

平成 25 (2013) 年度 研究成果  
口頭発表論文等

## 口頭発表論文等リスト

### 国際学会（招待講演、全 8 件）

#### **ANTICANCER DRUGS 2013, Stockholm, Sweden (2013)**

Daisuke Uemura

Marine Natural Products as Drug-leads

#### **International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan（日本化学会東北支部創立 70 周年国際会議）, Sendai, Japan (2013)**

Daisuke Uemura

Discovery of Drug-Leads from Marine Organisms

#### **International Symposium on Natural Products Chemistry and Chemical Biology 2013, Nagoya, Japan (2013)**

Daisuke Uemura

Chemical Biology of a Cyclic Peptide Exhibiting Fat Accumulation Inhibition

#### **10<sup>th</sup> Yoshimasa Hirata Memorial Lecture & ITbM-IGER Nagoya Symposium on Transformative Synthesis, Nagoya, Japan (2014)**

Daisuke Uemura

Chemical Biology Fantasia

#### **International Workshop “From Soft Matter to protocell”, Sendai, Japan (2013)**

Tadashi Sugawara

Approach to Evolvable Protocell

#### **The 2nd International Symposium on Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions, Kyoto, Japan (2014)**

Tadashi Sugawara

Emergence of Active Site for Self-reproducing Dynamics in Vesicle-based Protocell

#### **The 9<sup>th</sup> International Symposium on the Kanagawa University – National Taiwan University Exchange Program 2013, Hiratsuka, Japan (2014)**

Kentaro Suzuki

Morphological Change of Giant Vesicle Caused by Molecule-based Dynamics

**41th Annual Conference of North American Thermal Analysis Society (NATAS),  
Bowling Green, KY, USA (2013)**

Y. Nishimoto, H. Shimizu, N. Sawada, T. Takei, Y. Suzuki

Harmful-Reagent-Free Separation and Concentration System of Boron with Freeze and Melt Process of Environmental Water

**国際学会（一般講演、全 30 件）**

**11th Workshop on Cyanobacteria, At. Louis, USA (2013)**

Hajime Masukawa, Masaharu Kitashima, Robert P. Hausinger, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Genetic Improvements and the Gas Compositions for Sustained Nitrogenase-based Photobiological H<sub>2</sub> Production by Heterocystous Cyanobacteria

**16th International Congress on Photosynthesis Research, St. Louis, USA (2013)**

Kenji V. P. Nagashima, Naoki Fusada, Sakiko Nagashima and Kazuhito Inoue

Exchange and Complementation of Genes Coding for Photosynthetic Reaction Center Core Subunits Among Purple Bacteria

**The 40th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC),  
Kanagawa University, Yokohama (2013)**

Jakub Šebera, Jaroslav Burda, Michal Straka, Akira Ono, Chojiro Kojima, Yoshiyuki Tanaka, and Vladimír Sychrovský

Theoretical Model of the Reaction Pathway Describing Formation of the T-Hg(II)-T Metal-Mediated DNA Base Pair

Takenori Dairaku, Itaru Okamoto, Kyoko Furuita, Jakub Šebera, Mathias Bickelhaupt, Shuji Oda, Daichi Yamanaka, Yoshinori Kondo, Vladimír Sychrovský, Chojiro Kojima, Akira Ono, Yoshiyuki Tanaka.

Structure of Ag(I)-mediated C-C base pair determined by hetero-nuclear NMR spectroscopy

Jiro Kondo, Tom Yamada, Chika Hirose, Itaru Okamoto, Yoshiyuki Tanaka, Akira Ono

Crystal Structure of DNA duplex containing two consecutive T-Hg(II)-T base pairs

Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis of pro-drug type oligonucleotides having biodegradable protecting groups

Koichi Iketani, Itaru Okamoto, Hisao Saneyoshi and Akira Ono

Development of hypoxia activatable protecting groups for nucleotides and oligonucleotides for pro-drug approach

Chizuko Tagawa, Tatsuya Funai, Osamu Nakagawa, Shun-ichi Wada, Hidetaka Torigoe, Akira Ono, and Hidehito Urata,

Formation of consecutive thymine-HgII-thymine base pairs catalyzed by DNA polymerases

Kentaro Ohno, Hisao Saneyoshi, Akira Ono, Itaru Okamoto

Synthesis of a RNA detecting probe which binds a 3- end sequence of a target RNA and increase fluorescence intensity

Kana Kozu, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis and properties of the DNA probe having modified pyrimidine bases

Shunichi Takasaki, Hiroyuki Yabe, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis and mercury (II) ion binding of a thymine dimer in which two thymines are linked by an alkyl chain

Masato Sugimoto, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono

Binding of Ag(I) ions by cytosine-cytosine pairs in DNA duplexes

Yuki Ando, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto and Akira Ono

Metal ion binding by modified pyrimidine pairs in DNA duplexes

Shion Tanisaki, Itaru Okamoto, Hisao Saneyoshi and Akira Ono

Synthetic study of modified oligonucleotides containing 5-aminopyrimidine nucleoside

### **11th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI), Lyon, France (2013)**

S. Naito, T. Shingaki, T. Gou, and A. Yoshida

Roles of ordered-mesopores in the selective conversion of syngas to oxygenated compounds under mild conditions over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts

T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida and S. Naito

Effect of metal particle sizes and supports upon aqueous phase reforming of acetic acid over various supported precious metal catalysts

A. Yoshida, Y. Suzuki, M. Okazaki, and S. Naito

Production of 1-butanol and ethyl acetate from ethanol in liquid phase over supported iridium catalysts

### **16th International Symposium on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, Japan (2013)**

Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Reactivity Control of Immobilized Metal Complex Catalysts by the Ligand Site Density on Material Surface

Shiro Hikichi, Jun Nakazawa, Tomohiro Tsuruta

Bio-inspired Immobilized Metallocomplex Catalysts with Imidazolyl Group Containing Ligands Mimicking Active Sites of Non-heme Metalloenzymes

**The 15th Asian Chemical Congress, Sentosa, Singapore (2013)**

Shiro Hikichi, Jun Nakazawa

Characterization of Nickel(II)-acylperoxo Species Relevant to Catalytic Alkane Hydroxylation by Nickel Complex with *m*CPBA

**17th European Symposium on Fluorine Chemistry, Paris, France (2013)**

Hisao Hori, Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto

Efficient Mineralization of Fluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

Hirotaka Tanaka, Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Yogesh Patil, Bruno Ameduri

Mineralization of 2-Trifluoromethacrylic Acid Polymers by Use of Pressurized Hot Water

**6th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Nottingham, UK (2013)**

Hisao Hori, Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto

Efficient Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Hot Water with Iron: An Essential Step in Recover of Fluorine Component from the Ionic Liquid Waste

**17th International Congress of Comparative Endocrinology, Barcelona, Spain (2013)**

H. Sugioka, S. Tsuruoka, N. Ishizaka, K. Asahina, T. Ohira

Localization of an insulin-like androgenic gland factor (IAG) in the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

**12th Asian Conference on Analytical Sciences (ASIANALYSIS XII), Fukuoka, Japan (2013)**

Y. Sasaki, A. Iwasawa, Y. Nishimoto

Interaction of amino acids with hypochlorous acid

E. Shimoda, Y. Uehara, T. Suzuki, Y. Nishimoto

Water state in methyl cellulose thermo reversible hydrogels containing salt and

polyethylene glycol

**41th Annual Conference of North American Thermal Analysis Society (NATAS),  
Bowling Green, KY, USA (2013)**

Y. Nishimoto, E. Shimoda, Y. Uehara, T. Suzuki

Water State in Methyl Cellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene Glycol

**The 9th International Symposium on the Kanagawa University – National Taiwan University Exchange Program 2013, Kanagawa University, Kanagawa (2014)**

K. Ogawa, T. Matsubara

A Computational Study on the Mechanism of New Cross-Coupling by the Palladium Catalyst

T. Sato, K. Inoue

Effects of the disruption of *nifH* gene encoding the iron protein of Mo-type nitrogenase on the activity of V-type nitrogenase in the cyanobacterium *Nostoc* sp. PCC 7422 cells

**224nd Meeting of ECS, San Francisco, USA (2013)**

Takao Gunji, Govindachetty Saravanan, Shingo Kaneko, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto

Enhanced Catalytic Oxygen Reduction Performance from Titania Supported PtPb Nanoparticles

Takashi Tsuda, Govindachetty Saravanan, Arockiam John Jeevagan, Masanari Hashimoto, Shingo Kaneko, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto

Synthesis of Intermetallic Nanoparticles as Co-catalyst on *Anatase* TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity

**国内学会（招待講演、全 10 件）**

第 4 回有機太陽電池・人工光合成研究会(2013)、名古屋

井上和仁

窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化

農業用生分解性資材普及セミナー2014、東京

井上和仁

糸状性ラン藻を利用した光生物学的な水素生産

**北海道大学先端生命科学研究院 第13回未来創薬イノベーションセミナー、札幌 (2013)**

上村大輔

天然物化学 - 最近の動向 -

**分子科学のパイオニアをめざす君に - 有機化学高校生講座 -、福島 (2013)**

上村大輔

医薬リードを海に求めて

**第145回レギュラトリーサイエンス エキスパート研修会 新たな創薬シーズとしての天然物に学ぶ - 生物毒から創薬 -、東京 (2013)**

上村大輔

創薬リードとして天然物を考える

**第4回CIMoSセミナー、岡崎**

菅原正

分子システムとしてみた人工細胞

**第7回分子科学討論会 (2013)、京都**

菅原正

Artificial Cell Constructed as a Molecular System

**公益財団法人 豊田理化学研究所 第13回 フェロー研究報告会、長久手**

菅原正

分子システムとしての人工細胞

**新学術領域研究「ゆらぎと構造」第1回領域研究会、熱海**

菅原正

ベシクルの自己生産ダイナミクスに対する内封DNAの効果

**第2回 NINS Colloquium、掛川**

菅原正

外的刺激により繰り返し自己増殖するベシクル型人工細胞

## 国内学会（一般講演、全 151 件）

### 第 15 回マリンバイオテクノロジー学会大会 (2013)、那覇

増川一、北島正治、井上和仁、櫻井英博

シアノバクテリアの光生物学的水素生産と気体コスト低減

佐藤剛、増川一、北島正治、櫻井英博、井上和仁

*Nostoc* sp. strain PCC 7422  $\Delta$ HupL の Mo 型ニトロゲナーゼ遺伝子破壊による V 型ニトロゲナーゼの優先的発現

秋元岬平、大平剛

クルマエビの Chromobox protein (CBX) の cDNA クローニング

### 日本植物学会第 77 回大会 (2013)、札幌

北島正治、増川一、櫻井英博、井上和仁

シアノバクテリア改変株による柔軟プラスチックバッグ内での水素生産に対する振とうの影響

### ラン藻の分子生物学 (2013)、かずさアカデミアホール、木更津

増川一、櫻井英博、井上和仁

ヘテロシスト形成頻度増大株による水素生産

### 第33回水素エネルギー協会大会 (2013)、東京

櫻井英博、北島正治、増川一、永島賢治、永島咲子、井上和仁

シアノバクテリアおよび紅色光合成細菌による水素生産に対する気相ガス及び培養液組成の影響

### 第55回日本植物生理学会年会 (2014)、富山

北島正治、増川一、櫻井英博、井上和仁

プラスチックバッグを用いたシアノバクテリアの光生物学的水素生産

増川一、櫻井英博、井上和仁

ラン藻のヘテロシスト形成頻度増大による水素生産性の向上

野亦次郎、前田真希、井須敦子、井上和仁、久堀徹

*Anabaena* sp. strain PCC 7120 における NifU 蛋白質による FeS クラスタ形成は Ttx に依存する

### 第3回フォーラム「人工光合成」(2013)、京都



井上和仁

窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化

永島賢治、房田直記、永島咲子、井上和仁

紅色細菌における光合成反応中心タンパクの種間入れ替えと機能相補

#### 第4回フォーラム「人工光合成」(2014)、名古屋

井上和仁、北島正治、櫻井英博、酒井健

水素バリアー性柔軟プラスチック材を用いた水素生産用バイオリクターの開発

永島賢治、Andre Vermeglio、永島咲子、井上和仁

紅色光合成細菌の光化学反応中心への電子供与体の多様性とその遺伝子破壊を通じた他のエネルギー変換反応とのリンク形成

#### [FC EXPO 2014] FCアカデミックフォーラム (2014)、東京

井上和仁、櫻井英博、増川一、北島正治、永島賢治、永島咲子

シアノバクテリア、紅色光合成細菌による大規模光合成水素生産研究開発

光合成水素生産研究所

#### 新規素材探索研究会第12回セミナー (2013)、横浜

田中 陽子、片山 知昭、川添 嘉徳、上村 大輔

脂肪蓄積阻害物質テルナチンのケミカルバイオロジー研究

山本啓太・丸範人・川添嘉徳・上村大輔

クロイソカイメン由来の生物活性物質探索

太田友樹、大北拓也、関口哲、上村大輔

Mangicol 類の合成研究

#### 第55回天然有機化合物討論会 (2013)、京都

阿部孝宏、白川奈津子、秋山清隆、宮本憲二、榊原康文、内藤隆之、上村大輔

クロイソカイメン由来メタゲノムライブラリーを用いた生理活性物質スクリーニング

犬塚俊康、山田薫、上村大輔

渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. の産生するポリオール化合物群の構造解析

#### 日本化学会第94春季年会 (2014)、名古屋

犬塚俊康、山田薫、上村大輔

渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. 由来の様々な炭素鎖長から成るポリオール化合物群の構造解析

荻野真生、和田寛子、高村浩由、門田功、上村大輔  
シンビオジノライド C1-C13 フラグメントの立体発散的合成  
鈴木佑太郎、穴澤雄太、阿部孝宏、川添嘉徳、渡部多恵子、山田薫、上村大輔  
Halichrome A の合成研究  
海原大輔、許述、上村大輔、有本博一  
ハリクロリンの不斉全合成  
山本啓太、丸範人、川添嘉徳、上村大輔  
脂肪細胞分化阻害を示す海洋天然物  
田中陽子、片山知昭、川添嘉徳、上村大輔  
脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンのケミカルバイオロジー  
山本啓太、大島貴則、川添嘉徳、上村大輔  
タンパク質リン酸化酵素 GSK-3 $\beta$  の阻害活性を有する渦鞭毛藻由来天然物探索  
阿部孝宏、秋山清隆、宮本憲二、榊原康文、内藤隆之、上村大輔  
クロイソカイメン共生微生物由来メタゲノムライブラリーの構築および解析  
堀越美帆、奈良崎唯、増田駿、杉山佳代、丸範人、上村大輔  
環状ドデカペプチド lyngbyacyclamide A および B の合成研究  
川久保陽平、藤原敬之、高村浩由、門田功、上村大輔  
シンビオジノライド C94-C104 フラグメントの立体発散的合成  
片岡祐介、尾上卓弥、川本達也  
二核ロジウム錯体を基盤とした効率的な水の光還元システムの構築と理論的な  
メカニズム研究  
後藤幸太、片岡祐介、川本達也  
新規シクロメタレート型イリジウム錯体の発光特性と光増感作用  
北村匠磨、片岡祐介、川本達也  
カルボン酸架橋パラジウム(II)錯体を用いた水の光還元触媒反応  
高橋航、根立祐希、川本達也  
電子伝達部位 Cu<sub>A</sub> のモデル錯体  
吉田拓也、野宮健司  
ポリオキソメタレートをテンプレートとしたホスフィン金(I)単核種のクラスター  
化  
高倉 章、野宮健司  
Zr(IV)含有ポリオキソメタレート(POM)を Lewis 酸触媒とした含水溶媒系での向  
山アルドール反応  
長田宏紀、松永 諭、野宮健司  
アルミニウム(III)を組み込んだ新規型シリコタングステートの合成と分子構造  
新井秀和、吉田拓也、保田裕太、長島江里、野宮健司  
ホスファン金(I)四核クラスターカチオンとポリオキソアニオンから成るクラス

ター間化合物を触媒前駆体としたジフェニルアセチレンの水和反応  
長島江里、新井秀和、保田裕太、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)クラスターカチオン種の形成とポリ酸アニオンの効果  
増田佳奈、大竹敦史、長田宏紀、松永 諭、野宮健司

Dawson 型ポリ酸塩六欠損種を出発錯体とした  $\alpha_1$ -チタン(IV)二置換単量体および環状四量体の合成  
星野貴弘、松木悠介、野宮健司

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体とカチオン性有機金属種の反応生成物の構造  
高山晃彦、力石紀子、野宮健司

(D-, L-, DL-)アルギニン銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性  
池谷浩一、名倉悟、岡本到、實吉尚郎、小野晶

低酸素環境で選択的に除去される保護基の開発  
出口加奈子、小野晶、鳥越秀峰

2本鎖 DNA における Pyrrolo-dC 塩基を含むミスマッチ塩基対と銀イオンの相互作用  
安藤裕輝、牛渡彩、對馬沙織、實吉尚郎、小野晶

金属含有 DNA 二重鎖の熱安定性—塩基の構造と配列の影響  
西浦利紀、千葉洋輔、中澤順、引地史郎

N5 ドナーセットからなる単核コバルト錯体の酸素親和性の制御  
中澤順、矢田祥哲、引地史郎

固定化錯体触媒によるアルカン酸化:活性に対する配位子担持量の影響  
一ノ瀬圭織、宗本壮幸、羽沢彰吾、小松崎秀人、中澤順、穠田宗隆、引地史郎

トリスピラゾリルボレート配位子を有するマンガン(II)セミキノナト錯体の合成と性質  
佐藤大河、羽沢彰吾、藤原文哉、栗野優作、小松崎秀人、中澤順、穠田宗隆、引地史郎

ジヒドロキシベンゼン骨格を導入した金属(II)錯体の合成と性質  
大槻大史、江口裕、貴志礼文、小松崎秀人、中澤順、穠田宗隆、引地史郎

チオフェノラト錯体の酸素活性化とそれに及ぼす置換基効果  
石田昌也、小林拓司、金澤佑太、小松崎秀人、中澤順、穠田宗隆、引地史郎

硫黄系配位子を有するコバルト(II)錯体の合成と性質  
堀 久男、吉村裕太、三森由紀、久米琴美、忽那周三、小池和英

光化学的手法を用いた水中からのレニウム成分の回収  
田中浩貴、堀 久男

過酸化水素を用いたフッ素ポリマーPVDFの亜臨界水分解処理の検討

高橋明弘、坂本峻彦、永長久寛、堀 久男  
鉄鋼スラグと亜臨界水を用いたフッ素系イオン液体の分解処理の検討  
大倉優作、栗原顕輔、豊田太郎、高倉克人、景山義之、鈴木健太郎、菅原正  
カルボキシレート基とイミダゾリウム基を有する双性イオン型両親媒性分子によるジャイアントベシクル形成とその膜表面電荷のpH依存性  
栗原顕輔、菅悠美、豊田太郎、今井正幸、菅原正  
ポリエチレングリコール担持型ベシクルの形態変化におけるリポプレックスの効果  
伊藤卓郎、鈴木健太郎、豊田太郎、樋口弘行、松下未知雄、菅原正  
両極性有機FET構造を用いたダイオードの整流特性保持に対する間欠的電圧印加の効果  
鈴木健太郎、菅原正  
紫外線照射によって運動を開始する自己駆動油滴  
松尾宗征、栗原顕輔、豊田太郎、菅原正  
DNA-膜分子複合体が誘発するジャイアントベシクル型人工細胞のUrchin型変形  
青柳佑希、高岡真美、西本右子  
出土砥石及び碁石の成分分析  
白石拓人、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子  
バイオマス炭化物の表面官能基とVOC吸脱着特性

### 錯体化学会第63回討論会 (2013)、沖縄

尾上卓弥、片岡祐介、川本達也  
Half-paddlewheel型ロジウム二核錯体の合成と光水素発生反応  
新井志穂、上原功志、片岡祐介、川本達也  
含硫シッフ塩基パラジウム(II)錯体における光酸化反応  
北村匠磨、片岡祐介、川本達也  
酢酸架橋パラジウム(II)錯体の合成と水の光還元反応における触媒作用  
片岡祐介、川本達也  
Paddlewheel型脂肪酸ロジウム二核錯体の構造、電子状態および光水素発生反応  
下平峰、小野岳士、片岡祐介、川本達也  
Ni-SODをモデルとした超酸化物質の酸素への変換  
松井敬祐、青戸 宏樹、野宮 健司  
第4族元素含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  aq. によるオレフィンのエポキシ化反応  
長田宏紀、松永諭、野宮健司  
Keggin型ゲルマノタングステート一欠損種でサンドイッチされた新規Zr(IV)/Hf(IV)含有ポリ酸塩の合成と分子構造

保田裕太、吉田拓也、野宮健司

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新規金(I)クラスターカチオン種の形成

吉田拓也、新井秀和、野宮健司

金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しいクラスター間化合物の形成と構造

高山晃彦、力石 紀子、野宮 健司

アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

井上ちさと、力石 紀子、伊集院 久子、吉田 拓也、高山 晃彦、野宮 健司

アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

中澤順、玉乃井萌、引地史郎

ニッケル-アシルペルオキシ錯体の反応性に対するTp共配位子上の置換基の効果

中水彩可、引地史郎、中澤順

アリル基含有トリスピラゾリルボレート配位子の錯体化学的特性の解明と固定化錯体触媒への展開

土井雄馬、引地史郎、中澤順

クリック反応を利用した非ヘム鉄固定化錯体触媒の開発

### 日本防菌防黴学会第40回年次大会 (2013)、千里ライフサイエンスセンター

高山晃彦、野宮健司、力石紀子

アルギニンを配位子とする種々のポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

井上ちさと、力石紀子、吉田拓也、伊能小百合、高山晃彦、野宮健司

中性及びカチオン性のL-リシンを配位子とした銀(I)錯体の合成、構造解析抗菌活性

坂元亮介、古越裕也、高山晃彦、伊能小百合、力石紀子、野宮健司

ポリフルオロ安息香酸銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性

### 第3回CSJ化学フェスタ (2013)、タワーホール船堀

長田宏紀、松永 諭、野宮健司

アルミニウム(III)三置換Keggin型知り個タングステートの合成と分子構造

保田裕太、吉田拓也、野宮健司

金(I)/カルボン酸/P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>系錯体とポリ酸塩の反応による金(I)クラスターカチオン種の形成

高倉章、坂井善隆、太田和明、細谷恭章、松永諭、野宮健司

ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩のルイス酸構造と向山アルドール

ル反応に対する触媒活性

松井敬祐、青戸宏樹、野宮健司

Zr(IV)/Hf(IV)含有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

高山晃彦、野宮健司、力石紀子

アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性  
坂元亮介、高山晃彦、力石紀子、野宮健司

新規 NHC 配位子 1:2 かご型銀(I)錯体の合成及び構造解析

外山瑞季、坂元亮介、井上ちさと、高山晃彦、力石紀子、野宮健司

新規 NHC 配位子 2:2 型銀(I)錯体の合成及び構造解析

井上ちさと、力石紀子、伊集院久子、吉田拓也、高山晃彦、野宮健司

L-リシンを配位子とする銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

### 第 23 回アンチセンスシンポジウム (2013)、徳島大学、徳島

池谷 浩一、岡本 到、實吉 尚郎、小野 晶

生体内の低酸素条件下で活性化可能な保護基の開発研究

佐川 直樹、友利 貴人、實吉 尚郎、岡本 到、小野 晶

生分解性保護基を有するプロドラック型オリゴヌクレオチドの合成

### 第 7 回バイオ関連化学シンポジウム (2013)、名古屋大学東山キャンパス

大野健太郎、實吉尚郎、小野晶、岡本到

標的 RNA 鎖 3'末端に結合し蛍光強度が変化する新規 RNA 検出プローブの合成と性質

杉本真諭、岡本到、實吉尚郎、小野晶

DNA 二重鎖中のシトシン-シトシン塩基対と Ag(I)イオンの結合

安藤 裕輝、岡本 到、實吉 尚郎、小野 晶

DNA 二重鎖中の修飾ピリミジン塩基対の金属イオン結合

神津佳奈、岡本到、實吉尚郎、小野晶

修飾ピリミジン塩基を有する核酸末端配列検出プローブの合成と性質

谷崎紫音、岡本 到、實吉尚郎、小野晶

メタロサレン骨格を有するピリミジン塩基を集積したキシロ核酸の開発-5-アミノシトシン残基の保護

高崎俊一、岡本到、實吉尚郎、小野晶

アルキル鎖で架橋されたチミンダイマーの合成と Hg(II)結合

栗山光博・春田佳一郎・小野晶・森田勇人・根東義則・田中好幸

DNAを用いた水銀除去剤の研究

## 第 112 回触媒討論会 (2013)、秋田

吉田曉弘、海老良典、佐藤隆介、内藤周弐

不斉反応を指向したオリゴペプチド固定化触媒におけるメソポーラスシリカの担体特性

野澤寿章、水越優一、吉田曉弘、内藤周弐

Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上でのエタノール及び酢酸を反応物とした液相改質による水素生成反応の機構の検討

新垣知次、郷 智、羽毛田知輝、渡邊美夫、吉田曉弘、内藤周弐

規則的メソ最高を持つアルミナおよびセリア担持 Rh, Pd 触媒上での CO 水素化反応

水越優一、野澤寿章、鈴木俊浩、吉田曉弘、内藤周弐

担持 Ru 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応に対する担体や添加物の効果  
森 吉永、渡辺剛人、吉原由美子、古屋 圭、吉田曉弘、内藤周弐

様々な共役系高分子と MgH<sub>2</sub> による水素吸蔵材料の調製とその水素吸放出特性  
渡邊嶺、Shen Weifer、工藤祐希、高橋克明、吉田曉弘、内藤周弐

ナノベルト構造を持つカリウムチタネート(KTN)触媒による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応の検討

鶴田智広、中澤順、引地史郎

カルボキシ基修飾メソポーラスシリカを用いた固定化鉄錯体触媒の構造と触媒特性

## 第 113 回触媒討論会 (2014)、豊橋

野澤寿章、水越優一、吉田曉弘、内藤周弐

ゼオライト担持 Ru 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応における Ru 粒子径と選択性の相関

羽毛田知輝、新垣知次、吉田曉弘、内藤周弐

規則的メソ細孔を持つセリア担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応におけるアルカリ金属の添加効果

## 第46回酸化反応討論会 (2013)、つくば

中澤順、堀朋彬、矢田祥哲、土井雄馬、引地史郎

シリカ担体上における錯体サイトの構築と酸化触媒活性制御

山崎翼、鶴田智広、中澤順、引地史郎

メソ多孔性シリカ担体上でのビス(イミダゾリル)カルボキシボレート含有鉄錯体サイトの調製と酸化触媒活性

小川裕史、明石昂大、中澤順、引地史郎

ケチミナト型配位子を有する金属錯体の構築とその酸化触媒活性

Frédéric ODDON、明石昂大、中澤順、引地史郎

ビスイミダゾリルボレートを支持配位子とした単核鉄(II)錯体の各種酸化剤に対する反応性

玉乃井萌、寺田昇太、山田将来、花上健人、中澤順、引地史郎

ニッケル-アシルペルオキシ錯体の反応性

野口兼鷹、鮫島優也、荻原弘幸、中澤順、引地史郎

ニッケル-チオフェノラト錯体の酸素酸化：Tp 共配位子上の置換基の影響

### 第22回環境化学討論会 (2013)、東京

堀 久男、坂本峻彦、吉川 遥、大村健太、藤田智行、森澤義富

高温高压水を用いた機能性フッ素ポリマーの高効率分解・無機化反応の開発

高橋明弘、野田佳成、坂本峻彦、堀 久男

フッ素系イオン液体の亜臨界水分解処理の検討

### 2013年光化学討論会 (2013)、松山

堀 久男、吉村裕太、三森由紀、久米琴美、忽那周三、小池和英

光化学的手法による水中からのレニウムの回収

平田善則

PVA フィルム中のフルオレセインの会合体生成と励起エネルギー移動

入江花風、渡邊信子、伊集院久子、山口和夫、松本正勝

$\omega$ -位を官能基化したリンカーで修飾されたジオキセタン型化学発光化合物

### 第36回フッ素化学討論会 (2013)、つくば

堀 久男、野田佳成、高橋明弘、坂本峻彦

フッ素系イオン液体の亜臨界水分解反応

清田倫央、堀 久男

超臨界水を用いたナフィオン膜の酸化分解処理の検討

齋藤寛記、酒井秀永、北原聡之、堀 久男

ペルフルオロアルキルジスルホン酸類の亜臨界水分解

### 第48回日本水環境学会年会 (2014)、仙台

堀 久男、吉村裕太、三森由紀、久米琴美、忽那周三、小池和英

光化学的手法による水中からのレニウム成分の回収

横田弘明、石田恭子、堀 久男

有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解



**平成 25 年度日本水産学会秋季大会 (2013)、三重**

神尾勇稀、山根史裕、大平剛

イセエビの血糖上昇ホルモンの精製および構造決定

**第 38 回日本比較内分泌学会大会 (2013)、宮崎**

杉岡浩行、鶴岡慎哉、朝比奈潔、石坂紀子、大平剛

クルマエビ造雄腺の摘出技術の確立

**第 24 回基礎有機科学討論会、東京**

大倉優作、栗原顕輔、豊田太郎、高倉克人、景山義之、鈴木健太郎、菅原正  
カルボン酸とイミダゾリウムを有する双性イオン型両親媒性分子によるジャイ  
アントベシクル形成

松尾宗征、豊田太郎、菅原正

ヘテロリン酸ジエステル構造を有するアニオン性両親媒性分子の合成とベシク  
ルの形成

**第7回分子科学討論会 (2013)、京都**

尾又清登、豊田太郎、松下未知雄、鈴木健太郎、菅原正

ビオローゲン型分子ワイヤーで連結した金ナノ粒子ネットワークにおける電子  
輸送

植田智華子、松原世明

アミド結合開裂の反応機構に関する理論研究

**「細胞を創る」研究会6.0、鶴岡**

松尾宗征、栗原顕輔、豊田太郎、菅原正

モデルプロトセルのUrchin型形態変化

**第73 回分析化学討論会 (2013)、北海道**

西本右子、澤田直孝、鈴木祥弘

環境水への適用を目的とした凍結濃縮法の基礎検討

青柳佑希、高岡真美、西本右子

刀剣研磨に用いる天然砥石の成分分析 2

下田瑛太、柴田健一、西本右子

メチルセルロースヒドロゲル中の水の状態に対するポリエチレングリコール添  
加の影響

三島有二、津越敬寿、齋藤直昭、西本右子、三井利幸

TG/MSとケモメトリクスによる樹脂複合材料の評価手法の検討

西本右子、佐々木雄也、川合優、稲垣純、岩沢篤郎  
静電霧化技術により生成した微小水滴の脱臭・除菌効果に関する基礎研究

#### 分析化学第62年会 (2013)、大阪

鈴木俊之、西本右子  
熱分析とラマン分光同時測定 (DSC-Raman) を用いたPEG-MC の水溶液挙動  
三島有二、津越敬寿、齊藤直昭、西本右子  
ソフトイオン化質量分析法の樹脂製品分析への適用  
白石拓人、山田早季、片岡祐介、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子  
コットンリンターを原料とするVOC吸着材  
西本右子、佐々木雄也、岩澤篤郎  
次亜塩素酸のアミノ酸への作用と殺菌効果  
青柳佑希、高岡真美、西本右子  
出土砥石の成分分析－溜池遺跡出土砥石－

#### 第18回高分子分析討論会 (2013)、東京

下田瑛太、柴田健一、西本右子  
メチルセルロースヒドロゲル中の水の状態分析  
下田瑛太、柴田健一、白石拓人、津越敬寿、西本右子  
親水性高分子の熱特性に対する紫外線照射の影響Ⅱ

#### 第49回熱測定討論会 (2013)、千葉

柴田健一、下田瑛太、西本右子、市村裕、岩佐真行  
高分子の熱分解特性に対する紫外線照射の影響  
下田瑛太、鈴木俊之、西本右子  
塩及びポリエチレングリコールを含むメチルセルロースヒドロゲルの状態分析

#### 第23回日本MRS年次大会、横浜

Y. Aoyanagi, M. Takaoka, Y. Nishimoto  
Elemental Analysis of Natural Whetstones  
K. Shibata, M. Iwasa, Y. Ichimura, T. Tsugoshi, E. Shimoda, Y. Nishimoto  
Influence of UV irradiation on the thermal properties of Methyl Cellulose and PVA  
E. Shimoda, T. Suzuzki, Y. Nishimoto  
State Analysis of Methyl Cellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene Glycol  
Y. Nishimoto, N. Oda, T. Takei, Y. Suzuki  
Separation and Concentration System of Minor Element with a freeze and Melt Process

of Environmental Water

T. Shiraishi, S. Yamada, Y. Kataoka, T. Okabe, T. Tsugoshi, Y. Nishimoto

VOC-Adsorption and Desorption properties of Charcoals and Steam Activated Charcoal

**生物発光化学発光研究会 第30回学術講演会、東京**

伊集院久子、重田沙季江、品田麻美、中島愛乃、渡邊信子、浅見嵩比呂、松本正勝

コハクオナジマイマイおよびその近縁種の黄色蛍光物質

**電気化学会 2013 年度秋季大会 (2013)、東京工業大学**

津田喬史、Govindachetty Saravanan、橋本真成、Arokim John Jeevagan、郡司貴雄、金子信悟、小林玄器、松本太

金属間化合物助触媒/光触媒の合成と触媒特性

郡司貴雄、Govindachetty Saravanan、臼井将、Arokim John Jeevagan、津田喬史、金子信悟、小林玄器、松本太

金属間化合物の固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒としての適用

**第 20 回記念シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」(2013)、東京大学生産技術研究所コンベンションホール**

津田喬史、橋本真成、Arockiam John Jeevagan、郡司貴雄、金子信悟、宮内雅浩、松本 太

金属間化合物ナノ粒子助触媒/ $\text{WO}_3$  光触媒の合成と触媒特性

**表面技術協会第 129 回講演大会 (2014)、東京理科大学野田キャンパス**

松本 太、津田喬史、橋本真成、Arockiam John Jeevagan、金子信悟、宮内雅浩  
PtPb 金属間化合物助触媒/ $\text{WO}_3$  光触媒の合成と触媒特性

**電気化学会第81回大会 (2014)、関西大学**

橋本 真成、津田 喬史、郡司 貴雄、Arockiam John Jeevagan、金子 信悟、松本 太

白金系金属間化合物を助触媒とした光触媒の合成と光触媒活性の評価(2)

## Marine Natural Products as Drug-leads

AUTHOR: Uemura, Daisuke PhD<sup>1</sup>

AFFILIATIONS: <sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University.

CORRESPONDING AUTHOR: Daisuke Uemura Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University., 4926 Tsutchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293 Japan. Phone: +81-463-59-4111(ext. 2719). Fax: +81-463-58-9684. E-mail: uemurad@kanagawa-u.ac.jp

KEYWORDS: marine natural products – halichondrin B – eribulin – lyngbyacycloamide.

---

**ABSTRACT** Many compounds with extraordinary chemical structures and brilliant bioactivities have been identified from marine organisms. I will illustrate the fascinating natural products as anti cancer drugs I have been investigating. My presentation consists of two topics.

- 1) Development of eribulin from halichondrin B.
- 2) Identification and characterization of novel antitumor natural products, lyngbyacycloamides.

Halichondrin B was isolated from the black sponge, *Halichondria okadai*, in 1986. Interestingly, this polyether macrolide exhibited antitumor activity both *in vitro* and *in vivo*. The mechanism of action of halichondrin B was shown to be a novel one that disrupts the polymerization dynamics of tubulin, which makes this natural product an interesting candidate for the treatment of cancer. However, the difficulty of collecting sufficient material (only 12.5 mg from 600 kg of sponge) impaired studies for its development. The complete synthesis of halichondrin B in 1992 represented a breakthrough. The total synthesis also facilitated the structure-activity relationship study, and which revealed that the activity resides in the macrocyclic lactone C1-C38 moiety. Ultimately, the moiety derivative was approved for the treatment of breast cancer in several countries and is now available on the market as the anti-cancer drug Halaven.

Cyanobacteria are photosynthetic prokaryotes and that are widely distributed throughout marine and terrestrial environments. Members of the marine cyanobacteria genus *Lyngbya* are known to synthesize structurally interesting and biologically active secondary metabolites. Recently, my research group has purified new compounds lyngbyacyclamides A and B. The biological activities of these cyclic peptides are quite unique, since they show toxicity against B16 melanoma cells. And our study revealed that these compounds inhibit the ERK (Extracellular signal-regulated kinase) activity. Efforts to synthesize these molecules are currently in progress so that we can elucidate the mechanism of action in more detail.

---

## Special Lecture

### Discovery of Drug-Leads from Marine Organisms

○Daisuke Uemura

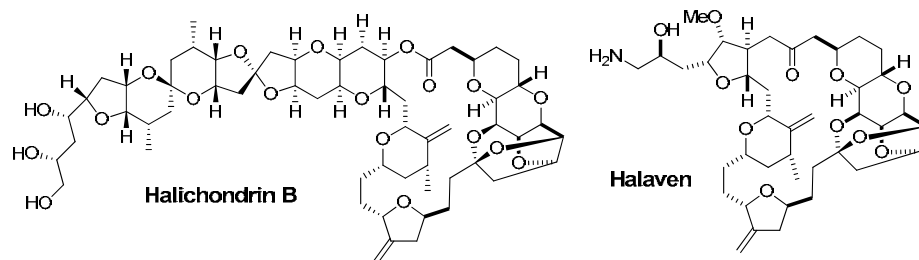
Research Institute of Natural Drug-Leads, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

e-mail: uemurad@kanagawa-u.ac.jp

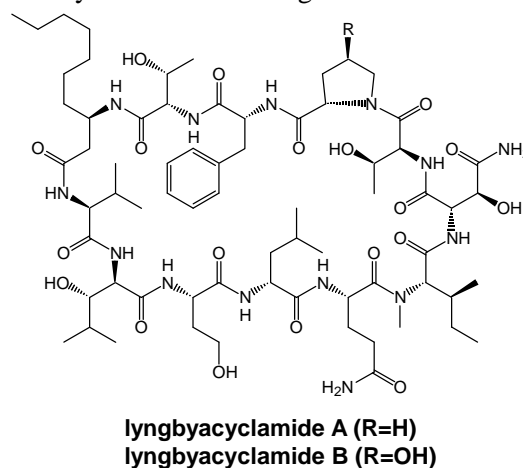
Many compounds with surprisingly unique structures and brilliant biological activities have been identified from marine organisms. In this presentation, I will highlight some fascinating natural products as promising drug leads.

Halichondrin B is a good example of a natural product that has been studied as a drug lead. This polyether macrolide was first isolated from the black sponge *Halichondria okadai* in 1986 and was shown to have antitumor activity. The natural product showed a novel mechanism of action that disrupts the dynamics of tubulin polymerization, which makes it an interesting candidate for cancer treatment. However, developmental studies were hindered because of its limited availability. The total synthesis of halichondrin B in 1992 led to a breakthrough. This achievement made available a sufficient amount of material for further studies and made possible an examination of the structure-activity relationship, which revealed that a macrocyclic lactone moiety is essential for this activity.

Finally, the analogue of this moiety is now available on the market as the breast cancer drug, Halaven®, which offers hope to end-stage patients.



Cyanobacteria are photosynthetic prokaryotes and that are widely distributed throughout marine and terrestrial environments. Members of the marine cyanobacteria genus *Lyngbia* are known to produce structurally interesting and biologically active secondary metabolites. We have purified new compounds lyngbyacyclamides A and B. The biological activities of these compounds are quite interesting; they show toxicity against B16 melanoma cells and MCF-7 breast cancer cells, but not brine shrimp. Our flow cytometric study revealed that these cyclic peptides kill cancer cells without increasing sub-G1 population, suggesting that the cell death induced by these natural products is not associated with apoptosis. Efforts to synthesize these molecules are currently in progress so that we are able to elucidate the mechanism of action of lyngbyacyclamides in detail.



The total synthesis or large-scale culture of organisms can satisfy the demands for sufficient amounts of natural products. However, some natural products are too complex to synthesize, and some organisms are hard to cultivate. To overcome these difficulties, an alternative approach, the metagenome-assisted production of natural products, has recently been developed. The primary producer of natural products must possess metabolic enzymes to synthesize them. In the metagenomic approach, genomic fragments are inserted into appropriate bacteria to express these metabolic enzymes and to synthesize the natural products. We isolated the genes of symbiotic bacteria from the black sponge, *H. okadai*, and established a 160,000 fosmid library with an average length of 30 kbp. Furthermore, our efforts successfully established bacterial artificial chromosome (BAC)-based gene library with an average length of 150 kbp to produce more complicated compounds such as halichondrins, okadaic acid and other compounds as leads for new drugs.

International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan

In conclusion, we are conducting research aimed at discovering new leads that can be further developed into future medicines.

## Chemical Biology of a Cyclic Peptide Exhibiting Fat Accumulation Inhibition

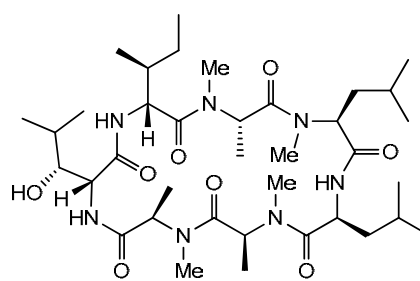
Yoshinori Kawazoe, Yoko Tanaka, Daisuke Uemura

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293 Japan

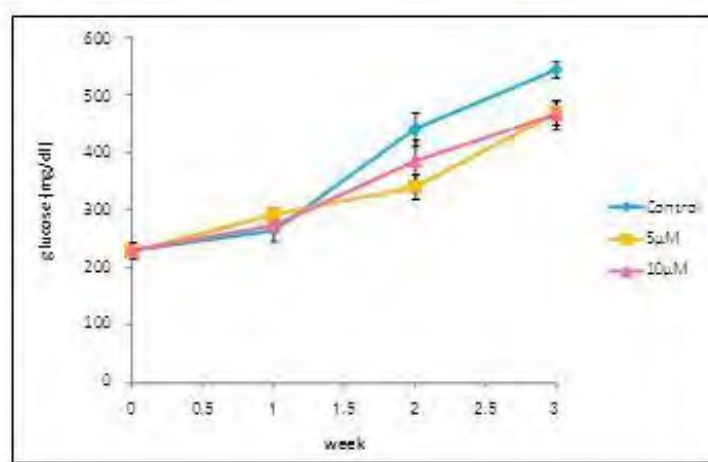
uemurad@kanagawa-u.ac.jp

In recent years, obesity is one of the biggest problems all over the world. Ternatin **1**, a cyclic heptapeptide isolated from the mushroom *Coriolus versicolor*, shows a strong inhibitory effect for fat accumulation<sup>[1]</sup>.



**1**

In addition, the blood sugar level was significantly decreased by treatment of ternatin in type II diabetic model mice<sup>[2]</sup>. These features make this natural product a promising candidate for treatment of metabolic syndrome.

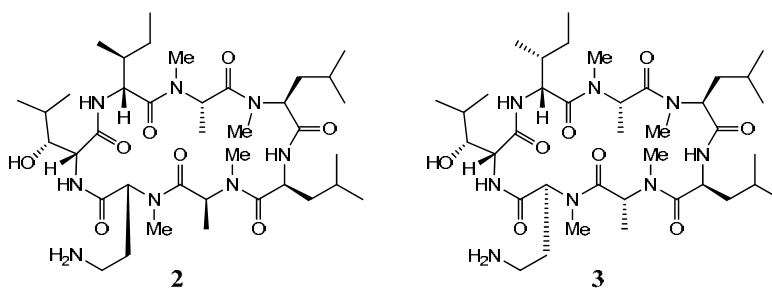


**Fig 1. Blood sugar level in diabetes model mice**

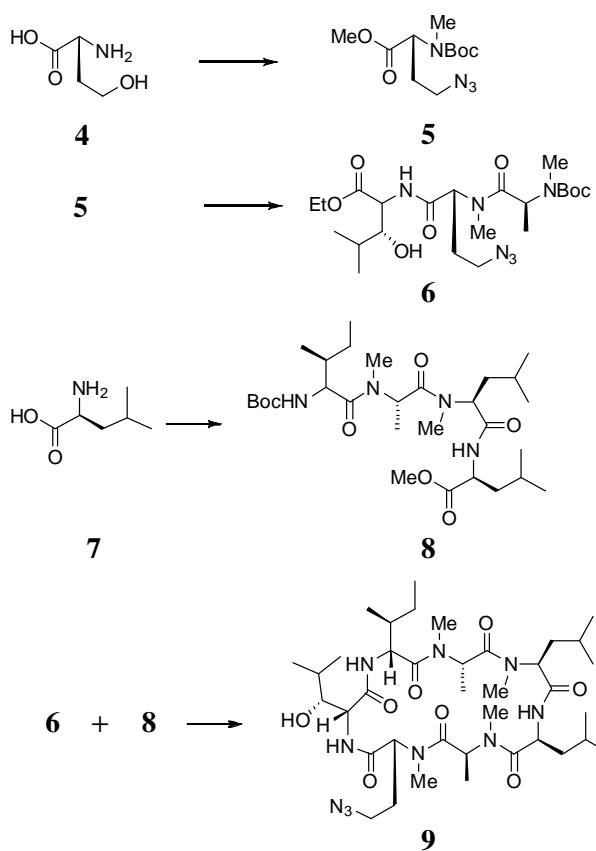
However, the mechanism of action has been remained unclear. In this study, we tried to elucidate the mechanism of action of ternatin.

To this end, we designed two ternatin derivatives, one is the substitution of amino acid at position 6 (**2**), as a positive control, and another

is its stereoisomer (**3**)<sup>[3]</sup>, as a negative control to isolate intracellular binding molecule of ternatin.



Azide **5** was synthesized from *N*Me-D-homoserine **4** converted to its phosphoester, followed by  $S_N2$  reaction and methylation. Liquid phase peptide synthesis was conducted to synthesize left fragment **6** by using **5** as starting material. Right fragment **8** was prepared from **7** by liquid phase peptide synthesis, as well. Condensation between **6** and **8** resulted in heptapeptide, followed by cyclization to afford precursor of positive control **9**. Precursor of **3** was also synthesized from by *N*Me-L-homoserine in similar way of **9**. Finally, these precursors were **9**  $\rightarrow$  **2** deprotected to give ternatin derivative probes. Both probes were yielded 2.3% with total 14 steps.



