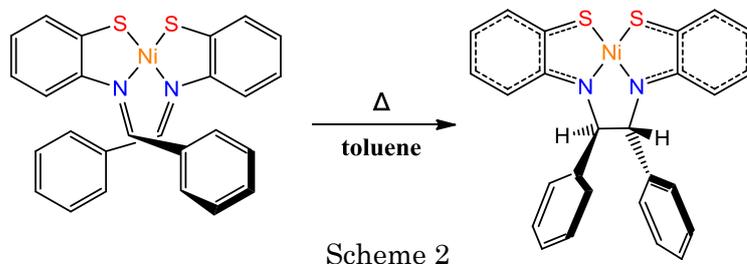
- 1) H. Yabe, S. Takasaki, I. Okamoto, A. Ono “Synthesis and metal ion binding of polymers carrying uracil/thymine residues” The 38<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2011, 11. (Sapporo). 2) 矢部裕之・岡本到・小野晶「ウラシル結合高分子による Hg(II)イオンの除去」日本化学会第 92 春季年会, 2012, 3. (横浜). 3) H. Yabe, S. Takasaki, I. Okamoto, A. Ono “Synthesis and metal ion binding properties of uracil (thymine) dimers” The 39<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2012, 11. (Nagoya).

## 【緒言】

超酸化物不均化酵素(SOD)は、人体にも含まれ、多くの好気性生物の超酸化物を制御する極めて重要な酵素である。これまで、銅や亜鉛、鉄、マンガンなどの金属を含む SOD について研究されてきた。近年、ニッケルを含む Ni-SOD が注目されている。Ni-SOD は、ニッケルイ

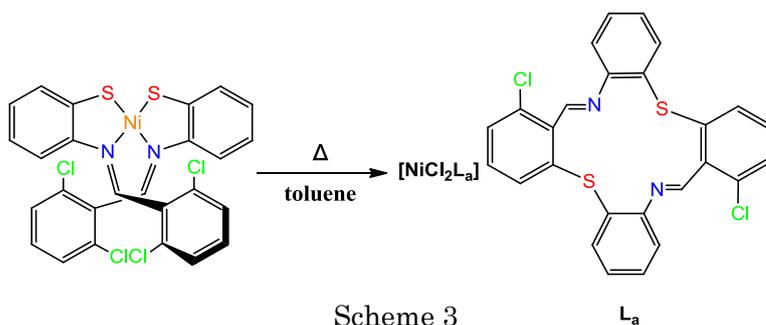


オンに硫黄原子が配位した構造を持つ数少ない酵素であり、生物学的な活性酸素の制御に関して新たな知見を提供するものである<sup>1)</sup>。また、最近、ストレプトミセス種やマリンシアノバクテリアからも発見されている。還元型 (Ni-SOD<sub>red</sub>)における中心の Ni<sup>II</sup>イオンは、一級アミン-N、カルボキシアミド-N、2つのチオレート-Sを配位原子とするこれまでにない配位環境にある。一方、酸化型(Ni-SOD<sub>ox</sub>)は、His1イミダゾール-Nのアキシャル位からの配位によって平面構造から四角錐構造に変化し、Ni<sup>III</sup>の状態をとる。Ni-SODは、この2つの状態間の酸化還元反応により、生体中の活性酸素を制御する働きがある(Scheme 1)。ペプチドを配位子とするモデル錯体の研究は、Ni<sup>III</sup>の状態を安定にとりうることを明らかにしているが、そのモデル錯体の機能は示されていない。

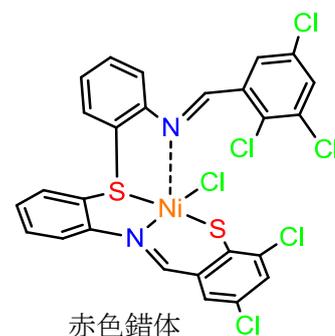


ジチオレン型錯体に代表されるノンイノセントな配位子を持つ遷移金属錯体は、多様な酸化状態を示し、電気伝導性や近赤外線吸収などの特性を持つ。N,S配位のノンイノセントな配位子を有する錯体はあまり知られてはいない。その原因のひとつとしてN,O配位の配位子と同様の合成法では硫黄の高い反応性のため、対応するN,S配位の安定な配位子を得ることが出来ないことがある。当研究室では、まず、アルデヒドと第一級アミンである2-アミノチオフェノールより得られるベンゾチアゾリン類と酢酸ニッケルを反応させることで Schiff塩基ニッケル(II)錯体を合成し、そして、その錯体をトルエン中にて加熱することによりイミノ炭素間の結合形成を介してN,S配位のノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を合成した(Scheme 2)。

また、Scheme 3のように塩素原子を側鎖ベンゼン環のオルト位に導入したベンゾチアゾリン類より得られる Schiff塩基ニッケル(II)錯体は、とりわけ特異な反応性を示すことも知られている。さらに、2,3,5位の3カ所に塩素原子を導入した Schiff塩基ニッケル(II)錯体を、トルエン中、10分間還流することで赤色錯体が得られる。この錯体はC-Clの切断とC-S結合の形成による四配位平面構造のアピカル位から窒素原子が接近しており、Ni-SOD<sub>ox</sub>に近い配位環境にある。



しかし、この錯体のニッケルイオンは+2 価であり、+3 価のものは得られていない。そこで本研究では、側鎖ベンゼン環の 2,6 位に塩素原子を導入した 2-(2,6-ジクロロフェニル)ベンゾチアゾリン(配位子 **1**)、2,3,5 位に塩素原子を導入した 2-(2,3,5-トリクロロフェニル)ベンゾチアゾリン(配位子 **2**)、2 位に塩素原子、6 位にフッ素原子を導入した 2-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)ベンゾチアゾリン(配位子 **3**)、2-(2,6-ジフルオロフェニル)ベンゾチアゾリン(配位子 **4**)を用いてそれぞれシッフ塩基ニッケル(II)錯体(錯体 **1a**, **1b**, **1c**, **1d**)を合成し、それら錯体から得られる反応生成物を明らかにした。特に配位子 **3** 及び **4** から得られるシッフ塩基ニッケル(II)錯体からは、ニッケル(III)錯体を得られたことから、その錯体の性質を詳細に調べるとともに  $\text{KO}_2$  を活性酸素に見立て、ニッケル(III)錯体を Ni-SOD のモデル錯体として  $\text{KO}_2$  から酸素が発生するか検討した。



【実験】

エタノールを溶媒として用い、窒素雰囲気下、2-アミノチオフェノールと 2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒドを 1 : 1 のモル比で 20 分間還流することで 2-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)ベンゾチアゾリン(配位子 **3**)を合成した。酢酸ニッケル(II)と 2-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)ベンゾチアゾリンを 1 : 2 のモル比でエタノール中で還流し、出発錯体であるシッフ塩基ニッケル(II)錯体(**1c**)を合成した。この錯体 **1c** は、蒸気拡散法にて結晶化し、単結晶 X 線結晶解析により構造を決定した。次に、**1c** をトルエン中で還流することにより黒色の溶液を得た。この溶液をろ過して得られる沈殿物とろ液について調べた。また、配位子を 2,6-ジフルオロベンズアルデヒドに変えて得られた 2-(2,6-ジフルオロフェニル)ベンゾチアゾリン(配位子 **4**)を用いたシッフ塩基ニッケル(II)錯体(**1d**)の合成も同様の実験操作で行い、その反応性、特性について検討した。

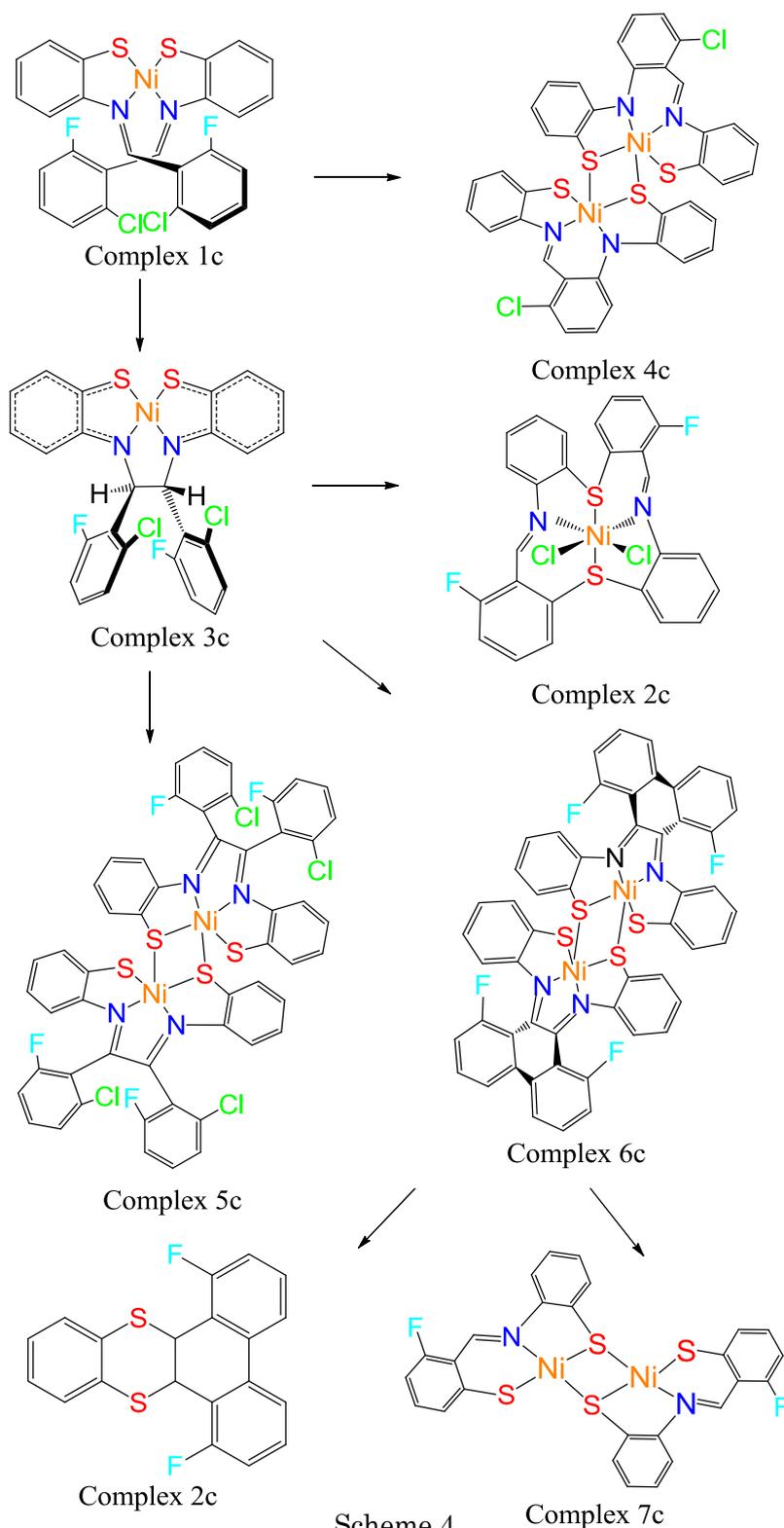
#### 【結果と考察】

錯体 **1c** をトルエン中で還流した結果、沈殿物として茶色の粉末(**2c**)を得た。この茶色の粉末をメタノールに溶かし、貧溶媒としてジエチルエーテルを用いた蒸気拡散法にて結晶化し、単結晶 X 線結晶解析にて構造を決定した。その結果、錯体 **2c** は、C-Cl 結合の切断及び、C-S 結合の生成による六配位八面体型の錯体であることを確認した。一方、ろ液はいくつかの化合物を含む混合物であり、カラム分離を行なった。4 つのバンドにわかれ、全てのバンドについて溶出液を集め、結晶化を行った。単結晶 X 線結晶解析の結果、最初に溶出した青紫色のバンドから得られた結晶はイミノ炭素同士が結合したノンイノセントな配位子を有する錯体(**3c**)であった。2 つ目の濃い茶色のバンドから得られた結晶は、四配位平面型錯体を 2 つ重ねあわせたような構造を有しており、各ニッケルまわりは四角錐構造とみなすことができる(**4c**)。フッ素原子は失われており、新たに C-N 結合が生成していることがわかった。3 つ目の濃い黄色のバンドから得られた結晶は、1 つの炭素-炭素結合生成によるノンイノセントな配位子を有する錯体を 2 つ重ね合わせたような構造を有する二核錯体(**5c**)であった。しかし、この錯体の窒素-炭素間の結合は結合距離から判断して二重結合であり、配位子はノンイノセントなものではない。

次に、新たに得られたニッケル錯体の生成関係を調べるために、単離した錯体を、さらに還流することで得られた生成物について検討した。ノンイノセントな配位子を有する錯体 **3c** を還流したところ、沈殿物として茶色の粉末である **2c** と黒色の結晶である **3c** が得られた。ろ液には、**3c**, **5c**, **6c** が含まれていた。この結果から、錯体 **2c**, **5c**, **6c** は、**3c** を経由して生成したと考えられる。沈殿物及びろ液からは錯体 **4c** の生成が確認できなかったことにより、**4c** はシッフ塩基ニッケル(II)

錯体から直接生成していると考えられる。錯体 **5c** を還流したところ、沈殿物、ろ液ともに **5c** 以外のものは得られなかった。したがって、錯体 **5c** は最終生成物の 1 つであると考えられる。さらに、錯体 **6c** を還流したところ、沈殿物からは **6c** が確認できた。ろ液をシリカゲルカラムにて分離したところ、淡い黄色のバンドが得られた。空气中で徐々に乾固させたところ、濃い黄色の結晶が得られた。この結晶は単結晶 X 線結晶解析の結果、硫黄原子を 2 つ含む有機化合物であることを確認した。さらに、橙色のバンドが得られ、同様に単結晶 X 線結晶解析により、中心にダイヤモンドコアを有する硫黄架橋二核錯体 (**7c**) が生成していることがわかった。これら 2 つの化合物は、**6c** が変化して生成したと考えられる (Scheme 4)。

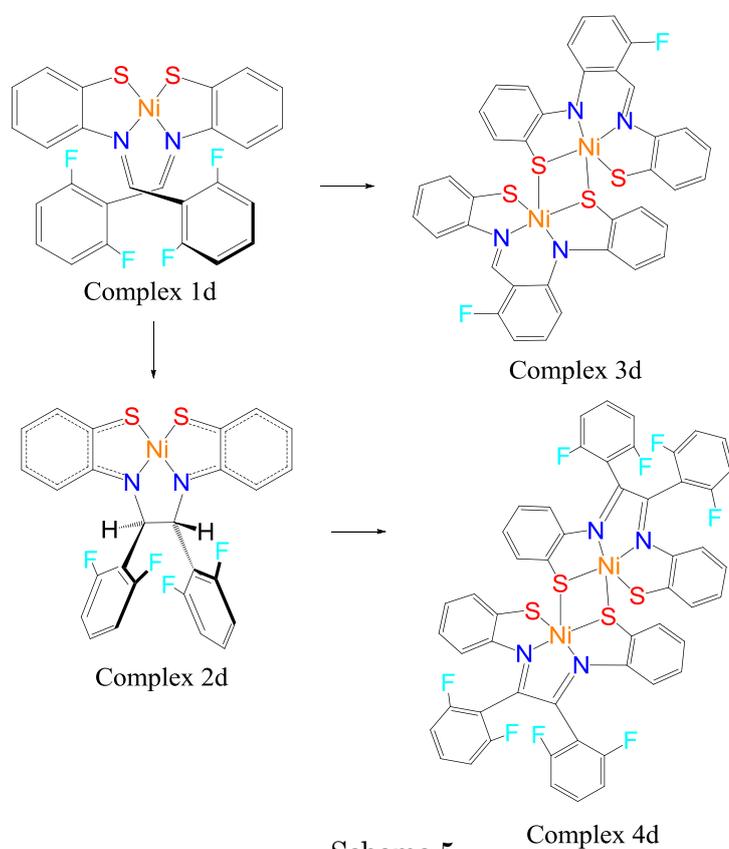
側鎖ベンゼン環のオルト位の 2 つの置換基をフッ素原子に変えた 2-(2,6-ジフルオロフェニル)ベンゾチアゾリンをエタノール中で酢酸ニッケルとともに還流し、出発錯体であるシッフ塩基ニッケル (II) 錯体 (**1d**) を合成した。この錯体 **1d** は、単結晶 X 線結晶解析をはじめとする各種測定により構造を決定した。**1d** をトルエン中で還流することにより沈殿物として濃青色の結晶 (**2d**) を得た。この結晶をクロロホルムに溶解し、貧溶媒としてジエチルエーテルを用いた蒸気拡散法にて結晶化することで、単結晶 X 線結晶解析に適した結晶を得た。この結晶構造は、イミノ炭素同士の結



合によるノンイノセントな配位子を有する錯体 (**2d**) であった。さらに、ろ液を一旦乾固し、ジクロロメタン : ヘキサン = 1 : 2 を展開溶媒とするシリカゲルカラムによるカラム分離を行ったところ、5 つのバンドが得られた。濃い茶色のバンドから得られた結晶は、**4c** と同様の構造を有する硫黄架橋二核錯体 (**3d**)、濃い黄色のバンドは、**5c** と同様の構造を有するノンイノセントな配位子を有する錯体 (**2d**) を 2 つ重ね合わせたような構造の二核錯体のものであることを確認した。しかし、この錯

体 **5d** の窒素-炭素間の結合は、結合距離から判断して二重結合であり、ノンイノセントな配位子ではない。各錯体の反応経路を調べるために錯体 **2d** を還流したところ、**3d** は得られず、**4d** のみ生成した。このことから、**4d** は **2d** を経由して生成したと考えられ、また、**3d** は **1d** から直接生成したものと考えられる。(Scheme 5)

今回、新たに得られたニッケル錯体の中で、錯体 **4c** と **3d** の ESR スペクトルと全体の電荷から、2つの錯体のニッケル中心には+3 価のものが含まれていることがわかった。そこで、これらの錯体について詳細に性質を調べた。収率の関係上、各種測定及び反応には **3d** を用いた。1,2-ジクロロエタン中で CV 測定を行なった結果、2つの酸化還元波が観測された。自然電位がそれら2つの酸化還元波の間に位置することから、2つのニッケル中心は、+2 と+3 価の状態をとっていると推測できる。この結果に基づき、**3d** をジクロロメタンに溶解させ、コバルトセンを加えて化学的な還元反応を試みた。その結果、還元前のものと吸収ピークを比較したところ、450 nm 付近のピークは 470 nm 付近にシフトし、1060 nm 付近のピークは消失していた。同時に、分光電気化学測定を行なった。自然電位付



Scheme 5

近と還元されるであろう電位をかけたところ、化学的還元と同様な吸収ピークの変化が見られた。このことにより中心の2つのニッケルは+2、+2 価に還元されたと考えられる。

ニッケル中心の価数を決定するためにテトラブチルアンモニウムブロミドをカウンターイオンとして添加した。錯体 **3d** とカウンターイオンをジクロロメタン中で反応させ、蒸気拡散法にてこの溶液の結晶化を試みたところ、13 日後には溶液の色が茶色から赤紫色に変化していた。その色の変化前後の吸収スペクトルを比較したところ、+2、+3 価種から+2、+2 価種に特徴的なピークの変化が観測された。このことにより、錯体 **3d** は、カウンターイオンの影響により還元されたと考えられる。また、錯体 **3d** を DMF や DMSO などの配位性溶媒に溶かした際にも、同様な吸収ピークの変化が見られた。

最後にドライジクロロメタン中で錯体 **3d** と  $\text{KO}_2$  を反応させることで、 $\text{O}_2^-$  から  $\text{O}_2$  への酸化反応を試みた。実験は、閉鎖系循環装置を用い、GC にて酸素発生量を調べた。その結果、酸素の発生が確認でき、2.5 日後の TON は 25 を超えた。したがって、**3d** は触媒的に作用している。反応後の吸収スペクトルを測定したところ、+2、+3 価種から+2、+2 価種に変化していることがわかった。これらのことから、酸化型 Ni-SOD の  $\text{O}_2^-$  から  $\text{O}_2$  への酸化反応を再現できたといえる。

1) E. M. Gale, et al., *Inorg. Chem.*, **50**, 9216–9218 (2011).

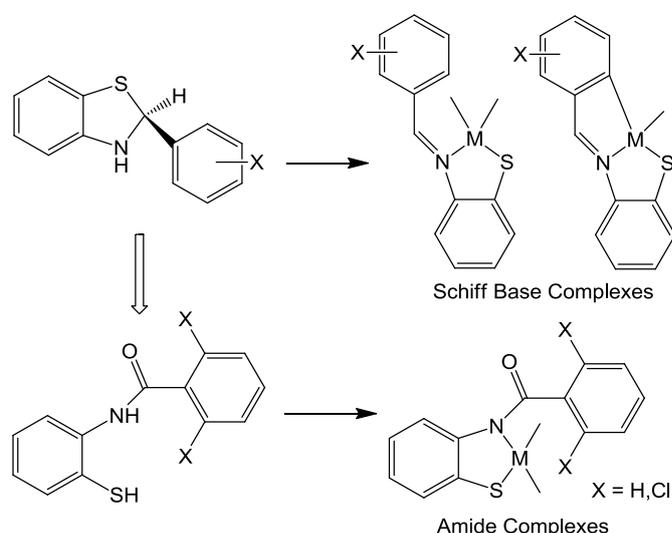
## 概要

## [緒言]

Schiff塩基配位子はキレート配位子として機能し、様々な遷移金属錯体の合成に使われてきた。しかし、そのほとんどはN,Oキレート配位子を含む錯体であり、N,Sキレート配位子を含む Schiff塩基錯体の報告例は少ない。そこで本研究室では、これまで硫黄原子の高い反応性を環状構造をとることで抑えたベンゾチアゾリン類を用いて数多くの含硫 Schiff塩基錯体を合成してきた。

一方、同様な骨格構造を有する含硫アミド配位子は、中心金属に対する電子的な働きかけが大きく異なることが予想されるにもかかわらず、その合成例は極めて少ない。

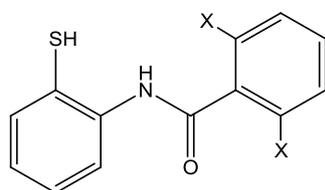
そこで本研究では、配位原子として硫黄を含み、 Schiff塩基配位子と類似の骨格構造を有するアミド配位子を用いて金属錯体を合成し、その性質を明らかにすることを研究目的とする。オルトメタル化反応を考慮して、側鎖ベンゼン環のオルト位に特に置換基を有しないものと塩素原子を有するものの二種類を用いた(右図)。



## [実験]

錯体の合成に使用した二種類の含硫アミド配位子の代表的な合成法は、まず、トリエチル

アミン存在下、2,2'-ジチオジアニリンにベンゾイルクロライドをゆっくりと滴下することによりジスルフィド化合物を合成する。そして、その化合物にNaBH<sub>4</sub>を加え、酢酸水溶液を滴下することでS-S結合を切断し含硫アミド配位子を得ることができる(下図)。目的とする含硫アミド金属錯体の主な合成法は、それら含硫アミド配位子と水酸化カリウムを含む溶液に酢酸パラジウム(II)を加えた後、室温で攪拌することで合成した。生成物の同定は、吸収、<sup>1</sup>H NMR、IR、X線結晶解析などにより行った。

H<sub>3</sub>L1, X = HH<sub>2</sub>L2, X = Cl

## 含硫アミド配位子

## [結果と考察]

二種の含硫アミド配位子の同定は、<sup>1</sup>H NMR、IR スペクトルより行った。

パラジウム(II)錯体の合成においては、まず、塩基を加えない条件でエタノール中、含硫アミド配

位子と酢酸パラジウム (II) を反応させた。その結果、ベンズチアゾールが生成し、パラジウム錯体は得られなかった。そこで、エタノール中、配位子( $H_3L1$ )、塩基として水酸化カリウムを用い、酢酸パラジウム (II) との反応を試みた。 $H_3L1 : KOH : Pd^{II} = 3 : 3 : 1$  の条件で得られたパラジウム (II) 錯体(1a)は、 $^1H$  NMR スペクトルにおいて 9.32 ppm と 10.1 ppm にアミド窒素上のプロトンに帰属できる特徴的なシグナルを示した。また、IR スペクトルでは、S-H の伸縮振動に相当する吸収がみられなかったことから、硫黄原子とパラジウムが直接結合を形成していると推測される。次に、その生成物をろ別したろ液にカウンターイオンを加えることで得られたパラジウム (II) 錯体(1a')についても  $^1H$  NMR スペクトルを測定したところカウンターイオンを加える前の錯体(1a)と同様なシグナルが観測されたため、カウンターイオン添加前後で同じ錯イオンが生成していると考えられる。この錯体(1a')を 1,2-ジクロロエタン/ジエチルエーテルによる蒸気拡散法で結晶化することによって得られた針状結晶を X 線結晶解析にかけたところ、図のように硫黄原子で架橋した二核パラジウム (II) 錯体であることがわかった。

$C_{110}H_{132}N_5O_6Pd_2S_6$

triclinic

P-1

$a=12.073(4)$  Å

$b=15.803(6)$  Å

$c=16.180(8)$  Å

$\alpha=64.36364(13)^\circ$

$\beta=68.088(14)^\circ$

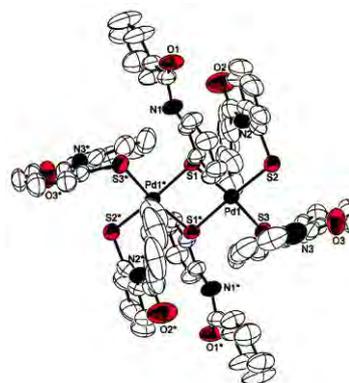
$\gamma=80.520(11)^\circ$

$V=2582.0(18)$  Å<sup>3</sup>

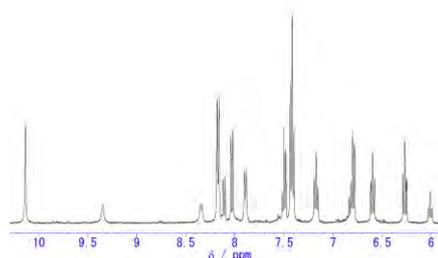
$Z=1$

$R1=0.0605$

$wR2=0.1388$

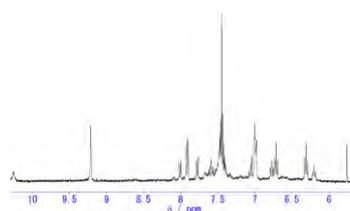


錯体  $[1a']_2^{2+}$  の構造

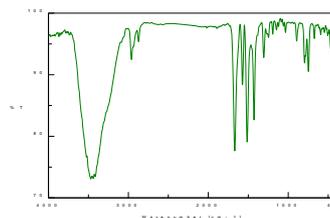


錯体  $1a'$  の  $^1H$  NMR スペクトル

次に、 $H_2L2$  配位子に変えて、エタノール中、塩基として水酸化カリウムを用い、酢酸パラジウム (II) の反応を同じ反応比での合成を試みた。その結果、得られたパラジウム (II) 錯体(2a)は  $^1H$  NMR スペクトルにおいてブロードなシグナルが観測された。また、IR スペクトルには S-H に相当する吸収がみられなくなっていたことから硫黄原子とパラジウムが直接結合を形成していると推測した。また、この反応溶液にカウンターイオンを加えて得られたパラジウム錯体(2a')では  $^1H$  NMR スペクトルにおいて下図のようなシャープなシグナルが観測された。また、IR スペクトルには S-H の伸縮振動に相当する吸収がみられなかったため、S-H の水素がはずれ、硫黄原子とパラジウムが直接結合を形成していると推測できる。

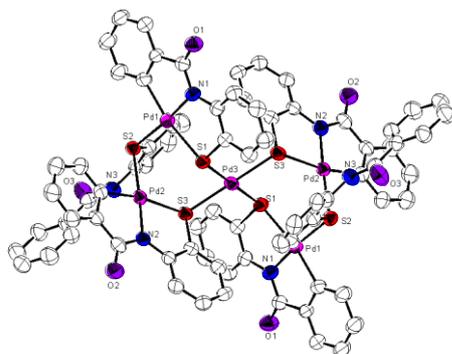


錯体  $2a'$  の  $^1H$  NMR スペクトル (in  $DMSO-d_6$ )



錯体  $2a'$  の IR スペクトル

次に、配位子(H<sub>3</sub>L1)、水酸化カリウムおよび酢酸パラジウム (II) の反応比を 2 : 4 : 1 に変えて錯体の合成を試みた。その結果、得られたパラジウム錯体 (II) (1b)は <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて 1a とは異なるシグナルが観測された。また、IR スペクトルでは S-H に相当する吸収がみられなかったため、S-H の水素がはずれ、硫黄原子とパラジウムが直接結合を形成していると推測できる。この錯体をアセトニトリル/ジエチルエーテルによる蒸気拡散法で結晶化することによって得られた板状結晶を X 線結晶解析にかけたところ、下図のように硫黄架橋した五核パラジウム (II) 錯体であることがわかった。



錯体 [1b]<sup>4+</sup>の構造



triclinic

*P*2<sub>1</sub>/*n*

*a*=13.3328(11) Å

*b*=23.7453(18) Å

*c*=18.5798(15) Å

$\beta$ =93.968(2) °

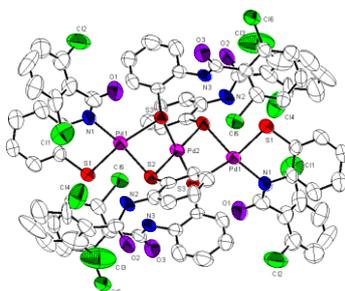
*V*=5868.1(8) Å<sup>3</sup>

*Z*=2

*R*1=0.0513

w*R*2=0.1293

さらに、エタノール中、H<sub>2</sub>L2 配位子および水酸化カリウムと酢酸パラジウム (II) との反応を同じく 2 : 4 : 1 の反応比で試みた。その結果、得られたパラジウム錯体(2b)は <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて 1b とは異なるシグナルが観測され、IR スペクトルでは S-H に相当する吸収がみられなかったため、S-H の水素がはずれ、硫黄原子とパラジウムが直接結合を形成していると推測できる。この錯体をアセトニトリル/ジエチルエーテルによる蒸気拡散法で結晶化することによって得られた板状結晶を X 線結晶解析にかけたところ、下図のように硫黄架橋した三核パラジウム (II) 錯体であることがわかった。



錯体 [2b]<sup>2+</sup>の構造



monoclinic

*C*2/*c*

*a*=38.622(11) Å

*b*=9.959(2) Å

*c*=27.297(8) Å

$\beta$ =117.295 °

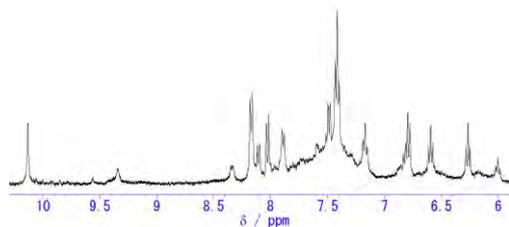
*V*=9330(4) Å<sup>3</sup>

*Z*=4

*R*1=0.1114

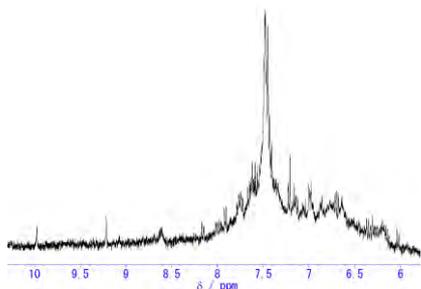
w*R*2=0.2514

次に、配位子(H<sub>3</sub>L1)、水酸化カリウムおよび酢酸パラジウム (II) の反応比を 4 : 10 : 1 に変えて合成した。その結果得られたパラジウム (II) 錯体は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて 1a や 1a'と同じシグナルが観測された。したがって、錯体 1a と同じ三核錯体が得られたと考えられる。

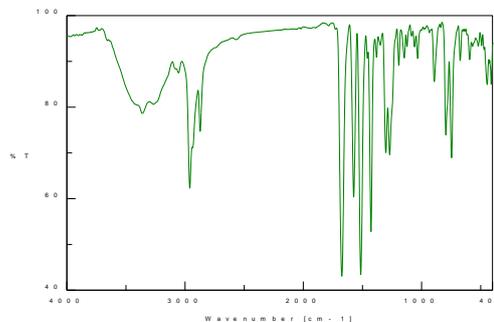


$\text{H}_3\text{L1} : \text{KOH} : \text{Pd}^{\text{II}} = 4 : 10 : 1$  の反応比で  
得られた錯体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (in  $\text{DMSO}-d_6$ )

さらに、エタノール中、 $\text{H}_2\text{L2}$  配位子および水酸化カリウムの溶液に酢酸パラジウム (II) を 5 : 5 : 2 の反応比で加え、析出した沈殿物をろ別後カウンターイオンを加えて得られたパラジウム (II) 錯体 ( $2c'$ ) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは錯体  $2a'$  と似ていた。

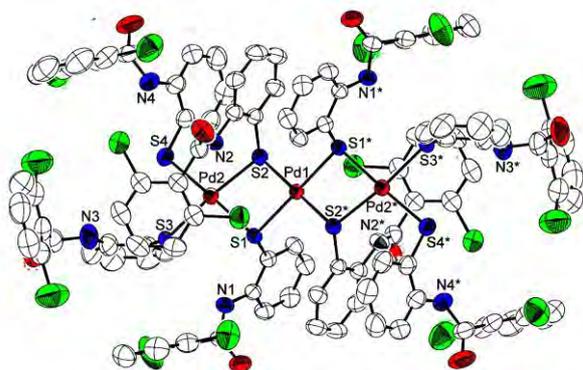


錯体  $2c'$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (in  $\text{DMSO}-d_6$ )



錯体  $2c'$  の IR スペクトル

この錯体をアセトニトリル/ジエチルエーテルによる蒸気拡散法で結晶化することによって得られた結晶を X 線結晶解析にかけたところ、下図のように硫黄架橋した三核パラジウム錯体であることがわかった。



錯体  $[2c']_2$  の構造

$\text{C}_{140}\text{H}_{142}\text{Cl}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Pd}_3\text{S}_8$

triclinic

$P\bar{1}$

$a=14.149(3)$  Å

$b=14.609(3)$  Å

$c=19.604(4)$  Å

$\alpha=102.698(3)^\circ$

$\beta=108.314(3)^\circ$

$\gamma=95.683(2)^\circ$

$V=3690.5(14)$  Å<sup>3</sup>

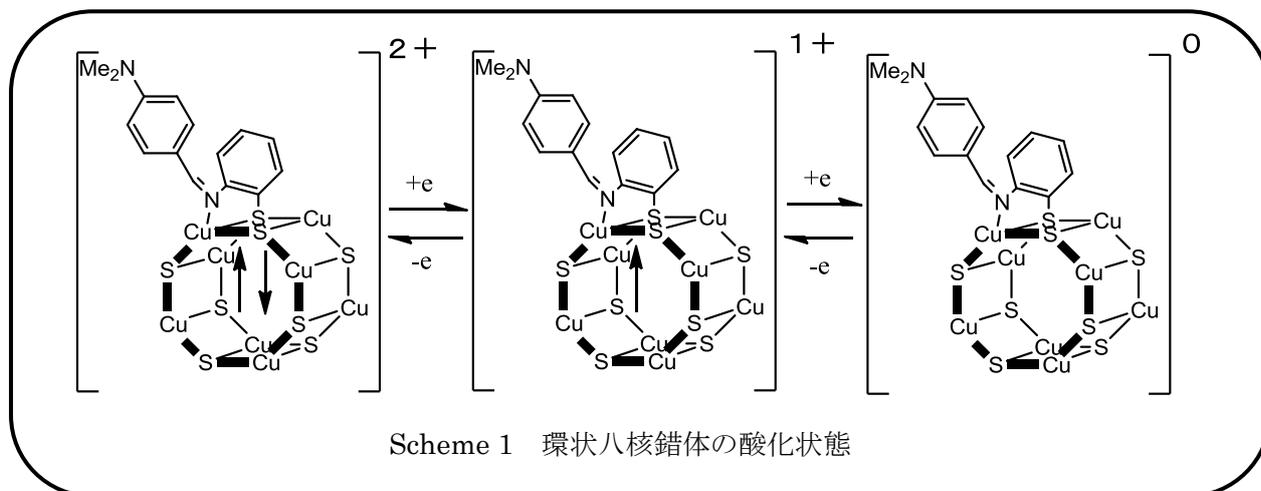
$Z=1$

$R1=0.0627$

$wR2=0.1661$

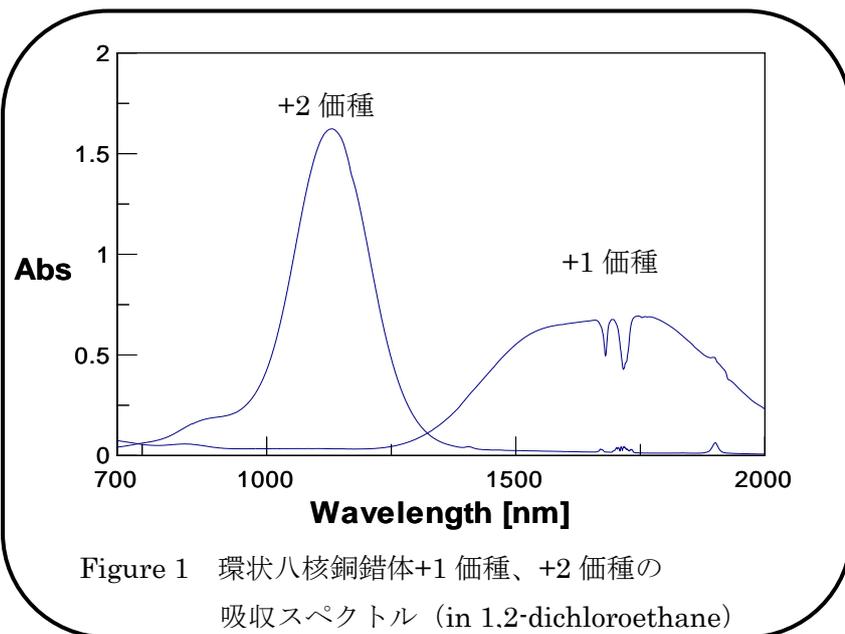
《 諸言 》

Schiff塩基配位子は、多くの場合 N,O キレート配位子として機能し、様々な遷移金属錯体の合成に使用されてきた。一方、ベンゾチアゾリン類は Schiff塩基を持つ N,S キレート配位の金属錯体を得るのに適した出発物質であることが知られている<sup>1)</sup>。そして、2-置換ベンゾチアゾリン類と種々の金属イオンを反応させると、様々な金属錯体を形成する。例えば、2-(4-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾリンと酢酸銅(II)一水和物の反応では、8つの N,S キレート配位子と8つの銅イオンからなる硫黄架橋環状八核銅錯体(Scheme 1)<sup>2)</sup>が形成され、これは0、+1、+2 価の3つの酸化状態をとり得る特徴があるこ



とが報告されている。この反応で配位子の半分は銅(II)を銅(I)に還元するために消費されていると推測される。また、その八核錯体は溶媒などの合成条件により同一の配位子にも関わらず配位様式が異なり、

核数までもが変化する性質を持っている。このような環状八核銅錯体の分光学的特徴として、+1 価種と+2 価種の吸収スペクトルにおいて、それぞれ近赤外領域に特徴的な吸収ピークを示すことも明らかとなっており、+1 価種では 1700 nm 付近にブロードな吸収帯が見られ、+2 価種では 1200 nm 付近にピークが見られる(Figure 1)。

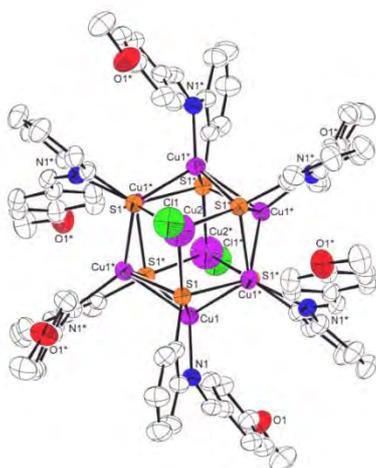


また、昨年度までの当研究室での研究により、2-(4-メトキシフェニル)ベンゾチアゾリンと銅(II)

との反応から、環状六核骨格を有する八核銅錯体(Figure 2)が得られることも明らかとなっている<sup>3)</sup>。この構造では、6つの N,S キレート配位子と6つの銅イオンからなる環状六核骨格の上下に銅原子が1

つずつ結合し、八核銅錯体を形成している。この錯体の分光的特徴として、吸収スペクトルにおいて強度の弱いブロードな吸収帯が 1700 nm 付近に見られる。

ここまでに挙げた錯体は、出発物質として側鎖のフェニル基の 4 位を置換したベンゾチアゾリンを使用しているが、本研究では、フェニル基の 3,5 位を置換したベンゾチアゾリン類と銅イオンを反応させ、生成する錯体の構造や性質を明らかにすることを目的とした。



Empirical formula	C <sub>84</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>
Formula weight	2200.89
Crystal system	trigonal
Space group	<i>R</i> -3
<i>a</i> , Å	20.646(4)
<i>c</i> , Å	23.370(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	8627(3)
<i>Z</i>	3
<i>R</i> 1	0.1138
<i>wR</i> 2	0.2952

Figure 2 環状六核骨格を有する八核銅錯体の結晶学的データ

#### 《方法》

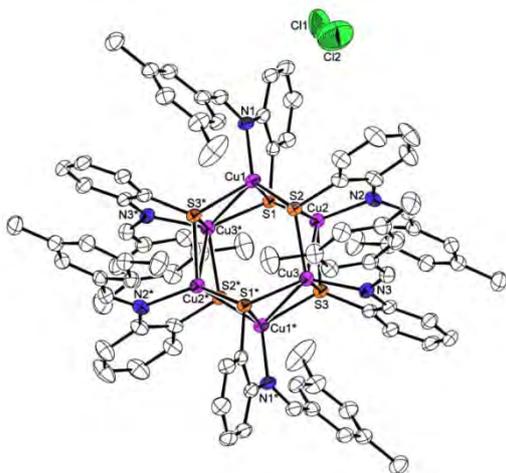
窒素雰囲気下、2-(3,5-ジメチル)フェニルベンゾチアゾリンとテトラキスアセトニトリル銅(I)過塩素酸塩を室温で反応させることにより得られた、暗茶色の粉末状錯体をジクロロメタンに溶かし、貧溶媒としてペンタンを用いた蒸気拡散法による結晶化を窒素下で行ったところ、黒色ブロック状の結晶である錯体 1 が得られた。また、同じ溶媒を用い、空气中で蒸気拡散法による結晶化を行ったところ、窒素下で得られた結晶と同様に、黒色ブロック状の結晶である錯体 2 が得られた。

同じく窒素雰囲気下、2-(3,5-ジクロロ)フェニルベンゾチアゾリンとテトラキスアセトニトリル銅(I)過塩素酸塩を室温で反応させることで黒色の粉末状錯体である錯体 3 を得た。

#### 《結果と考察》

2-(3,5-ジメチルフェニル)ベンゾチアゾリンとテトラキスアセトニトリル銅(I)過塩素酸塩との反応により得られた暗茶色の錯体の分光的特徴として、吸収スペクトルにおいて 1400 nm 付近にブロードな吸収帯が見られた。これは、今まで合成されてきた環状八核錯体や、環状六核の骨格を有する八核錯体のものとは明らかに異なるものである。そこで、暗茶色の錯体の結晶化を蒸気拡散法により行ったところ、黒色ブロック状の結晶が得られた。結晶化は、シュレンクを用いた窒素下、試験管を用いた空气中の 2 種類の条件下で行ったが、単結晶 X 線結晶解析の結果から、それぞれまったく異なる構造を有する錯体を得られたことが明らかとなった。

窒素下で得られた結晶は、これまで研究されてきた環状八核銅錯体、または環状六核骨格を有する八核銅錯体ではなく、6つの N,S キレート配位子と 6つの銅イオンから成る環状六核構造の錯体であることが明らかとなった(錯体 1、Figure 3)。この構造はカウンターイオンとして 2 個の塩化物イオンを持



Empirical formula	$C_{90}H_{84}Cl_2Cu_6N_6S_6$
Formula weight	1858.68
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
$a$ , Å	21.865(4)
$b$ , Å	16.931(3)
$c$ , Å	26.687(5)
$\beta$ , °	109.574(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	9309(3)
$Z$	4
$R1$	0.0570
$wR2$	0.1809

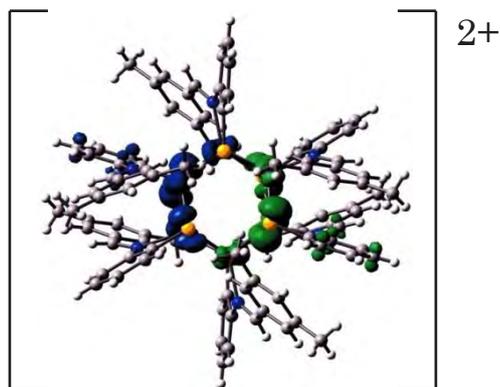
Figure 3 環状六核銅錯体(錯体 1)の結晶学的データ

ち、全体で+2 価種であると考えられる。さらに、DFT 計算の結果(Figure 4)から、環状六核錯体は銅 3 個ずつで 1 つのスピンを形成し、計 2 つのスピンをそれぞれ逆向きに存在しており、環状六核骨格の

環全体に電子が非局在化しているため、6 個の銅原子はすべて等価の +1.33 価であると考えられる。

また、この結晶と粉体状態の錯体の 1,2-ジクロロエタン溶液の吸収スペクトルを比較してみると、いずれも 1400 nm 付近に特徴的なブロードな吸収帯が観測された(Figure 5)ことから、これは環状六核銅錯体の+2 価種に特徴的なスペクトルであると考えられる。

一方、空气中で得られた結晶は硫黄架橋二核銅錯体であることが明らかとなった(錯体 2、Figure 6)。この二核構造においては、酸素原子が硫黄原子に直接結合した部位を持っており、 $Cu_2S_2$  ダイヤモンドコアを有している。これらの結果から、最初に単離された暗茶色の粉体状の錯体はもともと環状六核構造であるが、空气中で容易に酸化され二核構造へと変化するものと考えられる。また、これまで合成されてきた環状六核骨



The spin density phases are indicated in blue and green.

Figure 4 環状六核銅錯体(錯体 1)の電子状態

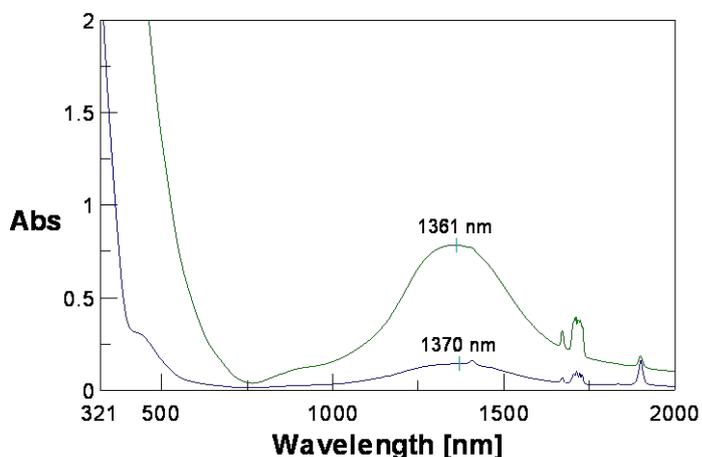
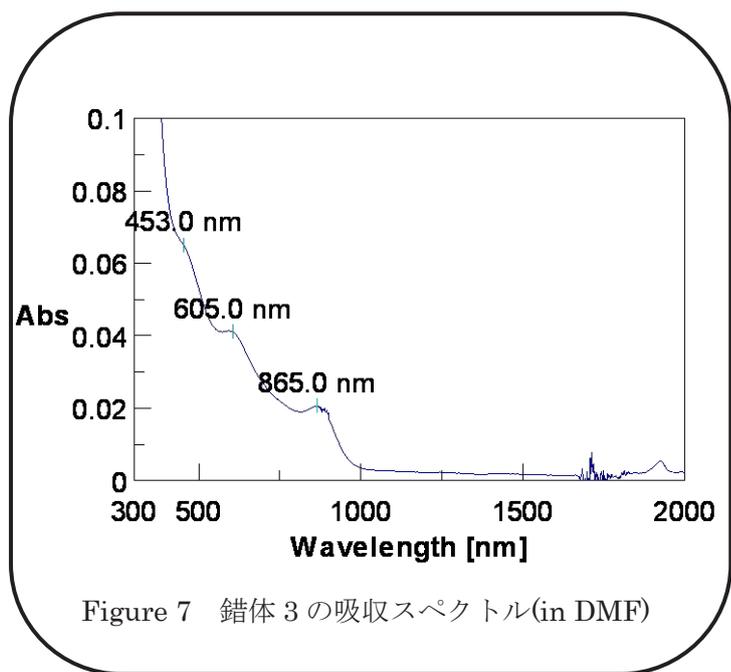
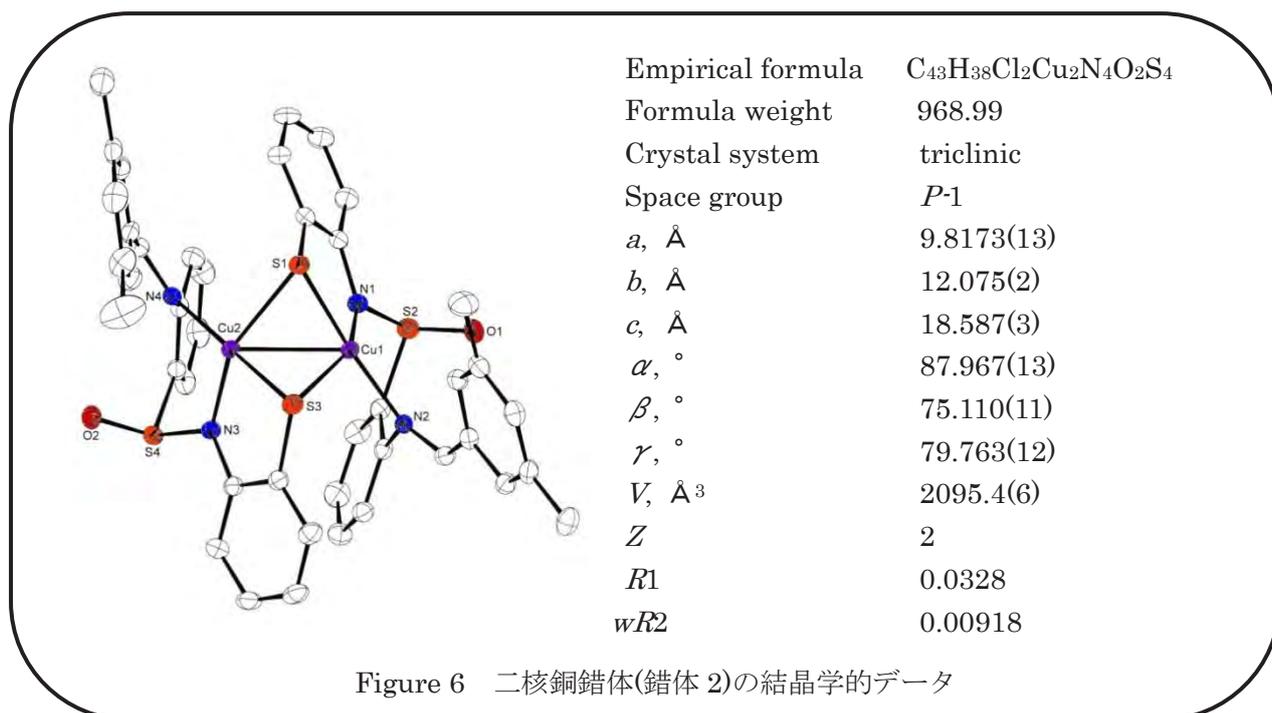


Figure 5 粉体状態(緑線)、結晶状態(青線)の錯体 1 の吸収スペクトル (in 1,2-dichloroethane)

格を有する八核銅錯体との構造上の大きな違いの原因は、置換基の立体障害によるものと推測している。



そこで次に、配位子上の置換基(-CH<sub>3</sub>)を、ほぼ同じ大きさの別の置換基(-Cl)に変えて、環状六核銅錯体が得られるかどうかを検証した。2-(3,5-ジクロロフェニル)ベンゾチアゾリンとテトラキシアセトニトリル銅(I)過塩素酸塩との反応により得られた黒色の錯体(錯体 3)の吸収スペクトルを測定したところ、錯体 1 とは明らかに異なる吸収スペクトルが観測された(Figure 7)。これは、今まで合成されてきた環状八核錯体や、環状六核の骨格を有する八核錯体のものとも明らかに異なるものであるが、その詳細については現在検討中である。

《参考文献》

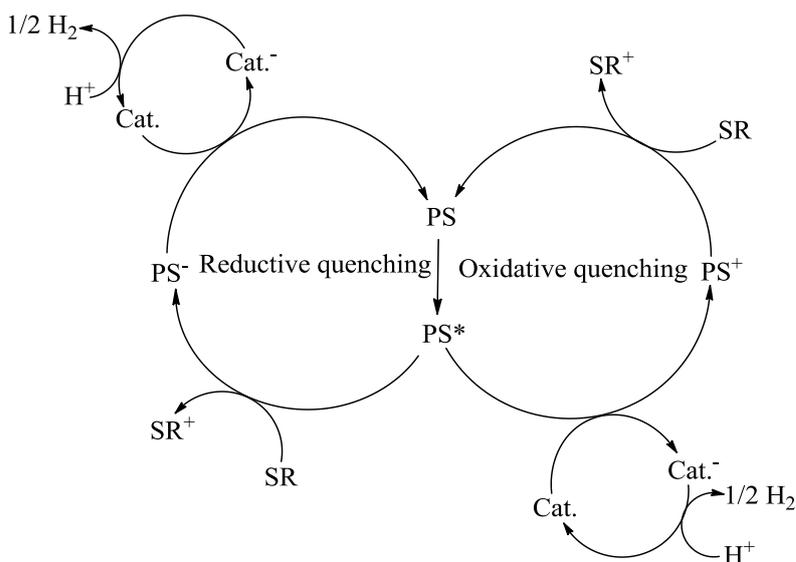
- 1) a) L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta*, **1967**, *1*, 365.  
 b) L. F. Lindoy, D. H. Busch, V. Goedken, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 683.
- 2) T. Kawamoto, M. Nishiwaki, M. Nishijima, K. Nozaki, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9842.
- 3) 神奈川大学理学部化学科卒業研究論文, 石嶺優, **2011**.