The synthesized probes were covalently bound to Sepharose beads by means of NHS-conjugated Sepharose to prepare ternatin-affinity column. Now, we are trying to identify ternatin-associated component in 3T3-L1 cells.



## References

- [1] Shimokawa, K.; Mashima, A.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4445-4446
- [2] Kobayashi, K.; Kawashima, H.; Takemori, K.; Ito, H.; Murai, A.; Masuda, S.; Yamada, K.; Uemura, D.; Horio, F. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, *427*, 299-304
- [3] Shimokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 438-446.

## CURRICULUM VITAE

NAME: Daisuke Uemura  
NATIONALITY: Japan  
ADDRESS: 2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293  
EMPLOYED BY: Kanagawa University  
POSITION HELD: Professor  
PHONE & FAX: 0463-59-4111, 0463-58-9684  
E-MAIL: uemurad@kanagawa-u.ac.jp  
HOMEPAGE: <http://www.chem.kanagawa-u.ac.jp/~uemura/>



### EDUCATION:

1968 BS Nagoya University  
1970 MS Nagoya University  
1975 Ph.D Nagoya University

### PROFESSIONAL CAREER:

1973 Assistant Professor, Nagoya University  
1979 Associate Professor, Shizuoka University  
1991 Professor, Shizuoka University  
1997 Professor, Nagoya University  
2008 Professor, Keio University  
2011 Professor, Kanagawa University

### AWARDS:

1997 Chemical Society of Japan Award for Young Chemist  
2006 The Chemical Society of Japan (CSJ) Award  
2007 Chunichi Culture Award  
2009 40<sup>th</sup> Naito Foundation Prize  
2009 The Medal with Purple Ribbon  
2012 Nakanishi Prize

## Chemical Biology Fantasia

Daisuke Uemura

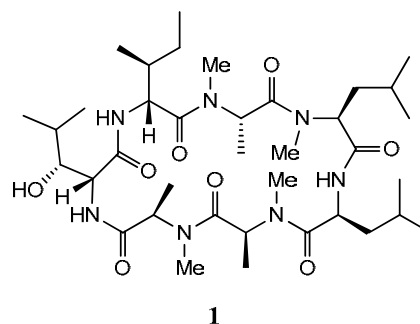
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University  
2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan  
uemurad@kanagawa-u.ac.jp

Obesity has recently become one of the most serious health problems worldwide. Ternatin **1**, a cyclic heptapeptide isolated from the mushroom *Coriolus versicolor*, strongly inhibits fat accumulation<sup>(1)</sup>. In addition, treatment with ternatin significantly decreased the blood sugar level in a mouse model of type II diabetes (Fig.1)<sup>(2)</sup>. Thus, this natural product is a promising candidate for the treatment of metabolic syndrome. However, the mechanism of action is still unclear. In this study, we tried to elucidate the mechanism of action of ternatin.

We designed two ternatin derivatives, one with a substitution of the amino acid at position 6 (**2**), as a positive control, and its stereoisomer (**3**)<sup>(3)</sup>, as a negative control, to isolate the intracellular molecule that shows binding with ternatin.

We were able to synthesize both derivatives. The synthesized probes were covalently bound to Sepharose beads to prepare a ternatin-affinity column. We are now trying to identify ternatin-associated component in 3T3-L1 cells.

I also discuss the latest data from marine genome projects.



**1**

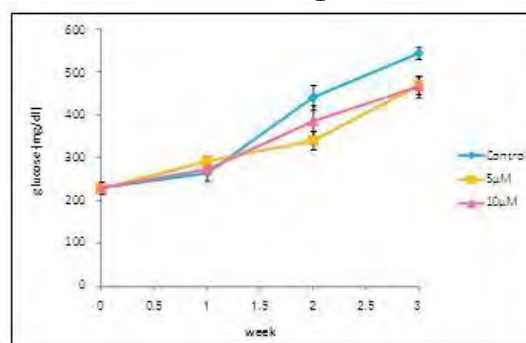
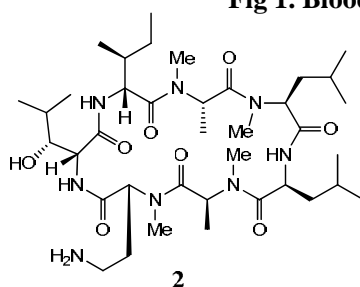
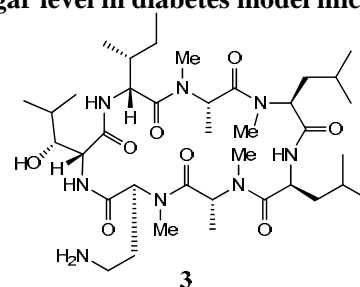


Fig 1. Blood sugar level in diabetes model mice



**2**



**3**

### References

- (1) Shimokawa, K.; Mashima, A.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4445-4446
- (2) Kobayashi, K.; Kawashima, H.; Takemori, K.; Ito, H.; Murai, A.; Masuda, S.; Yamada, K.; Uemura, D.; Horio, F. *Biochem. Biophys. Res. Commn.* **2012**, *427*, 299-304
- (3) Simokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 438-446.

# Approach to Evolvable Protocell

Tadashi Sugawara<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan*

<sup>2</sup> *Research Center for Complex Systems Biology, The University of Tokyo, Japan*  
*Toyota*

*e-mail: sugawara-t@kanagawa-u.ac.jp*

## 1. INTRODUCTION

Construction of a protocell from a material side is an effective approach to reveal the missing link between inanimate and animate objects. Recently we have constructed a giant vesicle (GV)-based protocell model in which amplification of DNA (1229 bp) and self-reproduction of GV are closely linked<sup>1</sup>. Self-reproduction of this protocell, however, ceases after the birth of a second generation due to the depletion of deoxyribonucleoside triphosphates (dNTPs). Another drawback is that there is no defined correlation between encapsulated DNA (genotype) and properties of this primitive protocell (phenotype). We intended to upgrade our GV-based protocell in respect of the recursiveness and the correlation between genotype and phenotype in the self-proliferation process.

## 2. RESULTS & DISCUSSION

A recursive protocell was achieved by restoring the depleted dNTP and the unbalanced ratio of vesicular membranes by fusing the cationic and DNA-depleted GV of the second generation with a conveyer GV with the negative surface charge, containing dNTP.<sup>2</sup> We defined 4 stages of our self-proliferating GV. It is to be noted that each specific external stimuli promotes the stage of the protocell to the next. As for the correlation between genotype (DNA) and phenotype (the frequency and the patterns of self-reproducing dynamics of GV), we added a PEG-grafted phospholipid to modulate the interaction between DNA and vesicular membrane containing cationic lipids, and found that the addition of the PEG-lipid induced a birthing-like deformation, which is a new pattern of deformation for the GV-based protocell. The ratio of budding and birthing deformations depends on the length of encapsulated DNA. This dependency may lead to the correlation between genotype and phenotype, which is indispensable to develop an evolvable protocell.

## 3. CONCLUSIONS

In our GV-based protocell, like ribozymes or protein enzymes, the DNA template serves as an enzyme, being accompanied by amphiphilic catalyst **C** for the production of membrane lipid **V** through hydrolysis of the membrane lipid precursor. Therefore, this mechanism provides our protocells an opportunity for rapid mutation. If GVs containing DNAs of different lengths occasionally fuse with each other, the division of the fused GV might yield mutant GVs that contain the optimal composition of the different template DNAs to maximize proliferative capacity. It means that, after the repeated self-reproduction dynamics, an evolvable vesicle-based protocell suitable for environments will emerge.

This collaborative research was conducted with Prof. Imai's group in Tohoku Univ., and Prof. Toyota's group in Univ. of Tokyo. T.S. thanks, in particular, Miss Yumi Kan and Dr. Kensuke Kurihara for their great contribution to this report.

## REFERENCES

- 1) Kurihara, K. et al, *Nature Chem.* **3**, 775-781 (2011), 2) Suzuki, K. et al, *Chem. Lett.*, **41**, 789-791 (2012)

## EMERGENCE OF ACTIVE SITE FOR SELF-REPRODUCING DYNAMICS IN VESICLE-BASED PROTOCELL

Tadashi Sugawara

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa University, <sup>2</sup>Research Center for Complex Systems Biology, The University of Tokyo, <sup>3</sup>The Toyota Physical and Chemical Research Institute

Construction of a protocell from a material side is an effective approach to reveal the missing link between inanimate and animate objects. Recently we have constructed a giant vesicle (GV)-based protocell model in which amplification of DNA and self-reproduction of GV are closely linked.<sup>1)</sup> The crucial point is how to link two reproductive dynamics, self-replication of DNA and self-reproduction of GV. It was found that the addition of an amphiphilic membrane precursor to the vesicular dispersion induced rapid divisions of GVs in which the template DNA was amplified by the polymerase chain reaction. The linkage between these two dynamics is achieved by a lipoplex comprising of amplified DNA and cationic membrane lipids, together with amphiphilic catalyst in the vesicular membrane. It is to note that the lipoplex serves as a pseudo-enzyme for producing membrane lipids from its precursor and also as a scaffold for dividing budded GVs.

Self-reproduction of this protocell, however, ceases after the birth of GVs of the second generation due to the depletion of deoxyribonucleoside triphosphates (dNTPs). A recursive protocell was achieved by restoring the depleted dNTP by fusing them with a conveyor GV with the negative surface charge, containing dNTP.<sup>2)</sup> Another finding in the diverse morphological changes in the self-reproduction dynamics is that the morphological patterns (equivolume division or nesting) of GV containing PEG-grafted lipid (PEG-lipid was added to modulate the interaction between DNA and the cationic vesicular membrane) depend distinctly on the length of DNA encapsulated in GV. The differentiation between division and nesting may be derived from the location of the lipoplex containing the DNA of the different lengths in vesicular membrane. This result gives a clue to correlate genotype (encapsulated DNA) and phenotype (proliferation capability) of GV-based protocell.

1) K. Kurihara *et al.*, *Nature Chem.* **3**, 775 (2011); 2) K. Suzuki *et al.*, *Chem. Lett.* **41**, 789 (2012)

---

<sup>1</sup>Address: 2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan  
Phone: +81-463-59-4111, e-mail: sugawara-t@kanagawa-u.ac.jp

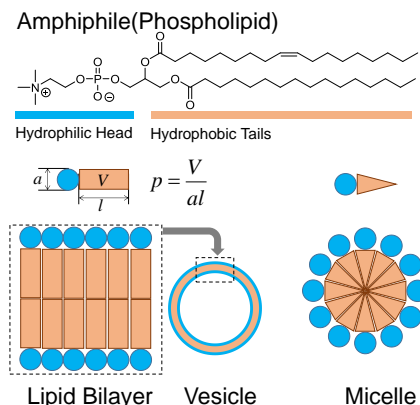
<sup>2</sup>Address: 3-8-1 Komaba, Meguro, Tokyo 153-8902, Japan

<sup>3</sup>Address: 41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan

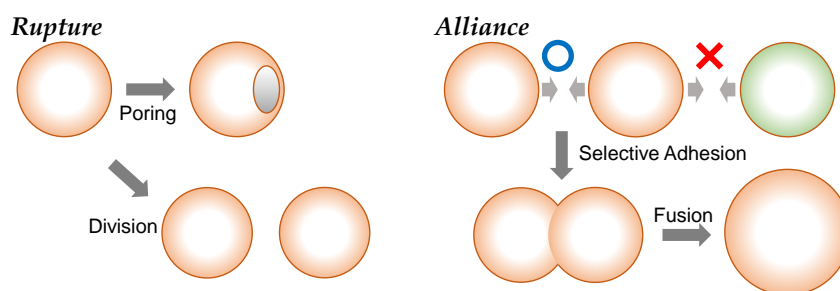
## Morphology of Giant Vesicle Caused by Molecule-based Dynamics Kentarō Suzuki

Department of Chemistry, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan

Amphiphilic molecules (amphiphiles) which bear a hydrophilic head group and hydrophobic tail(s) draw considerable attention in these years because of their formation of characteristic self-assemblies, such as micelles or vesicles, in water. Recent topics in this research area are, for example, preparation of a micro-reactor in which various chemical reactions proceed or construction of a vesicle-based protocell.<sup>1)</sup> Amphiphiles to form such self-assemblies can be classified in terms of “signs of charges” (negative, positive or zwitterionic) of the head group and a “packing parameter”,  $p = V/al$ , where  $V$  is the total volume of the cylindrical hydrophobic tail(s),  $a$  is the effective area of the hydrophilic head group, and  $l$  is a length of the hydrophobic tail(s). The *in vivo* or *in labo.* syntheses of amphiphiles is also a matter of concern of chemists and biochemists in the related fields. We have been interested in designing and synthesizing such amphiphiles as to construct giant vesicles (GV),<sup>1)</sup> the diameter of which is larger than 1  $\mu\text{m}$ , exhibiting outstanding morphological changes.



In this talk, I should like to concentrate my topic on vesicular morphological changes which are induced not only by physical stimuli, such as high ionic strength or electric field but also chemical reactions, such as hydrolysis of amphiphiles containing an imine bond or its reverse process (dehydrocondensation), photodecomposition of amphiphiles with a photo-reactive site, that take place within GV. Observed morphological changes of GVs can be categorized by Rupture, *i.e.* poring, division, self-reproduction<sup>1,2)</sup>, and Alliance, *i.e.* selective adhesion<sup>3)</sup>, fusion<sup>3,4)</sup> and reversible networking<sup>4)</sup>. The mechanism and application of such morphological changes will be discussed in the seminar.



### References

1. Suzuki, K.; Toyota, T.; Takakura, K.; Sugawara, T., *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 1010-1015.
2. Suzuki, K.; Kurihara, K.; Tamura, M.; Shoda, K.; Toyota, T.; Suzuki, K.; Sugawara, T., *Nature Chem.*, **2011**, 3, 1084-1086.
3. Suzuki, K.; Aboshi, R.; Kurihara, K.; Sugawara, T., *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 789-791.
4. Suzuki, K.; Kurihara, K.; Okura, Y.; Toyota, T.; Sugawara, T., *ibid.*, **2012**, 41, 1084-1086.

## Personal Information

### Kentaro Suzuki

Department of Chemistry  
Faculty of Science  
Kanagawa University  
Hiratsuka 259-1293, Japan  
Phone: +81-463-59-4111  
Email: suzuken@kanagawa-u.ac.jp



## Education and Professional Experience

1996	B.Sc. Ehime University, Matsuyama, Japan
1998	M.Sc. Ehime University, Matsuyama, Japan
2002	Ph.D. Graduate University for Advanced Studies, Okazaki, Japan
2002-2003	Post-doctoral Fellow (Prof. Inoue Group) Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan
2003-2008	Post-doctoral Fellow (Prof. Sugawara Group) Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Tokyo, Japan
2008-2010	Assistant Professor Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Tokyo, Japan
2010-2012	Maria Shobo Co., Ltd.(Publisher), Kyoto, Japan
2012-	Post-doctoral Fellow (Prof. Sugawara Group) Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

## Research Interests

Organic Physical Chemistry, Soft Matter, Molecular Magnetism, Magneto-science

## Recent Publications

1. Suzuki, K.; Toyota, T.; Sato, K.; Iwasaka, M.; Ueno, S.; Sugawara, T., Characteristic Curved Structure Derived from Collagen-Containing Tubular Giant Vesicle under Static Magnetic Field. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *440*, 286-290.
2. Suzuki, K.; Matsushita, M. M.; Hayashi, H.; Koga, N.; Sugawara, T., Association-mediated Chromism of Amphiphilic Triphenyl-6-oxoverdazyl. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 2201-2208.
3. Suzuki, K.; Tomita, T.; Toyota, T.; Iwasaka, M.; Sugawara, T., Hysteretic Behavior of Diamagnetic Molecular Assembly: Magnetic Field-induced Deformation of Tubular Self-assembly of Amphiphilic Molecules. *Polyhedron* **2009**, *28*, 253-256.
4. Suzuki, K.; Aboshi, R.; Kurihara, K.; Sugawara, T., Adhesion and Fusion of Two Kinds of Phospholipid Hybrid Vesicles Controlled by Surface Charges of Vesicular Membranes. *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 789-791.
5. Suzuki, K.; Kurihara, K.; Okura, Y.; Toyota, T.; Sugawara, T. pH-Induced Switchable Vesicular Aggregation on Zwitterionic and Anionic Phospholipids. *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1084-1086.

## Favorite

Walking in a Field on the Earth and Literature

## **Harmful-Reagent-Free Separation and Concentration System of Boron with Freeze and Melt Process of Environmental Water**

Yuko Nishimoto<sup>1</sup>, Hideyo Shimizu<sup>1</sup>, Naotaka Sawada<sup>1</sup>, Takaya Takei<sup>1</sup>, Yoshihiro Suzuki<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Faculty of Science, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan  
[y24moto@kanagawa-u.ac.jp](mailto:y24moto@kanagawa-u.ac.jp)

### **ABSTRACT**

The separation and concentration system of Boron with freeze and melt process of environmental water such as river water and sea water was established. This method is applicable to relatively large-volume of environmental water without using a harmful reagent. We used the sea water and the river water as the environmental sample. Boron in seawater or the river water is concentrated by dissolving in a eutectic mixture of NaCl and water at a freeze process. This method will be applicable to the other rare metal element.

### **The concentration of trace Boron presented in dilute solutions with freeze and melt process**

When we held an aqueous solution of boron concentration 1 or 5ppm to 243 K for one hour, and half volume froze up, we separated ice and liquid. When we held an aqueous solution of boron concentration 1 or 5 ppm to 243 K for six hours and completely froze up, we took out a sample and melted at room temperature, and half volume melt down, we separated ice and liquid. Boron concentrated it in a liquid in all cases in the freeze process. When acid, base or salt coexisted in the melt process, boron concentrated it in a liquid. It was revealed that boron concentrated it to a liquid when environmental water froze up. When environmental water was held to 243 K for one hour, the eutectic of NaCl and ice was not formed. On the other hand, when environmental water was held to 243 K for six hours, the eutectic of NaCl and ice was formed. It was considered that boron in seawater or the river water was concentrated by dissolving in a eutectic mixture of NaCl and water at a freeze process.

### **A eutectic of salt and the water can concentrate boron in the environmental water**

Sodium chloride and water forms a eutectic of salt and ice at low temperature. The melting point of the eutectic is around 251 K. We have found that the eutectic of NaCl and water forms complexes with oxygen, hydrogen sulfide and carbon dioxide. The oxygen adducts of the eutectic of NaCl and water interacts with amino acids or sugars. We thought that B in the environmental water dissolved in eutectic mixture of NaCl and water. We passed an aqueous boron solution to the crushed frozen salt solution and examined adsorption to ice of B. The adsorption of boron increases with the salt concentration of the ice.

### **REFERENCES**

1. S. Fujiwara and Y. Nishimoto, *Anal. Sci.*, **14**, 507 (1998).
2. S. Fujiwara and Y. Nishimoto, *Anal. Sci.*, **7**, 687 (1991).



## 11th Workshop on Cyanobacteria, St. Louis, USA (2013)

### Genetic Improvements and the Gas Compositions for Sustained Nitrogenase-based Photobiological H<sub>2</sub> Production by Heterocystous Cyanobacteria

Hajime Masukawa<sup>1</sup>, Masaharu Kitashima<sup>2</sup>, Robert P. Hausinger<sup>3</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>4</sup>, and Kazuhito Inoue<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> PRESTO, JST, Kawaguchi, Japan

<sup>2</sup> Depart. Biological Sciences, Fac. Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka Japan

<sup>3</sup> Biomedical & Physical Sci, Michigan State University, East Lansing, MI, USA

<sup>4</sup> Res. Inst Photobiological H<sub>2</sub> Production, Kanagawa Univ., Hiratsuka, Japan

In our system, the enzyme of H<sub>2</sub> production is nitrogenase (N<sub>2</sub>ase), and the presence of hydrogenase (H<sub>2</sub>ase) activity should be eliminated because it reabsorbs the produced H<sub>2</sub>. We have created several H<sub>2</sub>ase mutants ( $\Delta$ Hup) from the heterocystous *Nostoc* sp. PCC 7120 and sp. PCC 7422. The *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ Hup mutant accumulated H<sub>2</sub> to 20-30% (v/v) in 3 to 8 days, and the efficiency of light energy conversion into H<sub>2</sub> was 3.7% vs visible light (calculated to be about 1.7% vs. total solar radiation). When *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ Hup mutant cells were transferred to a combined N-free medium under 80% N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> production activity declined in a few days by the sufficiency of the combined nitrogens due to active N<sub>2</sub> fixation by N<sub>2</sub>ase. By decreasing N<sub>2</sub> concentration to 0.5-1% in Ar + 5% CO<sub>2</sub>, the H<sub>2</sub> production activity was maintained at high levels for more than several weeks.

We have created 49 site-directed N<sub>2</sub>ase mutants from *Nostoc* sp. 7120  $\Delta$ Hup by replacing the amino acid residues assumed to be located near the FeMoco<sup>[1]</sup>. H<sub>2</sub> production activities of some of the mutants were not decreased by 80% N<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, indicating the possibility of the cost reduction of gas (Ar) in practical application in the future.

W.A. Amos concluded that if the product cost of the bioreactor exceeds US \$ 100 per m<sup>2</sup>, photobiological H<sub>2</sub> production by the green alga *Chlamydomonas* will not be economically viable. As inexpensive bioreactors, we have proposed the use of the ones composed of several layers of plastic film<sup>[3]</sup>. We found that some of commercially available films had low H<sub>2</sub> permeability, which can be the candidate materials for inexpensive bioreactors.<sup>[4]</sup>

#### References

- [1] Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, Hausinger RP, Site-directed mutagenesis of the *Anabaena* sp. strain PCC 7120 nitrogenase active site to increase photobiological hydrogen production. *Appl. Env. Microbiol.* 76: 6741-6750 (2010)
- [2] Masukawa H, et al. (in preparation)
- [3] Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K. A feasibility study of large-scale photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria. *Adv. Exp. Med. Biol.* 675: 291-303 (2010)
- [4] Kitashima M, Masukawa H, Sakurai H, Inoue K. Flexible Plastic bioreactors for photobiological hydrogen production by hydrogenase-deficient cyanobacteria. *Biosch. Biochem. Biotechnol.* 76: 831-833 (2012)

Exchange and complementation of genes coding for photosynthetic reaction center core subunits among purple bacteria

Kenji V. P. Nagashima<sup>1,4</sup>, Naoki Fusada<sup>1</sup>, Sakiko Nagashima<sup>2</sup> and Kazuhito Inoue<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, <sup>2</sup>Research Institute for Integrated Science, <sup>3</sup>Department of Biological Sciences, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan. <sup>4</sup>PRESTO/JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

Purple photosynthetic bacteria do not form a monophyletic group but are phylogenetically distributed with many non-photosynthetic species. Such a distribution has been ascribed to the loss of photosynthesis genes in different lineages. In addition, horizontal (inter-species) transfer of photosynthesis genes has also been suspected to explain the inconsistencies between the branching topologies of the phylogenetic trees based on photosynthetic genes and authentic evolutionary marker genes, *i.e.*, the 16S rRNA gene. In the present study we tried to recreate such gene transfer events in a lab. As a first step of such the “artificial” evolution of photosynthesis, the genes coding for the core subunits of the reaction center complex were exchanged among species of the purple photosynthetic bacteria. Genes coding for the L, M, and cytochrome subunits of the photosynthetic reaction center complex (*pufL*, *-M*, and *-C*) of a  $\beta$ -purple bacterium, *Rubrivivax gelatinosus*,

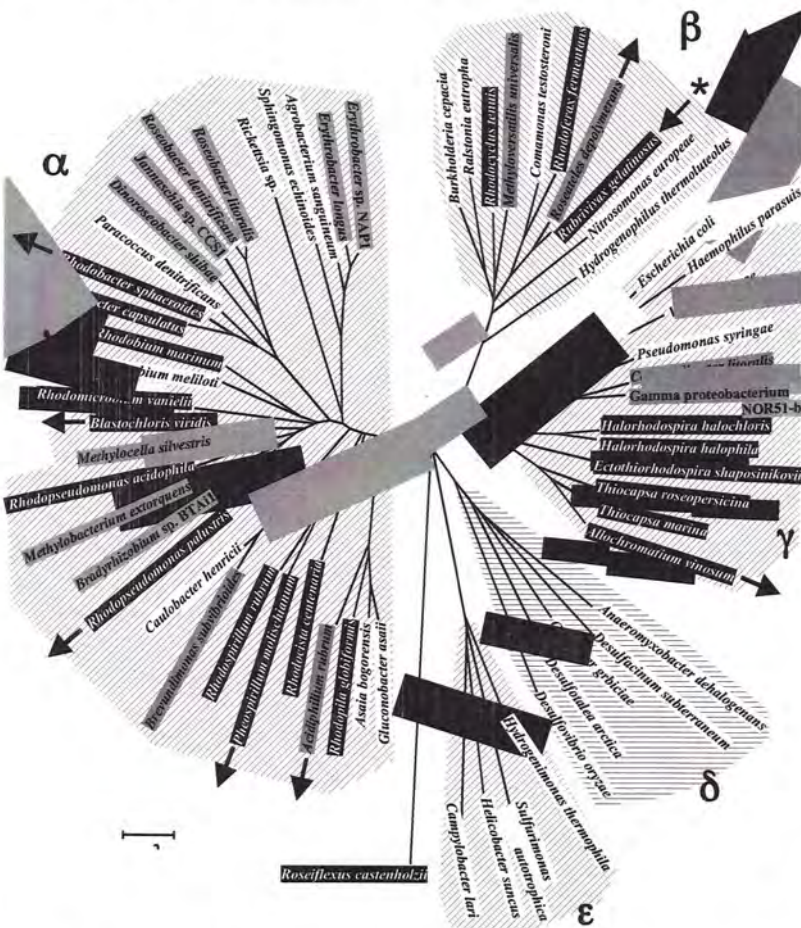


Fig. Phylogenetic tree of purple bacteria (Proteobacteria) based on nucleotide sequences of 16S rRNA.

The names of phototrophic species are shown by reverse contrast. Aerobic photosynthetic species are shown with gray background. Species used for exchange of reaction center genes in this study are marked by arrows. The acceptor species of the genes, *Rubrivivax gelatinosus* is marked by an asterisk.

were removed to create a non-photosynthetic mutant. The genes derived from other seven species of purple bacteria have been introduced into this mutant cell. When four of the seven species, *Roseateles depolymerans* ( $\beta$ ), *Pheospirillum molischianum* ( $\alpha$ ), *Rhodopseudomonas palustris* ( $\alpha$ ) and *Allochromatium vinosum* ( $\gamma$ ), were used as the donors of the photosynthesis reaction center genes, the mutant of *Rvi. gelatinosus* retained the photosynthetic growth ability, although the growth rates were 1.5 to 14 times slower than that of the wild type. This means that the reaction center complex is exchangeable even among far-related purple bacteria and supports an idea that horizontal gene transfer has contributed to evolution of photosynthesis as a more definite factor.

e-mail:

wt503649bw@kanagawa-u.ac.jp

(Kenji V. P. Nagashima)

30-01

## Theoretical Model of the Reaction Pathway Describing Formation of the T-Hg<sup>II</sup>-T Metal-Mediated DNA Base Pair

Jakub Šebera,<sup>1</sup> Jaroslav Burda,<sup>2</sup> Michal Straka,<sup>1</sup> Akira Ono,<sup>3</sup> Chojiro Kojima,<sup>4</sup> Yoshiyuki Tanaka,<sup>5</sup> and Vladimír Sychrovský<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Molecular Spectroscopy, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Flemingovo nám. 2, 16610, Praha 6, Czech Republic, <sup>2</sup> Department of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in Prague, Ke Karlovu 3, 121 16 Prague, Czech Republic, <sup>3</sup> Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa, Yokohama, Kanagawa-ken 221-8686 Japan, <sup>4</sup> Institute for Protein Research, Osaka University, 3-2 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan, <sup>5</sup> Laboratory of Molecular Transformation, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, 6-3 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

### ABSTRACT

The mechanistic pathway describing substitution of two imino protons in T:T mismatched DNA base pair with mercury, the formation of (T)N3-Hg<sup>II</sup>-N3(T) base pair, was proposed and calculated. The mechanism assumes formation of the first Hg<sup>II</sup>-N3(T) bond via deprotonation of N3 imino nitrogen in thymine with hydroxo ligand of Hg<sup>II</sup>. The second Hg<sup>II</sup>-N3(T) bond proceeds via water-assisted tautomerization of thymine. The thermodynamic parameters  $\Delta G_R = -9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_R = -4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , and  $\Delta S_R = 16.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  calculated with the ONIOM (B3LYP:BP86) method agreed with the isothermal titration calorimetric (ITC) measurement by Torigoe and co-workers; Torigoe, Ono, Kozasa, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 13218-13225. The peculiar positive reaction entropy measured previously was explained, and results from both the metal dehydration and the change of chemical bonding.

### INTRODUCTION

The metal linkage to nucleic acids affects significantly their structure and properties. Understanding the metal bonding is clearly essential for targeted, rational design of such materials, which are assumed usable in future nanotechnologies. Among other modifications, the doping of nucleic acids with heavy metals was studied rather extensively and already functional materials include, for example, the fluorescent sensors and artificial nucleic acids.[1,2] The metal-mediated base pairs were intensively studied during last decades and the T-Hg<sup>II</sup>-T is at the moment probably of the best structurally resolved. Its structure was unambiguously determined with the <sup>2</sup>J(N3,N3) NMR J-coupling across linkage [3], Hg<sup>II</sup>-N(T) bonding was characterized with Raman spectroscopy [4], and the reaction enthalpy, entropy, and Gibbs energy for the reaction are known [5]. Only little is known about the chemical reactions for formation of metal-mediated base pairs because capturing and characterization of individual states is difficult. However, the available experimental data enabled us to obtain the reliable picture of the reaction that is coherent with number of experimental observations.

## RESULTS AND DISCUSSION

The mercury reactant was described as a mercury dication surrounded by explicit molecules of water and one hydroxo ligand as it occurs at neutral pH. The trinucleotide double strand DNA molecule was employed in calculations of stationary states bridging the G-C,T:T,T-Hg<sup>II</sup>-T reactant and G-C,T-Hg<sup>II</sup>-T,T-Hg<sup>II</sup>-T product. The calculations involved the middle base pair and [Hg<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>OH]<sup>+</sup> cluster. The complete picture about formation of T-Hg<sup>II</sup>-T base pair was obtained with calculated reaction and activation energies obtained with the model that ensured correct molecular environment of the base pair and the stepwise penetration of mercury dication. The entire dehydration of mercury atom during the reaction that was validated experimentally[6] was actually achieved in the course of calculation.

## CONCLUSION

The substitution of imino protons in T:T mismatched base pair with mercury dication was calculated. The calculated reaction enthalpy was -4.7 kcal mol<sup>-1</sup>, the reaction Gibbs free energy was -9.5 kcal mol<sup>-1</sup> and the reaction entropy was 16.0 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. The calculated thermodynamic parameters agreed with the experimental data by Torigoe.[5] The positive value of reaction entropy was owing to both the metal dehydration and the change of chemical bonding during reaction. We proposed the following reaction scenario. Formation of the first Hg<sup>II</sup>-N3(T) bond facilitated by hydroxo ligand of mercury dication proceeds with relatively small activation barrier. The hydroxo ligand assumed at normal pH is essential for low activation barrier of the first mercury-thymine linkage. The second linkage appeared conditioned by tautomerization of remaining, Hg<sup>II</sup> non-bonded thymine. The energetically demanding tautomerization represents the rate-limiting step of reaction. The *trans* aqua ligand of mercury cation already bound to thymine anion contributes to stability of water-mediated base pair before the regular (T)N-Hg<sup>II</sup>-N(T) linkage occurs. In protonated T-Hg<sup>II</sup>-T base pair, the N3-Hg<sup>II</sup>-O4 linkage is more stable than the regular, experimentally observed N3-Hg<sup>II</sup>-N3 one. We therefore hypothesize that the overstabilization of irregular linkage for protonated base pair might be the driving force of reaction because the intermediate following rate-limiting step might be in this way captured efficiently. When the second imino proton is released to bulk, the regular N3-Hg<sup>II</sup>-N3 linkage is stabilized dominantly in a full correspondence with the experimental data. [7]

## REFERENCES

1. A. Ono, H. Togashi, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, 43, 4300-4302.
2. K. Tanaka, M. Shionoya, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5002-5003.
3. Y. Tanaka, S. Oda, H. Yamaguchi, Y. Kondo, C. Kojima, A. Ono, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 244-245.
4. T. Uchiyama, T. Miura, H. Takeuchi, T. Dairaku, T. Komuro, T. Kawamura, Y. Kondo, L. Benda, V. Sychrovsky, P. Bour, I. Okamoto, A. Ono, Y. Tanaka, *Nucleic Acids Res.* **2012**, 40, 5766-5774.
5. H. Torigoe, A. Ono, T. Kozasa, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 13218-13225.
6. H. Yamaguchi, J. Šebera, Jiro Kondo, S. Oda, T. Komuro, T. Kawamura, T. Daraku, Y. Kondo, I. Okamoto, A. Ono, K. Furuita, J. V. Burda, C. Kojima, V. Sychrovský, Y. Tanaka, Submitted.
7. J. Šebera, J. Burda, M. Straka, A. Ono, C. Kojima, Y. Tanaka, V. Sychrovský, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9884-9894.

\*Corresponding author: vladimir.sychrovsky@uochb.cas.cz

## Structure of Ag(I)-mediated C-C base pair determined by hetero-nuclear NMR spectroscopy

Takenori Dairaku,<sup>1</sup> Itaru Okamoto,<sup>2</sup> Kyoko Furuita,<sup>3</sup> Jukub Šebera,<sup>4</sup> Mathias Bickelhaupt,<sup>5</sup> Shuji Oda,<sup>1</sup> Daichi Yamanaka,<sup>1</sup> Yoshinori Kondo,<sup>1</sup> Vladimír Sychrovský,<sup>4</sup> Chojiro Kojima,<sup>3</sup> Akira Ono,<sup>2</sup> Yoshiyuki Tanaka,<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Japan, <sup>2</sup>Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Japan, <sup>3</sup>Institute for Protein Research, Osaka University, Japan, <sup>4</sup>Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Czech Republic, <sup>5</sup>Department of Theoretical Chemistry, VU University Amsterdam, Nederland

### ABSTRACT

Base-pairing mode of an Ag(I)-mediated C-C base-pair (C-Ag(I)-C) in a DNA duplex were determined with <sup>15</sup>N NMR spectroscopy. In 1-dimensional (1D) <sup>15</sup>N NMR spectra, 1-bond <sup>15</sup>N-<sup>109</sup>Ag *J*-coupling, <sup>1</sup>*J*(<sup>15</sup>N, <sup>109</sup>Ag), was observed for an N3 resonance of each cytosine. This is a solid evidence that the C-Ag(I)-C base-pair is formed through an N3-Ag(I)-N3 linkage. In combination with <sup>15</sup>N resonances of amino groups in the C-Ag(I)-C base-pair, we determined the base-pairing mode of structurally uncharacterized metallo-base-pair, C-Ag(I)-C, for the first time.

### INTRODUCTION

Metal-mediated base-pairs (metallo-base-pairs) are being extensively studied for genetic-code expansions, metal-sensors and developments of conductive nano-wires and nano-devices (1). Although most metallo-base-pairs are generated by using "artificial metal-chelators", even "natural nucleobases" can form metallo-base-pairs, T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C (2,3). The C-Ag(I)-C base-pair was first reported in 2008, based on the observation that a C-C mismatch in a DNA duplex specifically captured Ag(I) ion (3). Since this base-pair was a completely novel metallo-base-pair, its base-pairing mode was not determined at that stage.

In case of the C-Ag(I)-C base-pair in a duplex, it is unclear how to avoid a steric clash between two amino groups of paired cytosine bases in C-Ag(I)-C and their electrostatic repulsion. In Figure 1, possible base-pairing modes to avoid such unfavorable interactions are shown. To eliminate wrong pairing modes, Ag(I)- binding site and chemical structure of the amino group of cytosine bases are

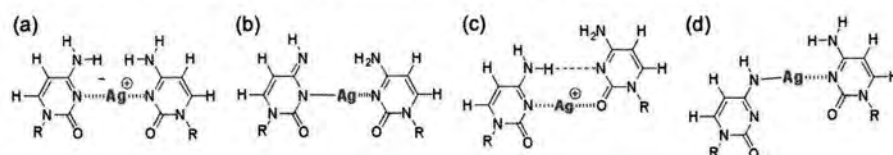
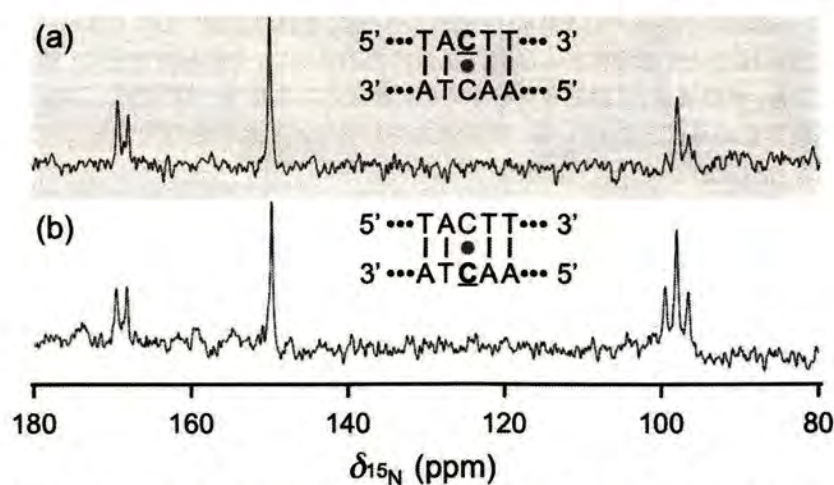


Figure 1. Possible base-pairing mode of the C-Ag(I)-C base-pair

important. To clarify these points, we synthesized 23-base-paired  $^{15}\text{N}$ -labeled DNA duplexes (Figure 2).

## RESULTS AND DISCUSSION

In order to determine (a) Ag(I)-binding site(s) within the C-Ag(I)-C base-pair, we prepared a DNA duplex with a single C-Ag(I)-C base-pair where each cytosine residue was  $^{15}\text{N}$ -labeled. One-dimensional (1D)  $^{15}\text{N}$  NMR spectra of the labeled duplexes were recorded, and 1-bond  $^{15}\text{N}$ - $^{109}\text{Ag}$   $J$ -coupling,  $^1J(^{15}\text{N}, ^{109}\text{Ag})$ , was observed for an N3 resonance of each cytosine (Figure 2). This is a solid evidence that C-Ag(I)-C base-pair is formed through an N3-Ag(I)-N3 linkage. In addition,  $^{15}\text{N}$  resonance of an amino group of each cytosine showed a triplet resonance due to the  $J$ -coupling with two amino protons ( $^1J_{\text{NH}}$ ) (Figure 2). Thus, no isomerization occurred to the amino groups of the C-Ag(I)-C base-pair.



**Figure 2.** 1D  $^{15}\text{N}$  NMR spectra of single-cytosine-labeled DNA duplex. In each spectrum, a labeled cytosine residue is highlighted in bold with and underline.

## CONCLUSION

Based on these  $^{15}\text{N}$  NMR data, we conclude that the chemical structure of the C-Ag(I)-C base-pair is the structure shown in Figure 1a with the N3-Ag(I)-N3 linkage.

## REFERENCES

1. Akira Ono, Hidetaka Torigoe, Yoshiyuki Tanaka and Itaru Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5855-5866 and references cited therein.
2. Yoko Miyake, Humika Togashi, Mitsuru Tashiro, Hiroshi Yamaguchi, Shuji Oda, Megumi Kudo, Yoshiyuki Tanaka, Yoshinori Kondo, Ryuichi Sawa, Takashi Fujimoto, Tomoya Machinami and Akira Ono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173.
3. Yoshiyuki Tanaka, Shuji Oda, Hiroshi Yamaguchi, Yoshinori Kondo, Chojiro Kojima and Akira Ono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 244-245.

\*Corresponding author: tanaka@mail.pharm.tohoku.ac.jp

30-04

## Crystal Structure of DNA duplex containing two consecutive T-Hg(II)-T base pairs

Jiro Kondo,<sup>1,\*</sup> Tom Yamada,<sup>1</sup> Chika Hirose,<sup>1</sup> Itaru Okamoto,<sup>2</sup> Yoshiyuki Tanaka,<sup>3</sup> Akira Ono<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 102-8554 Tokyo, Japan. <sup>2</sup>Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama 221-8686, Japan. <sup>3</sup>Laboratory of Molecular Transformation, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

### ABSTRACT

DNA duplexes containing metal-mediated base pairs so-called metallo-DNAs are attractive biomacromolecular nanomaterials that can be applied to ion-sensors, electric transport nano-wires and DNA magnets. The research on T-Hg(II)-T base pair has a long history over 50 years, and is currently being intensively studied. Herein, we report the first crystal structure of DNA duplex containing two consecutive T-Hg(II)-T base pairs. In the structure, the Hg(II) occupies the center between two T residues. The close proximity of two Hg(II) ions observed in consecutive T-Hg(II)-T pairs suggests that the metallophilic attraction could exist between them and may stabilize the B-form double helix. To support this, the DNA duplex is largely distorted and adopts unusual non-helical conformation in the absence of Hg(II).

### INTRODUCTION

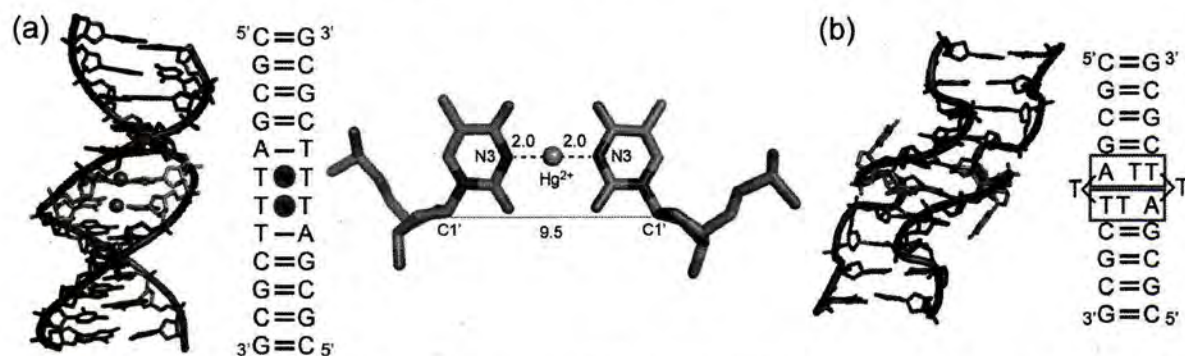
The mercury-mediated T-T base pair (T-Hg(II)-T) has been investigated for more than 50 years. In our previous study, we observed that the Hg(II) significantly stabilizes a DNA duplex by binding selectively to a T-T mismatch (1). Based on the phenomenon observed, we developed a DNA-based sensing system that selectively and sensitively detects Hg(II) in aqueous solution (2). However, structural information of the metallo-DNA duplex containing the T-Hg(II)-T base pair has long been missing. In the present study, we have performed the X-ray analysis of DNA duplex both in the presence and absence of Hg(II) to obtain more detailed structural information.

### RESULTS AND DISCUSSION

In the presence of Hg(II), DNA adopts the standard B-form conformation (Fig. 1a). In the center of the duplex, two Hg(II) ions bridge T bases of T-T mismatches, thereby forming consecutive T-Hg(II)-T base pairs. The distance between the N3 atom of T and the Hg(II) ion is 2.0 Å (Fig. 1a). The N3 nitrogen releases an imino-proton and directly bonds to Hg(II). The N3-Hg(II)-N3 bond is linear. Although the C1'-C1' distances of the T-Hg(II)-T pairs (9.5 Å) are shorter than those of the canonical Watson-Crick base pairs (~ 10.7 Å), the B-form conformation of the metallo-DNA is not distorted. In the B-form DNA, the helical axis runs through the center of base pairs and the Hg(II) ions in the mercury-mediated base

pairs are therefore aligned along the helical axis. The distance between the two Hg(II) is 3.3 Å. The relatively short distance between the two Hg(II) cations implies the duplex stabilization owing to mercury-mercury metallophilic attraction that was suggested in our previous computational and spectroscopic studies (3, 4). A similar observation was recently reported for the NMR solution structure of a B-DNA duplex containing three consecutive imidazole-Ag(I)-imidazole base pairs (5, 6).

In the absence of Hg(II), DNA duplex adopts unusual non-helical conformation (see Fig. 1b), which is totally different from the B-DNA observed in the presence of Hg(II). The terminal parts of the duplex composed of alternating G=C base pairs take a left-handed Z-form conformation. On the other hand, the central part adopts right-handed helix containing two consecutive A-T-T triplets. Therefore, the whole DNA molecule can be characterized as a non-helical structure with notably distorted central part. The structure obtained in the absence of Hg(II) clearly approved that Hg(II) ions are necessary for this DNA duplex to maintain the B-form conformation, owing not only to the T-Hg(II)-T pair formation but also to the stabilization through the metallophilic attraction of the consecutive Hg(II) ions.



**Figure 1.** Crystal structures of DNA with consecutive T-T mispairs in the presence (a) and absence (b) of Hg(II)

## CONCLUSION

The crystal structure of the mercury-containing DNA duplex provides the detailed geometrical information of the T-Hg(II)-T base pair and Hg(II)-Hg(II) metallophilic attraction in DNA duplex, which are definitely useful as bases for expanding structural and theoretical studies of the mercury-mediated base pair and also for designing metal-conjugated nucleic acid nanomaterials.

## REFERENCES

1. Y. Miyake, H. Togashi, M. Tashiro, H. Yamaguchi, S. Oda, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kondo, R. Sawa, T. Fujimoto, T. Machinami, A. Ono. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2172-2173.
2. A. Ono, H. Togashi. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4300-4302.
3. L. Benda, M. Straka, Y. Tanaka, V. Sychrovský. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 100-103.
4. L. Benda, M. Straka, V. Sychrovský, P. Bouř, Y. Tanaka. *J. Phys. Chem. A.* **2012**, *116*, 8313-8320.
5. S. Johannsen, N. Megger, D. Böhme, R.K.O. Sigel, J. Müller. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 229-234.
6. S. Kumbhar, S. Johannsen, R.K.O. Sigel, M.P. Waller, J. Müller. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, in press.