## Introduction

可視光を活用して水から水素分子と酸素分子を生成するための錯体触媒の開発は、近年非常に注目を集めている。1972年に本多・藤島効果が *Nature* にて報告されて以来、分子触媒を用いた均一系光触媒の研究などが勢力的に行われている<sup>1)</sup>。この水の光分解反応により生成する水素分子は、持続可能なエネルギーへと変換できることから、環境問題、エネルギー問題の解決に向けて非常に重要な研究課題と言える。水の分解反応からは水素分子と酸素分子が生成することから、

二つの反応システム(水の酸化と還元)に分けられることができる。その半反応の水の還元反応は、Multi-component system がよく利用されている<sup>2-6)</sup>。このシステムは、光増感剤(PS)、水の還元触媒(WRC)、犠牲剤(SR)、電子伝達剤から成る。このシステムの触媒サイクルを Scheme 1 に示す。この Multi-component system では、酸化的消光、還元的消光の二つの反応経路が考えられ、還元的消光は、励起された PS\* が SR によって PS<sup>-</sup> となることで十分な還元電位を生み出し、WRC に電子を与えることで、最終的に水のプロトンに電子を供与し水素分子が生成される経路である。一方、酸化的消光は励起された PS\* が WRC によって消光され、そこで水素が発生する経路である。また、光増感剤には様々な化合物が使われている。代表例としては、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> を基本骨格に用いた錯体<sup>2)</sup>、Pt を中心金属とする錯体<sup>3)</sup>、Re 錯体<sup>4)</sup>、Zn 錯体<sup>5)</sup>、有機色素<sup>6)</sup>などが挙げられる。最近では、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> より発光量子収率の高い [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup> を光増感剤として使用した触媒反応も行われている<sup>7)</sup>。さらに、還元触媒については様々な分子触媒が検討されており、Pt<sup>2)</sup>、Fe<sup>7)</sup>、Rh<sup>8)</sup>、Co<sup>9)</sup>などを中心金属にもつ錯体が数多く報告されている。犠牲剤としては、TEOA(トリエタノールアミン)、TEA(トリエチルアミン)、EDTA-2Na、BNAH(1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド)などが使用されている。

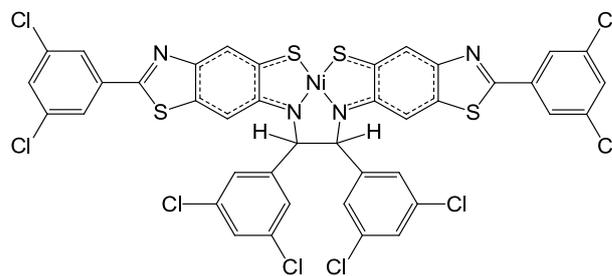
一方、ジチオレン型錯体に代表されるノンイノセントな配位子をもつ遷移金属錯体は、多様な酸化還元状態を示し、電気伝導性や近赤外線吸収といった特性を持つ<sup>10,11)</sup>。当研究室では、アルデヒドと第一アミンである 2-アミノベンゼンチオールより得られるベンゾチアゾリン類を用いて含硫シッフ塩基配位子を有する金属錯体を合成してきた。その中で、いくつかの特異な反応性や特性を示す金属錯体が報告されている<sup>12)</sup>。また、電気伝導性を示す錯体を得るために、配位子としてベンゾチアゾリンの代わりに共役拡張型配位子であるビスチアゾリン類を用いたニッケル錯体も報告されている<sup>13)</sup>。この錯体もノンイノセントな配位子をもち、その吸収スペクトルはベンゾチアゾリンから得られるニッケル錯体よりも近赤外領域の長波長側に特徴的な吸収ピークを示した。このことは中心金属まわりのπ系が広がったことを示唆する。その結果、ビスチアゾリン類から得られるニッケル錯体は電気伝導性を示し、半導



Scheme 1 Multi-component system in water photo-reduction

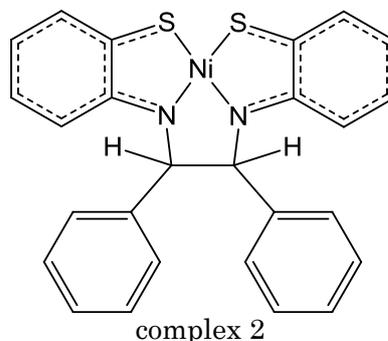
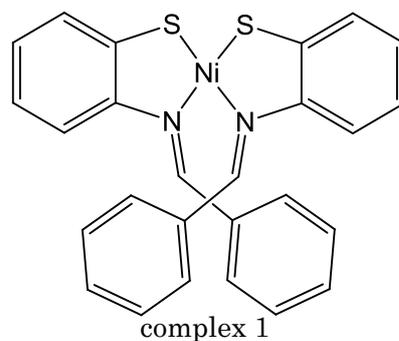
体であることがわかった。ノンイノセントな配位子を有する錯体は、二電子移動可能な酸化還元活性種であるため、触媒反応中に高エネルギーなラジカル反応を引き起こさないことが予想されることから、水の光還元反応の有効な触媒として期待できる。

そこで本研究では、Pt、Pd と比べて安価な金属である Ni を中心金属にもつ錯体を触媒とする水の光還元反応の開発を目的とした。これまでの研究により、共役拡張型配位子を有する錯体の側鎖ベンゼン環の 3,5 位に塩素原子を導入したニッケル錯体(右図)の 0 価種が触媒として機能することを明らかにした。しかし、この錯体は溶解性に乏しく、同時に生成する 0 価種と -1 価種を別々に単離することが困難であった。また、-1 価種のカウンターイオンの交換も難しかった。そこで、より単純なノンイノセントな配位子を有する錯体を均一系触媒として使用し、さらに、光増感剤を  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  から  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  に代えることで電子移動効率を上げた Multi-component system での水の光還元反応を行った。



## Results and Discussion

2-フェニルベンゾチアゾリンと酢酸ニッケル(II)四水和物をモル比 2 : 1 の割合でエタノールに加え、30 分間還流した。その溶液をろ過し、茶色の粉末(complex 1)を得た。complex 1 を 100 mL のトルエン中で 20 分間還流し、ろ過後、そのろ液を濃縮乾固した。得られた黒色粉末をジクロロメタンに溶かし、シリカゲルカラムにかけ、最初に溶出した青いバンドを集め、濃縮乾固することで濃青色の粉末(complex 2)を得た。complex 1 と 2 は、UV/vis/NIR、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトル、元素分析により同定した。また、complex 2 の CV 測定では二つの酸化還元波がみられ、 $E_{1/2} = -0.44 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = -1.39 \text{ V}$  に酸化還元電位を示し、二電子が関与する 0 価、-1 価、-2 価の状態をとりうることを確認した。



閉鎖系循環装置

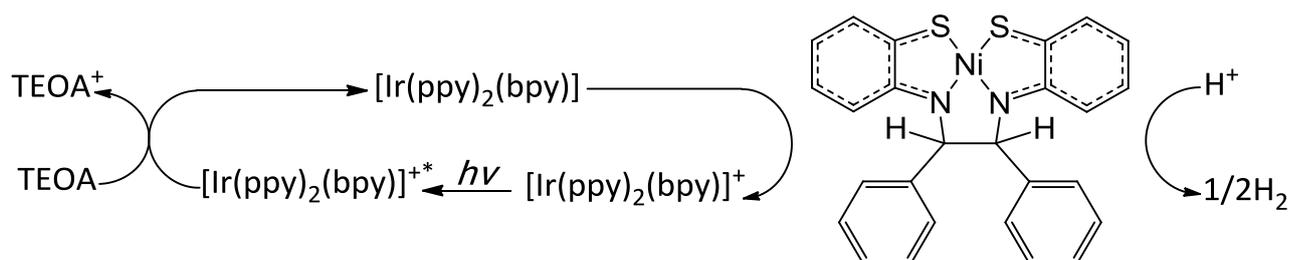
水の光還元反応は、写真にて示した閉鎖系循環装置で行い、complex 2 を還元触媒、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  を光増感剤として用い、反応溶液を THF :  $\text{H}_2\text{O}$  : TEOA(犠牲剤) = 9 : 3 : 1 に調整して、420 nm 以上の可視光により行った。触媒量を 20、30、40、50、60、90  $\mu\text{M}$ 、光増感剤( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ )を 2.5 mM の濃度に調整した各サンプルの光還元反応による水素発生量と TON を Table 1 に示す。なお、触媒がない条件でも水素発生を確認した。各サンプルにおいて、TON が 1 を超えたことから触媒作用があることがわかった。触媒がない場合と比べて触媒があるほうが、水素発生量がかなり多いことも確認できた。この結果、complex 2 が 40  $\mu\text{M}$  の条件下で最も高い触媒活性を示し、TON は 1408.65 となった。また、complex 2 を 40  $\mu\text{M}$ 、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  を 2.5、3.0、4.0 mM にそれぞれ調製し、触媒反応を行った。この結果を Table 2 に示す。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  が多量であるほど触媒活性が高まることを予想

したが、2.5 mM の時が最も触媒活性が高いことがわかった。したがって、この触媒反応システムにおける最適量は、complex 2 が 40  $\mu\text{M}$ 、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  が 2.5 mM であることがわかった。

また、触媒反応中の反応溶液の UV/vis/NIR スペクトルの経時変化を測定した。 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 由来の吸収ピークは時間とともに変化したことから、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ において電子移動があったことがわかった。complex 2 由来の吸収ピークの経時変化では、3 分後に 831 nm の吸収ピークにおいて急激な吸収強度の減衰がみられ、また、700 nm 付近に新たなピークが現れた。これは、電子の授受により錯体触媒が 0 価種から -1 価種さらに -2 価種へと変化したことによると考えられる。

次に、触媒反応経路を明らかにするため

に消光実験を行った。complex 2 と  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ のそれぞれの CV の結果から理論上の電子移動は可能であるため、酸化的消光の反応経路であると推測できる。しかし、THF 中の  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  (0.25 mM)の溶液と  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ に complex 2 (40  $\mu\text{M}$ )を加えた溶液の二つサンプルの蛍光発光スペクトルを測定した結果、complex 2 を加えた場合でも強度に大きな変化はなかった。また、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ が TEOA により消光される(還元的消光)ことは既に報告されているため<sup>14)</sup>、触媒反応経路は還元的消光であると考えられる(Scheme 2)。



Scheme 2 Multi-component system in water photo-reduction reaction

水素源が  $\text{H}_2\text{O}$  であることを証明するために、 $\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{D}_2\text{O}$  に代えて触媒反応を行い、発生した気体を集めて GC-MS スペクトルを測定した。その結果から発生した気体の分布比を求めたところ、 $\text{D}_2$ , 32.4%; HD, 39.9%;  $\text{H}_2$ , 27.7%となった。この結果、 $\text{D}_2$  と HD が 7 割を占めていることから水素源は  $\text{H}_2\text{O}$  であることがわかった。

XPS スペクトルでは、触媒反応前後での Ni(II)のピークは一致していなかった。この原因については今現在検討中である。UV/vis/NIR スペクトルでは、触媒反応前後でピークに大きな変化はみられなかったが、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルでは、触媒反応前後のスペクトルが変化していたため、-2 価種へと還元されたと考えられる。なお、吸収ピークが変化していないように見えたのは、-2 価種から 0 価種に容易に空気中で酸化されたことによると考えられる。

Table 1  $\text{H}_2$  generation and turnover numbers in the catalytic system containing  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  (2.5 mM)

complex 2 / $\mu\text{M}$	$\text{H}_2$ for 10 h /mol	max TON for 10 h
40	0.000284	1408.65
30	0.000181	1256.22
20	0.000118	1172.34
50	0.000226	1014.60
60	0.000284	926.44
90	0.000228	519.38
Non-catalyst	0.0000237	—

Table 2  $\text{H}_2$  generation and turnover numbers in the catalytic system containig complex 2 (40  $\mu\text{M}$ )

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ /mM	$\text{H}_2$ for 10 h /mol	max TON for 10 h
2.5	0.000284	1408.65
3.0	0.000267	1322.01
4.0	0.000261	1291.64

最後に complex 1 のシッフ塩基錯体と complex 3(右図)の触媒活性を調べた。complex 3 は、complex 2 と同様な手順で、ベンズアルデヒドを 2,6-ジクロロベンズアルデヒドに代えて合成した。complex 3 は中心金属のニッケルの上下を 2,6 位の塩素原子が塞いでいることから、触媒の活性部位を調べるために用いた。complex 1 の触媒反応では TON 397.07、complex 3 の触媒反応では TON 1217.33 となった(Table 5)。complex 1 は complex 2 と比べて TON が大きく低下したことから、complex 1 の触媒活性そのものが低い、もしくは complex 2 に変化した一部が触媒作用を及ぼしたとも考えられる。また、complex 3 と complex 2 の TON の差は約 200 であったが、これは塩素原子の重原子効果による低下と考えられ、complex 2 とほぼ同じ触媒活性とみなせる。したがって、complex 2 の活性部位は硫黄原子であると推測される。以上結果から、complex 2 が 2 分子関与した反応機構、もしくは単分子による反応機構が考えられる。

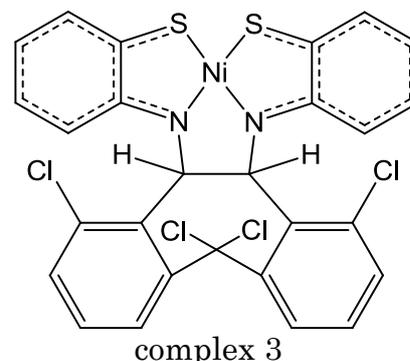


Table 5 H<sub>2</sub> generation and turnover numbers in the catalytic system containig [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup> (2.5 mM)

entry	H <sub>2</sub> for 10 h / mol	max TON/AS for 10 h
complex 1	0.0000801	397.07
complex 2	0.000284	1408.65
complex 3	0.000240	1217.33

## References

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37–38 (1972).
- 2) K. Sakai, Hironobu Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2753-2766 (2007).
- 3) Pingwu Du, Jacob Schneider, et al., *Inorg. Chem.*, **48**, 4952-4962 (2009).
- 4) Aziz Fihri, et al., *Dalton Trans.*, 5567-5569 (2008).
- 5) A. M. Kluwer, R. Kapre, M. Lutz, *PNAS*, **106**, 10460-10465.
- 6) Zhiji Han, Alexandre Pereira, et al., *Angew. Chem.*, **51**, 1667-1670 (2012).
- 7) Licheng Sun, Bjorn Akermark, Sascha Ottet, *Coord. Chem.*, **249**, 1653-1663 (2005).
- 8) Eric D. Cline, Samantha E. Adamson, et al., *Inorg. Chem.*, **47**, 10378-10388 (2008).
- 9) Sebastian Losse, Johannes G. Vos, Sven Rau, *Coord. Chem.*, **254**, 2492-2504 (2010).
- 10) E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, 2004, **52**.
- 11) a) R. H. Holm, A. L. Balch, A. Davison, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2866 (1967).  
b) Z. Dori, R. Eisenberg, E. I. Stiefel, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1506 (1967).
- 12) T. Kawamoto, H. Kuma, and Y. Kushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1599 (1997).
- 13) T. Kawamoto, K. Takeda, M. Nishiwaki, et al., *Inorg. Chem.*, **46**, 4239-4247 (2007).
- 14) a) M. Mauro, G. D. Paoli, M. Otter, et al., *Dalton. Trans.*, **40**, 12106-12116 (2011).  
b) M. S. Lowry, W. R. Hudson, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14129-14135 (2004).  
c) F. Gartner, D. Cozzula, S. Losse, et al., *Chem. Eur. J.*, **17**, 6998-7006 (2011).

# 担持 8-10 族金属触媒によるエタノール及びエチレングリコール水溶液からの水素生成反応に対する Re の添加効果

内藤研究室

野澤 寿章 (工学研究科 応用化学専攻 201070123)

## 1. 緒言

近年、クリーンなエネルギー源として水素が注目されており、その製造法が幅広く研究されている。中でもアルコール類の液相改質反応は、バイオマス由来原料を用いることで脱化石資源化を図ることができ、また、水蒸気改質に比べ、低温での反応による省エネルギー化も達成できることから注目されている。当研究室では、担持 8-10 族金属触媒上でのエタノール液相改質反応において、金属や担体の種類、担持金属粒子径、反応温度、反応溶液の pH など、液相反応が様々な条件に影響を受けることを明らかとした。本研究では、エタノール(EtOH)の他に多価アルコールのエチレングリコール(EG)とグリセロールの液相反応を行い、反応性の差異を検討した。また、反応速度や選択性の向上を目指して、Rh 及び Ir 触媒に第二金属として Re を逐次含浸法で添加し、様々な反応条件において添加効果を検討した。更に、Re 添加触媒の活性点構造に対する知見を得るため、種々のキャラクタリゼーションを行った。

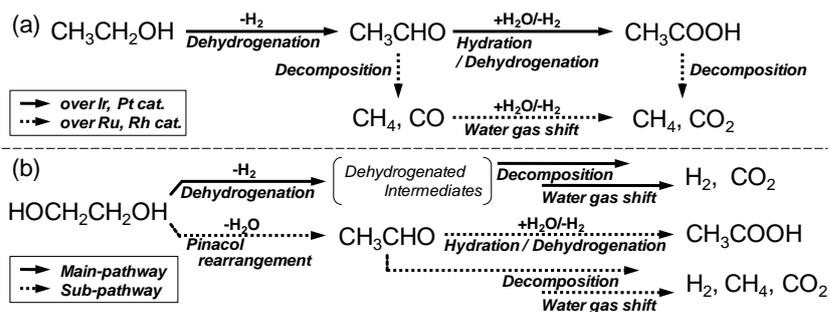
## 2. 実験

Re 添加触媒は、まず第二金属前駆体の  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  水溶液を  $\text{TiO}_2$  に含浸し、乾燥、 $500^\circ\text{C}$  焼成を経て Re 酸化物モノレイヤーを  $\text{TiO}_2$  上に形成した後、主金属前駆体水溶液にて再度含浸を行う逐次含浸法により調製した。他の触媒は、通常の場合に含浸法で調製した。この際、主金属の担持率は 5 wt% とし、Re の担持率は主金属とのモル比で 0.1~2.0 とした。調製した触媒は 1 atm の水素気流中、 $350^\circ\text{C}$  で 5 時間、還元処理を施した後、使用した。反応は  $200^\circ\text{C}$  のステンレス製オートクレーブ中で 10 vol% エタノール、1 vol% エチレングリコール、1 vol% グリセロールの各水溶液 80 mL を反応溶液として行った。気相生成物は TCD-GC、液相生成物は FID-GC により分析した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, XPS, TEM, CO 化学吸着量測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 種々の担持 8-10 族金属触媒上でのアルコールと水による液相改質反応

反応物に EtOH, EG を用い、アルコールの反応性の差異について検討した。 $\text{TiO}_2$  担持金属触媒上、10 vol% EtOH 及び 1 vol% EG の  $200^\circ\text{C}$  での反応 10 時間後の結果を Table 1 に示す。EtOH 液相反応では、Ru, Rh 触媒は  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  などの気相成分への選択性が高く、Ir, Pt 触媒では  $\text{H}_2$  が高選択的に生成した他、アセトアルデヒド(AcH)や酢酸(AcOH)などの液相生成物が得られた。Scheme 1(a)で示すように EtOH 液相反応では、EtOH の脱水素により生成した AcH が、分解反応とそれに続く水性ガスシフト反応により  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  となるパスと、水和/脱水素により AcOH となるパスが存在する。これらの反応のどちらが優先的に進行するのかは、触媒の AcH 分解活性に依存すると考えられる。即ち、AcH の分解活性が高い Ru, Rh 触媒では  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  等の  $\text{C}_1$  化合物が主に生成し、AcH の分解活性が Ru, Rh 触媒に比べて低い Ir, Pt 触媒では、AcH と水との反応が優先し、 $\text{C}_2$  化合物の AcOH, 酢酸エチル(AcOEt)が生成したと推察される。EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  反応では、いずれの触媒を用いても  $\text{CH}_4$  の副生が起ることから、高



Scheme 1 Proposed reaction pathway in (a) ethanol-water reaction and (b) ethylene glycol-water reaction.

Effect of Re addition in hydrogen production from aqueous phase reforming of ethanol and ethylene glycol over 8-10 group metal catalysts.: Toshiaki Nozawa (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

**Table 1** Results of alcohol-water reforming reaction over platinum-group metal catalysts at 473K for 10 hours

Reactant solution <sup>a</sup>	Catalyst <sup>b</sup>	Disp. / % <sup>c</sup>	Amount of products / mmol g-catalyst <sup>-1</sup>						Conv. / % <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> TOF / ×10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> <sup>e</sup>
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	EtOH	AcH	AcOH		
10 vol% EtOH	Ru/TiO <sub>2</sub>	24.6	34.5	124.0	30.6	-	0.82	2.53	29.5	7.9
	Rh/TiO <sub>2</sub>	32.3	60.7	50.6	33.6	-	0.22	1.1	15.9	10.7
	Ir/TiO <sub>2</sub>	55.3	40.9	6.2	4.9	-	1.2	7.9	5.8	7.9
	Pt/TiO <sub>2</sub>	11.0	29.2	1.6	1.5	-	3.0	5.1	4.0	28.8
1 vol% EG	Ru/TiO <sub>2</sub>	24.6	5.3	36.7	22.7	0	0	0.09	> 99	1.2
	Rh/TiO <sub>2</sub>	32.3	5.9	0.02	1.6	0	0.04	0.72	5.5	1.0
	Ir/TiO <sub>2</sub>	55.3	17.0	0.06	4.3	0.16	0.13	0.70	11.0	3.3
	Pt/TiO <sub>2</sub>	11.0	8.5	0	2.4	0.08	0.14	0.31	6.0	8.4

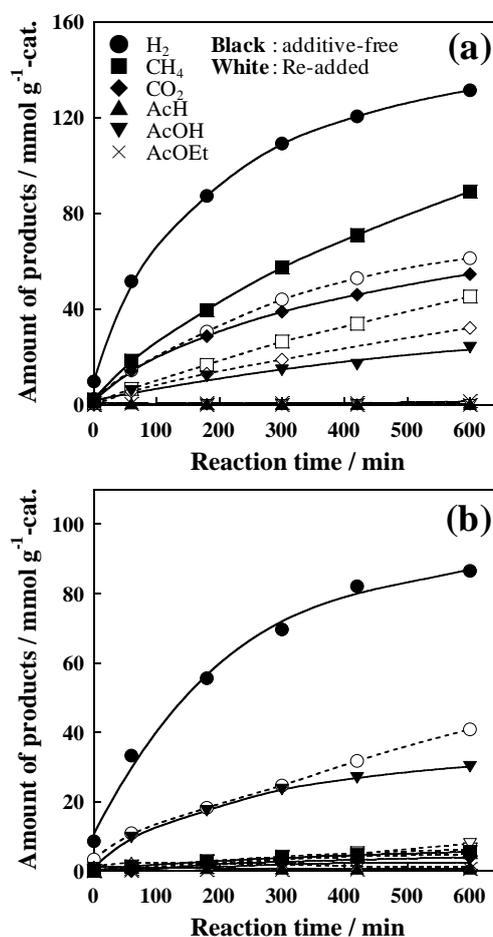
a: volume = 80 mL, b: metal loading = 5 wt%, c: Disp. = dispersion, calculated by CO chemisorption, d: calculated by amount of carbon products.

選択的に H<sub>2</sub> を得ることは困難である。メチル基を有する化合物上で C-C 結合開裂が進行すると CH<sub>4</sub> となることから、開裂しやすい C-C 結合とメチル基を分子内に併せ持った AcH や AcOH が中間生成物や副生成物となる EtOH-H<sub>2</sub>O 反応では CH<sub>4</sub> の副生は不可避であると考えられる。

一方、EG 液相反応の場合、Ru 以外の触媒では H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> が選択的に生成し、CH<sub>4</sub> の副生はごくわずかであった。これは、液相中において EG の水による改質反応が進行していることを示す。Ru/TiO<sub>2</sub> では多量の CH<sub>4</sub> が生成したが、これは H<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> のメタネーションによるものと推測される。EG は二つの C 原子に O 原子が隣接しているため、その後の脱水素等の過程を経てもメチル基が形成され得ないことから、CH<sub>4</sub> が副生せず H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> のみが得られたと考えられる (Scheme 1(b))。これらの結果より、EtOH-H<sub>2</sub>O 及び EG-H<sub>2</sub>O の液相反応においては、H<sub>2</sub> 選択性が原料となるアルコールの分子構造に依存することが明らかとなった。

### 3.2. アルコール液相改質反応に対する Re の添加効果

次に、H<sub>2</sub> 生成速度の向上を目指して、触媒に第二金属として Re を添加した。Fig. 1 は Rh 及び Ir/TiO<sub>2</sub> と、それらに Re を添加した触媒上での 200 °C, 10 vol% EtOH 反応の経時変化を示しており、Table 2 は EtOH, AcH, EG 水溶液での反応 10 時間後の生成物量を示している。EtOH 液相反応では、Rh 及び Ir/TiO<sub>2</sub> のいずれの触媒に Re を添加した場合でも、H<sub>2</sub> の生成量が 2 倍に向上したことから、Re の添加が H<sub>2</sub> 生成量の増大に効果的であることが明らかとなった。Re の添加により他の生成物量にも変化が見られ、特に AcOH の生成量が増大した。また、Rh-Re/TiO<sub>2</sub> においては CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> の生成量も増大した。これらの生成物量の変化について検討するため、AcH を出発物質として反応を行った。その結果、Re 添加により H<sub>2</sub> と AcOH の生成量が大幅に増大することが分かった。一般的に AcOH は、AcH の水和によるアセタールの生成とそれに続くアセタールの脱水素を経て生成することから、Re がこれらの水和/脱水素反応を促進した結果、AcOH 及び H<sub>2</sub> の生成量が増大したものと推測される。Rh-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒上でのグリセロール水溶液の液相反応において、ReO<sub>x</sub> がアルコールの吸着点となることが Tomishige 氏らにより報告されている[1]。また、当研究室では、CO の水性ガスシフトやメタノール液相改質において、Re 添加触媒が水の活性化を促し、反応を促進することを報告している[2-4]。従って、本研究でも Re 種が水や



**Fig. 1** Time courses of 10 vol% EtOH reaction at 473 K over (a) Rh/TiO<sub>2</sub>, Rh-Re/TiO<sub>2</sub> (Re/Rh = 1) and (b) Ir/TiO<sub>2</sub>, Ir-Re/TiO<sub>2</sub> (Re/Ir = 1).

**Table 2** Results of EtOH, AcH, EG reaction with water over Rh and Ir-based catalysts at 473 K for 10 hours

Reactant solution <sup>a</sup>	Catalyst <sup>b</sup>	Amount of products / mmol g-catalyst <sup>-1</sup>							Conv. / % <sup>c</sup>
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	EtOH	AcH	AcOH	AcOEt	
10 vol% EtOH	Rh/TiO <sub>2</sub>	60.7	50.6	33.6	-	0.22	1.1	0.03	15.9
	Rh-Re/TiO <sub>2</sub>	131.3	89.0	54.6	-	0.32	23.9	1.5	36.1
	Ir/TiO <sub>2</sub>	40.9	6.2	4.9	-	1.2	7.9	0.61	5.8
	Ir-Re/TiO <sub>2</sub>	86.6	5.6	4.1	-	0.67	30.2	2.4	14.7
5 vol% AcH	Rh/TiO <sub>2</sub>	29.9	38.2	33.5	8.2	-	9.6	0.68	96.7
	Rh-Re/TiO <sub>2</sub>	63.6	62.7	48.3	4.9	-	28.7	0.01	>99
	Ir/TiO <sub>2</sub>	1.3	8.6	10.0	8.0	-	12.3	0.12	89.4
	Ir-Re/TiO <sub>2</sub>	30.7	6.1	5.6	23.2	-	66.9	0.35	>99
1 vol% EG	Rh/TiO <sub>2</sub>	5.9	0.02	1.6	0	0.04	0.72	0	5.5
	Rh-Re/TiO <sub>2</sub>	82.9	8.8	36.5	0	0.37	0.53	0	>99
	Ir/TiO <sub>2</sub>	17.0	0.06	4.3	0.16	0.13	0.70	0	11.0
	Ir-Re/TiO <sub>2</sub>	26.3	1.4	7.0	0.03	0.30	3.9	0	29.3

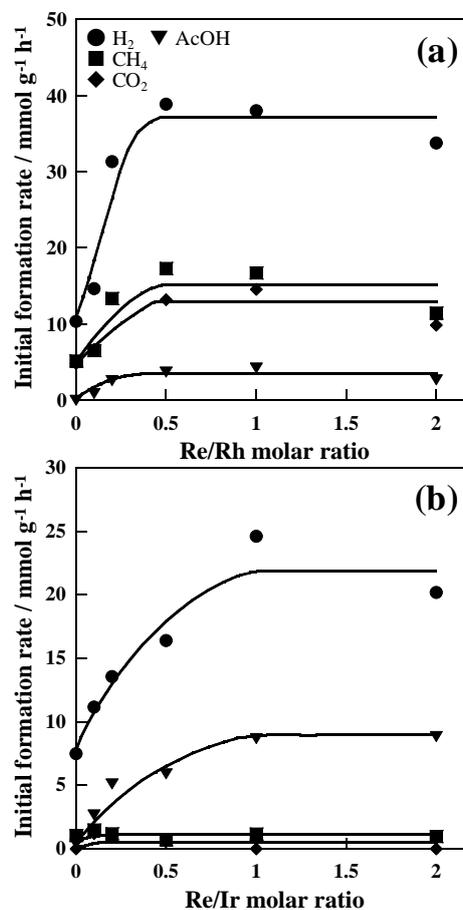
a: volume = 80 mL, b: Rh, Ir metal loading = 5 wt%, molar ratio of Rh or Ir to Re is unity, c: EtOH and EG conv.; calculated by amount of carbon products, AcH conv. =  $\text{AcH}_{\text{obs}}/\text{AcH}_{\text{initial}}$

アルコールの吸着点となったことから、水や脱水素の活性が向上したものと考えられる。

一方、Re 添加は EG 液相反応による H<sub>2</sub> 生成においても効果的であった。Rh-Re/TiO<sub>2</sub> は Rh/TiO<sub>2</sub> と比べ、H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の生成量がそれぞれ 14 倍、10 倍と著しく増大した。この際、CH<sub>4</sub> の副生量がわずかに増大したが、これは H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の生成量が増大した結果、メタネーションが進行したためと考えられる。Ir-Re/TiO<sub>2</sub> においても Rh 触媒程ではないものの、Re の添加効果が観測された。Ir-Re/TiO<sub>2</sub> 上では、Re 無添加の触媒での EG-H<sub>2</sub>O 反応ではほとんど生成しない AcOH が副生したが、これは EG もしくはその脱水素生成物がピナコール転位もしくはそれに類似した反応により変換されたものと考えられる。これも、Re 種が EG 等のアルコール類の活性化能を有することを示唆する結果である。このように、EtOH, EG いずれのアルコールと水の反応においても、Re の添加により H<sub>2</sub> の生成量が大幅に向上することが明らかとなった。これは、Re 種が水やアルコール等の吸着サイトとして機能した結果ではないかと考察される。

### 3.3. Re 添加触媒の構造推定

EtOH 液相反応における Re 担持量依存性を検討し、さらにキャラクタリゼーションから Re 添加触媒の構造を推定した。Re/主金属モル比を変化させたときの EtOH 反応における生成物の生成初速度を Fig. 2(a)及び(b)に示す。両触媒系において、Re 添加量が最も少ない Re/主金属モル比が 0.1 から H<sub>2</sub> と AcOH の生成速度が増大し、さらに、Rh 触媒では CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> の生成速度も増大した。Re/主金属モル比が 0.5 ないし 1 以上になると、これらの生成初速度が頭打ちとなった。従って、Re/主金属モル比が 0.5~1 の範囲で、反応に有効な活性点の形成が示唆された。これは、律速段階である EtOH の脱水素反応を促進する Rh-Re, Ir-Re バイメタリッククラスターの形成がそのモル比で生じ、それ以上の Re 種は反応に寄与しないことが示唆された。Rh, Ir, Re の電子状態を XPS により観測したところ(Fig. 3)、Rh, Ir は in-situ での水素還元後、水蒸気処理後は Rh<sup>0</sup>, Ir<sup>0</sup> がメインピークであり、これらは反応中も同様の電子状態であることが示された。Re においては、触媒を調製した段階では Re<sup>6-7+</sup>で存在してお



**Fig. 2** Initial formation rate of products versus amount of Re loading, (a) Rh-Re cat. and (b) Ir-Re cat..

り、 $\text{ReO}_x$ は $\text{TiO}_2$ 上にモノレイヤーとして高分散した状態であることが考えられる。in-situでの水素還元後では、 $\text{Re}^0$ まで容易に還元され、さらに、 $200^\circ\text{C}$ の水蒸気処理後では、 $\text{Re}^0$ の他に、 $\text{Re}^{2+}$ のピークが観測された。このことから、反応条件下では、 $\text{ReO}_x$ 種として存在していることが示唆された。以上の結果より推定される触媒構造をFig. 4に示す。焼成後(a)では、高分散の $\text{ReO}_x$ モノレイヤーを形成するが、還元後(c)は主金属と $\text{Re}$ がバイメタリッククラスターを形成する。また、反応中(c, d)でも同様に $\text{Re}^0$ 、 $\text{ReO}_x$ は主金属とクラスターを形成していると推定した。アルコール液相反応中でのこれらの触媒構造については、Tomishige氏らにより $\text{Rh-Re/SiO}_2$ 触媒系において、(d)に示した構造を形成することが報告されている[1]。従って、本研究でも同様の構造を形成しているものと推定した。

$\text{Re}$ 添加触媒では主金属- $\text{Re}$ バイメタリッククラスターの形成により、アルコールと水の吸着サイトが新たに増加し、アルコールの脱水素反応、アルデヒドの水和反応が大幅に促進され、EG, EtOHの液相反応において $\text{H}_2$ 生成速度と選択性の向上が達成された。

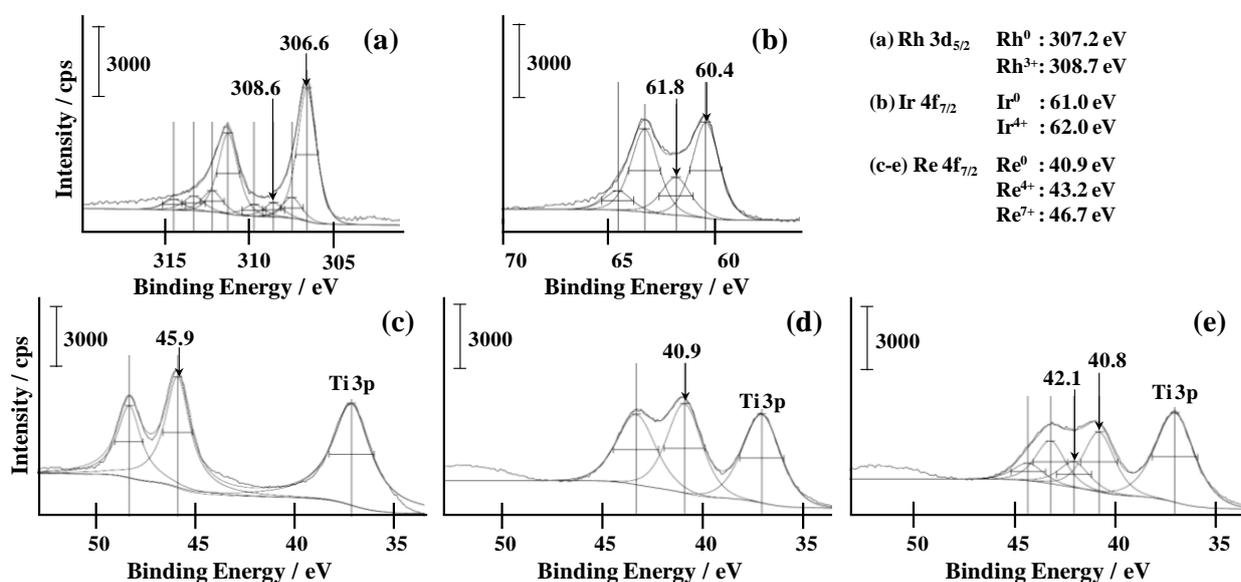


Fig. 3 XPS spectra of (a) Rh-Re/ $\text{TiO}_2$  and (b-e) Ir-Re/ $\text{TiO}_2$  catalysts (Re/Rh or Ir = 1) after (a, b, d) in-situ  $\text{H}_2$  reduction at 623K, (c) exposure to air, (e) in-situ steam treatment at 473 K

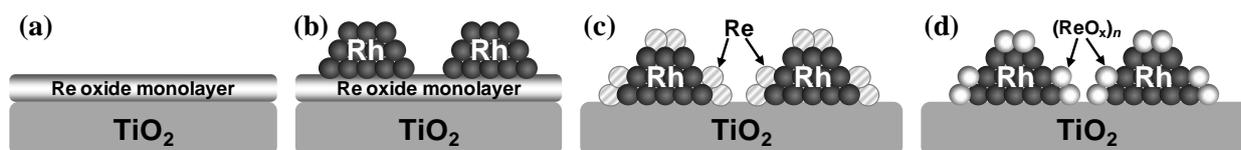


Fig. 4 Structures of Re added catalysts (a) after calcination at 773 K, (b) after supported Rh, (c) after  $\text{H}_2$  reduction at 623 K, (d) under condition of reaction at 473 K.

#### 4. 参考文献

[1] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, *94*, 318-326. [2] Y. Sato, K. Terada, Y. Soma, T. Miyao, S. Naito, *Catal. Comm.*, **2006**, *7* (2), 91-95. [3] T. Miyao, Y. Watanabe, M. Teramoto, S. Naito, *Catal. Comm.*, **2005**, *6* (2), 113-117. [4] T. Sakamoto, T. Miyao, A. Yoshida, S. Naito, *International. J. Hydrogen. Energy*, **2010**, *35*, 6203-6209.

#### 5. 学会発表

[1] 野澤 寿章, 伊藤 哲, 吉田 暁弘, 内藤 周式, 第 106 回 触媒討論会, 2010 年 9 月(山梨). [2] Toshiaki Nozawa, Sachio Takemoto, Akihiro Yoshida and Shuichi Naito, Pacificchem 2010, 2010 December, Hawaii, Honolulu. [3] 野澤 寿章, 伊藤 哲, 吉田 暁弘, 内藤 周式, 日本化学会 第 81 回春季年会, 2011 年 3 月(神奈川). [4] 野澤 寿章, 伊藤 哲, 水越 優一, 吉田 暁弘, 内藤 周式, 第 108 回 触媒討論会, 2011 年 9 月(北海道).

# 種々の炭素材料と金属水素化物との複合体からなる水素貯蔵材料の合成とその水素吸放出機構の検討

内藤研究室

奥山 高志 (工学研究科応用化学専攻 201070106)

## 1. 緒言

水素は燃焼時に排出される物質が水のみであることや、化石資源以外から製造可能である点から低環境負荷の新エネルギー源として注目されている。しかし、気体状態では体積当たりのエネルギー密度が低いことから、実用化に際しては、水素を高密度で可逆的に吸蔵・放出する水素貯蔵材料の開発が必要とされている。水素吸蔵材料としては合金、有機ハイドライド、カーボンナノチューブなどの炭素材料が開発されているが、合金では重量当たりの水素吸蔵量の低さ、有機ハイドライドでは水素吸放出に高価な貴金属触媒が必要、炭素材料では液体窒素温度でのみでしか水素を吸蔵できないという問題点を有している。一方、軽元素の水素化物を用いた非合金系水素吸蔵材料として、 $\text{LiNH}_2$  と  $\text{LiH}$  からなる  $\text{Li-N-H}$  系を始めとして高い水素吸蔵量を示す優れた系が開発されているが<sup>1)</sup>、水素の放出には数百℃、吸蔵には数十 MPa の水素圧を必要とすることから、実用化に向けてはこれらの低減が課題となっている。そこで、当研究室では以前よりグラファイトやメソポーラスグラファイトとアルカリ金属の複合化により、低温かつ温和な条件で水素を吸放出可能な材料の開発を試みてきた<sup>2)</sup>。本研究では、グラファイトと同様に共役構造を有するフラーレンやポリアセチレンをアルカリ・アルカリ土類金属水素化物と複合化し、それらにおける水素吸放出能とその反応機構を検討した。

## 2. 実験

フラーレン  $\text{C}_{60}$  と  $\text{Li}$  の複合化は、以下の手順で行った。加熱排気処理したフラーレン  $\text{C}_{60}$  と液体アンモニアに溶解した  $\text{Li}$  を 195 K で 7 h 攪拌した後、室温排気でアンモニアの除去を行った。得られた試料について、673 K の水素気流中で 6 h、同温のヘリウム気流中で 1 h の加熱処理を行った。ポリアセチレンと金属水素化物の複合体は、チタノセン触媒の存在下でアセチレンを重合して得たポリアセチレンと種々の金属水素化物を 1 MPa のアルゴン雰囲気下、遊星ボールミル装置を用いて 4.5 h ミリングすることで調製した。すべての実験操作は不活性気体 ( $\text{Ar}$  または  $\text{He}$ ) 中で行った。得られた複合体の水素吸放出能は、3 MPa の水素下、523 K での水素化と、それに続く昇温脱離 (TPD) 測定により評価した。脱離ガスの定性、定量には四重極型質量分析器を用いた。

## 3. 結果と考察

### (i) フラーレン $\text{C}_{60}$ - $\text{Li}$ 複合体

液体アンモニア中で得たフラーレン  $\text{C}_{60}$  と  $\text{Li}$  の複合体 ( $\text{C}_{60}\text{Li}_n$ ) について、水素吸放出特性を検討した。Fig.1 に水素化後試料の 623 K までの TPD 測定結果を示す。557 K に単一の水素放出ピークが観測され、623 K までの水素放出量は 2.6 wt% であった。この水素放出量をリチウムあたりに換算すると  $0.97 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Li}}$  となることから、水素吸蔵状態における  $\text{Li}$  と  $\text{H}_2$  の組成比は 1:1 であるものと推測された。そこで、NMR および XRD により水素吸放出に伴う化学種の変化について検討した。Fig. 2 に各状態における NMR スペクトルを示す。水素化後の試料の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは、 $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$  の

---

Preparation of novel hydrogen storage materials composed of various carbonaceous materials with metal hydrides and their mechanistic investigation: Takashi Okuyama (Course of Applied Chemistry, Graduate school of Engineering, KANAGAWA University)

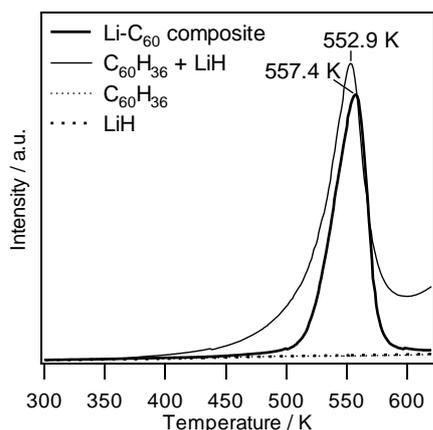


Fig. 1. Hydrogen release profiles up to 623 K for lithium- $C_{60}$  composite, physically mixed sample of  $C_{60}H_{36}$  and LiH,  $C_{60}H_{36}$ , and LiH.

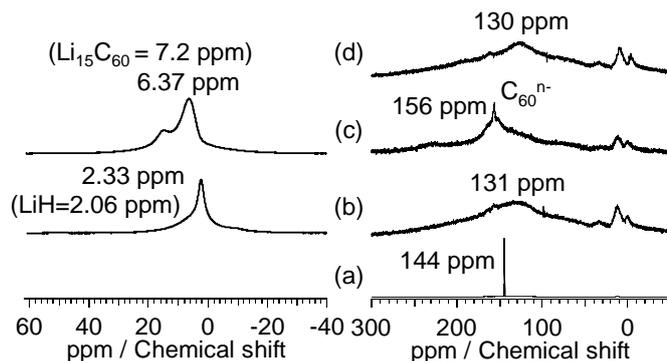
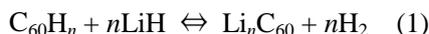


Fig. 2.  $^7Li$  and  $^{13}C$  NMR spectra of (a) fullerene  $C_{60}$ , lithium- $C_{60}$  composite (b) after hydrogenation, (c) after hydrogen release, and (d)  $C_{60}H_{36}$ .

ケミカルシフト値(130 ppm)に非常に近い 131 ppm のピークが、 $^7Li$  NMR では LiH とほぼ同様の 2.33 ppm にピークが観測されたため、 $C_{60}H_{36}$  および LiH の生成が示唆された。一方、水素放出後では、 $^{13}C$  NMR スペクトルにおいて  $C_{60}^{n-}$  に帰属される 156 ppm のピークが、 $^7Li$  NMR においては  $Li_nC_{60}$  に帰属される 6.37 ppm のピークが観測された。さらに、水素化後試料の XRD においても LiH に由来するピークが観測され、水素放出後ではこのピークが消失した。これらの結果から、 $C_{60}Li_n$  上での水素吸放出過程は(1)式のように進行し、水素分子がフラーレン上のプロトンとリチウムイオンと結合したヒドリドとして吸蔵されているものと推測した。



そこで、別途調製した水素化フラーレン  $C_{60}H_{36}$  と LiH をミリングし TPD 測定を行ったところ、水素化した  $C_{60}Li_n$  とほぼ同じ 553 K に単一のピークが観測され(Fig. 1)、(1)式に基づいて水素吸放出が進行しうることが裏付けられた。なお、 $C_{60}H_{36}$  および LiH 単独では、673 K までの TPD 測定において水素放出は観測されなかった。TPD 測定と水素化を 10 サイクル繰り返し  $C_{60}Li_n$  試料における水素吸放出サイクル特性を検討したところ、623 K までの水素放出量は Cycle 10 においても Cycle 1 の 76 % の水素を放出した。また、水素放出ピーク温度の大幅な変化はなかったことから、サイクルを重ねても(1)式に基づく水素吸放出が可逆的に進行することが明らかになった。

## (ii) ポリアセチレン-LiH 複合体

ポリアセチレンと LiH (CH:Li = 1:1)をミリングして得たポリアセチレン-Li 複合体について水素放出特性を検討した。Fig. 3 にポリアセチレンとポリアセチレン-Li 複合体の 823 K までの TPD 測定結果を示す。ポリアセチレン-Li 複合体では、500 K 付近から水素に由来する  $m/z = 2$  の信号強度が増大し、823 K までの水素放出量は 7.7wt%に達した。一方、ポリアセチレンのみでは 723 K 以降に  $m/z = 2$  と同時に  $m/z = 16, 28$  の信号強度が増大し、ポリアセチレンの分解によりメタンやエチレンが放出されることが示唆された。ポリアセチレン-Li 複合体では、 $m/z = 16, 28$  のシグナルはほとんど観測されなかった。これらの結果より、ポリアセチレン-LiH 複合体が加熱によりポリアセチレン鎖の

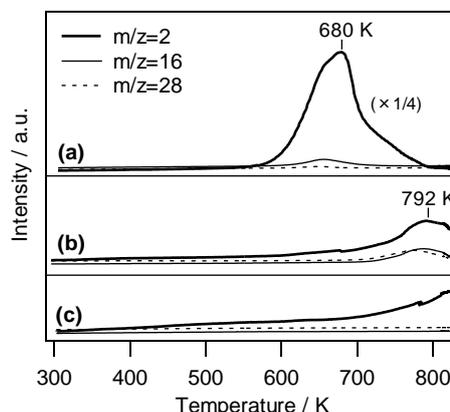
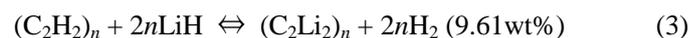


Fig. 3. TPD profiles for (a) lithium-polyacetylene composite, (b) polyacetylene and (c) lithium hydride.

分解を伴わずに水素を放出することが明らかとなり、新たな水素吸蔵材料となる可能性が示唆された。そこで、ポリアセチレン-Li 複合体における可逆的水素吸放出について検討したところ、573 K で水素放出を行った後、水素圧 3.0 MPa、673 K で再水素化した試料が可逆的に水素を放出することを見出した。本条件では、1 サイクル目に 2.7 wt% の水素放出が観測され、その後、サイクルを重ねても水素放出量はほとんど低下しなかった。なお、水素放出量の増大を狙い 623 K での水素放出を行ったところ、その後の試料はほとんど水素を吸放出しないことが明らかとなった。これは、高温での水素放出に伴って試料上で不可逆な反応が進行することを示す。

ポリアセチレンと LiH の複合体の水素吸放出機構について、次の 2 種類の反応が推測された。



(2) は LiH の H の電子が  $(C_2H_2)_n$  に移動することにより水素が生成する機構、(3) はポリアセチレン中の水素原子と LiH の H が反応することにより水素が生成する機構である。水素吸放出の進行がどちらの機構によるものかを検討するため、重水素化したポリアセチレン  $(C_2D_2)_n$  と LiH の複合体の水素放出を行った。上記の(2)、(3)の反応において  $(C_2D_2)_n$  を用いると、(2)の機構では  $H_2$ 、(3)の機構では  $D_2$  が生成すると考えられる。TPD 測定において放出された水素の同位体比を Fig. 4 に示す。573 K において、 $H_2$ : HD:  $D_2$  の同位体比は 60: 31: 9 となったことから、主に(1)の機構により水素が吸放出されることが推測された。

次に、 $(C_2H_2)_n$  と LiH の複合体の各過程におけるラマ

ン分光測定の結果を Fig. 5 に示す。ポリアセチレン、複合体の調製後、水素放出後、水素化後のいずれの過程においてもポリアセチレン鎖の伸縮に対応する  $1510, 1124 \text{ cm}^{-1}$  のバンドが観測され、水素吸放出過程においてポリアセチレンの構造は変化していないことがわかった。また、水素放出後では上記のピークの  $1577 \text{ cm}^{-1}$  へのシフトが観測された。これは、ポリアセチレン鎖への電荷の移動に伴うものと推測され、水素吸放出が(2)の機構で進行することを示唆するものである。なお、823 K で水素放出を行った場合、ポリアセチレン鎖に由来するピークは消失し、XRD 測定により  $Li_2C_2$  の生成が観測された。このことから、573 K を超える高温では(2)の機構により水素が放出され、水素吸放出に不活性な  $Li_2C_2$  の生成により水素吸放出サイクル特性が低下すると考えられた。

続いて、LiH 以外の水素化物とポリアセチレンの複合体の水素吸放出特性について検討した。NaH, KH では  $CH:MH = 1:1$ , Mg, Ca では  $CH:MH_2 = 1:0.5$  のモル比でミリングした。823 K までの TPD 測定

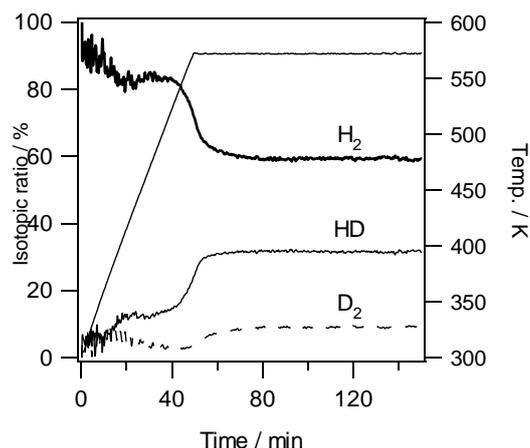


Fig. 4 Isotopic ratio of desorbed hydrogen from LiH-deuterated polyacetylene composite.

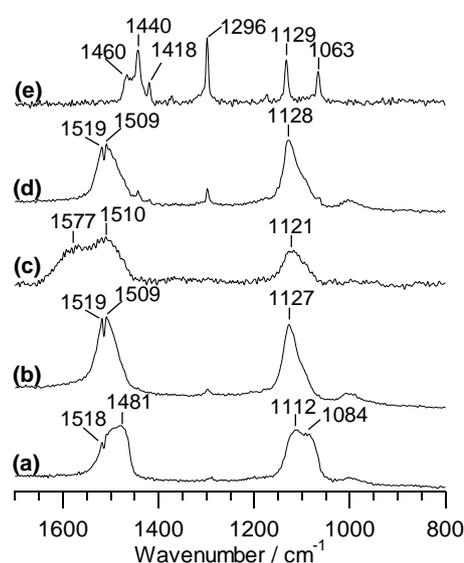
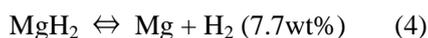


Fig. 5 Raman spectra of (a) polyacetylene, (b) LiH-polyacetylene composite, LiH-polyacetylene composite (c) after hydrogen release at 573 K, (d) after rehydrogenation and (e) after hydrogen release at 823 K.

の結果を Fig. 6 に示す。水素放出ピークの温度は、 $\text{MgH}_2 < \text{KH} < \text{NaH} < \text{LiH} < \text{CaH}_2$  の順となり、 $\text{MgH}_2$  の複合体が最も低温(557 K)で水素を放出することが明らかとなった。水素放出量の増加を見込んで  $\text{MgH}_2$ /ポリアセチレンを 10 倍にした  $\text{CH}:\text{MgH}_2 = 1:5$  の試料を調製し水素放出特性を検討したところ、添加物量が減少した結果、水素放出量は約 2 倍の 6.2wt% へと大幅に向上した。この結果から、ポリアセチレンは触媒量でも水素放出特性の向上に寄与することが明らかとなった。そこで、ポリアセチレンの触媒特性を他の炭素材料を  $\text{MgH}_2$  と複合化した試料と比較した。 $\text{MgH}_2$  は(4)式に従って水素を吸放出することから、それ自体が水素貯蔵材料となることが知られており、グラファイトやカーボンナノチューブなどの炭素材料を触媒量添加することにより水素放出温度が低下することが報告されている<sup>3),4)</sup>。



ポリアセチレン、フラーレン  $\text{C}_{60}$ 、グラファイトを  $\text{C}:\text{Mg} = 1:5$  のモル比で  $\text{MgH}_2$  と複合化した試料では、それぞれ 581, 591, 597 K に水素放出ピークが観測され、ポリアセチレンと複合化した試料が最も低温で水素を放出した(Fig. 7)。また、炭素材料を複合化した試料の中で、ポリアセチレンを使用した場合が最も水素放出速度が速く、グラファイトを用いた場合の 1.4 倍であった。このように、ポリアセチレンは  $\text{MgH}_2$  の脱水素反応に対し他の炭素材料を上回る優れた触媒効果を示すことが明らかとなった。

#### 4. 参考文献

1) P. Chen, Z. T. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302 (2002). 2) A. Yoshida, H. Yoshimura, T. Terada, Y. Nakayama, H. Kuno, T. Miyao, S. Naito, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 6751 (2011). 3) H. Imamura, Y. Takesue, S. Tabata, N. Shigetoki, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *Chem. Commun.*, 2277 (1999). 4) C. Wu, P. Wang, X. Yao, C. Liu, D. Chen, G. Q. Lu, H. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 22217 (2005).

#### 5. 学会発表

(1) 奥山高志・寺田智之・吉田暁弘・内藤周式、「フラーレン  $\text{C}_{60}$ -Li 複合体における水素吸放出機構の検討」、第 108 回触媒討論会(2011 年 9 月) (2) 吉田暁弘・奥山高志・齊藤直樹・内藤周式、「ポリアセチレンと金属水素化物からなる新規水素吸蔵材料の開発とその水素吸放出機構の検討」、第 108 回触媒討論会(2011 年 9 月)

#### 6. 発表論文

(1) A. Yoshida, T. Okuyama, T. Terada, S. Naito, “Reversible hydrogen storage/release phenomena on lithium fulleride ( $\text{Li}_n\text{C}_{60}$ ) and their mechanistic investigation by solid-state NMR spectroscopy”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9480 (2011). (2) A. Yoshida, T. Okuyama, N. Saito, S. Naito, “Novel hydrogen storage material composed of polyacetylene and LiH and investigation of its mechanisms”, 投稿中.

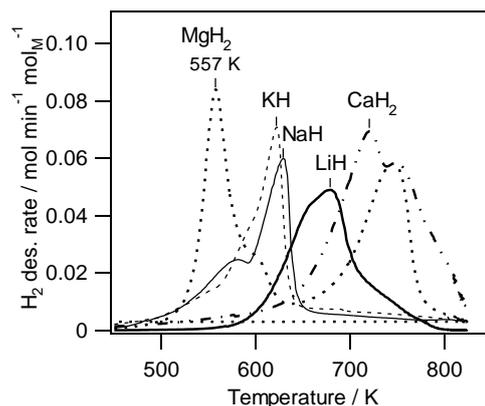


Fig. 6 Hydrogen release profiles for LiH, NaH, KH,  $\text{MgH}_2$ , and  $\text{CaH}_2$ -polyacetylene composites.

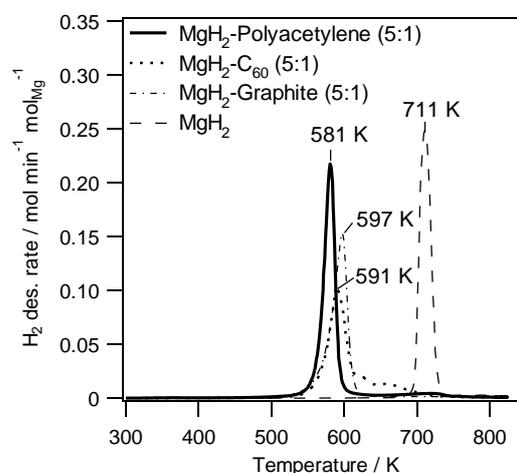


Fig. 7 Hydrogen release profiles for  $\text{MgH}_2$ -polyacetylene,  $\text{MgH}_2$ - $\text{C}_{60}$ ,  $\text{MgH}_2$ -graphite composites, and  $\text{MgH}_2$ .

## 1.背景

近年、化石燃料の枯渇及び、環境汚染や地球温暖化が危惧される中、次世代のエネルギー源として水素が注目されており様々な製造法が検討されている。中でも、最も有力な水素製造法であるメタン等の炭化水素の改質反応では、反応に伴う炭素析出やシンタリングによる触媒劣化が問題となっており、触媒の耐久性の更なる向上が求められている。我々はナノスケールの微細なシリンダー状の規則細孔を持つメソポーラスアルミナを担体として用い、その細孔内に極めて微細な Ni 粒子を固定化することでメタンの水蒸気改質や CO<sub>2</sub> 改質において不活性炭素の蓄積と金属のシンタリング抑制に成功した。本研究では、Ni/MA 触媒をベースとして第二金属の添加による触媒性能の更なる向上について検討した。

## 2.実験

メソポーラスアルミナ(MA)は P123 を構造決定テンプレートとした溶媒蒸発法により調製した。メタン改質反応では、Ni を担持した 7wt%Ni/MA 触媒に硝酸塩を前駆体として La,Ce,Cr,Mg をそれぞれ 1mol% 添加した 4 つの触媒を使用した。イソオクタン改質反応では、Ni を担持した 3.5wt%Ni/MA 触媒に硝酸塩を前駆体として Mg をそれぞれ 10,20,30mol% 添加した 3 つの触媒を調製した。また両反応共に比較資料としてメソ構造のない触媒(AI)も調製した。反応には固定床常圧流通系反応装置を用いた。触媒は H<sub>2</sub> 流通下にて 800℃で 30 分間の還元を行った後に、改質反応に使用した。メタンの CO<sub>2</sub> 改質反応では 750℃で CO<sub>2</sub>= 25ml/min, CH<sub>4</sub>= 25ml/min N<sub>2</sub>= 35ml/min の混合ガス(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1)を、メタンの水蒸気改質反応では 750℃, H<sub>2</sub>O= 50ml/min, CH<sub>4</sub>= 50ml/min N<sub>2</sub>= 75ml/min の混合ガス(H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1)を、イソオクタン(iC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)の水蒸気改質反応では 650℃で H<sub>2</sub>O= 200ml/min, iC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>= 115ml/min N<sub>2</sub>= 118ml/min の混合ガス(H<sub>2</sub>O/C=1.7)を流通して反応を行った。この時、出口ガス組成の分析には TCD-GC を用いた。反応後、触媒に蓄積する炭素の種類と量を決定するため反応後触媒上に 5vol%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 流通しながら昇温する TPO 測定を行い、生成する CO<sub>2</sub> を質量分析器で定量した。また、反応後の触媒状態の変化を TG、TEM、物理吸着測定により検討した。

## 3.結果と考察

### メタンの CO<sub>2</sub> 改質反応

Fig.1 に 7Ni/MA 触媒と 1mol% の Cr,Ce,La を添加した触媒を用いて 750℃で 30 時間の CO<sub>2</sub> 改質反応を行った際のメタン転化率の経時変化を示す。無添加 Ni/MA 触媒では初期活性が 80% だったのに対し、30h 後では 75% と活性低下が見られた。一方、La や Ce を添加した触媒では、反応開始直後と 30h 後の活性変化は 80% → 79%(Ni/LaMA)、82% → 81%(Ni/CeMA) であり、活性低下はほとんど見られなかった。Ce 及び La の酸化物は容易に CO<sub>2</sub> と反応して表面炭酸塩種を形成することが知られていることから、Ce 及び

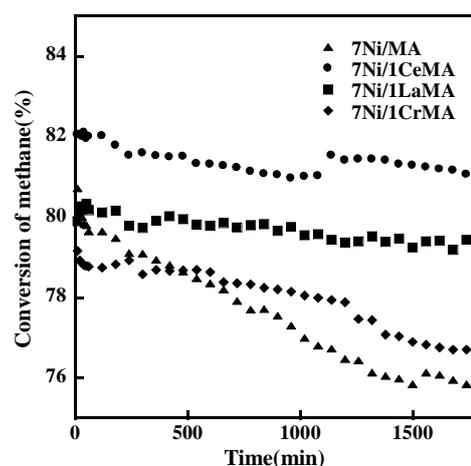


Fig.1. Time courses of methane conversion in dry reforming reaction at 750°C.

La を添加した触媒では CO<sub>2</sub> の吸着能が向上しているものと推測され、その結果カーボン析出が抑制されて耐久性が向上したと考えられる。一方、Cr を添加した触媒は 79%→76%(Ni/CrMA)と 3% の活性低下が見られた。メタンの CO<sub>2</sub> 改質反応において、Ce 添加による触媒耐久性の向上が確認できたことから、Ce 添加量の異なる触媒を用いて反応を行った。Fig.2 に、耐久性の指標となる 30 時間と反応開始直後のメタン転化率の比率と、TG での重量減少により求めた蓄積炭素量を、Ce 添加量に対してプロットしたものを示す。Ce 添加量の増大によりカーボン蓄積量が減少するとともに、耐久性が向上することがわかる。しかし 1.5~2.0mol% の Ce を添加すると、カーボン蓄積量は増加に転じ、耐久性はわずかに低下した。これらの触媒の TEM 観察を行ったところ、Ce 添加量が 1.5% を上回る触媒でメソポーラス構造の崩壊が見られた。以前の検討より、メソポーラス構造の崩壊に伴い Ni のシンタリングが進行することが明らかとなっていることから、本実験においても 1.5mol% 以上の Ce を添加した触媒では、メソポーラス構造の崩壊に伴う Ni のシンタリングにより耐久性が減少したものと推測される。7wt%Ni/1.0mol%CeMA 触媒は、比較的多くの Ce を含有しつつメソポーラス構造を維持可能であったことから、最も高い耐久性を示したものと考えられる。なお、Ce 添加量の増大に伴うメソポーラス構造の崩壊は、Ce が Al や Ni に比べ著しく大きなイオン半径を有していることが原因と考えられる。

#### メタンの水蒸気改質反応

Fig.3 にメタン水蒸気改質反応 (750°C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1) におけるメタン転化率の経時変化を示す。規則的メソ孔を導入した 7Ni/MA, 7Ni/20MgMA 触媒はメソ孔の無い 7Ni/Al, 7Ni/20MgAl 触媒よりも高いメタン転化率を示した。また、7Ni/Al や 7Ni/20MgAl では初期に活性低下が見られたが、7Ni/MA や 7Ni/20MgMA 触媒ではほぼ一定のメタン転化率を維持した。このことから、規則的メソ孔の導入は反応活性および耐久性を向上させることが明らかとなった。これは、Fig. 4 に示した反応後触媒の TEM 像からわかるように、7Ni/20MgAl 触媒では Ni の最大粒子径が 30 nm 程度であるのに対し、7Ni/20MgMA 触媒では 5 nm 程度であり、メソ構造の付与により Ni

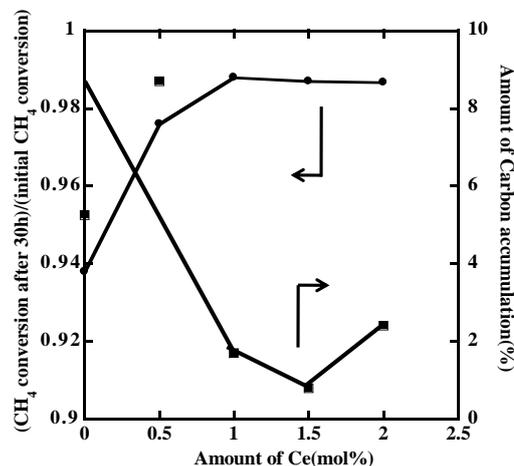


Fig.2. Relation of durability and carbon accumulation to loading amount of Ce.

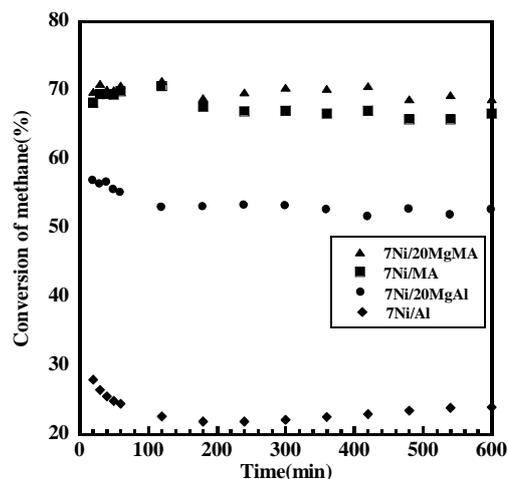


Fig.3. Time courses of methane conversion in steam reforming reaction at 750°C.

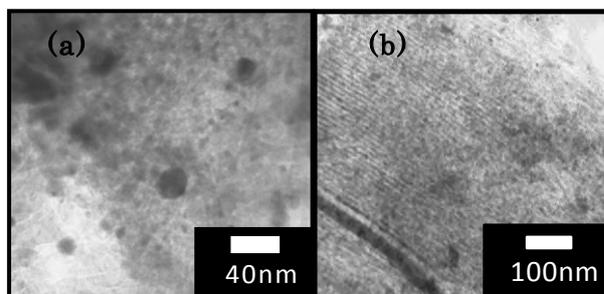


Fig.4. TEM images of 7Ni/20MgAl(a) and 7Ni/MgMA(b) after reaction.

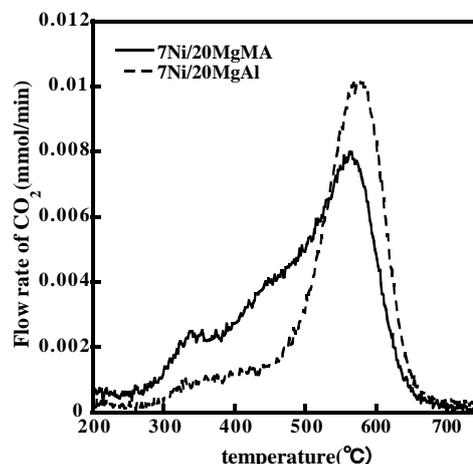


Fig.5. TPO measurements after steam reforming reaction of methane.

粒子が高分散されていることに由来すると考えられる。

一方、Al 触媒では、Mg 添加も活性向上に効果を示した。これは Mg の添加効果による水の活性化能の向上や、Mg と Ni のイオン半径がほぼ等しいことから、Ni 種が担体中の Mg を置換して高分散化したためであると考えられる。MA 触媒では Al 触媒に比べて Mg の添加効果があり見られなかったのは、MA 担体自身が Ni 種を高分散化する効果があるためと考えられる。Fig.5 に、750℃、10h の水蒸気改質反応後の 7Ni/20MgMA と 7Ni/MgAl 触媒の TPO 測定結果を示す。MgAl 触媒に比べ MgMA 触媒では、ピークの裾に相当する 300~500℃付近での CO<sub>2</sub> 生成速度が高いことがわかる。これは、MA 触媒のほうが低温で燃焼する反応活性な炭素の存在量が多いことを示しており、析出する炭素が反応活性であることが MgMA 触媒が高活性を示す原因と考えられる。

#### イソオクタン水蒸気改質反応

Fig.6 にイソオクタン水蒸気改質反応(650℃, H<sub>2</sub>O/C=1.7)における水素生成量の経時変化を示す。メソ構造を持たない Al 触媒の初期活性が 11%~13%だったのに対し、MA 触媒では初期活性が 20~25%と Al 触媒に比べ向上した。

また、MA 触媒及び Al 触媒の両者で Mg 添加により初期活性が向上した。Table 1 に、初期及び 10h 後の水素生成量と Air 流通下の TG 測定により求めたカーボン蓄積量を示す。カーボン析出は、炭化水素の水蒸気改質反応における活性低下要因の一つとして知られている。しかし、一番高活性な 3.5Ni/30MgMA 触媒上に 27.1wt%と最も多くのカーボンが蓄積していたのに対し、一番低活性な 3.5Ni/Al 上には 1.1wt%しかカーボンが蓄積しなかった。これらの触媒上に蓄積した炭素の種類を特定するため、イソオクタンの水蒸気改質反応後(650℃ H<sub>2</sub>O/C=1.7 3h 反応)の触媒の TPO 測定を行った(Fig.7)。Ni/Al 触媒ではカーボン蓄積量も少なくほとんど CO<sub>2</sub> ピークを観測することはできなかった。MA 触媒では先ほどのメタンの水蒸気改質反応と同様に低温側の 590℃付近に極大を持つ多くのカーボンが確認された。また、Mg の添加量に応じて低温側のカーボンが増える結果となった。この低温側で燃焼するカーボンが活性なカーボンでありこれがイソオクタンの水蒸気改質反応において水素生成量が増大した一つの要因と考えられる。

#### イソオクタン分解反応と TPW(水蒸気昇温)反応

イソオクタンの水蒸気改質は、(1)Ni 金属表面での脱水素によるイソオクタンの分解反応と、(2)分解反応で生成した表面炭素と水との反応による H<sub>2</sub> や CO, CO<sub>2</sub> の生成の連鎖で

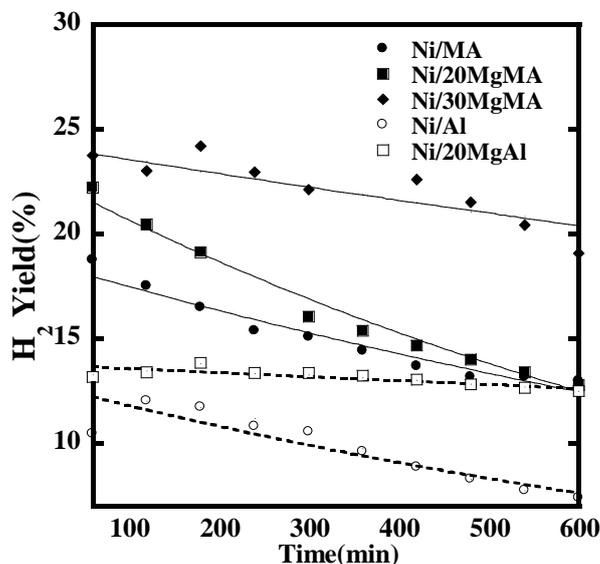


Fig.6. Time courses of H<sub>2</sub> yield in steam reforming reaction of isooctane at 650℃.

Table 1. Relation of durability and carbon accumulation

	初期水素生成量 (%)	10h 後の水素生成量 (%)	カーボン蓄積量 (wt%)
3.5Ni/MA	18.0	13.7	12.8
3.5Ni/20MgMA	22.2	12.8	20.4
3.5Ni/30MgMA	23.7	20.3	27.1
3.5Ni/Al	10.4	7.4	1.1
3.5Ni/20MgAl	13.1	12.4	6.8

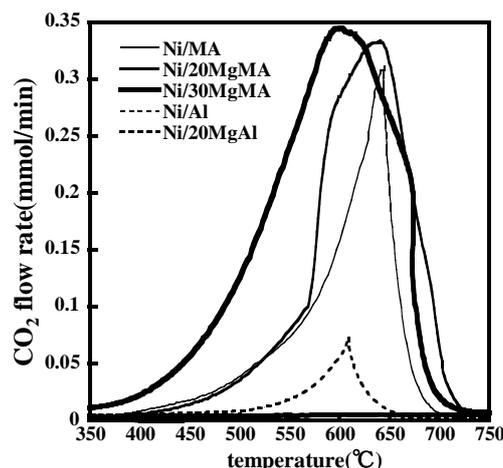


Fig.7. TPO profiles of catalysts after the steam reforming reaction of isooctane (3h).

進行するものと考えられる。ここでは、これらの素過程を分離して、MA 触媒と Al 触媒を比較した。Fig.8(a)に、還元した触媒上にイソオクタンのみを流通する分解反応で生成した水素の経時変化を示す。メソ構造を持たない Ni/Al や Ni/MgAl では水素の生成はほとんど見られず炭素の蓄積も起こらないが、メソ構造を持つ Ni/MA や Ni/MgMA では多量の水素が素早く生成し、数分以内に Ni 表面が炭素で覆われ、反応が停止した。従って、メソ構造を付与して Ni 粒子径を小さくすることにより、イソオクタン活性化能が向上することが明らかとなった。

続いて、イソオクタン分解反応後の炭素が蓄積した触媒上に、水蒸気のみを流通させ昇温する TPW 反応を行い、生成した炭素の反応性を検討した。MgMA 触媒では 590°C に極大をもつ H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> のピークが観測された。CO<sub>2</sub> の生成量から水と反応する活性な炭素量を算出したところ、21.6mmol/g-cat となった。さらに、TPW 後の触媒に酸素を導入して昇温することで TPO 測定を行い、水とは反応しない不活性炭素の定量を行った。その結果、不活性炭素に由来する CO<sub>2</sub> 生成ピークが 650°C 付近に観測された。このピークに対応する炭素量は、17.3mmol/g-cat であった。これらの結果から、MgMA 触媒上に生成する炭素の半分以上が水と反応する活性な炭素であることが明らかとなった。したがって、MA 構造を付与することで、Ni 種の高分散化に伴いイソオクタンの活性化能が向上し、さらに生成したカーボンの大部分が水との反応活性なものであったことから定常的な反応が進行し、MA 触媒が Al 触媒に比べて高い水素生成活性を示したと考えられる。しかし、水と反応しない不活性な炭素も生成するため、これが 10h の反応において活性低下を引き起こす原因となるものと推測される。

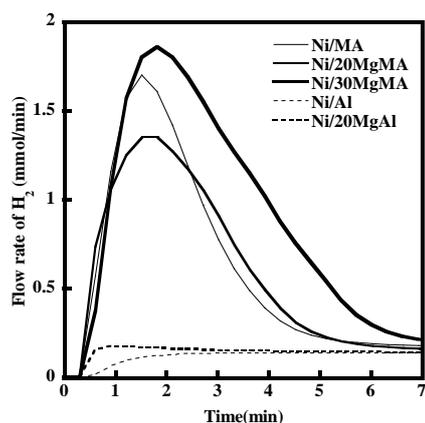


Fig.8(a). decomposition reaction of isooctane at 650°C.

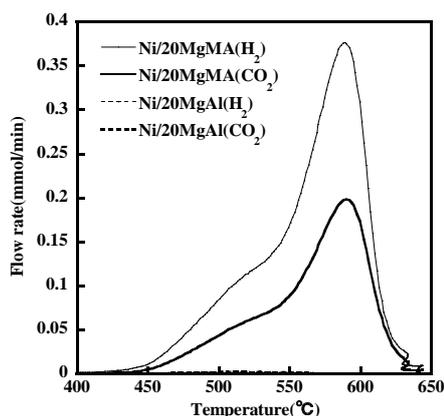


Fig.8(b). TPW measurements after isooctane decomposition reaction.

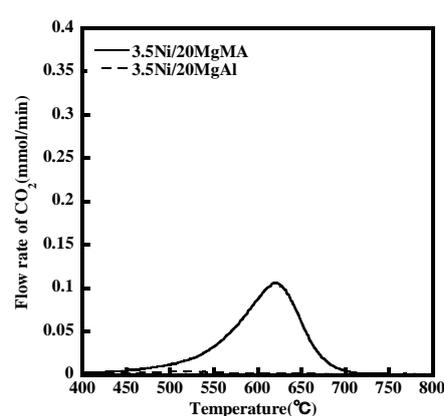


Fig.8(c). TPO measurements after TPW reaction.

#### 4. 学会発表

- 1) 「メソポーラス Ni/Ce-Al-O 触媒上でのメタンの CO<sub>2</sub> による改質反応」, 第 106 回触媒討論会, 2010 年 9 月 (山梨)
- 2) “Role of mesopores for the prevention of Ni sintering and inactive carbon deposition in steam and dry reforming of methane over ordered mesoporous Ni-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites”  
The International Chemical Congress of Pacific Basin Society (Pacifichem2010), Dec. 17, 2010 (Hawaii, U.S.A.)

#### 5. 発表論文

- 1) W. Shen, H. Momoi, K. Komatsubara, T. Saito, A. Yoshida, S. Naito  
“Marked role of mesopores for the prevention of sintering and carbon deposition in dry reforming of methane over ordered mesoporous Ni-Mg-Al oxides” *Catalysis Today*, **171**, 150-155 (2011).

**Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 含有 Keggin サンドイッチ型ポリ酸塩を触媒前駆体とした  
30%過酸化水素によるオレフィンの触媒的エポキシ化**

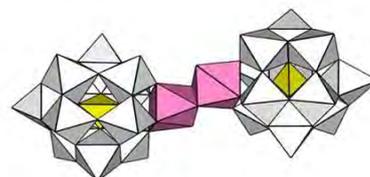
野宮健司研究室

青戸 宏樹

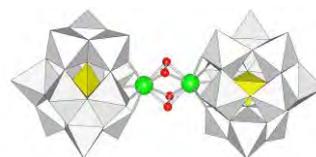
(201170175)

**1. Zr<sup>IV</sup> 二核錯体および Zr<sup>IV</sup> 二核ペルオキシ種を用いたオレフィンのエポキシ化反応**

当研究室ではこれまでに第四族元素 (Ti<sup>IV</sup>, Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>) を含有する種々のポリ酸塩を触媒前駆体とした 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応について活性種が検討されてきた。<sup>1-3)</sup> 特に、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた M (M = Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup>) 二核錯体  $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$  (**Fig.1 : Zr-2**) は触媒反応後もその構造を保持しており、触媒反応は二核錯体中の M 上で進行していると思われる。<sup>3)</sup> 一方、同族のチタン(IV)を含有したポリ酸塩の触媒活性種は Ti(IV) 上のヒドロペルオキシ種であることが明らかにされている。



M 二核錯体 (**Fig.1 : Zr-2**)



Zr<sup>IV</sup> 二核ペルオキシ種 (**Fig. 2**)

<sup>1)</sup> 最近、Kortz らによって二核 Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> のペルオキシ種  $[\text{M}_2(\text{O}_2)_2(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12-}$  (M = Zr<sup>IV</sup> ; X = Si, Ge, M = Hf<sup>IV</sup> ; X = Si) と L-メチオニンの化学量論反応による L-メチオニンの酸化について報告されており<sup>4)</sup>、オレフィンのエポキシ化においてもこのペルオキシ種が触媒活性種である可能性がある。本研究では **Zr-2** と Zr<sup>IV</sup> 二核ペルオキシ種の合成および触媒反応を行い、触媒活性種を検討した。

**Zr-2** の Bu<sub>4</sub>N 塩を合成し、FT-IR, TG/DTA, <sup>31</sup>P NMR によりキャラクタリゼーションした。これを触媒前駆体としてオレフィン (*cis*-シクロオクテン, シクロヘキセン, 1-オクテン, スチレン) の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. によるエポキシ化反応を行った (**表 1**)。基質によって反応系に違いが見られ、基質に依存しない Ti<sup>IV</sup> 置換ポリ酸塩触媒とは大きく異なっていた。別途、**Zr-2** のペルオキシ種 (**Fig. 2**) を合成し CHN 元素分析、FT-IR, TG/DTA, <sup>31</sup>P NMR, 単結晶 X 線構造解析でキャラクタリゼーションした。これを用いて *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったが活性は見られなかった。これらの結果から M 二核錯体の触媒活性種はペルオキシ種ではなくオレフィン配位種であることが示唆された。

**表 1 各触媒の酸化活性と反応中の様子の比較 <sup>a)</sup>**

触媒	基質	TON <sup>b)</sup>	溶液の色 <sup>b)</sup>	反応系	時間変化
Zr <sup>IV</sup> 二核錯体 (Bu <sub>4</sub> N 塩)	<i>cis</i> -シクロオクテン	166	無色透明	均一系	特になし
	シクロヘキセン	101	白色微懸濁	不均一系	白色粉体析出
	1-オクテン	23	白色微懸濁	均一系	白色粉体析出
	スチレン	7	黄緑色微懸濁	不均一系	黄緑色粉体析出
Zr <sup>IV</sup> ペルオキシ種 <sup>c)</sup>	<i>cis</i> -シクロオクテン	0.8	無色透明	均一系	特になし

a) Reaction conditions: catalyst 0.02 mmol, substrate *cis*-cyclooctene 7.70 mmol, cyclohexene 9.86 mmol, 1-octene 6.37 mmol or styrene 8.70 mmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. 12.72 mmol, solvent 1:1 (v/v) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 30 mL, under air., at 25°C b) after 24 hr. c) solvent 30:1 (v/v) CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 31 mL CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 31 mL

## 2. ヘテロ原子 P の Zr<sup>IV</sup> 二核錯体とヘテロ原子 Si の Zr<sup>IV</sup> 二核稜共有型錯体を用いたエポキシ化反応

最近、当研究室の長田 (20 期生) によってヘテロ原子 Si の M (M = Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup>) 二核稜共有型錯体 (**M-Edge**) の合成、構造解析が行われた。<sup>5)</sup> **M-Edge** は M 二核が 2 つのヒドロキソイオンで架橋された稜共有型構造であり、Zr サイトに H<sub>2</sub>O 分子が配位していないという点以外はヘテロ原子 P の M 二核錯体と同様の構造だった。

本研究では、配位水分子を持つヘテロ原子 P の Zr<sup>IV</sup> 二核錯体 (**Zr-2**) と配位水分子なしのヘテロ原子 Si の Zr<sup>IV</sup> 二核稜共有型 (**Zr-Edge**) の酸化触媒反応を行い、触媒活性に対する配位 H<sub>2</sub>O 分子の影響を調べた。

**Zr-2** の Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩を合成し、FT-IR, TG/DTA, <sup>31</sup>P NMR によりキャラクターゼーションした。**Zr-Edge** の Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩は長田 (20 期生) に提供していただいたものを使用した。これらを触媒前駆体として *cis*-シクロオクテンの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *aq.* によるエポキシ化反応を行った(表 2)。**Zr-2** の 24 hr 後の TON は 102 であったのに対し、**Zr-Edge** の 24 hr 後の TON は 22.3 だった。Zr サイトの配位 H<sub>2</sub>O 分子以外は類似した構造を持つこれらの錯体には触媒活性に大きな違いが見られた。以上のことから、M 二核錯体を用いたエポキシ化反応では、配位 H<sub>2</sub>O 分子が重要であると考えられる。

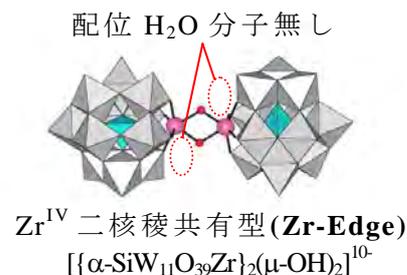
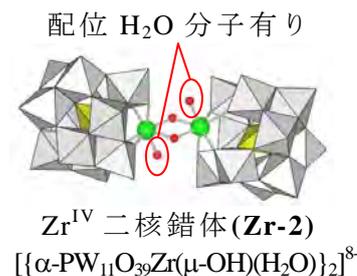


表 2. エポキシ化触媒活性<sup>a)</sup>

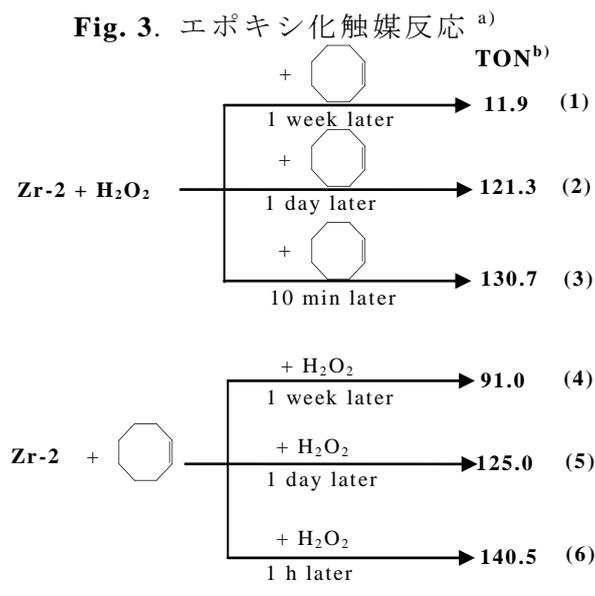
	TON <sup>c)</sup>
Zr <sup>IV</sup> 二核錯体 ( <b>Zr-2</b> ) <sup>b)</sup>	102.3
Zr <sup>IV</sup> 二核稜共有型 ( <b>Zr-Edge</b> )	22.3

a) Reaction condition: catalyst 0.02 mmol, substrate 7.70 mmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *aq.* 12.72 mmol, solvent 30 : 1 (v/v) CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 31 mL, under air., at 25 °C b) solvent 1:1 (v/v) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 30 mL c) after 24 hr.

## 3. 基質と酸化剤の添加順序および、攪拌時間を変更した *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応

本研究では、基質と酸化剤の添加順序および攪拌時間を変更して *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応を行った。

**Zr-2** の Li 塩と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を反応させた (1 週間, 1 日, 10 分間) 後に、基質を加え、24 時間後にガスクロ分析を行った。(Entry (1) ~ (3))。また、**Zr-2** と基質を反応させた (1 週間, 1 日, 1 時間) 後に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を加え、24 時間後にガスクロ分析を行った(Entry (4) ~ (6)), (Fig. 3. Entry (1)~(6))。**Zr-2** と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *aq.* を反応させ、*in situ* でペルオキシ種を誘導した反応系 Entry (1) ~ (3) では攪拌時間が長くなるほど TON が減少した。特に **Zr-2** と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *aq.* を一週間反応させた反応系 Entry (1) では、ほとんど活性が見られなかった。これは inactive な side-on 配位ペルオキシ種が形成されたためであると考えられる。一方で **Zr-2** と *cis*-シク



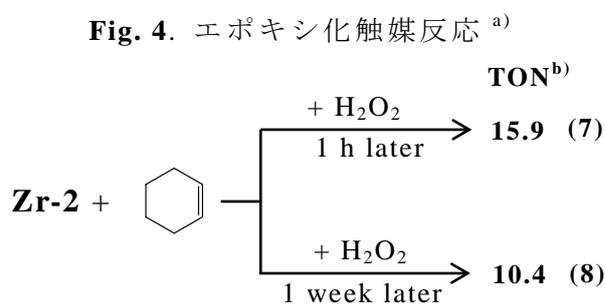
a) Reaction condition: catalyst 0.01 mmol, substrate 7.70 mmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *aq.* 12.72 mmol, solvent 30:3 (v/v) CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 33 mL, under air., at 25 °C b) after 24 hr.

ロオクテンを反応させ、*in situ* で *cis*-シクロオクテン配位種を誘導した反応系 **Entry (4)~(6)** ではいずれも高いエポキシ化活性が見られた。このことから **M** 二核錯体の触媒反応のキーはオレフィン配位種の形成であると思われる。しかし、オレフィン配位種を誘導した **Entry (4)~(6)** で比較を行うと、攪拌時間が長くなる程 TON は減少していった。これは触媒とオレフィンを長時間 (一週間程度) 反応させると、分解生成物のような触媒不活性種が形成されるためであると考えられる。また、**Zr-2** と *cis*-シクロオクテンを反応させ、 $^{31}\text{P}$  NMR を測定したところ、pure sample ( $^{31}\text{P}$  NMR : -12.07 ppm) よりも高磁場側にシフトした一本線ピーク ( $^{31}\text{P}$  NMR : -12.11 ppm (1 h later), -12.12 ppm (1 day later), -12.14 ppm (1 week later)) が観測されているため、*cis*-シクロオクテン配位種は混合直後すぐに形成されていると考えられる。

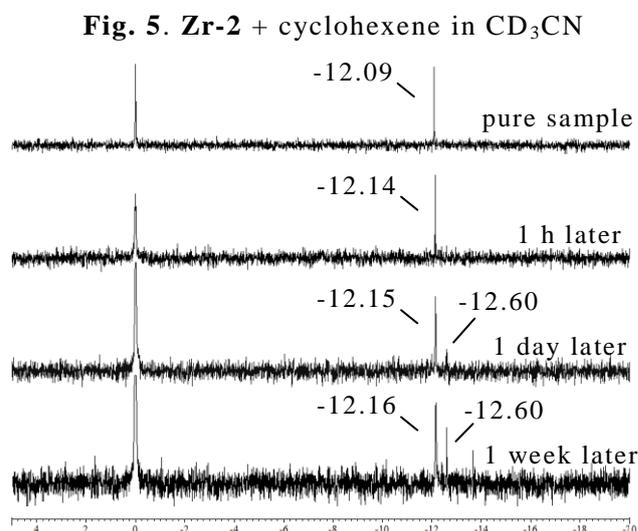
#### 4. 触媒とシクロヘキセンの攪拌時間および反応性の検討

**Zr-2** について基質と酸化剤の添加順序や反応時間を変更して *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったところ、**Zr-2** とオレフィンの間には相互作用があり、触媒サイクルのキーはオレフィン配位種の形成であると考えられた。本研究では、**Zr-2** について基質との反応時間を変更したシクロヘキセンのエポキシ化反応および **Zr-2** とシクロヘキセンの相互作用の検討を  $^{31}\text{P}$  NMR により行った。

**Zr-2** を触媒前駆体としてシクロヘキセンのエポキシ化反応を行った (**Fig 4.**)。 **Zr-2** とシクロヘキセンを一時間反応させた反応系 **Entry (7)** での 24 h 後の TON は 15.9 であったのに対し、**Zr-2** とシクロヘキセンを一週間反応させた反応系 **Entry (8)** での 24 h 後の TON は 10.4 であった。触媒と基質を長時間反応させることで、TON が減少するという傾向は *cis*-シクロオクテンを基質として用いた場合と類似していた。次に、**Zr-2** とシクロヘキセンを NMR サンプル管中 (**Zr-2** : シクロヘキセン = 1 : 231) で反応させ、 $^{31}\text{P}$  NMR によって経時変化を観察した (**Fig 5.**)。一時間後に -12.14 ppm の一本線ピークが観測された。このピークは pure sample よりも 0.05 ppm 高磁場にシフトしておりシクロヘキセン配位種と思われる。一日後からは -12.6 ppm 付近に徐々に minor peak が出現し、一週間後では minor peak の強度が増大していた。このことから、触媒と基質を反応させると、オレフィン配位種がすぐに形成されるが、時間経過に伴って次第に分解生成物が形成し、触媒活性が低下すると考えられる。

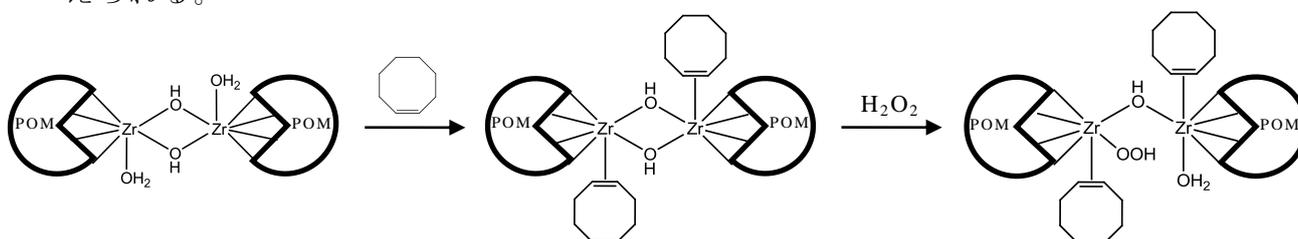


**a)** Reaction condition: catalyst 0.01 mmol, substrate 9.86 mmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. 12.72 mmol, solvent 30:3 (v/v) CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 33 mL, under air., at 25 °C **b)** after 24 hr.



## Summary

- (1)  $Zr^{IV}$  二核錯体 ( $Bu_4N$  塩)は強い基質依存性を示す。これは触媒活性種がヒドロペルオキシ種である  $Ti^{IV}$  置換ポリ酸塩には見られない性質である。
- (2)  $Zr^{IV}$  二核ペルオキシ種 (side-on 配位) はエポキシ化反応の触媒活性種ではない。
- (3) Zr サイトに配位  $H_2O$  分子が有る  $Zr^{IV}$  二核錯体 ( $Et_2NH_2$  塩)は触媒活性を示すが、Zr サイトに配位  $H_2O$  分子が無い  $Zr^{IV}$  二核稜共有型は触媒活性をあまり示さない。
- (4) 基質と酸化剤の添加順序および、攪拌時間を変更したエポキシ化反応から、触媒サイクルのキーはオレフィン配位種の形成であると考えられる。
- (5)  $^{31}P$  NMR より、オレフィン配位種はすぐに形成されるが、時間経過に伴って次第に分解生成物が形成するため、触媒活性が低下したと考えられる。
- (6) 以上のことから  $Zr^{IV}$  二核錯体を用いたオレフィンのエポキシ化反応は
  - ①配位  $H_2O$  分子とオレフィンの配位子交換によりオレフィン配位種が形成される。
  - ② $H_2O_2$  aq. が  $\mu-OH$  基を攻撃して active な end-on 配位ヒドロペルオキシ種が形成される。
  - ③配位ヒドロペルオキシ種が配位オレフィンを攻撃する、という順序で進行するものと考えられる。



### <参考文献>

- 1) C. N. Kato, S. Negishi, K. Yoshida, K. Hayashi and K. Nomiya, *Appl. Catal. A: General*, **292**, 97-104 (2005).
- 2) 野宮健司, 石丸恵, 高橋亘, 関谷博美, 山田新吾, 佐久惟, 篠原旭, 坂井善隆, 日本化学会第 89 春季年会 **2PA-002** (2009).
- 3) 野宮健司, 青戸宏樹, 坂井善隆, 口地哲平, 関谷博美, 日本化学会第 5 回関東支部大会, **PA2a002**, (2011).
- 4) S-S.Mal, N-H.Nsouli, M.Carraro, A.Sartorel, G.Scorano, H.Oelrich, L.Walder, M.Bonchio and U.Kortz, *Inorg. Chem.*, **49**, 7 (2010).
- 5) H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Polyhedron*, 2013 in press.

### <学術論文>

1. Hiroki Aoto, Yoshitaka Sakai, Teppei Kuchizi, Hiromi Sekiya, Hironori Osada, Takuya Yoshida, Keisuke Matsui, and Kenji Nomiya, Manuscript in preparation.  
Zirconium(IV)- and Hafnium(IV)-Containing Polyoxometalates as Oxidation Precatalysts: Homogeneous Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Hydrogen Peroxide

### <学会発表>

1. 野宮健司、青戸宏樹、坂井善隆、口地哲平、関谷博美  
日本化学会第 91 春季年会 Abstr. **1PB-058** (2011 年 3 月、神奈川県 横浜キャンパス)  
ジルコニウム(IV)及びハフニウム(IV)含有 Keggin 型ポリ酸塩の合成と過酸化水素によるシクロオクテンの触媒的エポキシ化
2. 野宮健司、青戸宏樹、坂井善隆、口地哲平、関谷博美  
日本化学会第 5 回関東支部大会 Abstr. PA2a002 (2011 年 8 月、東京農工大学 小金井キャンパス)  
ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有 Keggin 型ポリ酸塩を触媒前駆体とした過酸化水素によるシクロオクテンの触媒的エポキシ化
3. 野宮健司、青戸宏樹  
日本化学会第 92 春季年会 Abstr. **1PB-001** (2012 年 3 月、慶應義塾大学 日吉キャンパス)  
Zr(IV)/Hf(IV)二核クラスターカチオン含有 Keggin サンドイッチ型ポリ酸塩を触媒前駆体とした過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化
4. 青戸宏樹、野宮健司 (最優秀ポスター賞受賞)  
日本化学会第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 Abstr. **P4-24** (2012 年 10 月、東京工業大学 大岡山キャンパス)  
Zr(IV)/Hf(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化

# 飽和 Keggin 型ポリ酸塩と金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体の反応による金(I)クラスターカチオン種の形成

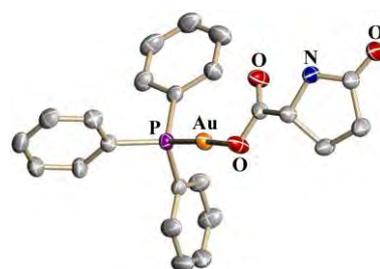
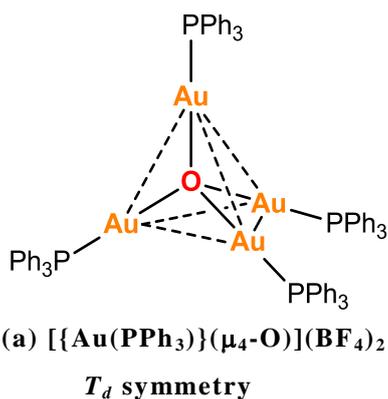
野宮研究室

伊能小百合

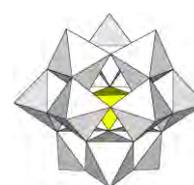
(201170176)

近年、貴金属クラスターカチオンとポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物が合成され、その物性や構造に興味を持たれている。<sup>1,2)</sup> 一方当研究室では、これまでに様々な金(I)錯体の研究を行っている。その中でハード性の O 原子とソフト性の P 原子を含む金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体(O-Au-P 結合錯体)は、弱い Au-O 結合のためカルボン酸配位子は脱離しやすい。<sup>3)</sup> 最近金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub> 系錯体[Au(R,S-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)] (Hpyrrld=2-ピロリドン-5-カルボン酸)と飽和 Keggin 型ポリ酸塩 free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]を反応させカルボン酸配位子を脱離させると、トリフェニルホスフィン金(I)四核クラスターカチオン[{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup> をカウンターカチオンとする飽和 Keggin 型ポリ酸塩 [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub> が形成されることを明らかにした。(Fig. 1)<sup>4)</sup> この金(I)四核クラスターカチオンの構造は、H. Schmidbauer らにより報告されている正四面体の金(I)四核クラスターカチオンと類似した構造であった。(Fig. 2(a))<sup>5)</sup> H. Schmidbauer らは単核錯体から金(I)三核クラスターを利用して金(I)四核クラスターを得ているのに対し、ポリ酸塩存在下では単核の金(I)錯体から直接金(I)四核クラスターが得られる点で大きく異なっている。

本研究では、単核の金(I)錯体がポリ酸塩を介してダイレクトに金(I)四核クラスターとなる反応に着目し、この反応を新規金(I)クラスターの新たな合成法として確立することを目的とした。BF<sub>4</sub> アニオンを充填した陰イオン交換樹脂を用いてカウンターアニオンをポリ酸から BF<sub>4</sub> アニオンに交換し、金(I)クラスター BF<sub>4</sub> 塩として単離を行った。



金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体  
[Au(R,S-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]



H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]

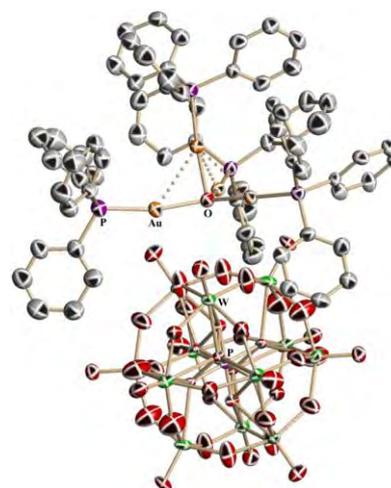


Fig 1.  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2$   
の部分構造

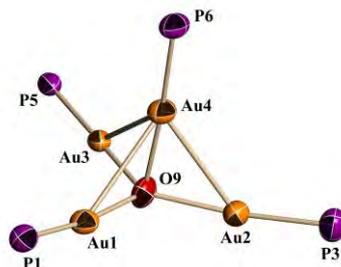
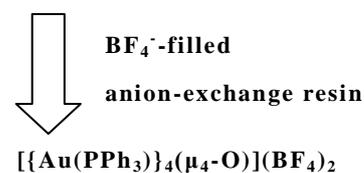
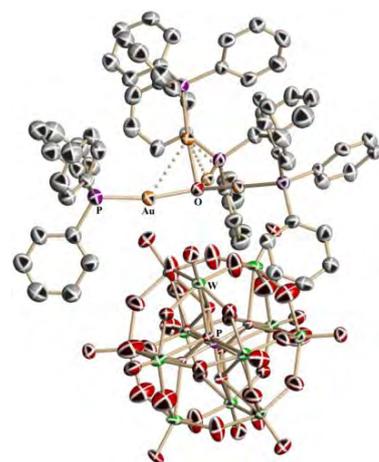


Fig 2.(b)  $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ のカウンターカチオンとしての  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ <sup>4)</sup>  
C<sub>3v</sub> symmetry

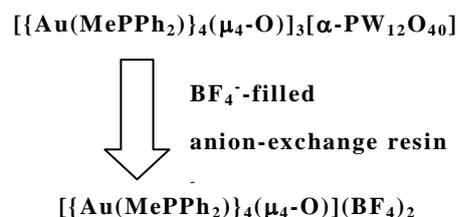
## 1. ポリ酸塩を利用した $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ の合成

ジクロロメタンに溶解した $[\text{Au}(\text{R},\text{S-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ とエタノール：純水 = 5：1 混合溶媒に溶解した $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をモル比 6：1 で混合させ、1 hr 攪拌し $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ を白色粉体として得た(収率 53.0%)。 $\text{BF}_4^-$ を充填した陰イオン交換樹脂を分散したアセトニトリルに $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ を加え 20 min 攪拌した。ろ過後濃縮し、ジエチルエーテルで再沈殿することで $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ を白色粉体として得た(収率 93.0%)。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析,  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  TG/DTA, FT-IR,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR で行った。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR の結果、ポリ酸塩に基づくピークは消失しており、ポリ酸塩が脱離していることが確認された。これは FT-IR の結果と対応していた。また、 $\text{PPh}_3$ に基づくピーク (25.57 ppm)は $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  (25.30 ppm)と比べ高磁場側へシフトしていた。CHN 元素分析の結果、 $\text{PPh}_3$  金(I)クラスター1つに  $\text{BF}_4^-$  2つの組成 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ が計算値と最も近かった。以上のことから、 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  からアニオン交換によりポリ酸塩を脱離させ $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ を得た。金(I)クラスターカチオン種はポリ酸塩存在下 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ とポリ酸塩の存在しない  $\text{BF}_4^-$  塩 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ では構造が異なると考えられる。(Fig. 2(a)(b))



## 2. ポリ酸塩を利用した $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ の合成

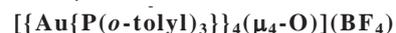
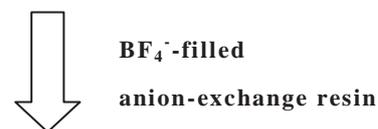
ジクロロメタンに溶解した $[\text{AuCl}(\text{MePPh}_2)]_2$ に $\infty\{[\text{Ag}(\text{R},\text{S-pyrrld})]_2\}$ を加え一昼夜攪拌させて *in situ* で $[\text{Au}(\text{R},\text{S-pyrrld})(\text{MePPh}_2)]$ を誘導した。ろ過後蒸発乾固してジクロロメタンに溶解し、そこへエタノール：純水 = 5：1 混合溶媒に溶解した $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をモル比 6：1 で混合させ 1 hr 攪拌し、 $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ を淡黄色粉体として得た(収率 69.2%)。  $\text{BF}_4^-$ を充填した陰イオン交換樹脂を分散したアセトニトリルに $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ を加え 20 min 攪拌した。ろ過後濃縮し、ジエチルエーテルで再沈殿することで $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ を白色粉体として得た(収率 84.8%)。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR で行った。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR の結果、ポリ酸塩に基づくピークは消失しており、ポリ酸塩が脱離していることが確認された。これは FT-IR の結果と対応していた。また、 $\text{MePPh}_2$ に基づくピーク (11.09 ppm)は $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  (12.54 ppm)と比べ高磁場側へシフトしていた。また、単核の $[\text{AuCl}(\text{MePPh}_2)]_2$  (17.48 ppm)と比較すると共に高磁場側にあることからクラスターの構造を保っていると考えられる。CHN 元素分析の結果、 $\text{PPh}_3$  金(I)クラスター1つに  $\text{BF}_4^-$  2つの組成 $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ が計算値と最も近かった。以上のことから、 $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  からアニオン交換によりポリ酸塩を脱離させ



$[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  を得た。メチルジフェニルホスフィン金(I)クラスターカチオン種はポリ酸塩存在下  $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  とからアニオン交換によってポリ酸塩を外し  $\text{BF}_4$  塩  $[\{\text{Au}(\text{MePPh}_2)_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  として得ることが出来た。

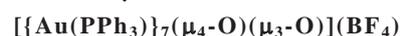
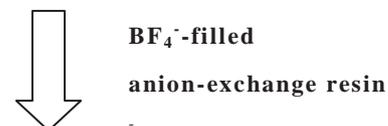
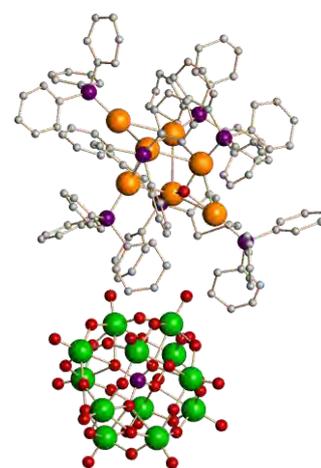
### 3. ポリ酸塩を利用した $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$ の合成

ジクロロメタンに溶解した  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$   $[\text{Au}(R,S\text{-pyrrld})\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}]$  とエタノール：純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  をモル比 6 : 1 で液液拡散法で反応させ、5 日後  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  を無色透明板状結晶として得た(収率 60.9%)。  $\text{BF}_4^-$  を充填した陰イオン交換樹脂を分散したアセトニトリルに  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  を加え 20 min 攪拌した。ろ過後濃縮し、ジエチルエーテルで再沈殿することで  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  を白色粉体として得た(収率 71.8%)。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) NMR で行った。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR の結果、ポリ酸塩に基づくピークは消失しており、ポリ酸塩が脱離していることが確認された。これは FT-IR の結果と対応していた。また、  $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$  に基づくピーク (-0.91 ppm) は  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  (-0.09 ppm) と比べ高磁場側へシフトしていた。また、単核の  $[\text{Au}(R,S\text{-pyrrld})\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}]$  (1.33 ppm) と比較すると共に高磁場側にあることからクラスターの構造を保っていると考えられる。CHN 元素分析の結果、  $\text{PPh}_3$  金(I)クラスター1つに  $\text{BF}_4^-$  2つの組成  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  が計算値と最も近かった。以上のことから、  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  からアニオン交換によりポリ酸塩を脱離させ  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  を得た。トリ-*o*-トリルホスフィン金(I)クラスターカチオン種を  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  からアニオン交換によってポリ酸塩の存在しない  $\text{BF}_4$  塩  $[\{\text{Au}\{\text{P}(o\text{-tolyl})_3\}_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  として得ることが出来た。



### 4. ポリ酸塩を利用した $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_7(\mu_3\text{-O})(\mu_4\text{-O})]\text{BF}_4$ の合成の試み

ジクロロメタンに溶解した  $[\text{Au}(R,S\text{-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  とエタノール：純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  をモル比 7 : 1 で混合させ、1 hr 攪拌し  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_7(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})\}[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]]$  を白黄色粉体として得た(収率 57.2%)。<sup>6)</sup>  $\text{BF}_4^-$  を充填した陰イオン交換樹脂を分散したアセトニトリルに  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_7(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})\}[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]]$  を加え 20 min 攪拌した。ろ過後蒸発乾固することで  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_7(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2]$  を白色粉体として得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR で行った。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR の結果、ポリ酸塩に基づくピークは消失しており、ポリ酸塩が脱離していることが確認された。これは FT-IR の結果と対応していた。また、  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_7(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})\}[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]]$  (25.30 ppm) に見られた  $\text{PPh}_3$  に基づくピークは 25.04, 31.24



ppm と 2 本現れた。ポリ酸塩存在下では七核の構造を保っていたが、アニオン交換を行い BF<sub>4</sub> 塩とすると *aurophilic interaction* によって形成されていたその構造は保つことができないと考えられる。

#### 参考文献

- 1) M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4498.
- 2) N. Mizuno, S. Uchida, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 688.
- 3) R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355.
- 4) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.
- 5) M. Paul, S. Hofreiter, H. Schmidbaur, *Nature*, **1995**, 377, 503.
- 6) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 10085-10090.

#### 発表論文

1. Synthesis, structure and antimicrobial activity of *L*-argininesilver (1+) nitrate  
A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga, K. Nomiya, *Polyhedron*, **2013**, inpress.
2. Synthesis and Structure of Silver (I) Histidines Showing a Wide Spectrum of Antimicrobial Activities Against Bacteria. TEM Observation of Bacteria Before and After Administration of the Silver (I) Complex  
N. C. Kasuga, K. Nomiya, Y. Takagi, T. Yoshida, R. Yoshikawa, S. Iyoku, S. Suzuki, M. Hayatsu, K. Inoue, M. Kitashima, H. Kawakami, *Science Journal of Kanagawa University.*, **2011**, 22, 29-35.
3. Novel Intercluster Compounds between a Multinuclear - Gold(I) Cluster Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM): Formation during the Course of Carboxylate Elimination of a Monomeric Triphenylphosphinegold(I) Carboxylate in the Presence of POMs  
K. Nomiya, T. Yoshida, S. Iyoku, Y. Yasuda, N. C. Kasuga, S. Matsunaga, *Science Journal of Kanagawa University.*, **2012**, 23, 21-25.
4. Synthesis, structure and antimicrobial activities of dimeric gold(I) complex through *aurophilic interaction*. Molecular structure of [AuCl(MePPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  
T. Yoshida, S. Iyoku, R. Yoshikawa, N. C. Kasuga, K. Nomiya, manuscript in preparation

#### 学会発表

1. *aurophilic interaction* を示すメチルジフェニルホスフィン金(I)錯体の合成及び分子構造  
野宮健司, 伊能小百合, 吉田拓也, 力石紀子, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜キャンパス, 2011 年 3 月, Abstr., **1PB-155**.
2. 水溶性のトリス(3-スルホナトフェニル)ホスフィンを配位子とした水溶性金(I)錯体の合成と抗菌活性  
野宮健司, 力石紀子, 伊能小百合, 吉田拓也, 日本防菌防黴学会第 38 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 2011 年 8 月, Abstr., **P44-31A**.