\*Corresponding author: j.kondo@sophia.ac.jp



P019

## Synthesis of pro-drug type oligonucleotides having biodegradable protecting groups

Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono\*

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, JAPAN

### ABSTRACT

We synthesized thymidyl(3'-5')thymidine derivatives of which phosphodiester linkages were protected by enzyme degradable protecting groups which containing ester structures. In the presence of esters, the protecting groups were degraded and free thymidyl(3'-5')thymidine was observed.

### INTRODUCTION

Because an oligonucleotide has negative charges at phosphodiester groups, it cannot penetrate the cell membrane. This is a major obstacle in the development of the nucleic acid based-drugs.

Modified oligonucleotides have been used for developing pro-drugs (Prooligos) [1]. Because the phosphodiester groups are protected, prooligos do not have negative charges, thus prooligos can be taken into cells. Since the protecting groups are sensitive for enzymatic degradation, prooligos are converted into bioactive oligonucleotides by the action of enzymes inside the cells.

For developing biodegradable protecting groups for phosphodiester linkages, we referred two studies. Wang *et al* used a *cis*-*O*-coumaric acid derivative for developing biodegradable protecting groups (Fig. 2a)[2]. Acethyl group on the phenolic hydroxyl group was first deprotected by esterases

and then a free hydroxyl group attacks the amide group to give free amino group. Greenwald and

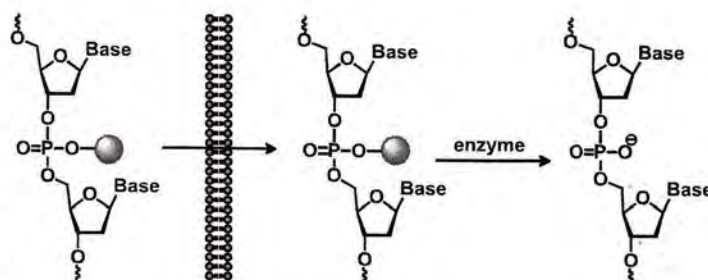


Figure 1. a schematic representation for prooligo.

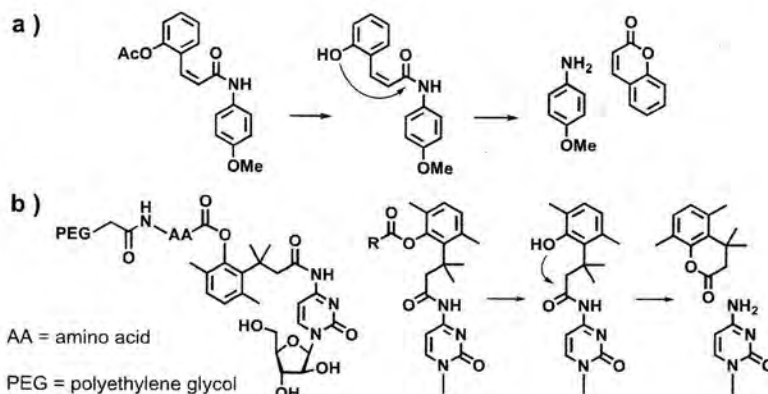


Figure 2.

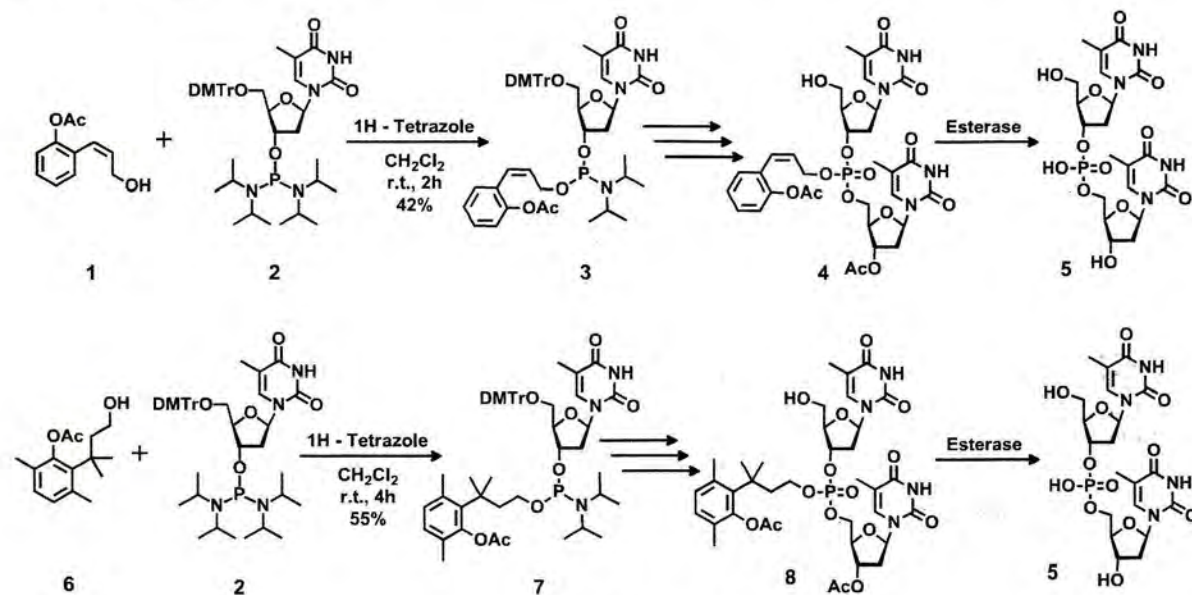
colleagues reported a biodegradable protecting group which were efficiently deprotected by the trimethyl lock effect (Fig. 2b)<sup>[3]</sup>.

In this study, these strategies were applied to develop biodegradable groups for protecting phosphodiester linkages.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis and enzymatic decomposition of thymidyl(3'-5')thymidine having biodegradable protecting groups.

Compound **1** and compound **6**, prepared by reported methods<sup>[2,3]</sup>, were used for synthesis of thymidine-3'-*O*-phosphoramidite unit **3** and **7**, which were converted to protected thymidyl(3'-5')thymidine derivatives **4** and **8** (Scheme 1): Compound **4** and **8** were treated with a commercially available esterase (from Porcine Liver, Sigma-Aldrich) and the reaction mixtures were analyzed by HPLC. A Peak corresponding to free thymidyl(3'-5')thymidine **5** was observed for each reaction mixture.



Scheme 1.

## CONCLUSION

We have synthesized thymidyl(3'-5')thymidine derivatives having the biodegradable protecting groups at phosphodiester linkages. The protected dimers were treated with esterases, and generation of unprotected thymidyl(3'-5')thymidine was confirmed by HPLC.

## REFERENCES

- [1] G. Tosquellas, K. Alvarez, C. Dll'Aquila, F. Morvan, J. J. Vasseur, J. L. Imbach, B. Rayner, *Nucleic Acids Res.*, **1998**, *26*, 2069-2074.
- [2] B. Wang, H. Zhang, A. Zheug, W. Wang, *Bioorg. Med. Chem.*, **1998**, *6*, 417-426.
- [3] R. B. Greenwald, Y. H. Choe, C. D. Conover, K. Shum, D. Wu, M. Royzen, *J. Med. Chem.*, **2000**, *43*, 475-487.

\*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp

P021

## Development of hypoxia activatable protecting groups for nucleotides and oligonucleotides for pro-drug approach

Koichi Iketani, Itaru Okamoto, Hisao Saneyoshi and Akira Ono\*

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University  
3-27-1 Rokkakubashi, kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan.

### ABSTRACT

We used *o*-nitro phenyl propanoyl group for protecting exo-cyclic amino groups in nucleobases. A 4-amino-protected 2'-deoxycytidine derivative was synthesized and it was treated in hydrogenation reaction to give free 2'-deoxycytidine and 3,4-Dihydro-2(1*H*)-quinolone which was generated for the protecting group.

### INTRODUCTION

Pro-drug approach is commonly used for drug development and for improving cell-penetration, specific site release, prolonged release and avoiding undesired catabolic process<sup>[1]</sup>. In the field of cancer chemotherapy, nucleoside, nucleotide and its oligonucleotide have been promising candidate for Pro-drug approach<sup>[2]</sup>. To date, protecting group of nucleobase, sugar and phosphate has been developed to increase bio-availability. For instance, nucleoside derivatives such as Cytarabine (AraC), 5-Aza-2'-deoxy-cytidine and Gemcitabine were sensitive against cytidine deaminase (CDA)<sup>[3]</sup>. To escape from CDA, protection of amino group on the cytosine moiety is one of practical solutions. Solid tumor is well known as hypoxia condition<sup>[4]</sup>. Our focus is the development of hypoxia sensitive protecting group for cytosine (Fig. 1). Nitro aromatic skeletons were contained in previously reported hypoxia sensitive protecting group<sup>[5]</sup>. An expected deprotection mechanism is follows; first a nitro group is reduced to give an amino- group which react to an amido carbonyl, to give free 2'-deoxycytidine and 3,4-Dihydro-2(1*H*)-quinolone.

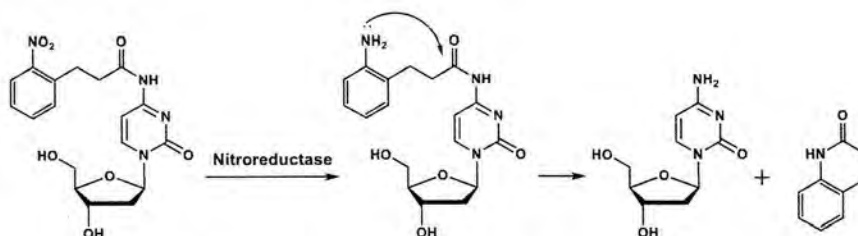
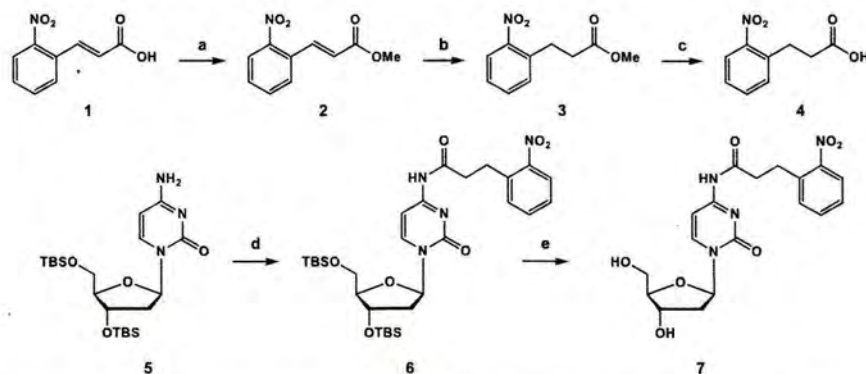


Figure 1. A structure of a protected 2'-deoxycytidine and an expected deprotection scheme.

### RESULTS AND DISCUSSION

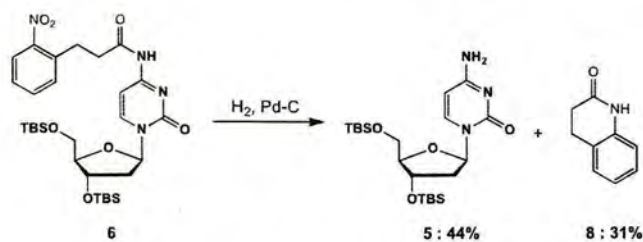
A synthetic scheme is shown in Fig. 1. Starting from commercially available *o*-nitro cinnamic acid,

*o*-nitropropanoic acid **4** was synthesized. **4** and a sugar-protected 2'-deoxycytidine **5** were reacted with diisopropylcarbodiimide to give amino protection to give a protected 2'-deoxycytidine **6**.



**Scheme 1.** Reagents and conditions: (a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , MeOH, reflux, (96%); (b)  $\text{H}_2$  baroon, Wilkinson catalyst, THF, rt, (93%); (c) NaOH, MeOH, rt, (100%); (d) compound **4**, DIC, DMAP, THF, rt, (61%); (e)  $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ , THF, rt, (70%).

Hydrogenation of **6** gave amino free nucleoside **5** and a cyclic amide, 3,4-Dihydro-2(1*H*)-quinolone **8**, generated from the protecting residue (Scheme 2). **8** was purified and a structure was confirmed by  $^1\text{H-NMR}$ .



**Scheme 2.**

## CONCLUSION

We have developed hypoxia sensitive protecting group for nucleobase and demonstrated usefulness of this protecting group.

## REFERENCES

1. R. B. Silverman, *The ORGANIC CHEMISTRY of DRUG DESIGN and DRUG ACTION*. Second Edition. ELSEVIER, 2004.
2. S. C. Tobias, R. F. Borch, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 4475.
3. E. Moysan, G. Bastiat, J. -P. Benoit, *Molecular Pharmaceutics.*, **2012**, *10*, 430.
4. M. Höckel, P. Vaupel, *Journal of the National Cancer Institute.*, **2001**, *93*, 266.
5. (a) Z. Nan, T. Chunyan, C. Puqin, Z. Peizhuo, Z. Yufen, J. Yuyang., *Chem. Commun.*, **2009**, 3216-3218. (b) C. Ke, W. Wei, Q. Dezhong, Z. Haoting, X. Wei, L. Caijie, Y. Menghui, Z. Biliang., *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 4281.

\*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp

P030

## Formation of consecutive thymine-Hg<sup>II</sup>-thymine base pairs catalyzed by DNA polymerases

Chizuko Tagawa,<sup>1</sup> Tatsuya Funai,<sup>1</sup> Osamu Nakagawa,<sup>1</sup> Shun-ichi Wada,<sup>1</sup> Hidetaka Torigoe,<sup>2</sup> Akira Ono,<sup>3</sup> and Hidehito Urata<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Osaka University of Pharmaceutical Sciences, <sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, <sup>3</sup>Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

### ABSTRACT

To investigate the enzymatic formation of consecutive mercury(II)-mediated T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs, we performed primer extension reactions in the presence of Hg<sup>II</sup> ions by the Klenow fragment (KF). The result showed that TTPs were incorporated into the sites opposite two and three consecutive thymine residues in the templates through the formation of consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs under typical conditions.

### INTRODUCTION

The interactions of metal ions with natural and artificial nucleobases have been reported in recent years (1). For example, in oligodeoxynucleotide (ODN) duplexes, a thymine-thymine (T-T) mismatch base pair selectively captures a Hg<sup>II</sup> ion, and the Hg<sup>II</sup> ion specifically stabilize the T-T mismatch through the

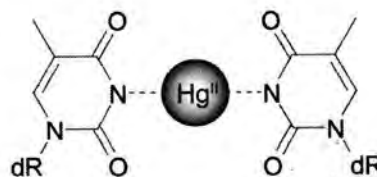


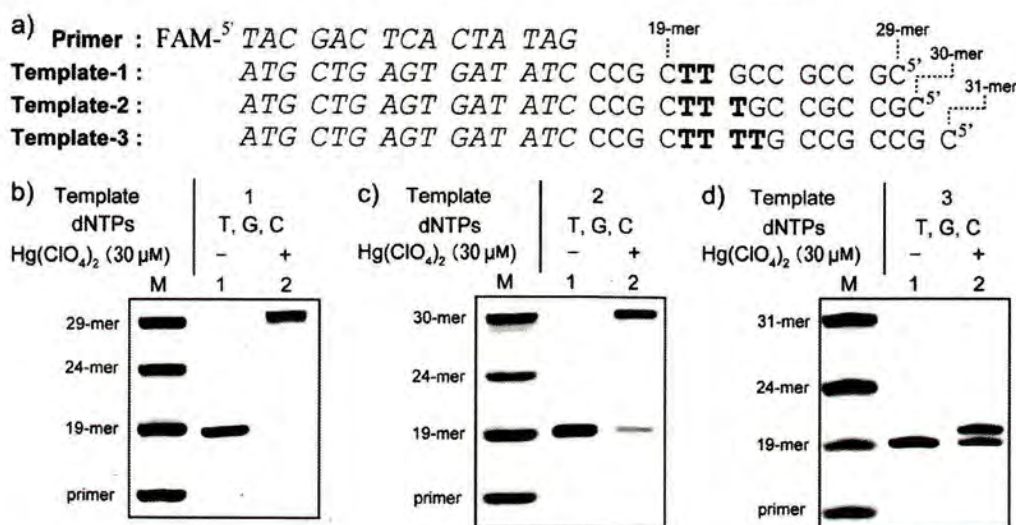
Figure 1. Structure of T-Hg<sup>II</sup>-T base pair.

formation of the thymine-Hg<sup>II</sup>-thymine (T-Hg<sup>II</sup>-T) base pair (Figure 1) (2). We previously reported that DNA polymerases specifically incorporated TTP at the site opposite thymine in the template to elongate the primer strand only in the presence of Hg<sup>II</sup> ions (3). It was reported that in the binding of two Hg<sup>II</sup> ions to two consecutive T-T mismatched base pairs in duplex ODNs, the second Hg<sup>II</sup> ion showed higher affinity than the first Hg<sup>II</sup> ion to the T-T mismatch (4). This may suggest the multiple alignments of Hg<sup>II</sup> ions in duplex DNA to be favorable. Then, we focused on the enzymatic formation of consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs and herein report the extension reactions in the presence of Hg<sup>II</sup> ions by using templates with consecutive T residues.

### RESULTS AND DISCUSSION

In order to examine the formation of consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T metal-mediated base pairs, we designed three templates containing consecutive two, three and four thymine residues (Figure 2a). The primer extension experiments were carried out with the Klenow fragment (KF). The reaction without Hg<sup>II</sup> ions was terminated at the site opposite the first T in each template to yield the 19-mer product (Figure 2b-d, lane 1), because the enzyme does not incorporate thymine into the site opposite T residue in the template strand without Hg<sup>II</sup> ions. On the other hand, in the presence of Hg<sup>II</sup> ions, the extension reactions with

template-1 proceeded to afford the full-length product (29-mer) (Figure 2b, lane 2). This result indicated that KF incorporated two TTPs into the site opposite two consecutive thymine residues in the template-1 through the formation of two consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs. Moreover, in the case of using template-2, KF was also capable of elongating the primer to yield the full-length products (30-mer) (Figure 2c, lane 2). However, the primer extension reaction using template-3 afforded the 20-mer product, and the full-length product was not produced regardless of the presence of Hg<sup>II</sup> ions (Figure 2d, lane 2). Thus, KF formed two and three consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs in the presence of Hg<sup>II</sup> ions, although KF was unable to form four consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs under the same conditions.



**Figure 2.** a) Sequences of the 5'-labeled primer and three templates (template-1, template-2, template-3). 20% PAGE analysis of primer extension reactions using the b) template-1, c) template-2 and d) template-3. The conditions of primer extension reactions are as follows: Primer extension reactions (20 μM) contained 100 nM primer, 150 nM template, 10 μM dNTPs, 0.2 unit Klenow fragment (KF, NEB), 10 mM Tris-HCl (pH7.9), 50 mM NaCl, 10 mM MgCl<sub>2</sub> and 8 μM DTT in the presence or absence of 30 μM Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. The reactions were allowed to react at 37 °C for 1 hr.

## CONCLUSION

We showed that in the presence of Hg<sup>II</sup> ions, KF is able to incorporate TTPs into the sites opposite consecutive thymine residues in the template strand, and form three consecutive T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs under typical conditions. Our finding would be useful in the synthesis of long chain double-stranded DNA containing multiple T-Hg<sup>II</sup>-T base pairs.

## REFERENCES

1. Y. Takezawa, M. Shionoya, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 2066-2076.
2. Y. Miyake, H. Togashi, M. Tashiro, H. Yamaguchi, S. Oda, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kondo, R. Sawa, T. Fujimoto, T. Machinami, A. Ono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2172-2173.
3. H. Urata, E. Yamaguchi, T. Funai, Y. Matsumura, S. Wada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6516-6519.
4. H. Torigoe, Y. Miyakawa, A. Ono, T. Kozasa, *Thermochim. Acta*, **2012**, 532, 28-35.

\*Corresponding author: urata@gly.oups.ac.jp

P048

## Synthesis of a RNA detecting probe which binds a 3'-end sequence of a target RNA and increase fluorescence intensity

Kentaro Ohno, Hisao Saneyoshi, Akira Ono\*, Itaru Okamoto

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1  
Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, JAPAN

### ABSTRACT

We synthesized a new RNA detecting probe which consisting of a DNA strand, a fluorescing group, and a phenyl boronic acid residue. Fluorescence of a solution containing the probe was increased by adding a target strand. We expected a RNA detection mechanism of the probe as follows. The DNA strand of the probe binds to a 3'-end sequence of a target RNA to form a double helical structure, then the boronic acid residue of the probe and a diol group at the 3'-end of RNA form boronate esters, which increase the fluorescence emission of the probe.

### INTRODUCTION

Recently, functions of RNA molecules in the cell have been of prime interest. For investigation of RNA functions, efficient methods for selectively detecting a target RNA molecule in a mixture of numerous numbers of RNA molecules in a cell have been desired.

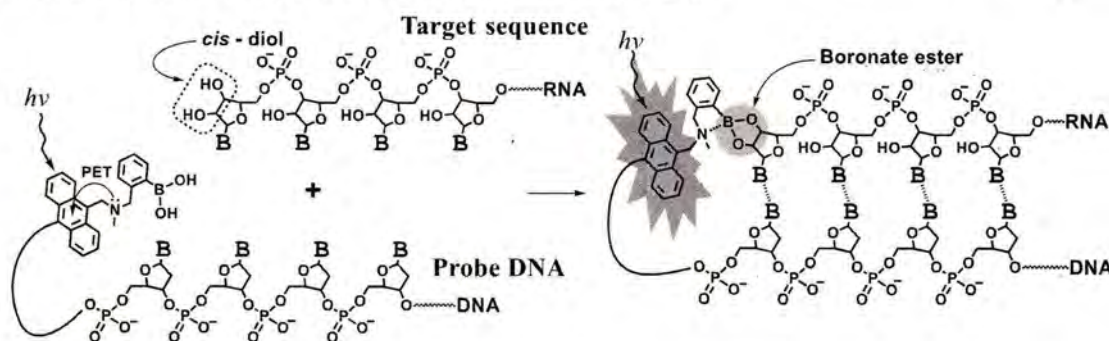


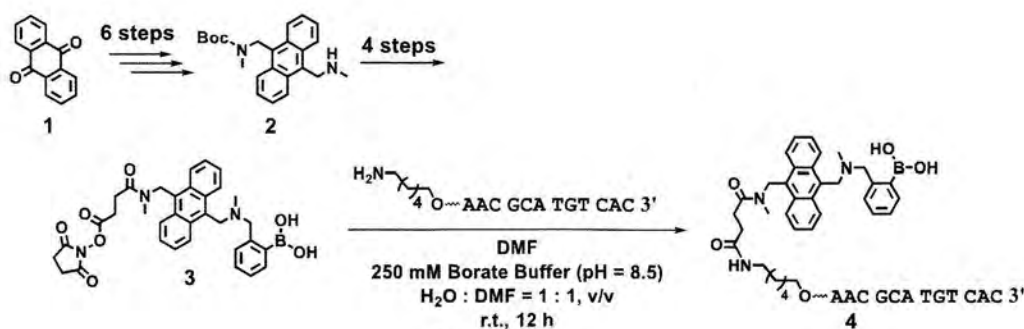
Figure 1. Schematic representation of the RNA detecting probe.

In this paper, we propose a new method for sequence specifically detecting a RNA molecule by using a novel synthetic short DNA carrying a boronic acid group attached to a fluorescent group (Figure 1). A fluorescence intensity of the probe in a solution is decreased by PET between the fluorescent group and an amino group to which the phenyl boronic acid attached [1]. Since a DNA sequence of the probe is complementally to a 3'-end sequence of a target RNA, a double helical structure is formed, then, the boronic acid of the probe and a diol at the 3'-end of the RNA, those placed close to each other, form a

cyclic boronate ester structure, which changes the electron density of a neighboring amino group, and may decrease PET between the fluorescent group and the amino group. Consequently, the fluorescence intensity increases.

## RESULTS AND DISCUSSION

As shown in scheme 1, compound **2** was prepared *via* 6 steps from anthraquinone **1**<sup>[2,3]</sup>. NHS-activated unit **3** was prepared *via* 4 steps from **2**, and then was reacted with an aminoalkyl-DNA to give an oligonucleotide probe **4**.



Scheme 1.

Fluorescence spectra of **4** is shown in Fig. 2 (-○-). Fluorescent intensity of probe was increased by the addition of an oligonucleotide carrying uridine moiety at the 3'-end (-●-), and large excess of uridine (-□-).

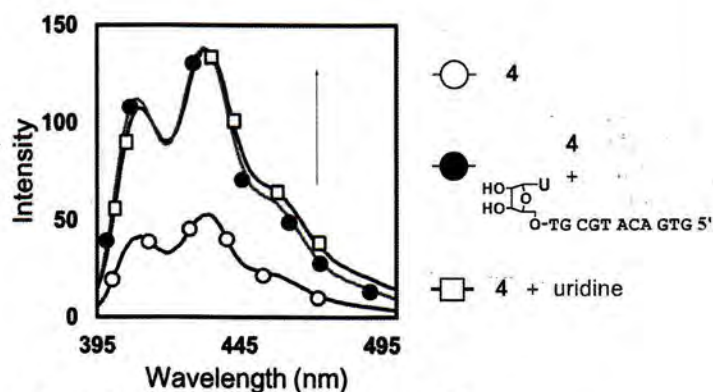


Figure 2. Fluorescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}}$  379 nm). 4:100 nM, target sequence: 100 nM, uridine: 10 mM, in 100 mM Phosphate buffer (pH 8), 100 mM NaClO<sub>4</sub>, r.t.

## CONCLUSION

A novel RNA detecting probe containing fluorescing group and phenyl boronic acid residue was synthesized. Fluorescent intensity was increased by addition of the target oligonucleotide.

## REFERENCES

1. E. Nakata, T. Nagase, S. Shinkai, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 490-495.
2. M. Castillo, I. A. Rivero, *ARKIVOC*, **2003**, *11*, 193-202.
3. W. Yang, H. Fan.; X. Gao, S. Gao, V. V. R. Karnati, W. Ni, W. B. Hooks, J. Carson, B. Weston, B. Wang, *Chemistry & Biology*, **2004**, *11*, 439-448.

\*Corresponding author: akiraono@kanagawa-u.ac.jp



P050

## Synthesis and properties of the DNA probe having modified pyrimidine bases

Kana Koze, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono\*

Department of Material & Life chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University  
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawaku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, JAPAN

### ABSTRACT

We synthesized a novel DNA probe (hairpin probe) which consists of both a duplex and a single-stranded part. A sequence of the single-stranded part was complementary to the 5'-terminal sequence of a target DNA. The hairpin probe and a target DNA formed more stable complex than that of a normal single-stranded probe and the target. 5-modified pyrimidine bases were introduced into hairpin probes and their effects for distinguishing the target and bulk DNA were examined.

### INTRODUCTION

Yoshida *et al* reported that a DNA probe, consisting of both duplex and single-stranded components tightly bound to a 5'-terminal sequence of a target DNA.<sup>[1]</sup> The duplex part is largely stabilized by covalently linking an end base pair (Fig. 1).” A hairpin probe–target complex” was more thermally stable than “a single strand probe–target complex”, probably because neighboring the duplex part of the hairpin probe stabilized the complex. In this study, hairpin probes containing modified pyrimidine bases were synthesized and stabilities of their complexes with the target were examined by thermal denaturation studies.

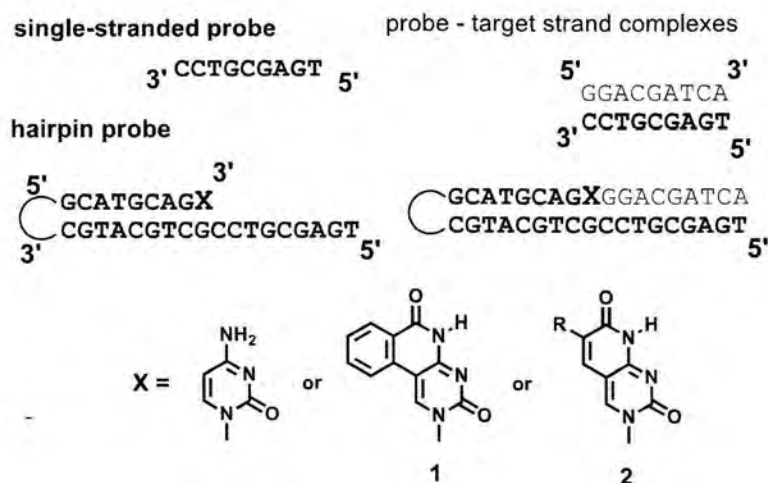


Figure 1. Structure of the probes

## RESULTS AND DISCUSSION

As modified pyrimidine bases, benzopyridopyrimidine<sup>[2]</sup> and pyridopyrimidine<sup>[3]</sup> bases were introduced into hairpin probes (Fig. 1). The modified pyrimidine nucleosides were synthesized according to the reported methods<sup>[2,3]</sup> and attached to a controlled pore glass which were used for DNA synthesis. Synthesized probes containing the modified bases were deprotected and purified by general procedures. Stabilities of the probe-target complexes were determined by thermal denaturation method. Thermal denaturation profiles are shown in Fig. 2. Two transitions were observed in the profile of the “probe-target complex” (-□-). A transition with a higher  $T_m$  value corresponded to a dissociation of the duplex part of the probe, and other with a lower  $T_m$  value corresponded to dissociation of the “probe-target complex”. It was notable that a  $T_m$  value of “probe-short DNA (-●-)” was much lower than that of “probe-target (-□-)”. The hairpin probe could efficiently distinguish the target DNA and shorter DNA strands with similar sequences.

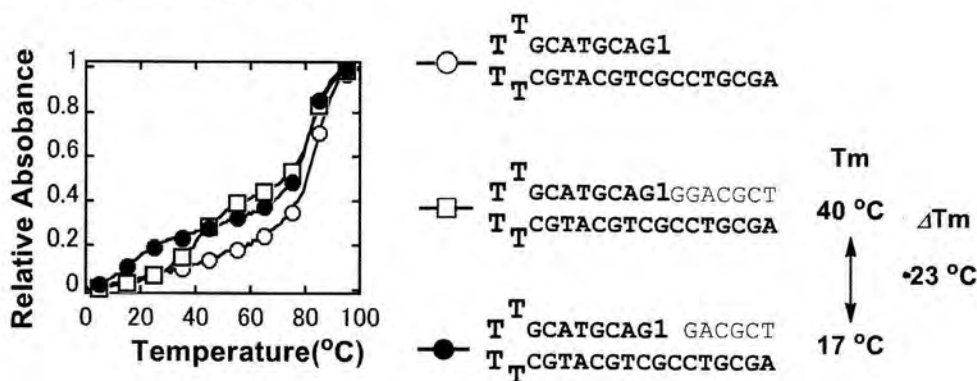


Figure 2. Profiles of thermally induced transitions

## CONCLUSION

We have synthesized oligonucleotide probes containing modified pyrimidine bases at the 3'-end. Stabilities of complexes formed by the probe and a target DNA and a shorter DNA were examined by thermal denaturation method. The probe formed a stable complex with the target DNA.

## REFERENCES

- [1] K. Yoshida, I. Okamoto, A. Ono, ISNAC 2010, 70-71.
- [2] A. Okamoto, K. Tainaka, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4972-4973.
- [3] S. Fang *et al*, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 592-597.

\*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp

P081

## Synthesis and mercury(II) ion binding of a thymine dimer in which two thymines are linked by an alkyl chain

Shunichi Takasaki, Hiroyuki Yabe, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono\*

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, JAPAN

### ABSTRACT

We synthesized a thymine dimer in which two thymine residues are linked by an alkyl chain. Binding of Hg(II) ions and the thymine dimer was studied by UV-Vis spectroscopy. Hg(II) ions in aqueous solutions were extracted to organic solutions containing the thymine dimer.

### INTRODUCTION

A Hg(II) ion highly specifically binds to a thymine-thymine (T-T) pair in a DNA duplex and a stable mercury ion mediated base pair, thymine-Hg(II)-thymine, is formed (Fig.1)<sup>[1]</sup>. A goal of this study is development of Hg(II) ion scavengers by using the phenomenon. We expected that Hg(II) ions can be selectively captured by synthetic thymine-thymine dimers.

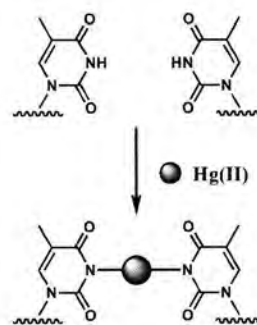
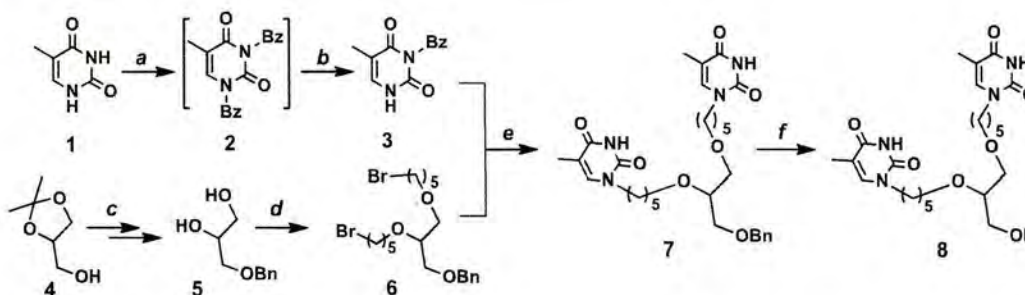


Figure 1. Structure of a T-Hg(II)-T complex

### RESULTS AND DISCUSSION

Starting from thymine **1**, 3N-benzoyluracil **3** was prepared following reported procedure<sup>[2]</sup>. On the other hand, starting from **2**, 2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol, **6** was prepared<sup>[3]</sup>. Then, **6** and **3** was reacted to give a thymine dimer **7** which was converted to a free dimer **8**.



**Scheme 1.** Reagents: a; Benzoyl chloride / acetonitrile-pyridine. b; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1,4-dioxane. c; (1) benzyl bromide, NaH / DMF, (2) 60% AcOH/aq. d; 1,5-dibromopentane, NaH / DMF. e; 1) NaH, DMF then H<sub>2</sub>O. f; 10% Pd/C, H<sub>2</sub> / MeOH.

Next, absorption spectra of a solution containing **8** was monitored as Hg(II) ions were added (Fig. 2). As Hg(II) concentration increased, absorption at around 260 nm decreased (Fig. 2a). A graph, optical densities at 265 nm vs Hg(II) concentrations, is shown in Fig. 2b. A transition point was observed near

$[\text{Hg(II)}]/[\mathbf{8}] = 1$ , which suggested that Hg(II) ion was captured between thymine residues.

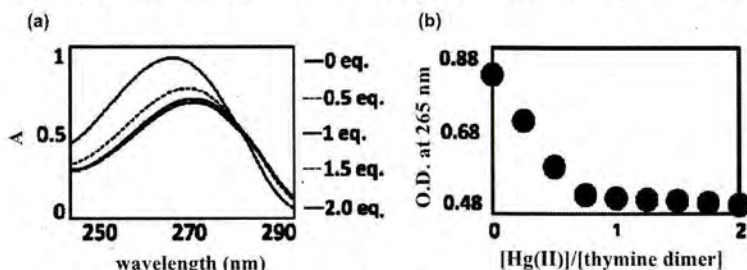


Figure 2

An aqueous Hg(II) solution was placed and an organic solution ( $\text{CHCl}_3$ ) were placed in a tube, then thymine dimer **7** was added into a tube and whole was variously mixed (Fig. 3, left). Hg(II) concentrations of the aqueous solutions before and after extraction were measured (Fig. 3, right). Because Hg(II) ions were captured by **7** and brought into the organic solution, Hg(II) concentration of the aqueous solution was decreased. As a control, DOWEX (50WX8, 49  $\mu\text{mol}$  of  $-\text{SO}_3\text{H}$  residues) was used. Thymine dimer **7** showed a Hg(II) ion binding ability similar to that of DOWEX.

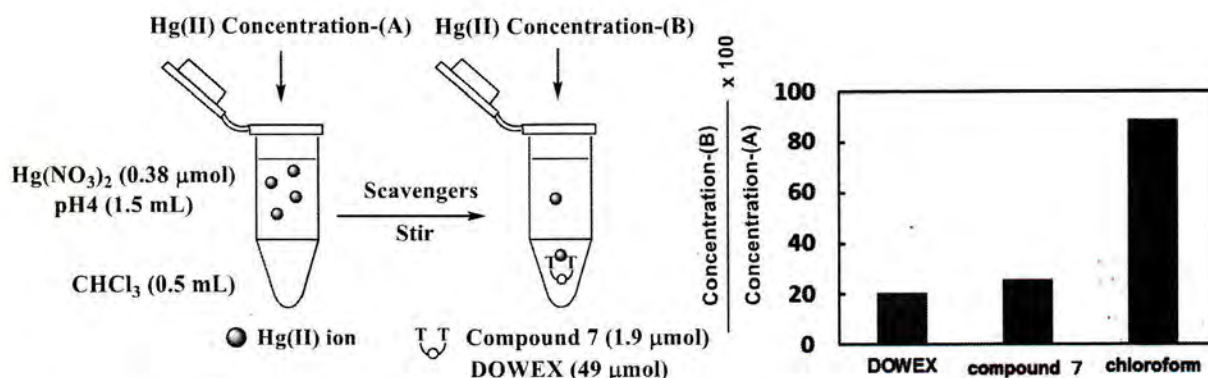


Figure 3. Extraction experiments of Hg(II) ions from aqueous solutions into organic solutions containing thymine dimers

## CONCLUSION

We synthesized thymine dimers in which two thymine residues are linked by alkyl chains. The synthesized thymine dimers showed Hg(II) ion binding ability. Hg(II) ions in aqueous solutions were extracted to organic solutions containing the thymine dimer.

## REFERENCES

- [1] A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5855-5866
- [2] M. Frieden, M. Giraud, C. B. Reese, Q. Song, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2827-2832.
- [3] J. Xia, Y. Z. Hui *Chem. Pharm. Bull.*, **1999**, *47*(11) 1659-1663

\*Corresponding author: akiraono@kanagawa-u.ac.jp

P131

## Binding of Ag(I) ions by cytosine-cytosine pairs in DNA duplexes

Masato Sugimoto, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono\*

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University.  
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, Japan.

### ABSTRACT

Both hairpin type anti-parallel and parallel duplexes, having T4 loops, were synthesized. The duplex regions of the hairpin structures consisted of A-T pairs and C-C mispairs. Thermal stabilities of the hairpin structures were examined by thermal denaturation studies in the absence and in the presence of Ag(I) ions. Both the anti-parallel and the parallel duplexes were stabilized in the presence of Ag(I) ions.

### INTRODUCTION

The highly selective binding of a Ag(I) ion with a C-C base pair has been reported to form a silver ion-mediated base pair, C-Ag(I)-C<sup>[1]</sup>. Interestingly, C-Ag(I)-C pairs were formed in both antiparallel and parallel duplexes (Fig. 1)<sup>[2]</sup>. In antiparallel duplexes, C-Ag(I)-C is in “Watson-Crick geometry”, and C-Ag(I)-C is in “reverse Watson-Crick geometry” in parallel duplexes. A short parallel duplex containing a C-Ag(I)-C was more stable than that of anti-parallel orientation by examining thermal denaturation<sup>[2]</sup>. In this report, we studied stabilities and Ag(I) ion binding properties of anti-parallel and parallel duplexes containing consecutive C-C pairs.

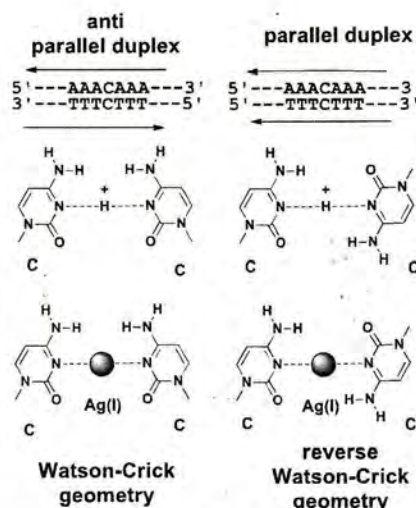


Figure 1

### RESULTS AND DISCUSSION

We synthesized hairpin duplexes containing consecutive C-C pairs (Fig. 2). Stabilities of them in the presence of Ag(I) ions were examined by thermal denaturation experiments, and Ag(I) binding properties of the duplexes were studied by ESI-Mass spectroscopy.

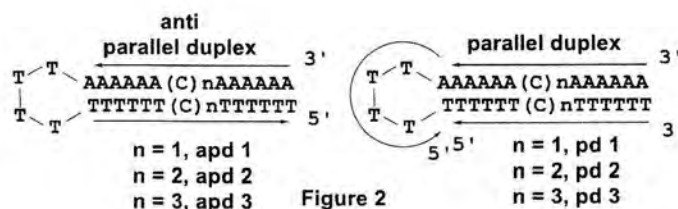


Figure 2

Thermal denaturation experiments :  $T_m$  values the hairpin duplexes in the presence of various concentrations Ag(I) ions are shown in Fig 3. As concentrations of Ag(I) ions increased,  $T_m$  values of

duplexes became higher. All anti-parallel duplexes (upper graphs) were almost fully stabilized in the presence one equivalent of Ag(I) ions to each C-C pair. Namely, all C-C pairs in the anti-parallel duplexes captured Ag(I) ions and were converted to C-Ag(I)-C pairs. The phenomenon was confirmed by ESI-mass spectroscopy (Fig. 4, left). In contrast, C-C pairs in the parallel duplexes seemed not to be fully converted to C-Ag(I)-C pairs (lower graphs). In the case of pd2 which containing two C-C pairs, one equivalent of Ag(I) ions bound and almost fully stabilized. Namely, one C-C pair was converted to C-Ag(I)-C, but remained C-C pair was free. For pd3, two equivalents of Ag(I) ions bound to the duplex for almost fully stabilize it. Two C-C pairs in dp3 were converted to C-Ag(I)-C pairs and one C-C pair was free.

**ESI-mass spectroscopy** : ESI-mass spectra of the duplexes in the presence of excess of Ag(I) ion supported the results of the thermal denaturation study (Fig. 4). A peak corresponding to 2 : 1 complex of Ag(I) and dp3 was observed (right-bottom), which may indicated one C-C pair was free.

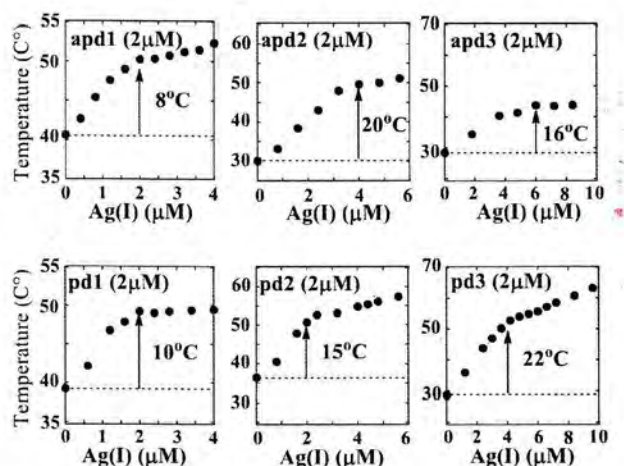


Figure 3.

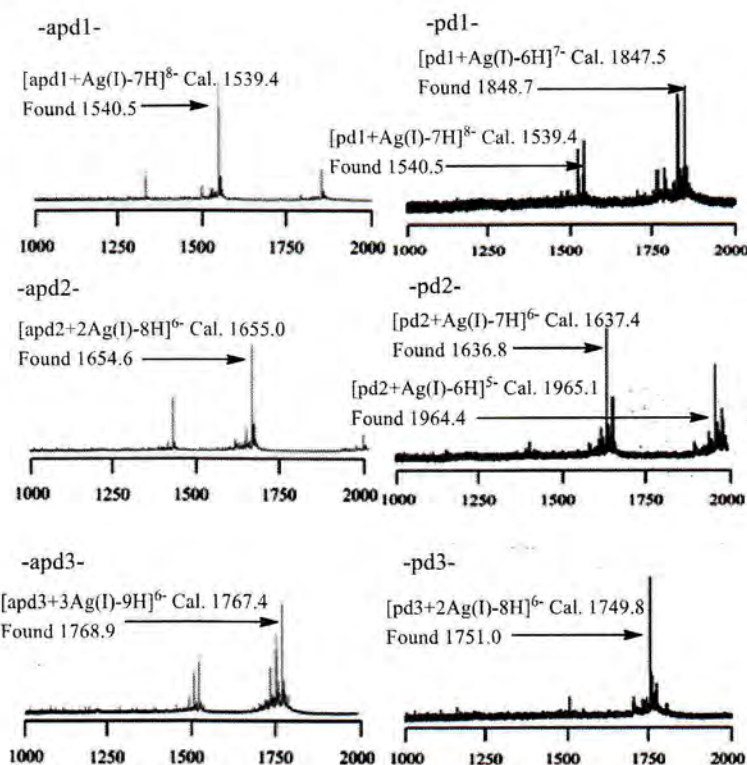


Figure 4.

## CONCLUSION

We found that binding properties of Ag(I) ions and C-C pairs in anti-parallel and parallel duplexes were different. Further study using duplexes with various sequences is in progress.

## REFERENCES

1. A. Ono, S. Cao, H. Togashi, M. Tashiro, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Comm.*, **2008**, 4825-4827.
2. T. Ono, K. Yoshida, Y. Saotome, R. Sakabe, I. Okamoto, A. Ono, *Chem. Comm.*, **2011**, 1542-1544.

\*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp

P133

## Metal ion binding by modified pyrimidine pairs in DNA duplexes

Yuki Ando, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto and Akira Ono\*

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University.  
3-27-1 Rokkakubashi, kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan.