他 8 件

## Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体 およびカチオン性有機金属種を担持した新規化合物の合成

野宮研究室

高久 祥子

(201170193)

ポリ酸塩 (POM ; polyoxometalate) は  $MO_6$  ( $M = W^{VI}, Mo^{VI}$  など) 八面体を基本骨格とする分子性の金属酸化物クラスターである。従来からよく知られている飽和型の Dawson 型タングストポリ酸塩の負電荷は、中心空間に組み込まれたヘテロ原子 X ( $X = P, Si, \text{etc}$ ) のオキソ酸部分の負電荷  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  に由来したものであり、ポリ酸塩表面の酸素原子の負電荷密度すなわち塩基性度 (basicity) は極めて低く、飽和型ポリ酸塩は反応性に乏しい (式 1.)。しかし、ポリ酸塩はその骨格の一部を位置選択的に欠損させた欠損型ポリ酸塩や、同じ飽和型でも骨格を形成するタングステン(VI) の一部をより酸化数の低いニオブ(V) やバナジウム(V) など置換した置換型ポリ酸塩にすることで、表面の酸素原子の負電荷密度を増大させることができる (式 2., 3.)。

未置換Dawson型ポリ酸塩	$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} \equiv [(PO_4^{3-})_2(W_{18}O_{54}^0)]^{6-}$ . . . 式1.
Dawson型ポリ酸塩一欠損種	$[\alpha-P_2W_{17}O_{61}]^{10-} \equiv [(PO_4^{3-})_2(W_{17}O_{53}^{4-})]^{10-}$ . . . 式2.
Nb <sup>V</sup> , V <sup>V</sup> 三置換 Dawson型ポリ酸塩	$[P_2W_{15}M_3O_{62}]^{9-} \equiv [(PO_4^{3-})_2(W_{15}M_3O_{54}^{3-})]^{9-}$ . . . 式3. (M = Nb <sup>V</sup> , V <sup>V</sup> )

式 3. で示したように、ニオブ(V) やバナジウム(V) 3つで置換した置換型ポリ酸塩はその置換金属の影響により分子表面酸素原子上の負電荷密度が高く、ニオブ(V) やバナジウム(V) 部位を多中心活性部位と呼んできた。当研究室ではこれまでに、この多中心活性部位 (置換金属部分) にカチオン性有機金属種を担持させたポリ酸塩を数多く報告している。<sup>1-2)</sup> 同様にチタン(IV)三置換体にすることでポリ酸アニオンの電荷は 12-となり (式 4.)、さらに高い表面負電荷密度を利用した新規化合物の合成などが期待される。

Ti <sup>IV</sup> 三置換 Dawson型ポリ酸塩	$[P_2W_{15}Ti_3O_{62}]^{12-} \equiv [(PO_4^{3-})_2(W_{15}Ti_3O_{54}^{6-})]^{12-}$ . . . 式4.
----------------------------------	---

しかし、Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体 “[ $P_2W_{15}Ti_3O_{62}$ ]<sup>12-</sup>” (Fig.1) は、ニオブ(V) やバナジウム(V)三置換体とは異なり、Dawson 型ポリ酸塩三欠損種 [B- $\alpha$ - $P_2W_{15}O_{56}$ ]<sup>12-</sup> とチタン(IV) の直接反応からは得られない。三欠損種との直接反応ではチタン(IV)三置換体が分子間に Ti-O-Ti 結合を介して縮合した 2 種類の四量体 (架橋ありおよび架橋なし) が生成され (Fig.2)、チタン(IV)三置換体の単量体の生成は困難であるとされてきた。

しかし、近年当研究室では、単離した架橋あり四量体  $[\{\alpha-P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3\}_4\{\mu_3-Ti(H_2O)_3\}_4Cl]^{21-}$  を NaOHaq. で加水分解させることで、チタン(IV)三置換体単量体 (Fig.1) が得られることが報告されている。<sup>3)</sup> さらに、松木(18 期)は Dawson 型三欠損種から *in situ* で誘導した架橋あり四量体を NaOHaq. で加水分解する方法でチタン(IV)三置換単量体を合成し、その単結晶 X 線構造解析を行い、単量体構造の確認に成功している (Fig.2)。<sup>4-5)</sup>

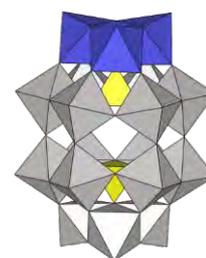


Fig. 1  
チタン(IV)三置換体単量体  
“ $[P_2W_{15}Ti_3O_{62}]^{12-}$ ”

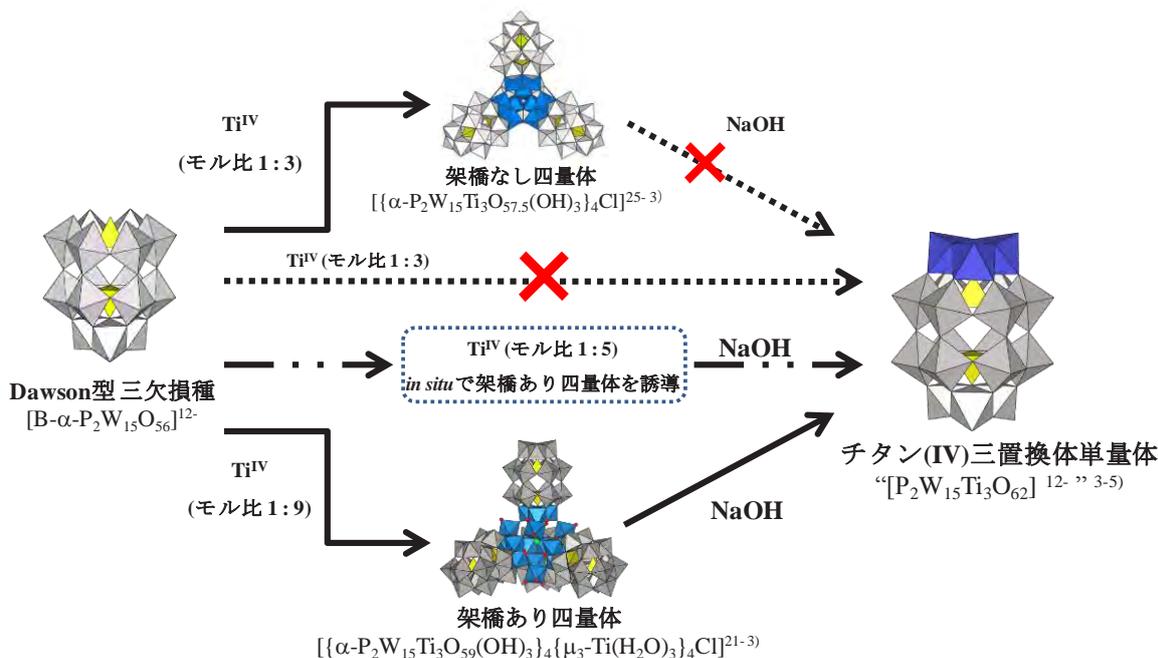


Fig. 2 Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体の関係

以上を背景とし、本研究ではチタン(IV)三置換体単量体(M-1)を合成し、M-1の全元素分析、TG/DTA、FT-IR、solid  $^{31}\text{P}$  NMR、solution  $^{183}\text{W}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMRなどのキャラクタリゼーションを行った。また、M-1の溶液中の安定性を $^{31}\text{P}$  NMRで調べた。さらに、M-1の多中心活性部位を利用して、ニオブ(V)、バナジウム(V)の多中心活性部位のようにカチオン性有機金属種が担持された新規化合物の合成を行った。1つは $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ を用いて $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基が2つ担持された $[\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}\}^{8-}]$ (Cp\*Rh-1)であり、もう1つは $[(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$ を用いて $(p\text{-cymene})\text{Ru}^{2+}$ 基が担持された化合物である。

M-1はそれ自身に触媒作用が期待できる他、有機金属が担持された化合物にも触媒作用が期待できる。また、有機金属種担持ポリ酸塩は、不均一系触媒の分子モデル的な構造を有しているため、このような化合物は構造の面からみても大変興味深い。

### 1. Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体 $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ (M-1)の合成および溶液中の安定性

M-1は別途合成したチタン(IV)三置換体架橋あり四量体  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3)_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]^{21-3}$ を純水に溶解し、NaOHaq.を用いて溶液のpHを9.0に調整した。そこへ過剰のNaClを加えることでM-1のナトリウム塩を白色粉体として収率34.7%で得た。

全元素分析、TG/DTAの結果から組成を $\text{Na}_{12}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}] \cdot \text{NaCl} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ と決定した。FT-IRではDawsonユニット間のTi-O-Tiに基づく振動バンド( $660\text{cm}^{-1}$ 付近)が観測されず、 $\text{D}_2\text{O}$ 中の $^{31}\text{P}$  NMRはDawson型ポリ酸塩のカプセル化されたPに基づく2種類のピーク(-4.98, -14.63 ppm)が観測され、このピークは既に報告されている四量体やペルオキシ種配位チタン(IV)三置換単量体とは異なるピークであった。このFT-IR、solution  $^{31}\text{P}$  NMRの結果は、すでに報告された結果と一致していた。<sup>3)</sup>

$\text{D}_2\text{O}$ 中の $^{183}\text{W}$  NMRでは3種類のWに基づくピークを観測した。Dawson型ポリ酸塩骨格のcap部分のWが-158.11 ppm、belt部分の2種類のWはPとカップリングしており、それぞれ二重線で-193.46, -193.54 ppm、-233.85, -233.93 ppmにピークが観測された。

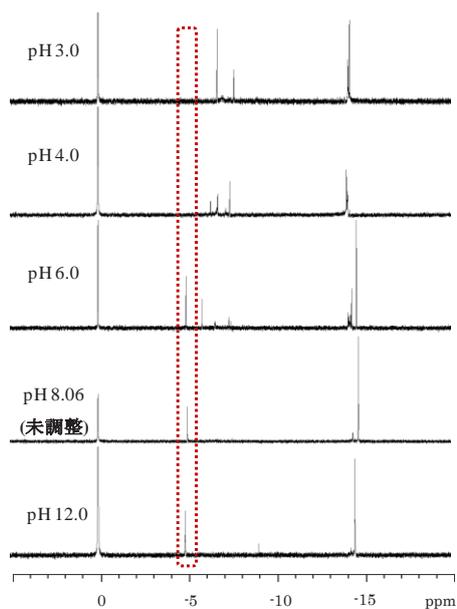


Fig3. Solution  $^{31}\text{P}$  NMR

固体  $^{31}\text{P}$  CPMAS NMR では、2 本線ピークが  $-4.40, -14.31$  ppm に観測され、solution  $^{31}\text{P}$  NMR と比較し  $0.5, 0.3$  ppm ずつ低磁場側にシフトしていたと共に、NMR 測定時の緩和時間の影響を受け、2 本線の強度比が逆転していた。

**M-1** の溶液中の安定性を調べるため、**M-1** を純水に溶解し、 $\text{HCl aq}$  と  $\text{NaOH aq}$  を用いて溶液の pH を変えて、 $^{31}\text{P}$  NMR を測定した。その結果、**M-1** は未調整 (pH 8.06) から酸性側 (pH 3.0 まで) に調整すると、pH 6.0 以降から徐々に数種類の minor ピークが  $ca. 5.9 \sim 7.5$  ppm 付近に観測され、pH 4.0 で **M-1** に基づくピークは消失し、minor ピークが観測された。この minor ピークは縮合した **M-1** に基づくピークであると考えられる。一方、未調整 (pH 8.04) から塩基性側 (pH 12.00 まで) では **M-1** は安定に存在することが明らかになった。一般的にポリ酸塩は塩基性条件で不安定であり、これは **M-1** の特徴的な性質であると言える (Fig 3.)。

## 2. チタン(IV)三置換体単量体 “[ $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}$ ] $^{12-}$ ”と [ $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2$ ] $_2$ の反応による

### “ $\text{Na}_8\{[\text{Cp}^*\text{Rh}]_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ” (**Cp\*Rh-1**) の合成

別途合成した **M-1** のナトリウム塩を  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  混合溶媒に溶解し、市販の [ $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2$ ] $_2$  を加え (モル比 POM : [ $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2$ ] $_2 = 1 : 1$ )、一昼夜攪拌後に EtOH に再沈殿させることで **Cp\*Rh-1** を赤橙色粉体を得た。(収率 90.0%)。

**Cp\*Rh-1** の CHN 元素分析、TG/DTA から、 $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基 2 個分の存在が示唆され、**Cp\*Rh-1** の組成をチタン(IV)の多中心活性部位上に 2 つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基が担持された “ $\text{Na}_8\{[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ” と推定した。FT-IR では  $1086 - 464 \text{ cm}^{-1}$  にポリ酸塩骨格に基づく振動バンドと  $1457 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{Cp}^*$  部分に基づく振動バンドが観測された。 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^{31}\text{P}$  NMR では Dawson 構造に基づく 1 対の 2 本線ピーク ( $-5.59, -14.54$  ppm) を観測し、前駆体の **M-1** のピーク ( $-4.98, -14.63$  ppm) と比較して、それぞれ  $-0.61, 0.09$  ppm シフトしていた。 $^1\text{H}$  NMR では  $\text{Cp}^*$  のメチル基に基づく 1 本線ピーク ( $1.86$  ppm) が観測されたことから、担持された  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基は等価であると考えられる。 $^1\text{H}$  NMR の結果より、担持された  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基の位置は、予想される 3 つの異性体のうち cap 部分の側面に立体反発を避けるように 2 個担持されている可能性が高い (Fig 4.)。

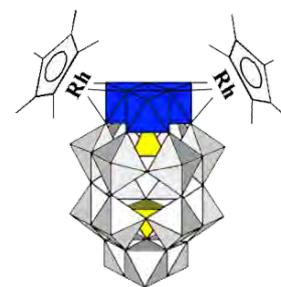


Fig.4  
“ $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{18-}$ ”  
(**Cp\*Rh-1**)

## 3. チタン(IV)三置換体単量体 “[ $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}$ ] $^{12-}$ ”と [(*p*-cymene)RuCl $_2$ ] $_2$ の反応による

### (*p*-cymene)Ru $^{2+}$ 基が担持された新規化合物の合成

別途合成した **M-1** のナトリウム塩を純水に溶解し、そこへ市販の [(*p*-cymene)RuCl $_2$ ] $_2$  を  $\text{CH}_3\text{CN}$  に溶解した溶液を加え (モル比 POM : [(*p*-cymene)RuCl $_2$ ] $_2 = 1 : 1$ )、この反応溶液を NaOH aq. を用いて pH を 10.5 に安定させ一昼夜攪拌、その後 EtOH で再沈殿させることで黄色粉体を得た。この時反応溶液を pH

10.5 にしたのは **M-1** が四量体へ縮合するのを防ぐためである。

TG/DTA では、有機部分の 4.10% の重量減を観測し、*p*-cymene Ru<sup>2+</sup>基が存在することが示唆された。D<sub>2</sub>O 中の <sup>31</sup>P NMR では二対の二本線ピーク ( -5.26, -14.46 ppm、-4.98, -14.63 ppm ) が観測された。この内の -4.98, -14.63 ppm は前駆体の **M-1** と一致していた。D<sub>2</sub>O 中の <sup>1</sup>H NMR では、少なくとも 3 つの化合物に基づくピークが観測された (Fig. 5)。この 3 種類は未反応の [(*p*-cymene)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> が 1 種類 (Fig.5 (a)) **M-1** に担持された *p*-cymene Ru<sup>2+</sup>基が 2 種類 (Fig.5 (b), (c))、と推察できる。また、(b) のピークは、*p*-cymene に基づくピークと比べ 2 倍で観測されたことから、(b) に対応する化合物には *p*-cymene Ru<sup>2+</sup>基が 2 個担持されている可能性が高い。

以上より、この反応は完結していないと考えられ、反応の促進または、未反応物を除去する方法を検討する必要がある。本研究で目的とする (*p*-cymene)Ru<sup>2+</sup>基が担持された新規化合物が存在していることが明らかだが、*p*-cymene Ru<sup>2+</sup>基の担持位置、個数の異なる異性体が数多く考えられ、特定が困難である。

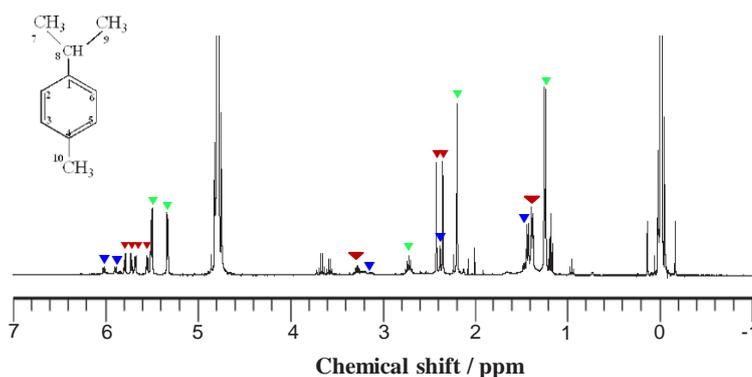


Fig. 5 <sup>1</sup>H NMR spectra data of yellow powder

(a) ▼ (b) ▼ (c) ▼

## References

- 1) M.Pohl, Y. Lin, T.J.R. Weakley, K. Nomiya, M. Kaneko, H. Weiner and R.G. Finke, *Inorg. Chem.*, **34**, 767 (1995).
- 2) Y. Kasahara, Y. Sado, A. Shinohara and K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2313-2320 (2007).
- 3) Y. Sakai, S. Ohta, Y. Shintoyo, S. Yoshida, Y. Taguchi, Y. Matsuki, S. Matsunaga and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011).
- 4) 松木悠介, 高久祥子, 野宮健司, 日本化学会第 92 春季年会, **1PB-006**, (2012).
- 5) 松木悠介 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程学位論文 (2012).

## < 学術論文 >

1. Yusuke Matsuki, Shoko Takaku, Yoshitaka Sakai, Satoshi Matsunaga and Kenji Nomiya, Manuscript in preparation.  
Synthesis and Characterization of a Monomeric Tri-Titanium(IV)-Substituted  $\alpha$ -Dawson Polyoxometalate (POM), [P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>62</sub>]<sup>12-</sup> from the Bridging Tetrameric POM Precursor

## < 学会発表 >

1. Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体にカチオン性有機金属種を担持した新規化合物の合成  
高久祥子・松木悠介・松永諭・野宮健司  
錯体化学会第 62 回討論会 Abstr. **2PA-072** (2012 年 9 月 22 日 富山大学 五福キャンパス)

他 2 件

# イミダゾリルボレート配位子を用いた配位不飽和な単核金属錯体の合成と酸化反応特性の解明

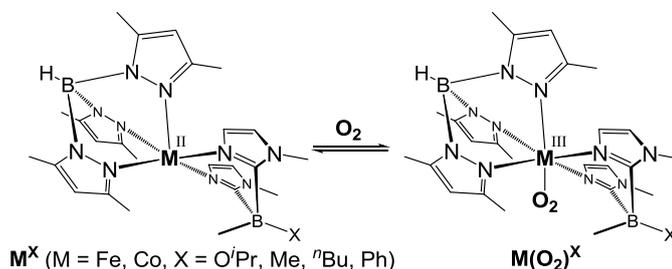
引地研究室

千葉 洋輔 (工学研究科 応用化学専攻 201170096)

## 【緒言】

酸素を酸化剤として様々な有機化合物の酸化反応を触媒する酸化酵素の一つに、単核非ヘム鉄を触媒活性中心とするものが存在する。これら酵素の一連の酸素分子活性化プロセスにおける第一段階は配位不飽和な Fe(II)中心と O<sub>2</sub> の反応による Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種の生成であり、続いて生成する Fe(III)-OOH 種や Fe(IV)=O 種が基質酸化活性種であると推測されていることから、近年 Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種の反応性に関心が寄せられている。その同定および明らかな反応例はこれまでなかったが、最近モデル錯体において単核非ヘム Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種による炭化水素からの水素引き抜き反応の進行が報告された<sup>[1]</sup>。ところで当研究室で開発したイミダゾリルボレート配位子(= [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]<sup>-</sup>; L<sup>X</sup>; X= alkoxy, chloro, alkyl, phenyl, pyrazolyl, carboxy)は、ホウ素上に様々な官能基が導入可能であることから錯体化学的特性を容易に制御できることが期待され、この配位子を用いた金属錯体の触媒活性に関する研究も行われている。本研究では L<sup>X</sup> と Tp<sup>Me2</sup> (= hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate) からなる配位不飽和な単核鉄(II)-混合配位子錯体 [Fe<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] (Fe<sup>X</sup>; X = O<sup>i</sup>Pr, Me, <sup>n</sup>Bu, Ph) を合成し、その酸素との反応

により生成する単核スーパーオキシド錯体の同定およびその反応性について検討した (Scheme 1)。また、一般に Co(II)錯体は Fe(II)錯体と同様に酸素に対する親和性を示すものの、酸化触媒活性は低く取り扱いが容易である。そこで同じ配位子の組み合わせからなる Co(II)錯体 (Co<sup>X</sup>) の酸素に対する反応性および L<sup>X</sup> の置換基 X が M(II)錯体の構造および酸素親和性に及ぼす影響について検討した。



Scheme 1. [M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] と酸素との反応

## 【実験】

単核金属-混合配位子錯体 [M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] (M<sup>X</sup>; M = Fe, Co, X = O<sup>i</sup>Pr, Me, <sup>n</sup>Bu, Ph) は既報<sup>[2]</sup> に倣って、[M<sup>II</sup>(OAc)(Tp<sup>Me2</sup>)] にイミダゾリルボレート配位子 L<sup>X</sup> を作用させることによって合成した。合成した錯体は各種分光法 (IR, <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS) により同定・検出した。

## 【結果と考察】

1. スーパーオキシド錯体の同定: M<sup>X</sup> の THF 溶液を -80°C に冷却し酸素を通気したところ、溶液の色が Fe<sup>X</sup> では淡黄色から濃黄色へと、Co<sup>X</sup> では淡赤紫色から濃赤紫色へと変化すると

Synthesis of Coordinatively Unsaturated Mononuclear Metal Complexes with Imidazolylborate Ligand and their Oxidation Reactivity : Yosuke Chiba (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

ともに UV-vis スペクトルにおいて吸収帯が出現する様子が観測された { $\text{Fe}^{\text{O}^i\text{Pr}}$ ;  $\lambda = 320$  ( $\epsilon \approx 3900$ ),  $350 \text{ nm}$  ( $3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Co}^{\text{O}^i\text{Pr}}$ ;  $\lambda = 390$  ( $\epsilon \approx 7500$ ),  $530 \text{ nm}$  ( $1800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 1)}. この溶液に不活性ガスを通気することで酸素導入前の状態が回復し、さらにこの操作は繰り返しが可能であったことから、 $\text{L}^{\text{X}}$ の置換基 X の種類によらず、金属中心への酸素の吸脱着が可逆的であることが確認された。コバルト-酸素付加体  $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  については X 線構造解析により end-on で酸素分子がコバルトに配位した単核 Co(III)-スーパーオキシ錯体であることを明らかにした (Figure 2)。 $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液について低温下での IR スペクトルを測定したところ、構造決定した  $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  と同様に  $^{16}\text{O}_2$  では  $1147 \text{ cm}^{-1}$ 、 $^{18}\text{O}_2$  では  $1091 \text{ cm}^{-1}$  に O-O 伸縮振動由来のピークが観測されたことから鉄-酸素付加体  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  は単核 Fe(III)-スーパーオキシ錯体であると同定した。

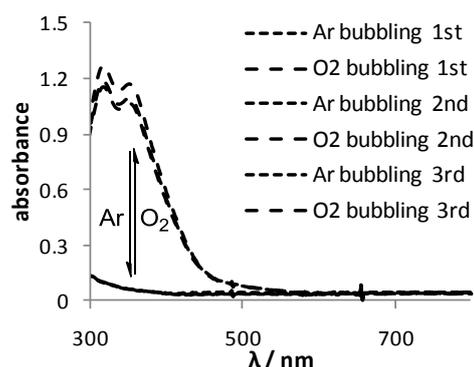


Figure 1.  $\text{Fe}^{\text{O}^i\text{Pr}}$  と  $\text{O}_2$  の反応

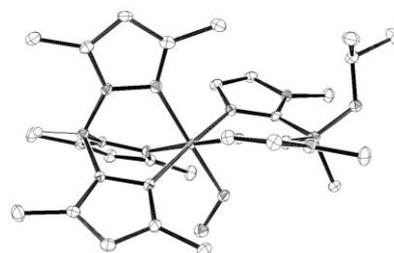


Figure 2.  $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  の構造

2.  $\text{L}^{\text{X}}$ の置換基 X と M(II)中心の酸素親和性の相関: UV-vis スペクトル測定の結果、 $\text{L}^{\text{X}}$ のホウ素上の置換基 X の種類によらず  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{X}}$  では  $320$  および  $350 \text{ nm}$  付近、 $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{X}}$  では  $390$  および  $530 \text{ nm}$  付近にスーパーオキシ錯体由来の吸収帯が出現した。 $\text{M}(\text{O}_2)^{\text{X}}$ の吸収帯の波長に変化がないことから置換基 X が M(II)中心に与える電子的影響は見られないが、 $-80^\circ\text{C}$  から温度を徐々に上昇させたときの吸光度の減少度は置換基 X に応じた相違がみられ、 $\text{Ph} > \text{O}^i\text{Pr} > \text{Me} > {}^n\text{Bu}$  の順に酸素解離温度が高い、すなわち酸素親和性が高いことが明らかとなった (Figure 3)。また、 $\text{M}^{\text{X}}$ のサイクリックボルタンメトリー測定の結果、M(II)中心の酸化電位と置換基 X の電子的特性の間には相関は見出されなかったが、スーパーオキシ錯体由来の吸収帯の波長の結果と一致した。一方、一連の  $\text{Co}^{\text{X}}$ の X 線構造解析の結果、置換基 X の立体的かさ高さに応じた配向の変化が確認された。酸素親和性が高い  $\text{Co}^{\text{Ph}}$  および  $\text{Co}^{\text{O}^i\text{Pr}}$  では置換基 X が二つのイミダゾリル基の N-メチル基の間に入り込むことで金属から遠ざかるような配向を採り、酸素配位サイト近

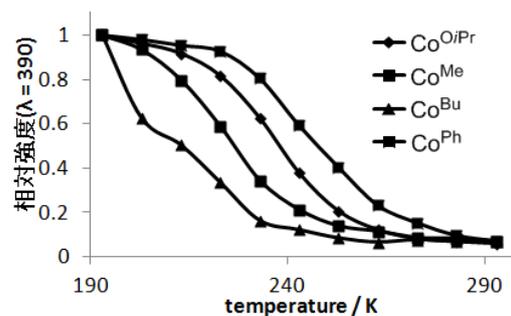


Figure 3.  $\text{Co}^{\text{X}}$  の酸素親和性

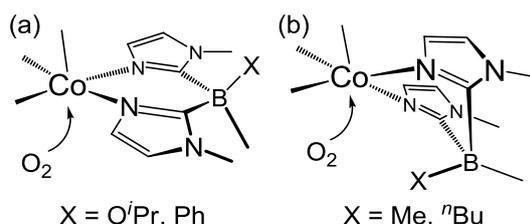
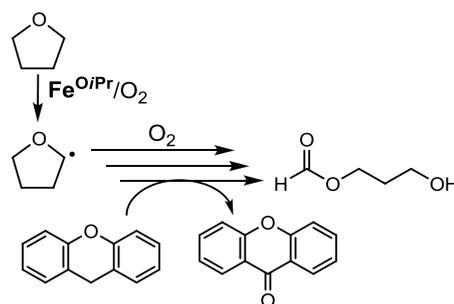


Figure 4. 置換基 X による配向の変化

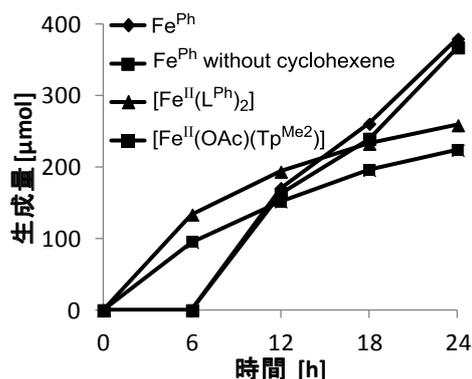
傍が十分な空間を有していた(**Figure 4(a)**)。これに対して  $\text{Co}^{\text{Me}}$  および  $\text{Co}^{\text{Bu}}$  では置換基 X が金属側に接近することで酸素配位サイト近傍が混み合う構造を採り、酸素分子の配位を阻害していることが考えられる(**Figure 4(b)**)。したがって、置換基 X の立体的なかさ高さが M(II)錯体の配位環境に影響を及ぼし、<sup>[2]</sup>酸素親和性の支配因子となることが推測される。

**3. Fe 錯体の外部基質に対する酸素酸化能:** Fe(II)錯体  $\text{Fe}^{\text{X}}$  の外部基質に対する酸素酸化特性について検討した。溶媒として MeCN を用いて種々の基質に対する  $\text{Fe}^{\text{O}i\text{Pr}}$  の酸素酸化活性を検討したところ、ベンジルアルコールの酸化脱水素にのみわずかな活性を示した。一方、THF を溶媒としたときには THF の酸化が進行した。

さらにここにキサントンを経共存させた場合、活性メチレン部位への酸素添加反応(キサントンの生成)が触媒的に進行した(**Scheme 2**)。参照実験として  $\text{Fe}^{\text{O}i\text{Pr}}$  が存在しない条件では THF およびキサントンの酸化は進行しなかった。従って一連の酸化反応は、Fe(III)-スーパーオキシ錯体  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}i\text{Pr}}$  が THF 中の酸素原子に隣接する C-H 部位から水素を引き抜くことで開始されたものと推測される。<sup>[3]</sup>そこで酸素親和性の高い  $\text{Fe}^{\text{Ph}}$  を用いて、THF の自動酸化により生じるホルミル化物の生成量を <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより測定した(**Figure 5**)。このとき、シクロヘキセンを経共存させ、その酸化生成物を GC により定量した(**Table 1**)。その結果、誘導期を経た後にホルミル化物が生成し、それとともにエポキシドが選択的に生成して行くことが判明した。反応終了後の溶液の質量分析(ESI-MS 測定)を行ったところ、 $\text{L}^{\text{X}}$  が  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  に置換された  $[\text{Fe}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]^+$  に帰属されるピークが観測された。これらの結果より、誘導期の際に  $\text{Fe}^{\text{Ph}}$  の分解が起こり、それに続き生成した  $[\text{Fe}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Y}]$  ( $\text{Y} = \text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , solvent, others) あるいは  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ph}})_n]$  ( $n = 1\sim 3$ )等の錯体種がこれらの酸化反応に参与している可能性が考えられたことから、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$



**Scheme 2.**  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}i\text{Pr}}$  の反応性



**Figure 5.** ホルミル化物生成の経時変化

**Table 1.** シクロヘキセン酸化物の生成量

Time (h)	生成量(μmol)				
	$\text{Fe}^{\text{Ph}}$		$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$		$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$
0	0	0	0	0	0
6	0	0	6.67	0.21	3.28
12	15.63	5.78	32.4	1.15	6.51
18	88.04	10.96	35.1	1.45	9.01
24	111.6	14.76	46.1	37.6	10.40

反応条件: 基質(シクロヘキセン); 550 μmol, 錯体; 5 μmol, 溶媒(THF); 10 mL, 反応温度; 25 °C, 反応雰囲気;  $\text{O}_2$

置換された  $[\text{Fe}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]^+$  に帰属されるピークが観測された。これらの結果より、誘導期の際に  $\text{Fe}^{\text{Ph}}$  の分解が起こり、それに続き生成した  $[\text{Fe}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Y}]$  ( $\text{Y} = \text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , solvent, others) あるいは  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ph}})_n]$  ( $n = 1\sim 3$ )等の錯体種がこれらの酸化反応に参与している可能性が考えられたことから、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$

および $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ ,  $\text{Fe}^{\text{X}}$ の原料錯体である $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ についても同様の条件で反応を追跡した。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ ではホルミル化物およびシクロヘキセン酸化生成物は確認されなかった。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ および $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ については、誘導期を経ずにホルミル化物が生成してくるものの、ホルミル化物生成速度および24時間後の生成量が $\text{Fe}^{\text{Ph}}$ の場合とは異なっていた。さらに、エポキシドの生成量および生成物選択性も異なっていた。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ を用いたときのエポキシド生成量は $\text{Fe}^{\text{Ph}}$ 錯体の場合の半分に満たず、一方でアрил酸化生成物であるケトンの割合は増大した。また $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ の場合にはケトンのみが得られエポキシドは全く生成しなかった。以上の結果より、 $\text{Fe}^{\text{Ph}}$ より生じた $\text{L}^{\text{Ph}}$ を含む錯体種 $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ph}})\text{Y}]$ が直接の活性種となっている可能性が高いと考えられるものの、その同定および詳細な反応機構解明には至らなかった。

#### 4. $\text{Fe}(\text{III})$ -スーパーオキシ錯体の水素引き抜き活性の検証:

上述の通り、 $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{X}}$ による水素引き抜き反応がTHF自動酸化の引き金となっていることが考えられた。そこで $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{Ph}}$ に対して水素原子供与体を作用させたときの変化をUV-visスペクトルにより観測した。 $-50^\circ\text{C}$ にて $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{Ph}}$ のTHF溶液に、水素原子供与体TEMPO-Hを添加したところ、 $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{Ph}}$ 由来の吸収帯の減衰とともに530 nm ( $\epsilon \approx 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )付近に吸収帯が出現した(Figure 6)。

この吸収帯は、これまでに報告されている $\text{Fe}(\text{III})$ -ヒドロペルオキシ種のもので類似している<sup>[4]</sup>ことから $\text{Fe}(\text{OOH})^{\text{Ph}}$ の形成が示唆される。またこの吸収帯は低温下でも数分で消失したことから、 $\text{Fe}(\text{OOH})^{\text{Ph}}$ と推定した錯体は不安定種であり、O-O結合開裂等を経た構造変化が進行することが明らかとなった。

##### 【参考文献】

- [1] Y-M. Lee, S. Hong, Y. Morimoto, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10668.
- [2] S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529.
- [3] R. F. Moreira, E. Y. Tshuva, S. J. Lippard. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4427.
- [4] M. Martinho, G. Blain, F. Banse. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1630.

##### 【学会発表】

- 1) 千葉洋輔・中澤順・引地史郎、「イミダズリルボレート配位子を用いた配位不飽和な単核金属錯体の合成と酸化反応特性の検討」、錯体化学会第61回討論会、2011年9月(岡山)
- 2) 千葉洋輔・中澤順・引地史郎、「イミダズリルボレート配位子を用いた配位不飽和な単核金属錯体の合成と酸化反応特性の検討」、第44回酸化反応討論会、2011年11月(大阪)
- 3) 千葉洋輔・中澤順・引地史郎、「ビスイミダズリルボレート配位子を用いた配位不飽和な単核遷移金属錯体の合成とその酸素活性化能の検討」、日本化学会第92回春季年会、2012年3月(神奈川)
- 4) 千葉洋輔・中澤順・引地史郎、「イミダズリルボレート配位子を用いた配位不飽和な単核金属錯体の合成と酸化反応特性の検討」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月(富山)
- 5) 千葉洋輔・中澤順・引地史郎、「N5ドナーセットからなる単核非ヘム $\text{Fe}(\text{II})$ および $\text{Co}(\text{II})$ 錯体の酸素親和性および酸化反応特性の制御」、第45回酸化反応討論会、2012年11月(愛知)

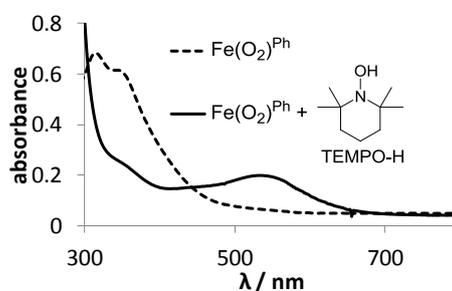


Figure 6.  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{Ph}}$  と TEMPO-H の反応

カルボキシ基をリンカーとする

イミダゾリルボレート配位子固定化錯体触媒の開発

引地研究室

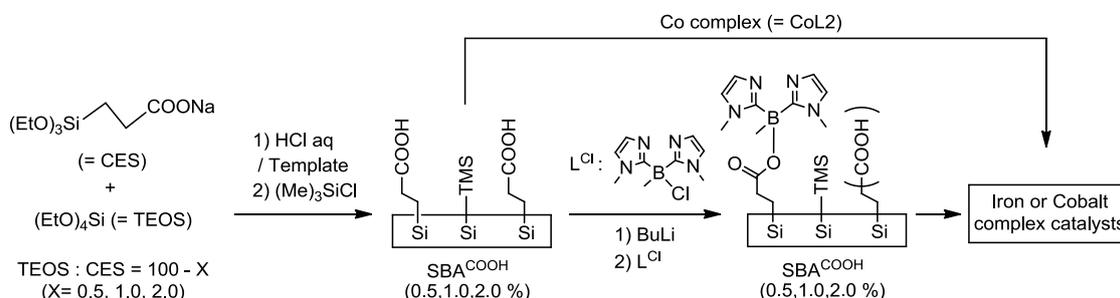
鶴田 智広 (工学研究科応用化学専攻 201170099)

## 1. 緒言

これまでに我々は、(1) 酵素に類似した配位環境、(2) 金属溶出の無い高い配位能、(3) 共有結合による担体との固定化、を実現できるアニオン性キレート配位子 $[B(\text{Im}^{N-\text{Me}})_2\text{MeX}]^- (= \text{L}^{\text{X}})$  を設計し、これを無機酸化物担体に固定することで固定化錯体触媒を開発してきた。<sup>[1]</sup> 2 個のイミダゾリル基と 1 個のカルボキシ基から構成されている  $\text{L}^{\text{OAc}}$  は、単核非ヘム鉄中心を有する酸化酵素の配位環境を忠実に再現できる可能性があること、またカルボキシ基が水素結合能を有していることから酸化剤の活性化に寄与するプロトンの捕捉部位として機能することが期待されるため、酸化触媒の活性部位を構築するための配位子として興味深い。<sup>[2]</sup> 本研究では、 $\text{L}^{\text{Cl}}$  と  $\text{RCOOM}'$  の反応によるカルボキシボレート生成反応を利用し、新規固定化錯体触媒の調製とその触媒特性を検討した。

## 2. 実験

鋳型となる界面活性剤の存在下においてテトラエトキシオルトシリケート(= TEOS)と(2-カルボキシエチル)シリケート(= CES)を縮合させることによるメソ多孔体シリカの調製に際し、TEOS と CES の仕込み比を調節(TEOS : CES = 100 - X : X, X = 0.5, 1.0, 2.0)することで、細孔壁表面のカルボキシ基修飾量を制御し、その後 $(\text{Me})_3\text{SiCl}$  を作用させ、担体表面の残留シラノール基をトリメチルシリル基によりエンドキャップを施すことで  $\text{SBA}^{\text{COOH}}(\text{X})$  を合成した。これらにクロロ基含有配位子  $\text{L}^{\text{Cl}}$  を作用させることで配位子固定化担体  $\text{SBA}^{\text{COOH-L}}(\text{X})$  を得た。この配位子固定化担体に金属塩( $\text{M}^{\text{II}}(\text{OAc})_2$ ; M = Co, Fe)を導入することで固定化錯体触媒  $\text{M/SBA}^{\text{COOH-L}}(\text{X})$  を調製した。さらに新規調製経路として、あらかじめ Co 錯体  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{O}i\text{Pr}})_2] (= \text{CoL}_2)$  を合成し、 $\text{SBA}^{\text{COOH}}(1.0)$  に作用させることで固定化錯体触媒  $\text{CoL}_2/\text{SBA}^{\text{COOH-L}}$  を調製した。また配位子の有無における触媒能を比較するため、 $\text{L}$  を固定していない  $\text{SBA}^{\text{COOH}}(1.0)$  についても金属の導入を行い、触媒  $\text{M/SBA}^{\text{COOH}}(1.0)$  を調製した。



Scheme 1. カルボキシ基修飾シリカの合成と配位子の固定および金属導入

Synthesis of immobilized metallocomplex catalysts based on bis(imidazolyl)borate ligand anchored through carboxylate group

Tomohiro Tsuruta (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

これらの触媒について、*t*-BuOOH または H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性試験を実施した。

## 結果と考察

### 3-1. 配位子の固定密度と表面錯体種構造の相関

前任者による検討の結果、カルボキシ基固定量がほぼ飽和量に達している市販のカルボキシ基修飾シリカゲル(COOH 基量: 1.60 mmol/g)を担体とした場合、**L** の固定量が約 0.1 mmol/g で飽和することが明らかとなっている。残留カルボキシ基は金属配位能を有することから、均一な活性点構造を構築することが困難である。そこでまずカルボキシ基量を減じた **SBA<sup>COOH</sup>** のワンポット合成を目指した。これまでに鑄型となる界面活性剤の存在下において、TEOS と CES を混合することでカルボキシ基修飾シリカのワンポット合成が可能であること、<sup>[3]</sup> さらに TEOS と N<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> (= AzPTES) を一定の割合で混合したシリカゲルについて、アジド

基の量を制御できることが報告されている。<sup>[4]</sup>

そこで本研究においては TEOS と CES の仕込み比を調節することで、カルボキシ基修飾量の異なる 3 種類の担体 **SBA<sup>COOH</sup> (X)** を合成した。担体表面のカルボ

キシ基修飾量は以下に示す操作により定量した。**SBA<sup>COOH</sup> (X)** を D<sub>2</sub>O 中でアルカリ処理することで溶解させ、ここに内部標準物質として *p*-nitrophenol を添加し <sup>1</sup>H NMR を測定することでプロトンピークの積分値の比較によりカルボキシ基修飾量を決定した。カルボキシ基修飾量が 0.1 mmol/g 程度あるいはそれ以下である **SBA<sup>COOH</sup> (0.5 or 1.0)** に **L** を固定化したところ、COOH 基量と **L** の固定化量が一致したことから、残留カルボキシ基のない配位子固定化担体が調製できたと考えられる。これらに Co(OAc)<sub>2</sub> を導入したところ、配位子固定化量に応じた Co が導入された。担体表面の錯体構造を配位子固定量と金属導入量の比率(L/M)により推測したところ、**Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (0.5)** では L/M= 1.2 であったのに対して **Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** では L/M= 2.4 であったことから、それぞれにおける Co 活性点の構造は[CoL] (X = 0.5) および[CoL<sub>2</sub>] (X = 1.0)であると推測される。一方 Fe(OAc)<sub>2</sub> を導入した **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** では Co 触媒とは異なって L/M= 1.0 であり、その活性点の構造としては[FeL]が考えられる。また **SBA<sup>COOH</sup> (2.0)** に **L** を固定化したところ、**L** の固定量は 0.1 mmol/g 程度で飽和しており、未修飾のカルボキシ基が残留していた。これに金属を導入した **M/SBA<sup>COOH-L</sup> (2.0)** では対応する **M/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** よりも金属固定量が多く、担体表面上には複数の錯体種が混在していると推測される。特に Fe 触媒では金属固定量が多く、金属種によっても配位構造に差異

Table 1. カルボキシ基および配位子の固定量と金属導入結果

Matrix		Loading(mmol/g)			L/M
		*COOH	L	M	
SBA <sup>COOH</sup>	(1.0)	0.12	–	Co: 0.03 Fe: 0.17	–
	(0.5)	0	0.06	Co: 0.05	1.2
SBA <sup>COOH-L</sup>	(1.0)	0	0.12	Co: 0.05 Fe: 0.12	2.4 1.0
	(2.0)	0.12~0.16	0.09~0.13	Co: 0.08 Fe: 0.17	–
CoL <sub>2</sub> /SBA <sup>COOH-L</sup>	(1.0)	0.12	0.13	Co: 0.17	–

\*Residual COOH group = All of COOH group – Loading amount of L

が生じることが明らかとなった。

### 3-2. 表面錯体種の構造および金属種の違いにおける触媒活性の相関

(1) **Co 触媒を用いたシクロヘキセンの酸化活性試験:** 調製した Co 錯体および固定化 Co 錯体触媒について、酸化剤に *t*-BuOOH または H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を使用したシクロヘキセンの酸化活性試験を行った (Table 2)。酸化剤に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた反応において、酸化剤の分解反応のみが進行し酸化生成物は得られなかった (Entry 5)。全ての反応において、酸化剤に *t*-BuOOH を用いた場合、主生成物は過酸化物 (P) であり、基質からアリル位の水素引き抜きを経るラジカル的な反応が進行していた。

Co 原子 1 個あたりの活性 (TON) を比較したところ、**CoL<sub>2</sub>/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** が最も高活性であったが、触媒反応後に Co の溶出が確認された (Entry 7)。これに対して **Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (X)** は触媒反応後においても Co は溶出しなかった (Entry 3~6)。従って配位子 L を固定した後に Co を導入した方が触媒の安定性に優れていることが明らかとなった。この経路により調製した触媒において、**Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** が最も高活性であった (Entry 4)。これはカルボキシ基修飾量に応じた配位子および金属の固定密度の変化が、触媒活性点となる錯体分子の構造および活性にも影響したものと考えられ、**Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** において L/M=2.4 であることから、[CoL<sub>2</sub>] からなる活性点構造が有効であると推測できる。固定していない Co 錯体を用いた均一系反応は、初期活性は高いものの初期段階で反応が一旦停止し、その後再びラジカル自動酸化が進行する傾向が確認された (Entry 1)。これは固定化 Co 錯体触媒とは異なる挙動であり、**CoL<sub>2</sub>** が反応途中に何らかの構造変化を起こしていると考えられる。次に **Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (X)** を用いて、酸化反応後の再利用性を検討した (Figure 1)。酸化反応後に金属の溶出は無く、安定性に優れていることが明らかとなった。また初回利用よりも再利用の方が高い TON を示す結果となった。これは金属周辺の環境が変化することで、酸化活性が向上したと推測できる。

Co 原子 1 個あたりの活性 (TON) を比較したところ、**CoL<sub>2</sub>/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** が最も高活性であったが、触媒反応後に Co の溶出が確認された (Entry 7)。

これに対して **Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (X)** は触媒反応後においても Co は溶出しなかった (Entry 3~6)。従って配位子 L を固定した後に Co を導入した方が触媒の安定性に優れていることが明らかとなった。この経路により調製した触媒において、**Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** が最も高活性であった (Entry 4)。これはカルボキシ基修飾量に応じた配位子および金属の固定密度の変化が、触媒活性点となる錯体分子の構造および活性にも影響したものと考えられ、**Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0)** において L/M=2.4 であることから、[CoL<sub>2</sub>] からなる活性点構造が有効であると推測できる。固定していない Co 錯体を用いた均一系反応は、初期活性は高いものの初期段階で反応が一旦停止し、その後再びラジカル自動酸化が進行する傾向が確認された (Entry 1)。

これは固定化 Co 錯体触媒とは異なる挙動であり、**CoL<sub>2</sub>** が反応途中に何らかの構造変化を起こしていると考えられる。次に **Co/SBA<sup>COOH-L</sup> (X)** を用いて、酸化反応後の再利用性を検討した (Figure 1)。酸化反応後に金属の溶出は無く、安定性に優れていることが明らかとなった。また初回利用よりも再利用の方が高い TON を示す結果となった。これは金属周辺の環境が変化することで、酸化活性が向上したと推測できる。

Table 2. Co 触媒を用いたシクロヘキセンの酸化活性試験

Entry	Catalyst	L/M	Oxidant	*TON
1	CoL <sub>2</sub>	-	<i>t</i> -BuOOH	45.0
2	Co/SBA <sup>COOH</sup> (1.0)	-	<i>t</i> -BuOOH	43.4
3	(0.5)	1.2	<i>t</i> -BuOOH	29.3
4	Co/SBA <sup>COOH-L</sup> (1.0)	2.4	<i>t</i> -BuOOH	48.7
5			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-
6	(2.0)	-	<i>t</i> -BuOOH	18.1
7	CoL <sub>2</sub> /SBA <sup>COOH-L</sup> (1.0)	-	<i>t</i> -BuOOH	58.4

\*TON = (epoxide+alcohol+2ketone+peroxide) / Co

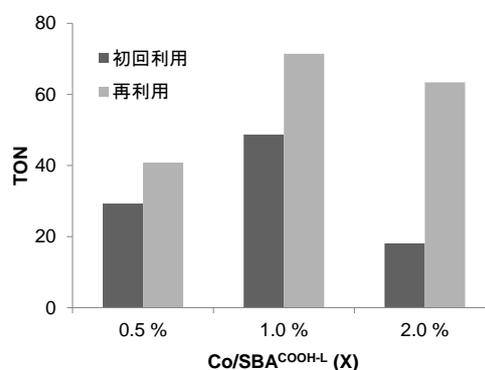


Figure 1. Co 触媒の再利用性

(2) **Fe 触媒を用いたシクロヘキセンの酸化活性試験:** 調製した固定化 Fe 錯体触媒につい

て、酸化剤に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を使用したシクロヘキセンの酸化活性試験を行った (Table 3)。Co 触媒では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解反応が進行していたのに対し、Fe 触媒では基質酸化が進行した。生成物はアリル位酸化体 (A, K) が主体であった。酸化生成物 (エポキシド及びアリル位酸化体) の総量から算出した金属原子 1

Table 3. Fe 触媒を用いたシクロヘキセンの酸化活性試験

Entry	Catalyst	E/(A+K)	<sup>a</sup> TON
1	Fe/SBA <sup>COOH</sup> (1.0)	0.22	6.62
2	(1.0)	0.28	10.1
<sup>b</sup> 3	Fe/SBA <sup>COOH-L</sup>	1.01	8.45
4	(2.0)	0.15	14.6

<sup>a</sup>TON = (epoxide+alcohol+2ketone) / Fe

<sup>b</sup>Drop speed of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2.5 mmol/h

個あたりの触媒回転数 (= TON) を比較したところ、Fe/SBA<sup>COOH-L</sup> (2.0) が最も高活性であった (Entry 4)。この触媒はカルボキシ基が担体表面上に残留しており、Fe に配位子 L とカルボキシ基が同時に配位した酵素と同様な鉄錯体種が形成されている可能性が考えられる。また LFe 活性点が構築されていると考えられる Fe/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0) を触媒とした場合に、過酸化水素を一度に全量添加した場合 (Entry 2) と、ゆっくりと添加した場合 (Entry 3) では生成物の選択性が変化した。ゆっくりと添加することにより、過酸化水素の非生産的分解が抑制される一方、酵素反応や様々なモデル錯体において提唱されている高原子価 Fe-オキシ種のような親電子的な活性種によるエポキシ化が優勢になったと考えられる。次に Fe/SBA<sup>COOH-L</sup> (1.0) を用いて、酸化反応後の再利用性を検討した (Figure 2)。酸化反応後に金属の溶出は無く、安定性に優れていることが明らかとなった。また 3 回目の再利用反応においても TON にほぼ変化はなかったもののエポキシド選択性が低下していた。このことから活性点である鉄錯体の分子構造が徐々に変化して、単核錯体から二量体化した複核 μ-oxo 架橋構造に変形した可能性などが考えられる。この触媒では配位子の固定密度が高いために錯体分子同士が接近しており、触媒反応の過程で錯体分子間での反応も起こったと推測される。

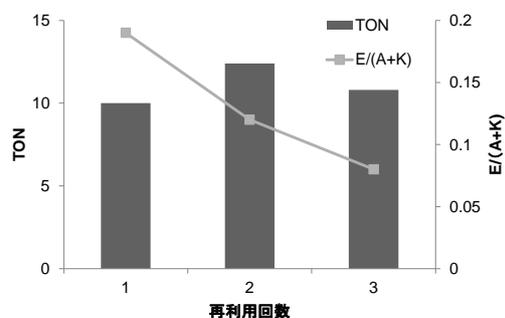


Figure 2. Fe 触媒の再利用結果

[参考文献]

- [1] a) 引地 史郎, 中澤 順, *触媒*, **2010**, 52, 243–248; b) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **2009**, 52, 845–851.
- [2] K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chem. Acta.*, **2009**, 362, 4472–4479.
- [3] Q. Chen, L. Han, S. Che, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 774–775.
- [4] J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2750–2759.

[学会発表]

1. “カルボキシ基をリンカーとするイミダズリルポレート配位子固定化錯体触媒の開発”, 第 62 回錯体化学討論会, 2012 年 9 月 (富山).
2. “非ヘム金属酵素に類似した活性点構造を与えるアニオン性キレート配位子を用いた固定化錯体触媒の開発とその酸化触媒特性”, 第 45 回酸化反応討論会, 2012 年 11 月 (名古屋).

## 【緒言】

クラスターとは原子や分子が数個から数千個以上が集まった1~10 nm程度の超微粒子のことである。それぞれの原子や分子同士を結び付ける力はファンデルワールス力や静電的相互作用、水素結合、金属結合などがあげられる。アルコールはOH基を持つため、水素結合により様々な大きさのクラスターを形成している。液体状態のアルコールをIR(赤外分光器)で測定すると、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近にOH伸縮振動の特徴である幅広い吸収を観測することができる。この幅広い吸収は水素結合によって出来た異なるサイズのクラスターが多数存在することによるものだと考えられている。アルコールを非水溶媒物質で希釈すると水素結合が弱まり大きいサイズのクラスターが壊れ、小さいクラスターを形成する。この変化はIR測定の結果、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが変化する様子として確認する事が出来る。

本研究では1-ペンタノール及び2-ペンタノールを試料として用いた。ペンタノールも他のアルコール同様に液体状態では $3500\text{ cm}^{-1}$ 付近に幅広い吸収が観測される。濃度を薄めていくことにより水素結合が弱まり、大きいクラスターが壊れ小さいクラスターが出来る。最終的にモノマーだけになるはずなので、その過程で観測されるOH伸縮振動の吸収から単離した各サイズのクラスターのピークを構造ごとに帰属することを目的とした。本研究では液体状態と固体状態について測定を行った。これらの測定結果はGaussian09による計算値と比較し帰属をした。また本研究ではIRに加え $^1\text{H-NMR}$ の測定も行った。アルコールのOH基由来の信号は濃度が薄くなるにつれ高磁場側へシフトする事がこれまでの研究で確認されている。この信号の変化を観察し、IRの測定結果と比較検討を行った。

## 【実験】

## IR測定

(液体の測定)ペンタノールと四塩化炭素の体積比が1:10、1:20、1:30、・・・、となるように試料調整を行った。溶液を十分に攪拌した後、これを液体セルに入れ赤外分光器を用いて測定を行った。

(固体の測定)真空状態にした混合容器に気体のペンタノールとマトリックスガスとしてクリプトンを任意の体積比になるように加えた。これを10Kに冷却させた測定容器に移し、混合ガスを凝固させ赤外分光器を用いて測定を行った。固体状態は温度変化による状態変化の観察を行うため、初めの10Kから10Kずつ上げていき50Kまでの温度変化を測定した。なお測定は全て10Kに戻してから行った。

## 計算化学

化学計算プログラムはGaussian 09を使用した。Gaussianの計算は、まずMolStudioR4を使用しペンタノールクラスターのモデルを作成した。その後Gaussianで計算を実行し計算方法はHF/G6-31Gで構造最適化を行い、IRスペクトルの計算を行った。構造の確認およびIRスペクトルの確認はChemBio3Dを使用した。

 $^1\text{H-NMR}$ 測定

シクロヘキサン- $d_{12}$ をNMR試料管に $600\mu\text{l}$ 加えた。その後ペンタノールを、ペンタノールとシクロヘキサン- $d_{12}$ の体積比が1:1,1:10,1:20..., になるように加えた。TMSを全量の1~2%程度加え、この試料を測定した。

## 【結果】

### 液体状態 IR

液体状態の1-ペンタノールは濃度を下げていくにつれ 3740  $\text{cm}^{-1}$  に鋭いピークが現れた。このピークは濃度を薄めるにつれ他のピークより大きくなる事が分かった。3100~3600  $\text{cm}^{-1}$  にかけての吸収は 1:30 濃度付近から 3500  $\text{cm}^{-1}$  と 3350  $\text{cm}^{-1}$  付近に 2 つのピークに分かれて観測された。始めは 3500  $\text{cm}^{-1}$  のピークが大きい、1:100 濃度付近では 3500  $\text{cm}^{-1}$  の吸収のほうが大きくなっていった。この 2 つのピークはさらに濃度を薄くすることにより消失した。2-ペンタノールでは波数に違いがあるが同様の変化が見られた。OH 基の伸縮振動のピークは様々なサイズのクラスターが混在しているためこのように幅広く観測される。そのため重なっている各ピークを解析するため、ピーク分離ソフト PeakFit を用いてピークの分離を行った。ピーク分離はまず始めに最もピークの分裂が確認できた 1:60 の測定結果を使用し、ガウス線形でピーク数が可能な限り少ない数で、実験値と誤差が少なくなるよう  $r^2=0.999$  に近づくよう行った。分離結果の 5 ピークをクラスターのピークとし、これらのピーク数は変えずに他の濃度の測定結果について分離を行った。

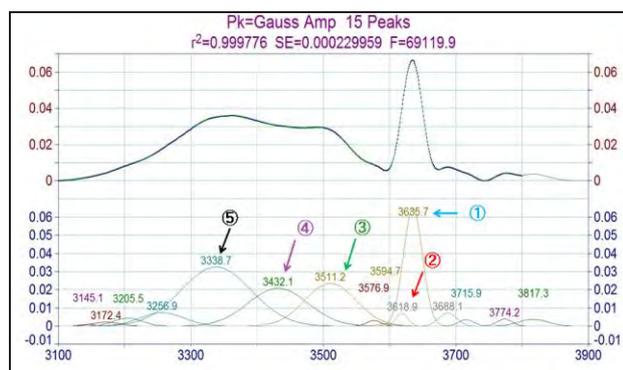


Fig.1 : PeakFit 分離結果(1-ペンタノール 1 : 60)

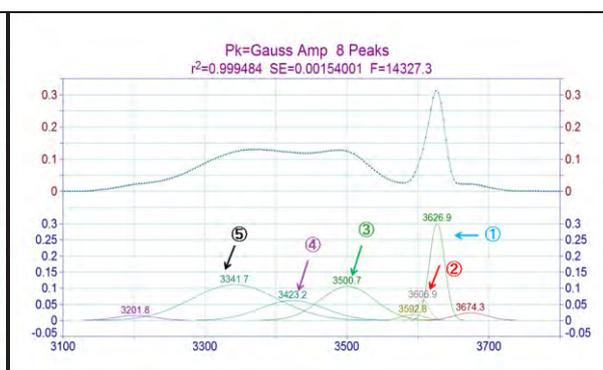


Fig.2 : PeakFit 分離結果(2-ペンタノール 1 : 60)

この分離結果の 5 ピークをクラスターのピークとし、これらのピーク数は変えずに他の濃度の測定結果について分離を行った (各濃度における分離の結果は付録を記載)。濃度によってこれらのピークがどのように変化するかを知るために、1-ペンタノール、2-ペンタノール共に 2861  $\text{cm}^{-1}$  の C-H 伸縮振動のピーク強度を 1 とした相対強度のグラフを作製し以下の結果が得られた。

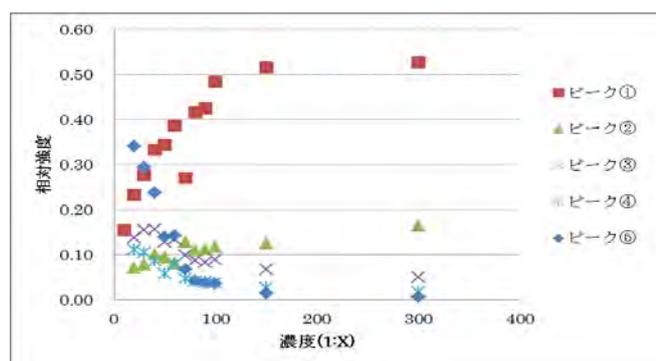


Fig.3 : C-H 振動ピークとの相対強度(1-ペンタノール)

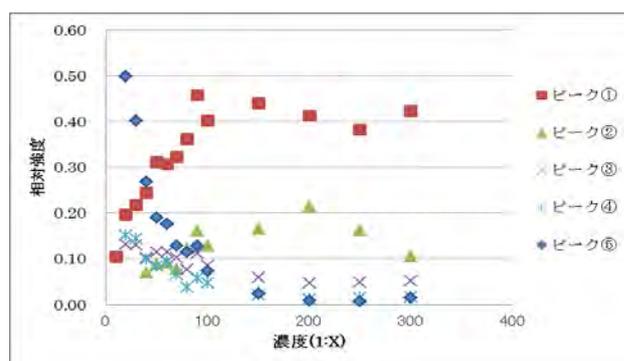


Fig.4 : C-H 振動ピークとの相対強度(2-ペンタノール)

ピーク①は濃度が薄まるにつれピーク強度が上がる事から、モノマーであると考えた。ピーク③~⑤は濃度が薄まるにつれ強度が下がることから大きいサイズのクラスターである予想した。またピークは低い波数のものほど減少傾向にある事からクラスターの大きさは⑤>④>③であると考えた。ピーク②は計算化学の結果から鎖状構造の末端の OH ピークであると考えている。

## 固体状態 IR

液体状態に比べ 3100~3600  $\text{cm}^{-1}$  のピークは多くに分かれて観測された。温度ごとのピーク変化を見ると、まず 1-ペンタノールについて、10K では 3620~3730  $\text{cm}^{-1}$  に鋭いピークが 3 本確認できた。これらのピークは温度が上がるにつれ小さくなる事が分かった。幅広いピークは逆に強度が大きくなった。幅広いピークでは 3350  $\text{cm}^{-1}$ 、3220  $\text{cm}^{-1}$ 、3490  $\text{cm}^{-1}$  の 3 本の吸収を確認することが出来た。これらのピークは温度が上がるにつれピークが大きくなり重なりあって 1 つの幅広いピークになる様子が確認できた 2-ペンタノールについても同様の変化が見られたが、3620~3730  $\text{cm}^{-1}$  に確認出来たピークは 1 本だった。3100~3600  $\text{cm}^{-1}$  のピークは 1-ペンタノール同様 3 本の確認する事が出来たが、1-ペンタノールに比べ高波長側に現れている事が分かった。

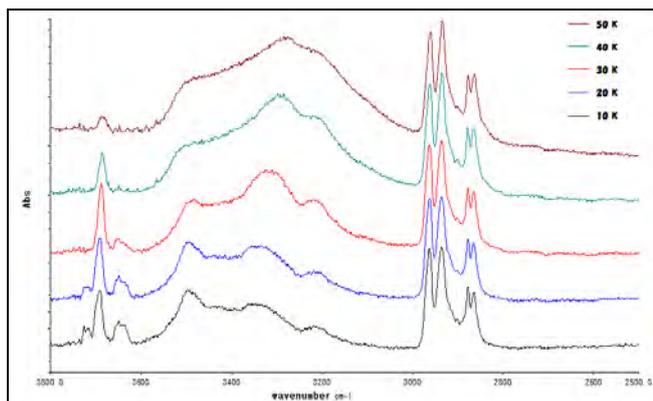


Fig.5 : 固体状態測定結果 (1-ペンタノール 1 : 4)

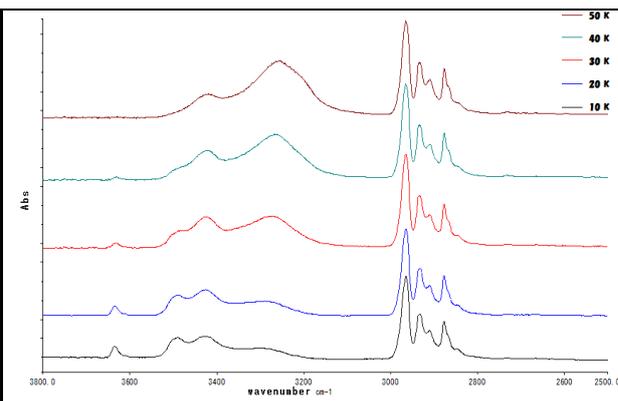


Fig.6 : 固体状態測定結果 (2-ペンタノール 1 : 4)

鋭いピークは温度が上がるにつれピーク強度が下がり、逆に幅広いピークは強度が上がる。この事からも低波数にあるピークほど大きいクラスターである事が考えられた。

## 計算化学

1-ペンタノール、2-ペンタノールのそれぞれの計算結果で得られたピークは実験値に比べ高波数側に現れていた。これは電子相関が考慮されていないためこのような結果になったと考えられる。そのためこれらの結果を実測値に近づけるために校正を行った。校正はモノマーピークの計算値と実験値の差を校正数値とした。計算の校正結果と IR の PeakFit 解析結果と比較し各ピークを以下の通りに帰属した。

Table1: ピーク帰属結果

	モノマー	ダイマー	トリマー	テトラマー	ペンタマー
1-ペンタノール(液体)	3638 $\text{cm}^{-1}$	3512 $\text{cm}^{-1}$	3442 $\text{cm}^{-1}$	3342 $\text{cm}^{-1}$	3233 $\text{cm}^{-1}$
1-ペンタノール(固体)	3694 $\text{cm}^{-1}$	3496 $\text{cm}^{-1}$	3433 $\text{cm}^{-1}$	3289 $\text{cm}^{-1}$	3211 $\text{cm}^{-1}$
2-ペンタノール(液体)	3627 $\text{cm}^{-1}$	3501 $\text{cm}^{-1}$	3423 $\text{cm}^{-1}$	3341 $\text{cm}^{-1}$	3202 $\text{cm}^{-1}$
2-ペンタノール(固体)	3634 $\text{cm}^{-1}$	3492 $\text{cm}^{-1}$	3429 $\text{cm}^{-1}$	3371 $\text{cm}^{-1}$	3280 $\text{cm}^{-1}$

## <sup>1</sup>H-NMR 測定

1-ペンタノール、2-ペンタノール共に OH のピークは濃度が高いと低磁場側に観測されるが、濃度が薄まるにつれ高磁場側へと移動することが分かった。また 1-ペンタノールでは OH のピークは濃度が高いところでは 3 本だが、1:30 から 1 本のみ観測された。それに伴い⑤のピークも 6 本から 3 本に変化していた。同様に 2-ペンタノールも 1:30 から OH ピークの本数が 2 本から 1 本に変わり、④のピークも 7 本から 5 本に、これより低濃度では 6 本に変化していた。ピークの移動は濃度を薄める事により小サイズのクラスターの存在量が多くなる事によって起こると考えられる。OH とその隣の CH<sub>2</sub> および CH のピーク本数の減少は、クラスターサイズが小さくなる事により回転速度が大きくなり緩和時間が短くなる事が原因と考えている。

<sup>1</sup>H-NMR 測定では IR と異なり OH ピークは 1 つのピークとして観測された。これは IR と比べ測定時間の違いから各サイズのクラスターは平均値として観測されるためだと考えられる。その事から <sup>1</sup>H-NMR 測定結果の高濃度と低濃度の OH ピークの差と、IR のモノマーとダイマーの波数の差から以下のようにクラスター交換時間を考える事が出来る。

クラスター交換時間： $(C_5H_{11}OH)_{n-1} + C_5H_{11}OH \rightleftharpoons (C_5H_{12}OH)_n$  ; 寿命  $\tau$

交換周波数： $\Delta\nu_{NMR} \leq \nu \leq \Delta\nu_{IR}$

NMR; $\Delta\delta = (\Delta\nu_{NMR}/\nu_0) \times 10^6$  ;  $\nu_0 = 400 \text{ MHz}$

IR; $\Delta\sigma = \Delta\nu_{IR}/c$

交換時間： $NMR \geq \tau \geq IR$

1-ペンタノール： $7.8 \times 10^{-4} \text{ s} \geq \tau \geq 4.2 \times 10^{-13} \text{ s}$

2-ペンタノール： $7.2 \times 10^{-4} \text{ s} \geq \tau \geq 4.7 \times 10^{-13} \text{ s}$

## 【参考文献】

『クラスター 新物質・ナノ工学のキーテクノロジー』

茅 幸二・西 信之 著

産業図書株式会社

『新しいクラスタノの科学』

菅野 暁・近藤 保・茅 幸二 著

株式会社講談社

『クラスターの科学 機能性な構造体の創成』

西 信之・佃 達哉・斉藤 真司・矢ヶ崎 琢磨

産業図書株式会社

『メタノールクラスターの構造と赤外吸収スペクトル』

齋藤 誠 著

天野力研究室 平成 14 年度 卒業論文

『プロパノール、ブタノール、ペンタノールクラスターの赤外吸収スペクトルと構造』

飯塚 健太 著

天野力研究室 平成 22 年度 修士論文

## 【序論】

甲殻類の性分化は、雄に特異的な組織である造雄腺 (Androgenic gland, AG) で合成、分泌される造雄腺ホルモン (Androgenic gland hormone, AGH) により制御されている。オカダンゴムシ *Armadillidium vulgare* では AGH を若い雌に投与すると雌から雄への性転換が誘導され、AG を含む雄性生殖器官を摘出すると雄から雌への性転換が誘導される。AGH はオカダンゴムシの AG から性転換活性を有する画分として精製・単離され、その一次構造が明らかにされた (Martin *et al.*, 1999)。オカダンゴムシの AGH (Arv-AGH) は B 鎖と A 鎖が 2 対のジスルフィド結合で架橋され、さらに B 鎖および A 鎖内にそれぞれ 1 対ずつジスルフィド結合が存在し、A 鎖には N 結合型糖鎖が付加していた。この構造の特徴から、Arv-AGH はインスリン族ペプチドのメンバーと考えられた。ほぼ同時期に、Arv-AGH 前駆体をコードする cDNA がクローニングされ、Arv-AGH 前駆体はシグナルペプチド、B 鎖、C ペプチド、A 鎖から構成されていることが分かった (Okuno *et al.*, 1999)。これら一連の結果より、Arv-AGH はプレプロ体として翻訳された後、シグナルペプチドが除去されてジスルフィド結合を形成したプロ体となり、最終的に C ペプチドの除去と A 鎖への N 結合型糖鎖の付加により成熟型となると予想された。これまでに、大腸菌発現系を用いた組換え Arv-AGH (*E. coli*-rAGH) とバキュロウイルス発現系を用いた組換え Arv-AGH (Bac-rAGH) が調製されている (Okuno *et al.*, 2001; Okuno *et al.*, 2002)。両発現系によって調製された組換え Arv-AGH は C ペプチドが付いた前駆体様の構造をしていた。また、AGH の特徴の 1 つである N 結合型糖鎖は、*E. coli*-rAGH では付加されず、Bac-rAGH には天然 AGH に付加している N 結合型糖鎖よりも小さい糖鎖が付加していた。これら 2 種類の前駆体様の組換え Arv-AGH には性転換活性は観察されなかったが、リシルエンドペプチダーゼで部分消化し C ペプチドの一部を除去したところ、糖鎖が付加している Bac-rAGH にも性転換活性が観察された。これらの結果から、AGH の性転換活性には、糖鎖の付加と C ペプチドの除去が重要であることが明らかとなった。

Okuno らが調製した Bac-rAGH は天然 Arv-AGH には存在しないアミノ酸が多数含まれていた。原因は、リシルエンドペプチダーゼを用いた酵素消化では C ペプチドを完全に除去することができなかったためである。その問題を解決するために、本研究では *E. coli*-rAGH を用いて C ペプチドの効率的な除去法の確立を行った。そして、その C ペプチドの除去法を Bac-rAGH に応用して、天然物と同程度の活性を持つ成熟型の Bac-rAGH を作製することを目的とした。次に、組換え体を用いずに AGH の機能を解析するための方法を確立することを目的として、RNA 干渉による Arv-AGH 遺伝子のノックダウンの効果と条件の検討を行なった。

## 【材料と方法】

### ***E. coli*-rAGH の調製**

大腸菌発現系を用いて *E. coli*-rAGH 前駆体を発現させた。超音波破碎で大腸菌を溶菌させた後、不溶性画分を 8 M 尿素で可溶化し、*E. coli*-rAGH 前駆体を逆相カートリッジを用いて部分精製した。部分精製した *E. coli*-rAGH 前駆体を還元型と酸化型グルタチオンを用いたリフォールディング反応に供し、逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) で精製した。精製した *E. coli*-rAGH 前駆体を凍結乾燥させ、そこへ 0.25 ng/μL になるようにメタロエンドペプチダーゼを添加して 37°C で 8 時間反応させた。消化産物は RP-HPLC を用いて分画し、回収したピーク産物は MALDI-TOF/MS と N 末端アミノ酸配列解析に供した。

### **Bac-rAGH の調製**

Arv-AGH の発現インサートを組み込んだ組換えバクミド DNA をリポフェクション法により昆虫細胞

(Sf9) に導入した。25°Cで7日間培養後、遠心分離により培養上清を回収し、これを組換えバキュロウイルスストック (P1 ストック) とした。ウイルスの増幅操作を4回繰り返す、最終的に P5 ストックを作製した。このウイルスストックを Sf9 に感染させて 27°Cで4日間培養した。遠心分離により回収した培養細胞を 8 M 尿素で可溶化し、Bac-rAGH を逆相カートリッジを用いて部分精製した後、RP-HPLC を用いて精製した。Bac-rAGH の発現の確認は、抗 *E. coli*-rAGH 抗体を用いたウエスタンブロットで確認した。

### Arv-AGH 2 本鎖 RNA (Arv-AGH dsRNA) と緑色蛍光蛋白質 (GFP) dsRNA の調製

Arv-AGH に特異的かつ 5' 側に T7 プロモーターの配列を付加したフォワード及びリバースプライマーを用いた PCR により、T7 プロモーターの配列を両端に付加した Arv-AGH の cDNA 断片を増幅した。この Arv-AGH cDNA 断片を鋳型とした *in vitro* 転写により Arv-AGH cRNA を合成した。合成した cRNA を 90°Cで10分間熱変性させ、徐々に温度を下げることでアニーリング反応を行い、Arv-AGH dsRNA を合成した。GFP dsRNA の合成は GFP cDNA 断片を鋳型に用いた以外は同様の方法で行った。

### dsRNA の投与実験

RNA 干渉による Arv-AGH 遺伝子発現抑制効果を検証するために、Arv-AGH と GFP dsRNA をそれぞれ 1 µg/g 体重になるようにワラジムシリンガー液で調製し、体重が 20-40 mg の雄のオカダンゴムシにマイクロシリンジを用いて試料液を 1 µL ずつ投与した。投与当日を 0 日目として 3、5、7 日目後に雄性生殖器官を摘出した。次に、RNA 干渉による Arv-AGH 遺伝子発現抑制効果の容量依存性を調べるために、Arv-AGH dsRNA を 0 (ワラジムシリンガー液のみ)、0.01、0.1、1、5 µg/g 体重ずつ同様の方法で投与した。投与当日を 0 日目として 3 日目に雄性生殖器官を摘出した。

摘出した雄性生殖器官から total RNA を抽出した。これら total RNA を鋳型に用いた逆転写反応と、リアルタイム PCR を連続して 1 本のチューブ中で行い、Arv-AGH mRNA 発現量を定量した。統計的有意差は Dunnett の多重比較検定で解析し、*P* 値が <0.05 である群を有意差があると判断した。

### 【結果】

発現誘導物質の IPTG を添加して *E. coli*-rAGH の発現を誘導した大腸菌と、発現誘導していない大腸菌を超音波破碎し、遠心分離により可溶性画分と不溶性画分に分けて SDS-PAGE に供した結果、発現誘導した大腸菌の不溶性画分に *E. coli*-rAGH が回収されることが明らかになった (図 1 レーン 4)。不溶化した *E. coli*-rAGH をリフォールディング反応に供した後、メタロエンドペプチダーゼ消化による C ペプチドの除去を行った。消化産物を RP-HPLC に供した結果、B 鎖と A 鎖からなる 2 本鎖 *E. coli*-rAGH を含むピーク産物が回収された。そのピーク産物を質量分析とアミノ酸配列解析に供した結果、本研究で調製した 2 本鎖 *E. coli*-rAGH は B 鎖の N 末端に Ala が、A 鎖の N 末端に Lys-Arg が付加している点を除いて、天然 Arv-AGH と同じアミノ酸配列を有することが明らかになった (図 2 上図)。

次いで、バキュロウイルス発現系を用いて Bac-rAGH を発現させた。組換えバキュロウイルスを感染させた培養細胞と培地、感染させていない培養細胞と培地をそれぞれ SDS-PAGE で分離し、抗 *E. coli*-rAGH 抗体を用いたウエスタンブロットに供した。その結果、組換えバキュロウイルスを感染させた培養細胞にのみ 17 kDa と 22 kDa の位置に免疫陽性のバンドが検出された (図 3 右 レーン 4)。Bac-rAGH の予想分子量は 17679.82 であることから、22 kDa のバンドは翻訳後修飾により糖鎖が付加された Bac-rAGH、17 kDa のバンドは糖鎖を持たない Bac-rAGH と考えられた。SDS-PAGE の結果より (図 3 左)、Bac-rAGH

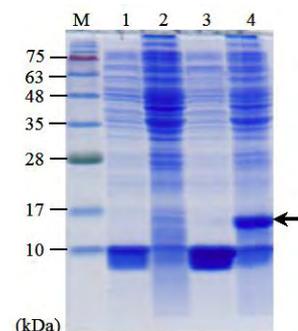


図 1 SDS-PAGE による *E. coli*-rAGH の発現確認

レーン 1 : 発現誘導していない大腸菌を超音波破碎した後の可溶性画分、レーン 2 : レーン 1 の大腸菌の不溶性画分、レーン 3 : 発現誘導した大腸菌の可溶性画分、レーン 4 : レーン 3 の大腸菌の不溶性画分を 15% SDS-PAGE で分離した後、CBB で染色した。矢印は *E. coli*-rAGH のバンドの位置を示す。

以外の多くの蛋白質が混在していたため、RP-HPLCによる精製を行ったところ、多くのピークが検出された(図4)。回収した全ピーク産物を SDS-PAGE で展開した後、抗 *E. coli*-rAGH 抗体を用いたウエスタンブロットに供した結果、矢印で示したピーク産物(図4)にのみ2本の免疫陽性のバンドが検出された。

RNA 干渉における dsRNA の投与実験では、1 µg/g 体重の Arv-AGH dsRNA と GFP dsRNA をそれぞれ雄個体に投与し、一定期間飼育した後、雄性生殖器官を摘出した。Arv-AGH の遺伝子発現量を定量 PCR で測定したところ、コントロールである GFP dsRNA 投与群では Arv-AGH 遺伝子の発現に有意な変動は見られなかった。一方、Arv-AGH dsRNA 投与群では投与3日目に Arv-AGH 遺伝子の発現が  $35.7 \pm 10.8\%$  に、5日目は  $12.1 \pm 3.7\%$  に、7日目には  $11.1 \pm 5.2\%$  まで発現量が減少しており、全ての群で統計的な有意差 ( $P < 0.05$ ) が認められた(図5)。次に、Arv-AGH dsRNA の投与量を変えて雄のオカダンゴムシに投与し、3日間飼育した個体の Arv-AGH の遺伝子発現量を定量した。コントロールであるリンガー液のみを投与した群の Arv-AGH の遺伝子発現量を 100 とすると、0.01、0.1、1、5 µg/g 体重の Arv-AGH dsRNA を投与した群では、それぞれ  $67.4 \pm 24.8\%$ 、 $53.4 \pm 9.7\%$ 、 $55.0 \pm 11.2\%$ 、 $29.9 \pm 5.7\%$  まで発現量が減少しており、0.01 µg/g 体重の Arv-AGH dsRNA を投与した以外の群で統計的な有意差 ( $P < 0.05$ ) が認められた(図6)。

### 【考察】

組換え Arv-AGH の作製は既に行われたことがある(Okuno *et al.*, 2002)。その研究では、AGH 前駆体から C ペプチドを除去するために、リシルエンドペプチダーゼによる部分消化が行われたが、酵素消化によって生じた2本鎖ペプチドには C ペプチドの一部が切れ残っていた(図2下図)。本研究では、リシルエンドペプチダーゼ消化よりも効率的に C ペプチドを除去する方法の開発を行った。*E. coli*-rAGH をメタロエンドペプチダーゼで部分消化したところ、図2上図に示したような天然 Arv-AGH に非常に近い2本鎖ペプチドが得られた。

本研究で発現させた Bac-rAGH は 17 kDa と 22 kDa の2種類であった。前者はアミノ酸配列から計算した理論値とほぼ一致することから糖鎖の付加はなく、後者は予想される分子量よりも大きかったことから、糖鎖が付加していると考えられた。Bac-rAGH を RP-HPLC で精製したところ、1本のピーク産物でのみウエスタンブロットで免疫陽性のバンドが確認された。このことから、Bac-rAGH の精製はできたと考えられたが、最終的に得られた Bac-rAGH は SDS-PAGE 後の CBB 染色では検出できないぐらいの量しか回収できなかった。

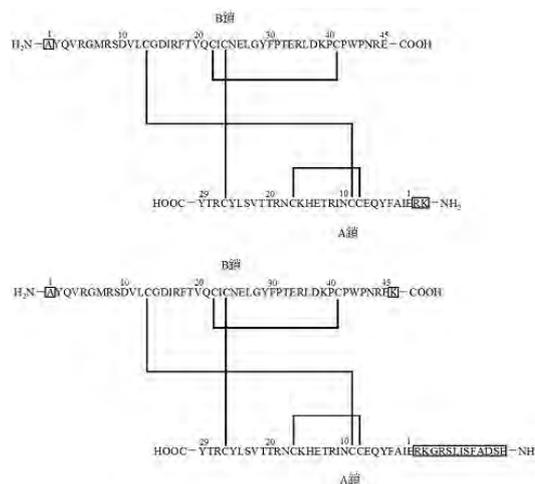


図2 本研究で調製した2本鎖 *E. coli*-rAGH (上図) と以前の研究で作製された2本鎖 *E. coli*-rAGH (下図)

ボックスは天然 Arv-AGH と異なるアミノ酸を示す。

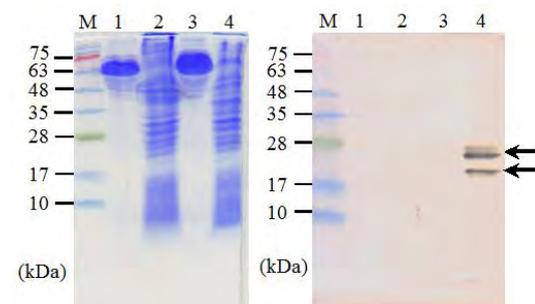


図3 SDS-PAGE とウエスタンブロットによる Bac-rAGH の発現確認

レーン 1: 非感染細胞を培養した培地、レーン 2: 非感染細胞、レーン 3: 感染細胞を培養した培地、レーン 4: 感染細胞を 15% SDS-PAGE で分離し(左)、抗 *E. coli*-rAGH 抗体を用いたウエスタンブロット(右)を行った。矢印は Bac-rAGH の位置を示す。

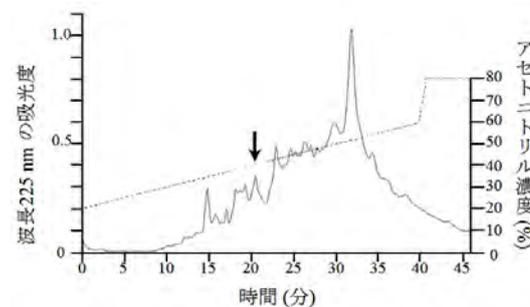


図4 RP-HPLC による Bac-rAGH の精製

図中の点線はアセトニトリル濃度を、矢印は Bac-rAGH のピークを示す。

そのため、メタロエンドペプチダーゼ消化によるCペプチドの除去を試すことはできなかった。今後、細胞培養の規模を増やして、最終的に数  $\mu\text{g}$  以上の Bac-rAGH を精製する必要がある。

近年、線虫を用いて開発された RNA 干渉による遺伝子抑制技術が、甲殻類においても有効であることが分かってきた (Ventura *et al.*, 2012)。そこで本研究では、Arv-AGH dsRNA を作製し、それを雄のオカダンゴムシに投与することで、Arv-AGH の遺伝子発現を抑制できるかを調べてみた。その結果、Arv-AGH dsRNA 投与群では有意に Arv-AGH mRNA の発現量が減少した。また、その効果は少なくとも 1 週間は持続することが分かった。また、わずか 0.1  $\mu\text{g/g}$  体重の Arv-AGH dsRNA の投与でも有意に Arv-AGH mRNA の発現量が減少した。これらの結果を考えると、Arv-AGH をターゲットとした RNA 干渉は非常に有効な研究手法と考えられた。オカダンゴムシでは性分化する時期の 5 齢幼生から AGH 遺伝子の発現が上昇することが知られている (泉ら, 2010)。今後、5 齢幼生の雄のオカダンゴムシから Arv-AGH dsRNA の注射を始めて、継続的に注射を続けて AGH 遺伝子を抑制することで、機能的な雄に性転換するかどうかを調べる予定である。

オカダンゴムシにおける AGH 研究は、その精製の困難さや、組換え体の作製が難しいことなどから、簡単に行えるものではなかった。本研究において確立した技術は、その問題を解決に導く重要な基礎となる。また、本研究で得られた組換え体をこの分野における重要な実験道具として用いることで、今後なお不明な点が多い甲殻類の性分化の理解が深められることを期待している。

#### 【参考文献】

- 泉 進, 齊藤 裕, 長澤寛道, 長谷川由利子, 大平 剛 (2010) 発生に伴うオカダンゴムシ造雄腺ホルモン (AGH) の発現動態の解析. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **19**, 57-60.
- Okuno A, Hasegawa Y, Ohira T, Katakura Y, Nagasawa H (1999) Characterization and cDNA cloning of androgenic gland hormone of the terrestrial isopod *Armadillidium vulgare*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **264**, 419-423.
- Okuno A, Hasegawa Y, Ohira T, Nagasawa H (2001) Immunological identification of crustacean androgenic gland hormone, a glycopeptides. *Peptides* **22**, 175-181.
- Okuno A, Hasegawa Y, Nishiyama M, Ohira T, Ko R, Kurihara M, Matsumoto S, Nagasawa H (2002) Preparation of an active recombinant peptide of crustacean androgenic gland hormone. *Peptides* **23**, 567-572.
- Ventura T, Manor R, Aflalo ED, Weil S, Rosen O, Sagi A (2012) Timing sexual differentiation: full functional sex reversal achieved through silencing of a single insulin-like gene in the prawn, *Macrobrachium rosenbergii*. *Biol. Reprod.* **86** (3): 9, 1-6.

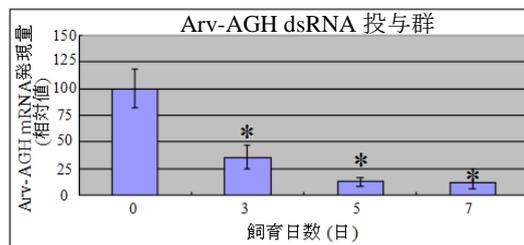
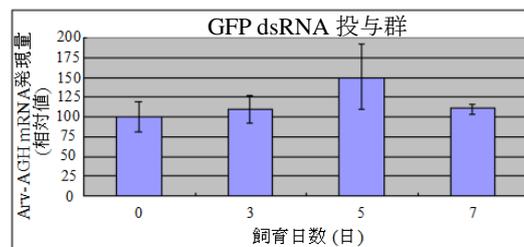


図 5 dsRNA 投与後の Arv-AGH mRNA の発現量  
結果は平均値で示し、エラーバーは標準誤差を示す。コントロール群 (投与 0 日目個体群) と比べて有意差があった群を\*で示した (\* $P < 0.05$ , Dunnett 検定)。

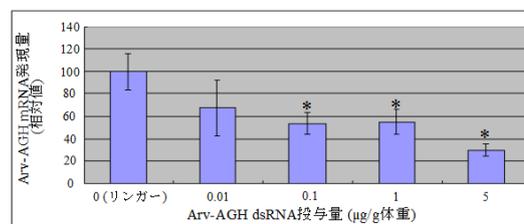


図 6 異なる濃度の Arv-AGH dsRNA を投与してから 3 日目の Arv-AGH mRNA の発現量  
結果は平均値で示し、エラーバーは標準誤差を示す。コントロール群 (ワラジムシリソガー液のみ) と比べて有意差があった群を\*で示した (\* $P < 0.05$ , Dunnett 検定)。

## 緒言

機能水、活性水は特定の物理、化学的な処理をした水溶液、特定の物質を添加した水溶液や除去した水溶液の総称として使われている。現在実用化されている機能水、活性水に電解水、アルカリイオン水、磁気処理水、光照射水などがある<sup>1)</sup>。中でも電解水の一つである強酸性電解水は、0.1%以下のNaClやKClなどの強電解質の水溶液を有隔膜の電解槽により電気分解し得られた殺菌作用を有する陽極水である<sup>2)</sup>。強酸性電解水は幅広い菌種に対して即効的な殺菌効果を示し、細胞毒性は従来の消毒剤よりも低いことが確認されている<sup>1)</sup>。電解水は生成装置のタイプや電解条件などに加え、電極の種類、材質、隔膜の有無、電解質の種類と量、電解電流、電圧、電解速度、バッチタイプかフロータイプか、原水の質や水温などで特性の異なった生成水が得られる<sup>3)</sup>。

強酸性電解水は現在までに手指の洗浄消毒(1996年)、内視鏡の洗浄消毒(1997年)、次亜塩素酸水の名称で食品添加物として薬事法に(2002年)認可されており<sup>4)</sup>、医療、食品、農業などの分野で広く用いられている。手洗い用医療機器として薬事承認を得た機器は、水道水直結型の強酸性電解水生成器である<sup>2)</sup>。医療用具として承認を受けた手指の洗浄消毒では、流水下で2分間、手指全体に強酸性電解水がかかるように洗うこととされ、手が汚れている場合は、石鹼などで汚れを落としてから使用することが必要である。これは有機物が存在すると強酸性電解水の殺菌作用、消毒作用が著しく低下するためであり、他の用途で使用する場合も同様である。そのため、劇薬や薬品と異なり残留性がなく人体への影響が少ないとされている。

電解水の主な殺菌因子は電解の際に生じる次亜塩素酸であり<sup>5)</sup>、次亜塩素酸など殺菌や漂白に役立つ塩素は有効塩素と呼ばれる。有効塩素は次亜塩素酸(HClO)、次亜塩素酸イオン(ClO<sup>-</sup>)、溶存塩素(Cl<sub>2aq</sub>)などの遊離有効塩素の総量と、水中の窒素化合物と反応して生成したクロラミン(例:NH<sub>2</sub>Cl、NHCl<sub>2</sub>)と呼ばれる結合有効塩素の総量を指す。次亜塩素酸は $H^+ + ClO^- \rightleftharpoons HClO$  (pKa=7.53)の平衡関係にあり、pHによりHClOとClO<sup>-</sup>の存在比が決まる。

電解水の殺菌機構については、現在までに十分な検討は行われていないが、強酸性電解水を使用し、細菌を電子顕微鏡で観察した結果については報告されている。菌種によって異なる結果ではあったが、細菌の表面で小突起が目立ち、膜の肥大や菌体内密度の低下が認められた後に空胞化した細菌や破壊された細菌、細菌表面の膜の寸断が観察されている<sup>6)</sup>。また、同一の菌種で同様の処理時間であっても、細菌による違いが観察されたこと、細菌ばかりでなく培養細胞に対しての作用も観察された。

当研究室では電解水モデル溶液を用いて検討を行ってきた。電解水モデル溶液は、次亜塩素酸ナトリウムを希釈して調製する水溶液であり、電解水と溶存酸素以外は変わらない物質値を持つことから殺菌作用の検討に用いられることが報告されている<sup>7)</sup>。pH 2.7~pH 3.5においては有効塩素量 0.28 mmol/Lで検討した全ての菌種に対して即効的な殺菌効果がみられること<sup>7)</sup>、共存塩に関しては低濃度に抑えることが望ましいこと<sup>8)</sup>、Glutathione (GSH)やL-Cysteine (Cys)に対して次亜塩素酸は主に-NH<sub>2</sub>へ作用し、-SHへは作用せず、-S-S-は生成しないことなどが報告されている<sup>9,10)</sup>。

アミノ酸に対する次亜塩素酸の反応性については、pH 3では含流アミノ酸に対して4~5倍量、非含硫アミノ酸では3倍量の次亜塩素酸が作用することが報告されている。また、含硫アミノ酸、非含硫アミノ酸ではそれぞれ傾向は異なるものの、pH領域によって次亜塩素酸の影響が異なることが報告されている<sup>11)</sup>。

本研究では、次亜塩素酸濃度や pH、時間及び温度の条件を変えて円二色性分散計(CD)や  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行い、時間による影響及び温度によるアミノ酸の構造や溶存状態に次亜塩素酸が与える影響について検討する。

## 実験方法

I, II 章ではアミノ酸に L-Alanine(Ala), L-Valine(Val), L-Isoleucine(Ile), L-Leucine(Leu), L-Aspartic acid(Asp), L-Asparagine(Asn), L-Glutamic acid(Glu), L-Glutamine(Gln)を用いた。試料はアミノ酸, 次亜塩素酸ナトリウムと純水を混合し使用した。I 章では pH を pH 3~9、モル比 1:0~1:5 の範囲で調製した。II 章では pH を pH 9、モル比 1:1 に調製した。III 章ではアミノ酸に L-Ala, L-Val, L-Ile, L-Leu, L-Cysteine(Cys), L-Methionine(Met)を用い、アミノ酸と次亜塩素酸を純水と混合し pH 9、モル比 1:1 に調製し使用した。検討には円二色性分散計(CD)J-820 (JASCO)及び  $^{13}\text{C}$  NMR [JNM ECP500 (JEOL)]により、各章で温度や時間の条件を変えて検討した。

## 結果と考察

### I 章 アミノ酸に対する次亜塩素酸の影響

試料調製後 120 分以上静置し、CD 測定を行った。アミノ酸濃度を 0.5 mM とし、アミノ酸:次亜塩素酸のモル比を中性アミノ酸である L-Ala, L-Val, L-Ile, L-Leu でモル比 1:0~1:5、酸性アミノ酸である L-Asp, L-Asn, L-Glu, L-Gln は 1:0 及び 1:1 のモル比で検討を行った。Fig.1 に L-Ile の pH 3 における CD スペクトルを、Fig.2 に pH 9 の CD スペクトルを示した。pH 3 では検討した全てのアミノ酸において次亜塩素酸の添加によりアミノ酸の CD ピーク強度が減少した。ピークの減少は次亜塩素酸濃度が濃くなるに連れて増加し、モル比 1:3 以上でピークがみられなくなった。また L-Ile においては 300 nm 付近に新たに正のピークがみられるようになり、300 nm 付近のピークはモル比 1:4 で最大となり、1:4 以上でピークの減少がみられた。pH 6 以上では次亜塩素酸の添加によりアミノ酸の CD スペクトルの形状が変化し、215 nm, 260 nm 付近に負のピークがみられた。特に L-Ile においては 300 nm 付近に正のピークがみられるようになった。酸性アミノ酸においても中性アミノ酸と同様に、pH 3 と pH 6 以上で次亜塩素酸の影響が異なることがわかった。

$^{13}\text{C}$  NMR を用いた L-Ala による検討においてはアミノ酸の濃度を 100 mM とし、アミノ酸:次亜塩素酸のモル比 1:0~1:3 の範囲で検討した。pH 3 では次亜塩素酸濃度が増加することで  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのピーク強度が観測されなくなった。pH 6 以上では次亜塩素酸の添加により化学シフト 180 ppm 付近の -COOH のピークや、18 ppm 付近の末端炭素ピークなどが分裂した。また次亜塩素酸濃度が増加することで、-COOH より生じたピークを除くすべてのピーク強度が減少した。

### 第 II 章 塩基性条件におけるアミノ酸に対する次亜塩素酸の影響—経時変化—

試料調製直後から 10 分毎に 120 分間 CD 測定を行った。アミノ酸濃度を 0.5 mM とし、アミノ酸:次

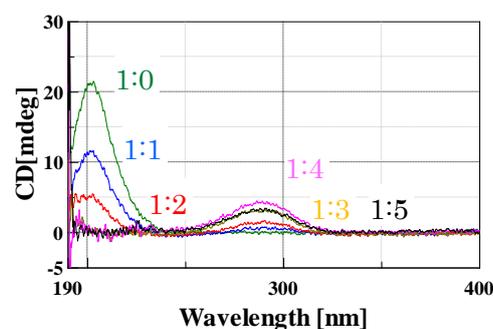


Fig. 1 CD spectra of L-Ile (pH 3)

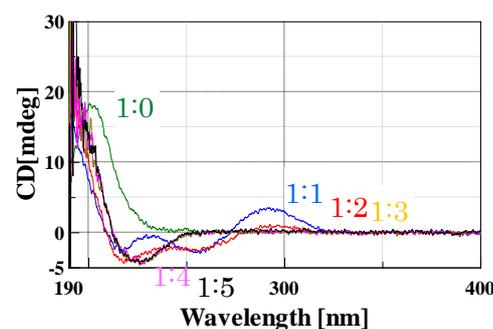


Fig. 2 CD spectra of L-Ile (pH 9)

亜塩素酸のモル比を 1:1 に調製し検討を行った。Fig.3 に L-Ala の CD ピーク強度を読み取り時間に対してプロットしたグラフを示した。検討したアミノ酸の全てで、次亜塩素酸の添加によりみられた負のピークは時間の経過によってピーク強度が減少し、そのピーク強度は次亜塩素酸の添加直後で最大となった。

中性アミノ酸である L-Ala, L-Leu においては 215 nm および 260 nm 付近に負のピークがみられ、215 nm 付近のピークは 100 分程で安定し、260 nm 付近のピークは 120 分経過してもピークの減少は継続した。また L-Val, L-Ile では 215 nm, 260 nm とともに 120 分経過後もピーク強度は減少し続けた。また L-Ile において 300 nm 付近にみられた正のピークにおいては次亜塩素酸の添加直後からピーク強度は増加し、120 分で最大となった。

酸性アミノ酸である L-Asp, L-Gln は中性アミノ酸と異なり 260 nm 付近にのみ負のピークがみられた。また、L-Asn, L-Glu は中性アミノ酸と同様に 215 nm, 260 nm 付近に負のピークがみられ、特に L-Asn は次亜塩素酸の添加後 60 分ほどでピークの減少が安定した。

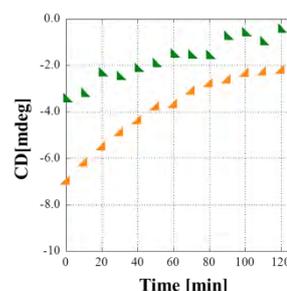


Fig.3 CD peak intensity of L-Ala.

▲ 215 nm ▲ 260 nm

### 第三章 塩基性条件におけるアミノ酸に対する次亜塩素酸の影響 —温度変化—

アミノ酸に L-Ala, L-Val, L-Ile, L-Leu を用いて調製直後から 10 分毎に 150 分間、温度条件 15 °C~30 °C の範囲で CD 測定を行った。アミノ酸濃度を 0.5 mM とし、アミノ酸:次亜塩素酸のモル比を 1:1 に調製し検討を行った。Fig.4 に各温度における CD ピーク強度を読み取り時間に対してプロットしたグラフを示した。検討した全てのアミノ酸においてアミノ酸の溶存状態の変化について、温度による影響がみられた。低温(15 °C)の測定では、高温(30 °C)と比べ次亜塩素酸の混合後にアミノ酸の状態が安定するまでに必要な時間が長時間かかることがわかった。

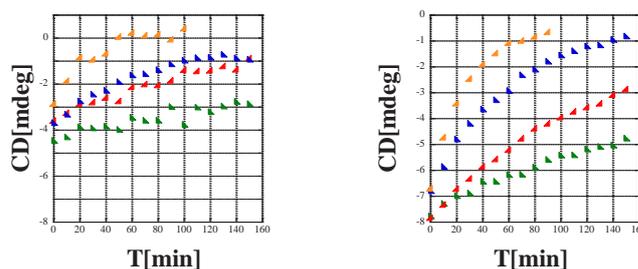


Fig.4 CD peak intensities of L-Ala.

▲ 15°C ▲ 20°C ▲ 25°C ▲ 30°C

アミノ酸に L-Ala, L-Val, L-Ile, L-Cys, L-Met を用い <sup>13</sup>C NMR 測定を行った。測定は試料調製直後に温度条件 10 °Cで行い、調整後に静置し十分に反応させた後測定した試料と比較した。L-Ala の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを Fig. 5 に示した。非含硫アミノ酸である L-Ala, L-Val, L-Ile においては低温で測定した試料で α 炭素のピークから分裂したと思われるピークが観測された。静置した試料では α 炭素から分裂したピークはほぼみられなくなったが、163 ppm 付近に -COOH の炭素から分裂したと思われるピークが観測された。

含硫アミノ酸である L-Met, L-Cys においては非含硫アミノ酸にみられた 163 ppm 付近のピークはみられず、L-Cys に関しては低温で調製直後に測定した試料と、静置した後測定した試料で <sup>13</sup>C NMR スペクトルに差異がみられなかった。L-Cys は次亜塩素酸の添加直後に変色がみられた。

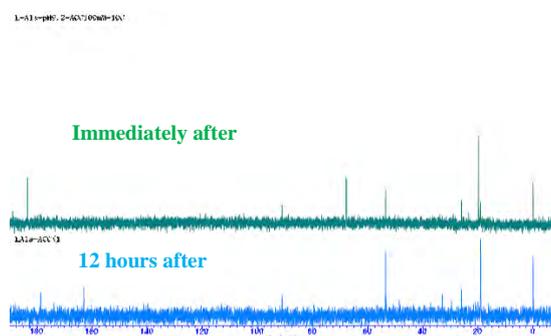


Fig. 5 <sup>13</sup>C NMR of L-Ala with hypochlorous acid.

[L-Ala:HClO=1:1]

## 結論

### 第 I 章 アミノ酸に対する次亜塩素酸の影響

アミノ酸に対する次亜塩素酸の影響は pH によって異なることがわかり、pH 3 よりも pH 6 以上でアミノ酸の溶存状態への影響が顕著になることがわかった。また、L-Ile を除き次亜塩素酸はアミノ酸にて 3 倍量まで作用し、L-Ile においては 5 倍量以上の次亜塩素酸が作用することが考えられた。不斉炭素を 2 つ有する L-Ile のみ異なる傾向がみられたことから、次亜塩素酸の作用は立体構造の影響を受けることが予想された。

### 第 II 章 塩基性条件におけるアミノ酸に対する次亜塩素酸の影響—経時変化—

アミノ酸に対する次亜塩素酸の作用は、塩基性条件においては次亜塩素酸の添加直後からアミノ酸の溶存状態が大きく変わることが考えられた。このことから、アミノ酸に対する次亜塩素酸の影響に関して、添加直後のアミノ酸の状態についての検討が必要であることが考えられた。

### 第 III 章 塩基性条件におけるアミノ酸に対する次亜塩素酸の影響—温度変化—

アミノ酸に対する次亜塩素酸の作用は、その反応速度に温度による影響を受けることがわかった。また非含硫アミノ酸での検討から次亜塩素酸はアミノ酸の-NH<sub>2</sub>を中心に作用してクロラミンを生成し、その後-COOH に作用することが考えられた。含硫アミノ酸での検討で、非含硫アミノ酸でみられた 163 ppm 付近のピークがみられなかったことから含硫アミノ酸と非含硫アミノ酸で、次亜塩素酸による作用が異なることが考えられた。

## 参考文献

- 1) 岩沢篤郎, 中村良子:環境感染, **9** (3), 12-18 (1994)
- 2) 強電解水企業協議編集: 医療用器具承認生成装置による強酸性電解水の規格基準(医療編) (2002)
- 3) 西本右子: 防菌防黴誌, **27** (7), 463-467 (1999)
- 4) 財団法人機能水研究振興財団ホームページ: <http://www.fwf.or.jp/index.html>
- 5) 岩沢篤郎, 中村良子, 重山かの, 丹波友和, 西本右子: 防菌防黴誌, **30** (10), 627-633 (2002)
- 6) 岩沢篤郎, 中村良子: 日環感, **10** (3) 53-37 (1995)
- 7) 西本右子:防菌防黴, **27**(7), 463-467(1999)
- 8) 岩沢篤郎, 中村良子, 井上啓, 丹羽友和, 西本右子: 防菌防黴, **32** (6), 301-306 (2004)
- 9) 原野綾: 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2008)
- 10) 岩沢篤郎, 原野綾, 穂山由貴, 中村良子, 西本右子: 防菌防黴誌, **37** (4), 243-252 (2009)
- 11) 安富真央: 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2012)

## 学会報告

- A) 安富真央, 内海恭兵, 佐々木雄也, 壺岐瞳, 西本右子:第 23 回日本 MRS 学術シンポジウム (2011.12 報告)
- B) 佐々木雄也, 安富真央, 壺岐瞳, 石川幸, 西本右子: 日本化学会第 92 春季年会 (2012.03 報告)
- C) 安富真央, 佐々木雄也, 岩沢篤郎, 西本右子: 第 72 回分析化学討論会(2012.05 報告)
- D) 高山与樹, 内海恭兵, 谷美緒奈, 佐々木雄也, 稲垣純, 田中史子, 西本右子: 第 23 回日本 MRS 学術シンポジウム (2012.09 報告)
- E) 佐々木雄也, 内海恭兵, 高山与樹, 稲垣純, 岩沢篤郎, 西本右子: 日本防菌防黴学会 第 39 回年次大会 (2012.09 報告)
- F) 佐々木雄也, 内海恭兵, 岩沢篤郎, 西本右子: 日本防菌防黴学会 第 39 回年次大会(2012.09 報告)
- G) 佐々木雄也, 西本右子: 平成 24 年度神奈川県ものづくり技術交流会(2012.11 報告)
- H) 佐々木雄也, 岩沢篤郎, 西本右子: 日本化学会第 93 春季年会(2012.03 報告予定)

## 関連した学会報告

- (ア) 安富真央, 佐々木雄也, 岩沢篤郎, 西本右子:第 23 回日本 MRS 学術シンポジウム (2011.12 報告)
- (イ) 安富真央, 佐々木雄也, 岩沢篤郎, 西本右子: 日本化学会第 92 春季年会 (2012.03 報告)

バイオマス利用を目的とした VOC 吸着特性を有する多孔質炭素材料の  
分析化学的基礎研究

西本研究室

山田 早季 (YAMADA Saki)

(201170204)

## 1. 緒言

室内空気汚染物質である揮発性有機化合物(VOC)は建材や内装材、日用品から発生し、シックハウス症候群の原因の一つである。そのため VOC 発生量が少ない材料の選定が必要である。当研究室では、ガスクロマトグラフィー(GC)と熱重量分析(TGA)により建材中の VOC 含有量が2時間で評価できる簡易迅速測定法を開発した<sup>i)</sup>。吸着特性は、この簡易迅速測定法を応用しヘッドスペース法を用いた GC により検討できる<sup>ii)</sup>。また、脱離特性は試料部にスキマーインターフェイス、イオン化法にイオン付着法(IA)を用いた発生気体質量分析装置(EGA-IA MS)により、吸着剤に吸着した VOC の脱離過程が検討できる<sup>iii,iv)</sup>。これまでに VOC 吸脱着特性に対する吸着剤の産地や原料、含水量、粒径の影響を検討したところ VOC 吸脱着特性は吸着剤の調製条件により変化し、使用目的に応じた吸着剤の調製条件が提案された<sup>iv~vii)</sup>。

エネルギー問題への関心が高まると共に、化石燃料を除く動植物資源であるバイオマスが注目されている。2009年にバイオマス活用推進基準法が施行され、バイオマスの活用の推進に関する施策を総合的かつ計画的に推進し、循環型社会の実現に向けた長期的な取り組みがされている。本研究はバイオマスの新しい用途開発を目的に、おが屑やリンゴ搾汁残さ等を原料とした多孔質炭素材料のVOC吸脱着特性を評価する。第1章では焼成温度の異なるスギウッドセラミックスを用いて、VOC吸脱着特性に対する焼成温度の影響を検討した。ウッドセラミックス(WC)は廃材にフェノール樹脂を含浸し、焼成することにより得られる多孔質炭素材料である。また焼成温度による特性変化についても報告する。第2章ではリンゴ搾汁残さまたはおが屑、木綿(コットンリント)を用いた炭に対する水蒸気賦活の影響を検討した。コットンリントはリント部分とは異なり繊維が細かいため、用途開発が求められている。第3章では焼成温度の影響を詳細に検討するためリンゴ搾汁残さの乾燥粉末試料を原料とする活性炭のVOC吸脱着特性を検討した。第4章ではWCの調製時の副産物である木酢油を使用したリンゴWCのVOC吸脱着特性を検討した。

## 2. 実験

VOC は住環境に存在が確認されている Carvone, Citronellol, Geraniol, Menthone, Pulegone、建築基準法の測定対象物質である Toluene, *p*-Xylene 及び関連物質として Benzene を用いた。VOC 吸着特性では、VOC 1.0  $\mu$ L と試料 5 mg を共に 20 mL バイアルに密閉し、383 K で1時間静置後、気相 1.0 mL を GC (Agilent 製 HP6890, 検出器 : FID, カラム : DB-1)に導入し測定した。GC では 313 K で1分保持後 10 K/min で 513 K まで昇温測定した。VOC 脱離特性では、バイアルを室温まで冷却後、VOC を吸着した試料 2 mg をアルミナ製試料容器に入れ EGA-IA MS (Canon ANELVA Technix 製 TIAS-254 型)により測定した。EGA-IA MS では 10 K/min で 298 K から 573 K まで昇温測定した。試料の物性評価に比表面積・細孔径分布測定(SHIMADZU 製 ASAP-2010), 蛍光 X 線分析(Rigaku 製 Rigaku3370), TGA(SII NT 製 EXSTAR6000 TG/DTA300 または TG/DTA7200), 粉末 X 線回折(BRUKER 製 M18XHF22-SRA または Rigaku 製 UltimaIV)を用いた。

### 3. 結果

#### 第1章 スギ廃材を原料とするウッドセラミックスの焼成温度による特性変化<sup>1-6,12)</sup>

スギ廃材を原料とした WC (焼成温度 : 673 ~ 1473 K) を用いて、VOC 吸脱着特性に対する焼成温度の影響を検討した。以下、焼成温度が低い順から CWC1, CWC2, CWC3, CWC4, CWC5 と表記する。Fig.1 にスギ WC の VOC 吸着率を示す。また Fig.2 にスギ WC に吸着した Carvone の脱離過程を示す。スギ WC の VOC 吸脱着特性は焼成温度 873 K と 1073 K の間で変化した。基礎検討として蛍光 X 線分析(XRF)、粉末 X 線回折(XRD)、TGA を行った。CWC から共通して Si, Ca, K が検出され、焼成温度 873 K 以下と 1073 K 以上の CWC で Si の含有量に差異がみられた。熱分解過程の検討では焼成温度 873 K 以下と 1073 K 以上の CWC で差異がみられ、焼成温度 1073 K 以上の CWC は 90 % 以上が熱分解したのに対し、焼成温度 873 K 以下の場合には約 60 % の質量減であり熱分解残さがみられた。結晶構造の検討では各試料からグラファイト(0 0 2)面及びグラファイト(1 0 0)面に帰属されるブロードなピークが観測され、非晶質部分とグラファイト構造が共存していると考えられた。回折強度は焼成温度 873 K 以下と 1073 K 以上の CWC で差異がみられた。焼成温度 873 K と 1073 K の間で特性が変化することが明らかとなった。

#### 第2章 バイオマスを原料とする炭の VOC 吸脱着特性に対する水蒸気賦活処理の影響<sup>7-11)</sup>

本章では活性炭を製造する方法である賦活処理に着目し、反応速度が速く、賦活薬品を使用しない水蒸気賦活法を取り上げた。リンゴ搾汁残さまたはおが屑、木綿(コットンリッター)を原料とした炭化試料(焼成温度 1273 K)と、各炭化試料を水蒸気賦活した試料を使用した。また、比較として未焼成の木綿を使用した。以下、未賦活のリンゴ炭を AC 1, 賦活処理後のリンゴ炭を AC 2, 未賦活のオガ炭を Oga Tan 1, 賦活処理後のオガ炭を Oga Tan 2, 木綿を Cotton 1, 未賦活の木綿炭を Cotton 2, 賦活処理後の木綿炭を Cotton 3 と表記する。賦活方法は活性炭試験装置(タナカテック製 RK-S20)により、窒素雰囲気の水蒸気(流量 1.67 mL/min)により 1273 K で 1 時間保持し処理を行った。Fig.3 に Citronellol の脱離過程を示す。VOC 吸脱着特性を検討した結果、リンゴ炭は賦活処理により吸着率が 95 % 以上に増加し、VOC の種類に関わらず約 370 K から脱離が開始し高温側まで続くことがわかった。オガ炭は賦活処理により吸着率が 54 ~ 97 % に増加し、VOC の選択性がある

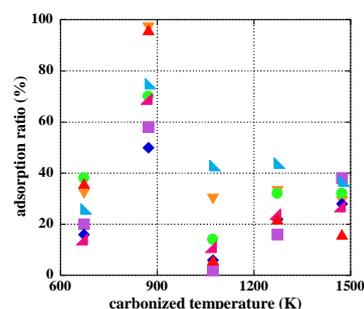


Fig.1 VOC-adsorption ratios of CWC.  
 ▼ Benzene, ● Carvone, ■ Citronellol, ▲ Geraniol,  
 ◆ Menthone, ▲ Plegone, ▲ p-Xylene

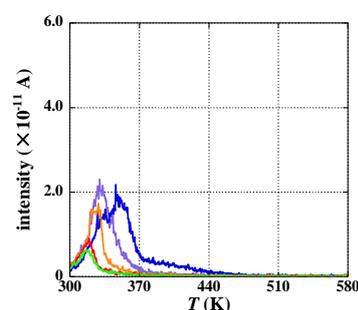


Fig.2 EGA-IA MS curves of Carvone.  
 — CWC 1 — CWC 2 — CWC 3  
 — CWC 4 — CWC 5

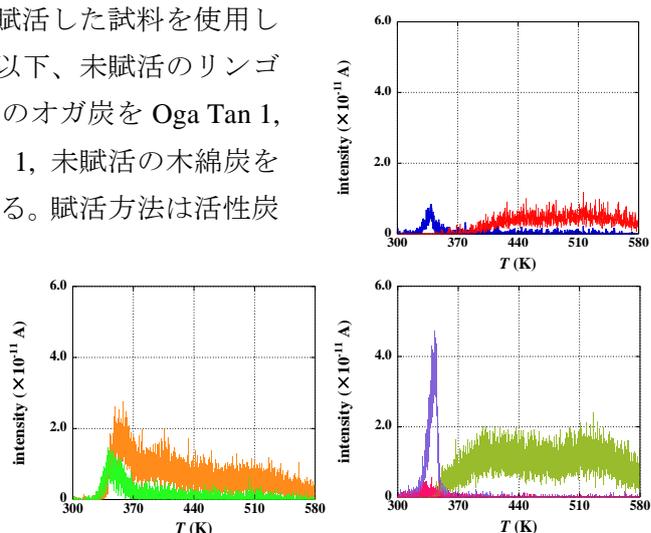


Fig.3 EGA-IA MS curves of Citronellol.  
 — AC 1 — AC 2 — Oga Tan 1 — Oga Tan 2  
 — Cotton 1 — Cotton 2 — Cotton 3

ことから賦活処理しても原料の特性を反映することがわかった。未焼成の木綿の吸着率は 10 ~ 50 % であり、焼成により 30 ~ 80 % に増加し、さらに賦活処理により 95 % 以上となった。木綿はアルコール類の吸着率が高く、焼成により芳香族化合物の吸着率が著しく増加した。木綿及び木綿炭の脱離特性では VOC の種類により変化した。賦活処理後の木綿炭では VOC の種類に関わらず同様であった。賦活処理後の木綿炭では脱離温度域が高温側でみられ、賦活処理後のリンゴ炭と同様の傾向を示した。Table 1 に比表面積・細孔径分布測定の結果を示す。オガ炭では賦活処理により比表面積・細孔容積が 1.5 倍増加し、リンゴ炭では 7.5 倍増加した。リンゴ炭では賦活処理により孔径約 5 Å の細孔が増加したが、オガ炭では細孔径の差異はみられなかった。賦活処理による微量元素及び結晶構造の差異は小さいことが確認された。熱分解過程の検討より、賦活処理後の試料は熱分解過程が高温側にシフトし、賦活処理による構造の変化が考えられた。VOC 吸脱着特性に対する水蒸気賦活の影響を検討した結果、リンゴ炭及び木綿炭は賦活処理後、VOC の種類によらず類似した吸脱着特性を示した。一方、オガ炭は賦活処理後も VOC 選択性を示し、比表面積・細孔径測定の結果との相関がみられた。

Table 1 Specific surface areas, pore diameters and pore volumes of charcoals and steam activated charcoals prepared from apple waste and sawdust

	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Langmuir surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (Å)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
AC 1	95	137	8.2	0.047
AC 2	718	1030	5.2	0.35
Oga Tan 1	304	436	5.4	0.15
Oga Tan 2	477	684	5.3	0.23

### 第 3 章 リンゴ廃材を原料とする活性炭の VOC 吸脱着特性に対する焼成温度の影響

リンゴ搾汁残さの乾燥粉末試料(アップルファイバー)を原料とした焼成温度 923 K, 973 K の炭化試料と、各炭化試料を水蒸気賦活した試料を使用した。アップルファイバーは食品添加物素材として開発された粉末試料であり、詳細な焼成温度の影響を検討するため用いた。また比較として市販の活性炭(クラレケミカル社)も使用した。どの活性炭も全ての VOC 吸着率が 90 % 以上であり、370 ~ 440 K から脱離が開始し 580 K まで続いた。焼成温度 923 K のアップルファイバー活性炭及び市販の活性炭は同様の温度域で脱離し、焼成温度 973 K のアップルファイバー活性炭よりも高温側で脱離過程がみられた。比表面積・細孔容積も、市販の活性炭、焼成温度 923 K のアップルファイバー活性炭、焼成温度 973 K のアップルファイバー活性炭の順に大きくなった。

### 第 4 章 フェノール樹脂の代用として木酢油から調製した液化物の利用

落下・キズリンゴ等の商品として扱われないリンゴを原料としたリンゴ炭とフェノール樹脂の代わりに液化物(木酢油と木粉を混合し硫酸で調製)を塗布したリンゴ WC を使用した。各試料の焼成温度は 773 ~ 873 K である。熱硬化性樹脂はリンゴ果実の形状を維持する役割をもつ。VOC 吸脱着特性の検討より、吸着特性の差異は小さく、液化物を塗布することで VOC の脱離量が減少し脱離温度域が広範囲になった。フェノール樹脂の代用に液化物を利用した WC は、吸着剤としての性能を有することがわかった。

## 4. 結論

第1章 スギ廃材を原料とするウッドセラミックスの焼成温度による特性変化

- ①スギWCのVOC吸脱着特性は焼成温度873 Kと1073 Kの間で変化することがわかった。
- ②焼成温度873 K以下と1073 K以上のスギWCでSi含有量、結晶構造、熱分解過程に差異がみられた。