### ABSTRACT

DNA duplexes containing 4*N*-substituted cytosine base pairs were synthesized and their metal ion binding properties were investigated. Thermal denaturation studies of these modified DNA duplexes in the presence of various metal ions revealed that the DNA duplexes containing a 4*N*-methoxycytosine base pairs were slightly stabilized in the presence of Ag(I) and Hg(II) ions.

### INTRODUCTION

Thymine-thymine (T-T) and cytosine-cytosine (C-C) mismatches in duplexes selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions to form the corresponding metalbase pairs (T-Hg-T and C-Ag-C) [1,2] as shown in Figure 1. It has been known that slight modifications of pyrimidine bases largely alter their metal ion binding properties. For example, A 5-fluorouracil pair in a DNA duplex changes binding metal ions corresponding to solution pH, such as Hg(II) ions in slightly acidic solutions and Ag(I) ions in slightly basic solution.[3] Two Ag(I) ions are bound to a 2-thiothymine pair and form a highly stable metalbase pair.[4]

In this study, we synthesized DNA duplexes containing *N*-substituted cytosine base pairs and their metal binding properties were studied. Here shows a duplex containing 4*N*-methoxycytosine pair. A tautomerism between amino and imino form is expected for 4*N*-methoxycytosine (Fig. 2). We expected that Hg(II) bind to imino form and Ag(I) bind to amino form.

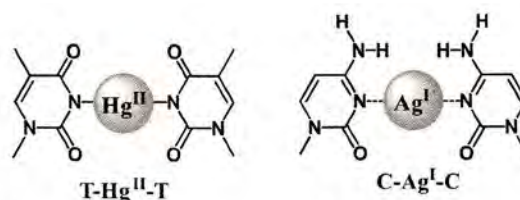


Figure 1. structures of T-Hg<sup>II</sup>-T and C-Ag<sup>I</sup>-C.

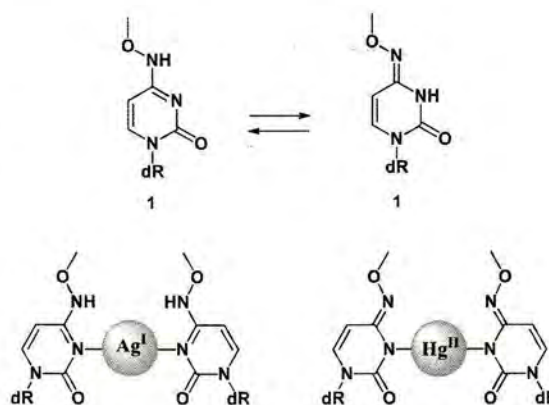
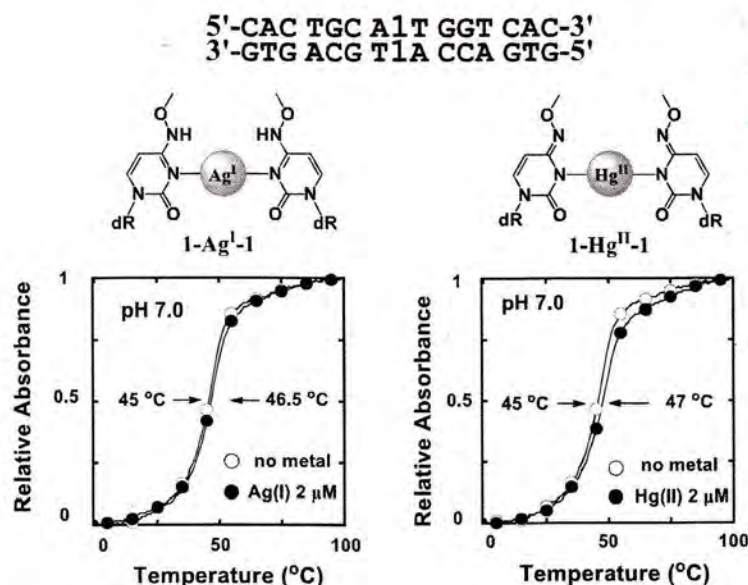


Figure 2. Expected structures of metal ion mediated 4*N*-methoxycytosine base pairs.

## RESULTS AND DISCUSSION

Oligodeoxynucleotides (ODNs) containing 4*N*-methoxycytosine **1** was chemically synthesized. All of the oligonucleotides were purified by reverse-phase HPLC and their structures were confirmed by MALDI-TOF MS analyses.

Thermal denaturation profiles of duplex in the presence of Ag(I) ions and Hg(II) ions are shown in Fig. 3. In the presence of metal ions, transition profiles (-●-) slightly shifted to the higher temperature region.  $T_m$  values obtained from transition curves are shown in the graphs. By addition of Ag(I) ions, the duplex formation was slightly stabilized and  $\Delta T_m$  ( $T_m$  with metal ions –  $T_m$  with no metal ion) was 1.5 degrees. Also, the duplex formation was stabilized in the presence of Hg(II) ions, and  $\Delta T_m$  was 2 degrees. Consequently, the duplex containing a 4*N*-methoxycytosine pair was stabilized in the presence of Ag(I) and Hg(II) ions as expected, however, the stabilization degrees were small.



**Figure 3.** Sequences and  $T_m$  profiles of the DNA duplex in the presence or absence of Ag(I) or Hg(II) ions.

## CONCLUSION

A DNA duplex containing a 4*N*-methoxycytosine pair was synthesized and used for thermal denaturation experiments. The duplex was stabilized in the presence of Ag(I) and Hg(II) ions.

## REFERENCES

1. Y. Miyake, H. Togashi, H. Yamaguchi, S. Oda, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kondo, R. Sawa, T. Fujimoto, A. Ono, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2172-2173.
2. A. Ono, S. Cas, H. Togashi, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Comm.*, **2008**, 4825-4827.
3. I. Okamoto, K. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Miyake, A. Ono, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1648-1651.
4. I. Okamoto, T. Ono, R. Sameshima, A. Ono, *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, 4347-4349.

\*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp



P135

## Synthetic study of modified oligonucleotides containing 5-aminopyrimidine nucleoside

Shion Tanisaki, Itaru Okamoto, Hisao Saneyoshi and Akira Ono\*

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University.

3-27-1 Rokkakubashi, kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686, Japan.

### ABSTRACT

The aim of this study is the development of efficient methods for synthesizing oligonucleotides containing 5-aminopyrimidine bases. A sugar protected 5-nitrocytidine was synthesized and converted to a 5-aminocytidine derivative. For finding appropriate protecting groups, schiff base formation was attempted.

### INTRODUCTION

Ferrer *et al* reported a synthetic method for 5-aminocytosine-containing oligonucleotides base (Fig. 1a)<sup>[1]</sup>. They treated a 5-halocytosine-containing oligonucleotide with  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a condition for deprotection of normal oligonucleotides, for extended time periods, 5-halocytosine (5-haloC) residue was slowly converted to 5-aminocytosine (5-aminoC) residue. Dohno *et al* reported that a 5-aminoC residue in a DNA strand was reactive and efficiently formed a Schiff base with aldehyde to form crosslinks between strands.<sup>[2]</sup>

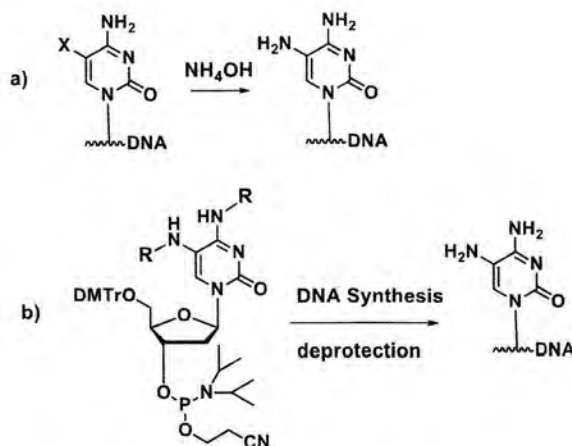
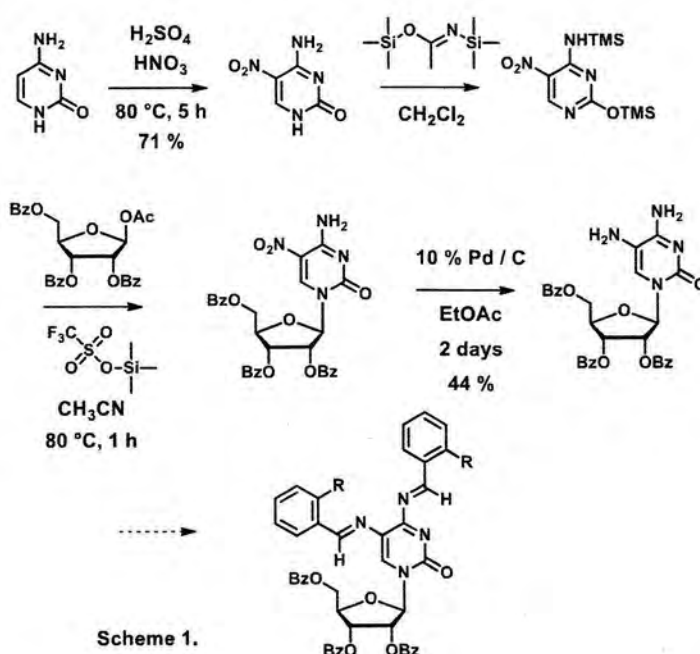


Figure 1. Schematic representations of synthetic procedures for oligonucleotides containing 5-aminocytosine residues.

We failed to prepare oligonucleotides containing several 5-aminoC residues by the Ferrer's procedure, because yields of 5-haloC to 5-aminoC conversions were not satisfactory and some side products were contaminated. Therefore, we started an attempt to develop new synthetic procedure of oligonucleotides containing 5-aminoC residues (Fig. 1b). First, we synthesize an amidite unit of 5-amino-2'-deoxycytidine which is used for DNA synthesis.

## RESULTS AND DISCUSSION

We expected protection of the amino groups of the 5-aminoC residue will be a key step must be gone over. As a model, sugar protected 5-aminocytidine was synthesized and used for protection study (Scheme 1). Cytosine was treated by conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -forming  $\text{HNO}_3$  at  $80^\circ\text{C}$  to give 5-nitrocytosine<sup>[3]</sup>. Glycosidation reaction of 5-nitrocytosine and a protected ribose yielded a protected 5-nitrocytidine which was converted to a protected 5-aminocytosine by catalytic hydrogenation with Pd-C and  $\text{H}_2$ <sup>[4]</sup>. For protection of the amino groups, the sugar protected 5-aminocytidine was treated with benzaldehyde derivatives, however, fully protected nucleoside was not obtained so far. We expected that the 5-amino group was converted a Schiff base, but 4-amino group may be free.



## CONCLUSION

We synthesized a sugar protected 5-aminocytidine which was treated with benzaldehydes, however, fully protected nucleoside was not obtained. A study for protecting the amino groups is in progress.

## REFERENCES

1. E. Ferrer, M. Wiersman, B. Kazimierczak, C. W. Müller, R. Eritja, *Bioconjugate Chem.*, **1997**, *8*, 757-761.
2. C. Dohno, A. Okamoto, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16681-16684.
3. G. Andersen, L-L. Gundersen, M. Lundmark, F. Rise, S. Sundell, *Tetrahedron*. **1995**, *51*, 3655-3664.
4. D. A. Harkı, J. D. Graci, J. E. Galarraga, W. J. Chain, C. E. Cameron, B. R. Peterson, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6166-6169.
4. S. Narang, R. Mehta, S. N. Upadhyay, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3967-3973.

\*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp

# Roles of ordered-mesopores in the selective conversion of syngas to oxygenated compounds under mild conditions over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts

S. Naito<sup>\*1</sup>, T. Shingaki<sup>1</sup>, T. Gou<sup>1</sup> and A. Yoshida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

(\*) corresponding author: naitos01@kanagawa-u.ac.jp

Keywords: syngas conversion, Pd, Rh, mesoporous alumina, mesoporous ceria, oxygenate formation

## 1 Introduction

Since the pioneering work of Mobil research group, various kinds of ordered mesoporous metal oxides such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and MnO<sub>2</sub> have been synthesized by using organic molecules as structure determining templates. Because of the enhancement of surface area, unique chemical environment inside the pores and controllable porosity, these mesostructured materials are very attractive for catalyst supports. On the other hand, C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> oxygenates such as methanol and ethanol are becoming key chemicals for energy producing processes and the developments of new types of catalysts to synthesize these oxygenated compounds selectively from biomass derived synthesis gas (syngas) are strongly desired to decrease the global dependency on petroleum.

In the present study, we have chosen ordered-mesoporous alumina (MA) supported palladium and orderd-mesoporous ceria (MC) supported rhodium catalysts for the selective formation of methanol or ethanol in syngas conversion at the temperature ranges of 373-473 K and under atmospheric pressures.

## 2 Experimental

Ordered mesoporous alumina (MA) was prepared by a solvent evaporation induced self-assembling method. The surfactant Pluronic P123 was dissolved into ethanol at room temperature. Then, aluminum iso-propoxide and nitric acid were added to this solution with vigorous stirring. The mixture was stirred at room temperature for 5 h and then put into a 333K drying oven to undergo solvent evaporation process. After 48 h of aging, the sample was calcined at 1073K for 4h. Ordered mesoporous CeO<sub>2</sub> (MC) was synthesized by using the ordered mesoporous silica KIT-6 as a hard template followed by the removal of silica with NaOH solution. The KIT-6 was prepared according to the literature. The mesoporous CeO<sub>2</sub> was prepared as follow; 1 g of KIT-6 was mixed with 4g of hydrated cerium nitrate and 20 mL EtOH. After the evaporation of EtOH at room temperature, the mixture was calcined at 623K. The above process was repeated with 3g of hydrated cerium nitrate, and cacinated at 773K. Silica template was removed by washing with heated 1 M NaOH solution twice and then washed with distilled water thoroughly, and finally calcined at 1073K for 4h. For comparison, amoluphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AL) and CeO<sub>2</sub> (CE) were prepared without template materials. Precursor salts of Pd(acac)<sub>2</sub> or RhCl<sub>3</sub> were impregnated on these supports by incipient wetness method. The catalysts were characterized by N<sub>2</sub> sorption, SEM, TEM, XRD and CO chemisorption by FT-IR. The catalytic reaction was carried out in a closed gas circulation system with the online gas chromatography (TCD and FID). The catalyst (0.2 g of Pd/MA, Pd/AL, Rh/MC or Rh/CE) was put in a U-shaped reaction vessel which was connected to the circulation system and reduced by 200Torr of H<sub>2</sub> at 573K for 5h before reaction. The CO hydrogenation with 1:2 ratio of CO and H<sub>2</sub> (Total: 90 Torr) was carried out at 423-473K.

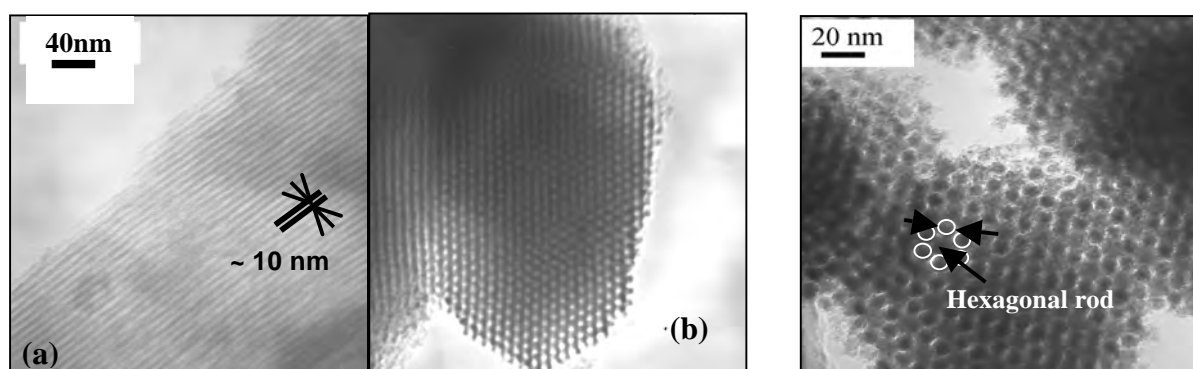


Fig.1 (a) TEM image of MA viewed along with of (110) plane, (b) TEM image of MA viewed along with (001) plane, and (c) TEM image of MC viewed along with (110) plane.

## Results and discussion

### 3.1 Characterization of catalysts

Evidence of the presence of hexagonal ordered mesopores (P6mm symmetry) in prepared MA was provided by clear small angle XRD patterns. The N<sub>2</sub> sorption isotherms in both MA and MC samples showed typical type IV sorption isotherms with H1 hysteresis loops characteristic for mesoporous materials with cylindrical pores whose surface area and pore parameters are summarized in Table 1. As shown in Figs. 1(a) and (b), typical TEM images of well ordered hexagonal mesoporous structure along (001) and (110) directions were observed on MA sample. The ordered arrangement of cerium oxide nanorods in cubic Ia-3d symmetry can be clearly observed in Fig. 1(c), indicating that the replica inherits the symmetry from the KIT-6 template.

**Table 1 Product distributions of CO-H<sub>2</sub> reaction over various catalysts (473K, 6h) and their characterization data.**

Catalysts	Selectivity (%)						Surf. Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (nm)	Dispersion D (%)
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	MeOH	DME	EtOH	AcH			
1wt% Pd/MA	0.8	3.7	49.2	46.9	0.1	0.0	116.0	10.9	49.3
1wt% Pd/AL	40.7	2.4	40.7	16.0	16.0	0.2	34.5	—	12.3
4wt% Rh/MA	54.5	37.9	3.2	0.0	3.4	1.1	127.8	11.2	34.6
4we% Rh/AL	52.0	43.2	1.2	0.0	2.7	0.9	39.3	—	24.5
4wt% Rh/MC	25.8	28.0	3.3	0.0	34.3	8.5	95.2	9.04	89.8
4wt% Rh/CE	38.8	44.4	0.0	0.0	12.8	3.7	64.4	—	46.9

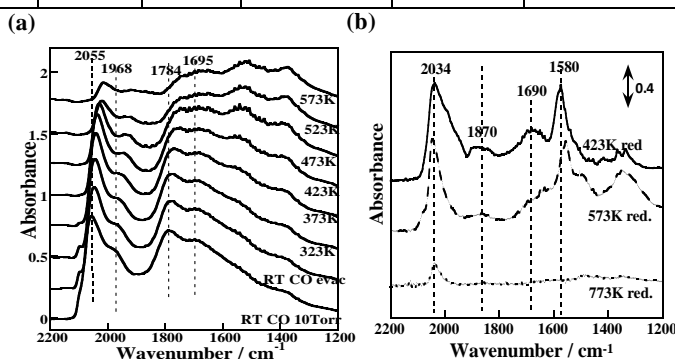
### 3.2 Catalytic reactions

Table 1 summarizes Pd and Rh metal dispersions of various catalysts determined by CO adsorption at RT. Ordered mesoporous alumina or ceria supported catalysts maintained their metal particle sizes much smaller than non-mesoporous alumina (AL) or CeO<sub>2</sub> (CE) supported ones even after higher temperature reduction, which is one important role of mesopores. In order to obtain the primary product distributions of CO-H<sub>2</sub> reaction, liquid N<sub>2</sub> cold trap was equipped along with circulation loop to obtain primary product distributions, and the selectivities of 473K reaction after 6h are summarized in Table 1. In the case of Pd/MA catalyst, the amount of hydrocarbons was very little suggesting the poor ability of CO dissociation over Pd inside the mesopore, and more than 95% of the products were methanol and dimethylether (DME), indicating that positively charged smaller Pd particles inside the mesopore may participate oxygenated compound formation. It is interesting to note that the ratio of DME/MeOH is three times bigger over Pd/MA than over Pd/AL, suggesting certain unique acidic properties of the pores.

In the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh catalysts, the situation is rather different from Pd, and not much selectivity difference was observed between mesoporous and non-mesoporous catalysts. However, in the case of CeO<sub>2</sub> supported Rh catalysts, large selectivity difference was observed. Over Rh/MC catalysts, nearly 1:1 ratio of hydrocarbons and C<sub>2</sub> oxygenated compounds were formed indicating that both CO dissociation and CO insertion to methyl intermediate are facilitated inside the mesopores of CeO<sub>2</sub>. On the contrary, more than three times hydrocarbons were formed on non-mesoporous CeO<sub>2</sub> surface, which suggests the difference of Rh surface structures on both catalysts. Fig. 2 shows FT-IR spectra of adsorbed CO at room temperature over Rh/MC and Rh/CE catalysts and following TPD results. Over Rh/MC catalyst, two large CO peaks were observed at 2055 and 1784 cm<sup>-1</sup>, which can be assigned to the terminal and three-centered bridging carbonyl bands, respectively, of very small Rh clusters like Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>. Over Rh/CE catalyst, linearly adsorbed CO and bridged CO peaks were observed at 2034 and 1870 cm<sup>-1</sup> together with some surface carbonate peaks at 1690 and 1580 cm<sup>-1</sup>. These IR results suggest the formation of unique Rh clusters inside the mesopores, which may be responsible for selective C<sub>2</sub> oxygenates formation.

## 4 Conclusions

- (1) Ordered mesopores of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> can keep Pd and Rh metal particle sizes smaller than non-porous supports.
- (2) Inside alumina mesopores, positively charged smaller Pd particles may participate in selective MeOH formation.
- (3) Unique Rh clusters formed inside ordered mesopores of CeO<sub>2</sub> may be responsible for C<sub>2</sub> oxygenates formation.



**Fig. 2 FT-IR spectra of CO (a) at RT, (a) over Rh/MC, followed by TPD, (b) over Rh/CE after reduction at various temperatures.**

# Effect of metal particle sizes and supports upon aqueous phase reforming of acetic acid over various supported precious metal catalysts

T. Nozawa<sup>1</sup>, Y. Mizukoshi<sup>1</sup>, A. Yoshida<sup>1</sup> and S. Naito<sup>\*,1</sup>

<sup>1</sup> Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan

(\*) corresponding author: naitos01@kanagawa-u.ac.jp

Keywords: acetic acid, aqueous phase reforming, particle size effect, support effect

## 1 Introduction

Aqueous phase reforming (APR) of oxygenated hydrocarbons such as alcohols and acids is one of the most promising processes for hydrogen production. As compared with a usual steam reforming reaction, the advantages of liquid phase reforming are the possibility to make more compact and simple reaction equipments and needless of evaporation energy of aqueous solutions. In spite of its importance, there are few researches that dealt with liquid phase reformings from the point of heterogeneous catalysis except for an anode reaction in direct methanol fuel cell (DMFC). J. Dumesic et al. reported the liquid phase reaction of methanol and other oxygenates with water over supported Pt catalysts at 500K. Generation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by liquid-phase reforming at low temperatures, however, is accompanied by selectivity challenges, because the reaction of H<sub>2</sub> and CO or CO<sub>2</sub> to form alkanes is highly favorable at these low temperatures. The H<sub>2</sub> selectivity is dependent on the type of metals, the nature of supports, the feed reactant molecules and the reaction conditions.

In the present study, we have studied the effect of metal particle sizes as well as the kinds of supports on the APR reaction of acetic acid over TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and MgO supported Ru, Rh, Ir and Pt catalysts to clarify the controlling factors for the selectivity of this reaction.

## 2 Experimental

Various supported precious metal catalysts were prepared by a conventional impregnation method employing RuCl<sub>3</sub>, RhCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> as precursors and TiO<sub>2</sub> (50 m<sup>2</sup>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 m<sup>2</sup>), CeO<sub>2</sub> (150 m<sup>2</sup>), ZrO<sub>2</sub> (100 m<sup>2</sup>) and MgO (160 m<sup>2</sup>) as support materials. The reaction was carried out in a stainless steel autoclave (volume: 400 ml) connected to online TCD and FID gas chromatographs for measuring the time courses of gas-phase and liquid-phase products. After reduction of the catalyst (0.5g) with H<sub>2</sub> at 623 K for 6 hrs, 80 cm<sup>3</sup> of degassed aqueous solution of reactants (AcOH: 1 vol%) was introduced into the reactor under nitrogen atmosphere and the reaction was started at 473 K under 2.5 to 3.0 MPa. During the reaction, the liquid phase content of the autoclave was stirred vigorously by a magnetic stirrer. Particle sizes of the employed catalysts were controlled by changing the loading amounts of metal precursors in the impregnation procedure.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Aqueous phase reforming of acetic acid over TiO<sub>2</sub> supported Ru, Rh, Ir and Pt catalysts at 473 K

Figure 1 shows the time courses of the acetic acid reforming over (A) 5 wt% and (B) 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts at 473 K. In both cases, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were the major products in the gas phase with small amount of liquid phase products. Over 5 wt% catalyst, H<sub>2</sub> was rapidly formed only at the beginning of the reaction and its formation rate became very slow at the later stage. On the contrary, 1:1 ratio of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> was formed continuously for 10 hours, suggesting the occurrence of a simple decomposition of acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH → CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> (1)). Over 0.5 wt% catalyst, the formation of H<sub>2</sub> continued for 10 hours and the ratio of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> was nearly two with much less amount of CH<sub>4</sub>, clearly indicating the occurrence of the reforming

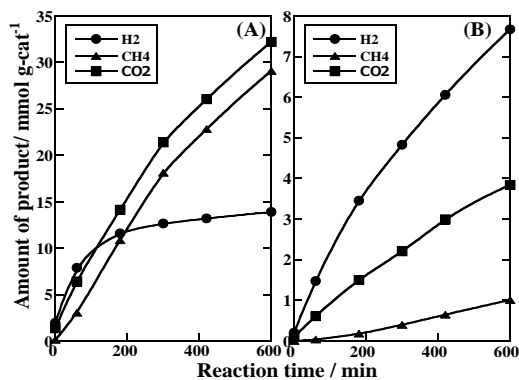


Fig.1 Time courses of aqueous AcOH-H<sub>2</sub>O reaction over (A) 5wt% and (B) 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> at 473K.

process with water to form 2:1 ratio of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> ( CH<sub>3</sub>COOH + 2H<sub>2</sub>O → 4H<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub> (2) ).

Table 1 shows the turnover frequencies of the initial rates of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> formation over TiO<sub>2</sub> supported Ru, Rh, Ir and Pt catalysts in 1 vol% aqueous AcOH reforming reaction at 473 K. Similar particle size effect to Ru catalysts was observed in the case of Rh/TiO<sub>2</sub> and smaller particle sizes of 0.5 wt% Rh catalysts showed much larger CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio than 5 wt% Rh catalysts, indicating the operation of reforming reaction with water following the reaction scheme (2). In the case of Pt/TiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio was rather high even 5 wt% catalysts with larger particle sizes, although the activity itself was low comparing other catalysts

**Table 1. Effect of metal particle sizes upon the initial rates of APR.**

Catalysts	wt%	Dispersion (%)	Turnover frequency / x10 <sup>-3</sup> sec <sup>-1</sup>			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Ru/TiO <sub>2</sub>	5.0	24.5	13.56	11.58	6.69	1.73
Ru/TiO <sub>2</sub>	0.5	119.7	5.97	2.86	0.19	15.05
Rh/TiO <sub>2</sub>	5.0	32.3	5.09	4.43	2.44	1.82
Rh/TiO <sub>2</sub>	0.5	83.6	8.44	4.07	1.24	3.28
Ir/TiO <sub>2</sub>	5.0	55.3	0.61	0.28	0.16	1.75
Pt/TiO <sub>2</sub>	5.0	14.1	2.30	0.11	0.02	.5.5

### 3.2 Support effect of 1 vol% aqueous AcOH reforming reaction over 5 wt% Ru catalysts at 473 K

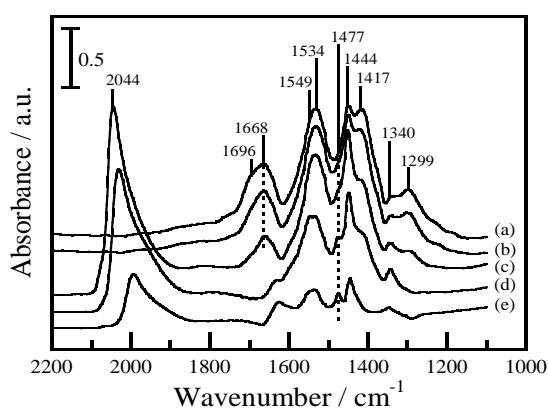
Table 2 summarizes the effect of various supports on the initial rates of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> formation. The activity order of the kind of supports was as follows; TiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>CeO<sub>2</sub>=ZrO<sub>2</sub>>> MgO, suggesting the support materials which possess acidic properties may be preferable for this reaction.

**Table 2. Effect of Supports**

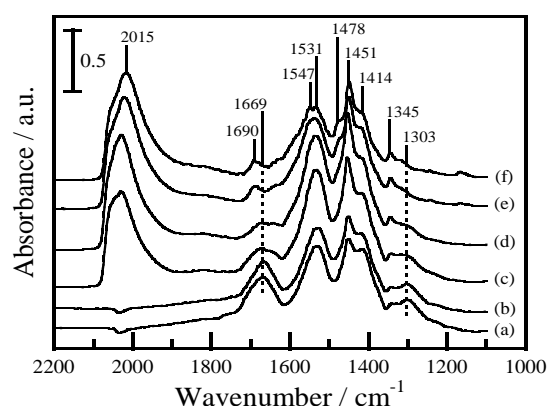
Catalysts	Initial rate/ mmol · g-cat. <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>			
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Ru/TiO <sub>2</sub>	8.22	6.11	3.25	1.88
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.46	6.08	3.31	1.84
Ru/CeO <sub>2</sub>	4.57	2.74	1.53	1.79
Ru/ZrO <sub>2</sub>	4.02	4.05	2.34	1.73
Ru/MgO	0.45	0.00	0.00	-

### 3.3 Infrared spectroscopic investigation of adsorbed species during gaseous AcOH-H<sub>2</sub>O reaction over 5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> and 5 wt% Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts

Figs. 2-(1) and 2-(2) show the infrared spectra of adsorbed AcOH and H<sub>2</sub>O over 5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> and Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts. First of all, 5 Torr of AcOH was introduced onto the reduced catalysts at room temperature (spectra (a)). Over Ru/TiO<sub>2</sub>, two kinds of adsorbed acetate were observed which showed two set bands of [1417, 1534 cm<sup>-1</sup>] and [1477, 1549 cm<sup>-1</sup>], as well as two kinds of adsorbed acetic acid with two set bands at [1299, 1668 cm<sup>-1</sup>] and [1340, 1696 cm<sup>-1</sup>], respectively. Almost similar bands are observed over Ir/TiO<sub>2</sub>. After evacuation of gas phase AcOH, 5 Torr of H<sub>2</sub>O was introduced onto AcOH preadsorbed surface (spectra (b)), and the sample temperature was raised to 553K following the reaction rate between AcOH(a) and H<sub>2</sub>O(g). After 30 min, CO (a) bands were observed at 2044 cm<sup>-1</sup>(Ru) and 2015 cm<sup>-1</sup>(Ir), respectively (spectra(c)). In the case of Ru catalyst, the bands of CO (a), acetate (a) and acetic acids (a) were gradually decreased after 90 and 180 min reactions (spectra(d) and (e)). However, in the case of Ir catalyst, these bands did not change much even after 180 min reaction at 553K, and began to decrease slowly after 180 min at 575K (spectra (f)). Stronger adsorption of CO (a) and acetate(a) over Ir metal would be the reason why Ir metal showed the lower activity for aqueous phase reforming of acetic acid than Ru metal catalyst.



**Fig2-(1) FT-IR spectra over 5wt% Ru/TiO<sub>2</sub>. (a) 5 Torr of AcOH at r.t. (b) After evac., 5 Torr of H<sub>2</sub>O was introduced. (c) 553K reaction for 30 min, (d) 90 min (e) 150 min.**



**Fig.2-(2) FT-IR spectra over 5wt% Ir/TiO<sub>2</sub>. (a) 5 Torr of AcOH at r.t. (b) After evac., 5 Torr of H<sub>2</sub>O was introduced. (c) 553K reaction for 30min (d) 180 min, (e) 575K reaction for, 30 min (f) 180 min.**

## 4 Conclusions (font style: Times bold 10pt)

- (1) Smaller metal particles can prevent the undesirable direct decomposition of acetic acid in APR reaction.
- (2) Smaller metal particles can participate in the reforming of AcOH with water to form 2:1 ratio of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.
- (3) Acidic supports are more favourable for APR reaction of acetic acid than basic supports.

# Production of 1-Butanol and Ethyl Acetate from Ethanol in Liquid Phase over Supported Iridium catalysts

A. Yoshida<sup>1</sup>, Y. Suzuki<sup>1</sup>, M. Okazaki<sup>2</sup>, S. Naito<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Kanagawa University, Department of Material and Life Chemistry, 221-8686, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan

<sup>2</sup> JX Nippon Oil&Energy, 231-0815, 8 Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama, Japan

(\*) corresponding author: naitos01@kanagawa-u.ac.jp

---

*Keywords: Ir catalyst, 1-Butanol, Ethanol, Ethyl acetate, Hydrogen*

---

## 1 Introduction

From past decades, crude oil has been the conventional low material for producing wide variety of organic compounds. Nowadays, growing consumption of crude oil in the world causes steep rises of oil prices. In addition, sustainability of oil resources is doubtful. Therefore, much attention has been paid to establish the processes to produce organic compounds from alternative low materials. Ethanol is one of the suitable candidates as an alternative low material because it has low toxicity and (it) can be produced from renewable biomass.

C4 organic compounds(,) such as butanol(s) and ethyl acetate have wide application(s) in industries. For example, 1-butanol is an intermediate to produce butyl esters, such as dibutyl phthalate and butyl acetate, which are used as plasticizer and solvent, respectively. On the other hand, ethyl acetate is one of the extensively used solvent, which substitutes for toxic halogenated hydrocarbons and aromatics. To date, those materials are mainly produced through petrochemical processes; 1-butanol is produced by hydroformylation of propylene and ethyl acetate is produced by dimerization of acetaldehyde, which is produced by Wacker oxidation of ethylene. Production of those useful C4 compounds from alternative low materials such as ethanol is attractive especially from the industrial viewpoint. In this work, we investigate the catalytic activity of various supported iridium catalysts for production of 1-butanol and ethyl acetate from ethanol in liquid phase.

## 2 Experimental

Supported metal catalysts were prepared by the conventional impregnation method. The loading amount of metals was adjusted to 5 wt%. The Re, Mo and Sn added Ir/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by the successive impregnation method. The precursor of Re, Mo and Sn was impregnated and calcined at 773 K, followed by the impregnation of iridium precursors. The atomic ratio of those additives and iridium was adjusted to unity.

The catalytic reaction was carried out as follows; 0.15 g of a catalyst was charged into an autoclave (100 mL, TVS-N2, Taiatsu Techno co.), following to the reduction at 523 K at 1 h in a 50 mL/min of H<sub>2</sub> stream. After cooling to room temperature, a mixture of ethanol (10 mL, 168 mmol) and *n*-dodecane (0.2 mL, 0.82 mmol) was charged into an autoclave under N<sub>2</sub> atmosphere. The reaction was carried out at 473 K with stirring the reaction mixture. The pressure of the reactor during the reaction was ca. 2.8 MPa. Both gaseous and liquid phases were periodically sampled and analysed. The amounts of the products were determined using a GC-TCD for a gaseous phase and (using) a GC-FID for a liquid phase, respectively. The products were identified by comparison of the mass spectra with those of authentic samples.

## 3 Results and discussion

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported various 8-10 group metal catalysts were examined to disclose suitable metal candidates for the production of C4 compounds (Table 1). When Ir and Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were applied, the main products were hydrogen and 1-butanol in the gas and liquid phase, respectively, although some amount of methane and carbon dioxide was formed over Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Those catalysts dehydrogenated ethanol to form acetaldehyde and successive condensation of acetaldehyde proceeded to form crotonaldehyde, which is an intermediate of 1-butanol. The formation of 1-butanol from ethanol is accounted to a dimerization of alcohol, which is known as Gerbe reaction.[1] When Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was applied, formation of significant amount of methane was observed. It is reported that Rh catalysts are active for carbonyl abstraction and methanation [2]. Decomposition of acetaldehyde to form methane and carbon monoxide, and successive methanation of carbon monoxide would be a reason for formation of large amount of methane over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also active for the production of hydrogen and 1-butanol, while it was less active than

other three catalysts. These results revealed that Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave the largest amount of 1-butanols and showed the highest ethanol conversion among these examined catalysts.

In order to find suitable supports for Ir catalysts, the reactions were carried out using various supported Ir catalysts. Similar to Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ZrO<sub>2</sub> gave hydrogen and 1-butanol as main products, although the selectivity was higher than Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The catalytic activities of Ir/TiO<sub>2</sub> and Ir/MgO were worse than Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/ZrO<sub>2</sub>. The relations between Ir particle size and TOF values calculated from the formation rates of hydrogen, acetaldehyde and 1-butanol were shown in Figure 1. The formation rates of hydrogen and acetaldehyde were well dependent on the particle size, suggesting that dehydrogenation reaction of ethanol is size-sensitive. On the other hand, the formation rate of 1-butanol was less dependent on the particle size. The test reaction applying acetaldehyde and ZrO<sub>2</sub> alone revealed that acetaldehyde converted into crotonaldehyde over ZrO<sub>2</sub> support without Ir metal. The poor dependence between the formation rate of 1-butanol and the Ir particle sizes suggests that aldol condensation of acetaldehyde over supports determined the formation rate of 1-butanol.

To enhance the formation of C4 compounds, we (then) investigated the addition effect of Re, Mo, and Sn on Ir/TiO<sub>2</sub>. Addition of these elements dramatically altered the selectivity of liquid phase products. Ethyl acetate instead of 1-butanol became the main product. Re and Mo added catalysts showed almost same catalytic activity, while Sn added one was less active than the others. There are two kinds of considerable reaction pathways to ethyl acetate formation: i) dimerization of acetaldehyde (Tischenko reaction) and ii) dehydrogenation of hemiacetal, which is formed by addition of ethanol to acetaldehyde.[3] In order to elucidate which way was enhanced by additives, the model reactions applying benzaldehyde as a substrate were carried out. Benzaldehyde did not converted into benzyl benzoate in xylene at 373 K in the presence of Re/TiO<sub>2</sub>, suggesting the catalyst was inactive for Tischenko reaction in the present condition. On the other hand, the mixture of benzaldehyde and ethylene glycol converted into 2-phenyl-1,3-dioxolane with 95% yield at 373 K for 8h, suggesting that Re/TiO<sub>2</sub> promoted the acetalization reaction. IR spectra of the adsorbed pyridine on Re, Mo and Sn/TiO<sub>2</sub> revealed that Lewis acid sites were created by addition of those elements on the TiO<sub>2</sub> support. These observations are consistent to the fact that acetalization reaction is commonly promoted by acid catalysts.[4] Therefore, the dramatic change of the selectivity from 1-butanol to ethyl acetate was supposed to be caused by hemiacetal formation promoted with Lewis acidity derived from the additives.

#### 4 Conclusions

Various metal catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well as Ir catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and MgO gave 1-butanol and H<sub>2</sub> as the main products in the liquid and gas phase, respectively. Formation rate of 1-butanol was less dependent on the particle size of Ir, suggesting that dimerization of acetaldehyde on the supports is the rate determining step.

When Re, Mo, and Sn was added to Ir/TiO<sub>2</sub>, ethyl acetate became the main product in liquid phase instead of 1-butanol. The facts that Re/TiO<sub>2</sub> promoted acetalization of benzaldehyde and ethylene glycol, and observation of the presence of Lewis acid sites in IR spectrum of pyridine adsorbed on Re/TiO<sub>2</sub> suggest that the Lewis acidity derived from the additives led to dramatic change of selectivity.

#### References

- [1] A. Aaaa, B. Bbbb, C. Ccc, *Journal*. **2** (2013) 1993. (font style: Times 9pt)

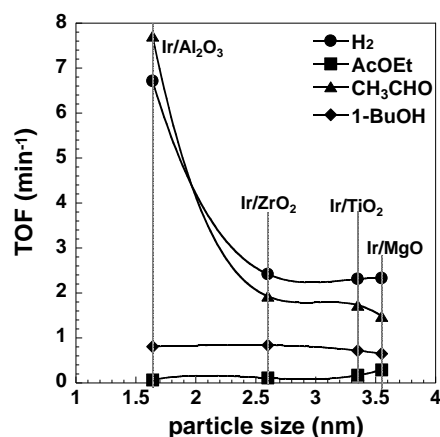


Fig. 1. The dependencies between Ir particle size and TOF.

**Table 1.** Amount of gas and liquid phase products at 473 K for 24 h

Catalyst	Amount of products (mmol)						EtOH Conv.(%)
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	AcOEt	1-BuOH	
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.6	13.6	12.0	2.9	2.5	15.9	37.9
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0	3.4	2.5	5.0	3.0	14.6	35.1
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.0	39.0	4.7	2.4	0.2	6.2	32.1
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	7.3	5.8	2.3	1.4	9.3	20.1
Ir/ZrO <sub>2</sub>	12.9	1.1	0.6	3.8	3.1	13.4	31.0
Ir/TiO <sub>2</sub>	10.0	0.9	0.6	4.0	1.1	8.1	17.3
Ir/MgO	9.3	0.8	0.3	2.4	1.4	9.6	14.5
Ir-Re/ TiO <sub>2</sub>	17.9	2.5	-	1.6	18.5	2.2	31.8
Ir-Mo/TiO <sub>2</sub>	13.9	2.3	2.7	1.1	18.3	0.9	33.7
Ir-Sn/ TiO <sub>2</sub>	15.1	-	-	1.8	8.0	1.9	25.8



# Reactivity Control of Immobilized Metal Complex Catalysts by the Ligand Site Density on Material Surface

**Jun Nakazawa,<sup>a,\*</sup> Shiro Hikichi<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, 221-8686, Japan

\*Corresponding author: Fax number +81-45-413-9770, E-mail address jnaka@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Immobilization of metal complex catalysts is a strategy to control their reactivity. We have prepared the ligand immobilized mesoporous silica, SBA\*-L-*x*, with defined loadings. Upon increase of ligand loading on the heterogeneous SBA\*-L-*x*/Ni catalysts, the metal to ligand ratio shifts 1:1 to 1:2, indicating that the structural changes from [NiL(X)] to [NiL<sub>2</sub>]. In terms of cyclohexane oxidation catalysis with the use of *m*CPBA oxidant, the reactivity of the catalyst decreases upon increase of the ligand loading. This result indicates the importance of ligand density control on the material in design of the immobilized complex catalyst.

**Keywords:** Metal complex catalyst, Immobilization, Site density control.

## 1. Introduction

Immobilization of useful complex catalysts on solid supports is one of the strategies for their further applications. Upon immobilization, their catalytic reactivity may be changed by various interactions between the active site and neighbor groups on support. Therefore, accumulation of the basic knowledge on behaviors of metal complexes on support surface is important, in addition to development of facile procedure for immobilization. According to this background, we have reported the facile immobilization procedure of various functional molecules having a terminal alkyne group on azide functionalized mesoporous silica by Huisgen [3+2] cycloaddition (Click reaction) with any desired loading levels.<sup>1</sup> By the way, nickel(II) complexes of a series of poly(pyridyl)amine ligands catalyze selective alkane hydroxylation with *m*CPBA oxidant.<sup>2</sup> In this study, we have applied this catalysis with the use of nickel complexes of bis(pyridyl)(triazolyl)amine ligand L<sup>tBu</sup> and its immobilized relative, SBA\*-L-*x*, to investigate the effects of interactions between closely existing active sites (Scheme 1).

## 2. Experimental

Homogeneous ligand (L<sup>tBu</sup>) was synthesized via click reaction from *N,N*-bis(2-pyridylmethyl)-*N*-propargylamine (**1**) and *t*-BuN<sub>3</sub>. The ligand immobilized mesoporous silicas, SBA\*-L-*x* (*x* = 0.5 (0.07), 1 (0.12), 2 (0.25), 4% (0.33 mmol L/g silica)), were also prepared from previously reported azide-functionalized mesoporous silica<sup>1</sup>, SBA-N<sub>3</sub>-*x*, via the click attachment of ligand precursor **1** and the subsequent treatment with (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH for end-capping of Si-OH group. Addition of MeOH solution of Ni(OAc)<sub>2</sub> to L<sup>tBu</sup> or SBA\*-L-*x* give complex catalysts [NiL<sup>tBu</sup>(OAc)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)] (L<sup>tBu</sup>/Ni) and SBA\*-L-*x*/Ni. [NiL<sup>tBu</sup>]<sub>2</sub>(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (L<sup>tBu</sup><sub>2</sub>/Ni) was also prepared from Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and L<sup>tBu</sup> in EtOH. The Ni loadings of SBA\*-L-*x*/Ni were determined by atomic absorption analysis after silica digestion (*x* = 0.5 (0.08), 1 (0.14), 2 (0.22), 4% (0.19 mmol Ni/g silica)). Catalytic cyclohexane oxidation with *m*-chloroperbenzoic acid (*m*CPBA) was performed with the use of these homo- and hetero-geneous complexes. The oxidation products were monitored by GC. The results as well as the reaction condition were shown in Table 1.

## 3. Results and discussion

In the preparation of homogeneous complexes, the 2:1 ligand to metal ratio complex [NiL<sup>tBu</sup>]<sub>2</sub>(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> was isolated, in addition to the 1:1 complex [NiL<sup>tBu</sup>(OAc)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]. This result suggests that the triazole nitrogen in this ligand is not suitable donor for this nickel center, and resulting tri-dentate character of the ligand derives formation of 2:1 complex. In the preparation of immobilized complexes, the ratio of metal/ligand loadings of each SBA-L-*x*/Ni was determined [L/Ni = 0.9 (*x* = 0.5), 0.9 (*x* = 1), 1.1 (*x* = 2), 1.7

( $x = 4\%$ )], respectively. Dependence on the ligand loadings to this L/M ratio (ca. 1 ~ 2) indicates the structural changes of the immobilized complex sites on the support surface.

Homogeneous cyclohexane oxidation of Ni complexes with *m*CPBA oxidant was performed under the reported condition (see Table 1).<sup>2</sup> The catalysis with  $L^{tBu}/Ni$  gives ca. 600 turn over number (TON, based on the quantity of nickel ion) of cyclohexanol (**A**) after 1 h with saturation of the products formation. This reactivity is comparable to that of the reported TPA/Ni case.<sup>2</sup>

$L^{tBu}_2/Ni$  needs longer reaction time (3 h) to give similar final product yield.