第2章 バイオマスを原料とする炭のVOC吸脱着特性に対する水蒸気賦活処理の影響

- ①水蒸気賦活によりVOC吸着率及び比表面積・細孔容積が著しく増加した。
- ②賦活処理後のリング炭及び木綿炭はVOCの種類に関わらず類似したVOC吸脱着特性を示した。
- ③オガ炭は賦活処理後もVOC選択性を示し、原料の特性を残すことがわかった。

第3章 リング廃材を原料とする活性炭のVOC吸脱着特性に対する焼成温度の影響

- ①焼成温度によるVOC吸着特性の差異は小さかった。
- ②芳香族化合物以外のVOCにおいて、焼成温度923 Kのアップルファイバー活性炭は、焼成温度973 Kのアップルファイバー活性炭と比較し高温側で脱離がみられた。

第4章 フェノール樹脂の代用として木酢油から調製した液化物の利用

- ①木酢油から調製した液化物をリング表面に塗布することでVOC脱離量が減少した。フェノール樹脂の代わりに液化物の利用が可能であることがわかった。

## 謝辞

試料を提供して頂きました地方独立行政法人青森県産業技術センター 岡部敏弘 博士に深謝致します。また、比表面積細孔径分布測定をして頂いた川本研究室 宮崎 雄平 氏、片岡 祐介 博士に深謝致します。

---

### 【参考文献】

- i) 西本, 竹之内, 大後, 仲田, 黒山 : 分析化学, **49**, 449-454 (2000)
- ii) Y.Nishimoto, Y.Notsu, K.Nakamura, M.Yoshiizumi, R.Ozao, T.Okabe : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31** [4], 937-940, (2006)
- iii) T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32** [4], 1075-1078, (2007)
- iv) 吉泉麻帆 : 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2008)
- v) 高山, 山田, 宮崎, 津越, 岡部, 西本 : 日本化学会第5回関東支部大会 (2011)
- vi) 野津雄一 : 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2007)
- vii) 小貫聖美 : 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2011)

### 【国際学会】

- 1) S.Onuki, S.Yamada, T.Tsugoshi, T.Okabe, and Y.Nishimoto : *6th International and 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis-CATS* (2011)
- 2) S. Yamada, Y. Takayama, Y. Miyazaki, T. Tsugoshi, T. Okabe, Y. Nishimoto : *15<sup>th</sup> International Congress Thermal Analysis and Calorimetry-ICTAC* (2012)
- 3) S. Yamada, Y. Takayama, S. Onuki, Y. Miyazaki, T. Okabe, T. Tsugoshi, Y. Nishimoto : *IUMRS-International Conference on Electronic Materials-IUMRS ICM* (2012)

### 【国内学会発表】

- 4) 小貫, 山田, 高山, 津越, 岡部, 西本 : 第20回日本MRS学術シンポジウム (2010)
- 5) 小貫, 山田, 岡部, 津越, 西本 : 日本化学会第91春季年会 (2011)
- 6) 小貫, 山田, 岡部, 西本 : 日本化学会第91春季年会 (2011)
- 7) 山田, 小貫, 高山, 津越, 岡部, 西本 : 第21回日本MRS学術シンポジウム (2011)
- 8) 山田, 高山, 岡部, 津越, 西本 : 日本化学会第92春季年会 (2012)
- 9) 山田, 高山, 岡部, 津越, 西本 : 第72回分析化学討論会 (2012)
- 10) 山田, 高山, 宮崎, 岡部, 津越, 西本 : 日本分析化学会第61年会 (2012)
- 11) 山田, 小貫, 高山, 岡部, 津越, 西本 : 第48回熱測定討論会 (2012)
- 12) 山田, 片岡, 齋藤, 岡部, 津越, 西本 : 日本化学会第93春季年会 (2013.3 報告予定)

### 【関連した学会報告】

- 13) S. Onuki, Y. Takayama, S. Yamada, T. Tsugoshi, T. Okabe, Y. Nishimoto : *IUPAC-International Congress on Analytical Sciences-ICAS* (2011)
- 14) 高山, 山田, 宮崎, 津越, 岡部, 西本 : 日本化学会第5回関東支部大会 (2011)
- 15) 山田, 高山, 小貫, 岡部, 津越, 西本 : 第47回熱測定討論会 (2011)
- 16) 上原, 山田, 津越, 西本 : 第47回熱測定討論会 (2011)
- 17) 山田, 高山, 岡部, 津越, 西本 : 平成23年度神奈川県ものづくり技術交流会 (2011)
- 18) 西本, 高岡, 山田, 藤代, 高橋, 岸, 友淵 : 日本分析化学会第61年会 (2012)
- 19) 山田, 高山, 岡部, 津越, 西本 : 平成24年度神奈川県ものづくり技術交流会 (2012)
- 20) 山田, 白石, 岡部, 津越, 西本 : 日本化学会第93春季年会 (2013.3 報告予定)
- 21) 青柳, 山田, 高岡, 西本 : 日本化学会第93春季年会 (2013.3 報告予定)

## 1. 諸言

凝固、凝縮のような一次相転移は元となる種、すなわち核の生成が必須である。核が生成されていない場合、液体の一部が大きな結晶になっても、小さな核の界面エネルギーの影響で時間が経つと再び液体に戻ってしまう。界面エネルギーが最大になり、それ以降小さな核の界面エネルギーの影響を受けなくなる最小の結晶を臨界核と言う。この臨界核である原子を中心にして周りに他の原子が集まることによって凝固、凝縮といった一次相転移は引き起こされる。反応の遷移状態に対応する大きさの核である臨界核の性質は、相転移を理解するために重要である。

本研究では、分子動力学シミュレーションにより、立方体セル内に配置された原子がどのような結晶形の核を経て凝固していくのかを調べ、そこから臨界核の大きさ、臨界核の結晶形、セル内の体積、圧力の変化と核形成の関係をすることを目的としている。

## 2. シミュレーション手順

本研究で用いている原子は非結合相互作用の原子の為、ポテンシャルには Lennard-Jones ポテンシャルを用いている。これは、原子の半径を用いる物で以下の 2 式から求めることができる。

$$C_{ij}^{(6)} = 4 \times \epsilon_{ij} \times (C_{ij})^6 \quad (1)$$

$$C_{ij}^{(12)} = 4 \times \epsilon_{ij} \times (C_{ij})^{12} \quad (2)$$

$\epsilon$  は 2 原子間の結合エネルギー、 $C_{ij}$  は原子半径（本研究では 0.34 nm）である。

また、シミュレーションの進行とともに一部の原子がセルの外に出てしまう現象を防ぐために、周期境界条件を用いている。

表 1. 各種条件

設定項目	定積	定圧
原子数 / 個	4000	
温度 / K	120→42	
セルの一辺 / nm	5.704	5.400 以下
体積 / nm <sup>3</sup>	185.6	115.7
圧力 / bar	不定	1.0

## 2-1) シミュレーションセルの作成

表 1 の条件の立方体セルを作成した。この一辺の長さはセル内に 4000 個の原子を入れるのに必要とされる最小の長さである。

温度は最初に 120 K に設定した状態で 4000 個の原子を入れ、セルを定積、定圧条件に変更する際に 42 K まで下げている。この条件のセルを定積下は 92 個、定圧下は 91 個用意した。

## 2-2) 結晶化の過程と臨界核の測定

相転移が起こったことは適切な秩序因子を調べることで検出できる。そのようなものとして、異方性の秩序パラメーターを用いた  $Q_6$ ,  $\hat{W}_4$ ,  $\hat{W}_6$  を使用している。これらの値は、原子の状態によって表 2 に近い数値を取る。

本研究では、原子の(x, y, z)座標を 2 原子間の半径と角度の形に置き換えたものを用いている。

表 2. 原子の状態ごとの各数値

	$Q_6$	$\hat{W}_4$	$\hat{W}_6$
fcc	0.575	-0.159	-0.013
bcc	0.511	0.159	0.013
hcp	0.485	0.134	-0.012
liquid	0	0	0

まず、 $Q_6$ の計算シミュレーションを、結晶化を始める過程が見られる時間まで、各セルで行った。

$Q_6$ は立方体セル内に配置された原子が結晶化しているのかを知るために、セル内に存在している各原子固有の値  $q_{lm}(i)$ の計算を行う必要があり、ここで用いている計算式は以下のものである。

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(r_{ij}) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) \quad (3)$$

$Y_{lm}$ は球面調和関数、 $l$ は方位量子数、 $m$ は $-l \leq m \leq l$ の範囲の磁気量子数、 $N_b(i)$ は原子  $i$ の臨界核の原子半径内（本研究では 0.51 nm）に存在する原子数、 $r_{ij}$ は原子  $i$ と  $j$ の距離、 $(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ は原子  $i$ と  $j$ の作る余緯度と方位角で、この計算によって原子  $i$ に隣接している原子の  $Y_{lm}$ の平均が求められる。こうして求めた  $q_{lm}(i)$ の内積が 0.5 以上になる組を 7 つ以上持つ原子群が結晶状態であり、それらの  $q_{lm}(i)$ の平均値が  $Q_6$ である。

$Q_6$ は、あくまで原子が液体か結晶かを判断する為のもので、結晶形を知るには適さない。そこで結晶クラスターの大きさ  $n$ を測定し、そのクラスターに属している原子に対して結晶の形によって値が異なってくる  $\hat{W}_4$ ,  $\hat{W}_6$ の計算を行うプログラムを行い、セル内の原子がどのような結晶形を経て、凝固していくのかを調べた。ここで用いている計算式は以下のものである。

$$\hat{W}_l = W_l / (\sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2)^{3/2} \quad (4)$$

$$W_l = \sum_{m_1+m_2+m_3=0} m_1, m_2, m_3 \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} Q_{lm_1} Q_{lm_2} Q_{lm_3} \quad (5)$$

(5)式の  $m_1, m_2, m_3$ は $-l \sim l$ の範囲で  $m_1+m_2+m_3=0$ を満たす全組み合わせ、 $W_l$ は  $m_1, m_2, m_3$ を用いたウィグナーの 3j シンボルと  $Q_l$ の積の総和、 $W_l$ を元に(4)式を用いて求めたものが  $\hat{W}_l$ である。

次に、セル内に複数存在する結晶クラスターのうち、最大の大きさのもの  $n_{max}$ の経時変化のみに注目し、そこからセルの初期通過時間  $t(n)$ を求め、それを各条件のセルで平均することで、 $t(n)$ の平均値  $\tau(n)$ を求めた。この  $\tau(n)$ を縦軸、 $n$ を横軸としたプロットから、臨界核の大きさ  $n^*$ を求め、 $\hat{W}_4$ ,  $\hat{W}_6$ の経時変化から、最後に  $n^*$ を通過した時の結晶形を調べた。

### 2-3) 気体部分と圧力の測定

定積下のセル内には結晶化が進むにつれて原子の存在しない空間（気体部分）が出てくるので、その大きさ  $cell$ や圧力の経時変化と  $n^*$ や結晶形との関係を調べた。 $cell$ の経時変化は1段階のものと2段階のものがあり、別々に計算している。

## 3. 結果

### 3-1) 臨界核

定積下で気体部分の経時変化が1段階のものは72個、2段階のものは30個、定圧下のセル91個で  $\tau(n)$ をプロットしたものが図1である。

このプロットから定積下で気体部分の変化が1段階のもの  $n^*$ は95.89個、2段階のもの  $n^*$ は83.33個、定圧下の  $n^*$ は512.92個

であることが分かった。また、臨界核の生成までにかかる時間は定積下では平均して1246 ps、定圧下では平均して84 psとなった。

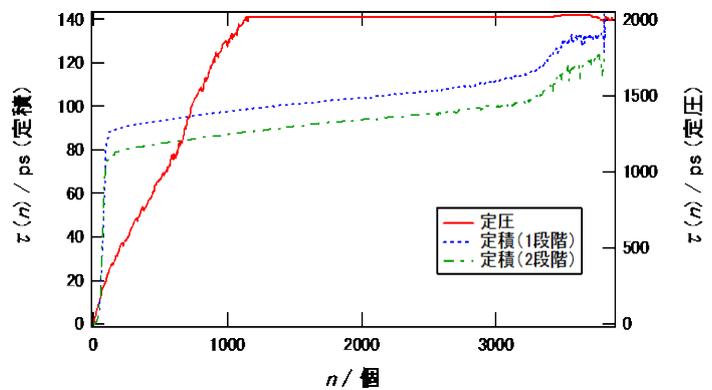


図 1.  $\tau(n)$ と  $n$ の関係図

### 3-2) 結晶形

表 3 は臨界時の各結晶形の数になり、この表を見るとどの条件でも fcc が最も多く形成されている。

表 3.セルの条件ごとの結晶形

結晶形	定積 (1 段階)	定積 (2 段階)	定圧
bcc	15	8	23
fcc	34	11	44
hcp	23	11	24

### 3-3) セル内の圧力の変化

定圧下と定積下の結晶形は fcc が最も多く形成される点が共通するが、 $n^*$  が大きく異なる。これについて図 2 のような圧力の経時変化の違いを見たところ、臨界時の圧力は、定圧下では 75 ps で 5.38 bar、定積下では 1891 ps で -553.69 bar となった。

シミュレーション開始時から臨界時までの圧力の標準偏差と平均値は表 4 のようになった。

図 3,4 に図 2 で用いた定積下のセルの  $n$  と圧力の経時変化をプロットした (実線:  $n$ 、点線: 圧力)。図 3 を見ると  $n$  が急激に増加し始めた時間と、圧力が急増した時間は 1890 ps 付近、図 4 を見ると  $n$  が安定し始めた時間と、圧力が急減した時間は 2140 ps 付近で一致している。このことから定積下のセル内の圧力の急変の理由は  $n$  の変化が関係していると考えられる。

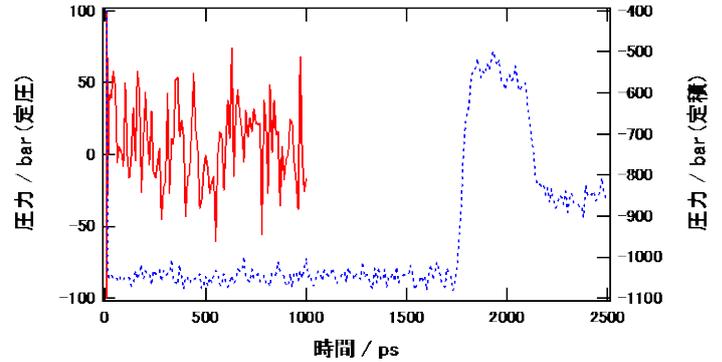


図 2. 圧力の経時変化 (実線: 定圧、点線: 定積)

表 4. セル内の圧力の標準偏差と平均値

	標準偏差 / bar	平均値 / bar
定積	161.547	-927.667
定圧	28.517	7.333148

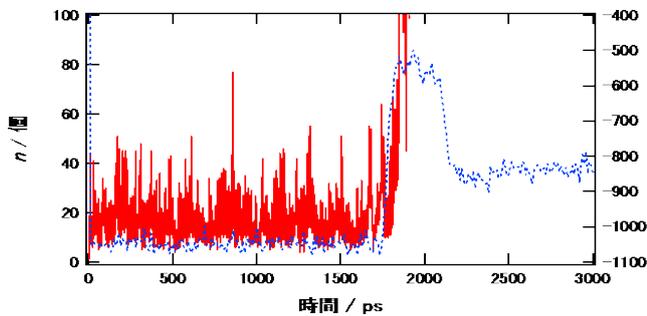


図 3.  $n$  と圧力の経時変化 (0~3000 ps)

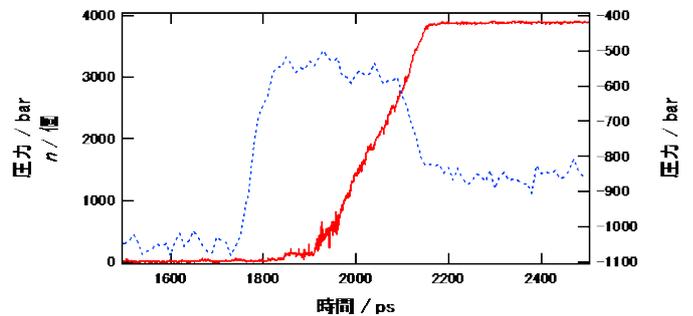


図 4.  $n$  と圧力の経時変化 (500~2500 ps)

### 3-4) 定積下での気体部分の変化

気体部分の変化が 2 種類に分かれる理由を調べるために、 $cell$ 、圧力、 $n$  の経時変化をプロットした (実線:  $cell$ 、点線: 圧力、一点破線:  $n$ )。

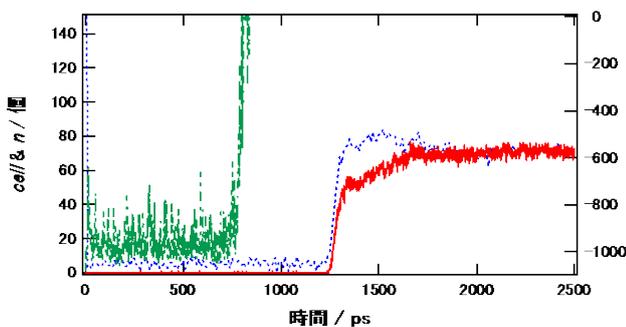


図 5. 1 段階のセルの経時変化

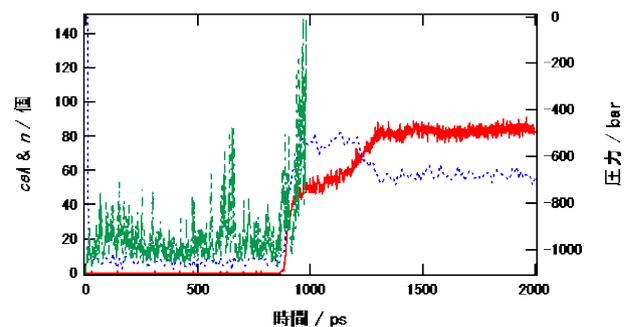


図 6. 2 段階のセルの経時変化

図 5 を見ると、806 ps から  $n$  が急激に増加し始めているが、*cell* や圧力に変化が見られたのは 1200 ps を過ぎたあたりからである。

図 6 を見ると、980 p から  $n$  が急激に増加し始め、ほぼ同時に圧力や *cell* に変化が見られた。

圧力の急変の理由を知るために図 5, 6 の  $n$ 、時間の範囲を変えた図 7, 8 のプロットを行った（実線: $n$ 、点線:圧力）。

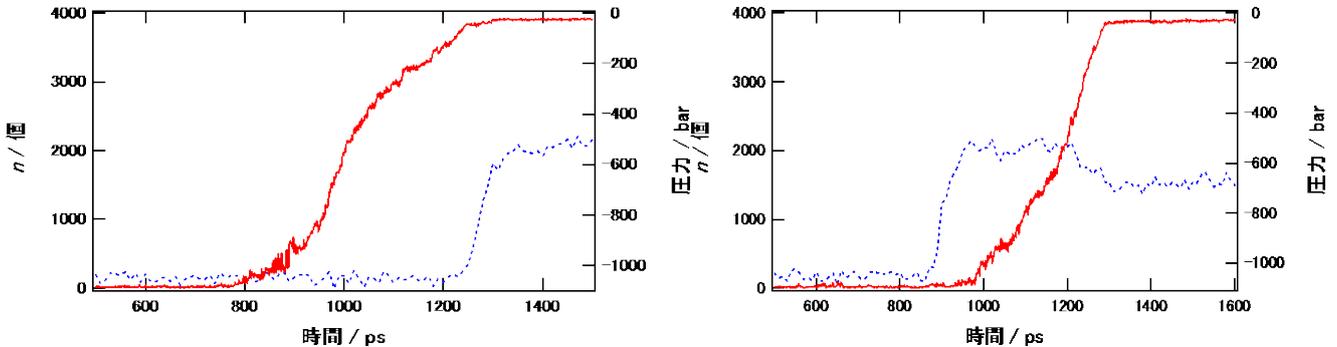


図 7. 1 段階のセルの経時変化(500~1500 ps)      図 8. 2 段階のセルの経時変化(500~1600 ps)

これらの図を見ると、図 7 の 1240 ps 付近で圧力の急増した時間と、図 8 の 1290 ps 付近で圧力が減少した時間は、 $n$  が安定化した時間とほぼ一致している。

#### 4. 考察・結論

図 1 から得られた  $n^*$  の生成時間を比較すると、定圧下ではセル内に *cell* が存在しない分、定積下よりも速い段階でセル全体の結晶化が完了し、 $n^*$  は定積下より大きなものが生成されている。

表 3 からアルゴンの臨界時の結晶形はセルの条件に関わらず、fcc が最も多く形成され、次いで hcp, bcc が形成される。これは fcc が最も安定した状態だからだと考えられ、一般的なアルゴンの結晶形が fcc であることからこの結果が正確であることが分かる。

図 2 を見てみると、臨界時の圧力は、定圧下では 75 ps で 5.38 bar、定積下では 1891 ps で -553.69 bar となっている。また、表 4 から定積下での圧力の標準偏差は 161.547 bar であるのに対して、定圧下では 28.3156 bar となっている。標準偏差にここまで差が出ているのは定圧下では  $n^*$  の生成に関わらず、圧力が常に揺らいでいるのに対し、定積下では、結晶化が急激に進む段階で圧力が急激に上昇していることが考えられる。このようなことが他のシミュレーションでも見られることから、圧力が全体的に安定していると大きな臨界核、圧力が急変すると小さな臨界核が生成される。また、図 3, 4 から  $n$  の急激な結晶化の進行時、または結晶化を終えて安定化するとき、圧力は急変すると考えられる。

図 5 の 806 ps 付近から  $n$  が急激に増加し始めている。これは臨界核となった結晶クラスターを中心に原子が集まり、急激に結晶化が進み始めた為と考えられる。しかし、*cell* や圧力に変化が見られたのは 1200 ps を過ぎてからとなっている。図 6 では 980 ps で  $n$  が急激に増加し始めたのとほぼ同時に、*cell* や圧力に変化が見られ、どちらも  $n$  が急増する前の段階では 60 個前後の大きさのものが増減を繰り返し、*cell* も小さなものが存在するのみとなっている。これらのことから、定積下では、まず液体状態から一部の原子が臨界核未満の小さな結晶クラスターを生成し始め、それによって生じた隙間を埋めるために気体部分ができ、その後、結晶クラスターと気体部分が成長していき、ひとつの結晶クラスターが臨界を迎え、その結晶クラスターを核として、小型の結晶クラスターが結合し、結晶化が急激に進むと考えられる。この時、セル内の圧力が変化するかどうかで *cell* の変化が 2 種類に分かれ、それと同時に  $n$  が急増、または安定化すると考えられる。

## 1. 緒言

図 1 にジフェニルアセチレン(DPA)や trans-スチルベン(TS)の結晶の蛍光スペクトルを示す。赤線は DPA のみ、青線は TS のみ、黒線は TS を 3%含む DPA のものである。↓は DPA の蛍光ピーク、↓は TS の蛍光ピークを表す。結晶やガラスの DPA の蛍光は少量の TS によって完全に消光される。これは DPA のエネルギーマイグレーションによって遠く離れた TS へ効率よくエネルギーを移動できるためである。同様の消光はポリビニルアルコール(PVA)フィルム中の DPA、TS にも見られる。図 2 に TS3% を含む DPA/PVA フィルム(黒線)と DPA ヘキサン溶液(赤線)の蛍光スペクトルを示す。DPA、TS の濃度が同じ溶液に比べてフィルム試料ではエネルギー移動が速いことが分かる。分子が動けない PVA フィルム中で溶液以上のエネルギー移動速度を実現するメカニズムは大変興味深い。本研究では PVA フィルム中の DPA から TS へのエネルギー移動速度を求めた。また、UV 吸収、蛍光、過渡吸収測定によってフィルム中で DPA や TS が微粒子を形成するということが判明した。この微粒子のサイズは試料調製方法を変えることでコントロールできるため、粒子サイズの異なる試料のエネルギー移動速度も求めた。

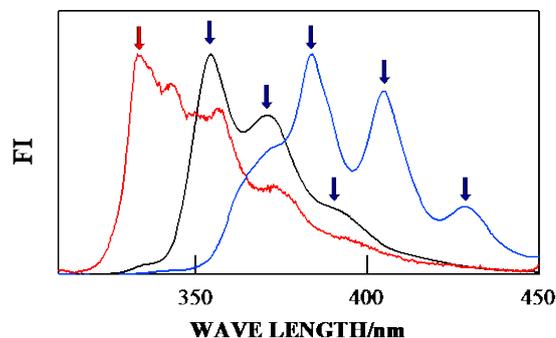


図 1 結晶 DPA、TS の蛍光スペクトル

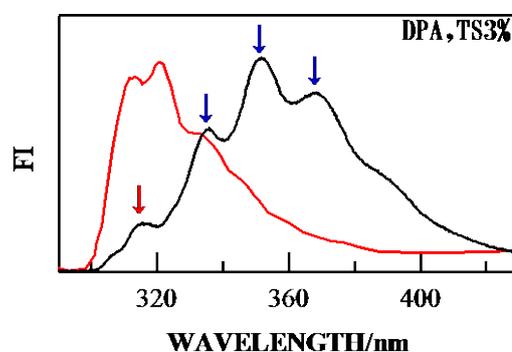


図 2 DPA,TS/PVA フィルム蛍光スペクトル

## 2. 実験

市販の DPA には TS が 3%ほど含まれているためカラムで 2 回精製してから使用した。このとき固定相として活性アルミナ、展開溶媒としてヘキサンを使った。

PVA フィルムへの DPA、TS のドーピングは以下の手順で行った。まず、水で膨潤させた PVA フィルムを DPA や TS の混合物の水・エタノール混合溶液に漬けてフィルム内に DPA や TS をドーピングした。次に、PVA フィルムをアクリル板の枠で挟み以下の 3 つの方法で乾燥させた。

①湿度 60~70% に保った密閉容器中で約 6 h かけて乾燥

②ドライヤーの熱風を使って約 10 min かけて乾燥

③湿度 90% 以上の密閉容器内に 0~120 min 放置した後、ドライヤーの熱風で急速に乾燥  
フィルム内部の水をさらに除去するために真空デシケータ内で減圧加熱乾燥も行った。圧力は  $69 \pm 5$  hpa とし、温度は DPA の融点である  $60^\circ\text{C}$  を超えないようにした。また、試料フィルムは乾燥の前後に 2 度ヘキサンに数秒つけることで表面の DPA、TS を洗い流した。

UV 吸収測定、蛍光測定、過渡吸収測定を行った。過渡吸収測定では励起光による試料の分解およびフィルムの傷を防ぐため、測定中は試料を動かし続けた。また DPA の  $S_2$  寿命は室温では 20 ps 程度で測定は困難だったため、液体窒素の蒸気を使って  $-70^\circ\text{C}$  まで冷却し、 $S_2$  寿命を延ばした。

分光器や検出器の波長特性の影響を取り除くために蛍光スペクトルの校正をした。校正にはアルミミラーの反射光強度スペクトルとローダミン B の励起スペクトルを使った。

### 3.結果と考察

#### 3.1 微粒子形成

図 3 に TS/PVA フィルムの S<sub>1</sub> 吸収の経時変化プロットを示す。●は 6 h 乾燥、○は 10 min 乾燥のものである。得られた S<sub>1</sub> 寿命は 1.7 ns(6 h)、270 ps(10 min)であった。TS の S<sub>1</sub> 寿命は光異性化速度に依存するため、溶媒の粘度や結晶化の影響を受ける。報告されている S<sub>1</sub> 寿命は結晶中で 1.1 ns、ヘキサン溶液中で 85 ps であり、この結果はゆっくり乾燥することでフィルム中の TS が微粒子をつつたことを表す。

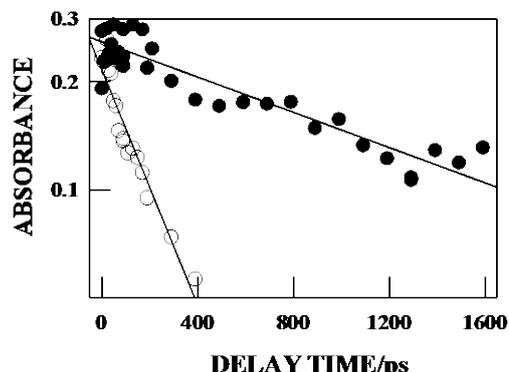


図 3 TS の S<sub>1</sub> 吸収経時変化

DPA は TS より 5 倍程度高濃度で調製できるため、乾燥時間が 6 h の DPA/PVA フィルム(図 4 左)には TS では見られなかった白濁が見られる。一方、乾燥時間 10 min の試料(図 4 右)では見られない。ゆっくりと乾燥する間に DPA も微粒子を形成するということが分かる。

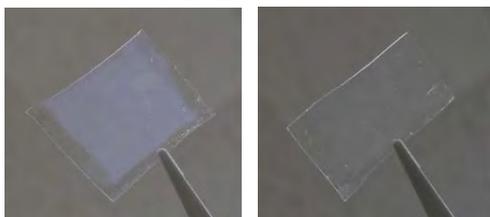


図 4 DPA/PVA フィルムの外観(乾燥時間左:6 h 右:10 min)

図 5 に 0~60 min 放置した後に乾燥した DPA,TS/PVA フィルムの吸収スペクトル(上)と蛍光スペクトル(下)を示す。蛍光スペクトルは DPA の蛍光ピーク波長である 315 nm で規格化した。フィルム中の濃度は[DPA] = 2.4 ~2.5 mM、[TS] ≒0.06 mM であった。吸収スペクトルでは放置時間が長いほど吸収ピーク波長は 280 nm(0、10 min)、282 nm(30 min)、284 nm(60 min) と長波長側へシフトし、吸光度が 65 %まで減少した。さらに放置時間 60 min のものでは 310 nm 付近の持ち上がりから散乱光強度が増加したことが分かる。また、蛍光スペクトルでは TS の蛍光強度が増加した。吸収波長のシフトは DPA、TS の微粒子形成による分子間相互作用の変化、吸光度の減少は微粒子形成による局所的な低濃度領域の発生、散乱光強度の増加は微粒子サイズの増大によるミー散乱の増加で説明できる。さらに、TS 蛍光の増大は微粒子形成によって TS の光異性化が抑えられ、S<sub>1</sub> 寿命が延びたためと考えられる。このことから DPA、TS はドープ後にフィルムを濡れたまま放置する間に微粒子を形成・成長させるといえる。

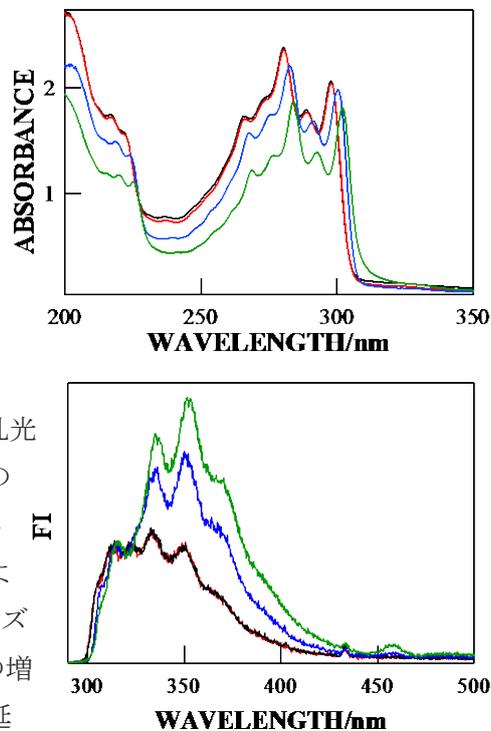
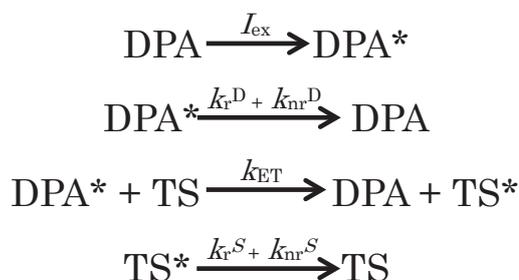


図 5 DPA,TS/PVA フィルム吸収・蛍光スペクトルの放置時間依存性

### 3.2 エネルギー移動

図6に-70℃における6h乾燥のDPA,TS/PVAフィルムの過渡吸収スペクトルを示す。波長から500nm付近の吸収はDPAの $S_N \leftarrow S_2$ 吸収、590nm付近の吸収はTSの $S_N \leftarrow S_1$ 吸収に帰属される。エネルギーはDPAの $S_2$ 状態からTSの $S_0$ へ移動するので、DPAの $S_2$ 寿命を求めた。DPAの $S_2$ 吸収帯がある475~525nmの吸光度の平均を遅延時間に対してプロットし、指数関数でフィッティングすることでDPAの $S_2$ 寿命を得た。図7は $S_2$ 寿命の逆数をTS濃度に対してプロットしたものである。TS濃度が高いほどDPAの $S_2$ 失活速度が大きくなることからフィルム中でもDPAからTSへのエネルギー移動が起きていることが確認できた。しかし、 $[TS] \approx 0$  mMの試料でもDPAの $S_2$ 寿命は70ps程度と短いためここから正確なエネルギー移動速度定数を求められないと判断し、DPAとTSの蛍光強度比をから求めることとした。

DPAとTSの光物理過程を以下のように考えた。



DPA\*、TS\*の濃度を定常とすると、(1)式が得られる。

$$\frac{I_S}{I_D} = \frac{k_r^S [\text{TS}^*]}{k_r^D [\text{DPA}^*]} = \frac{k_r^S}{k_r^D} k_{\text{ET}} \tau_S [\text{TS}] \quad (1)$$

(1)式の $I_S$ 、 $I_D$ 、 $k_r^S$ 、 $k_r^D$ はそれぞれTS、DPAの蛍光強度と輻射速度定数、 $\tau_S$ はTSの $S_1$ 寿命、そして $k_{\text{ET}}$ はエネルギー移動速度定数である。(1)式からTSとDPAの蛍光強度比をフィルム中のTS濃度に対してプロットするとその勾配からエネルギー移動速度定数が得られる。図8に乾燥時間6hのDPA,TS/PVAフィルムの液体窒素温度蛍光スペクトルを示す。図8の蛍光強度は蛍光光度計の波長特性を校正してある。蛍光強度には蛍光スペクトルの面積を使った。 $I_D$ は $[TS] \approx 0$  mMの蛍光スペクトルの $23000 \sim 34000 \text{ cm}^{-1}$ の面積(斜線部分)、 $I_S$ は蛍光スペクトルの面積から $I_D$ を差し引いたものを使用した。

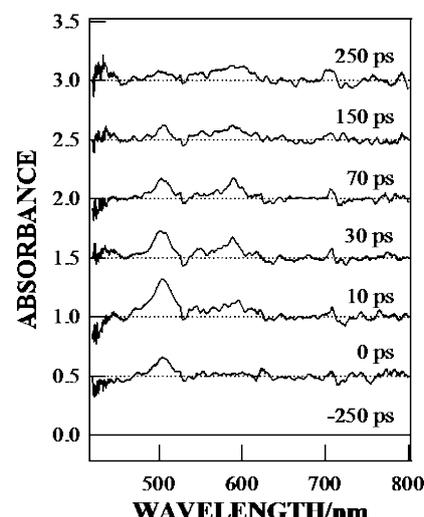


図6 DPA,TS/PVAフィルム過渡吸収スペクトル

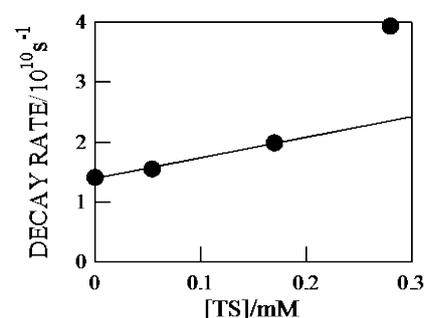


図7  $S_2$ 失活速度のTS濃度プロット

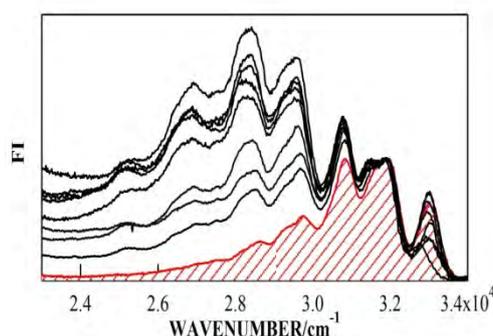


図8 DPA,TS/PVAフィルム液体窒素温度蛍光スペクトル

図 9 に蛍光強度比の TS 濃度プロットを示す。直線の勾配は  $9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  だった。報告されている  $k_r^S = 1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、 $k_r^D = 1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  と  $\tau_S = 1.7 \text{ ns}$  を使うとエネルギー移動速度定数  $k_{ET} = 5 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が得られた。この値は Stokes-Einstein の式から見積もった室温溶液中の分子の拡散速度より速い。このことからフィルム中の DPA、TS は微粒子を形成することで結晶と同じように分子拡散に依らないエネルギー移動をしていることが分かる。

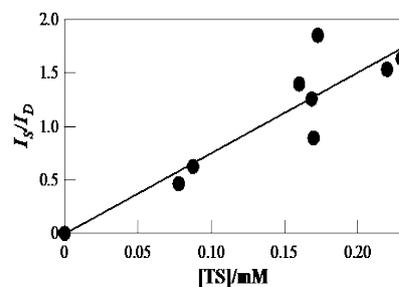


図 9 蛍光強度比プロット

これまでのプロットに使用した濃度はフィルム中の TS 濃度であり、微粒子中の TS 濃度はこれより  $10^3$  倍ほど高い。そこで(2)式から微粒子中の TS 濃度を見積もった。

$$[\text{TS}]_p = \frac{\rho_D}{M_D} \frac{[\text{TS}]}{[\text{DPA}] + [\text{TS}]} \quad (2)$$

ここで  $\rho_D$  は DPA の結晶の密度、 $M_D$  は DPA の分子量である。TS の濃度は 315 nm で励起したときの蛍光強度から求めた。(2)式から得られた TS 濃度を横軸に蛍光強度比をプロットすると求められたエネルギー移動速度定数は  $k_{ET} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  だった。この値は DPA の微結晶の  $k_{ET}$  より  $10^3$  倍ほど小さい。一方、 $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を分子の拡散接触速度と考え溶媒の粘度  $\eta$  を求めると、 $\eta = 0.6 \text{ mPa s}$  となる。77 K でこれほど小さな粘度はあり得ないので、やはり DPA や TS 分子の拡散ではフィルム中のエネルギー移動を説明できない。

最後に異なるドーブ濃度、放置時間で調製した DPA,TS/PVA フィルムのエネルギー移動速度定数を求め、白濁の見える試料と見えない試料で違いがあるか調べた。試料の調製条件を表 1 に、蛍光強度比  $I_S/I_D$  を TS 濃度に対してプロットしたものを図 10 に示す。

表 1 調製条件とエネルギー移動速度

記号	溶液中 DPA 濃度/mM	放置時間/min	$k_{ET}/10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
●	9.3	120	3
●	4.0	0	3
●	2.0	0	0.8

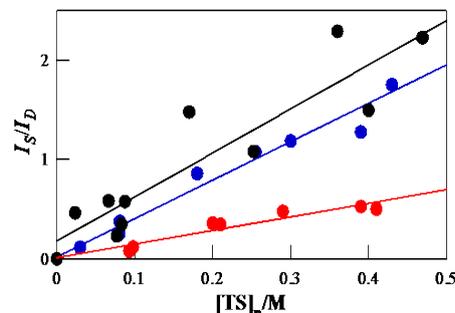


図 10 調製条件の異なる試料の蛍光強度比プロット

図 10 の横軸は微粒子中の TS 濃度とした。ドーブ溶液中 DPA 濃度 9.3 mM、放置時間 120 min の試料(●)ではフィルムが白濁したが、4.0 mM、0 min の試料(●)と 2.0 mM、0 min の試料(●)では白濁が見えなかった。図 10 の各直線から得られたエネルギー移動速度定数を表 1 に示す。●と●ではエネルギー移動速度定数はほぼ変わらなかったが、●だけは 1/3 倍程度まで減少した。●と●のエネルギー移動速度が変わらないことから、白濁が見えない放置時間 0 min(乾燥時間 10 min)の試料でも DPA や TS は微粒子を形成していることが分かった。また、放置時間やドーブ溶液濃度の減少はどちらも微粒子の成長を妨げるので、最も濃度の低い●だけエネルギー移動速度が小さいという結果は微粒子サイズが著しく小さい場合エネルギー移動が遅くなるということを示している。

# 燃料電池用ペロブスカイト酸化物結晶内無秩序欠陥構造の設計とその電気的特性

山村研究室

伊藤 滋啓 (工学研究科応用化学専攻 201070298)

## 【1. 序論】

2011年3月11日に発生した東日本大地震は、我が国に大きな被害をもたらした。震災による原子力発電所の事故に伴い日本の電力問題が露呈され、今後の電力供給システムの見直しが求められている。一方、石油などの化石燃料に依存した火力発電では化石燃料の枯渇だけでなく、発電時に発生するCO<sub>2</sub>による地球温暖化、酸性雨などの環境問題が懸念される。これらの問題解決の手立てとして、風力発電、太陽光発電、および燃料電池などが期待されている。

中でも燃料電池は、H<sub>2</sub>Oの電気分解の逆反応を利用して、水素と酸素から電気を作り出す「発電機」である。水素は、都市ガスやLPG（液化石油ガス）から「改質」というプロセスによって取り出し、酸素は空気から供給できる。発電プロセスで発生する熱は給湯、および熱電発電に利用できるので、コージェネレーションシステム全体としてのエネルギー利用効率は70～80%にまで達する。現在、種々の燃料電池の中でも最も発電効率の高い固体酸化物形燃料電池(SOFC)が注目され、実用化が期待されている。

ただし実用化には高い酸化物イオン伝導性を示す固体電解質が必要となる。酸化物イオン伝導とは酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)が伝導キャリアとなり、酸素欠陥を利用して結晶格子内を移動することにより電気の流れる現象であり、酸化物イオン伝導体には酸素欠陥が必要不可欠である。

酸化物イオン伝導体試料として、ペロブスカイト関連構造であるブラウンミラライト構造(一般式A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Fig. 1)を持つBa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、次世代のイオン伝導体として注目されている。Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は1203 K付近で斜方晶から立方晶へ相転移し、酸化物イオン欠陥が規則配列したブラウンミラライト構造から不規則配列した欠陥ペロブスカイト構造になり、この相転移に伴い電気伝導度が急激に上昇することが報告されている。Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の高温部の電気伝導度はSOFCの電解質として使用されているYSZ(イットリア安定化ジルコニア)に匹敵する<sup>1</sup>。

Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を母体としてLaまたはGaの部分置換により、低温でも高い電気伝導度を保つことが明らかにされた<sup>2-3</sup>。当研究室でも、Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のAサイトへのSrとLaの部分置換により、高酸化物イオン伝導体である(Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>La<sub>0.5</sub>)In<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub>を開発したが、SOFCの電解質としては十分な電気伝導度が得られていない<sup>4</sup>。

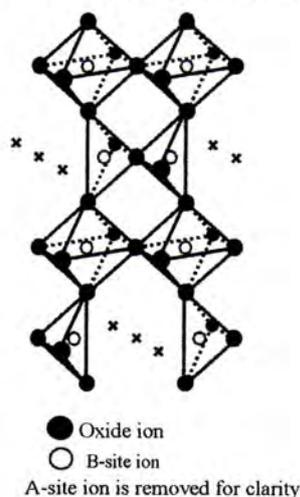


Fig. 1 Brownmillerite-type structure.

Design of disordered oxygen vacancy structure in perovskite type oxide for fuel cell application and its electrical property; Shigeharu ITO (The course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

一般に、イオン伝導現象は、以下の式で表すことが出来る。

$$\sigma_{\text{ion}} = (\sigma_0/T)\exp(-E_a/kT)$$

ここで、 $\sigma_0$ は各物質がもつ見掛けの最大イオン伝導度に対応する物理量、 $T$ は絶対温度、 $E_a$ は活性化エネルギー、 $k$ はボルツマン定数を示す。

$\sigma_0$ はエントロピー( $\Delta S$ )に起因した因子であり、伝導キャリアーの乱雑さ(無秩序さ、ランダムさ)の程度により変化する。 $E_a$ はエンタルピー( $\Delta H$ )の変化により変わる因子であり、伝導キャリアーの拡散のしやすさ、会合の強さを示す量である。これまで数多くある研究報告では、 $E_a$ (言い換えれば $\Delta S$ )を改善する研究が多数報告されているが、酸化物イオン伝導体が、本来有する最高の酸化物イオン伝導度を引き出すためのとり組み( $\sigma_0$ を向上させるとり組み)に関する報告例は少ない。

そこで本研究では、 $\sigma_0$ を向上させるとり組みとして、新たな固体電解質材料の合成と、新たな固体電解質材料の材料設計指針を得るために、 $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$ 系の合成を試み、SOFC動作温度の中温領域(873~1073K)でのイオン伝導度の向上を目的とした。

## 【2. 実験操作】

試料の合成は固相反応法により行った。各原料を所定の組成になるように秤量し、ボールミルを用いて24 h 湿式粉碎、混合した。1273~1373 K-10 h で仮焼し、粒径を整えるため得られた粉末を53  $\mu\text{m}$  のふるいで分級した。その後、一軸加圧(4.9 MPa)、静水圧加圧(169 MPa)により直方体もしくはペレット状に成形後、1473~1873 K-10 h で焼成して、最適な焼成温度を調査した。得られた焼結体はXRD測定により相の同定を行い、格子定数、および相対密度を算出し、一部の試料は格子定数の精密化のためRIETAN-FPを用いリートベルト解析を行った。また、TG-DTA測定、SEM観察、TEM観察、GULPを用いた欠陥構造シミュレーション、電気伝導度測定として直流四端子法を用いて行った

## 【3. 結果と考察】

### ○新規ブラウンミラライト化合物

#### $\text{A}_2(\text{M}^{2+}\text{M}'^{4+})\text{O}_5$ (A= Ba,Sr)系の合成

ブラウンミラライト構造を有する $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ のBサイトであるInが3価の陽イオンであることに注目し、ブラウンミラライト構造の組成式である $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ のBサイトを $\text{A}_2(\text{MM}')\text{O}_5$ のように複数の元素の電荷を平均して3価になるように組み合わせた。本研究では、2価と4価のイオンを組合わせた $\text{A}_2(\text{M}^{2+}\text{M}'^{4+})\text{O}_5$ 系の新規合成を試みた。

$\text{Ba}_2(\text{ZnM}')\text{O}_5$ 系では  $\text{M}'=\text{Zr,Ce,Hf}$  の時、立

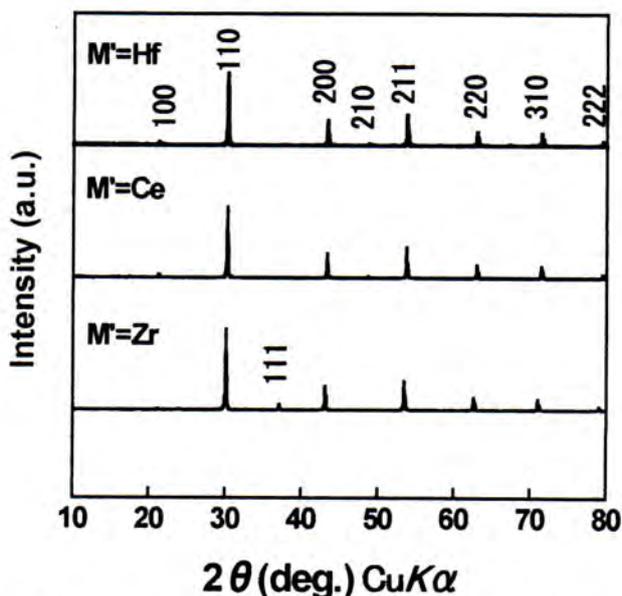


Fig. 2 XRD patterns obtained from  $\text{Ba}_2(\text{ZnM}')\text{O}_5$ .

方晶ペロブスカイト構造の単一相が得られた。 $M'=Ti$ では不純物ピークを含む混相であった。合成した試料はブラウンミラライト組成であるにもかかわらず、ペロブスカイト構造を示した。 $Ba_2(ZnM')_2O_5$ 系のXRDパターンをFig. 2に示す。 $Sr_2(ZnM')_2O_5$ 系では $M'=Zr, Hf$ の時に、斜方晶ペロブスカイト構造の単一相が、 $M'=Ti$ の時は、立方晶ペロブスカイト構造の単一相が得られた。一方、 $M'=Ce$ の時は不純物ピークを含む混相であった。 $Sr_2(ZnM')_2O_5$ 系のXRDパターンをFig. 3に示す。両方の系を通して、Bサイトの平均イオン半径が増加するにつれて、格子定数、格子体積は増加した。次に単一相及び混相領域の考察を行うために、ペロブスカイト構造の結晶系の指標となるトレランスファクターの適用を試みた。次式にトレランスファクターの式を示す。

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

ここで $r_A, r_B, r_O$ は、それぞれAサイトのイオン半径、Bサイトのイオン半径、酸化物イオンの半径を示す。

$t$ の値が1に近いほど理想的な立方晶が得られることが経験的に知られている。トレランスファクターを算出した結果、単一相が得られるトレランスファクターの領域は $t=0.9428 \sim 1.0061$ であった。混相を示した $Ba_2(ZnTi)_2O_5$ と $Sr_2(ZnCe)_2O_5$ のトレランスファクターはそれぞれ、 $t=1.0267, 0.9107$ と算出され、これらの値は単一相が得られた $t$ の範囲外であることとよく対応している。

Fig. 4の縦軸はBサイトのイオン半径、横軸はAサイトのイオン半径をプロットした。

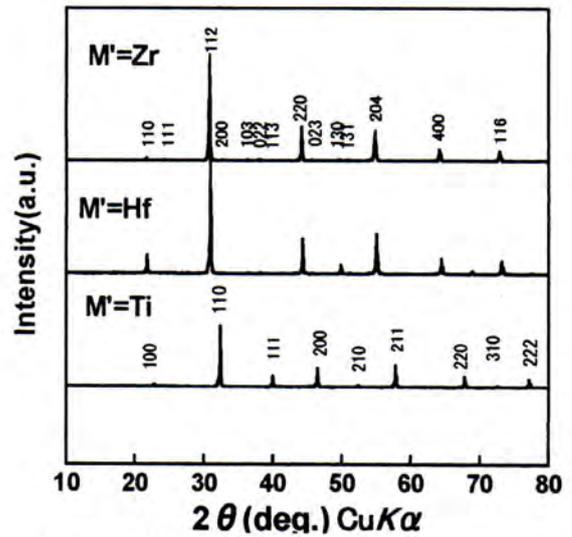


Fig. 3 XRD patterns obtained from  $Sr_2(ZnM')_2O_5$ .

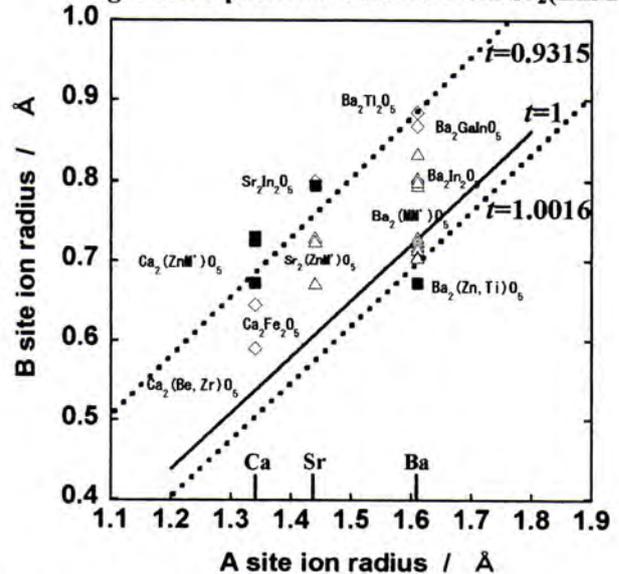


Fig. 4 Influence of the ionic radius of A site and B site cations and the tolerance factor on crystal phase.

◇ : Previously reported single phase brownmillerite structure, △ : One phase, ■ : Mixed phase

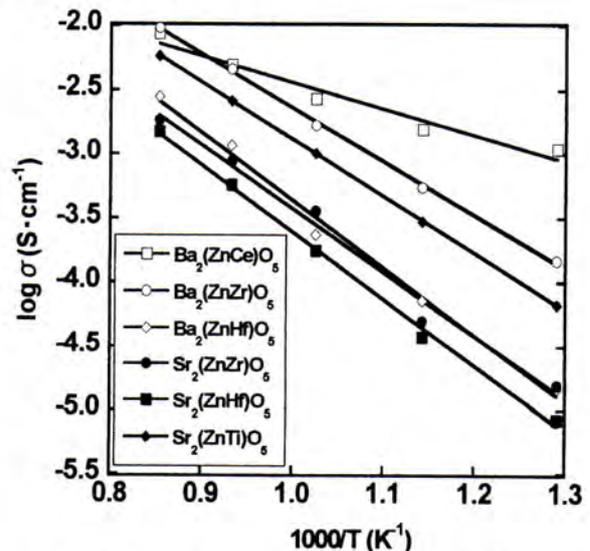


Fig. 5 Arrhenius plots of electrical conductivity observed for  $A_2(ZnM')_2O_5$ .

実線は、トレランスファクターが  $t=1$  である場合の領域であり、そこにブラウンミラライト構造として代表的な試料( $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2(\text{InGa})\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  など)<sup>2-5</sup> をプロットし、本研究で合成した試料系、または共同研究者が単一相の合成に成功した  $\text{Ba}_2(\text{Sc}, \text{M}^{3+})_2\text{O}_5$  系 ( $\text{M}'=\text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{Ba}_2(\text{Zn}, \text{M}^{5+})\text{O}_5$  系 ( $\text{M}'=\text{Nb}, \text{Ta}$ ),  $\text{Ba}_2(\text{Zn}, \text{M}^{6+})\text{O}_5$  ( $\text{M}'=\text{W}$ ) 系<sup>5</sup> も含めてプロットしたところ、点線で示した領域内で単一相が得られ、その領域から外れると混相である傾向が得られた。

この結果より、ブラウンミラライト組成

の試料は、結晶のペロブスカイト構造の対称性の指標となるトレランスファクターを用いることによって単一相領域と混相領域を判断できる指標になると考察した。

次に電気的特性を調査するために  $\text{Ba}_2(\text{ZnM}')\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_2(\text{ZnM}')\text{O}_5$  系で得られた単一相の試料に対し直流四端子法による電気伝導度測定を行った。電気伝導度のアレニウスプロットを Fig. 5 に示す。この結果より、 $\text{Ba}_2(\text{ZnCe})\text{O}_5$  が最も高い伝導度を示していることが分かる。さらに、電気伝導度の変化を考察するために単位格子自由空間を算出した。単位格子自由空間とは、単位格子体積からイオンの占有体積を引いた空間のことであり、格子中の結晶の隙間の大きさを表している。各試料の単位格子自由空間と 973 K での電気伝導度のプロットを Fig. 6 に示す。その結果、 $\text{Sr}_2(\text{Zn}, \text{Ti})\text{O}_5$  以外の試料の電気伝導度は単位格子自由空間に比例して増加し、活性化エネルギーは単位格子自由空間が増加するにつれて減少する傾向が確認された。すなわち、イオン半径、格子定数(体積)、単位格子自由空間、電気伝導度、活性化エネルギーの間には、密接な関係があることが明らかになった。 $\text{Sr}_2(\text{ZnTi})\text{O}_5$  については、Ti が還元することによって生成する電子伝導が生じたため伝導度が上昇したと考えられる。

$\text{A}_2(\text{MM}')\text{O}_5$  系を合成した結果より、トレランスファクターが  $t=1$  付近にブラウンミラライト組成試料の単一相領域が存在していることがわかり、その領域から離れると混相になる傾向がみられた。この実験結果より、ペロブスカイト構造の結晶の対称性の指標であるトレランスファクターがブラウンミラライト組成の試料の化合物において、単一相又は混相領域の指標になることが示唆された。

#### ○ $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$ 系化合物の合成と電気的特性

$\text{A}_2(\text{MM}')\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$ ) 系の合成を行うことにより、様々な組み合わせでブラウンミラライト組成試料の新規化合物を見出した。その中でも B サイトが (Zn, Zr) の組み合わせを  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  に固溶することにより、電気的特性の向上を試みた。 $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{Zn}, \text{Zr})_x\text{O}_5$  系は  $0.0 \leq x \leq 0.3$  において斜方晶ブラウンミラライト構造の単一相、 $0.4 \leq x \leq 2.0$  において立方晶ペロブスカイト構造の単一相

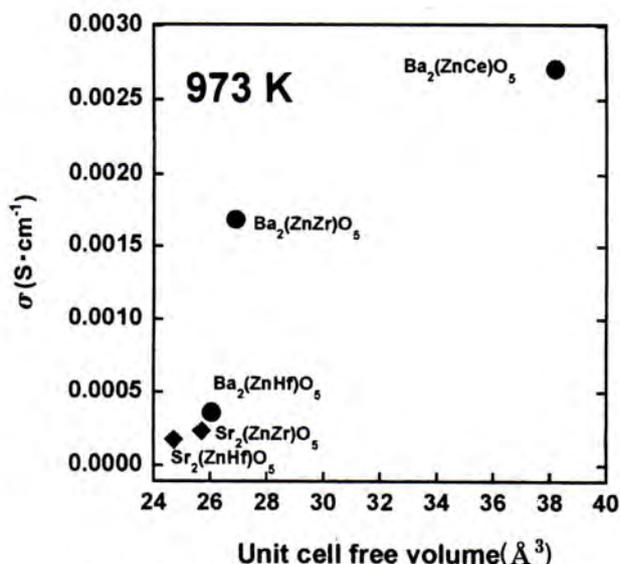


Fig. 6 Relationship between electrical conductivity and unit cell free volume.

が得られた。Fig.7 に  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  の斜方晶領域である  $0.0 \leq x \leq 0.3$  の XRD パターンを示す。

Fig. 8 に  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系 ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) の TG-DTA 測定による DTA 曲線を示す。  $x=0.0$  ( $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ) では 1173 K 付近で  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  特有の酸素欠陥不規則化による相転移が原因と思われる吸熱ピークが観測できた。これは Hashimoto らが報告した  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  における一次相転移温度と一致している<sup>6</sup>。しかし、(Zn,Zr)を固溶した  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系において、室温から 1273 K において  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  特有の吸熱ピークは確認できなかった。この結果より  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系は、1273 K 付近では結晶相の変化が無いと考察した。

$0.0 \leq x \leq 0.3$  試料の詳細な構造解析、格子定数の精密化、及び高温相での結晶相の確認のため 303 K(室温)と 1273 K で測定した XRD パターンを斜方晶ブラウンミラライト構造を示す空間群  $\text{Ima}2(46)$  でリートベルト解析を行った。代表として  $x=0.3$  の結果を Fig. 9 に示す。全ての固溶範囲及び温度領域において、Rietveld 解析において、観察されたプロファイルとフィッティングプロファイルの残差を示す  $R_{wp}$  値、 $S$  値はそれぞれ約 5 付近、2 以下となり、空間群  $\text{Ima}2(46)$  で高い精度でパターンフィッティングすることができた。以上より、 $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系 ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) は 303 K(室温)、1273 K においても斜方晶ブラウンミラライト構造であることが明らかとなった。また、室温での  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系 ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) の精密化された格子定数を Fig. 10 に示す。

格子定数は固溶量  $x$  が増加するに伴い、空間群  $\text{Ima}2(46)$  で最も長い  $a$  軸が増加し、 $b$  軸と  $c$  軸はお互いに近づいて行く傾向がみられた。この結果は、XRD パターン、リートベルト解析では全固溶範囲 ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) で斜方晶ブラウンミラライト構造を示したが、結晶系が変化しない程度に結晶の対称性が向上していることを示唆していると考察した。

Fig. 11 には  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系 ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) の電気伝導度のアレニウスプロットを、Table 1 にはアレニウスプロットの直線の傾きから算出した活性化エネルギーを示す。

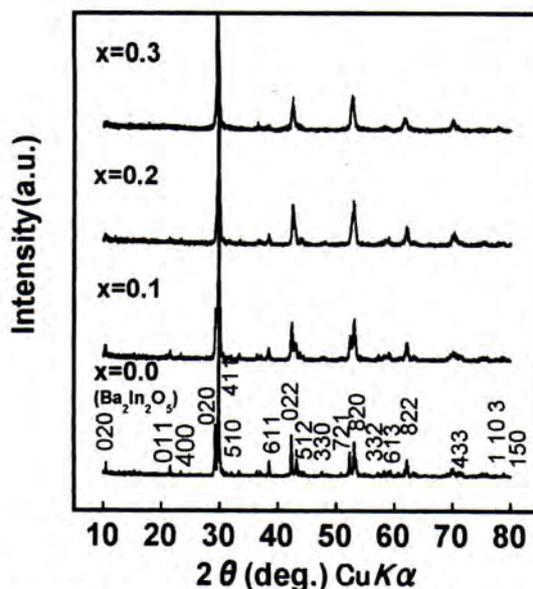


Fig. 7 XRD patterns obtained from  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ).

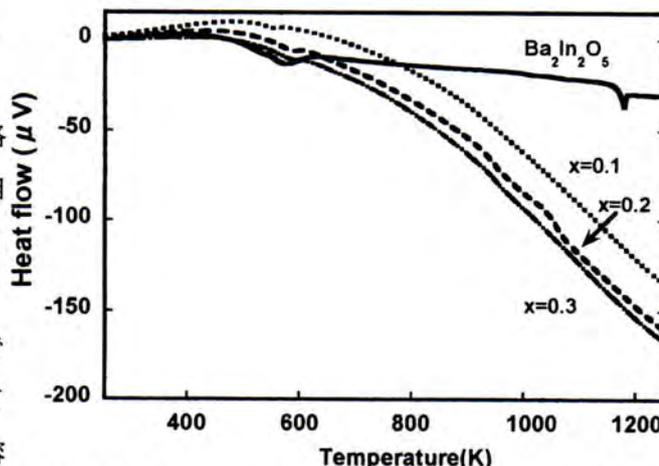


Fig. 8 DTA curves of  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  system ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ).

固溶量  $x$  が増加するにつれて、母体である  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  の高温相における高い電気伝導度を中温領域である 973 K 付近まで安定化する傾向が観測された。この電気伝導度の傾向は、高温 XRD 解析、DTA 測定の結果を踏まえて考察すると、既報の  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  にみられるような相転移温度を境に酸素欠陥が不規則に配列することによる現象とは異なるものであると考えられる。また、活性化エネルギーは全試料において二種類存在していた。低温域の活性化エネルギーは、固溶量  $x$  が増加するにつれて増加する傾向が認められた。これは (Zn,Zr) が固溶するに伴い、構造内に新たな秩序が導入されているため活性化エネルギーは増加したと考えられる。しかし、活性化エネルギーの増加にも関わらず電気伝導度が向上しているのは、室温での XRD 測定から求めた格子定数の変化から、XRD 測定で明瞭にその変化が認められない程度の結晶の対称性の変化が影響を及ぼしたと考えられる。一方、高温部の活性化エネルギーは、固溶系である  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系 ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) は、ほぼ同じ値 ( $86.94 \sim 94.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) を示した。これは母体である  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  と比較すると明らかに大きな値である。即ち高温領域において  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  ( $x=0.0$ ) は立方晶相の活性化エネルギー ( $32.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) を示すのに対し、 $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系 ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) は高い対称性をもつ斜方晶相(正方晶に近い対称性有する斜方晶相)の活性化エネルギーである  $86 \sim 94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  を示した。これは斜方晶構造の中で、酸素欠陥が無秩序化した状態になったことに由来する活性化エネルギーの値に対応するものと考えられる。

上述のように  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系は、DTA

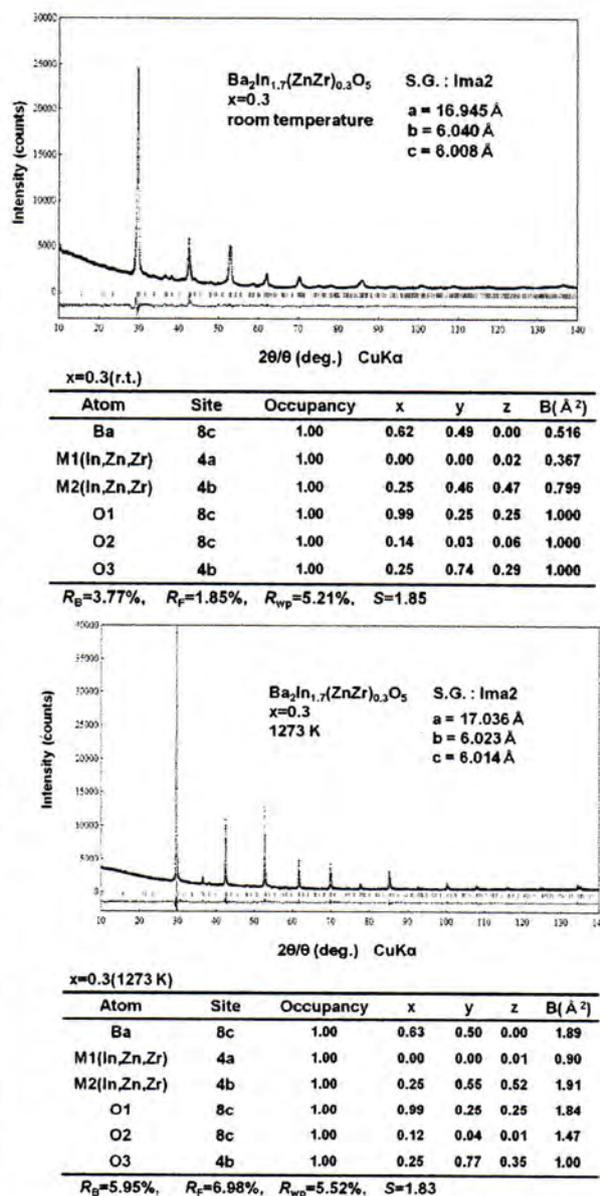


Fig. 9 Rietveld analysis of  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.7}(\text{Zn,Zr})_{0.3}\text{O}_5$ . (a): Room temperature, (b): 1273K

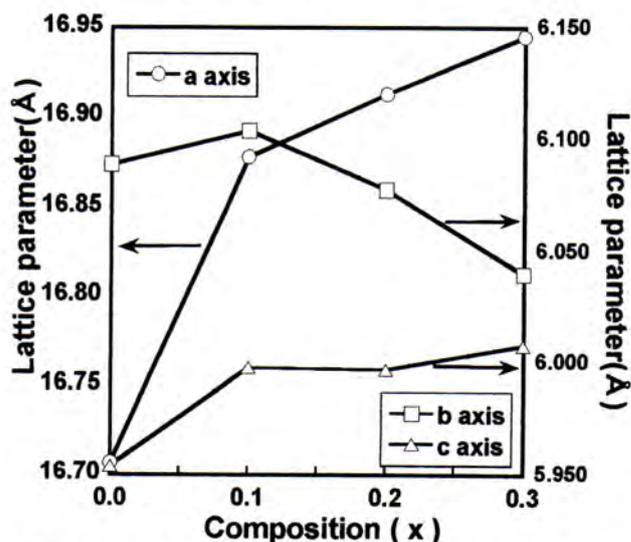


Fig. 10 Lattice parameters as a function of  $x$  in the composition of  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  system ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ).

測定及び高温 XRD 測定の結果より、

母体である  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  と同様の酸素欠陥の無秩序化による相転移は確認されなかったが、電気的特性の向上は(ZnZr)を多元固溶することによる酸素欠陥の無秩序化により達成されたものと考えられた。

しかし、今回用いた XRD 構造解析のような長距離秩序構造解析では、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  に(ZnZr)を多元固溶することによる酸素欠陥の無秩序化の事実を明らかにすることは出来ないことから、透過型電子顕微鏡観察(TEM 観察)と欠陥構造シミュレーションを組み合わせた解析が必要であると考察した。

#### ○酸素欠陥構造シミュレーションと

#### TEM 観測による解析

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  の B サイトに(ZnZr)を多元固溶した  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  系を合成した。その結果、母体である  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  の高温相が示す高い電気伝導度を 973 K の中温領域まで安定化させ、酸素欠陥の量を変化させることなく電気伝導度の向上に成功した。しかし、XRD 測定等の長距離秩序構造解析のみでは、電気伝導度を向上させた結晶学的な要因は明らかにならなかった。そこで本実験では欠陥構造シミュレーションと TEM 観察の二つの解析手法を組み合わせ、電気伝導度向上の要因を明らかにすることを目的とした。

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  構造(斜方晶ブラウンミラライト構造)内において、酸素欠陥が無秩序化した状態を結晶化学的に考察するために、想定される会合酸素欠陥クラスターの生成が斜方晶ブラウンミラライト構造内において好ましいか否かを次式の結合エネルギーを求めることで検討した。

$$E_b = \sum E_{\text{isolated}} - E_{\text{cluster}}$$

ここで  $E_b$  は会合欠陥クラスターの結合エネルギー、 $\sum E_{\text{isolated}}$  は孤立欠陥生成エネルギーの和、及び  $E_{\text{cluster}}$  は会合欠陥クラスターの生成エネルギーを表す。実際に算出した、想定される  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  の孤立欠陥生成エネルギーと、Fisher らが算出した値<sup>7</sup>を Tabel 2 にまとめた。Tabel 2 から分かるように既報値と本研究により計算された値が良く対応することから、本研究における計算の

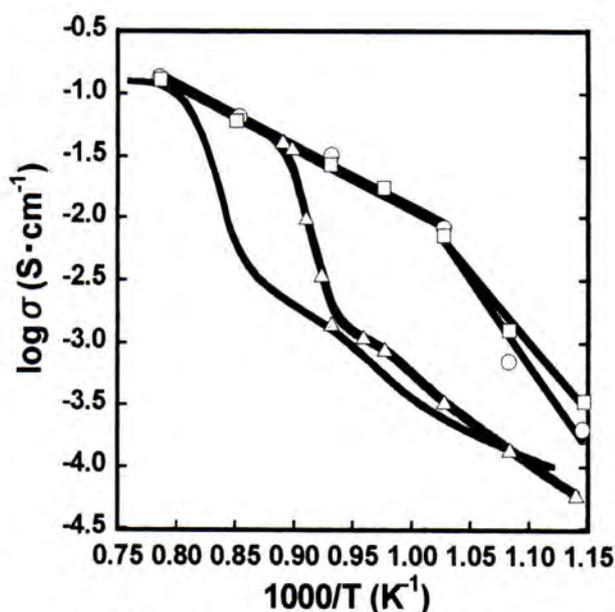


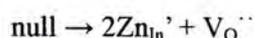
Fig. 11 Arrhenius plots of electrical conductivity observed for  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) samples.  
no mark:  $x=0.0$  ( $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ),  $\Delta$ :  $x=0.1$ ,  $\square$ :  $x=0.2$ ,  $\circ$ :  $x=0.3$

Table 1 Activation energies of  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{ZnZr})_x\text{O}_5$ .

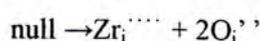
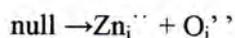
	High temp. Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Low temp. Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ <sup>9</sup>	32.93(1000/T>0.8)	97.10(1000/T<0.95)
x=0.1	86.94(1000/T>0.9)	127.8(1000/T<0.95)
x=0.2	95.60(1000/T>1.0)	211.8(1000/T<1.0)
x=0.3	94.62(1000/T>1.0)	260.5(1000/T<1.0)

妥当性が確認された。

次に  $Ba_2In_{2-x}(ZnZr)_xO_5$  系の孤立欠陥生成エネルギーと、ドーパントの導入により生成すると考えられる欠陥生成エネルギーについて考察を行った。通常の置換固溶している試料ならば、想定される欠陥式は、ショットキー型の以下の二つの式を用いて表される。

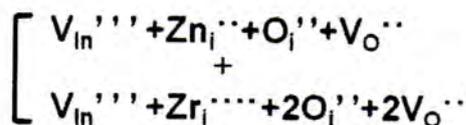


計算を試みた結果、値が発散してしまい計算することが出来なかった。そこで、次に考えられるのが次式に示したフレンケル型の欠陥式である。



算出された孤立欠陥生成エネルギーの値を Table 3 に示す。この結果より  $Ba_2In_{2-x}(ZnZr)_xO_5$  系はショットキー型でなくフレンケル型の欠陥構造を有し、さらに Zn、Zr が導入されるとともに酸素がインタースティシャル(格子間)サイトに移動するので、ドーパントである Zn、Zr は酸素欠陥を持つサイトである In の四配位サイトに位置することが示唆された。

算出した孤立欠陥生成エネルギーをもとに、本来の酸素欠陥の量を変えず酸素欠陥を無秩序化させるには、以下の欠陥クラスターモデルを考える必要がある。本研究で考えたクラスターモデルの式と欠陥クラスターを含む結晶構造を以下の式と Fig. 12 に示す。



提案したクラスターモデルで計算し、

Table 2 Calculated energies of isolated defects in  $Ba_2In_2O_5$ .

Defect	Energy (eV)	Ref.7
Ba vacancy	18.01	18.94
In vacancy	49.64	50.52
O(1) vacancy	19.78	20.21
O(2) vacancy	19.78	20.66
Ba interstitial	-8.586	-7.590
O interstitial	-16.75	-18.39

Table 3 Calculated energies of isolated defects in  $Ba_2In_{2-x}(ZnZr)_xO_5$ .

Defect	Energy (eV)
Zn schottky	—
Zr schottky	—
Zn frenkel ( $Zn_i$ )	-34.37
Zr frenkel ( $Zr_i$ )	-20.37

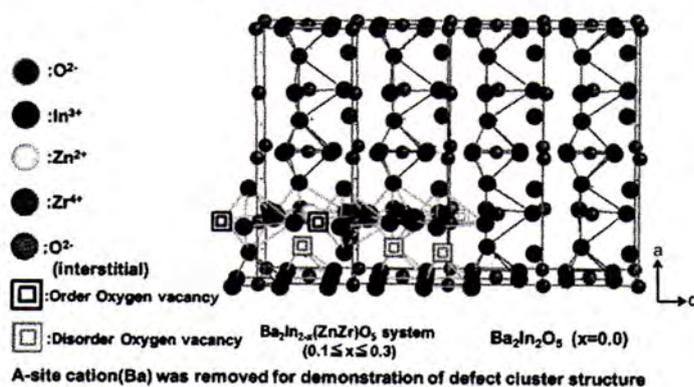


Fig. 12 Schematic diagram of proposed defect cluster model in  $Ba_2In_{2-x}(ZnZr)_xO_5$  system.

結合エネルギー( $E_b$ )を算出した結果

$E_b=33.4$  eV という値が算出された。この計算結果が正の  $E_b$  を示したことから、結晶内では欠陥が孤立して存在するよりも Fig. 12 に示したような会合酸素欠陥クラスターを形成していることを好ましいという結果が得られた。

欠陥構造シミュレーションの結果、Fig. 12 に示すような会合酸素欠陥クラスターの形成が結晶内における酸素欠陥の無秩序化を促している可能性が示唆された。そこで、TEM 観察によって XRD を用いた構造解析では明らかに出来なかった酸素欠陥の無秩序化の状態の観察を試みた。

Fig. 13 には  $Ba_2In_{2-x}(ZnZr)_xO_5$  ( $x=0.3$ ) の TEM 像(a)、その TEM 像をフーリエ変換した回折パターン(b)、回折パターンを逆フーリエ変換したラティスFRINGE(c)を示す。TEM 像をフーリエ変換した回折パターンは  $Ba_2In_2O_5$  とは異なり、フーリエ変換する領域によって異なる回折パターンを示した。Fig. 5-10(a)の TEM 像①の領域では、回折パターンは斜方晶ブラウンミラライト構造の  $\langle 100 \rangle$  ゾーン回折パターンに帰属できるが、②の領域ではブラウンミラライト構造特有のオーダースポットが消え正方晶ペロブスカイトに類似した回折パターンが観測された。

TEM 観察の結果、 $Ba_2In_{2-x}(ZnZr)_xO_5$  ( $x=0.3$ )は  $Ba_2In_2O_5$  のブラウンミラライト構造の酸素欠陥秩序配列構造内に、部分的に酸素欠陥無秩序構造の存在が観測できた。これは欠陥構造シミュレーション

で提案した会合酸素欠陥クラスターモデルの妥当性を示すものである。酸素欠陥の無秩序化に起因する電気伝導度の変化は、XRD による構造解析では十分に検討は出来なかったが、欠陥構造シミュレーションを用いることによって、酸素欠陥無秩序化のための会合酸素欠陥クラスターモ

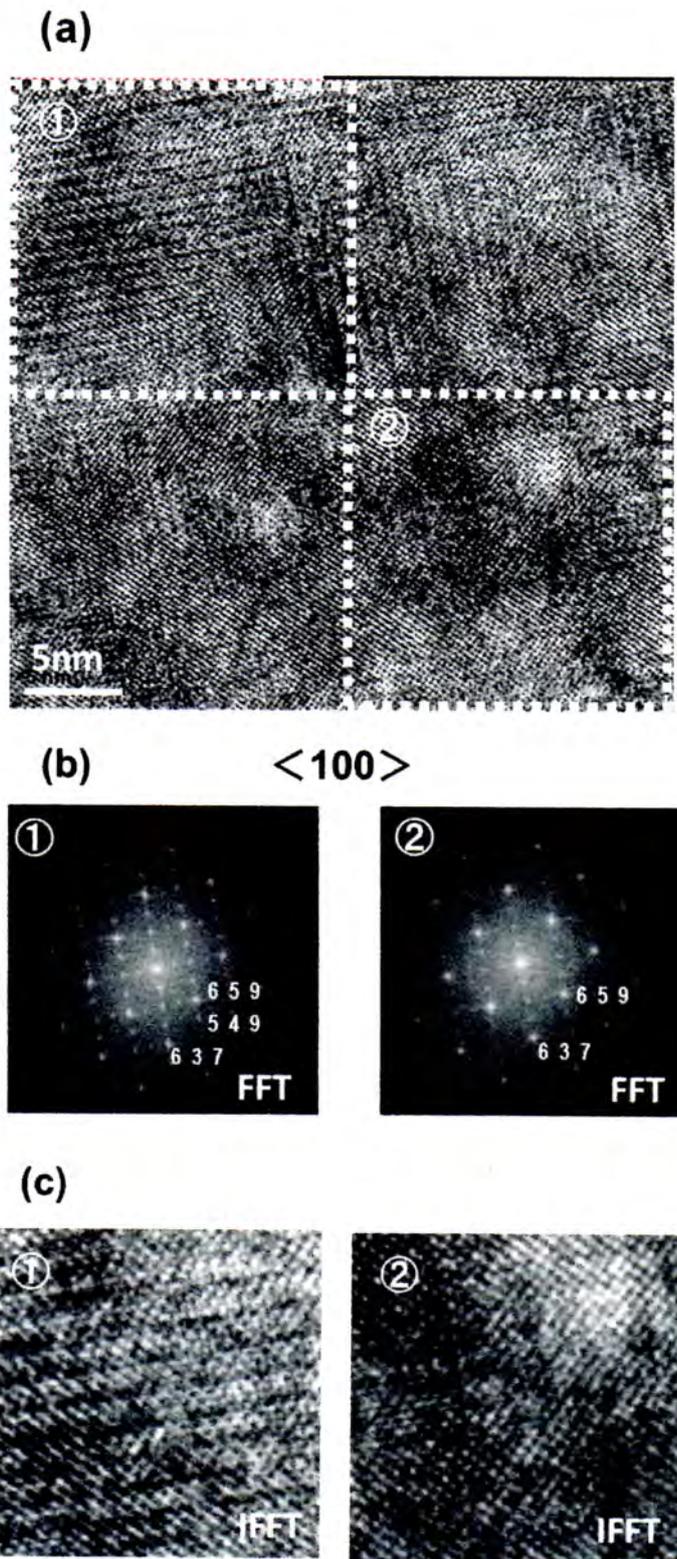


Fig. 13 (a)TEM  $\langle 100 \rangle$  image zones, (b)FFT  $\langle 100 \rangle$  patterns and (c)IFFT  $\langle 100 \rangle$  lattice fringe taken from  $Ba_2In_{1.7}(ZnZr)_{0.3}O_5$  ( $x=0.3$ ) sintered body. The area of each number in (a) corresponds to the areas of same numbers in (b) and (c).

デルの提案を行い、さらに TEM 観察を用いて酸素欠陥無秩序化が原因で引き起こされる電子回折パターンの変化を観察できたことで、酸素欠陥の無秩序化により電気的特性が可能であることが明らかになった。

以上の結果より、 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  に In サイトへの ( $\text{Zn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ ) の固溶による、フレンケル欠陥構造の作製と、この欠陥構造導入による酸素欠陥の無秩序化が、電気的特性向上を可能にすることが明らかになり、SOFC 用酸化物イオン伝導体の材料開発に有用な新たな結晶学的な材料設計指針が得られた。

#### 【参考文献】

1. J.B.Goodenough, J.E.Ruiz-DiZa and Y.S. Zhen, "Oxide-ion conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$  ( $M=\text{Ce}, \text{Hf}, \text{or Zr}$ )", *Solid State Ionics*, Vol. **44**, pp.21-31(1990).
2. K.Kakinuma, H.Yamamura, H.Haneda and T.Atake, "New ion conductor of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ", *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. **57**, pp.737-744 (1999).
3. H. Yamamura, H. Hamazaki and K. Kakinuma, "Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system  $\text{Ba}_2(\text{In}, \text{M})_2\text{O}_5$  ( $M=\text{Ga}, \text{Al}$ )", *J. Korean Phys.Soc.*, Vol. **35**, pp.S200-S204 (1999).
4. K.Kakinuma, H.Yamamura, H.Haneda and T.Atake, "Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid solution system,  $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ ", *Solid State Ionics*, Vol. **154-155**, pp.571-576(2002).
5. M.Saito, T.Takayama, H.Yamamura "Synthesis of new brownmillerite type compounds  $\text{Ba}_2(\text{Sc}, \text{M}')_2\text{O}_5$  ( $\text{M}' = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{or Er}$ ),  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{1/2}\text{M}'_{1/2})_2\text{O}_5$  ( $\text{M}' = \text{Ce}, \text{Zr}$  or  $\text{Hf}$ ),  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{M}'_{1/3})_2\text{O}_5$  ( $\text{M}' = \text{Ta}$  or  $\text{Nb}$ ) and  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{3/4}\text{W}_{1/4})_2\text{O}_5$ , and their crystal- chemical properties", *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, Vol. **34**, pp.233-236 (2009).
6. T.Hashimoto, Y.Ueda, M.Yoshinaga, K.kmazaki, K.Komazaki, K.Asaoka and S.Wang, "Observation of two kinds of structural phase transitions in the  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  system", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **149**, pp.A1381-A1384(2002).
7. C.A.J.Fisher, M.S.Islam and R.J.Brook, "A computer simulation investigation of brownmillerite structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ .", *J. Solid State Chem.*, Vol. **128**, pp.137-141 (1997).

#### 【発表論文】

- 1) Miwa Saito, Shigeharu Ito, Toshio Takayama and Hiroshi Yamamura  
"Synthesis of new brownmillerite type compounds  $\text{Ba}_2(\text{Sc}, \text{M}')_2\text{O}_5$  ( $\text{M}'=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$  or  $\text{Er}$ ),  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{1/2}\text{M}'_{1/2})_2\text{O}_5$  ( $\text{M}'=\text{Ce}, \text{Zr}$  or  $\text{Hf}$ ),  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{M}'_{1/3})_2\text{O}_5$  ( $\text{M}'=\text{Ta}$  or  $\text{Nb}$ ) and  $\text{Ba}_2(\text{Zn}_{3/4}\text{W}_{1/4})_2\text{O}_5$  and their crystal-chemical properties", *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, Vol **34**, pp.233-236 (2009).
- 2) Shigeharu Ito, Miwa Saito, Toshio Takayama and Hiroshi Yamamura  
"Synthesis of new brownmillerite-type systems  $\text{A}_2(\text{M}, \text{M}')_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}; \text{M}=\text{Zn}; \text{M}'=\text{Zr}, \text{Ce}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Sn}$ )", *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, Vol **35**, pp.507-509 (2009).
- 3) Shigeharu Ito, Masayuki Watanabe, Miwa Saito and Hiroshi Yamamura  
"Crystal structure and electrical properties of new brownmillerite-type composition  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{Zn}, \text{Zr})_x\text{O}_5$  system", *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, Vol **37**, pp.393-397 (2012).
- 4) Shigeharu Ito, Miwa Saito Toshiyuki Mori, Keisuke Fugane, Pengfei Yan, John Drennan, and Hiroshi Yamamura  
"Design of disordered oxygen vacancy structure in brownmillerite type  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  by Zn and Zr co-doping" (in preparation).

## 金属触媒反応を基盤とする新しい精密重合法の開拓

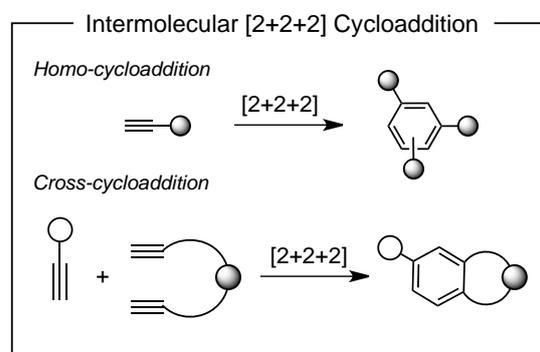
岡本研究室

杉山 雄樹 (工学研究科応用化学専攻 201070299)

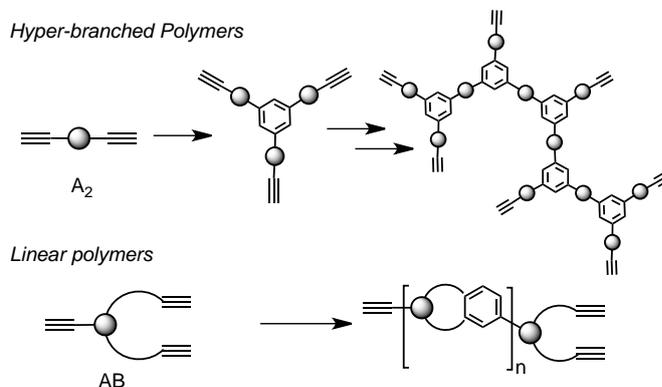
[緒言]

有機光・電子材料, バイオセンシング, ドラッグデリバリーなど様々な分野で高分子の精密合成の需要が高まっている。その意味で, これまでに無い全く新しい精密重合法を提案することは大きな意義があろう。様々な重合反応が開発されている中で, 環化付加反応を結合生成反応とし重合反応へ適用した付加重合は特異な構造の高分子を与えるが, 極限られた報告しかなく, それらはいずれも完全な逐次重合として報告されている。付加反応という反応形式は, それ自体 atom economy 性に優れている反応である。すなわち, 基質の持つ原子が全て反応に供され, かつ, 脱離する成分が無いので, 後処理や生成過程も含めて, 大変効率の高い反応形式である。そのため, 有機合成反応として, 理想的な反応形式と言える。高分子合成反応においても, モノマーに含まれる原子が全て生成高分子中に存在し, 反応後に全く脱離成分が無いという点で, 極めて効率が高く実用的な反応であることは同様である。これまでに, 環化付加反応を用いる重合反応として, [3+2](Click 反応等), [4+2](Diels-Alder 型)などの環化付加重合報告例がある。<sup>1)</sup>しかし, いずれにおいても, これらは逐次重合で進行するため分子量及び, 分子量分散の制御することは困難である。もし, 連鎖的な環化付加重合を達成できれば, 分子量及び分子量分散が制御できる効率の良い精密高分子合成法を提案できることになる。

さて, 触媒的な環化付加反応の一つとして[2+2+2]環化付加反応による置換ベンゼン類合成法<sup>2)</sup>がある。[2+2+2]環化付加反応を重合反応として考えた場合, 完全分子間型環化三量化反応, 一部分子内型交差環化付加が利用できる。完全分子間型による多分岐高分子合成は Tang<sup>3)</sup>らにより, 二つのアルキンを反応点とする A<sub>2</sub>型のジインモノマーを環化三量化による多分岐高分子の合成報



### Utility as a Method for Polymerization



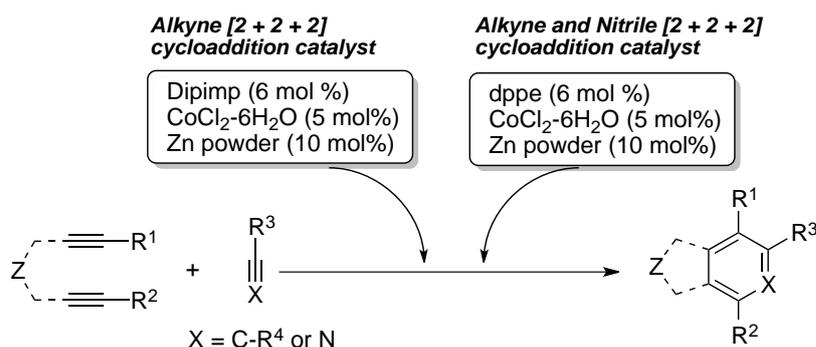
Development of New Methods for Synthesis of Fine Polymers Based on Metal-Catalyzed Reaction; Yu-ki SUGIYAMA (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

告があるが、上述したように、この重合は典型的な逐次重合で分子量、分子量分散の制御はできない。一方、一部分子内型交差環化付加反応を用いる重合反応、即ち、インジイン型 AB モノマーの重合による直鎖高分子の合成が考えられるが、その報告例はない。この反応の達成には、選択的交差環化付加反応を実現する必要がある。

当研究室では、多置換ベンゼンを与えるアルキンの[2 + 2 + 2]環化付加反応触媒系として、(Dipimp/CoCl<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O/Zn: Dipimp = 2-(2,6-diisopropylphenyl)iminomethylpyridine<sup>4)</sup>及び表論文 1)、多置換ピリジンを与えるアルキンとニトリルの[2 + 2 + 2]環化付加反応触媒系として(Dppe/CoCl<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O/Zn)<sup>5)</sup>及び

表論文 2)を開発している。本触媒系は、独自の反応性を持っており、基質アルキンの置換基による反応制御や触媒活性化などの化学選択性を制御する複数の要素を持っている。さらに高い官能基選

択性をもっており、本反応により広範囲な機能性官能基を導入した機能性高分子を容易に合成できることが期待できる。この特徴を生かし、これまでに精密高分子合成法として確立できるならば、高分子合成の有用な手法の一つとしてなり得るであろう。筆者は上述の観点を基盤として、これまでに利用されてこなかった環化付加型の新しい高分子合成手法の開発を目的とした。



## [結果・考察]

### 1. アルキン[2 + 2 + 2]環化付加反応による連鎖重合反応

これまでに、詳細なモデル反応の検討から、モノアルキン部とジイン部を反応点とする AB 型イン-ジインモノマー **1** を設計し、選択的交差環化付加反応の制御を用いる事で、直鎖型高分子を与える環化付加重合反応を報告している。この環化付加重合反応では、重合開始から転化率 80% 以下の間では、分子量分散が 1.5 以下で、GPC 溶出曲線は単峰性を維持したまま高分子領域にシフトして

Scheme 1. Polymerization of AB-type monomer **1**

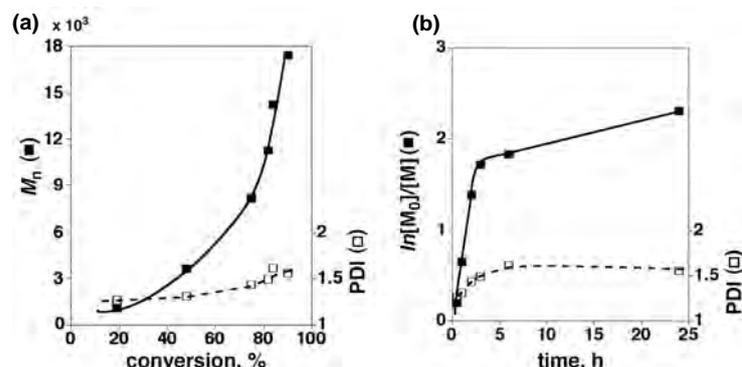
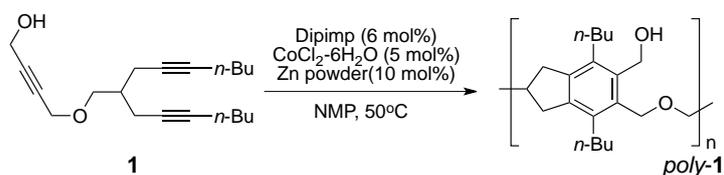


Figure 1. (a) Plots of  $M_n$  (□) and PDI (■) vs conversion. (b) Plots of  $\ln[M]_0/[M]$  (■) and PDI (□) vs time.

いた。このことは、重合初期から重合中期までの機構として連鎖性があるものと示唆された。しかし、重合後期では生成した高分子間での結合生成に基づくと思われる、分子量の増加が観測された。

### 開始剤の開発

上述から本触媒系を利用した重合反応は、重合初期から中期では連鎖性を持つ付加重合である可能性が示唆された。しかしながら重合後期では、高分子間での反応が優先して起こることも明らかになった。そこでこの重合後期に起こる高分子間での反応を抑えるために、開始剤の導入を検討した。開始剤からの重合を進

行させることにより、生成高分子の開始末端が **end-cap** されることで、重合後期の高分子間での反応を抑え、連鎖重合のみを進行させることができると考えた。

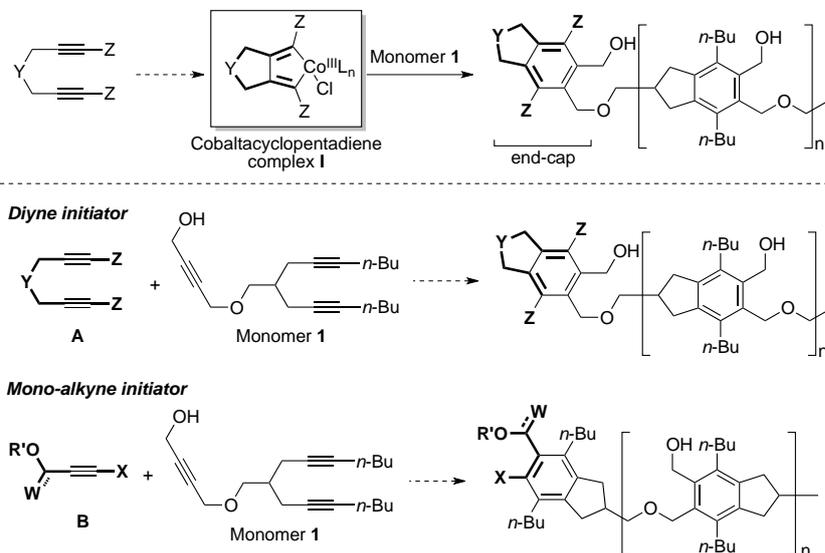
本重合での開始剤としては、反応機構上の中間体である 1,6-ジインと触媒から生成するコバルタシクロペンタジエン錯体 **I** を用いるのが最も適切と考えられるが、この錯体の単離は極めて難しい。そこで、モノマーの部分構造であるジイン部分 **A** あるいはモノアルキン部分 **B** を開始剤前駆体として用いることが考えられる。もちろん、この場合、活性化されたコバルト触媒がモノマーの存在下で選択的に開始剤ジイン **A** あるいはモノアルキン **B** と反応する必要がある。ここで、上述の予想されるこの反応の反応機構では、触媒はジインとまず反応し、コバルタシクロペンタジエン錯体を生成し、これにモノアルキンが反応すると考えられる。したがって、モノアルキンは開始剤になりやすく、この反応での開始剤は 1,6-ジイン **A** のタイプが有効であると考えられる。上述の設計を基盤とし、種々の開始剤を設計し重合反応を行った。

検討の結果、開始剤種類を問わず全ての得られた高分子の分子量分散が開始剤を用いていない時と比較し、狭くなった。次に、高分子末端構造を MALDI-TOF MS により解析を行った。しかしながら、驚くべきことに 1,6-ジイン型開始剤は、高分子の開始末端にはほとんど導入されていなかった。開始剤の導入には至らなかったが、分子量分散が狭くなることは、非常に興味深い結果となった(**Scheme 3**)。

### 活性化剤の開発

上述したように開始剤を導入することができなかったが、基質以外に十分に反応性があるアルキン類が存在することで、重合反応がスムーズに進行し、しかも、分子量分布

**Scheme 2. Designing Initiator**



が狭く、分子量も制御された高分子が得られることを見出した。そこで、基質以外に添加するアルキンを開始剤としてではなく、触媒を活性化させるための活性化剤として種々のアルキンを用い検討を行った

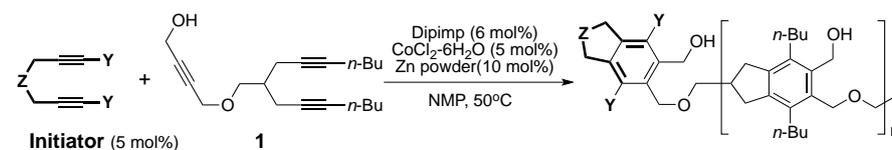
(Scheme 4)。

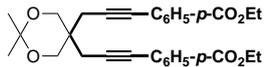
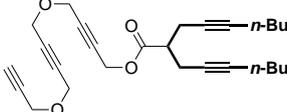
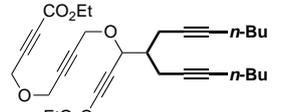
その結果、ジフェニルアセチレン (Run 2), 4-オクチン (Run 3), ジプロパルギルエーテル誘導体 (Run 4), アセチレンジカルボン酸ジメチル[DMAD] (Run 5), 全てにおいて、添加していない時と比較すると、分子量分

散が狭くなった。これらのモノアルキンは反応性の低いものから非常に高いものと様々であり、基質とは別にアルキンが存在することで、触媒を活性化させていると示唆でき、非常に興味深い。しかし、これらモノアルキンは end-cap が起こる可能性がある。そこで、反応性が高く、(自己)分子内反応のみが進行し、成長末端側での反応基質は重合反応にはとり込まれないトリイン型活性化剤 **2** を設計した。活性化剤 **2** を重合系中に添加の結果、数平均分子量  $6.3 \times 10^3$ , 分子量分散 1.26 の高分子を得た (Run 6)。次に、得られた高分子の末端構造解析を MALDI-TOF MS を用い解析を行った (Figure 2)。

モノマー分子量 302 を繰り返し分子量とする、2 つの分子量ピークのセットを観測し

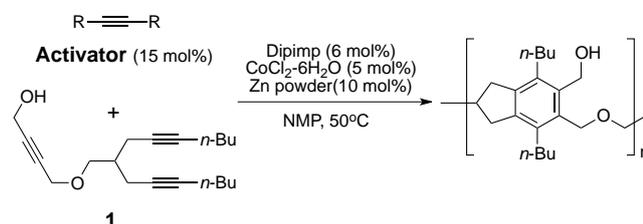
Scheme 3. Chain-Growth Cycloaddition Polymerization with Initiator

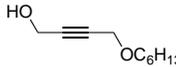
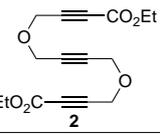


Initiator	Time, h	Conv., % <sup>a</sup>	$M_n^b \times 10^{-3}$	PDI <sup>b</sup>
none	2	75	8.2	1.43
	3	75	5.7	1.26
	6	> 99	13.0	1.38
	4	92	4.7	1.34
	2	90	4.4	1.20

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis of samples taken from the reaction mixture. <sup>b</sup> PDI =  $M_w/M_n$ , as determined by GPC analyses in THF using PS standards.

Scheme 4. Chain-Growth Cycloaddition Polymerization with Additive



Run	Activator	Time, h	Conv., % <sup>a</sup>	$M_n^b \times 10^{-3}$	PDI <sup>b</sup>
1	none	2	75	8.2	1.43
2	Ph-C≡C-Ph	4	99	5.1	1.34
3	<i>n</i> -Pr-C≡C- <i>n</i> -Pr	6	72	3.6	1.29
4		3	92	4.8	1.25
5	MeO <sub>2</sub> C-C≡C-CO <sub>2</sub> Me	4	95	6.8	1.28
6		3	92	6.3	1.26

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis of samples taken from the reaction mixture. <sup>b</sup> PDI =  $M_w/M_n$ , as determined by GPC analyses in THF using PS standards.

た。例えば 3047.10 (●)の分子量は、モノマー**1**が単独で重合した高分子 *poly-1* である。また 2097.51 (○)の分子量は、高分子 *poly-1* の末端であるプロパルギルアルコール部 ( $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ ,  $m/z$  69) が測定条件下で解裂したものと推定された。それ以外の分子量のピークが観測されていないことから、トリイン型活性化剤**2**は自己環化付加反応のみを起こし、その構造は生成した高分子には含まれず、活性化剤としてのみ働いた。

トリイン型添加剤**2**を添加した時の重合反応は、時間の増加とともに GPC 溶出曲線は単峰性のまま、狭い分子量分布を維持しつつ、高分子領域にシフトをした(Fig 3. a)。モノマー転化率に対する数平均分子量の変化が直線的に増加し、しかも分子量分散は <1.26 の値を示した

(Fig. 3 b)。さらに速度論解析は、モノマー濃度に対して一次反応速度式に従っていた(Fig. 3 c)。

これらの結果より、本重合反応は連鎖重合機構で進行していることが明らかとなった。連鎖重合機構で進行する環化付加重合の初めての例として報告した。<sup>発表論文3)</sup>

### 反応機構考察

これまでの結果及びアルキン[2 + 2]環化付加反応の予想反応機構を基に本重合反応の機構について考察する。触媒の活性化として、 $\text{Co(II)Cl}_2(\text{Dipimp})$ が亜鉛により還元され  $\text{Co(I)Cl}(\text{Dipimp})$  (i) が生成し、活性化剤**2**に速やかに酸化的付加

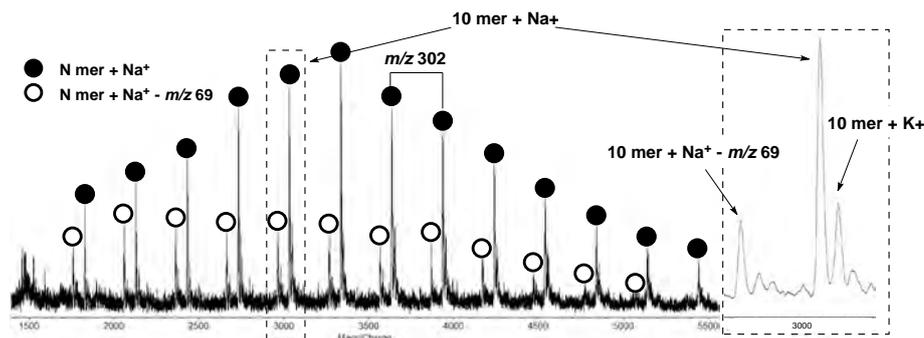


Figure 2. MALDI-TOF MS of *poly-1* obtained by sampling from the reaction run 6.

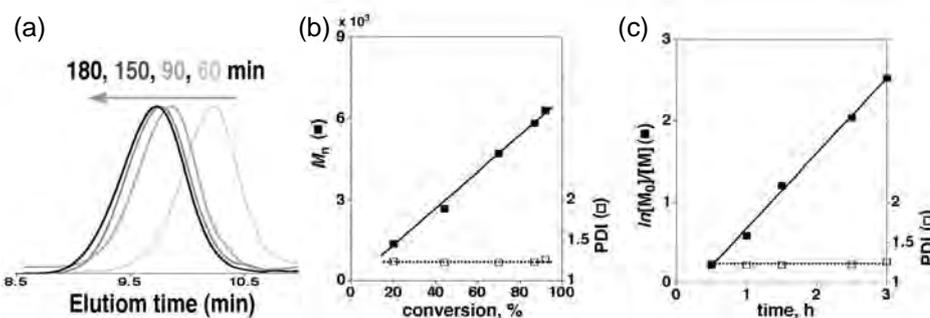
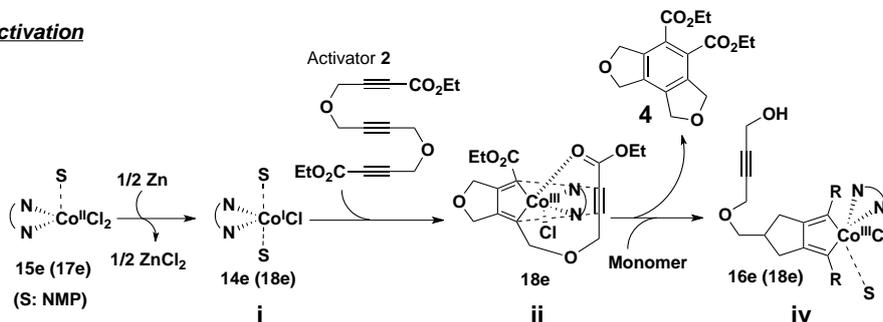


Figure 3. GPC chart of *poly-1* obtained from the reaction of entry 6. (b) Plots of  $M_n$  (■) and PDI (□) vs conversion for run 6. (c) Plots of  $\ln[M]_0/[M]$  (■) and PDI (□) vs time for run 6.

### Activation



### Propagation

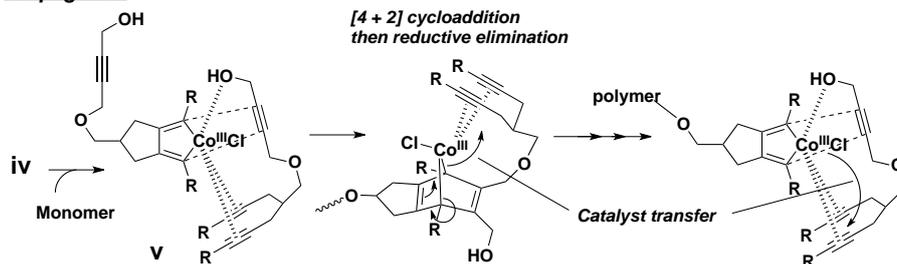


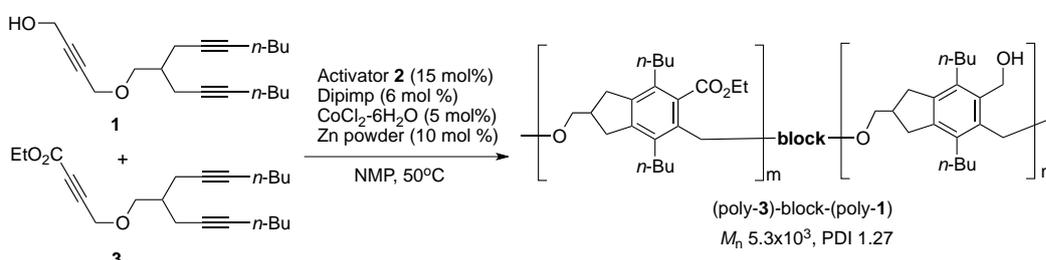
Figure 4. Proposed Mechanism of the Activation and Propagation Steps.

し、コバルタシクロペンタジエン **ii** を経由して、分子内のアルキンと[4 + 2]環化付加反応の後、還元的脱離し環化付加体 **iii** が生成し、Co(I)Cl(Dipimp) (**i**)が再生する。**2** の高い反応性から、この一連の反応は、数十秒から数分の間に高速にかつ一斉に完結する。再生した Co(I)Cl(Dipimp) (**i**)は、モノマー**1** の 1,6-ジインに酸化的付加をし、コバルタサイクル **iv** を形成する。このコバルタサイクル **iv** に別モノマー**1** のプロパルギル位の酸素の配位、1,6-ジインのアルキンの配位を受け重合開始種 **v** を形成した後に、[4 + 2]環化付加反応を経た後に還元的脱離し結合生成する。この時再生する Co(I)Cl は、系中に拡散せずに配位をしている 1,6-ジインに速やかに酸化的付加し重合反応が進行していく。すなわち、触媒移動型連鎖重合機構<sup>6)</sup>で進行しているものと考えている。

### 自発的ブロック共重合反応

トリイン型  
添加剤 **2** を触  
媒量加えるこ  
とで、重合反  
応はスムーズ  
にかつ連鎖重

Scheme 5. Polymerization of a mixture of **1** and **3**.



合機構で進行していることが明らかとなった。そこで、2 種類のモノマー混合物の重合による自発的な gradient あるいは block 共重合の可能性を検討した。すなわち、別途のモデル実験の結果を基に、反応性の異なるアルキン部を有する 2 種類の AB 型のインジインモノマー**1** と **3** を設計し、この 2 種類のモノマー混合物での共重合を行った (Scheme 5)。

重合の結果、数平均分子量  $5.7 \times 10^3$ 、分子量分散 1.27 の高分子が得られた。**3** が重合初期段階から速やかに反応し、20 分程度でほぼ完全に消費した後に、**1** の重合が進行した (Fig. 5

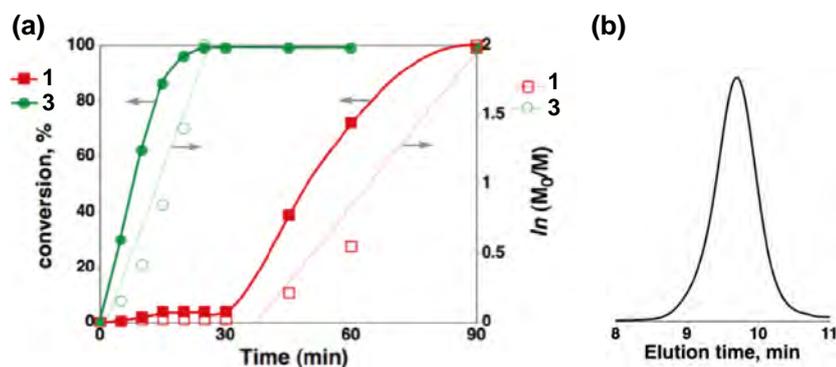


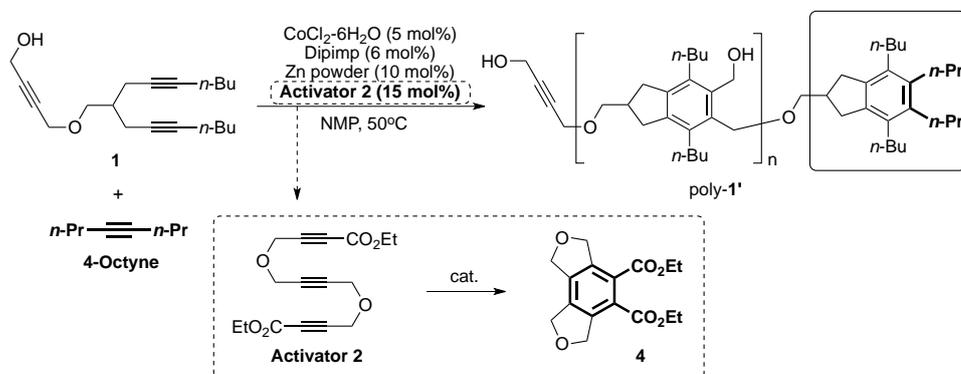
Figure 5. (a) Plots of conversion (■, **1**; ●, **3**) and  $\ln [M]_0/[M]$  (□, **1**; ○, **3**) vs. time. (b) GPC profile of the resulting polymer (after 90 min)

a)。高分子の GPC 溶出曲線は単峰性であり (Fig. 5 b)、狭い分子量分散を示していることから、重合全体にわたって連鎖性が維持されているものと考えられる。さらに **1**, **3** のそれぞれの速度論解析は、いずれの反応もほぼ一次反応速度式に従っていた (Fig. 5 a)。これらの結果より、共重合反応は終止連鎖的に進行し、モノマー間の反応性の相違に基づく spontaneous block polymerization に成功したと結論できる。この反応では、**1** と **3** の反応性の違いが極めて大きく、block 共重合となったと考えられる。その他に、自発的

gradient 型共重合反応や、その他の検討及び可能性について報告する。

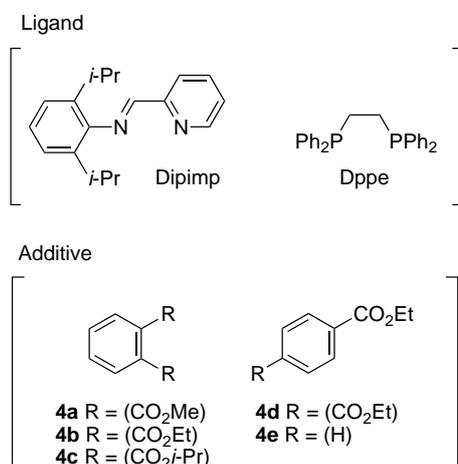
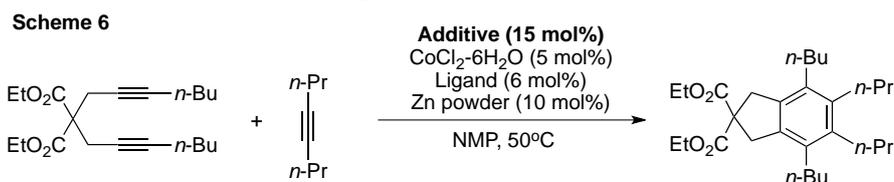
## 2. Dimethylphthalate による Dipimp/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn 触媒系の高活性化

上記の重合反応開発の途上で、この触媒系が 1,2-ジカルボニル化合物の添加によって活性化されるという興味深い現象を見いだした。すなわち、重合系中に 4-オクチンを共存させて重合反応を行うと、高分子の一方の末端が 1,6-ジイン構造でなく 1,6-ジイン部に 4-オクチンが環化付加した構造を持っているものが



生成していることが判明した。この構造は、単分子間での反応では生成しないもしくはし辛いものであり、この重合系で脂肪族内部アルキンの環化付加を可能にしている因子が存在していることが示唆された。そこで筆者は、この重合系に添加されているトリイン型活性化剤 **2** より生成しているフタル酸エステル誘導体 **4** の存在に着目し、この種の化合物の添加効果や触媒系の最適化を検討した (Scheme 6)。その結果、フタル酸エステル類 **4a ~ 4c** に、顕著な活性化効果が見られ(Runs 3, 6, 7)、テレフタル酸エステル **4d** や安息香酸エステル **4e** では全く効果が無いことから(Runs 8, 9)フタル酸エステルは触媒の活性中心に二座型で配位するものとして活性化に寄与していると示唆された。また、配位子を dppe や、活性化剤のフタル酸エステル(Ligand free)を用いても、触媒系は一切活性化せず(Runs 4, 5),

この反応系において、配位子は dipimp が必須であることが明らかになった。<sup>発表論文<sup>4)</sup></sup> さらに、基質適用範囲、位置選択性への影響を検討し、推定反応機構に基づく活性化効果機構の解明を行い、重合系でのフタル酸エステル **4** の役割について報告する。



**Table 2**

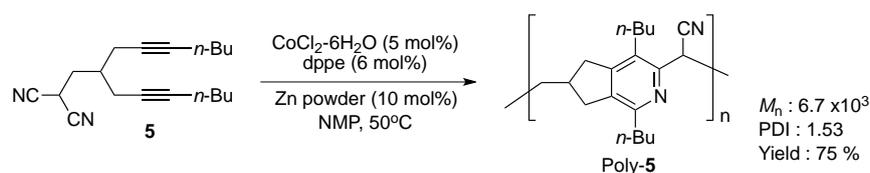
Run	Additive	Ligand	Yield
1	none	Dipimp	trace
2	none	Dppe	trace
3	<b>4a</b>	Dipimp	99%
4	<b>4a</b>	Dppe	trace
5	<b>4a</b>	none	trace
6	<b>4b</b>	Dipimp	88%
7	<b>4c</b>		15%
8	<b>4d</b>		trace
9	<b>4e</b>	Dipimp	trace

### 3. アルキン/ニトリル[2 + 2 + 2]共環化付加反応による含ピリジン高分子合成法の開発

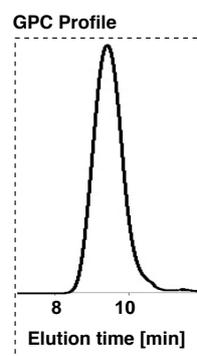
当研究室では、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$  触媒系の配位子をジホスフィンに変えると、効率よくアルキンとニトリルの共環化付加反応が進行し、対応する置換ピリジンを与えることが見いだされている。<sup>5)及び発表論文 2)</sup> これまでに、アルキン/ニトリルの共環化付加反応を用いる重合反応の例は一切報告されていない。本研究では、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ジホスフィン}/\text{Zn}$  触媒系を基盤として、アルキンとニトリルの反応性の精査によりモノマーを設計し、共環化付加反応によるピリジン生成を重合反応とする主骨格にピリジンを含む高分子の合成を検討した。

ジイン-ニトリルモノマー **5** を用いて、共環化付加重合を行ったところ、数平均分子量  $6.7 \times 10^3$ 、

Scheme 7. Polymerization of **5** via alkyne/nitrile [2 + 2 + 2] cocycloaddition reaction.