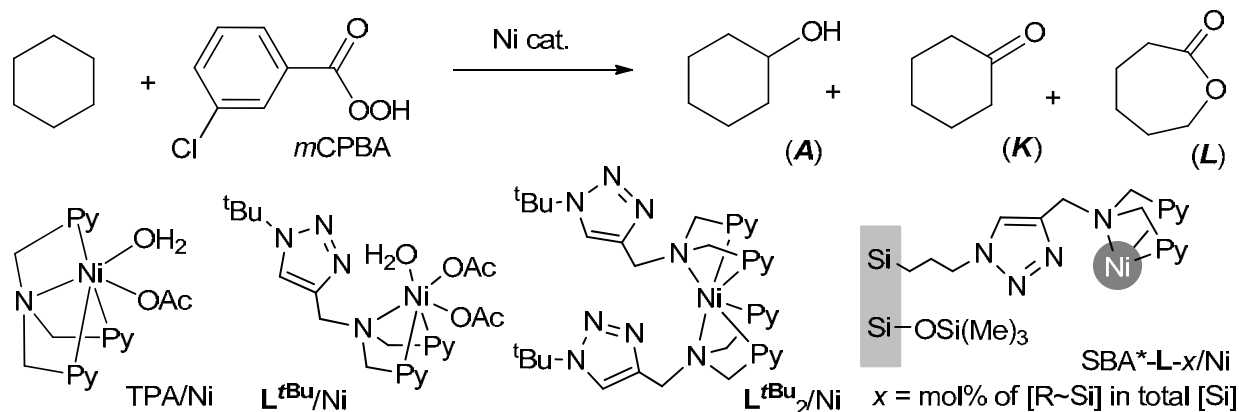
In comparison with the reactivity of the homogeneous analogues, all heterogeneous Ni catalyst shows slower reaction rate, and reactivity is decreased upon increasing of metal loading. All runs of the homogeneous and heterogeneous oxidation catalyses in this work show the selectivity of cyclohexanol over cyclohexanone (**K**) and  $\epsilon$ -caprolactone (**L**), with the formation of chlorobenzene (ca half quantity to the oxidation products) indicating the similarity to the proposed reaction mechanism for TPA/Ni case. In addition, high loading catalyst ( $x = 4\%$ ) shows L/Ni = 2 and no metal reaching after the catalysis, indicating that non-reactive (and coordination inert)  $[NiL_2]$  complex can be formed mainly under the high ligand loading condition. From this study, the reactivity on the support surface is maintained as that of the homogeneous analogue by the site isolation to prevent formation of inactive  $[NiL_2]$  species.

#### 4. Conclusions

We prepared a ligand immobilized mesoporous silica support, SBA\*-L- $x$ , with desired ligand loadings. In the case of the heterogeneous L/Ni catalysts, the ligand to metal ratio shifts 1:1 to 2:1 upon increase of ligand loading on the material surface, indicating that structural changes between  $[NiL(X)]$  and  $[NiL_2]$ . In terms of oxidation catalysis, the reactivity of the catalyst decreases, upon increase of the ligand loading. These results indicate the importance of ligand density control on the material surface for the immobilization of homogeneous metal complex catalyst. The catalytic reactivity of other metal complexes of  $L^{tBu}$  and SBA\*-L- $x$  are currently under investigation.

#### References

1. J. Nakazawa, T. D. P. Stack, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 14360; J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2750.
2. T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, Chem. Commun. (2006) 4016; T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, Dalton Trans., (2007) 1120.



**Scheme 1.** Cyclohexane oxidation catalyses with homogeneous and immobilized nickel complex catalysts.

**Table 1.** Product TONs based on Ni ion.<sup>a)</sup>

Ni cat.	<b>A</b>	<b>K</b>	<b>L</b>
TPA/Ni <sup>b)</sup>	587	69	- <sup>c)</sup>
$L^{tBu}/Ni$ <sup>b)</sup>	616	49	31
$L^{tBu}_2/Ni$	599	56	25
<b>SBA*-L-</b>			
0.5/Ni	534	18	34
1/Ni	377	18	14
2/Ni	261	10	11
4/Ni	251	10	10

a) Cyclohexane 15 mmol, Ni 2  $\mu$ mol, *m*CPBA 1 mmol, MeCN 1 mL,  $CH_2Cl_2$  3 mL, 3 h at RT. b) 1 h. c) Not reported.

# Bio-inspired Immobilized Metallocomplex Catalysts with Imidazolyl Group Containing Ligands Mimicking Active Sites of Non-heme Metalloenzymes

Shiro Hikichi,<sup>a,\*</sup> Jun Nakazawa,<sup>a</sup> Tomohiro Tsuruta<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama, 221-8686, Japan

\*Corresponding author: +81-45-413-9770, hikichi@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Bio-inspired immobilized metallocomplex catalysts have been developed by anchoring bis(imidazolyl)borate (=L) to carboxylate-functionalized mesoporous silica. Initial loading amount of carboxy groups on the silica supports affects the oxidation catalyses due to changing the molecular structures of the surface metallocomplex active sites. The heterogenized iron complex catalyzes allylic oxygenation cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Keywords:** Immobilized complex catalyst, Bio-inspired catalyst, Oxygenation.

## 1. Introduction

The coordination environment of the metal center is a key factor for the controlling the catalysis of enzymes and metallocomplex catalysts applied to homogeneous reaction. In addition, structural and chemical properties (e.g., three-dimensional microporosity and chemical philicity) of the surrounding space of the metallocomplex center might be important factors for the catalysis. In this research, novel organic-inorganic composite catalysts, namely “bio-inspired immobilized metallocomplex catalyst”, have been developed. Our designed catalyst is composed of the metal center supported by an anionic chelating ligand which mimicking the active site of metalloenzymes, and the ligand is anchored to inorganic oxide support through covalent bond in order to avoid the leaching of metallocomplex fragments.<sup>1</sup>

We have been developing novel organoborate ligands, bis(*N*-methyl-2-imidazolyl)borates (= [B(Im<sup>*N*</sup>-Me)<sub>2</sub>(Me)(X)]<sup>-</sup>; L<sup>X</sup>).<sup>1-4</sup> The B-C<sub>imidazolyl</sub> linkage in L<sup>X</sup> is relatively stable toward hydrolytic decomposition due to the higher covalency of the B-C bond, and that makes possible to attach various functional groups X on the boron center. An acetoxyl-functionalized ligand, [B(Im<sup>*N*</sup>-Me)<sub>2</sub>(OC(=O)Me)Me]<sup>-</sup> (= L<sup>OAc</sup>), can be synthesized by nucleophilic substitution of an appropriate X (O*i*Pr or Cl) by OAc.<sup>4</sup> This procedure can be applied to connection of L to surface-modified organocarboxy group giving an L-immobilized support. In this work, we have explored immobilization of our bis(imidazolyl)borate ligand L on carboxylate-anchored mesoporous silica materials. The resulting silica compounds can be led to bio-inspired immobilized metallocomplex catalysts, and their cyclohexene oxygenation abilities have been examined.

## 2. Experimental

The precursor of the anchored ligand, namely chlorine-containing bis(imimidazolyl) borate L<sup>Cl</sup>, was prepared by the method described in the literature.<sup>2</sup> A carboxylate-functionalized mesoporous silica support (= SBA<sup>COOH</sup>) was prepared via similar manner reported by Chen and coworkers.<sup>5</sup> In order to control the loading density of the carboxylate group on the surface of support, condensation ratio of carboxyethylsilanetriol sodium salt (CES; x mol%) and tetraethoxysilane (TEOS; (100 - x) mol%) were varied. Reaction of L<sup>Cl</sup> and metalated SBA<sup>COOH</sup> yielded ligand-immobilized support (= SBA<sup>COOH-L</sup>). Following metalation by reaction with an appropriate solution of M(OAc)<sub>2</sub> (M = Fe, Co) gave the catalyst M/SBA<sup>COOH-L</sup>. The immobilized amounts of L and M were determined by elemental analyses and atomic absorption analyses, respectively.

Heterogeneous catalytic performance of M/SBA<sup>COOH-L</sup> toward oxygenation of cyclohexene with ROOH (R = H, *tert*-Bu) were performed in MeCN under argon atmosphere. The products were analyzed by GC with an internal standard.

### 3. Results and discussion

Synthetic procedure of the catalysts  $M/SBA^{COOH-L}(x)$  is presented in Figure 1. The loading amount of the carboxy group on the starting mesoporous silica,  $SBA^{COOH}(x)$  (where  $x$  denotes proportion of CES upon preparation of SBA), influenced the structures of surface metallocomplexes of the resulting catalysts  $M/SBA^{COOH-L}(x)$  and their catalyses. The immobilized amount of  $L$  on  $SBA^{COOH-L}(x)$  was limited to  $\sim 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  due to the bulkiness of  $L$ , and unmodified carboxy groups remained when  $x = 2.0$ . On the cobalt catalysts, the most active one for allylic oxidation with *tert*-BuOOH was  $Co/SBA^{COOH-L}(1.0)$  bearing  $L : Co \approx 2 : 1$ , whereas  $Co/SBA^{COOH-L}(0.5)$  with  $L : Co \approx 1 : 1$  exhibited lower catalytic activity. The immobilized cobalt ions did not reach out during the catalytic reaction.

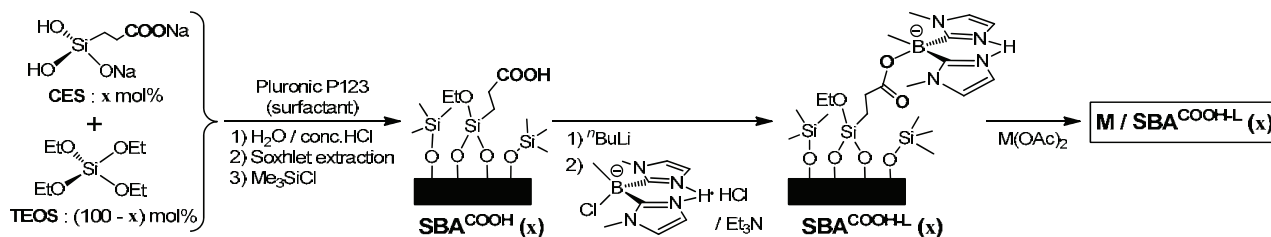


Figure 1. Preparation of the catalysts.

When  $H_2O_2$  was employed as oxidant, the cobalt catalysts were inactive. In contrast, the iron catalysts exhibited oxygenation activities as shown in Table 1. In  $Fe/SBA^{COOH-L}(1.0 \%)$ , the ratio of initial introduced COOH to immobilized  $L$  to loaded iron was almost  $1 : 1 : 1$ , and that suggested the formation of an iron complex with carboxylate-connected  $L$  selectively. The catalytic activity (= TON per Fe) of  $Fe/SBA^{COOH-L}(1.0 \%)$  was better than that of a non  $L$ -immobilized iron catalyst  $Fe/SBA^{COOH}(1.0 \%)$  as indicated entries 1 and 2 in Table 1. However, an excess carboxylate-containing catalyst  $Fe/SBA^{COOH-L}(2.0 \%)$  exhibited higher activity (entry 3). In this higher COOH-loaded catalyst, iron centers might be supported by not only the immobilized  $L$  but also the unmodified carboxylate. On the basis of these observations, we propose the structures of the surface iron complexes as shown in Figure 2.

Table 1. Catalytic activities of the iron catalysts.

Entry	Cat. (Ratio of CES)	Amount / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$			E/(A+K)	TON
		COOH	L	Fe		
1	$Fe/SBA^{COOH}(1.0 \%)$	0.12	—	0.17	0.22	6.6
2	$Fe/SBA^{COOH-L}(1.0 \%)$	0.01	0.11	0.11	0.19	10.0
3	$Fe/SBA^{COOH-L}(2.0 \%)$	0.16	0.09	0.17	0.15	14.6

TON = (epoxy+alcohol+2ketone) / Fe

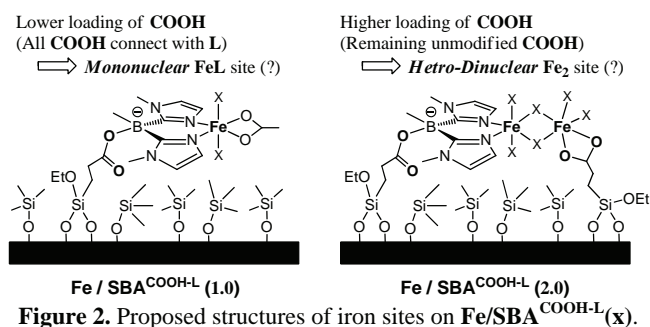


Figure 2. Proposed structures of iron sites on  $Fe/SBA^{COOH-L}(x)$ .

### 4. Conclusions

The bio-mimetic chelating ligand  $L$  can be anchored to the carboxylate-functionalized mesoporous silica. The initial loading amount of the carboxy groups on the supports affects the oxidation catalyses due to changing the structures of the surface metallocomplex active sites, which might be similar to those of the mono- and dinuclear non-heme enzymes.

### References

1. S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.* 52 (2009) 845.
2. K. Fujita, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1255.
3. S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 5529.
4. K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4472.
5. C.-S. Chen, C.-C. Chen, C.-T. Chen, H.-M. Kao, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2288.

# Oral: Characterization of Nickel(II)-Acylperoxy Species Relevant to Catalytic Alkane Hydroxylation by Nickel Complex with *m*CPBA

**Shiro Hikichi, Jun Nakazawa**

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,  
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan  
Email: hikichi@kanagawa-u.ac.jp

Recent development of the nickel-dioxygen complexes chemistry sheds light on the applicability of nickel species as oxidizing agent. One of the interesting findings is the selective hydroxylation of cyclohexane catalyzed by nickel(II) complexes with *meta*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(=O)OOH (= *m*CPBA).<sup>[1]</sup> During the catalytic process, O–O bond rupture of a putative nickel(II)-acylperoxy intermediate may occur. However, no reaction intermediates have been detected in the reported catalytic systems. In this work, we have succeeded in characterization of a nickel(II)-*m*CPBA adduct of the catalytically active Tp<sup>R</sup> complexes (Tp<sup>R</sup> denotes hydrotris(3,4,5-substituted-pyrazolyl)borates; see Figure 1).<sup>[2]</sup>

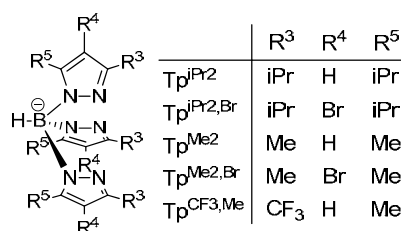
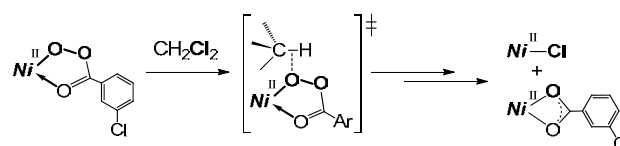


Figure 1. Tp<sup>R</sup> used in this work

The electronic and structural properties of Tp<sup>R</sup> affect the catalyses. The complex with an electron-withdrawing group containing a less-hindered ligand, that is Tp<sup>Me2,Br</sup>, exhibits higher alcohol selectivity compared to the non-brominated Tp<sup>Me2</sup> complex. Higher selectivity for secondary over tertiary alcohols upon the oxidation of methylcyclohexane indicates that the oxygen atom transfer reaction proceeds within the coordination sphere of the nickel centers. In contrast, more bulky Tp<sup>iPr2,X</sup> complexes are catalytically inactive whereas intramolecular oxygenation of the proximal *iso*-propyl group of Tp<sup>iPr2,X</sup> occurs. In both Tp<sup>Me2,X</sup> and Tp<sup>iPr2,X</sup> systems, reaction of dinuclear nickel(II)-bis(μ-hydroxo) complexes and a stoichiometric amount (1 equiv. per nickel) of *m*CPBA yields thermally unstable nickel(II)-acylperoxy species, as have been characterized by spectroscopy. The red-shifted νC=O vibrations (observed around 1645 cm<sup>-1</sup> in IR spectra) indicate that coordination of the carbonyl moiety of the acylperoxy ligand to the nickel center. Analyses on the first order self-decomposition rate reveal that the brominated ligands (= Tp<sup>R2,Br</sup>) complexes is more stable than the non-brominated Tp<sup>R2</sup> derivatives. Decomposition of the Tp<sup>Me2,X</sup> complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yields the corresponding nickel(II)-chlorido complexes through Cl atom abstraction. Kinetic isotope effects observed on the decay of the nickel(II)-acylperoxy species in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> indicate concerted O–O breaking of the nickel-bound acylperoxide and H-abstraction from the solvent molecule (Scheme 1). Finally, we have succeeded in isolation and structural determination of the nickel(II)-acylperoxy complex by using a fluoroalkyl-modified ligand Tp<sup>CF3,Me</sup>. This thermally robust acylperoxy complex with Tp<sup>CF3,Me</sup> works as the oxygen atom transfer reagent toward sulfides and olefins. Moreover, it is genuine oxidant toward activated aliphatic C–H bonds.

Scheme 1. Thermal decomposition of the nickel(II)-acylperoxy species in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



[1] T. Nagataki, Y. Tachi and S. Itoh, *Chem. Commun.*, 2006, 4016-4018.

[2] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 3346-3356.

## Efficient Mineralization of Fluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

Hisao Hori,\* Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan.

E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Ionic liquid; Decomposition; Subcritical water; Supercritical water; Waste treatment

Ionic liquids (ILs) have been widely studied for green chemistry applications. Especially, fluorinated ILs, that is, ILs bearing perfluorinated organic anions, are being used in many electrochemical devices such as lithium-ion batteries, polymer electrolyte membrane fuel cells and so forth, owing to their specific characters such as non-flammability, high thermal stability, wide electrochemical windows, and high ion conductivity. For their wider use, waste treatment techniques will have to be established for them. If they could be decomposed to  $F^-$  ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of  $F^-$  ions could be used:  $Ca^{2+}$  is added to the system to form  $CaF_2$ , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such techniques would allow for the recycling of a fluorine resource, the global demand for which is increasing.

We previously demonstrated that fluorochemical surfactants such as bioaccumulative perfluorooctanesulfonate (PFOS) [1] and PFOS alternatives [2] are efficiently decomposed in subcritical water in the presence of a metal such as iron, and the methodology was successfully applied to the decomposition of a perfluorinated ion-exchange membrane [3].

Herein we report on the decomposition of typical fluorinated IL anions, bis(perfluoroalkanesulfonyl)imide anions  $[(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N]^-$  ( $n = 1$  or  $4$ ) in subcritical and supercritical water, in the presence of an oxidizing agent ( $O_2$ ) or reducing agents (Fe, FeO). An effective methodology for the decomposition of the fluorinated chemicals is presented.

## References

- [1] H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1049-1054.
- [2] H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today* **196** (2012) 132-136.
- [3] H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010), 464-471.

17th European Symposium on Fluorine Chemistry, Paris, France (2013)

## Mineralization of 2-Trifluoromethacrylic Acid Polymers by Use of Pressurized Hot Water

Hiroataka Tanaka, Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Yogesh Patil, Bruno Ameduri

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan.

Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Institut Charles Gerhardt UMR (CNRS) 5253. École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 1, France

Decomposition: Hot Water: Recycle: Waste treatment: Mineralization

Since 2000, conventional fluorochemical surfactants such as perfluoroalkyl sulfonates ( $C_nF_{2n+1}SO_3^-$ ) have received much attention because some of them, particularly, perfluorooctanesulfonate ( $C_8F_{17}SO_3^-$ , PFOS) and its derivatives, are ubiquitous environmental contaminants. After it became clear that they bioaccumulate in the environment, there have been efforts to develop greener alternatives. For the wider use of new fluorochemical surfactants, waste treatment techniques will have to be established for them. These chemicals may be decomposed by incineration. However, incineration requires high temperatures and it produces HF gas, which damages firebricks of the incinerators. If they could be decomposed to  $F^-$  ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of  $F^-$  ions could be used:  $Ca^{2+}$  is added to the system to form  $CaF_2$ , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such techniques would allow not only for the reduction of the environmental impact, but also for the recycling of a fluorine resource, the global demand for which is increasing.

Decomposition in pressurized hot water (PHW) is an innovative and environmentally benign waste treatment technique. We previously reported that perfluoroalkylsulfonates such as PFOS are not decomposed in pure PHW, whereas they can be decomposed when iron powder is present as a reducing agent in the medium [1], and the methodology was

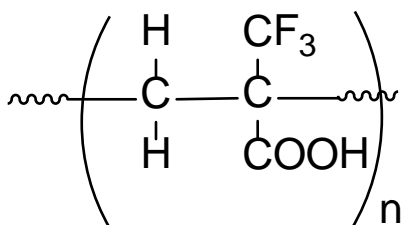


successfully applied to the decomposition of a perfluorosulfonic acid membrane polymer for fuel cells [2] and a cyclic perfluoroalkyl surfactant [3].

Herein we report on the decomposition of 2-trifluoromethacrylic acid (MAF) polymers, that is, poly(MAF)-H and its potassium salt, poly(MAF)-K, in PHW. An effective methodology for the mineralization of these polymers, following formation of  $\text{CaF}_2$  by addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , is presented.

#### References

- [1] H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 1049-1054.
- [2] H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010), 464-471.
- [3] H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today* **196** (2012) 132-136.



**Poly(MAF)-H**

**Efficient Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Hot Water with Iron: An Essential Step in Recover of Fluorine Component from the Ionic Liquid Waste**

H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi and T. Sakamoto

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan.

Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications such as reaction and extraction media (1). Furthermore, there has been increasing interest in electrochemical applications of ILs, mainly use as safer electrolytes (2). Among them, perfluorinated ILs, that is, ILs bearing perfluorinated organic anions, are being introduced in many electrochemical devices: lithium-ion batteries, polymer electrolyte membrane fuel cells, dye sensitized solar cells and so forth, owing to their specific characters such as non-flammability, high thermal stability, wide electrochemical windows, high ion conductivity, and low viscosity. For their wider use, waste treatment techniques will have to be established for them. These chemicals may be decomposed by incineration. This, however, requires high temperatures because they consist of strong C–F bonds, and hydrogen fluoride gas is formed, which can seriously damage the firebrick of an incinerator. In addition, it was demonstrated that perfluorinated IL anions such as  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  and  $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$  show non-biodegradability under both aerobic and anaerobic conditions (3), which indicates that conventional microbial process is not applicable. If they could be decomposed to  $F^-$  ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of  $F^-$  ions could be used:  $Ca^{2+}$  is added to the system to form  $CaF_2$ , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such techniques would allow for the recycling of a fluorine resource, the global demand for which is increasing.

We previously demonstrated that environmentally persistent and bioaccumulative perfluoroalkylsulfonates such as perfluorooctanesulfonate ( $C_8F_{17}SO_3^-$ ) are efficiently decomposed in hot (subcritical and supercritical) water with addition of metals (4), and the methodology was successfully applied to the decomposition of a perfluorosulfonic acid membrane polymer for fuel cells (5).

In the present work, we examined the decomposition of typical perfluorinated IL anions,  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  and  $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$  in hot water, by use of oxidizing or reducing agents. We detail an effective methodology for the IL anions to  $F^-$  ions.

### References

1. P. G. Jessop, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1391.
2. H. Ohno, Editor, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, Hoboken (2011).
3. J. Neumann, C. W. Cho, S. Steudte, J. Köser, M. Uerdingen, J. Thöming and S. Stolte, *Green Chem.*, 2012, **14**, 410–418.
4. H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 1049.
5. H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 464.

**Localization of an insulin-like androgenic gland factor (IAG) in the kuruma prawn  
*Marsupenaeus japonicus***

Hiroyuki Sugioka<sup>1</sup>, Shinya Tsuruoka<sup>1</sup>, Noriko Ishizaka<sup>2</sup>, Kiyoshi Asahina<sup>2</sup>, Tsuyoshi Ohira\*<sup>1</sup>.  
<sup>1</sup>Kanagawa University, Japan. <sup>2</sup>Nihon University, Japan. \* Corresponding author. Email: ohirat-bio@kanagawa-u.ac.jp

The male secondary sex characteristics of crustaceans are controlled by an androgenic gland hormone (AGH), which is specifically synthesized by and secreted from the androgenic glands (AG) attached to the male reproductive organ. Until now, AGH has been purified and structurally determined only from the terrestrial isopod *Armadillidium vulgare*. AGH-like peptides have also been found in several decapod species and designated as insulin-like androgenic gland factors (IAG). Recently, A cDNA encoding the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus* IAG (Maj-IAG) has been cloned. In order to elucidate the localization of Maj-IAG producing cells, immunohistochemistry and *in situ* hybridization were conducted in this study. A polyclonal antibody was raised in rabbits against a chemically synthesized a B chain of Mej-IAG, which was conjugated with a keyhole limpet hemocyanin (KLH). The male reproductive organs were dissected from the male prawns and fixed in Bouin fixative or 4% paraformaldehyde in 0.1 M phosphate buffer (pH 7.4) for overnight at 4°C. The fixed male reproductive organs were embedded in paraffin and sectioned at a thickness of 5 µm. Sections were subjected to immunohistochemical staining using the anti-Maj-IAG antibody. As a result, immunopositive signals were observed only in the AG cells at apical part of the vas deferens. No positive signals were detected using preimmune rabbit serum used as a negative control. Subsequently, the adjacent section was subjected to *in situ* hybridization. A Maj-IAG antisense cRNA probe was hybridized only with the same cells as positively stained with the anti-Maj-IAG antibody. No signal was detected in the negative control, in which the sense probe was employed. These results indicate that Maj-IAG is specifically synthesized in the AG cells in the same manner as *A. vulgare* AGH.

## Interaction of amino acids with hypochlorous acid

Yuya Sasaki<sup>1</sup>, Atsuo Iwasawa,<sup>2</sup> and Yuko Nishimoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan

<sup>2</sup> Department of Bioengineering, Graduate School of Bioscience and Biotechnology,  
Tokyo Institute of Technology, Japan

E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp

An electrolyzed acid aqueous solution is called “functional water”, because of its strong bactericidal activity and effects on viruses. Functional water can be prepared easily in a hospital; it was used in the medical field. Aqueous solution with the same concentration of the hypochlorous acid as electrolyzed was prepared with NaClO (KClO), HCl and NaCl (KCl). Most characteristics of the electrolyzed acid aqueous solution were explicable by its components. From these results, bactericidal effect of electrolyzed acid aqueous solution was mainly ascribed to hypochlorous acid. Bactericidal effects of hypochlorous acid solutions of pH3 mixed with 0.3 mmol/L of amino acid or glutathione at various concentrations against *E. coli*, *P. aeruginosa*, and *S. aureus* were investigated. When L-Cys or glutathione was contained, the bactericidal effects were not observed in the concentration the hypochlorous acid of 1.5 mmol/L or less. When L-Glu, L-Ser, or L-Gln was contained, the bactericidal effects were not observed in the concentration the hypochlorous acid of 0.6 mmol/L or less. The hypochlorous acid existed in the form of combined chlorine in the concentration regions cited above. The amino acids such as L-Glu, L-Ser and L-Gln are reacted with hypochlorous acid at a molar ratio of 1:3. The hypochlorous acid acted on the amino group connected to the asymmetric carbon, resulting in conformational changes of amino acids. In this study, we investigated the interaction of amino acids with hypochlorous acid at higher pH.

### Reference(s)

[1] M Yasutomi, A. Iwasawa, Y Nishimoto, *Bokin Bobai*, 39(11), 673-677 (2011).

## Water State in Methyl Cellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene Glycol

Eita Shimoda,<sup>1</sup> Yuzuru Uehara,<sup>1</sup> Toshiyuki Suzuki,<sup>2</sup> and Yuko Nishimoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan

<sup>2</sup> Analytical Sciences, PerkinElmer Japan Co. Ltd., Japan

E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp

Methyl cellulose (MC) and Polyethylene Glycol (PEG) were considered to be environmentally and biologically friendly polymers, and have been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic and viscous polymer. PEG-water systems in various molar ratios of ethylene oxide (constitutional repeating unit of PEG) to H<sub>2</sub>O were investigated by DSC, NIR (Near infrared spectroscopy) and <sup>17</sup>O NMR, in order to investigate the behavior of water molecules in PEG hydrogel. The melting behavior of eutectic of PEG and water by DSC shows good agreement with those of NIR, NMR measurements. Alkali chloride aqueous solution forms a eutectic at low temperature. We investigated on the MC-PEG-water system and MC-alkali chloride-water system at the water-rich region. The water state or the dynamic mechanical property was investigated. The MC-PEG-water system and MC-alkali chloride-water system form thermo reversible gel in a heat process. We found that the memory of the gel state was kept for 3 days after gelation at 277 K. The period of keeping the memory of the gel state after gelation agreed with the strength of PEG or alkali chloride -water interaction. It was found that the interaction was detectable by DSC. It was considered that the hydrophobic interaction of MC with PEG or alkali ion was related to the mechanism of the memory of the gel state. In this study, we focused on the MC-PEG-KCl-water system at the water-rich region. DSC-Raman measurements were carried out.

[1] Y.Nishimoto, Y. Iitaka, K. Shibata, T. Aikawa, *BUNSEKI KAGAKU*, **60**(3), 223-228 (2011). (in Japanese)

## Water State in Methyl Cellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene Glycol

Yuko Nishimoto<sup>1</sup>, Eita Shimoda<sup>1</sup>, Yuzuru Uehara<sup>1</sup>, Toshiyuki Suzuki,<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>2</sup> Analytical Sciences, PerkinElmer Japan Co. Ltd., Japan

[y24moto@kanagawa-u.ac.jp](mailto:y24moto@kanagawa-u.ac.jp)

### ABSTRACT

Methyl cellulose (MC) and Polyethylene Glycol (PEG) were considered to be environmentally and biologically friendly polymers, and have been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic and viscous polymer. PEG-water systems in various molar ratios of ethylene oxide (constitutional repeating unit of PEG) to H<sub>2</sub>O were investigated by DSC, NIR (Near infrared spectroscopy) and <sup>17</sup>O NMR, in order to investigate the behavior of water molecules in PEG hydrogel. The melting behavior of eutectic of PEG and water by DSC shows good agreement with those of NIR, NMR measurements. Alkali chloride aqueous solution forms a eutectic at low temperature. We investigated on the MC-PEG-water system and MC-alkali chloride-water system at the water-rich region. The water state or the dynamic mechanical property was investigated. The MC-PEG-water system and MC-alkali chloride-water system form thermo reversible gel in a heat process. We found that the memory of the gel state was kept for 3 days after gelation at 277 K. The period of keeping the memory of the gel state after gelation agreed with the strength of PEG or alkali chloride -water interaction. It was found that the interaction was detectable by DSC. It was considered that the hydrophobic interaction of MC with PEG or alkali ion was related to the mechanism of the memory of the gel state. In this study, we focused on the MC-PEG-Alkali chloride-water system at the water- rich region. DSC-Raman measurements were carried out.

### REFERENCES

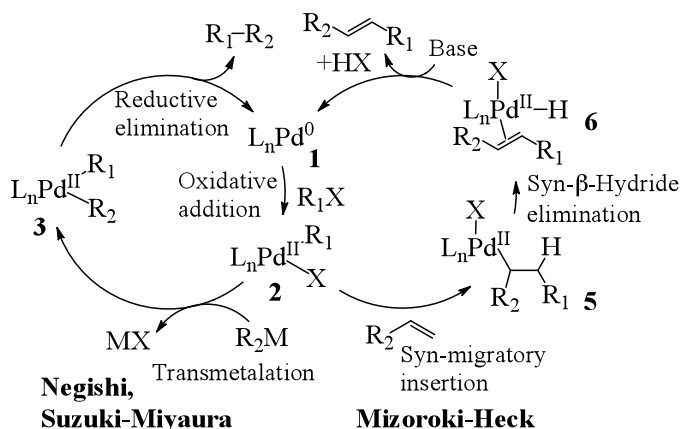
1. Y. Nishimoto, Y. Iitaka, K. Shibata, T. Aikawa,  
*BUNSEKI KAGAKU*, **60**, 223-228 (2011). (in Japanese)  
S. Y. Nishimoto, Y. Kaneki, *Thermochimica Acta*, **399**, 139-144(2003)

**A Computational Study on the Mechanism of New Cross-Coupling by the Palladium Catalyst**

Kohei Ogawa and Toshiaki Matsubara

*Department of Chemistry, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka, Japan*

Since organic compounds, for example, biological matter and pharmaceuticals are mainly composed of carbon-carbon bonds, cross-coupling to form the C-C bonds is one of the most important reaction in chemical syntheses. The reaction mechanism of cross-coupling has been proposed as summarized in Figure 1 on the basis of both experimental and computational results. Starting from palladium catalyst **1**, the oxidative addition of  $R_1X$  first occurs to form **2**. In the Negishi and Suzuki-Miyaura reaction, **3** is next formed by the transmetalation with  $R_2M$ ,



**Figure 1.** Proposed catalytic cycles for Negishi, Suzuki-Miyaura, and Mizoroki-Heck reactions

and then the reductive elimination of the product takes place to form **1** again. On the other hand, in the Mizoroki-Heck reaction, after the formation of **2**, olefin inserts into the Pd-C bond to make a C-C coupling, which is followed by the  $\beta$ -H elimination, and then the olefin dissociation. **1** is formed again by a base. Although organolithium is the most reactive reagent, organozinc (in the Negishi reaction) and organoboron (in the Suzuki-Miyaura reaction) reagents have been commonly used due to the lithium-halogen exchange as a side reaction. However, Feringa, et al. has recently reported that the organolithium reagent becomes useful with an appropriate solvent and phosphine ligand. The purpose of this study is to clarify the reason why the reaction successfully proceeds without side reactions by means of the density functional theory (DFT) method. The details of the reaction mechanism are now under examination.

References

1. M. Giannerini, M. Fananas-Mastral, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 667-672.

**Kohei Ogawa**

Department of Chemistry  
Kanagawa University  
Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293  
Phone: +81-463-59-4111  
Email: r201370053de@kanagawa-u.ac.jp



**Education Experience**

2013 B. S. Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

**Favorite**

Reading books

## Enhanced Catalytic Oxygen Reduction Performance from Titania Supported PtPb Nanoparticles

Takao Gunji<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>,  
Shingo Kaneko<sup>3</sup>, Genki Kobayashi<sup>1</sup>, Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University  
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa 221-8686, Japan

<sup>2</sup>CSIR-National Environmental Engineering Research Institute (CSIR-NEERI), Nehru Marg, NAGPUR-440020, India.

<sup>3</sup>Research Institute for Engineering,  
Kanagawa University,  
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa 221-8686, Japan

Stable and long-term electrocatalytic performance towards cathodic oxygen reduction reaction (ORR) was achieved by impregnation of PtPb nanoparticles (NPs) on *anatase* titania (TiO<sub>2</sub>) support. Organometallic precursors, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O and Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> supports were mixed in anhydrous methanol and then co-reduced using sodium borohydride. Finely dispersed PtPb NPs with the average particle size between 2 and 4 nm were achieved through wet-chemical synthetic route. PtPb/TiO<sub>2</sub> showed superior catalytic activity both in terms of onset potential as well as cathodic current density than that of Pt/TiO<sub>2</sub> towards ORR. The onset potential and cathodic current density of PtPb/TiO<sub>2</sub> was 0.60 V and -0.89 mA mg<sup>-1</sup> at 0.2 V. Whereas, the onset potential and cathodic current density of Pt/TiO<sub>2</sub> was 0.43 V and 0.17 mA mg<sup>-1</sup> at 0.2 V. Both onset potential and cathodic current density were not altered over 50 cycles in the case of PtPb/TiO<sub>2</sub>, however, greatly altered in the case of Pt/VC. The leaching of Pb from PtPb NPs-dispersed on TiO<sub>2</sub> was greatly suppressed than that of TiO<sub>2</sub>-free or Vulcan carbon (VC) supported PtPb. Impregnation of PtPb on TiO<sub>2</sub> can be the practical cathodic electrode catalytic materials for fuel cells in terms of its stable, enhanced catalytic performance, and leaching tolerance.



## Synthesis of Intermetallic Nanoparticles as Co-catalyst on *Anatase* TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity

Takashi Tsuda<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>,  
Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, Masanari Hashimoto<sup>1</sup>,  
Shingo Kaneko<sup>3</sup>, Genki Kobayashi<sup>1</sup>, Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University  
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa 221-8686, Japan

<sup>2</sup>CSIR-National Environmental Engineering Research Institute (CSIR-NEERI), Nehru Marg, NAGPUR-440020, India.

<sup>3</sup>Research Institute for Engineering, Kanagawa University,  
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa 221-8686, Japan

### 1. Introduction

The recombination of photoexcited electrons and holes influences seriously the efficiency of the photocatalysts. On the other hand, the efficiency of the photocatalysts can be greatly enhanced by introducing of active interfaces between photocatalytic supports and co-catalyst, which has been anticipated to allow smooth penetration of photoexcited holes or electrons from supports to co-catalysts. We successfully created such *active interfaces* between TiO<sub>2</sub> support and intermetallic nanoparticles (NPs) as co-catalyst under room temperature.

### 2. Experimental

The synthesis of freestanding Pt<sub>3</sub>Ti NPs has been reported in the literature.<sup>1,2</sup> The organometallic precursors, Pt precursor, Pt(1,5-cyclooctadiene)Cl<sub>2</sub> (99%, STREM Chemicals) (0.04 mmole) and Ti precursor, Ti(tetrahydrofuran)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, (synthesized from TiCl<sub>4</sub> (99%, Kishida Chemicals)) (0.16 mmole) and TiO<sub>2</sub> supports were mixed in dry tetrahydrofuran followed by reduced using sodium naphthalide (1.5 mmole) to obtain TiO<sub>2</sub>-supported Pt<sub>3</sub>Ti NPs.

### 3. Results and Discussion

The *active interfaces* were introduced between Pt<sub>3</sub>Ti NPs and TiO<sub>2</sub> supports (Fig. 1). The ordered TiO<sub>2</sub> supports most likely regulated the formation of ordered structures of Pt<sub>3</sub>Ti under room temperature, where Pt<sub>3</sub>Ti NPs can be formed solely as disordered structures on other supports (e.g., C, SiO<sub>2</sub>, etc.). Fig. 2 shows the HX-PES profiles in the Pt 3*d* region for the reference bulk Pt, bulk Pt<sub>3</sub>Ti and Pt<sub>3</sub>Ti NPs and TiO<sub>2</sub>-supported Pt<sub>3</sub>Ti NPs. The bulk Pt<sub>3</sub>Ti was prepared using an arc torch in pure Ar gas (99.9999 %) beginning with pure Pt and Ti ingots (99 %, Furuya Kinzoku, Ltd.). The Pt 3*d*<sub>5/2</sub> peak for bulk Pt<sub>3</sub>Ti was shifted to higher binding energy (+0.3 eV) than that of Pt. The Pt 3*d*<sub>5/2</sub> peaks for the Pt<sub>3</sub>Ti NPs were consistent with bulk Pt<sub>3</sub>Ti, indicating that the chemical composition and atomic environment of the Pt<sub>3</sub>Ti NPs were the same as those in bulk Pt<sub>3</sub>Ti.

The details about photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-supported Pt<sub>3</sub>Ti NPs would be discussed in the presentation.

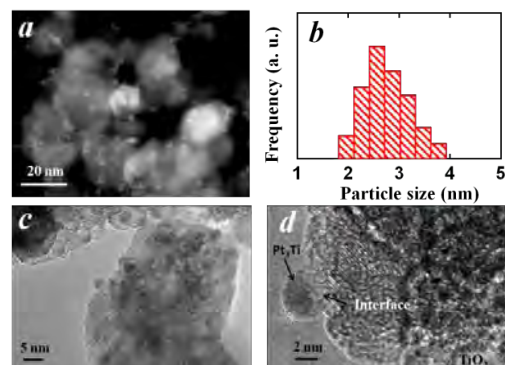


Fig. 1. TEM image of TiO<sub>2</sub>-supported Pt<sub>3</sub>Ti NPs (a). Histogram of the particle size distribution (b). HR-TEM images of synthesized TiO<sub>2</sub>-supported Pt<sub>3</sub>Ti ordered intermetallic NPs (c and d).

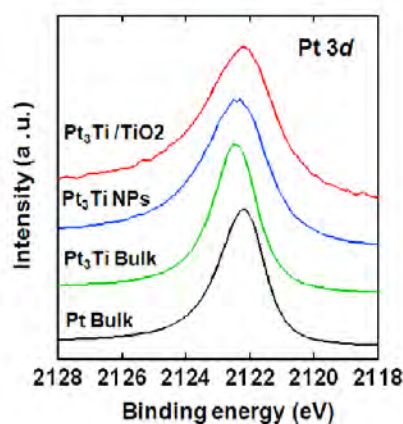


Fig. 2 HX-PES spectral profiles for Pt bulk, Pt<sub>3</sub>Ti bulk, Pt<sub>3</sub>Ti nanoparticles and TiO<sub>2</sub>-supported Pt<sub>3</sub>Ti nanoparticles in the regions of Pt 3*d*.

### 4. References

1. H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S. C. Warren, H. D. Abruna, and F.J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5452 (2008).
2. G. Saravanan, H. Abe, Y. Xu, N. Sekido, H. Hirata, S. Matsumoto, H. Yoshikawa, and Y. Y.-Mitarai, *Langmuir*, 26, 11446 (2010).

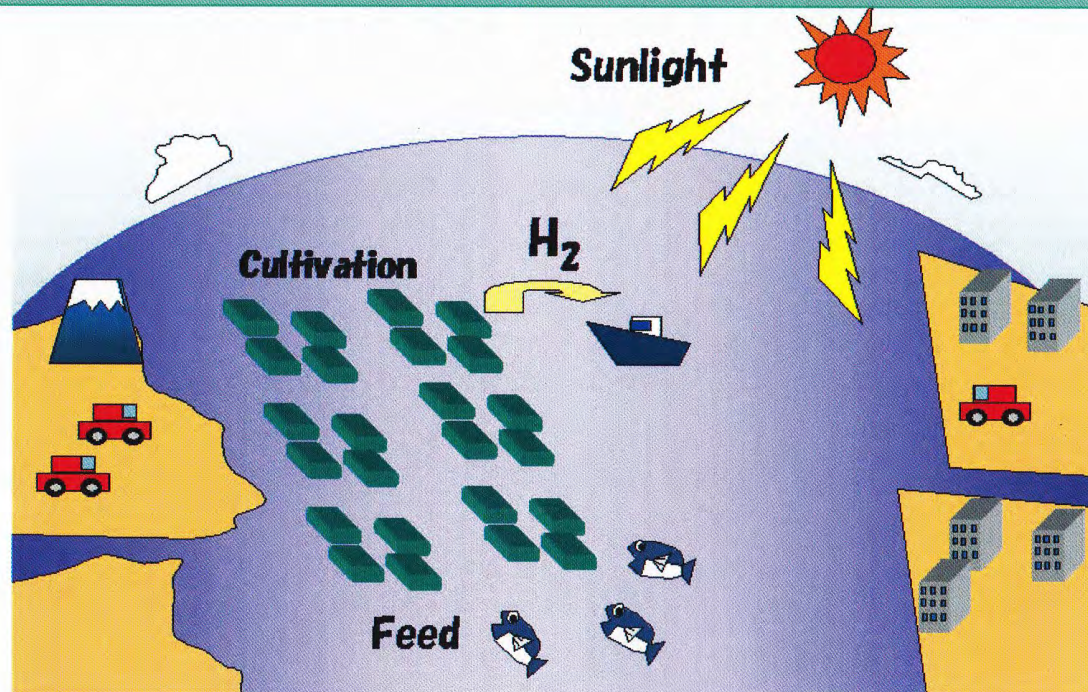
第4回有機太陽電池・人工光合成研究会

2013.10.7名工大

# 窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した 水素生産の高効率化

井上和仁

神奈川大・理・生物科学



# 農業用生分解性資材普及セミナー 2014

～広がる生分解性資材の用途と活用場面～

## 開催のご案内

農業用生分解性資材は現在、露地野菜のマルチを中心に利用されていますが、作業の省力化・環境負荷低減・廃棄物処理の手間と費用削減を可能にするメリットを活かせる場面は他にもあります。今回のABA普及セミナーでは、生分解性資材の新たな用途・活用場面について紹介します。また、国内外の生分解性樹脂の現状や資源循環について講演いただきます。多くの方々のご参集をお待ち申し上げます。

**と き** : 3月4日(火) 9:20～16:15 (開場 9:10)

**と ころ** : タワーホール船堀 5階小ホール 東京都江戸川区船堀4-1-1(都営新宿線 船堀駅1分)

**主 催** : 農業用生分解性資材普及会(ABA)

■ **参加費** : 1000円 (資料代共、支払は当日会場で)

☆セミナー終了後 16:45 より同施設内で懇親会 (会費 5000円) を行います。どうぞ、ご参加下さい。

■ **参加申込書は裏面に**

■ **プログラム 演題・講師**

09:20～ 主催者挨拶

09:25～ 生分解性素材・製品の開発と普及にまつわる話題、あれこれ  
北海道大学 名誉教授 木村俊範 氏

10:10～ これまでの生分解性資材利用の整理と  
バイオマス利用による地球温暖化防止等の考え方  
(一社) 日本有機資源協会 主幹 鈴木 博 氏

10:40～ 韓国の生分解性プラスチックの現状と研究活動  
P&S Corporation S. J. OH 氏

11:10～ 海外市場における生分解性樹脂の展開  
BASF Australia Manager Rowan Williams 氏

12:00 — 休憩 (昼食) —

13:00～ 酵素による生分解性プラスチック製フィルムの分解特性  
(独) 農業環境技術研究所 上席研究員 北本宏子 氏

13:30～ アスパラガスおよびトマトにおける新作型開発と生分解性農業資材利用の可能性  
明治大学農学部 准教授 元木 悟 氏

14:15～ 生分解性資材製品の活用事例

●土に還る農業資材 ネット・ヒモへの使用事例

山弥織物(株) 部長 鈴木 仁 氏

●ポリ乳酸不織布と農・林・水産業 使用事例

(有)グリーンサポート 代表取締役 伊東信昭 氏

●ユニチカ生分解性農業資材について

「テラマック」を使用した農業資材、つる性植物向けに誘引紐、長芋ネット

ユニチカトレーディング(株) 産業資材部 阪口洋介 氏

15:05 — 休憩 —

15:15～ 糸状性ラン藻を利用した光生物学的な水素生産  
神奈川大学理学部 教授 井上和仁 氏

16:15 閉会

第13回 未来創薬イノベーションセミナー

# 天然物化学—最近の動向

## 上村大輔

神奈川大学理学部化学科 天然医薬リード探索研究所 教授

海洋生物からは、私達の想像をこえるような構造を持ち、尚かつ、切れ味鋭い生理活性を有する天然有機化合物が数多く見いだされている。本講演では、化学や生命科学に新しい風を吹き込む魅力的な天然物について概論するとともに、それらの医薬品としての可能性について議論したい。

日時 8月8日(木) 16:30 ~ 18:00

場所 理学部5号館 低層棟 2階 大講堂



～お問い合わせのうえ、ふるってご参加下さい～



主催/ 文部科学省先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム  
【未来創薬・医療イノベーション拠点形成】事業

● お問い合わせ：先端生命科学研究院 門出、菅原（内線：9041）

## 第4回 CIMoS セミナー

## 分子システムとしてみた人工細胞



## 要旨

我々はこの13年間にわたり、階層性のある分子システムで人工細胞を構築するという研究を続けてきた。最近漸く、両親媒性分子が水中で自己集合化して形成するベシクルの内部でDNAの自己複製が進行し、その後、膜分子の前駆体を外水相から添加すると、内部でDNAが増幅したベシクルのみが優先的に前駆体を膜分子に変換して肥大し、新たに生成したベシクル内にもDNAが分配されるという人工細胞モデルが出来上がった。すなわち、人工細胞として最低限の要素を備えた自己増殖する分子システムが出来上がったことになる。講演ではそれらの成果を基に、最近の展開も含めて紹介する。

## 参考文献

- [1] K. Kurihara, M. Tamura, K. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki, and T. Sugawara, Self-reproduction of supramolecular giant vesicles combined with the amplification of encapsulated DNA, *Nature Chemistry*, **3** 775-781 (2011), 菅原正、栗原顕輔、鈴木健太郎「人工細胞の夢ついに達成?! 一生命の起源に迫る第一歩」pp 43-49, 化学, 67 巻2月号、化学同人 (2012)
- [2] J. W. Szostak, D. P. Bartel, P. L. Luisi, Synthesizing life. *Nature* 409, 387-390 (2001).

日時	2013年7月22日(月) 15時～
場所	分子科学研究所 実験棟3階301号室
題目	分子システムとしてみた人工細胞
講演者	菅原正 教授 (神奈川大学 理学部 化学科)

## 2D14

### 分子システムとしてつくる人工細胞

(神奈川大学) 菅原 正

#### Artificial Cell Constructed as a Molecular System (Kanagawa University) Tadashi Sugawara

**【序】** 階層性のある分子集合体において、要素間の相互作用の協同効果で高次の機能が発揮される場合、このような分子集合体を分子システムと呼ぶ。では、分子システム概念を推し進め、外部刺激により引き起こされるマイクロな階層でのダイナミクスが、上位の階層に伝達されシステム全体の動きを誘発する現象(創発性)を示す分子システムを実現することはできないであろうか？本講演では、両親媒性分子の自己集合体であるベシクルを対象とし、ベシクル自己生産が内部でのDNAの自己複製と連動し、自己複製系の回帰性の獲得、内部の情報分子とベシクルの自己生産能の相関を備えたベシクル型人工細胞を、分子システムとして構築することについて論じる[1]。

#### 【結果および考察】

1) **ベシクルの自己生産** 我々はすでに、以下の二つの自己生産系を構築した。i)ベシクルの内水相で、両親媒性分子の疎水部と親水部が脱水縮合反応を起こし、生成した膜分子から娘ベシクルが形成され、ベシクルの外膜をすり抜けて増殖する系(Birthing) [2]、ii) 両末端に親水部が導入された膜分子前駆体が、ベシクル膜に溶存する両親媒性触媒の作用で加水分解して膜分子を生成し、それに伴いベシクルが肥大し分裂する系(Budding)である[3]。特に後者の系は、分裂に伴い減少する触媒を途中で添加すると、分裂が数回継続して起こり、約 100 倍に増幅する[4]。

2) **ベシクル自己生産と内封 DNA の自己複製との連動** ジャイアントベシクル内部で自己複製した情報分子[5]が、いかにして自らを閉じ込めている分子集合体(ベシクル)の自己生産ダイナミクスに関わるかという問題を考える。我々は、あえて膜成分として、ポリアニオン性である DNA と Lipoplex(カチオン性分子とアニオン性高分子の複合体)を形成するカチオン性膜分子を用い、膜電荷をアニオン性のリン脂質で中和したハイブリッドなジャイアントベシクルを用意した。そのベシクル内でPCR法によりDNAを増幅させた後、膜分子前駆体を添加したところ、内部でDNAが増殖したベシクルのみが優先的に肥大して分裂し、増殖したDNAは新たに誕生したベシクル内に分配された。この挙動は、増殖したDNAが、カチオン性膜分子を含むベシクル膜の内表面に局在化することで膜分子生産の活性サイトを形成し、Budding様式の肥大・分裂を誘発したと解釈される [6]。

3) **回帰性のあるベシクル自己生産系における相の循環** 実現したベシクル型自己複製系のダイナミクスに注目すると、そこには、明瞭に区別できる4つの相(捕食相 I、増幅相、捕食相 II、肥大・分裂相)が認められること、各相にはその相を駆動する外部刺激、また場合によっては、その相を終結させる事象が存在し、そのような特性を備えることで、自己複製系の回帰性を獲得している。

**捕食相I(dNTPの取り込み)**:ベシクル分裂で生成したベシクル(娘ベシクル)は、外部より取り込んだ前駆体 V\*から生産したカチオン性の V を多量に含むため、正の膜電荷を帯びている。ここに、負の膜電荷

をもち、dNTP(DNAの原料)を内封したベシクルを添加し、pHジャンプという外部刺激によりベシクル融合させると、dNTPが娘ベシクルに移送された。膜電荷の中和で捕食相Iは終結する。

**増幅相(DNA複製)**: dNTP充填ベシクルにPCRの温度昇降を施すことで、ベシクル内DNAを増幅する。

この相の終期には、増幅したポリアニオンであるDNAと膜内のカチオン性膜脂質Vや両親媒性触媒Cとの間でLipoplexが形成され、膜脂質生産の活性サイトとなる。dNTPの枯渇で増幅相は終結。

**捕食相II(膜分子生産)**: 増幅相終期にベシクル内膜に膜脂質生産の活性サイトが形成されたベシクルは、V\*の添加により、そのサイト付近で活発な膜脂質生産が行われ、Budding様変形が起こる。

**肥大・分裂相(ベシクル生産)**: さらなる膜生産により、活性サイトを起点としベシクル膜の肥大・分裂が進行する。膜分子前駆体の消費、分裂に伴う膜内部の触媒濃度の減少などで、分裂相は終結する。

重要な点は、それぞれの外部刺激が特定の相にのみ有効なトリガーとして働くことであり、それにより、ベシクルの自己生産ダイナミクスは回帰性を獲得し、自己生産が世代にわたり繰り返される。

**4) DNA鎖長に依存するベシクルの形態変化** 我々の自己複製ベシクルでは、増幅したDNAと両親媒性触媒Cとがリポフレックスを形成することで酵素的な働きをし、ベシクルの肥大・分裂を実現している。したがって、内封する鋳型DNAの長さ(分子あたりのフォスフェートアニオン数)の違いにより、自己複製能に差異が生ずる可能性がある[7]。DNAとカチオン性脂質との相互作用をより顕著にするために、GV膜に分子量約1000(22量体)のポリエチレングリコール(PEG)鎖を担持したリン脂質(0.8mol%)を添加した。そのGVにそれぞれ長さの異なる3種のDNA(374 bp(塩基対), 1164 bp, 3200 bp)を内封し、DNA増幅後に、膜分子前駆体の添加で引き起こされる形態変化を共焦点レーザー蛍光顕微鏡で観測した。

- 1) PEG担持型リン脂質を入れない場合はBudding型変形しか起こらないのに対し、PEG担持型脂質を添加するとBirthing様の変形が観測された。
- 2) BuddingとBirthing変形の分岐点は、膜に接着したDNAがカチオン性の脂質とLipoplexを形成するサイトがベシクル2分子膜の間となるか(Budding変形)、内膜表面となるか(Birthing様変形)にある。
- 3) 等割に近い分裂(自己生産とみなせる)の全形態変化の総数に対する割合は、短いDNA(374 bp)、中程度のDNA(1164 bp)長いDNA(3200 bp)で、0% : 38% : 9%とDNAの長さに明確に依存する。特に中程度の長さのDNA(1164 bp)の場合に、自己生産と見なせる形態変化が最も起こりやすい。

以上の実験結果は、DNAの長さ(遺伝子型)と、ベシクル型人工細胞のダイナミクスの頻度や形態変化の様式(表現型)との間に相関があることを示唆しており、幾世代にも跨る自己生産と相俟って、ベシクル型人工細胞の進化を考える上での重要な知見となろう。

#### 【参考論文】

- [1] P. L. Luisi, *The Emergence of Life: From Chemical Origins to Synthetic Biology*. (Cambridge Univ. Press, UK, 2006), J. W. Szostak, D. P. Bartel, and P. L. Luisi, *Nature*. **409**, 387, (2001).
- [2] K. Takakura, T. Toyota, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8134–8140 (2003).
- [3] K. Takakura, T. Sugawara, *Langmuir*. **20**, 3832, (2004)
- [4] T. Toyota, K. Takakura, Y. Kageyama, T. Sugawara, et al. *Langmuir*. **24**, 3037, (2008).
- [5] K. Shohda, M. Tamura, Y. Kageyama, K. Suzuki, A. Suyama, T. Sugawara, *Soft Matter*. **7**, 3750, (2011).
- [6] K. Kurihara, M. Tamura, K. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara, *Nature Chem.* **3**, 3, (2011).
- [7] M. I. Angelova, I. Tsoneva, *Chem. Phys. Lipids*. **101**, 123, (1999).

## 分子システムとしての人工細胞

菅原正 客員フェロー

生命の起源を物理・化学的に解明するアプローチの一つに、素性のよく知れた分子を要素としたベシクル型人工細胞の構築がある。生命とは何かという定義に触れた後、最近我々は、ベシクル内部で DNA の自己複製が進行し、DNA が増殖したベシクルのみが膜分子前駆体の添加で肥大し分裂し、さらに新たに誕生したベシクルの内部にも増幅した DNA が分配される系を構築した。この最小限の定義を満たす人工細胞について、分子システムとしての仕組みを紹介すると共に、今後の展望について論ずる。



## ベシクルの自己生産ダイナミクスに対する内封DNAの効果

(神奈川大理) 菅原 正

我々は内部に封入したDNAの自己生産がジャイアントベシクル(GV)の自己複製と連動するベシクル型人工細胞を構築し<sup>1)</sup>、この人工細胞の高度化を目指した研究を推進している。長期的目標は、内部のDNAがベシクルの自己生産ダイナミクスに影響を与える系を創出し、さらにそれらのベシクルの繰り返し自己生産を可能にすることで、ベシクル内部に封入された情報の違いによって、ベシクル間に自ずと競争原理が働く系を構築することにある。

ベシクル自己生産に再帰性を持たせることに関しては、昨年度までに、選択的なベシクルの接着・融合ダイナミクスを利用することで、一度の自己生産で消費され枯渇するベシクル内の必須成分を補給する手法を確立し<sup>2)</sup>、ある程度、目処が立った。そこで、本領域研究では、内封したDNAがベシクルの自己生産ダイナミクスに影響を与えるGV自己生産系の構築を目指す。これが達成されれば、DNA (genotype) がベシクルの自己生産ダイナミクス(phenotype)と相関をもつ、より現実の生命に近い人工細胞の構築につながる。ここで、着目すべきは、ポリアニオンであるDNAがベシクル膜界面で形成するリポプレックスである。このリポプレックス周辺には、カチオン性膜分子と共に、カチオン性親水部を持った触媒分子も局在するため、膜分子前駆体から膜分子が生産される反応の活性部位となる。さらに、局所的な反応点の存在は、異方的な膜変形の足場としても機能している可能性があり、その実証に焦点を当てた研究を展開する。

【準備状況】 上記の作業仮説を実証するために①膜組成に高分子修飾型リン脂質を添加する、②封入するDNAの鎖長を変える2つ実験を行った。ベシクルの膜組成にポリエチレングリコール(PEG)修飾型リン脂質を加えて、膜分子前駆体添加後のベシクル分裂ダイナミクスを共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡で観測したところ、これまで観察されていたバディング変形からベシクルの分裂にいたるベシクルのダイナミクスに加えて、ネスティング型のダイナミクスが観測された。さらにその比率が内封するDNAの鎖長に明瞭に依存することを見出している。特に、中鎖長DNA(1164 bp 塩基数)を封入したベシクルが、高い頻度で自己生産ダイナミクスを示す。

【初年度の研究計画】 1) DNAの鎖長が、PEG鎖を担持したベシクルの自己生産ダイナミクスに影響を与える効果を精査すべく、鎖長の異なるDNAを内封し、PCRによりDNAを増幅した後に、膜分子前駆体を添加した時に起こるベシクル変形を共焦点顕微鏡で観察する。

2) リポプレックスの組成構造と機能について詳細な知見を得るために、蛍光プローブを用いてFRETおよび蛍光消光実験を行なう。まず触媒Cがリポプレックス内に存在することを実証するために、蛍光ラベルしたDNAから蛍光プローブ付きの触媒へのFRETを確認する。さらに、リポプレックスの局在位置を特定するために、内水相あるいはベシクル膜内に消光剤を溶解させ、消光実験を行なう。

以上の実験により、リポプレックスの局在位置と構造についての確実な知見が得られれば、DNAの鎖長によりベシクル変形の様相が異なるという興味深い現象の本質が解明されるであろう。

1) K. Kurhara, et al. *Nature Chem.*, **3**, 775 (2011), 2) K. Suzuki, et al., *Chem. Lett.*, **41**, 1084 (2012)

開催日時: 2013年12月16日(月)~12月18日(水)

開催場所: ヤマハリゾート つま志

テーマ: 自然科学の将来像

講演者	所属	職名	略歴・受賞歴	講演テーマ	講演内容
<b>セッション1</b>					
吉川 真	宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 宇宙科学研究所	准教授	【略歴】 2010年~ JAXA宇宙科学研究所・准教授(所名変更) 2007~2010年 JAXA宇宙科学研究所本部・准教授(職名変更) 2003~2007年 JAXA宇宙科学研究所本部・助教 1998~2003年 文部省宇宙科学研究所・助教 1991~1998年 郵政省通信総合研究所・主任研究官 1989~1991年 日本宇宙振興会特別研究員 【受賞歴】 はやぶさチームの一員として 2006年 Space Pioneer Award (米国 National Space Society) 2010年 第58回 菊池寛賞 2011年 朝日賞 2011年 読売テクノロジーアワード ゴールド・メダル賞特別賞 2011年 Von Braun Award (米国 National Space Society) ほか多数	スペースガード:天体の衝突から地球を守るか	本年2月15日、ロシア・チュルムピンスクに隕石が衝突し、100kmを超える範囲で被害が生じた。また、同じ日には大きさが40m程度の小惑星が静止衛星の高さより低いところを通過した。そして、6月には、地球接近天体 (NEO: Near Earth Objects) の累積発見個数が1万個を超えた。このように、地球の周りに小天体が多数存在して、地球はその衝突の危険に常にさらされているのである。約500万年前の恐竜絶滅が直径10km程度の小天体の衝突によるという説もある。人類滅亡を避けるために、今、天体の地球衝突問題「スペースガード」に真剣に取り組む必要がある。
阿部 彩子	東京大学大気海洋研究所	准教授	【略歴】 2006年 東京大学大気海洋研究所・准教授(部員名変更) 2007~2010年 東京大学大学院システム研究センター・准教授(職名変更) 2004~2007年 東京大学大学院システム研究センター・助教 1995~2004年 東京大学大学院システム研究センター・助手 1993~1995年 日本宇宙振興会特別研究員 受賞 2012年 第32回読書賞 2007年 気象学会2007年度国内賞	10万年周期の水期・間水期サイクルのメカニズム	第四紀後半の最近100万年は、大氷期の拡大・縮小に伴って氷期と間水期が約10万年周期で繰り返され、人類の進化にも大きな影響をもたらした。この気候変化の要因は究極的には天体軌道変動による夏の日射変動 (Milankovitch理論) と考えられてきたが、日射には氷期サイクルの10万年周期がほとんど見られないのが謎であった。そこで我々は、Milankovitch フォーミング (日射変動) と CO2 の変化を力を入れて、氷床-気候モデルを過去40万年種分再現する感度実験を行った。その結果、日射変化により大気-氷床-地球の累積形質を通して10万年の周期が現れることを発見した。CO2 は氷床の増幅に働いた。ある日射に対して氷床に2倍以上の平衡応答があるという性質とそのヒステリシスの振る舞いが、10万年周期出現にとって極めて重要であることがわかった。
<b>セッション2</b>					
大石 雅寿	国立天文台	准教授	【略歴】 1985年 東京大学大学院理学系研究科天文学専攻修了理学博士 高山大学理学部 国立天文台野辺山宇宙電波観測所 国立天文台天文データセンター(現在) 【受賞歴】 1987年 井上研究奨励賞 2005年 日本天文学会論文賞 2006年 日本IT協会の功績賞 【著書】 『アストロバイオロジー』(共著)、『天文学小辞典』(共著)、『宇宙と生命9の論議』(共著)	データ活用型天文学にむけて	半導体技術やネットワーク技術の進展は、世界に分散する大規模データを活用するタイプの天文学という新しい研究パラダイムを生みつつある。フーリエ変換天文学は、世界の関連するプロジェクトが合同で標準プロトコルを定め、大量のデータを活用する天文学研究を加速できることを示した。一方、従来の天文学において爆発するデータ生産率はテラビット毎秒を超える可能性があり、ベタフロップクラスのスーパーコンピュータを用いた大規模データ処理が必要となると予想されている。さらには人手を介さない機械学習など情報学や統計学との連携が非常に重要になってくると考えられる。本講演では、データ活用型天文学の現状と課題、そして将来を展望する。
増田 直紀	東京大学	准教授	【略歴】 1988年 東京大学工学部計数工学科卒業、同大学院 2002年 博士(工学)、東京大学准教授(大学院情報理工学系研究科情報工学専攻) ネットワーク科学、さまざまな社会行動の数理、脳の理論と研究 【受賞歴】 International Neural Network Society Young Investigator Award 数理生物学会2012年度研究奨励賞 平成25年度文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞 【著書】 『複雑ネットワークとは何か』(共著)、『私たちはどうつながっているのか』、『複雑ネットワーク』、『なぜ3いると噂が広がるのか』	ネットワーク科学:最近の研究動向まで	ネットワーク科学(もう少し狭い分野としては複雑ネットワークとも呼ばれる)は、様々な実現象をネットワーク(グラフ理論の指すグラフと同値)として表し、研究する分野である。ネットワークの研究は個別分野では以前から存在したが、統一的にネットワークの様々な特徴が理解され、応用されるようになってきたのは、15年程度前から統計力学の研究者を中心に研究が始まったからである。現在では多分野の研究者によって研究されている。本講演では、ネットワーク研究の歴史を簡単に概説するとともに、temporal networks や multiplex networks といったこの分野の最新のトピックについても概説する。ネットワーク科学のデータサイエンス化も進んでいるので、その中からいくつかのトピックを紹介する。
<b>セッション3</b>					
原 正	神奈川大学理学部化学科	教授	【略歴】 2012年4月~ 現在 神奈川大学理学部化学科 教授 2010年6月22日 東京大学 准教授 1996年4月~2010年3月 東京大学大学院総合文化研究センター応用地球科学専攻 相模基礎科学系 教授 1991年6月~1996年3月 東京大学理学部基礎科学科 教授 1988年5月~1991年5月 東京大学教養学部基礎科学科 助教 1978年3月~1986年4月 同慶義立同協同研究機構分子科学研究所 助手 1977年8月~1978年2月 米国カリフォルニア大学 博士研究員 1975年9月~1977年7月 米国ネブラスカ大学 博士研究員 【受賞歴】 2008年 電子スピンスサイエンス学会 受賞 2012年 第3回分子科学賞 受賞	外的刺激により繰り返し自己増殖するペシクル型人工細胞	膜分子の電荷や構造に特徴をもつジャイアントペシクルの内部で、水湿の昇降という外的刺激により鎖状DNAの自己複製が促り、増殖したDNAが膜内の触媒と一体化して、外部から溶け込む膜分子を新細胞から膜分子を生成する遺伝子を生み出す。その結果、元とは同じサイズのペシクルが高生産率によって増殖し、さらに新たに生成したペシクルがpH変化を引金として、外水相に漂ったコンペイヤーペシクルと融合し、内封入されたスクレオチドを取り込むことで、繰り返し自己生産するようになった。ペシクル内部の鎖状DNAの違いにより、自己複製に差異が生ずれば、自己生産のプログラムを内包した人工細胞の誕生といえる。
細田 秀樹	東京工業大学精密工学研究所	教授	【略歴】 1989年 東京工業大学工学部金属工学科卒業 1993年 同総合理工学研究所材料科学専攻博士課程修了 博士(工学) 東京工業大学工学部金属工学科助手 ソニー(株)大気材料研究所材料科学助手 (株)超高温材料研究所特別研究員 新エネルギー産業技術開発機構(NEDO)産業技術研究員 東北大学金属材料研究所助手 筑波大学物質工学講師 東京工業大学精密工学研究所助教、准教授 2010年 同教授 現在に至る	知的金属材料の設計-形状記憶合金の開発と応用	金属材料は強度と延性のバランスに優れるために最もまれで、したがって信頼性の高い社会基盤材料として用いられる。結晶構造は比較的シンプルなfcc, bcc, hcpを基礎とするものがほとんどであるが、周期表上の元素の8割弱が金属元素であり、このため、元素の組み合わせにより多様な物質を形成できる。その一方、金属材料の強度などの物理的性質は、格子欠陥、特に格子欠陥である位相の移動に強く影響される。このため結晶構造も重要な因子となる。これら材料の中でも、近年、知能材料の制御により、外場の刺激により安定構造が変わり、これに伴い機能も変化する材料が広く研究されている。このような材料では、外場をセンシングしそれに伴う反応を起こすため、知的であり、インテリジェント/スマート材料と呼ばれる。形状記憶合金はその代表的な材料であり、特に近年は医療応用が増えている。講演では、設計方針や開発の現状、医用エネルギー応用について紹介したい。
<b>セッション4</b>					
高安 秀樹	ソニーコンピュータサイエンス研究所	ソニアリサーチ	【略歴】 2010-(現在に至る): 明治大学大学院先端数理科学研究科 客員教授 2008-(現在に至る): 日本学術会議 連携会員 1997-(現在に至る): ソニーコンピュータサイエンス研究所 ソニアリサーチ 1993-1997: 東北大学大学院情報科学研究科 教授 1985-1993: 神戸大学理学部地球科学科 助教 1986-1988: 神戸大学理学部地球科学科 助手 1985-1986: 京都大学理学部物理学教室 学振特別研究員 1985: 名古屋大学理学部物理学専攻 理学博士号取得	経済・社会に関するデータ物理学のアプローチ	高度情報化によって、多数の人間の社会的な行動が定量的に計測・分析されるようになり、経済・社会現象が自然科学のアプローチで研究できるようになった。金融市場に関しては前世紀末からビッグデータ解析が始まっており、経済学の常識を破るような発見が物理学の成果として報告されている。今後さらにデータ主導の研究を大きく発展させるためには、膨大な数の変数の中から自動的に変化する変点を検出し、偽相関を取り除き、真に重要な変数の関係を浮き彫りにする手法の開発が急務である。その先駆けとなる手法は既に最先端の半導体工学に適用され、約100万個の変数の因果関係をデータから明らかにし、生産効率の向上に寄与している。
吉田 直紀	東京大学大学院理学系研究科	教授	【略歴】 2012(現在に至る): 東京大学大学院 理学系研究科 教授 2008-2012: 東京大学 数物連携宇宙研究機構 特任准教授 2004-2008: 名古屋大学大学院理学研究科 助教 2003-2004: 国立天文台 理論天文学研究系 日本宇宙振興会特別研究員 2001-2003: ハーバード大学天文学科 博士研究員 【受賞歴】 2008: 国際純粋応用物理連合 若手科学者賞 2006: 日本天文学会研究奨励賞	暗黒宇宙の揺らぎから生まれる星、銀河、ブラックホール	最近の大型望遠鏡を用いた宇宙の観測から、宇宙の構成要素や進化史について多くの事が分かってきました。私たちの宇宙はおよそ138億年前に量子の揺らぎから生まれ、その量子宇宙全体は猛烈に膨張し、一旦膨らみに止まりました。やがて初期宇宙の揺らぎを種として星や銀河などの光輝(天体)が誕生し、ビッグバンの後数億年という早期に宇宙は再び光に満たされるようになりました。宇宙で最初に生まれた天体は何か。巨大なブラックホールはなぜ存在するのか。様々な観測装置を用いた現代宇宙論の最前線はこれら早期宇宙の進化の謎に迫ります。講演では、最近の深宇宙観測の結果をもとに得られた宇宙画像を紹介し、スーパーコンピュータを用いた大規模シミュレーションで明らかになった「揺らぎから生まれる天体の様子」を解説します。
<b>セッション5</b>					
吉田 善章	東京大学大学院新領域創成科学研究科	教授	【略歴】 東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻 修了 工学博士 1985年 東京大学工学部 専任講師 1988年 東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授 【著書】 『複雑系の物理学』(共著、1995)、『非線形科学入門』(共著、1998)、[新編]「第一原理のための複雑系」その考え方と技術』(サイエンス社、2006)、『非線形とは何か——複雑系への挑戦』(共著、2006)、『Nonlinear Science—The Challenge of Complex Systems』(Springer-Verlag, 2010)。	時空の問題として考える揺らぎと構造の自己組織化	揺らぎと秩序構造の維持というテーマについて、揺らぎと構造が極む(時空)の側面から焦点をあてて考えてみたい。関心は「渦」である。天体磁気圏では(磁場を磁気圏の渦である)内側の密度が高い方と粒子が逆放散して自発的な閉じ込めが起こる。これは磁化したプラズマの粒子が磁場を感応してダイポール磁場の強い閉じ込めのために歪んでいくからつまり「渦」は時空である。実際、ミクロ宇宙を支配するシンプレティック幾何は渦の正準形式である。マクロな構造として現れる「渦」は自己自身を定める時空によって階層(葉層)を形成している——こう考えるとマクロ世界の構造に新しい見方が生まれる。
上田 昌宏	大阪大学理学研究科	教授	【略歴】 2012(現在に至る): 大阪大学大学院 理学研究科 教授 2011(現在に至る): 理化学研究所 生命システム研究センター GD 2008-2012: 大阪大学大学院 生命機能研究科 特任准教授 2003-2008: リーディングプロジェクト「バイオサイエンス」産学連携推進員 2000-2003: 科学技術振興事業団 さきがけ研究21研究員「認識と形成」領域 1999-2000: 大阪大学医学部バイオメカニカル教育研究センター・研究機関研究員 1999-1998: フォイムンヘン大学 日本宇宙振興会 海外特別研究員PD	ゆらぎと生命機能	細胞スケールの小さな空間では、分子反応や分子運動の確率性に起因する「分子ゆらぎ(分子数ノイズ)」はしばしば無視できない大きさとなり、細胞内情報処理や遺伝子発現、細胞運動などの機能に影響することが知られています。細胞の複雑な動態の理解と操作を実現するには、分子レベルの変化が細胞レベルの動態に影響する仕組みを多階層にわたって明らかにし、確率的ダイナミクスをも含めてその複雑な動態を予測する方法論の構築が必要となります。本講演では、細胞の活性化応答を例にして、分子の確率性・少数性に着目した分子レベルからの多階層メカニズム解析について紹介します。細胞は、分子の確率性を起源とし、細胞の振舞いには確率的要素を加えることで、変動する環境へ柔軟に適応するシステムを作り上げていると考えられます。

## シアノバクテリアの光生物学的な水素生産と気体コスト削減

1-B-7

増川一<sup>1</sup>、北島正治<sup>2</sup>、井上和仁<sup>2,3</sup>、○櫻井英博<sup>3</sup> (PRESTOJST,<sup>1</sup>神奈川大・理、<sup>3</sup>神奈川大・光合成水素生産研)

【目的】シアノバクテリアのニトロゲナーゼを利用した光生物学的なH<sub>2</sub>生産の将来的な実用化のために、気体コストの低減化の可能性について検討した。

【方法】このH<sub>2</sub>生産系は、光をエネルギー源とし、原料はH<sub>2</sub>Oで、産物はH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>である。H<sub>2</sub>生産を触媒するニトロゲナーゼはO<sub>2</sub>感受性であり、シアノバクテリアはO<sub>2</sub>発生源光合成との両立のためにニトロゲナーゼをO<sub>2</sub>から保護するための防御機構を発達させている。本研究で用いた株は、O<sub>2</sub>発生源光合成活性とニトロゲナーゼ活性が空間的に分離されているヘテロシスト形成型*Anabaena/Nostoc* sp. PCC 7120のヒドロゲナーゼ遺伝子断片破壊株( $\Delta$ Hup)であり、O<sub>2</sub>存在下でもH<sub>2</sub>を蓄積できる。ニトロゲナーゼの金属クラスター周辺のアミノ酸残基に部位特異的変異を導入することにより、N<sub>2</sub>固定をほとんど行わないが、比較的高いH<sub>2</sub>生産活性を保持した株を作成し、H<sub>2</sub>生産と気体組成の関係について研究した。

【結果】親株( $\Delta$ Hup)では、N<sub>2</sub>濃度が高いとニトロゲナーゼ反応(窒素固定)が進行し窒素栄養の充足と共にニトロゲナーゼによるH<sub>2</sub>生産が低下する。O<sub>2</sub>に対する防御機構は完全ではないので、H<sub>2</sub>生産実験では、O<sub>2</sub>分圧を下げるためにArベースの気相を用いるのが一般的である。親株では、数週間にわたるH<sub>2</sub>生産に最適な初期気体組成は、0.5-2%N<sub>2</sub>-5%CO<sub>2</sub>を含むArであった。部位特異的変異株を49株作成したが、その中には、N<sub>2</sub>固定活性がほとんどないが高いH<sub>2</sub>生産活性を保持し、N<sub>2</sub>存在下でもH<sub>2</sub>生産活性が低下しない株が複数得られた。Q193S株は、N<sub>2</sub>に5%CO<sub>2</sub>を含む初期気相下で数週間にわたりH<sub>2</sub>を生産し、同時にO<sub>2</sub>も発生したが、N<sub>2</sub>固定による成長が非常に遅かった。

【考察】Q193S株のような特性を持つ株は、H<sub>2</sub>生産時にArの代わりにN<sub>2</sub>を利用できるので、気体のコスト削減にとって有用である。一方、細胞の生育には窒素栄養塩類を必要とするので、そのコストが増えるが、生育後は培地を換えることなく数週間以上にわたりH<sub>2</sub>を生産できるので、全体としてコスト削減につながる可能性がある。

**P-B-4**

***Nostoc* sp. strain PCC 7422 ΔHupLのMo型ニトロゲナーゼ遺伝子破壊によるV型ニトロゲナーゼの優先的発現**

○佐藤剛1、増川一2、北島正治1、櫻井英博3、井上和仁1,3 (1 神奈川大学・理, 2PRESTO, 3神奈川大学光合成水素生産研究所)

【目的】われわれはシアノバクテリアを用いた光生物学的水素生産の研究を行っている。ニトロゲナーゼを保有するシアノバクテリアは窒素欠乏下でニトロゲナーゼ反応により必然的副産物として水素を発生させる。シアノバクテリアの中には一般的なニトロゲナーゼであるMo型他にV型のニトロゲナーゼ遺伝子を保有しているものがある。通常ではMo型が優先的に発現し、Mo欠乏状態になるとV型が発現する。V型はMo型に比べ、電子配分比率が窒素固定反応に対して低くH<sup>+</sup>に対して高く、水素の生産性が高いと予想される。そこで、V型ニトロゲナーゼが優先的に発現する株を遺伝子工学的に作製することを目的とした。

【方法】*Nostoc* sp. PCC 7422株はMo型、V型の両方の遺伝子 (*nif* および*vnf*) を保有している。この株のV型ニトロゲナーゼを優先的に発現させるために、Mo型ニトロゲナーゼの鉄蛋白質*nifH* 遺伝子の破壊株の作製を目指した。*nif* および*vnf* 遺伝子クラスターの塩基配列は、既に取り得しており、*nifH* が破壊されるとその下流にあるMo蛋白質遺伝子の発現も抑制されると期待される。大腸菌株とシアノバクテリア株の接合により*nifH*の破壊用ベクターを作製した。本株の取込み型遺伝子破壊株 (ΔHup) を親株とし、その*nifH* 遺伝子破壊を試みた。

【結果・考察】Wolkらのtriparental mating法により接合させ、抗生物質耐性マーカーによる選抜を行ったところ、耐性株が複数のコロニーとして得られた。その内の2コロニーから抽出したゲノムDNAについて、PCRにより遺伝子破壊を確認した。組み換え株は非窒素栄養培地上での生育が、親株にくらべて極めて遅かった。得られた株について、Mo型ニトロゲナーゼとV型ニトロゲナーゼの発現および水素生産活性について研究中である。

クルマエビの**Chromobox protein (CBX)**のcDNAクローニング  
○秋元岬平、大平剛 (神奈川大・理)

【目的】CBXはChromoboxドメインと呼ばれる保存されたアミノ酸配列を有する核蛋白質であり、ヘテロクロマチン形成に関与している。これまでに3種類のCBX (CBX1, 3, 5) の存在が報告されており、それらは互いに類似したアミノ酸配列を有する。ニワトリのCBX1はW染色体のヘテロクロマチン形成に関与しており、マウスのCBX3は精子形成に関与していることが明らかにされている。本研究では、クルマエビCBXのアミノ酸配列を明らかにすることと、遺伝子発現を調べることを目的として、クルマエビCBXをコードするcDNAのクローニングを行った。

【方法】クルマエビの卵巣からtotal RNAを抽出し、逆転写反応によりFirst strand cDNAを合成した。データベースに登録されている他種生物のCBXをコードするcDNAの塩基配列を基にプライマーを設計し、クルマエビ卵巣のFirst strand cDNAを鋳型に用いてRT-PCRを行い、クルマエビCBXのcDNA断片を増幅した。そして、得られた塩基配列をもとに新たなプライマーを設計して3'および5'-RACEを行い、クルマエビCBX cDNAの全長をクローニングした。次いで、クルマエビCBXの組織別遺伝子発現をRT-PCRで調べた。

【結果および考察】クルマエビCBX cDNAはChromoboxドメインを含む195アミノ酸残基からなる蛋白質をコードしていた。クルマエビCBXはセイヨウミツバチCBX1と63%、ゼブラフィッシュCBX1aと60%、アフリカツメガエルCBX1と59%、ニワトリCBX1と61%、マウスCBX1と61%の相同性を示した。クルマエビCBXは他種生物のCBX3や5とも相同性を示したが、それらの値はCBX1との相同性よりも低かった。このことから、本研究で明らかにしたクルマエビCBXはCBX1の可能性が高いと考えられた。組織別遺伝子発現解析の結果、クルマエビCBXは精巣、卵巣、腹部神経節、消化管で遺伝子発現が観察されたが、筋肉と肝臓ではごく弱い遺伝子発現しか観察されなかった。ポジティブコントロールのアクチン遺伝子の発現は全ての組織で観察された。

1aC05

シアノバクテリア改変株による柔軟プラスチックバッグ内での水素生産に対する振とうの影響

○北島正治<sup>1</sup>, 増川一<sup>2,3</sup>, 櫻井英博<sup>2</sup>, 井上和仁<sup>1,2</sup> ( <sup>1</sup>神奈川大・理、<sup>2</sup>神奈川大・光合成水素生産研、<sup>3</sup>JST さきがけ )

シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 を親株とし、取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子を破壊した  $\Delta$ HupL 株は、窒素化合物を含まない培地に移して、培養気相を Ar 置換した密閉容器内に封入し、光照射下で培養を行うと、ニトロゲナーゼ反応の副産物である  $H_2$  を、 $O_2$  存在下で濃度約 30% まで蓄積した。初期培養気相中の  $N_2$  ガス濃度を 1-80%、 $CO_2$  ガス濃度を 0.03-5% と変えたところ、 $N_2$  が 1%、 $CO_2$  が 5% の時に  $H_2$  蓄積濃度が高かった。高  $N_2$  濃度下ではニトロゲナーゼ反応により速やかに窒素栄養が充足され、活性が低下すると考えられた。長期  $H_2$  生産実験では、0.5-1% で  $H_2$  生産の持続性が良かった。以降、 $N_2$  が 0-1%、 $CO_2$  が 5% の初期培養気相で実験を行った。密閉容器内で、培地の交換無しにおよそ一週間ごとの気相の収穫と更新を行った結果、60 日以上にわたり 15-20% の  $H_2$  を含む気相の収穫が可能であった。密閉容器と低  $H_2$  透過性柔軟プラスチック膜製バッグとで、10 日程度の  $H_2$  生産を比較した結果、後者が高かった。ニトロゲナーゼは  $O_2$  感受性であるが、前者と比較して後者では光合成に伴う  $O_2$  の分圧上昇が緩和され、ニトロゲナーゼの失活が抑えられたためと考えられる。洋上での大規模  $H_2$  生産を模した、プラスチックバッグ中で  $H_2$  生産を行う際の振とうの影響についても報告する。

## P-19

ヘテロシスト形成頻度増大株による水素生産

Hydrogen production by *Anabaena* PCC 7120 mutants that form increased frequencies of heterocysts

増川一<sup>1,2</sup>、井上和仁<sup>3</sup>、櫻井英博<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JST さきがけ、<sup>2</sup>神奈川大・光合成水素生産研、<sup>3</sup>神奈川大・理

jimimasu@gmail.com

ラン藻 *Anabaena* PCC 7120 は、窒素栄養欠乏条件下で 10-20 細胞に 1 つの栄養細胞が異型細胞(ヘテロシスト)へ分化し、そこで酵素ニトロゲナーゼが窒素固定および水素生産を行う。成長よりも水素生産させる条件(生かさず殺さずの状態)では、栄養細胞(糖質供給)に対するヘテロシスト(水素生産)の割合を適度に増加させれば、水素生産性が増大する可能性がある。そこで本研究は、ヘテロシスト形成頻度が増加した変異株(*patN*破壊株および HetR アミノ酸残基置換株)を複数作成し、水素生産性への影響を調べた。

## シアノバクテリアおよび紅色光合成細菌による水素生産 に対する気相ガス及び培養液組成の影響

○※櫻井英博<sup>1</sup>、北島正治<sup>2</sup>、増川一<sup>1,4</sup>、永島賢治<sup>1,4</sup>、永島咲子<sup>2</sup>、井上和仁<sup>1,2,3</sup>  
<sup>1</sup>神奈川大学光合成水素生産研究所、<sup>2</sup>同総合理学研究所、<sup>3</sup>同理学部、<sup>4</sup>JST さきがけ  
\*E-mail: sakurai@waseda.jp

### Effects of Gas and Culture Medium Compositions on Hydrogen Production by Cyanobacteria and Purple Photosynthetic Bacteria

Hidehiro Sakurai<sup>1</sup>, Masaharu Kitashima<sup>2</sup>, Hajime Masukawa<sup>1,4</sup>, Kenji V.P. Nagashima<sup>1,4</sup>,  
Sakiko Nagashima<sup>2</sup>, Kazuhito Inoue<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, <sup>2</sup>Research  
Institute for Integrated Science, Kanagawa University, <sup>3</sup>Department of Biological Sciences,  
Faculty of Science, Kanagawa University, and <sup>4</sup>PRESTO, JST

#### Abstract

Photobiological production of hydrogen by phototrophic organisms is considered to be a strong candidate for renewable energy production. We have created mutants of cyanobacteria and purple bacteria whose hydrogenase activities are eliminated through genetic engineering. We have studied the effects of the compositions of the culture media and of the gases on the nitrogenase-based hydrogen production by these mutants. We propose flexible plastic bags, one of the layers of which is composed of hydrogen barrier plastics, as inexpensive bioreactors floating on the sea surface.