分子量分布 1.53 の主骨格にピリジンを含む高分子が得られた (Scheme 7)。また、poly-5 は  $^1\text{H}$  NMR, MALDI-TOF MS によって解析した結果、直鎖型高分子であることが明らかとなり、アルキン/ニトリルの共環化付加反応による選択的な直鎖型高分子の合成に成功した。さらに、GPC 溶出曲線が単峰性であったことや、アルキン環化付加重合での連鎖性が観察され、本重合の重合挙動についても興味をもたれた。そこで次に、重合挙動について調査を行った (Figure 6)。その結果、重合初期から中期の段階では、数平均分子量はほぼ一定であった。しかし、重合後期になると数平均分子量は重合中期までとは異なる傾きで急激に増加した。これらのことから、本重合機構は、逐次重合機構で進行していることが明らかになった。



この結果、重合初期から中期の段階では、数平均分子量はほぼ一定であった。しかし、重合後期になると数平均分子量は重合中期までとは異なる傾きで急激に増加した。これらのことから、本重合機構は、逐次重合機構で進行していることが明らかになった。

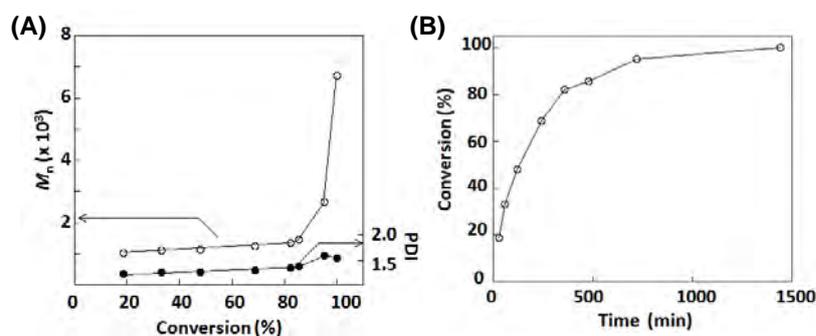


Figure 6. (A) Conversion vs. Number-average molecular weight ( $M_n$ ) and polydispersity (PDI) plots. (B) Time vs Conversion plots.

アルキン環化付加重合と比較して、反応形式や触媒系がかなり類似しているにも関わらず、対照的な結果となり非常に興味深い。上記の結果及び、アルキン環化付加重合の連鎖重合機構を基に、本重合機構との対比及び、逐次重合機構について報告する。

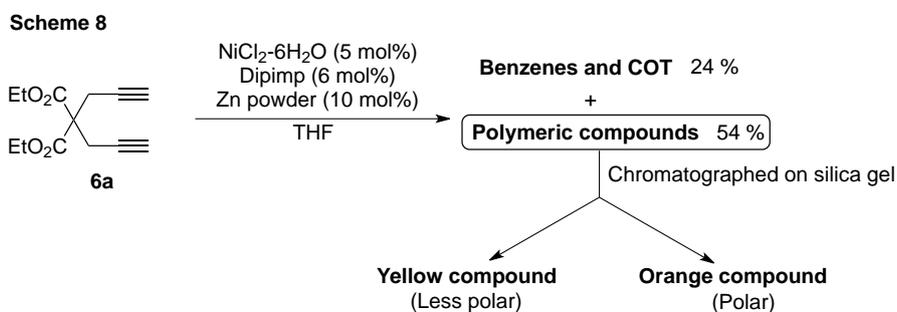
### 4. ニッケル触媒によるアルキン基質を用いた新規重合法の開発

当研究室では、イオン性液体 (Ionic Liquid : IL) 及び、IL タグ化した配位子を用いることにより、シクロオクタテトラエン (COT) を効率的に合成できる触媒系を報告してい

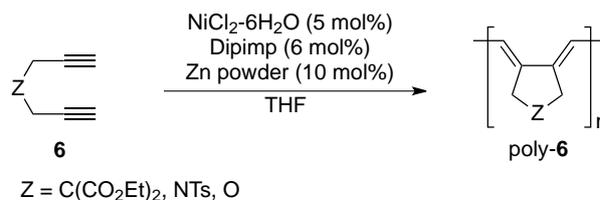
る。<sup>7)</sup> 興味深いことに、この触媒系開発の初期条件、Dipimp/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn を用いて反応を行うと、COT やベンゼン類の他に、相当量の高分子が生成することがわかっている。この得られた高分子がオレンジや黄色に着色していたことや、反応機構から考察した結果、得られた高分子は共役ポリエン構造を有する可能性が示唆されていたが、詳細な構造及び、反応機構については明確にはなっていなかった。本研究では、この高分子の構造及び、反応機構を明らかにすることにより、新規重合法開拓の基盤となり得るものと考えられ、本重合の詳細解明に向けた検討を行った。まず、1,6-ジインモノマー**6**を用いて、重合反応における基質の適用範囲について調査をした (Scheme 9)。

その結果、どのモノマーでも反応は容易に進行した。リンカーが酸素部位のモノマー**6c**は、複雑な混合物を与えたが、マロン酸ジエステルやトシルアミドをリンカーとする**6a**、**6b**は対応する高分子を中程度の収率で与えた。また、poly-**6b**の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 及び MALDI-TOF MS より構造解析を行った結果、環状型のポリエン骨格であるということが明らかになった。さらに、興味深いこと

に、poly-**6b**の GPC 溶出曲線は単峰性であり、狭い分子量分布(1.21)であった。これらの結果及び、反応機構より考察した結果、本重合は、環化付加挿入反応を経由していると思われる重合が連鎖的に進行し、共役系環状高分子を与えることを見いだした。重合機構についての詳細、反応機構等について報告する。

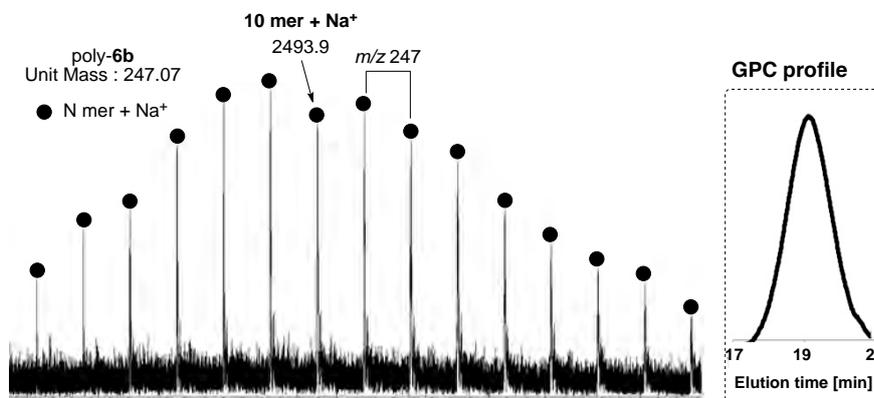


**Scheme 9.** Nickel-Catalyzed Polymerization of **6**.



Run	Z	Conv, %	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	PDI <sup>a</sup>	Yield, % <sup>b</sup>
1	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> ( <b>6a</b> )	>99	1.6 × 10 <sup>3</sup>	1.48	39
2	NTs ( <b>6b</b> )	>99	1.9 × 10 <sup>3</sup>	1.21	46
3	O ( <b>6c</b> )	>99	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>	Complex mixture

<sup>a</sup> GPC(THF). <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> Not determined.



**Figure 7.** MALDI-TOF MS of poly-**6b** obtained by sampling from the reaction run 2.

[参考文献]

- (1) Goodall, G. W.; Hayes, W. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 280. Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952. Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799. Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nyström, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620. Qin, A.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2522. (2) Yamamoto, Y. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 503. Kotha, S.; Brahmachary, E.; Lahiri, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741. Gandon, V.; Aubert, C.; Malacria, M. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1699. Gandon, V.; Aubert, C.; Malacria, M. *Chem. Commun.* **2006**, 2209. Chopade, P. R.; Louie, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307. Tanaka, K. *Chem.—Asian J.* **2009**, *4*, 508. (3) Hälussler, M.; Liu, J.; Zheng, R.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1914 and references cited therein. (4) Saino, N.; Amemiya, F.; Tanabe, E.; Kase, K.; Okamoto, S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1439. Goswami, A.; Ito, T.; Okamoto, S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2368. Watanabe, J.; Sugiyama, Y.; Nomura, A.; Azumatei, S.; Goswami, A.; Saino, N.; Okamoto, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2213. (5) Kase, K.; Goswami, A.; Ohtaki, K.; Tanabe, E.; Saino, N.; Okamoto, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 931. Goswami, A.; Ohtaki, K.; Kase, K.; Ito, T.; Okamoto, S. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 143. Okamoto, S. *Heterocycles* **2012**, *85*, 1579. (6) Yokozawa, T.; Yokoyama, A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5595. (7) Goswami, A.; Ito, T.; Saino, N.; Kase, K.; Matsuno, C.; Okamoto, S. *Chem. Commun.* **2009**, 439.

[発表論文]

- (1) Watanabe, J.; Sugiyama, Y.; Nomura, A.; Azumatei, S.; Goswami, A.; Saino, N.; Okamoto, S. "Quick Access to Diverse Polymerizable Molecules (a Monomer Library) by Catalytic [2 + 2] Cycloaddition Reactions of Functionalized Alkynes", *Macromolecules* **2010**, *43*, 2213-2218.
- (2) Sugiyama, Y.; Okamoto, S. "Regioselective Synthesis of Substituted Pyridines and 2,2'-Dipyridines by a Cobalt-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition of  $\alpha,\omega$ -diynes with Nitriles", *Synthesis* **2011**, 2247-2254 (special issue).
- (3) Sugiyama, Y.; Kato, R.; Sakurada, T.; Okamoto, S. "Chain-Growth Cycloaddition Polymerization via a Catalytic Alkyne [2 + 2 + 2] Cyclootrimerization Reaction and Its Application to One-shot Spontaneous Block Copolymerization", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9712-9715.
- (4) Sugiyama, Y.; Kariwa, T.; Sakurada, T.; Okamoto, S. "Remarkable Activation of An Alkyne [2 + 2 + 2] Cycloaddition Catalyst, 2-Iminomethylpyridine (Dipimp)/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn, by a Phthalate Additive", *Synlett* **2012**, 2549-2553.
- (5) Sakurada, T.; Sugiyama, Y.; Okamoto, S. "Cobalt-Catalyzed Cross-Addition of Silylacetylenes to Internal Alkynes" submitted to *The Journal of Organic Chemistry*.

## 1. 緒言

現在、車や工場からの廃熱に代表される未利用エネルギーに注目が集まっているが、これを利用する方法としては熱を直接電気エネルギーに変換する熱電発電が有効である。熱電発電を行う熱電変換材料の性能を評価する指標として、次式で表される無次元性能指数  $ZT$ (式(1))によって評価される。

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$  及び  $T$  は、それぞれ電気伝導度、Seebeck 係数、熱伝導及び温度を表す。また、 $\sigma S^2$  は出力因子と呼ばれている。熱電変換材料には高い  $ZT$ 、化学的安定性及び高温耐久性が求められる。本研究では、化学的安定性及び高温耐久性を併せ持つ酸化物材料に注目し、酸化物材料の性能向上のために、結晶学的手法により熱伝導率を低減させ性能の向上を試みた。

熱伝導率  $\kappa$  は以下の式(2)で示すように、格子熱伝導率  $\kappa_{phonon}$  と電子熱伝導率  $\kappa_{electron}$  の和で表すことが出来る。

$$\kappa = \kappa_{phonon} + \kappa_{electron} \quad (2)$$

電子熱伝導率  $\kappa_{electron}$  は電気伝導度に依存しているため、熱伝導率を低減させるためには格子熱伝導率を低減させる必要がある。格子熱伝導率はフォノン散乱を引き起こすことにより低減できる。現在までの研究において、熱伝導率低減のために結晶構造中に異なる結晶層を導入した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に代表される層状結晶構造の作製 [1, 2]、多量固溶により格子点の質量揺らぎを利用した研究 [3, 4] が報告されている。

本研究では、熱伝導率低減による性能の向上を試みるにあたり、結晶構造中に異なる結晶層を導入するよりも、効果的に多くの格子欠陥(面欠陥)を導入することでフォノンを散乱させ、熱伝導率の低減を試みた。そこで、酸化物の中で格子欠陥(フレンケル欠陥)を生じやすく、キャリアの移動度が高い六方晶ウルツ鉱構造を持つ **ZnO** に注目した(Fig. 1)。

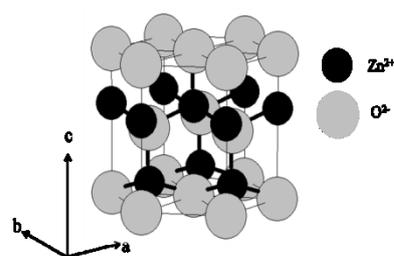


Fig. 1 Wurtzite-type structure.

本学位論文では、 $\text{Ga}^{3+}$ 及び $\text{In}^{3+}$ の微量固溶を行い電気伝導度の増加を図ると共に、 $\text{Ga}^{3+}$ 及び $\text{In}^{3+}$ の mol 比が異なる多元固溶試料を作製し、最適な格子欠陥の導入を図り、効果的に熱伝導率の低減を行うことで、無次元性能指数  $ZT$  の向上を可能にする多元固溶系 ZnO 熱電材料設計法の提案を目的とした。

## 2. 実験操作

Ga または In をそれぞれ単一に微量ドーピングした ZnO と Ga, In の mol 比を 3:1, 2:2, 1:3 及び 1:7 と変化させて微量多元固溶した ZnO とを作製するにあたり、いずれも固相反応法を用いた。また、微量多元固溶した ZnO に添加した Ga, In の割合は、平均イオン半径という概念を用い決定した。この、平均イオン半径は、式(3)により算出した。

$$r_{av.} = r_{Ga} \times \frac{x_{Ga}}{x_{Ga}+y_{In}} + r_{In} \times \frac{y_{In}}{x_{Ga}+y_{In}} \quad (3)$$

ここで、 $r_{av.}$ はドーパントイオンの平均イオン半径、 $r_{Ga}$ ,  $r_{In}$ は $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ のイオン半径、 $x_{Ga}$ ,  $y_{In}$ はドーパントのモル比を表わす。また、式(2)の計算に使用した $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ のイオン半径は、Shannon らの報告[5]に基づく値、0.047 nm 及び 0.062 nm をそれぞれ使用した。

試料の作製にあたり、出発原料として、酸化亜鉛粉末(ZnO, 純度 99.999 %, 高純度化学)、酸化インジウム粉末( $\text{In}_2\text{O}_3$ , 純度 99.99 %, 高純度化学)、及び酸化ガリウム粉末( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 純度 99.9 %, 高純度化学)を使用した。原料粉末の秤量を行ったのち、混合助剤としてエタノールを用い、ボールミルにより 24 h 混合粉砕を行った。混合粉砕後、試料を大気中 1073 K - 5 h で仮焼を行った。得られた仮焼粉末を直方体の金型に充填し、一軸加圧成形 (圧力 : 約 4.9 MPa) を行った後、静水加圧成形 (圧力 : 19.6 MPa) 法により試料を成形した。成形後、試料は大気中 1673 K - 10 h で焼成した。作製した試料の結晶構造は、Cu  $K\alpha$  線を使用した粉末 X 線回折装置(リガク社製, Multiflex)を用いて解析し、格子不整は、粉末 X 線回折装置(理学電気株式会社製, RINT-Ultima III)を用いて得られた XRD データをもとに、Rietveld 解析により半値幅を求め、Hall 法を用いて定量した。また、試料の表面観察には SEM 及び TEM を用いた。電気伝導度及び Seebeck 係数の評価は、熱電特性評価装置(ULVAC 理工社製, ZEM-3)を用い、He 雰囲気下、673K ~ 1073K の温度領域にて行った。熱伝導率は、比較法を用い 673 K と 773 K にて評価した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. X 線回折測定による結晶層の同定

本研究において作製した焼結体試料は、全て六方晶ウルツ鉱構造に由来するピークのみ確認され、第二相は観察されなかった。Fig. 3-1 には、本研究で作製した焼結体試料 1mol 中にドーパントを総量 9mmol 含む単一ドーピングと共ドーピングした ZnO 及び母体である ZnO の XRD 測定結果を示す。また、Table 3-1 には、本研究において作製した焼結体試料の格子定数及び格子体積をまとめた結果を示す。

Ga<sup>3+</sup>及び In<sup>3+</sup>の添加割合を変えて作製した多元固溶 ZnO 試料の XRD 測定から得られた格子体積測定結果より、ZnO に Ga<sup>3+</sup>及び In<sup>3+</sup>を固溶させた焼結体試料では、ZnO の格子体積の収縮が確認された。一般に、Zn<sup>2+</sup>サイトに、Zn<sup>2+</sup>(酸素 4 配位のイオン半径 : 0.060 nm)より小さい Ga<sup>3+</sup>(酸素 4 配位のイオン半径 : 0.047 nm)が置換固溶した場合、格子は収縮し、一方、Zn<sup>2+</sup>(酸素 4 配位のイオン半径 : 0.060 nm)のイオン半径より大きい In<sup>3+</sup>(酸素 4 配位のイオン半径 : 0.062 nm)を置換固溶させた場合、格子体積は増加すると考えられるが、Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>を多元固溶させた試料では、イオン半径の大小関係から期待される格子体積の変化は確認されず、格子体積の収縮が確認された。

この結果より、Ga<sup>3+</sup>と In<sup>3+</sup>は、Zn<sup>2+</sup>サイトに完全に置き換わる形で、ショットキー形の欠陥サイトを利用した固溶体を生成するのではなく、ZnO 格子内にある空間(フレンケル欠陥サイト)を利用して、固溶体を形成するものと考察した。

Table 3-1 Relationship among lattice parameters and compositions of ZnO, Ga<sub>x</sub> doped ZnO, In<sub>y</sub> doped ZnO system (x = 0.005, 0.007, 0.009, y = 0.005, 0.007, 0.009) and (Ga<sub>x</sub>, In<sub>y</sub>) co-doped ZnO system (x+y = 0.005, 0.007, 0.009).

System	Composition	a-axis (nm)	c-axis (nm)	lattice volume (10 <sup>-3</sup> nm <sup>3</sup> )
0.0	ZnO	0.3250	0.5208	47.67
0.005	Ga <sub>0.005</sub> doped ZnO	0.3250	0.5207	47.63
	(Ga <sub>0.0037</sub> , In <sub>0.0013</sub> ) doped ZnO	0.3250	0.5206	47.62
	(Ga <sub>0.0027</sub> , In <sub>0.0023</sub> ) doped ZnO	0.3250	0.5205	47.61
	(Ga <sub>0.0013</sub> , In <sub>0.0037</sub> ) doped ZnO	0.3250	0.5203	47.60
	(Ga <sub>0.0007</sub> , In <sub>0.0043</sub> ) doped ZnO	0.3251	0.5207	47.65
	In <sub>0.005</sub> doped ZnO	0.3250	0.5206	47.62
0.007	Ga <sub>0.007</sub> doped ZnO	0.3249	0.5206	47.59
	(Ga <sub>0.0051</sub> , In <sub>0.0019</sub> ) doped ZnO	0.3250	0.5206	47.62
	(Ga <sub>0.0037</sub> , In <sub>0.0033</sub> ) doped ZnO	0.3251	0.5206	47.65
	(Ga <sub>0.0023</sub> , In <sub>0.0047</sub> ) doped ZnO	0.3251	0.5206	47.65
	(Ga <sub>0.0009</sub> , In <sub>0.0061</sub> ) doped ZnO	0.3251	0.5207	47.66
	In <sub>0.007</sub> doped ZnO	0.3251	0.5204	47.63
0.009	Ga <sub>0.009</sub> doped ZnO	0.3250	0.5207	47.63
	(Ga <sub>0.0066</sub> , In <sub>0.0024</sub> ) doped ZnO	0.3251	0.5207	47.66
	(Ga <sub>0.0048</sub> , In <sub>0.0042</sub> ) doped ZnO	0.3251	0.5205	47.64
	(Ga <sub>0.0030</sub> , In <sub>0.0060</sub> ) doped ZnO	0.3252	0.5206	47.68
	(Ga <sub>0.0012</sub> , In <sub>0.0078</sub> ) doped ZnO	0.3252	0.5208	47.70
	In <sub>0.009</sub> doped ZnO	0.3251	0.5204	47.63

### 3-2. 格子不整

Fig. 3-2 に Hall 法により格子不整を求めた結果を、Table 3-2 に添加している Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>の mol 比と平均イオン半径の対応表を示す。ここで、ZnO は 0.060 nm として表示してい

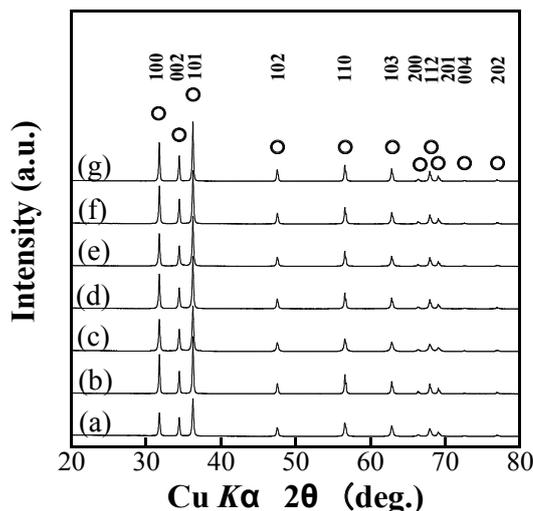


Fig. 3-1 XRD patterns taken from ZnO, Ga<sub>x</sub> doped ZnO, In<sub>y</sub> doped ZnO system (x = 0.009, y = 0.009) and (Ga<sub>x</sub>, In<sub>y</sub>) co-doped ZnO system (x+y = 0.009), (a) ZnO, (b) Ga<sub>0.009</sub> doped ZnO, (c) (Ga<sub>0.0066</sub>, In<sub>0.0024</sub>) co-doped ZnO, (d) (Ga<sub>0.0048</sub>, In<sub>0.0042</sub>) doped ZnO, (e) (Ga<sub>0.0030</sub>, In<sub>0.0060</sub>) doped ZnO, (f) (Ga<sub>0.0012</sub>, In<sub>0.0078</sub>) doped ZnO (g) In<sub>0.009</sub> doped ZnO.

る。

一般に格子不整は、(1) 結晶内原子の熱振動、(2) 格子間イオン、原子孔などのような点状格子欠陥、(3) ドーパントの原子の大きさが置換元素と異なる場合、(4) 組成不均一、(5) 一次元不整格子(積層欠陥)[6]などが原因となり生じるとされている。ここで、(3)について考えると、 $Zn^{2+}$ サイトに  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ が置換固溶した可能性を考えた場合、Shannon らの報告にもとづく有効イオン半径[5]の結果を参考にすると、 $Zn^{2+} = 0.060$  nm に対し  $Ga^{3+} = 0.047$  nm,  $In^{3+} = 0.062$  nm である。このことから、 $Zn^{2+}$ とのイオン半径の差が大きい  $Ga^{3+}$ の固溶量が多い試料ほど、格子不整の値が大きくなると考えられるが、 $ZnO$ と比較した場合、 $Ga^{3+}$ の固溶量が多い試料ほど格子不整の値が減少している。また、 $In^{3+}$ についてもその固溶量が多くなるほど格子不整の値が増加しているため(3)の可能性は低いと考えられる。

さらに、(4)については、Fig. 3-2の結果より、ドーパントの固溶量が増加するにつれ格子不整の値は増加していることから影響は少ないと考えられる。

従って、この系の場合は格子不整を引き起こしている主な要因として、(1) 結晶内原子の熱振動、(2)格子間イオン、原子孔などのような点状格子欠陥、(5) 一次元不整格子(積層欠陥)が考えられる。

従って、 $Ga^{3+}$ と  $In^{3+}$ が、 $ZnO$  格子内の空間(フレンケル欠陥サイト)に、固溶することによる  $ZnO$  多元固溶体形成の可能性が示唆された。

### 3-3. 出力因子

Fig. 3-3に 9 mmol 系の電気伝導度及び Seebeck 係数から算出した出力因子  $\sigma S^2$  の値を示す。また、比較のため母体である  $ZnO$  及び現在  $ZnO$  系熱電材料として検討されている単一元素ドーパド  $ZnO$  である  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$  及び  $Zn_{0.98}Ga_{0.02}O$  に関する既報値[3, 7]を同時に示す。作製した  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ を微量添加した焼結体試料の出力因子と母体である  $ZnO$

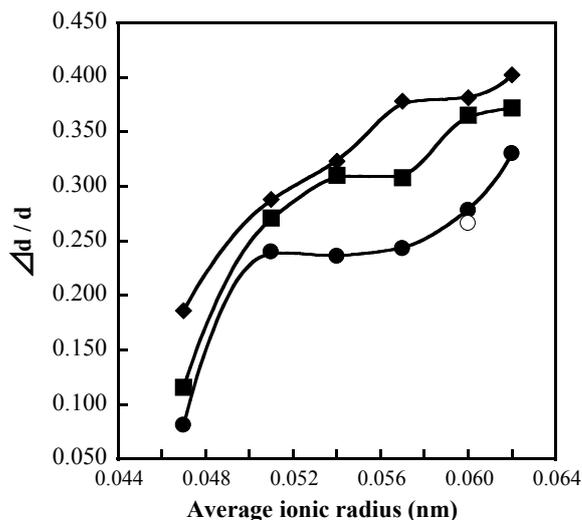


Fig. 3-2  $\beta$ -tan $\theta$  plot of  $Ga_x$  doped  $ZnO$ ,  $In_y$  doped  $ZnO$  system,  $(Ga_x, In_y)$  co-doped  $ZnO$  system as a function of average ionic radius, (○)  $ZnO$ , (●)  $Ga_{0.005}$  doped  $ZnO$ ,  $In_{0.005}$  doped  $ZnO$  and  $(Ga_x, In_y)$  co-doped  $ZnO$  system ( $x+y = 0.005$ ),  $Ga_{0.007}$  doped  $ZnO$ , (■)  $In_{0.007}$  doped  $ZnO$  and  $(Ga_x, In_y)$  co-doped  $ZnO$  system ( $x+y = 0.007$ ), (◆)  $Ga_{0.009}$  doped  $ZnO$ ,  $In_{0.009}$  doped  $ZnO$  and  $(Ga_x, In_y)$  co-doped  $ZnO$  system ( $x+y = 0.009$ ).

Table 3-2 Relationship between dopant composition ratio and average ionic radius.

Dopant	Average ionic radius (nm)
Ga only	0.047
Ga:In = 3:1	0.051
Ga:In = 2:2	0.054
Ga:In = 1:3	0.057
Ga:In = 1:7	0.060
In only	0.062

の出力因子を比較した結果、ZnO より大幅に出力因子が向上し、最大で 13 倍となっている。次に、単一元素ドープ ZnO である  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  及び  $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}$  に関する既報値と  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  を微量添加した焼結体試料との出力因子を比較した。ただし、Tsubota らが報告している  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の出力因子の値に関しては、温度の増加と共に出力因子の値は増加しなければならぬにもかかわらず、その傾向から外れ不自然な温度特性を示していた事から測定自体の信頼性は低いと思われる。Tsubota らのデータを除くなら、本研究で得られた多元固溶 ZnO 試料は他の文献値の既報値とくらべても、高い出力因子のデータが得られていると言える。

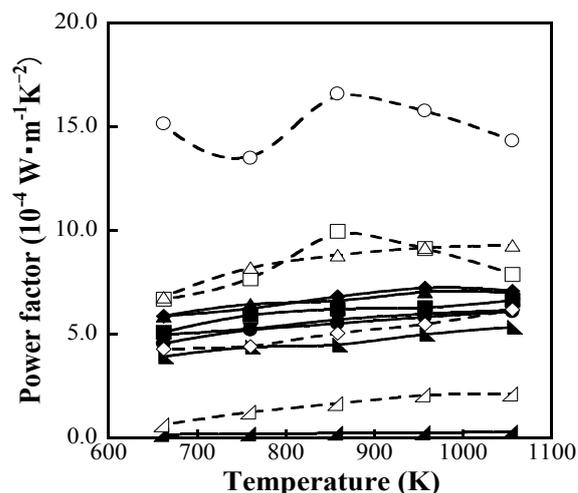


Fig. 3-3 Power factors of  $\text{Ga}_x$  doped ZnO ( $x = 0.009$ ) system,  $\text{In}_y$  doped ZnO ( $y = 0.009$ ) system and  $(\text{Ga}_x, \text{In}_y)$  co-doped ZnO ( $x+y = 0.009$ ) system as a function of temperature, (▲) ZnO, (●)  $\text{Ga}_{0.009}$  doped ZnO, (■)  $(\text{Ga}_{0.0066}, \text{In}_{0.0024})$  co-doped ZnO, (◆)  $(\text{Ga}_{0.0048}, \text{In}_{0.0042})$  doped ZnO, (▲)  $(\text{Ga}_{0.0030}, \text{In}_{0.0060})$  doped ZnO, (▼)  $(\text{Ga}_{0.0012}, \text{In}_{0.0078})$  doped ZnO, (▲)  $\text{In}_{0.009}$  doped ZnO, (△) ZnO reported by Tsubota et al. [3], (○)  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  reported by Tsubota et al. [3], (◇)  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  reported by Kwang et al. [7], (□)  $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}$  reported by Tsubota et al. [3], (△)  $\text{Zn}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}$  reported by Kwang et al. [7].

### 3-4. 熱伝導率

673 K と 773 K の  $\text{Ga}_x$  doped ZnO ( $x=0.005, 0.007, 0.009$ )系,  $\text{In}_y$  doped ZnO ( $y=0.005, 0.007, 0.009$ )系及び $(\text{Ga}_x, \text{In}_y)$  co-doped ZnO ( $x+y = 0.005, 0.007, 0.009$ )系焼結体試料の熱伝導率測定を行った結果を Fig. 3-4 を示す。

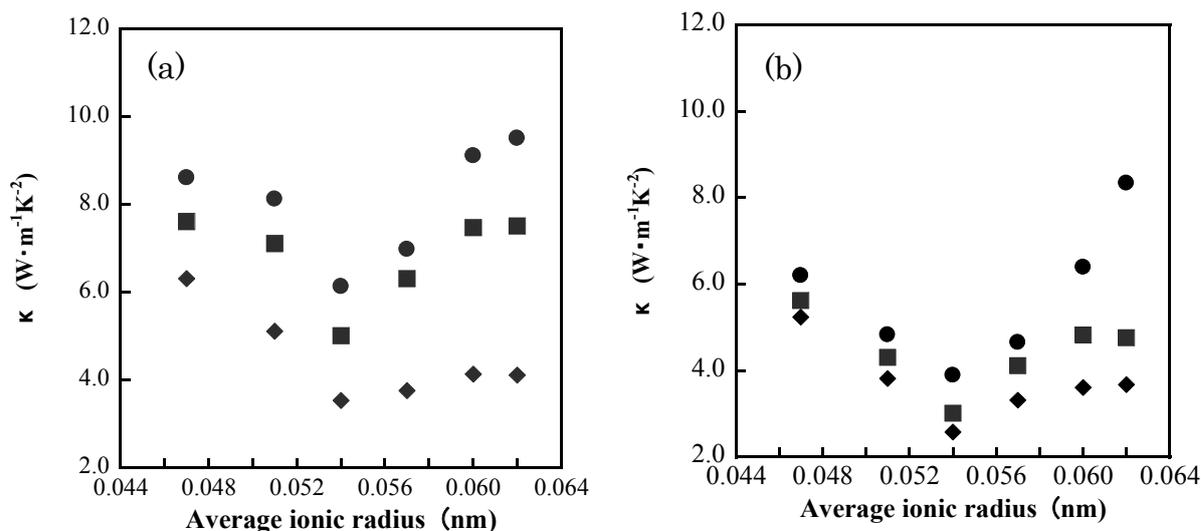


Fig. 3-4 Thermal conductivities of  $\text{Ga}_x$  doped ZnO ( $x = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system,  $\text{In}_y$  doped ZnO ( $y = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system and  $(\text{Ga}_x, \text{In}_y)$  co-doped ZnO ( $x+y = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system as a function of average ionic radius at 673K (a), 773K (b), (●)  $x = 0.005, y = 0.005$  and  $x+y = 0.005$ , (■)  $x = 0.007, y = 0.007$  and  $x+y = 0.007$ , (◆)  $x = 0.009, y = 0.009$  and  $x+y = 0.009$ .

得られた結果よりドーパント量が異なる全ての系において、平均イオン半径 0.054 nm (Ga : In = 2 : 2) を示す試料の熱伝導率が極小値を示した。また、ZnO 中の総ドーパント添加量が増加するにつれ、熱伝導率は低下する傾向を示した。

673 K と 773 K における格子熱伝導率  $\kappa_{phonon}$  と電子熱伝導率  $\kappa_{electron}$  の寄与を Fig. 3-5 に示す。電子熱伝導率  $\kappa_{electron}$  は以下の式(4)より求めることが出来る。

$$\kappa_{electron} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \cdot \sigma T \quad (4)$$

ここで  $\sigma$  は電気伝導度、 $\pi^2/3 \cdot (k_B/e)^2$  はローレンツ数と呼ばれ、物質によらない普遍的な定数である( $2.5 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ )。また、格子熱伝導率は式(2)より熱伝導率  $\kappa$  から電子熱伝導率  $\kappa_{electron}$  を差し引いて求められる。

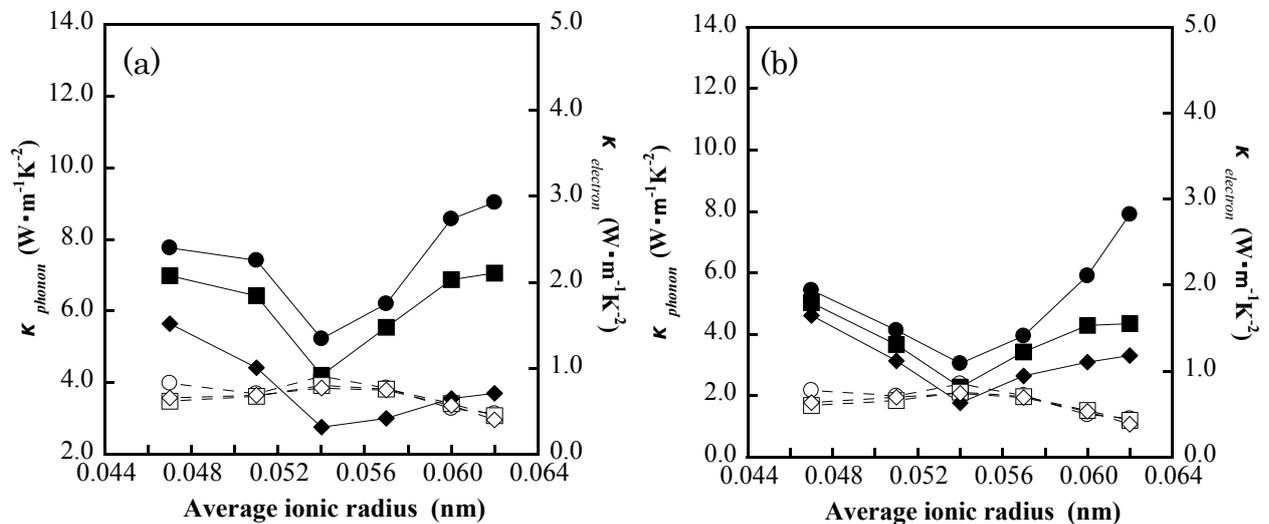


Fig. 3-5 Lattice and electron thermal conductivity of  $\text{Ga}_x$  doped ZnO ( $x = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system,  $\text{In}_y$  doped ZnO ( $y = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system and  $(\text{Ga}_x, \text{In}_y)$  co-doped ZnO ( $x+y = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system as a function of average ionic radius at 673 K (a), 773 K (b), black plot is lattice thermal conductivity, (●)  $x = 0.005, y = 0.005$  and  $x+y = 0.005$ , (■)  $x = 0.007, y = 0.007$  and  $x+y = 0.007$ , (◆)  $x = 0.009, y = 0.009$  and  $x+y = 0.009$ , an open plot is electron thermal conductivity, (○)  $x = 0.005, y = 0.005$  and  $x+y = 0.005$ , (□)  $x = 0.007, y = 0.007$  and  $x+y = 0.007$ , (◇)  $x = 0.009, y = 0.009$  and  $x+y = 0.009$ .

各ドーパント量ごとに熱伝導率を格子熱伝導率と電子熱伝導率に分離したところ、熱伝導率の低下は、主として格子熱伝導率の減少によるものと考えられた。この理由として次のように考えられる、ZnO 結晶中の  $\text{Zn}^{2+}$  サイトに  $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$  が置換固溶した場合、電荷的中性を保つために  $\text{Ga}^{3+}$  及び  $\text{In}^{3+}$  はフレンケル欠陥サイトに入る。このとき、同じ電荷を持つイオン間で静電反発が生じ、更なるフレンケル欠陥が生成される。格子熱振動により生成されるフォノン、フレンケル欠陥によりフォノン散乱が引き起こされるため、熱伝導率は低下する。これは、以下に示す熱伝導率の式(5)、及び平均自由行程の式(6)より理解できる。ここで、 $C_v$  は比熱、 $v$  はフォノン速度、 $l$  はフォノンの平均自由行程、 $\sigma$  は散乱時の有効断面積、 $n$  は散乱密度を表す。式(5)及び式(6)から分かるように、フレンケル欠陥の発生により散乱時の有効断面積  $\sigma$  が大きくなり、その結果、フォノン

の平均自由行程が短くなるため格子熱伝導率は低下する。さらに、ドーパント添加量を増やすことで散乱時の有効断面積  $\sigma$  がより大きくなり、フォノン散乱がより多く引き起こされるため格子熱伝導率の一層の低下が生じたものと考察された。

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v \ell \quad (5)$$

$$\ell = \frac{1}{\sigma n} \quad (6)$$

### 3-5. 無次元性能指数 $ZT$

Fig. 3-6 に 673 K と 773 K における  $\text{Ga}_x$  doped ZnO ( $x = 0.005, 0.007, 0.009$ )系,  $\text{In}_y$  doped ZnO ( $y = 0.005, 0.007, 0.009$ )系及び  $(\text{Ga}_x, \text{In}_y)$  co-doped ZnO ( $x + y = 0.005, 0.007, 0.009$ )系焼結体の出力因子( $\sigma S^2$ )及び熱伝導率の値を使い無次元性能指数  $ZT$  を算出した結果を示す。得られた結果より、 $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$  co-dope 系試料の  $ZT$  は  $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$  dope 試料より高い値を示した。更にドーパント添加量が増加するにつれ  $ZT$  の値は大きくなる傾向を示した。これは、 $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$  がフレンケル欠陥サイトに入ることによって生じる大量のフレンケル欠陥による格子熱伝導率低下の寄与が大きいと思われる。また、各ドーパント添加量で平均イオン半径 0.054 nm ( $\text{Ga} : \text{In} = 2 : 2$ )において無次元性能指数  $ZT$  は最も高い傾向を示し、ドーパント添加量 9 mmol において  $ZT (673 \text{ K}) = 0.11, ZT (773 \text{ K}) = 0.19$  を示した。

格子熱伝導率の低下は多量のフレンケル欠陥によると考察したが、多量のフレンケル欠陥の生成は、結晶の規則性を乱すことにつながると考えられる。このため、導入されたフレンケル欠陥は、点欠陥ではなく面欠陥（積層欠陥）の可能性も考えられる。そこで、積層欠陥の有無を確認するため、TEM による結晶の微細構造観察を行い検討した。

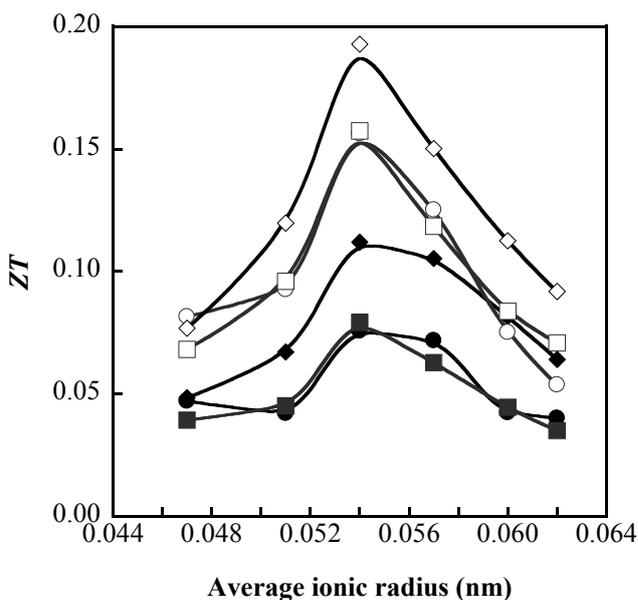


Fig. 3-6 Dimensionless figure of merit of  $\text{Ga}_x$  doped ZnO ( $x = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system,  $\text{In}_y$  doped ZnO ( $y = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system and  $(\text{Ga}_x, \text{In}_y)$  co-doped ZnO ( $x+y = 0.005, 0.007, 0.009$ ) system as a function of average ionic radius, (●)  $x = 0.005, y = 0.005$  and  $x+y = 0.005$  for 673K, (■)  $x = 0.007, y = 0.007$  and  $x+y = 0.007$  for 673K, (◆)  $x = 0.009, y = 0.009$  and  $x+y = 0.009$  for 673K, an open plot is electron thermal conductivity, (○)  $x = 0.005, y = 0.005$  and  $x+y = 0.005$  for 773K, (□)  $y = 0.007$  and  $x+y = 0.007$  for 773K, (◇)  $x = 0.009, y = 0.009$  and  $x+y = 0.009$  for 773K.

### 3-6. TEM による微細構造観察

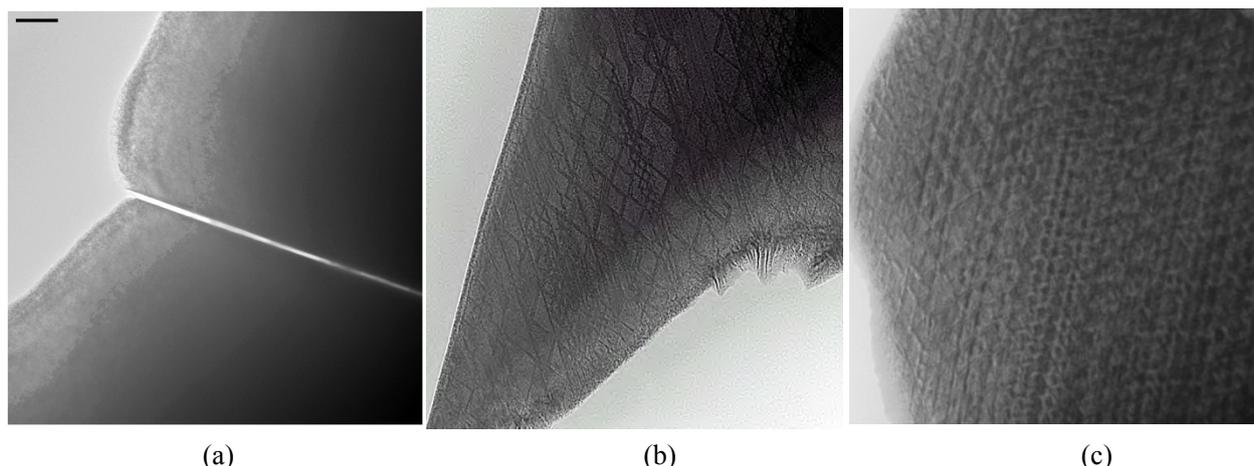


Fig. 3-7 TEM bright field image obtained from ZnO, (Ga<sub>0.0027</sub>, In<sub>0.0023</sub>) doped ZnO, (Ga<sub>0.0048</sub>, In<sub>0.0042</sub>) doped ZnO, (a) ZnO, (b) (Ga<sub>0.0027</sub>, In<sub>0.0023</sub>) doped ZnO, (c) (Ga<sub>0.0048</sub>, In<sub>0.0042</sub>) doped ZnO.

積層欠陥の存在を確かめるために、TEM により ZnO, (Ga<sub>0.0027</sub>, In<sub>0.0023</sub>) doped ZnO (Ga : In = 2 : 2), (Ga<sub>0.0048</sub>, In<sub>0.0042</sub>) doped ZnO (Ga : In = 2 : 2) の 3 試料について明視野観察を行った結果を Fig. 3-7 に示す。

TEM 観察の結果、母体である ZnO においては線状の模様が確認できなかったが、(Ga<sub>0.0027</sub>, In<sub>0.0023</sub>) doped ZnO, 及び(Ga<sub>0.0048</sub>, In<sub>0.0042</sub>) doped ZnO の 2 試料において試料表面上に線状の模様が確認できた。2 種類の線状模様は互いに交差することで微小な四角形模様を形成し、この微小な四角形模様は ZnO への Ga<sup>3+</sup>及び In<sup>3+</sup>といった種類のドーパント固溶量が増加することで、その密度が増加しているように見えることが分かった。観察された微小な四角形模様は、Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>がフレンケル欠陥サイトに固溶することで生成した積層欠陥である可能性がある。積層欠陥が生成されているのであれば、その積層欠陥の生成に由来する情報が制限視野電子回折図中に現れるはずである。

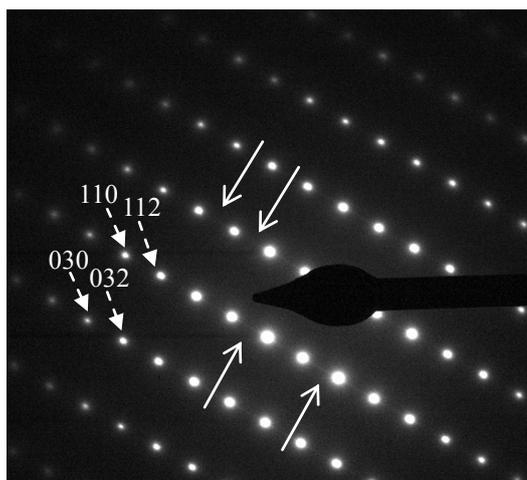


Fig. 3-8 Electron diffraction pattern recorded from (10-10) zone of (Ga<sub>0.0027</sub>, In<sub>0.0023</sub>) doped ZnO. White arrows indicate the diffuse streaks in the background of selected area electron diffraction pattern.

そこで、積層欠陥の生成を確認する為、(Ga<sub>0.0027</sub>, In<sub>0.0023</sub>) doped ZnO (Ga : In = 2 : 2)の (10-10)面の制限視野電子回折図の観察結果を Fig. 3-8 に示す。制限視野電子回折図中には ZnO に帰属できないスポットが観察されないことから、Ga<sup>3+</sup>や In<sup>3+</sup>は ZnO 格子中に固溶し、固溶体を形成していることが確認された。また、実際に観察された制限視野電子回折図のバックグラウンドに、白矢印(実線)が示すスジ状の強度(デュフーズ・ストリークと呼ばれる)が目視できる。これは、実空間で面状の欠陥(積層欠陥)や線状の欠陥(周囲と

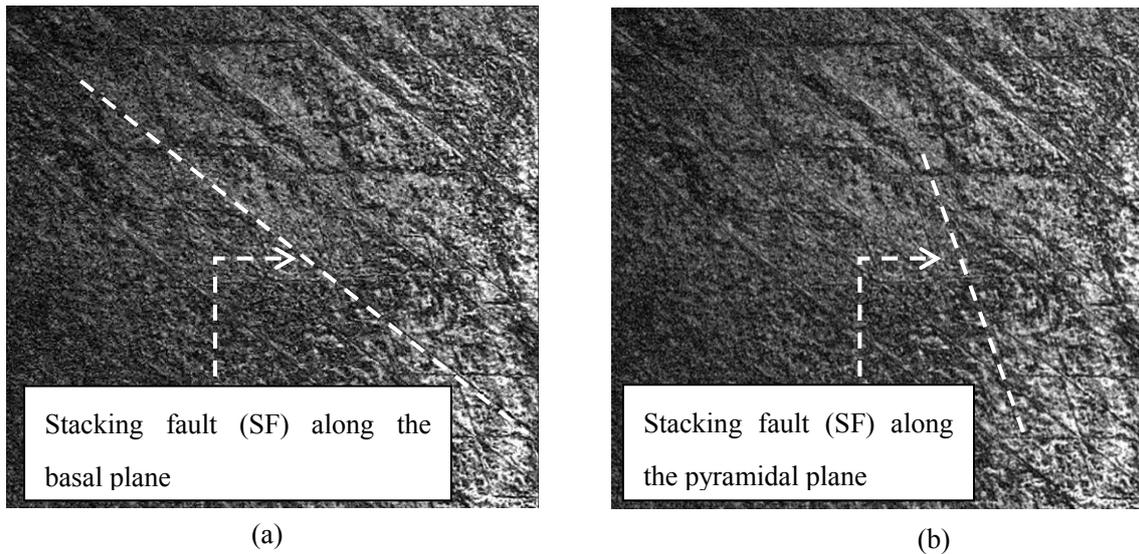


Fig. 3-9 TEM bright field image obtained from (10-10) zone of  $(\text{Ga}_{0.0027}, \text{In}_{0.0023})$  doped ZnO ; (a) indicates (0001) stacking fault and (b) indicates (10-14) stacking fault.

異なる原子列や空間の列が存在することから生まれる強度変化である。よって、Fig. 3-7(b)及び Fig. 3-7(c)に見られた線状の模様は、積層欠陥の生成によるものであることが明らかとなった。

$(\text{Ga}_{0.0027}, \text{In}_{0.0023})$  doped ZnO の面欠陥(積層欠陥)の明視野観察像を Fig. 3-9 に示す。Fig.3-9(a)は(0001)面(basal plane)方向の積層欠陥、Fig.3-9(b)は(10-14)面(pyramidal plane)方向の積層欠陥であると考察した。2種類の積層欠陥に対しEDXによる元素分析を行った。(0001)面方向の積層欠陥に対し In 元素が多く検出されたことから、(0001)面方向の積層欠陥は、フレンケル欠陥サイトに  $\text{In}^{3+}$  が線状に配列したことにより生成した面欠陥であると考察した。

一方、(10-14)面方向の積層欠陥の EDX による元素分析を行った結果からは、Ga 元素が多く検出されたことから、(10-14)面方向の積層欠陥はフレンケル欠陥サイトに  $\text{Ga}^{3+}$  が線状に配列したことにより生成したものと考察した。

上記の考察から、Ga 元素と In 元素を ZnO 中に多元固溶させることで、微小な四角形の面欠陥(積層欠陥)領域が高密度に生成すると言える。そのことがフォノン散乱を増加させることにより熱伝導率を効果的に低下させ、 $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  の mol 比が 2 : 2 で ZnO 格子中に多元固溶させたドーパント総量 9 mmol の試料が最も低い熱伝導率を示したと考察された。

#### 4. 結論

本研究において、作製した  $\text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$  co-dope ZnO 系試料の  $ZT$  は  $\text{Ga}^{3+}$  あるいは  $\text{In}^{3+}$  dope ZnO 系より高い値を示した。これは、Ga 元素と In 元素を ZnO 中に多元固溶させることで、多量のフレンケル欠陥が生成し 2 種類の積層欠陥を生成した結果、熱伝導率を低下させたと考察した。また、ドーパント量を増やし  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  の mol 比を 2 : 2 で ZnO 格子中に多元固溶させることで、微小な四角形の面欠陥(積層欠陥)領域の密度が増加する

ことが分かった。その結果、格子熱伝導率を効果的に低下させ  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  の mol 比が 2 : 2 において最も高い  $ZT$  を示したと考察された。

以上の結果より、 $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{In}^{3+}$  の mol 比を 2 : 2 で多元固溶させることで、高密度に積層欠陥を導入することが可能になり、このことが格子熱伝導率ならびに全熱伝導率の大きな低減を可能としたことから ZnO 系熱電材料の  $ZT$  の向上を可能にするという新たな知見が得られた。

## 参考文献

- [1] K. Fujita, T. Mochida and K. Nakamura, “High-temperature thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  single crystals”, *Jpn. J. Appl. phys.*, **40**, 4644-4647 (2001).
- [2] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka, “An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air”, *Jpn. J. Appl. phys.*, **39**, L1127-L1129 (2000).
- [3] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi and H. Arai, “Thermoelectric properties of ZnO doped with the group 13 elements”, *Proc. 16th. Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE*, Piscataway, pp.240-243 (1997).
- [4] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi and H. Arai, “Transport properties and thermoelectric performance of  $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ”, *J. Mater. Chem.*, **8**, 409-412 (1998).
- [5] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Cryst.*, A32, 751-767 (1976).
- [6] 仁田 勇 監修, 「X 線結晶学 下」, 丸善株式会社, pp.579, 640, 653-657 (1961).
- [7] K.H. Jung, S.M. Choi, C.H. Lim and W.S. Seo, “Phase analysis and thermoelectric properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$ ) samples”, *Surf. Interface Anal.*, **44**, 1507-1510 (2012).

## 発表論文

- 1) H. Takemoto, H. Kawakami, M. Saito, and H. Yamamura, “Lattice distortion and thermoelectric property for  $\text{Zn}_{1-(x+y)}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{O}$  ( $x + y = 0.007$ ,  $0 \leq x \leq 0.007$ ,  $0 \leq y \leq 0.007$ ).”, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **37**, **3**, 399-403 (2012).
- 2) H. Takemoto, M. Saito, and H. Yamamura, “Influence of average ionic radius of dopants in Zn site on thermal conductivity and dimensionless figure of merit for  $\text{Zn}_{1-(x+y)}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{O}$  ( $0.0 \leq x + y \leq 0.007$ ).”, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **37**, **3**, 429-433 (2012).
- 3) Hironao Takemoto, Hiroshi Kawakami, Miwa Saito, Toshiyuki Mori, Keisuke Fugane, Peengfei Yan, John Drennan, and Hiroshi Yamamura, “Improvement of thermoelectric performance by introducing stacking faults in crystal of ZnO” (in preparation).