Keywords: Cyanobacteria, Hydrogen production, Nitrogenase, Photosynthesis, Purple bacteria

#### 1. まえがき

地表が受ける太陽光エネルギーは人類が消費する化石燃料エネルギーの6,000倍を超える。光合成生物を利用した太陽光エネルギーの変換は、再生可能エネルギー生産の有力な候補であり、サトウキビやトウモロコシからのバイオエタノール生産のように実用化されているものもある。しかし原料生産段階で農耕地を利用するこれらの方式は、食糧生産と競合するという問題をかかえている。一方、食糧生産と競合しない太陽光エネルギーの変換方式として、光合成微生物を利用した水素生産があげられる。われわれは、シアノバクテリアおよび紅色光合成細菌(紅色細菌)を水素生産性向上に向けて遺伝子工学的に改良した株を作成した。これらの株を用いて、高い水素生産活性が持続するための気相及び培養条件について検討した。

#### 2. 各種光合成微生物を利用した水素生産の特色

##### 2.1 光合成電子伝達系と水素生産

水素生産に利用される光合成微生物は、酸素発生型光合成を行う緑藻、シアノバクテリア、酸素非発生型の紅色細菌、緑色細菌などである(図1、表1)<sup>1)</sup>。シアノバクテリアは、陸上植物や藻類と同様に、酸素発生型光合成を行い、電子供与体としてH<sub>2</sub>Oを利用できるので潜在的資源量が極めて大きい。シアノバクテリアの一部は、ニトロゲナーゼにより水素を生産する。

紅色細菌は、電子供与体としてH<sub>2</sub>Oを利用できず、リンゴ酸、コハク酸などの各種有機酸を利用して水素を発生する。暗発酵細菌の*Clostridium*属や*Escherichia*属などを利用した水素生産では、水



第33回水素エネルギー協会大会(2013)、東京

素生産の酵素はヒドロゲナーゼであり、ヘキソース当たりの水素生産の上限はそれぞれ4または2 mol/mol程度と考えられている。紅色細菌もヒドロゲナーゼを利用して暗発酵経路により水素を生産ができるが、ヘキソース当たりの水素の収率は低い。一方、嫌気光合成的にニトロゲナーゼを利用して水素を生産することもでき、ヘキソース当たり7 mol/mol以上の値が報告されている<sup>1)</sup>。食品工場廃液、農作物や森林資源、大型海藻等、これまであまり活用されていなかったバイオマスを利用して水素を生産する場合、紅色細菌は暗発酵細菌に比べて水素の効率が高いことが有利な点である。紅色細菌は一般に、リンゴ酸やコハク酸等の有機酸を良く利用するが、セルロースやアルギン酸などの多糖類、リグニン等は、利用できない。後者の利用のためには、他の微生物等による低分子化を必要とする。実用化にあたっては、水素生産速度が効率的暗発酵細菌に比べて遅いこと、照射を必要とするため培養装置の大型化に広い面積を必要とする等の問題点はあるが、有機物原料当たりの水素生産量が高いので、水素生産への利用が期待される。

表 1 各種光合成生物による水素生産

	電子供与体	H <sub>2</sub> 生産酵素
酸素発生型光合成生物		
シアノバクテリア	H <sub>2</sub> O	主としてニトロゲナーゼ
緑藻	H <sub>2</sub> O	ヒドロゲナーゼ
酸素非発生型光合成生物		
紅色細菌	有機酸等、一部は硫化物等	ニトロゲナーゼ及びヒドロゲナーゼ
緑色硫黄細菌	硫化物、チオ硫酸等	ニトロゲナーゼ

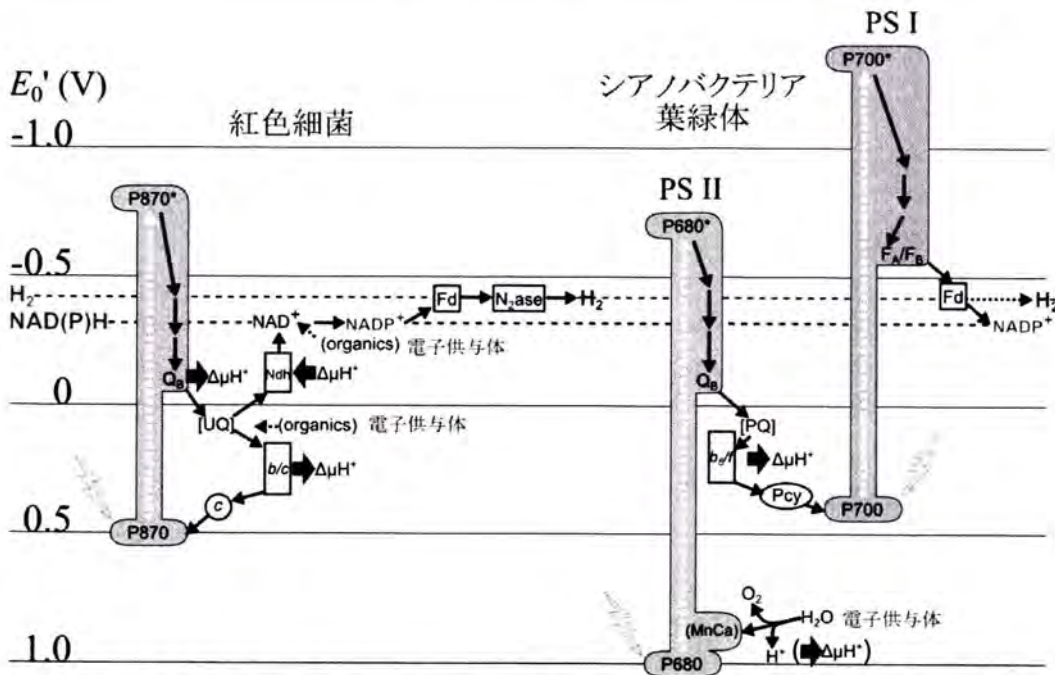
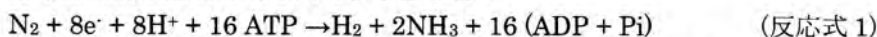


図 1 紅色細菌とシアノバクテリアの光合成電子伝達系とニトロゲナーゼによる水素生産<sup>1)</sup>  
 P870:紅色細菌光化学反応初発電子供与体、P680, P700:光化学系 II,I の初発電子供与体、Fd:フェレドキシン、N<sub>2</sub>ase:ニトロゲナーゼ、 $\Delta\mu H^+$ :プロトン駆動力 (ATP 合成の直接的エネルギー源となり、また、電子のエネルギーレベルを高めるために使われる:エネルギー依存性電子逆行)。紅色細菌の光化学系は還元力の低い電子を生じないので、フェレドキシン還元のためにはプロトン駆動力等により還元力を高める必要がある。

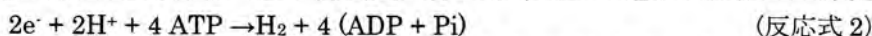
2.2 ニトロゲナーゼ

## 第33回水素エネルギー協会大会(2013)、東京

酵素ニトロゲナーゼの本来の役割は窒素固定であり、窒素固定に最適な条件下では下記の反応式 1 により必然的副産物として水素を生産する：



$\text{N}_2$  を含まない条件下 (Ar を含む気相等) では、全ての電子が水素生産に向けられる：



この反応は多量の ATP (高エネルギー物質) を必要とするのでエネルギー効率は高くないが、逆反応による水素の再吸収が実質的に起こらないという利点を持つ。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. シアノバクテリアによる水素生産

シアノバクテリアは水を電子供与体として副産物として酸素を発生するので(図 1)、酸素感受性ニトロゲナーゼ反応との両立を図る必要がある。われわれが利用している *Nostoc* 属シアノバクテリアは、窒素栄養欠乏条件下で、酸素発生型光合成を行って糖質を合成する栄養細胞の一部が、酸素を発生せず窒素固定に特化したヘテロシスト (異型細胞) へと分化する。後者は、前者から糖質の供給を受け、アンモニアの合成に伴って水素を発生し、固定した窒素を前者に供給する 2)。

*Nostoc* sp. PCC 7120 株からヒドロゲナーゼ遺伝子を破壊した株 ( $\Delta\text{Hup}$ ) を遺伝子工学的に作成し、これを元に更にニトロゲナーゼの変異株を作成した 3)。培養液から窒素源を除くとヘテロシストの形成と水素の生産が始まる。気相中の  $\text{N}_2$  濃度が高いとヘテロシスト内のニトロゲナーゼが活発に働き、細胞の窒素栄養が充足されるためニトロゲナーゼ活性は次第に低下していく。 $\text{N}_2$  濃度が 0 では、活性が次第に低下して行くが、これは細胞の活性維持に微量の窒素化合物が必要なことを示している。 $\text{N}_2$  濃度 1.8% では活性が長期間持続した (図 2)。われわれはニトロゲナーゼの金属クラスター近傍に位置するアミノ酸残基置換部位特異的変異株を 49 株作成した。その中の一部は気相を  $\text{N}_2$  としても水素生産活性がほとんど低下しなかった。窒素固定活性を完全に喪失した株は、 $\text{N}_2$  を含む気相下でも生育が見られず、長期間にわたる細胞活性の維持ができなかった。

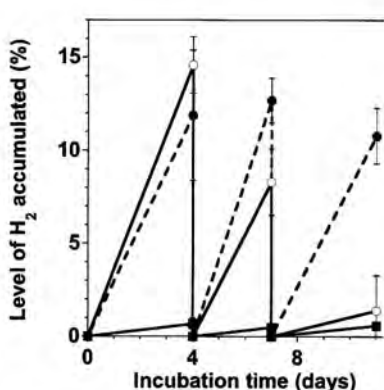


図 2 シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7120  $\Delta\text{Hup}$  株の水素生産に対する気体組成の影響。5%  $\text{CO}_2$  の他に以下のガスを含む；■ 95%  $\text{N}_2$ 、●(破線) 1.8%  $\text{N}_2$  +Ar、○95% Ar。

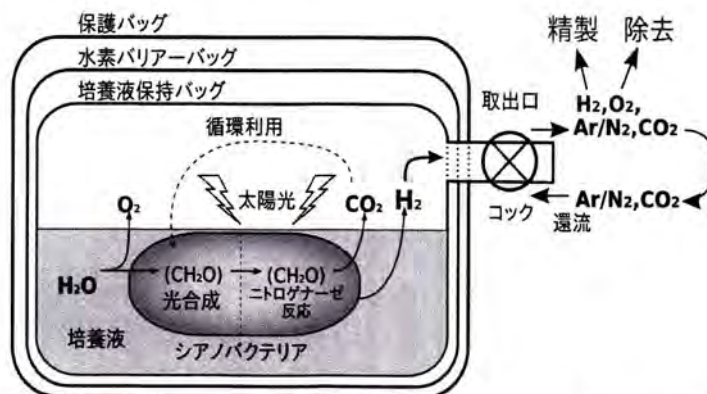


図 3 将来の大規模生産用バイオリアクターのイメージ 4)

3 層 (内 1 層は水素バリアー性) の巨大プラスチックに改良シアノバクテリアを入れ、海上に浮遊させて  $\text{H}_2$  を生産する。原料は  $\text{H}_2\text{O}$  で、産物は  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$ 。  $\text{CO}_2$  は循環的に利用される。培養液は淡水ベースなので、バッグは比重差から自発的に海面に薄く広がる。

水素を光生物学的に低コストで生産するために、バイオリアクター (生物反応容器) の低コスト化が必要である。われわれは、水素バリアー性の柔軟プラスチックバッグを用いたバイオリアクターを提案している (図 3) 4)。

#### 3.2 紅色細菌による水素生産

### 3.2.1 取込み型ヒドロゲナーゼ欠損株の作成

実験に用いられている多くの紅色細菌は  $\alpha$  プロテオバクテリアに属するが、本実験に用いた *Rubrivivax gelatinosus* は  $\beta$  プロテオバクテリアで初めて全ゲノムの塩基配列が明らかにされたものである<sup>5)</sup>。以下の方法により取込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子(*hup*)破壊株を作成した：*hupSL* 遺伝子の直上流領域 1 kb および直下流領域 1 kb を PCR により増幅後連結し、プラスミド pJPCm (自殺プラスミド pJP5603 由来、Cm<sup>r</sup>)<sup>6)</sup> の *EcoRI* 認識部位へ挿入した。作成した *hupSL* 遺伝子欠損株作成用プラスミドを、接合伝達により *R. gelatinosus* の細胞中へ導入した。次いで、抗生物質による組換え体の選抜、ショ糖培地による 2 点交差組換え体の選抜を経て、取込み型ヒドロゲナーゼ欠損株を選抜した。得られた株は、PCR と DNA シークエンシングによって *hupSL* の完全な欠落を確認した後、 $\Delta$ Hup と名付けて実験に使用した。

### 3.2.2 $\Delta$ Hup 株の水素生産

紅色細菌の培養に良く用いられる PYS (ペプトン-イーストエキス-コハク酸) 培地では、最初の 2 日間で増殖がおこり、その後水素の生産が始まる。窒素源の濃度を下げた LA 培地では増殖は大幅に抑えられ、水素を生産した(図 4)。

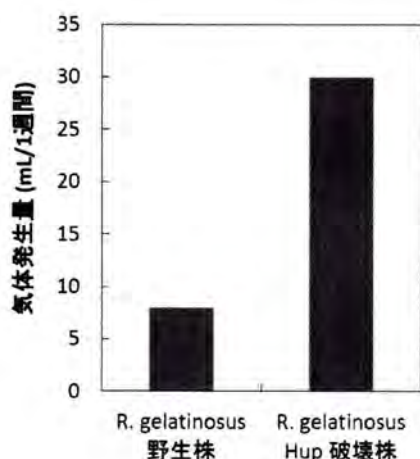


図 4 LA 培地で培養した *R. gelatinosus* 野生株及び  $\Delta$ Hup 株の水素生産

注射針付き注射筒を取り付けた試験管(容量 30ml)に、約 10ml の菌体培養液(乳酸-アスパラギン酸を含む LA 培地)を入れ、連続光照射により発生する気体を注射筒に捕集した。初期気相：空気：約 20ml。温度：30°C、光強度：180  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。1 週間後、増加した気体体積は、 $\Delta$ Hup 株では約 30ml で、その主成分は水素で、他に CO<sub>2</sub> を含んでいた。

### 謝辞

本研究費の一部は文科省私立大学戦略的研究基盤支援事業 (K.I.)、科研費 (基盤 (B) (H.S.) 及び新学術領域研究 (K.I.))、JST さきがけ (H.M., KVP.N.) 等による。実験に協力してくれた吉田晃一君に感謝する。

### 参考文献

- 1) H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue: J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev. 17 (2013) 1-25.
- 2) H. Sakurai, H. Masukawa: Mar. Biotechnol., 9 (2007) 128-145.
- 3) H. Masukawa, K. Inoue, H. Sakurai, C.P. Wolk, R.P. Hausinger: Appl. Environ. Microbiol., 76 (2010) 6741-6750.
- 4) M. Kitashima, H. Masukawa, H. Sakurai, K. Inoue: Biosci., Biotechnol., Biochem., 76 (2012) 831-833.
- 5) S. Nagashima, A. Kamimura, T. Shimizu, S. Nakamura, E. Aono, K. Sakamoto, N. Ichikawa, Nakazawa H, Sekine M, Yamazaki S, Fujita N, Shimada K, Hanada S and Nagashima K.V.P.: J. Bacteriol. 194 (2012) 3541-3542.
- 6) M. Ohmine, K. Matsuura, K. Shimada, J. Alric, A. Vermeglio, K.V.P. Nagashima: Biochemistry 48 (2009) 9132-9139.

## 1pH03 (0169)

プラスチックバッグを用いたシアノバクテリアの光生物学的な水素生産

北島正治<sup>1</sup>, 増川一<sup>2,3</sup>, 櫻井英博<sup>3</sup>, 井上和仁<sup>1,3</sup>; <sup>1</sup>神奈川大・生物, <sup>2</sup>JST さきがけ, <sup>3</sup>神奈川大・光合成水素生産研

ヘテロシスト形成型糸状性シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 の取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子 *hupL* 破壊株は、窒素源欠乏培地で培養すると、ニトロゲナーゼ活性により  $H_2$  を光生物学的に生産する。この株は  $O_2$  存在下でも  $H_2$  吸収活性がないので、 $H_2O$  を電子供与体として長期間にわたり  $H_2$  を蓄積できる。 $N_2$  ガス 1%以下、 $CO_2$  ガス 5%の気相条件下で、約 1 週間ごとに気相更新を行ったところ、培地を換えることなしに 15-20%程度の  $H_2$  を含む気相の収穫が 2 か月以上にわたって可能であった。将来の大規模生産を考慮して、柔軟な低  $H_2$  透過性プラスチックフィルム製バッグの培養容器としての有用性について調べ、また、バッグから気体、液体サンプルを採取するためのガスサンプリングポートを開発した。10x30 cm のバッグを用いた場合、振とう速度 0、70、140 rpm で比較したところ、ヘテロシスト形成初期での  $H_2$  生産性は 70 rpm 以下の時が高く、十分にヘテロシストが形成された後では 140 rpm の場合に最終的な  $H_2$  蓄積がやや高かった。柔軟プラスチックバッグは容量や受光面を自由に変えられるので、培養条件に大きな変化を与えずに経時的細胞サンプリングが可能である。また、光エネルギーの  $H_2$  へのエネルギー変換効率の算出も容易である。培養中のグリコーゲン含量の変動、エネルギー変換効率についても報告する。

## PF045 (0462)

### ラン藻のヘテロシスト形成頻度増大による水素生産性の向上

増川一<sup>1,2</sup>, 櫻井英博<sup>2</sup>, 井上和仁<sup>3</sup>; <sup>1</sup>JSTさきがけ, <sup>2</sup>神奈川大・光合成水素生産研, <sup>3</sup>神奈川大・理

一部のラン藻は酵素ニトロゲナーゼによる窒素固定反応の必然的副産物として水素を発生する。ニトロゲナーゼは酸素感受性だが、糸状性ラン藻の一部は、窒素固定に特化した異型細胞（ヘテロシスト）を10-20細胞間隔で形成し、ニトロゲナーゼを酸素による失活から保護している。さらに、水素を再吸収する取込み型ヒドロゲナーゼ（Hup）の不活性化（ $\Delta$ Hup株作成）により、光合成による酸素発生を伴いながら水素を高濃度まで蓄積できる。

ヘテロシスト形成するラン藻では、栄養細胞が通常酸素発生型光合成により糖質を合成し、ヘテロシストへ供給する。一方、ヘテロシストは、光化学系II活性はなく、光化学系Iのみ持ち、栄養細胞からの糖質を還元力源として、ニトロゲナーゼによる水素生産を行う。栄養細胞（糖質供給）に対するヘテロシスト（水素生産）の割合を増加させれば、水素生産性が増大する可能性があるため、本研究では、*Anabaena* PCC 7120  $\Delta$ Hup株を親株として、ヘテロシスト形成の活性化因子HetRへの変異導入により、ヘテロシスト形成頻度増大株を作成し、水素生産性に対する効果を評価した。

## PF220 (0637)

*Anabaena* sp. strain PCC 7120 における NifU 蛋白質による FeS クラスター形成は Trx に依存する

野亦次郎<sup>1</sup>, 前田真希<sup>2</sup>, 井須敦子<sup>1</sup>, 井上和仁<sup>2</sup>, 久堀徹<sup>1</sup>; <sup>1</sup>東工大・資源, <sup>2</sup>神奈川大・理・生物

チオレドキシシン(Trx)は生物界に普遍的に存在する酸化還元タンパク質で、触媒モチーフの WCGPC にある 2つのシステイン残基によって標的とする酵素の活性制御や抗酸化ストレスタンパク質への還元力の供給など、重要な生理的役割を担っている。*Anabaena* sp. strain PCC 7120 (A.7120)は窒素固定能を有するシアノバクテリアで、窒素欠乏条件下でヘテロシストと呼ばれる窒素固定に特化した細胞を形成する。これまで、ヘテロシストにおける Trx 依存的なレドックス制御機構の報告はない。私たちは A7120 のヘテロシスト細胞について、Trx の標的蛋白質を網羅的に捕捉するプロテオミクス法、“Trx affinity chromatography” を行い、NifU 蛋白質を捕捉した。NifU 蛋白質は、N 末端および C 末端にシステイン残基を含む触媒部位を有し、ニトロゲナーゼの Fe-蛋白質および MoFe-蛋白質の活性化に不可欠な金属中心を合成するが、Trx との関係についてはこれまで報告がない。組み換え蛋白質を用いた解析によって、NifU 蛋白質の N 末端触媒ドメインに形成されたジスルフィド結合が TrxA 依存的に還元されることがわかった。さらに、NifU がスカフォールド活性を示すためには、Trx による還元が必須であることが示唆された。

## 窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化

(神奈川大学・理学部) 井上和仁

【はじめに】シアノバクテリア(ラン藻)は、葉緑体を持つ高等植物や真核藻類と同様に水を電子供与体として、酸素発生型の光合成を行う原核生物である。一部のシアノバクテリアは窒素固定酵素であるニトロゲナーゼを持ち、その反応では  $N_2 + 8e^- + 8H^+ + 16ATP \rightarrow H_2 + 2NH_3 + 16(ADP + P_i)$  で示されるように、必然的副産物として水素が発生する。さらにニトロゲナーゼを Ar をベースにして  $N_2$  ガスを含まないように調整した気相下に置くと、 $2H^+ + 2e^- + 4ATP \rightarrow H_2 + 4(ADP + P_i)$  で示されるように全電子が  $H^+$  の還元に向けられる。また、 $N_2$  ガス存在下でも Ar 気相下と同程度の水素生産性を示すように、ニトロゲナーゼを遺伝子工学的に改変する事も可能である。ニトロゲナーゼはヒドロゲナーゼと比較して多量の ATP を必要とするのでエネルギー収支的には不利であるが、その反応は不可逆的で夜間など光合成が停止する条件下でも生産した水素を再吸収することがなく、バイオリクター内で水素が一方向的に蓄積するという利点がある。

【結果と考察】シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 を親株とし、取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子を破壊した  $\Delta HupL$  株は、硝酸塩類を含まない培地に移して、培養気相を Ar 置換した密閉容器内に封入し、照射下で培養を行うと、ニトロゲナーゼ反応の副産物である  $H_2$  を、 $O_2$  存在下で気相中濃度約 30% まで蓄積した。初期培養気相中の  $N_2$  ガス濃度を 1-80%、 $CO_2$  ガス濃度を 0.03-5% と段階的に変えたところ、 $N_2$  が 1%、 $CO_2$  が 5% の時に  $H_2$  蓄積濃度が高かった。高  $N_2$  濃度下ではニトロゲナーゼ反応により速やかに窒素栄養が充足され、活性が低下すると考えられた。長期的  $H_2$  生産実験では、 $N_2$  ガス濃度 0% では  $H_2$  生産が次第に低下し、0.5-1% で  $H_2$  生産の持続性が良かった。以降、 $N_2$  濃度 0-1%、 $CO_2$  濃度 5% の初期培養気相で実験を行った。密閉容器内で、培地の交換を行わずにおよそ一週間ごとの気相の収穫と更新を行った結果、60 日以上にわたり 15-20% の  $H_2$  を含む気相の収穫が可能であった。密閉容器と低  $H_2$  透過性柔軟プラスチック膜製バッグとで、10 日程度の  $H_2$  生産を比較した結果、後者が高かった。ニトロゲナーゼは  $O_2$  感受性であるが、前者と比較して後者では光合成に伴う  $O_2$  の分圧上昇が緩和され、ニトロゲナーゼの失活が抑えられたためと考えられる。

## 【参考文献】

- 1) 増川一、北島正治、櫻井英博、井上和仁 (2012)ラン藻の窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した大規模な水素生産構想, pp.80-87. 微細藻類によるエネルギー生産と事業展開(竹山春子監修) CMC 出版.
- 2) Masukawa, H., Inoue, K., Sakurai, H., Wolk, C. P. and Hausinger R. P. (2010) Site-directed mutagenesis of the *Anabaena* sp. strain PCC 7120 nitrogenase active site to increase photobiological hydrogen production. *Appl. Environ. Microbiol.* 76, 6741-6750.
- 3) Kitashima, M., Masukawa, H., Sakurai, H. and Inoue, K. (2012) Flexible plastic bioreactors for photobiological hydrogen production by hydrogenase-deficient cyanobacteria. *Biosci. Biotech. Biochem.* 76, 831-833.
- 4) Sakurai, H., Masukawa, H., Kitashima, M. and Inoue, K. (2013) photobiological hydrogen production: Bioenergetics and challenges for its practical application. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 17, 1-25.

## 紅色細菌における光合成反応中心タンパクの種間入れ替えと機能相補

(JST さきがけ/ 神奈川大・光合成水素生産研) 永島賢治、(神奈川大・光合成水素生産研) 房田直記、(神奈川大・総理研) 永島咲子、(神奈川大・理) 井上和仁

【はじめに】紅色光合成細菌とはプロテオバクテリアのうち光合成機能を持つ細菌のことを指すが、16S rRNA の塩基配列に基づく分子系統分類では単系統とはならず、大腸菌やパラコッカスなどの非光合成細菌と入り交じった分布を示す。このような分布となっている理由は、プロテオバクテリアの起源となった種が光合成細菌であったにもかかわらず、分化の過程で過半の種が光合成器官を失ったことによるとされている。さらに、一部の種間では光合成に必要な遺伝子がまとまって水平移動したことが示唆されており、これも原因の一つと考えられる。本研究では特に後者の可能性を検証するため、 $\beta$ プロテオバクテリア綱に属する光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* の光化学反応中心 L, M, cyt サブユニット遺伝子欠損株を作成し、他の紅色光合成細菌の相同遺伝子による機能相補を試みた。これにより、光合成の進化の過程を実験室で再現するとともに、光合成の代謝経路を人工的に改変するための基盤技術の確立を目指している。

### 【結果と考察】

$\beta$ プロテオバクテリア綱に属する光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* の光化学反応中心複合体の膜貫通コアである L および M サブユニットと、バクテリオクロフィル二量体への直接の電子供与体であるチトクロムサブユニットをコードする遺伝子 (*pufL*, *pufM*, *pufC*) を除去した欠損株を作成した。この欠損株は光合成による生育が不可であるが、 $\alpha$ プロテオバクテリア綱の *Phaeospirillum molischianum*, *Acidiphilium rubrum*, *Blastochloris viridis*, *Rhodospseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides*,  $\beta$ プロテオバクテリア綱の好気性光合成細菌 *Roseateles depolymerans*,  $\gamma$ プロテオバクテリアの紅色イオウ細菌 *Allochromatium vinosum* の相同遺伝子 (*pufLMC*) をそれぞれ導入したところ、少なくともこのうちの3種、*P. molischianum*, *R. depolymerans*, *A. vinosum* の遺伝子導入により光合成による生育能が回復した。このことは光合成遺伝子の種間水平移動による光合成機能の再構成は進化の過程でも起こり得たことを示す。ただし、その生育速度は野生型の *R. gelatinosus* に比べ2-10倍程度遅かった。これらの導入変異株の生細胞を用いた閃光照射時間分解分光測定を行ったところ、水溶性電子伝達タンパクから光化学反応中心への電子伝達速度が野生株に比べて最大20倍程度遅くなっていることが示された。光化学反応中心複合体を他の種へ導入し既存の代謝系へ効果的に組み込むためには、受容菌の持つ水溶性電子伝達タンパクとの親和性を確保することが重要であると思われる。

### 【参考文献】

Comparison of photosynthesis gene clusters retrieved from total genome sequences of purple bacteria. In Beatty TJ (Ed.), *Genome Evolution of Photosynthetic Bacteria*, pp151-178, Academic Press, Elsevier Inc. (2013) Nagashima S and Nagashima, KVP



## 水素バリアー性柔軟プラスチック材を用いた水素生産用 バイオリアクターの開発

(神奈川大・理) 井上和仁、北島正治  
(神奈川大・光合成水素生産研) 櫻井英博  
(九州大院・理学研究院) 酒井 健

【はじめに】 Amos (2004) は藻類の光合成を利用した大規模エネルギー生産において、経済性を確保するためにはバイオリアクターのコスト低減が重要な課題だと指摘し、受光面 1 m<sup>2</sup> 当たり \$10 以下のバイオリアクターが必要だと結論している。櫻井ら (Sakurai et al. 2007) は水素バリアー性プラスチック膜を含む 3 層のプラスチックバックを用いることで、安価なバイオリアクターの作成が可能であると提案している。Kitashima ら(2012)は水素バリアー性プラスチック膜を熱融着して密閉バッグを作り、内部に封入した水素ガスの透過性を測定し、これらは実用化の材料として候補となりうることを示した。本研究は柔軟性プラスチックを素材としたバッグ内で、実際にシアノバクテリアを培養し、水素生産性をガラス密閉容器で培養した場合と比較した。さらに、プラスチック素材の水素透過性を評価するため、水素透過試験装置を設計した。

【結果と考察】 水素バリアー性プラスチック素材として Besela-LLDPE フィルム (クレハ社) を用いて熱融着によって密閉バッグを作製した。このプラスチックバッグ内部で実際にシアノバクテリアを入れて培養し、ガラス容器内で培養した場合と水素蓄積量を比較した。ニトロゲナーゼ反応に伴って発生する水素の再吸収を行う取り込み型ヒドロゲナーゼ HupL を遺伝子工学的に不活化して水素生産量を増大させた株であるシアノバクテリア *Nostoc sp. PCC 7422 ΔHupL* 株の場合、成長用培地である BG11 培地から水素生産用培地である BG11<sub>0</sub> 培地へと移した細胞培養液を、同じ直径の、容量 100 および 75 mL のガラス容器に 50 mL ずつ分注し、100 mL 容器はブチルゴム栓で密封、50 mL 容器はガスサンプリングデバイスを付けたプラスチックバッグに入れた。プラスチックバッグ内の気相容積をおよそ 50 mL に調節した後、共に気相中の窒素ガス濃度が 1%、二酸化炭素ガス濃度が 5% となるようにそれぞれを加え、12 時間ごとの明暗周期光照射を行いながら水素の蓄積量を測定した。その結果、3 日目まではどちらの水素蓄積量もほぼ同等であったが、それ以降ではプラスチックバッグの水素蓄積量が多く、光照射後 10 日目で密閉容器での水素生産量は約 8 mL、プラスチックバッグでは約 11 mL となった。これは、密閉容器と比較してプラスチックバッグの方が内部の酸素分圧の上昇が緩やかであるため、酸素感受性の高いニトロゲナーゼへの影響が低かったためだと考えられ、水素バリアー性のプラスチックバッグを用いたバイオリアクターがコスト面だけでなく、培養および水素蓄積の両面でガラス製の密閉容器にはない利点があることが実証された。

経時的なバッグの老朽化、特に紫外線による水素バリアー性のコート層の劣化による水素のリーク等を詳細に評価する目的で水素透過評価装置を設計し、試作に入った。現在、組み立てがほぼ完了した段階であり、装置の試験を経てプラスチック膜の水素透過性の評価を行うことができる。

### 【参考文献】

- 1) Amos, W. A. (2004) Updated cost analysis of photobiological hydrogen production from *Chlamydomonas reinhardtii* green algae. Milestone completion report (2004) National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35593.pdf> (電子出版)
- 2) Sakurai, H. and Masukawa, H. (2007) Invited review: Promoting R & D in photobiological hydrogen production utilizing mariculture-rised cyanobacteria. *Marine Biotechnol.* 9: 128-145.
- 3) Kitashima, M., Masukawa, H., Sakurai, H. and Inoue, K. (2012) Flexible plastic bioreactors for photobiological hydrogen production by hydrogenase-deficient cyanobacteria. *Biosci. Biotech. Biochem.* 76:831-833.

## 紅色光合成細菌の光化学反応中心への電子供与体の多様性とその遺伝子破壊を通じた他のエネルギー変換反応とのリンク形成

(JST さきがけ/ 神奈川大学光合成水素生産) 永島賢治、(CEA Cadarache) André Verméglio、(神奈川大学総合理学) 永島咲子、(神奈川大学生物科学) 井上和仁

【はじめに】本研究では、光合成電子伝達タンパクや他のエネルギー代謝の電子伝達タンパクを遺伝子操作により改変し、新しい電子伝達経路を作り出すことを目標にしている。すなわち、光エネルギーによる有用物質の生産や有害物質の除去への活用を目指し、遺伝子操作が比較的容易でエネルギー代謝が多様な光合成細菌を材料に研究を行っている。

【結果と考察】多くの紅色光合成細菌は、反応中心複合体に結合した4ヘム型のチトクロムサブユニットを持っている。光酸化されたバクテリオクロフィル二量体はこのサブユニット中のヘムにより速やかに還元され、一方で電子を失ったヘムは水溶性電子伝達タンパクから電子を受け取り再還元される。紅色光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* はチトクロムサブユニットへの主要な電子供与タンパクとして高電位鉄-イオウタンパク (HiPIP) と高電位チトクロム  $c_8$  を持っているが、これらのタンパクをコードする遺伝子と低電位チトクロム  $c_8$  の遺伝子を欠落した3重欠損株を作成したところ、生育速度は1/4に低下するものの、光合成による生育能は失われなかった。この3重欠損株に蓄積したチトクロム類を調べたところ、 $c$ 型ヘムを2つ含むチトクロム  $c_4$  が反応中心複合体への新たな電子供与体として同定された。このチトクロム  $c_4$  をさらに欠落させた4重欠損株を作成したところ、生育速度は1/10程度まで低下したが、光合成による生育はなおも可能であった。しかも光合成による培養を継続することにより、生育速度が野生株にほぼ匹敵するほど回復した株が出現した。この回復株では水溶性のチトクロム  $c$  が大量に蓄積しており、このチトクロムと反応中心複合体の再構成実験では明確な電子伝達活性が見られた。そこでこのチトクロム  $c$  をコードする遺伝子をクローニングして塩基配列を調べたところ、亜硝酸還元酵素をコードする *nir* 遺伝子群に含まれる *nirM* 遺伝子であることが分かった。回復株では亜硝酸還元活性が大きく上昇しており、おそらく *nir* 遺伝子群の過剰発現とそれに伴う NirM の大量合成がサプレッサー変異として光合成生育速度の回復に寄与したものと考えられる。従って回復株における NirM は光合成と亜硝酸還元双方の電子伝達経路に共有されているものと考えられ、これは光によって亜硝酸還元を促進する系の確立に繋がる。さらにこの *nirM* をも欠落させた5重欠損株を作成したところ、やはり一旦は光合成生育速度が大きく低下したが、培養を続けるうち野生株レベルにまで回復した株が出現した。この回復株の生細胞を用いて閃光照射分光実験を行ったところ、新たなチトクロム  $c$  の関与が示唆された。本菌 *R. gelatinosus* のゲノム解析データを参照すると、1ヘムのチトクロム  $c$  が3種類、2ヘムのチトクロム  $c$  が5種類合成され得るので、このうちのいずれかが反応中心への新たな電子供与体となっている可能性がある。いずれにせよ反応中心への電子供与体の多重欠損により、4重欠損回復株で見られたような、光合成と他のエネルギー代謝の予期せぬリンク形成に繋がることが期待される。

### 【参考文献】

Nagashima S, Shimada K, Verméglio A, Nagashima KVP (2011) Biochim. Biophys. Acta 1807, 189-196

# シアノバクテリア、紅色光合成細菌による大規模 光合成水素生産研究開発

## R&D for Large-scale Photobiological Hydrogen Production on by Cyanobacteria and Purple Bacteria

### 神奈川大学光合成水素生産研究所 (Research Institute for Photobiological H<sub>2</sub> Production)

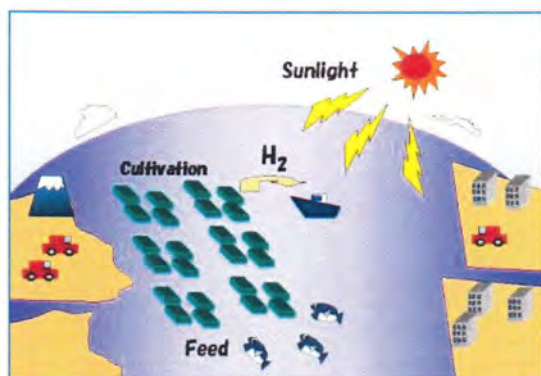
所長: 井上和仁(教授)、櫻井英博(客員研究員)、増川一(研究員、JST)、北島正治(研究員)、  
永島賢治(客員教授、JST)、永島咲子(研究員)

<http://bio-hydrogen.kanagawa-u.ac.jp/>

〒259-1293 神奈川県平塚市土屋2946 神奈川大学理学部生物科学科井上研究室内  
tel 0463-59-4111 fax 0463-58-9684

担当窓口: 神奈川大学研究支援部湘南ひらつかキャンパス研究支援課  
tel 0463-59-4111(内線3024) fax 0463-58-9688

地球温暖化軽減のために、光合成微生物を利用して、水素を  
大規模かつ経済的に生産する技術の基盤形成を目指す



シアノバクテリアによる大規模生産のイメージ図

1. シアノバクテリア(別名:ラン色細菌、藍藻類)の光合成とニトロゲナーゼ反応を利用した水素生産

エネルギー源は**太陽光**

原料は水(共に資源量大きい)

水面に浮遊させたバイオリアクター  
(※)中で大規模生産する

※生物生産容器:3層のプラスチックから構成される巨大バッグを提案(2頁)

### 水素を再生可能エネルギーとして光生物学的に生産

水素生産は工業的感覚でなく養殖・栽培漁業的感覚で大規模に(数10-数100km<sup>2</sup>規模)

(参考:米作専業農家は数10haの経営規模が必要 一小規模では成り立たず)

経済的生産には、バイオリアクター(生物反応容器)の低コスト化が必要(2, 4頁)

日本の**鉱物性燃料輸入総額は21.1兆円(11年)、22.1兆円(12年)**

(農業総産出額(12年度):**8.2兆円(内コメ:1.85兆円)**)→新規産業雇用の創出の可能性

**FC-EXPO 2014**で研究発表を行います (東京ビッグサイト)

2014年2月26日(水) 15:10~15:40 (FCA-1会場)

櫻井英博(神奈川大学客員研究員、早稲田大学名誉教授)

## CO<sub>2</sub>排出大規模削減のためのエネルギー源は太陽光

### 太陽光エネルギーと社会的エネルギー(10<sup>18</sup>J/yr)

	数量	比率	対[A]	対[B]
<b>世界</b>				
一次エネルギー消費 (2011) [A]	549		1	
(化石エネルギー (2011) [B])	(448)		(0.82)	1
光合成純生産	4,200		7.7	9.4
太陽光エネルギー	2,700,000		4,900	6,000
食物と摂取エネルギー	21.7		0.040	0.048
<b>日本</b>				
一次エネルギー消費 (2011年度) [A]	21.7		1	
(化石エネルギー (2011年度) [B]) (19.2)			0.88	1
太陽光エネルギー (陸地)	2,100		97	109
同上(含排他的経済水域)	33,000		1,500	1,700
日本のバイオマス利用可能量	1.26		0.059	0.066

□ 地表が受ける太陽光エネルギーは莫大 (化石燃料消費の6000倍)

□ 人類のエネルギー消費は莫大で、食物摂取エネルギーの約20倍

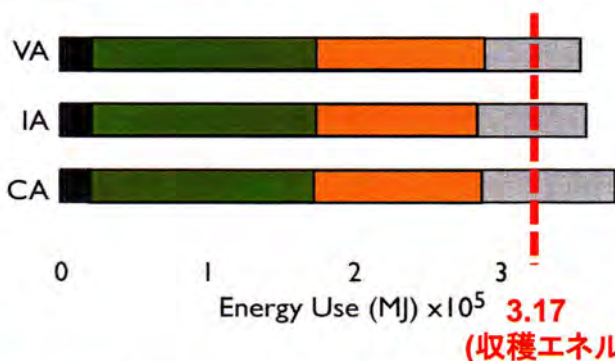
□ したがって、エネルギー作物を現在の食糧生産と同じレベル生産できても、化石燃料の5%を代替できるのみ(なお、農林業廃棄物の利用は地域経済に貢献の可能性)

□ 陸上バイオマスだけでは量的に不十分

↓

**陸上に代わって海面の利用を提案**  
(食糧生産と競合しない)  
**課題は生産の低コスト化**

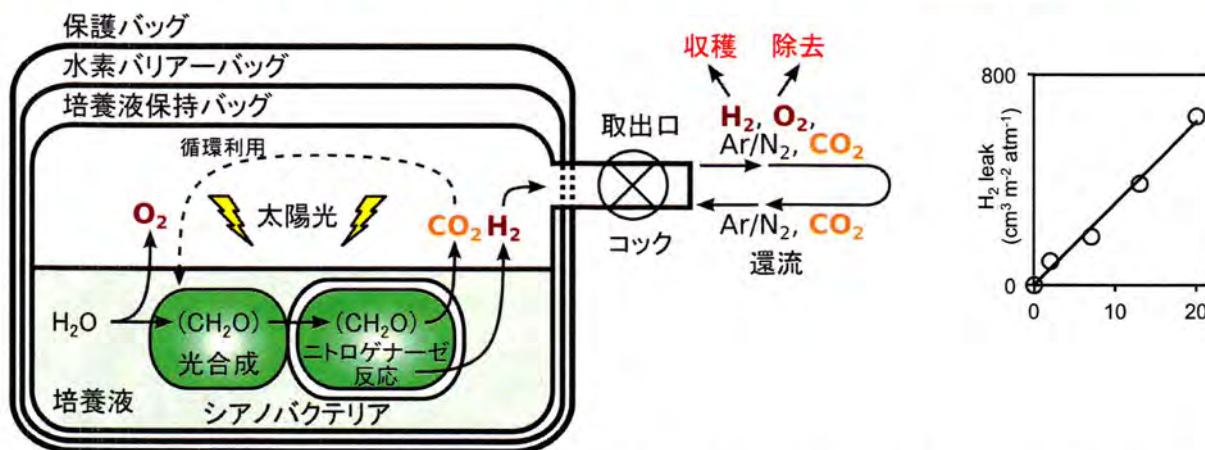
### 微細藻類によるエネルギー生産の問題点: 栄養塩類、CO<sub>2</sub>のエネルギーコスト



- Direct (水、攪拌等)
- 栄養塩類 (N,P,K等)
- CO<sub>2</sub>
- Others (オイル抽出等)

Clarens et al. (2010)  
Environ. Sci. Technol. 44: 1813–1819  
**再生可能エネルギーの生産にはコスト削減が必要不可欠**

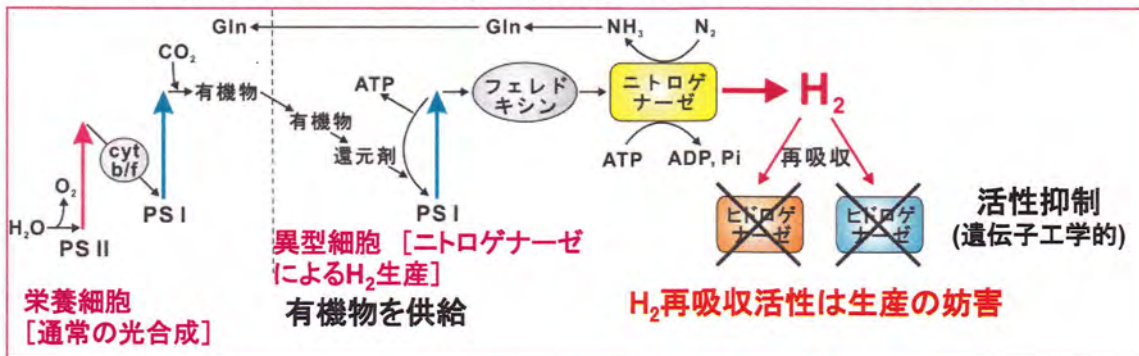
### シアノバクテリアの水素生産では栄養塩類、CO<sub>2</sub>のエネルギーコスト克服が可能



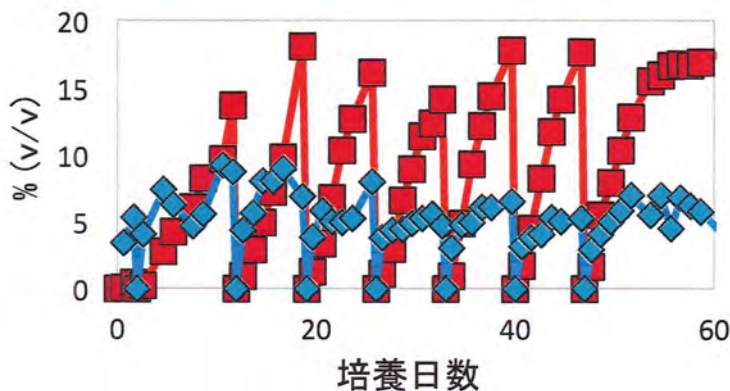
- シアノバクテリア生育後は、培養液の交換なしに長期にわたり水素生産が可能 (栄養塩類コストの大幅削減)
- CO<sub>2</sub>は循環的に利用されるので、最初に加えるだけでよい
- 原料は水で、産物は水素と酸素。改良株は水素を再吸収しないので、1~2ヶ月に1度収穫すればよい
- 淡水ベース培養液なので、洋上に浮遊させたプラスチックバイオリアクターは海面に自発的に広がり、効率的な光合成生産
- 不要となったシアノバクテリアは魚の餌に

## シアノバクテリアによる水素生産の効率化のための遺伝子工学的改良

- シアノバクテリアは通常の光合成を行う栄養細胞とニトロゲナーゼ(水素生産を触媒)反応を行う異型細胞の分業により、全体として酸素を発生しながら水素生産が出来る
- 窒素栄養欠乏下で、一部の細胞が窒素固定(水素生産)を行う異型細胞に分化する
- $N_2$ 非存在下(例:Ar)では、窒素固定は起こらず、水素生産だけが起る
- 水素を吸収するヒドロゲナーゼの活性除去により、酸素存在下でも水素蓄積が可能



## 改良株は酸素存在下で水素を蓄積、培養液を換えることなく長期水素生産可能

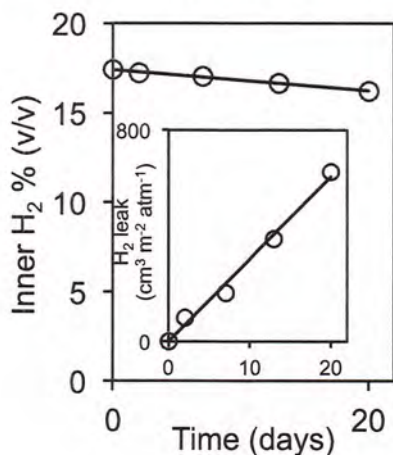


- 改良シアノバクテリアは、 $H_2$ の再吸収が不活性化されており、 $O_2$ 存在下でも $H_2$ を蓄積  
(改良株: 水素を濃度約30%に蓄積、好条件下でのエネルギー変換効率率は1.7% (全太陽光換算))
- 培養液を換えることなく長期水素生産が可能 (Clarensらの栄養塩類低コスト化の課題克服が可能)
- 部位特異的変異導入により、ArIに代わり  $N_2$ 気下でも生産が持続できる変異株の作成 (ArIに代わり $N_2$ でも水素生産が持続→気体コストの低減)

## 水素バリアー性透明プラスチックバイリアクター利用によるコスト削減の可能性

光合成微細藻類による水素生産では、バイリアクターのコスト削減が課題

- ・ 水素バリアー性透明プラスチックバッグ (WakhyBag) GLサイエンス社
- ・ バッグにガスサンプリングポート(中央図)を装着して、シールし、水素バリアー性を確認



←水素バリアー性の実証



ガスの経時的サンプリング用ポート

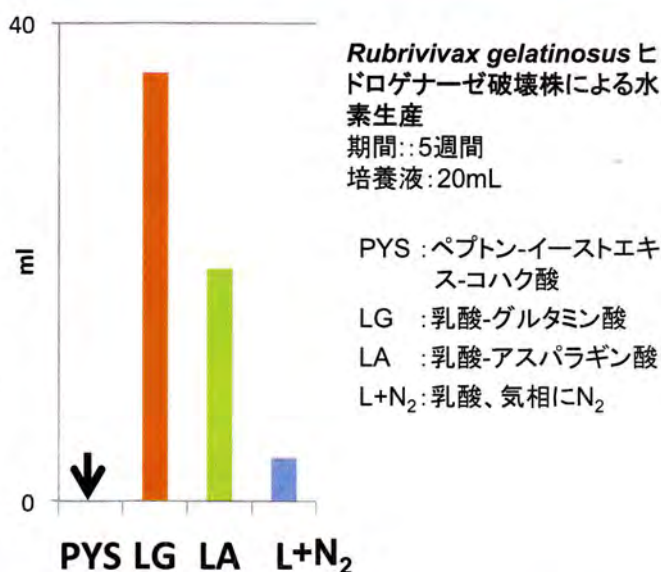


ポートのWakhyBagへの装着

## 紅色光合成細菌による水素生産

### 特色

- 有機酸を電子供与体として光生物学的に水素を生産(ニトロゲナーゼを利用)
- 未利用農産物、林産物、草本、食品廃棄物等から水素が生産可能(セルロース、リグニン等を分解する微生物との協同で)
- 地域経済への貢献
- ヘキソース当たりの水素生産当量が7以上と大きい(暗発酵細菌は最大でも4、大腸菌では2程度)
- 発酵速度はメタン細菌よりも相当速い(暗発酵細菌よりは遅い)
- 太陽光から水素へのエネルギー変換効率が高い



化石燃料代替エネルギーの大規模生産を目標に更に改良を行っています

### [15-20年後の目標]

- 太陽光強度(地表平均)1,500kWh/m<sup>2</sup>/yr→変換効率1.2% (18kWh/m<sup>2</sup>/yr)の水素
- 生産された水素の40%が最終製品を得るためのプロセスで消費される(主なもの、20%:PSAを含む精製、6%:バイオリクター、6%:圧縮)
- 工船、運搬船、PSA等の装置製造過程等で10%が消費される(合計50%)

**9 kWh/m<sup>2</sup>/yrの水素が正味のエネルギーとして得られる**

将来、地球表面積の1.3%(オーストラリア大陸の約85%)の海域利用により  
**人類社会が消費する化石燃料の50%を代替可能に**  
**地球温暖化の緩和に貢献**

### 今後の課題

- |        |                                    |
|--------|------------------------------------|
| 生物学的側面 | : エネルギー変換効率(太陽光→H <sub>2</sub> )向上 |
| 工学的側面  | : H <sub>2</sub> ガス分離、貯蔵、利用技術開発    |
| 社会的側面  | : インフラ整備、社会的受容(公海利用、遺伝子組換え生物)      |

### <研究論文・解説等>

- H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue, Invited review: Photobiological hydrogen production: Bioenergetics and challenges for its practical application. J Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 17: 1-25 (2013)
- S. Nagashima, KVP. Nagashima, Comparison of photosynthesis gene clusters retrieved from total genome sequences of purple bacteria. Adv. Bot. Res. 66: 151-178 (2013)
- M. Kitashima et al., Flexible plastic bioreactors for photobiological hydrogen production by hydrogenase-deficient cyanobacteria. Biosci. Biochem. Biotechnol. 76: 831-833 (2012)
- H. Masukawa, K. Inoue, H. Sakurai, C.P. Wolk, R.P. Hausinger, Site-directed mutagenesis of the *Anabaena* sp. strain PCC 7120 nitrogenase active site to increase photobiological hydrogen production. Appl. Env. Microbiol. 76: 6741-6750 (2010)
- H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue, A feasibility study of large-scale photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria. Adv. Exp. Med. Biol. 675: 291-303 (2010)
- H. Sakurai, H. Masukawa, Invited review: Promoting R & D in photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria. Mar. Biotechnol. 9: 128-145 (2007)
- 櫻井英博、増川一. シアノバクテリアによる光生物的水素生産—水素を一次エネルギーとして大規模生産を目指す—. 燃料電池 6 (No.2): 46-52 (2006)

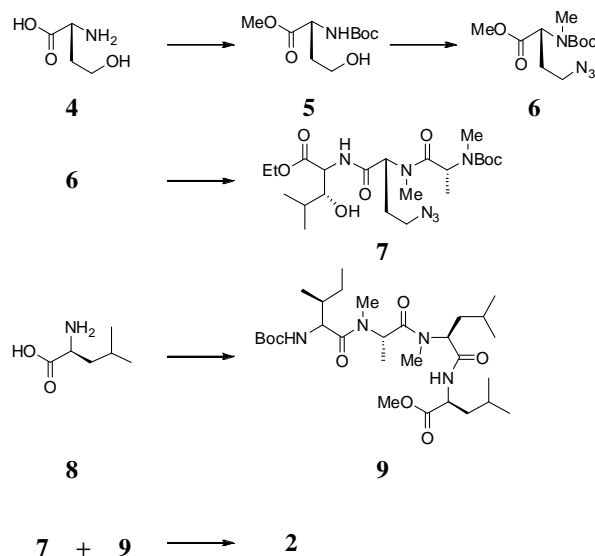
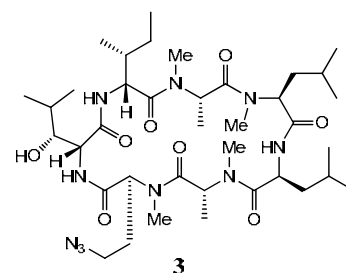
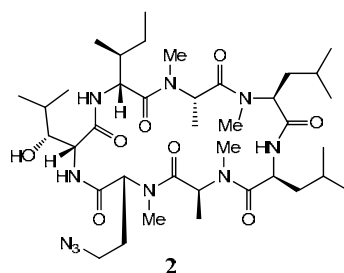
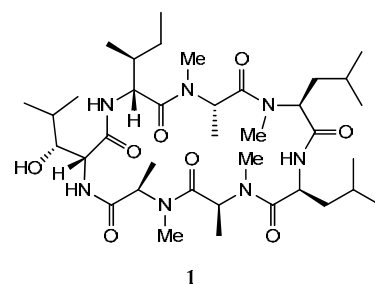
脂肪蓄積阻害物質テルナチンのケミカルバイオロジー研究  
 神奈川大理・田中 陽子、片山 知昭、川添 嘉徳、上村 大輔

1. 背景

近年社会問題となっている生活習慣病の原因の一つに肥満が挙げられる。カワラタケより抽出されるテルナチン **1** Cyclo[D-*allo*-Ile<sup>1</sup>-NMe-L-Ala<sup>2</sup>-NMe-L-Leu<sup>3</sup>-L-Leu<sup>4</sup>-NMe-L-Ala<sup>5</sup>-NMe-D-Ala<sup>6</sup>-β-OH-D-Leu<sup>7</sup>] は強力な脂肪蓄積阻害活性を持つため、生活習慣病の新たな予防・治療薬<sup>[1]</sup>として期待される。

さらに、糖尿病マウスを用いた生物試験の結果、血糖値の低下も確認された。本研究では、テルナチン **1** の作用機構解明を目指して、まずはテルナチンの類縁体 **2** 種類を設計した。テルナチン **1** の

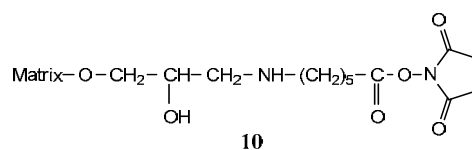
NMe-D-Ala<sup>6</sup> 残基を D-Hse より合成されるアジド誘導体に置換した類縁体 **2** を合成し、ポジティブコントロールとする。さらに、テルナチンの D-*allo*-Ile<sup>1</sup>, NMe-L-Ala<sup>5</sup>, NMe-D-Ala<sup>6</sup> 残基をそれぞれ D-Ile<sup>1</sup>, NMe-D-Ala<sup>5</sup>, NMe-L-Ala<sup>6</sup> 残基に変えた立体異性体に大幅な活性の低下が見られる<sup>[2]</sup>ことから、立体異性体の NMe-L-Ala<sup>6</sup> 残基をアジド誘導体に置換した類縁体 **3** をネガティブコントロールとする。類縁体 **2** は右に示すような経路に従って合成する。類縁体 **3** は同様の経路で、立体異性体のアミノ酸を用いて合成する。



2. 研究計画

上で述べた類縁体 **2** と **3** の合成を達成した。現在これらの化合物をビーズ **10** とカップリングさせたアフィニティーカラムを作成中である。

3T3-L1 細胞の抽出液からアフィニティーカラムによってテルナチンに結合するタンパク質を同定する。



[1] Shimokawa, K.; Mashima, A.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4445-4446.

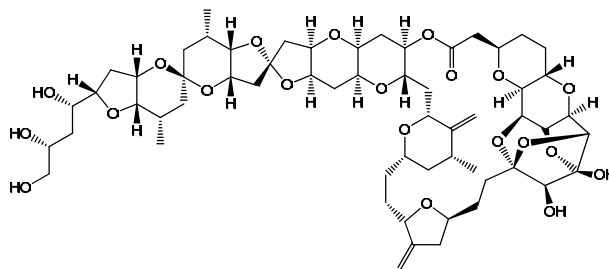
[2] Simokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 438-446.

クロイソカイメン由来の生物活性物質探索

(神奈川県) ○山本啓太・丸範人・川添嘉徳・上村大輔

1. 目的

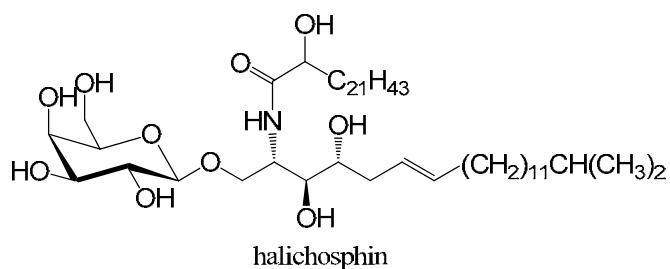
房総半島以南の海岸で生育するクロイソカイメン *Halichondria okadai* からは、過去に強力な抗腫瘍物質である halichondrin B<sup>1)</sup> の単離が報告されている。最近、この halichondrin B の構造をもとにした抗癌剤 eriblin が開発され上市された。このように海洋天然物由来の新規化合物の発見は医薬品リードへ繋がる可能性を秘めている。また halichondrin A は最近全合成されたが<sup>2)</sup>、天然物としては未だ発見されていない。そのため、クロイソカイメンの微量成分の探索を行った。



Halichondrin A

2. 方法・結果

クロイソカイメンの含水メタノール抽出物を酢酸エチルと水により分液した。酢酸エチル層を G3000S ゲルカラムクロマトグラフィーでさらに分離した。そのうちエタノール画分は B16 メラノーマ細胞に対する毒性を示したため、この画分に対してアルカロイド抽出を行った。アルカロイド抽出後の有機層をメタノール中で再結晶化し、B16 メラノーマ細胞に対して強い毒性 ( $IC_{50} = 13.7 \mu\text{g/mL}$ ) を持つ無色の結晶が得られた。この結晶は各種 NMR 及びマススペクトルの結果より、下図の相対配置をもつことが判明した。水溶性の新規物質であり、halichosphin と名づけた。



1) Y. Hirata and D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 701 (1986)

2) 岸義人ハーバード大学名誉教授私信

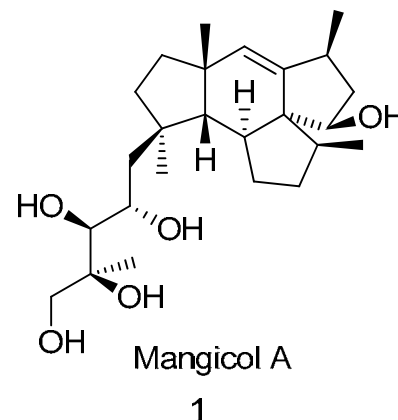


## Mangicol 類の合成研究

神奈川大理 ○太田友樹、大北拓也、関口哲、上村大輔

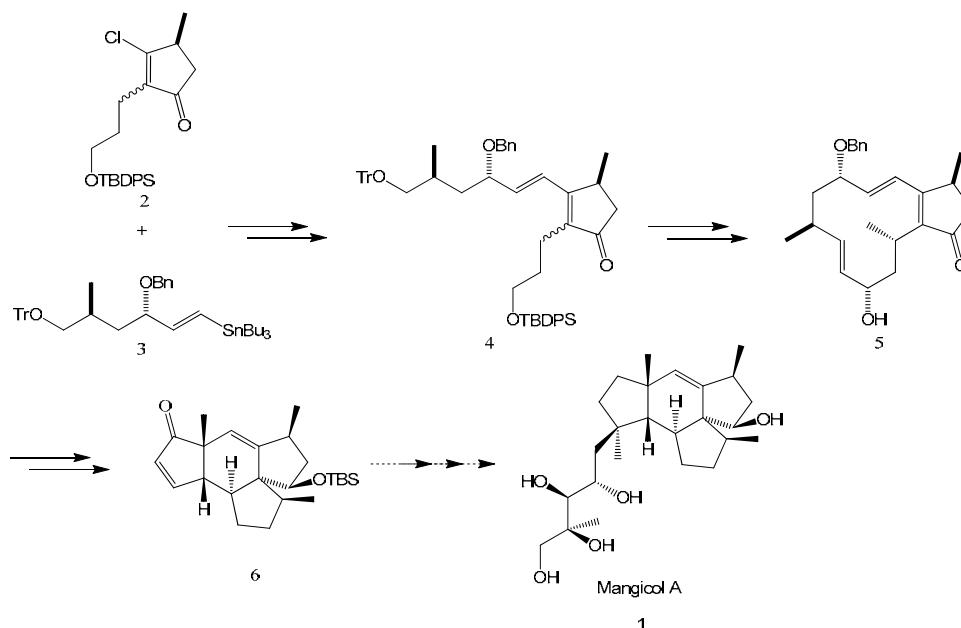
## 1. 背景と目的

Mangicol 類は海洋性細菌の *Fusarium heterosperm* から単離、構造決定された 7 つの類縁体(Mangicol A~G)からなる新規セスタテルペン類である。セスタテルペンは生体物質であるテルペンの一種で、25 個の炭素で形成されている。この化合物の生物活性はヒト腫瘍細胞に対して細胞毒性を示す。また Mangicol A および B は発がん物質である PMA に対して抗炎症性を示すことが明らかになっている。この活性はすでに鎮痛剤として知られているインドメタシンよりも強い活性である。Mangicol 類<sup>1)</sup>はスピロ不斉炭素を含む四環性骨格とポリオール側鎖からなり、生物活性面のみでなく、有機合成化学の点からも興味深く注目されている。そこで本研究では Mangicol 類の特殊な構造とその生物活性に着目し、Mangicol A の効率的な合成法を検討することを目的とする。



## 2. 研究計画

シクロペンテノン **2** とビニルスタナン **3** を stille カップリングにより環化前駆体 **4** を合成し、分子内 NHK カップリングを用いて 12 員環トリエノン **5** を 7 ステップで合成する。その生成物に Transannular Diels-Alder 反応を行い Mangicol 類の共通の中間体である四環性エノン **6**<sup>2)</sup> を 11 ステップで合成する。そして Mangicol A (**1**) のポリオール側鎖を 12 員環トリエノンへ導入する方法の検討を行う。



1) Mattew K.; Renner, Paul R.; Jensen, William Fenical, *J. Org. Chem.*, **2000**, *86*, 4843-4852

2) K. Araki, K. Saito, H. Arimoto, D. Uemura, *Angew. Chem. int, Ed*, **2004**, *43*, 81-84.

講演番号 クロイソカイメン由来メタゲノムライブラリー  
(記入不要) を用いた生理活性物質スクリーニング

(1 神奈川大・医探研、2 神奈川大・理、3OIST、4 慶應大・理工)

○阿部孝宏<sup>1)</sup>、白川奈津子<sup>2)</sup>、秋山清隆<sup>3)</sup>、宮本憲二<sup>4)</sup>、榊原康文<sup>4)</sup>、内藤隆之<sup>3)</sup>、  
上村大輔<sup>1,2)</sup>

カイメン等の無脊椎動物には多数の微生物が共在しており、それらが産生する生理活性物質の存在が報告されている<sup>1)</sup>。多量に存在する微生物種の代謝産物であればカイメンより直接の単離が可能であるが、稀少にしか存在しない微生物種の代謝産物を得ることは環境保全などの面から困難である。また自然界に存在している微生物のうち、培養が可能なのはわずかであり、カイメン内の微生物の代謝産物を従来の培養法により網羅的に探索することは難しい<sup>2)</sup>。一方、環境中の微生物叢を、分離・培養過程を経ずに、微生物の集団から直接ゲノム DNA を調製するメタゲノム手法は、新たな生理活性物質の単離に有効であると考えられる (Fig. 1)。

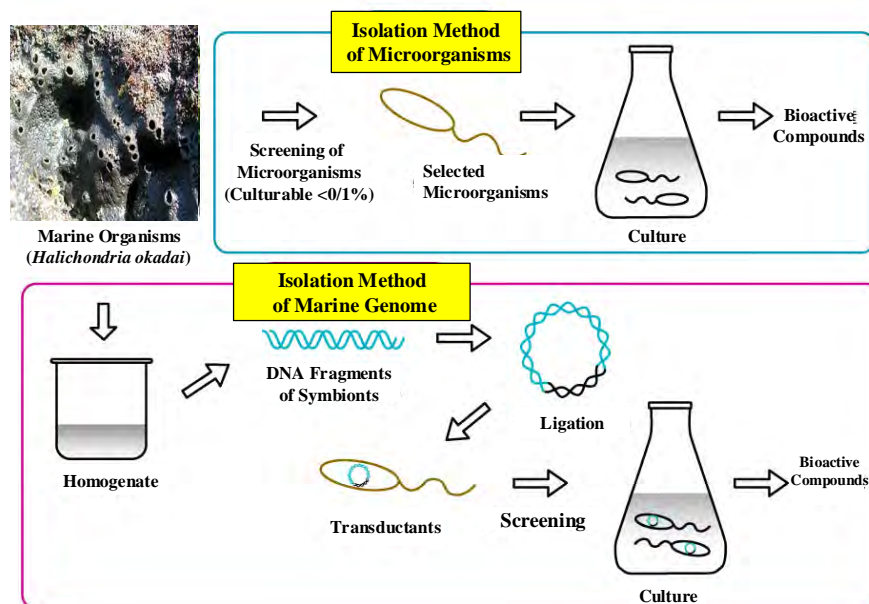


Fig. 1 従来のスクリーニングとメタゲノムのスクリーニングのスキームの比較

これまで halichondrin B や halichonine など様々な生理活性物質<sup>3)</sup> (Fig. 2) が単離・報告されているクロイソカイメン *Halichondria okadai* から、演者らはすでに Fosmid をベクターとした 150,000 クローンからなるライブラリーを構築し<sup>4)</sup>、色素生産株の単離に成功している (第 53 回天然物討論会)。さらに本色素生産株より新規化合物 halichrome A の単離、構造決定を達成し<sup>5)</sup>、本メタゲノムのアプローチが新規物質の探索に有効であることを示した。

一般に、ポリケチドや非リボソームペプチドなどの生合成遺伝子はクラスターを形成することが多く、100kb 以上の長鎖を形成する場合もある。一方 Fosmid ベクターは 25kb ほどが最大であり、Fosmid ライブラリーを用いて複雑な構造を持つ化合物の探索を行うことは困難である。そこで高分子量のゲノム DNA のクローニングが可能なバクテリア人工染色体 (BAC) をベクターとして 100kb 以上のメタゲノムライブラリーを構築し、また、本 BAC ベクターに T7 polymerase 遺伝子を組み込むことで、より効率的なライブラリー構築を行った。

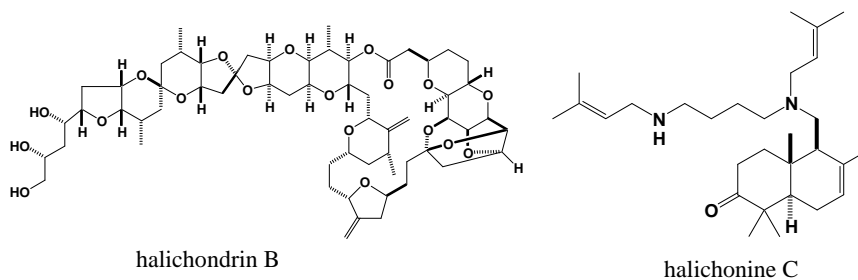


Fig. 2 クロイソカイメンから単離された生理活性物質

### 1. クロイソカイメンの採集とゲノムの抽出

*H. okadai* bacteria pellet

Frozen (liq. N<sub>2</sub>)  
Homogenized  
CTAB Guanidine buffer  
60 °C, 1 hour  
PhOH/CHCl<sub>3</sub> extraction  
*i*-PrOH precipitation  
RNaseA digestion  
PhOH/CHCl<sub>3</sub> extraction  
*i*-PrOH precipitation

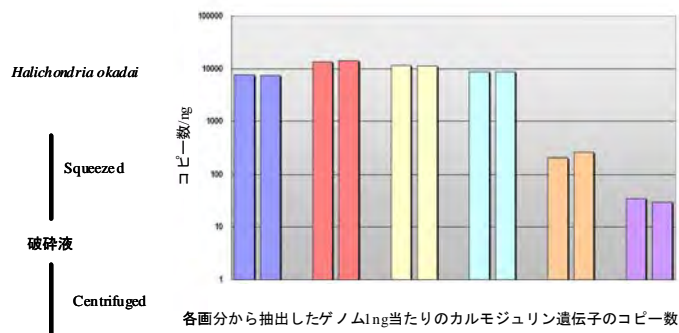
crude genomic DNA

Fig.3 ゲノム DNA の抽出

クロイソカイメンは神奈川県葉山周辺の海岸で採集した。クロイソカイメンは干潮時の岩場に張り付いて群棲している。これをできるだけ損傷が少ないように注意しながら採集した。こうして採集したクロイソカイメンは氷冷下で速やかに輸送した。持ち帰ったクロイソカイメンを乳鉢等で破碎し、破碎液を遠心分離してペレットを得た。ペレットの一部を液体窒素で凍結し乳鉢で粉碎後、グアニジンチオシアネートおよび CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) 存在下 60°C で 1 時間加熱し溶菌させた。これをフェノール・クロロホルム処理した後、アルコール沈殿を行った。さらに RNaseA で消化した後、再度フェノール・クロロホルム処理を行い精製した。各ペレットのゲノム DNA を抽出し、次の分離条件の検討に供した。

### 2. バクテリア画分の分離

カイメンなどの真核生物の遺伝子には、イントロンと呼ばれる遺伝子を分断する領域が含まれており、遺伝子のプロモーターも異なるために、大腸菌などの宿主に組み込みライブラリー化しても遺伝子を発現させることはできない。またカイメンのゲノム量は、バクテリアよりもはるかに大きいため、カイメン



細胞の混入はライブラリーの作製において支障となる。そこでより厳密にカイメン細胞とバクテリアを分離する必要があるため、採集したカイメンと内部の共生微生物の分離条件の検討を行った。カイメン破碎液を先ず、低速 (500G) で遠心分離し、その上澄みをより高速 (1000G) で遠心分離する。同様に遠心速度を段階的に (3000G、5000G、8000G) 上げていく。各ペレットよりゲノム DNA を調整し、クロイソカイメンの 18S rRNA 遺伝子<sup>4)</sup>やカルモジュリン遺伝子配列をもとに RTQ-PCR によって遠心分離した各画分中のクロイソカイメン由来のゲノム DNA 量を測定した (Fig.4)。結果、8000G の画分をバクテリア画分とした。次世代シーケンサーによる解析により、この 8000G 画分のゲノム DNA における真核生物由来ゲノム DNA の割合が極わずかであることを確認している。

Fig. 4 RTQ-PCRによるカイメン細胞分離条件の検討

### 3. Halichrome A の構造決定

既に第 53 回天然物討論会にて報告しているが、本バクテリア画分より構築した Fosmid ライブラリーより色素生産株を単離した。さらに、本クローンを LB 培地で培養し、培養液を酢酸エチル抽出した。さらに抽出液を減圧濃縮後、ODS カラムを用いた HPLC 分取等の各種クロマトグラフィーで精製し、黄色色素を単離した。本色素は B16 メラノーマ細胞に対して  $IC_{50}=30.9$  を示した。そこで、NMR を主とした機器分析を行い、構造解析を試みた結果、本物質は、Fig. 5 に示すように分子式  $C_{18}H_{16}N_2O$  の四級炭素にエチル基が付加しビスインドール様の新規化合物であることが明らかとなった。比旋光度は  $-0.9$  (C 0.03; MeOH) で

あった。現在、合成研究を進めつつあり、立体構造を明らかにする。

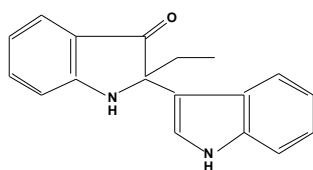


Fig. 5 halichrome A の平面構造

#### 4. BAC ライブラリおよび改良型 BAC ライブラリの構築

メタゲノムライブラリーを作成するには、宿主細胞へと共在微生物の遺伝子断片を導入する適当なベクターが必要である。ベクターとしてはプラスミドやコスミド、フォスミドなどがあるが、長鎖の DNA を保持できるベクターを選定する必要がある。また遺伝子を発現させ、物質生産に繋げる本研究の目的のためには、シングルコピーよりもマルチコピーの方が優れているが、一方でマルチコピーのベクターには、遺伝子の安定な保存性に問題がある。プラスミドは非常にコピー数が多いが 1~3 kb しかインサートが入らない。一方、コスミドは 40 kb と比較的大きいインサートが導入できるが、安定性は低いという問題点がある。Epicentre 社の BAC vector は 100 kb 以上のインサートを挿入でき、また通常はシングルコピーである一方、誘導剤でマルチコピー化も可能であり、本研究に適していると考え使用することにした。

定法にもとづいて、バクテリア画分を低融点ゲルで固めて plug をつくり、この plug を制限酵素で部分消化し、パルスフィールド電気泳動にて 100~150 kb 付近の DNA 断片を回収した。得られた DNA 断片をベクター pCC1BAC (Epicentre) に組み込み、大腸菌に形質転換し 37℃にて培養した。結果、BAC ライブラリーを構築することに成功した。

また、これまでメタゲノムライブラリーのクローンに遺伝子を発現させるには、メタゲノム由来のプロモーターが宿主に認識される必要があった。そこで T7 プロモーターを BAC ベクターに導入し、強制的に転写させることでスクリーニングの効率を大幅に上げることを目的として、Fig. 6 に示す改良 BAC vector を構築した。pCC1BAC の  $\beta$ -galactosidase と lac プロモーターの間に T7 RNA polymerase 遺伝子を挿入することで、IPTG 存在下で T7 RNA ポリメラーゼが発現し、マルチクローニングサイト内の T7 プロモーターを認識する。既に本改

良型 BAC ベクターを用いたメタゲノムライブラリーの構築に成功しており、現在抗菌活性等を指標に新規化合物のスクリーニングを進めている。

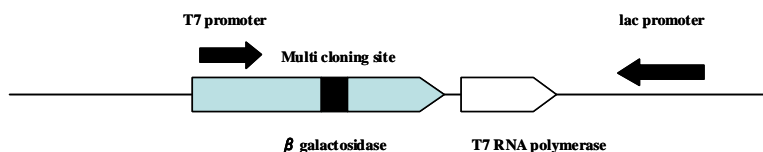


Fig. 6 改良 BAC ベクターの構築

謝辞

CD 測定を行っていただいた慶應義塾大学末永聖武准教授及び神奈川大学西本右子教授に深く感謝をいたします。

参考文献

1. C.A. Bewley, N.D. Holland, D.J. Faulkner, *Experientia*. **1996**, *52*, 716.
2. R. I. Amann, W. Ludwig, K. H. Schleifer, *Microbiol. Rev.*, **1995**, *59*, 143
3. a) D.Uemura, K. Takahashi, T. Yamamoto, C. Katayama, J. Tanaka, Y. Okuyama, Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4796.;b) O. Ohno, T. Chiba, S. Todoroki, H.Yoshimura, N. Maru, K. Maekawa, H. Imagawa, K. Yamada, A. Wakamiya, K. Suenaga, D. Uemura, *Chem. Commun.* **2011**, *47*,12453.
4. T. Abe, F. P. Sahin, K. Akiyama, T. Naito, M. Kishigami, K. Miyamoto, Y. Sakakibara, and D. Uemura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2012**, *76*, 633-639.
5. T. Abe, A. Kukita, K. Akiyama, T. Naito, D. Uemura, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 728-729.

### Screening of Bioactive Compounds from a Metagenomic Library Derived from the Marine Sponge *Halichondria okadai*

Takahiro ABE<sup>a</sup>, Natsuko SHIRAKAWA<sup>b</sup>, Kiyotaka AKIYAMA<sup>c</sup>, Kenji MIYAMOTO<sup>d</sup>,  
Yasubumi SAKAKIBARA<sup>d</sup>, Takayuki NAITO<sup>c</sup>, Daisuke UEMURA<sup>a, b</sup>  
(<sup>a</sup>Research Institute of Natural Drug-Leads, Kanagawa University,  
<sup>b</sup>Faculty of Science, Kanagawa University, <sup>c</sup>OIST, <sup>d</sup>Department of Biosciences and  
Informatics.)

Many structurally unique compounds with significant biological activities have been isolated from various marine invertebrates. In particular, sponges (phylum Porifera) have been shown to be a source of many significant natural products. Halichondrin B, halichlorine, and halichonine were successfully isolated from the Japanese marine sponge *Halichondria okadai*. Recent studies have suggested that many marine sponges harbor microbial symbionts, actually produce bioactive compounds, and that the number of cultivable bacteria represents 1% or less of the total environmental bacteria. To efficiently take advantage of sponge symbionts, a metagenomic analysis is a promising culture-independent technique. We previously constructed a metagenomic library using a fosmid as a vector, and isolated a clone that produced pigment. We isolated the novel pigment halichrome A, which was determined to be a biindole, and which exhibited cytotoxicity against B16 melanoma cells. This result suggested that a metagenomic approach is an attractive for screening natural products. In this study, we developed a metagenomic approach by solving the following problems: i) Generally, a synthase of natural products, polyketide, and non-ribosomal peptide constitute a gene cluster. Therefore, we need a metagenomic library that can harbor whole gene clusters. ii) On the other hand, host cells, such as *E. coli*, cannot necessarily express metagenomic DNA. Therefore, transcription must be able to occur without depending on a promoter derived from a metagenome.

The marine sponge *H. okadai* was crushed with buffer and separated by centrifugation to give pellets. The bacterial pellets were wrapped in an agarose-plug, digested by a restriction enzyme, and separated by pulsed field electrophoresis. Isolated genomic DNA was ligated into BAC vector, which can accommodate huge genomic DNA. Furthermore, we improved this BAC vector to transcribe the incorporated genome. We successively incorporated the T7 RNA polymerase gene into BAC vector. Finally, we constructed a modified BAC metagenomic library. Studies to identify bioactive compounds in this library are underway.



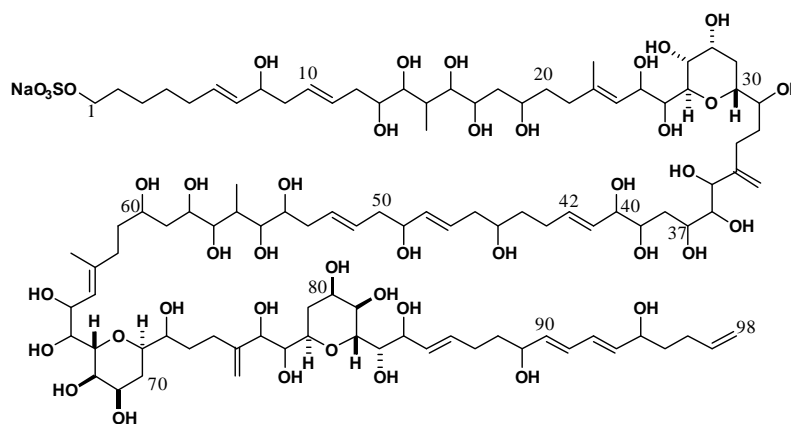
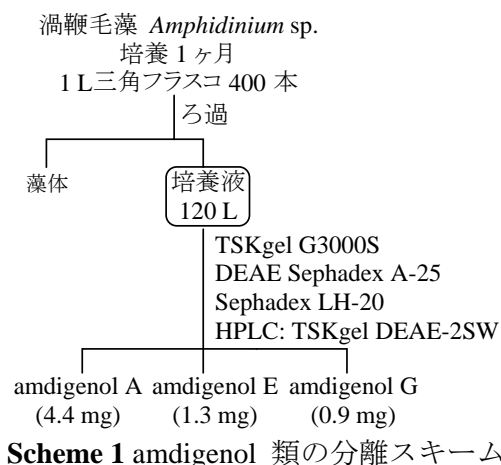
講演番号  
(記入不要) 渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. の産生する  
ポリオール化合物群の構造解析

(岐大生命セ<sup>a</sup>, 神奈川大理<sup>b</sup>)  
○犬塚 俊康<sup>a</sup>, 山田 薫<sup>b</sup>, 上村 大輔<sup>b</sup>

海洋生物からは、高度に酸素官能基化された長い炭素鎖から構成された、分子量数千を有する巨大な化合物がいくつも発見されている。超炭素鎖化合物<sup>1)</sup>とも呼ばれるこのような特異な物質を、生物がなぜ生産するのか、そして、巨大分子がどのような機能・役割を果たしているのかを解明するためには、様々な巨大分子を見出して、各々の生合成や、活性発現機構を解明し、それらの情報を集約していく必要がある。

このような背景の元、発表者らは、巨大分子が数多く見出されている渦鞭毛藻に着目し、新たな巨大分子の探索を行ってきた。その結果の一つとして、沖縄県石垣島で採集した海藻マクリ *Digenea simplex* に付着する渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. から、分子量 2169 のポリオール化合物 **amdigenol A** (Figure 1) を見出したことを報告している<sup>2)</sup>。この渦鞭毛藻の生産する巨大分子をさらに探索したところ、新たに 2 種類の炭素鎖長の大きく異なるポリオール化合物 **amdigenol E** (Figure 2) および **G** (Figure 3) を単離・構造解析することができた。以下、その詳細を述べる。

渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. を 1 ヶ月間静置培養し、藻体と培養液とに分離した (Scheme 1)。藻体の抽出物と比べ、培養液により多くの巨大分子が含まれる事が *amdigenol* A の単離操作から予想されたため、培養液を、吸着ゲルろ過、陰イオン交換、ゲルろ過により、さらに分離した。そして、陰イオン交換高速液体クロマトグラフィーによる分離を繰り返した結果、*amdigenol* A とともに、新たに 2 種類の巨大分子、*amdigenol* E および G を単離することが



**Figure 1** *amdigenol* A の構造

できた。

まず、*amdigenol* E の構造解析を行った。高分解能質量分析 ( $m/z$  1745.8533  $\Delta$ -2.6 mmu [ $M-Na$ ] $^-$   $C_{82}H_{137}O_{37}S$ ,  $m/z$  1791.8364  $\Delta$ +0.9 mmu [ $M+Na$ ] $^+$   $C_{82}H_{137}Na_2O_{37}S$ ) により、この化合物の分子式を  $C_{82}H_{137}NaO_{37}S$  と決定した。 $^1H$ -NMR スペクトルでは、*amdigenol* A と同様に二重線メチルとオレフィンメチルが 1 つずつ、および、多数の酸素官能基化された

炭素に結合するプロトン、オレフィンプロトンのシグナルが観測され、amdigenol E は amdigenol A の類縁体である事が示唆された。さらに、amdigenol E では、エポキシドの存在を示唆するシグナルが 3.0-3.3 ppm に観測された。HMQC、COSY、TOCSY スペクトルから 9 個の部分構造が明らかとなり、HMBC スペクトルの解析によりそれらのつながりが確認でき、4 個の部分構造 (C1-C13、C15-C45、C46-C53、C54-C78) が明らかとなった (Figure 3)。また、ESI-MS/MS 分析を行ったところ、 $m/z$  929.5 以下のピークが amdigenol A での結果と一致したため、amdigenol E は、1-39 位の構造が amdigenol A と同一の平面構造である可能性が示唆された。そのため、部分構造 a と b は、amdigenol A と同様、オキシメチン炭素を 1 つ介してつながっていると推定した。さらに、部分構造 ab が c を介して d とつながるときの、部分構造 c の向きも MS/MS 分析から推定した。考えられる二種類の構造のうち、観測されたフラグメントイオンピークの中で  $m/z$  1135.5、1207.6 のピークの帰属ができるのが Figure 2 のようなつながりの場合のみであった。一方、オレフィンは、ROESY スペクトルからジエン部分を除いてすべて *E* 配置であると判断した。酸素官能基化された炭素は、以下のように判断した。HMBC 相関から 2 個のテトラヒドロピランの存在 (C26-C30 と C58-C62) を確認した。また、化学シフト値から C41-C42 と C48-C49 がエポキシドであると判断した。さらに、分子式、および、ESI-MS/MS 分析から、1 位が硫酸エステルで、他のオキシメチン炭素には全て水酸基が存在すると推定した。以上の解析結果から、amdigenol E の平面構造を Figure 2 と判断した。

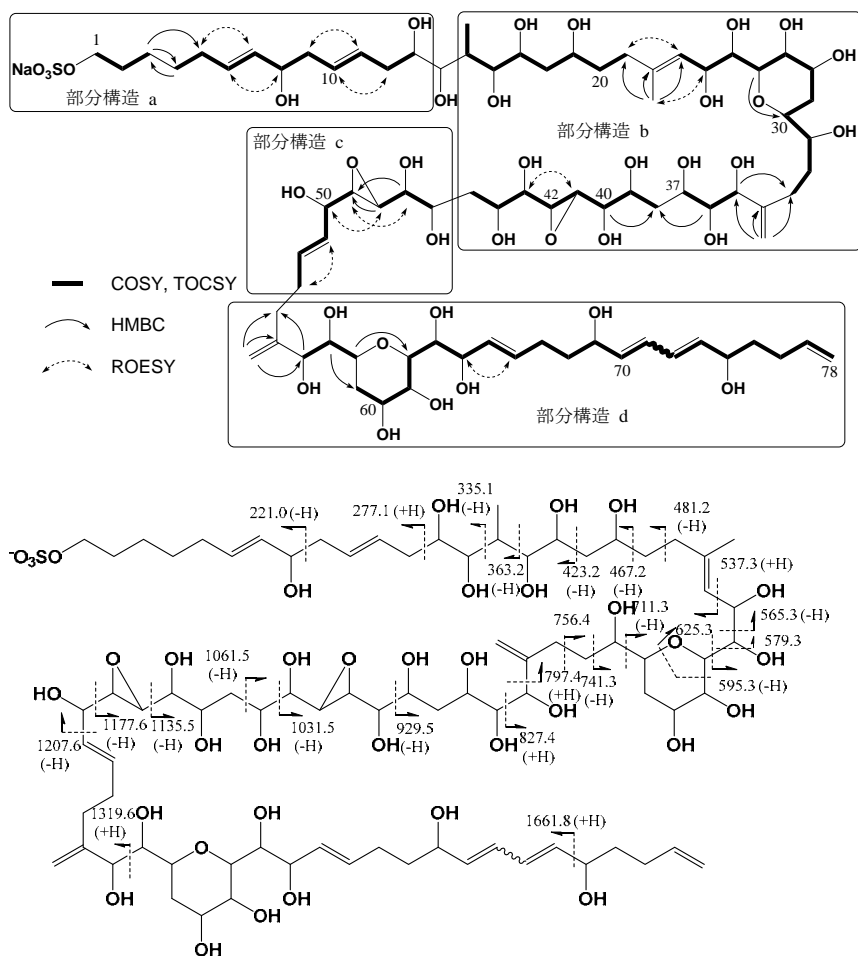


Figure 2 amdigenol E の NMR スペクトル解析 (上)  
および MS/MS 解析 (下)

次に、amdigenol G の構造解析を行った。高分解能質量分析 ( $m/z$  1253.6326  $\Delta$ +2.7 mmu [M-Na]<sup>-</sup> C<sub>60</sub>H<sub>101</sub>O<sub>25</sub>S,  $m/z$  1299.6148  $\Delta$ +1.5 mmu [M+Na]<sup>+</sup> C<sub>60</sub>H<sub>101</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>25</sub>S) により、この化合物の分子式を C<sub>60</sub>H<sub>101</sub>NaO<sub>25</sub>S と決定した。また、ESI-MS/MS 分析を行ったところ、amdigenol A の 1-35 位の構造を反映するフラグメントイオンピークが観測され、amdigenol G も amdigenol A の類縁化合物であることが示唆された。<sup>1</sup>H-NMR スペクトル

も、amdigenol A と同様に二重線メチルとオレフィンメチルが 1 つずつ、および、多数の酸素官能基化された炭素に結合するプロトン、オレフィンプロトンのシグナルが観測された。一方、amdigenol E とは異なり、エポキシドの存在を示唆するシグナルは観測されなかった。HMQC、COSY、TOCSY スペクトルから 6 個の部分構造が明らかとなり、HMBC スペクトルの解析によりそれらのつながりが確認でき、2 個の部分構造 (C1-C13、C15-C57) が明らかとなった (Figure 3)。さらに、この 2 つは、MS/MS 分析、分子式、HMBC 相関のいずれから、amdigenol A の同じ部分と同様、オキシメチン炭素を 1 つ介してつながっていると推定された。オレフィンには、ROESY スペクトルから、ジエン部分を除いてすべて *E* 配置であると判断した。酸素官能基化された炭素は、以下のように判断した。HMBC 相関から 2 個のテトラヒドロピランの存在 (C26-C30 と C37-C41) を確認した。また、分子式、および、ESI-MS/MS 分析から、1 位が硫酸エステルで、他のオキシメチン炭素には全て水酸基が存在すると推定した。以上の解析結果より、amdigenol G の平面構造を、Figure 3 であると決定した。

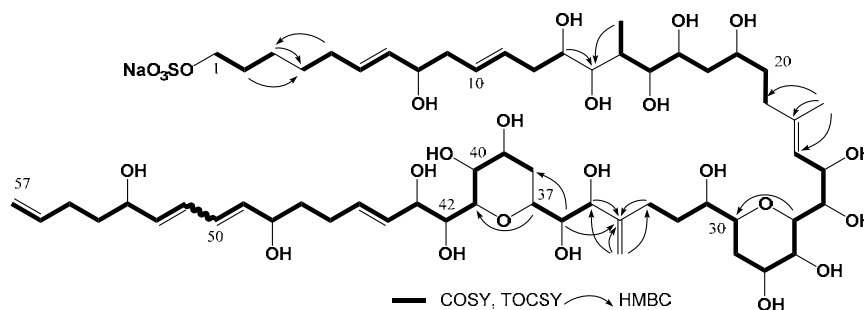


Figure 3 amdigenol G の NMR スペクトル解析

今回、新たに単離した化合物も含めて amdigenol 類の構造を比較することで、この渦鞭毛藻 *Amphidinol* sp. が生産する巨大分子に関する知見が得られると期待できる。長い炭素鎖骨格からなる amdigenol A、E および G は、炭素鎖長はそれぞれ異なるものの、両炭素鎖末端の構造は、すべて共通であった。ポリオール化合物の機能を解明する上で分子全体の形状<sup>3)</sup>は重要な意義を持つと考えられ、炭素鎖長の違いは分子形状の違いに直接関係するため、この渦鞭毛藻にとって、amdigenol 類それぞれの機能は大きく異なることも予想される。また、炭素鎖末端が共通である

事は、生合成経路を考える上で、あるいは、この渦鞭毛藻由来の化合物であるかどうかの分子認識の面で、この点もまた重要な意義を持つ可能性がある。一方、amdigenol 類の構造を比較すると、数多くの渦鞭毛藻から見出されているポリオール化合物 amphidinol 類に共通で存在するテトラヒドロピラン構造の生合成経路を考察する事ができる。3 種類の化合物、amdigenol A、E および G の C37-C42 位の構造を比較すると、テトラヒドロピラン構造がオレフィンのエポキシ化→C37 位の水酸基の C41 位への求核攻撃によるエポキシドの開環、によって形成されていると推定できる。同じ渦鞭毛藻から amdigenol A または G のテトラヒドロピラン形成前の基質、もしくは、amdigenol E の C37-C41 がテトラヒドロピランを形成した類縁体が見出せるか、amdigenol E からテトラヒドロピラン体が形成できるのか、などの点は、今後、より詳細な研究を行って確かめる必要がある。

炭素鎖長の異なるいくつかの amdigenol 類の構造決定ができたが、この渦鞭毛藻は、他にも複数の分子量数千を有する化合物を生産することを明らかにしている。今後、さらにそれらの構造を解明し、構造や機能、生合成の比較を行うことで、この渦鞭毛藻由来のポリオール化合物に限らず、巨大分子全般の機能、役割の解明へとつなげていく。

#### 謝辞

渦鞭毛藻の同定をしていただいた、北海道大学 堀口健雄 教授に深謝いたします。また、amdigenol 類の生物活性試験を行っていただいた、慶應義塾大学 末永聖武 准教授、大野修 助教に深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) Uemura, D. Antitumor Polyethers. in *Bioorganic Marine Chemistry*, Scheuer, P. J. Ed., Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1991**, 4, 1.
- 2) Inuzuka, T.; Yamamoto, Y.; Yamada, K.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 239.
- 3) (a) Inuzuka, T.; Fujisawa, T.; Arimoto, H.; Uemura, D. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 897. (b) Houdai T.; Matsuoka S.; Morsy N.; Matsumori N.; Satake M.; Murata M. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 2795.

**Structural analyses of the polyol compounds  
produced by the marine dinoflagellate *Amphidinium* sp.**

Toshiyasu Inuzuka,<sup>a</sup> Kaoru Yamada,<sup>b</sup> Daisuke Uemura<sup>b</sup>  
(<sup>a</sup>Life Science Research Center, Gifu University,  
<sup>b</sup>Faculty of Science, Kanagawa University)

Marine dinoflagellates often produce long carbon chain compounds with highly functionalized by oxygen atoms. In our study about such huge compounds for revealing their physiological functions or roles in ecosystem, a novel huge polyol compound, amdigenol A, was isolated from the Okinawan dinoflagellate *Amphidinium* sp. The structure of amdigenol A offers important information for elucidating the biosynthesis of amphidinol type compounds produced by the many dinoflagellate species.

Recently, we isolated two more novel polyol compounds, amdigenols E and G, from the same dinoflagellate that synthesizes amdigenols A. The structural elucidation of these polyol compounds was performed with the combination of 2D-NMR spectroscopic and ESI-MS/MS analysis. Amdigenols A, E, and G share exact same structures at the both ends of the carbon chains, and some similarities are found in the tether portions of amdigenols. A detailed structural analysis of these three amdigenols may help us for the deeper understanding of biosynthesis, biological activities or functions of not only amdigenols but also other kinds of huge polyol compounds.

## 3 H7-49 A

渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. 由来の様々な炭素鎖

## 長から成るポリオール化合物群の構造解析

(岐大生命セ・神奈川大理) ○犬塚 俊康・山田 薫・上村 大輔

Structural elucidation of the novel polyol compounds which have diverse length of long carbon-chain produced by the dinoflagellate *Amphidinium* sp. (Life Science Research Center Gifu University, Faculty of Science Kanagawa University) ○INUZUKA, Toshiyasu; YAMADA, Kaoru; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : We isolated novel polyol compounds, amdigenols E-G, from the Okinawan dinoflagellate *Amphidinium* sp. which produced the huge polyol compounds amdigenols A-D. The structural elucidation of amdigenols E-G was performed with the combination of 2D-NMR spectroscopic and ESI-MS/MS analysis. Some amdigenols share exact same structures at both ends of the carbon chains, whereas the carbon-chain lengths of amdigenols are quite different.

**Keywords** : Polyol; Dinoflagellate

渦鞭毛藻からは、非常に長い炭素鎖骨格をもつ巨大な化合物が数多く発見されている。我々も、沖縄県石垣島産渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. 由来の分子量 2000 を超えるポリオール化合物 amdigenol A-D の単離、構造解析を報告している。このような特異な分子の機能、生合成等の解明へ向けて、同じ微細藻由来の巨大ポリオール化合物をさらに探索したところ、分子量 1000-5200 の様々な分子量をもつ巨大化合物群を見出すことができた。

新たに単離した巨大分子のうち、分子量 1769 の化合物 amdigenol E (1)、分子量 1799 の化合物 amdigenol F (2) および分子量 1276 の化合物 amdigenol G (3) の構造を解析した。まず、amdigenol E (1) の解析を行った。二次元 NMR スペクトルの解析により 4 つの部分構造を解明した後、ESI-CID-MS/MS の解析と開裂パターンの amdigenol A のデータとの比較により、それら部分構造のつながりを推定した。次に、amdigenol F (2) の構造解析を amdigenol E (1) のスペクトル解析の結果と比較しながら行った。NMR スペクトル解析等により解明できた 6 つの部分構造を、MS/MS の開裂パターンをもとにつなぎ合わせることで、その構造を解明した。最後に、amdigenol G (3) の構造は、NMR スペクトル解析と質量分析の結果から解明することができた。

今回構造解析を行った amdigenol E-G と、これまでに構造を報告している amdigenol A, D の構造を比較すると、鎖状に連なる炭素数が大きく異なるが両炭素鎖末端構造は同一の化合物であった。これら amdigenol 類の分子長の違い、部分構造の類似性と相違点から、構造の一部分に関する生合成経路の推定が可能となった一方、amdigenol 類が長い炭素鎖骨格をもつ化合物の構造、炭素鎖長と生物活性や機能役割の相関関係を解明するための試料として利用できることも分かった。これらの点について、今後検討を行う。



Figure 1 ポリオール化合物 amdigenol E-G の構造



## 3 H7-43 A

## シンビオジノライド C1-C13

## フラグメントの立体発散的合成

(岡山大院自然科学<sup>1</sup>・神奈川大理<sup>2</sup>) ○荻野 真生<sup>1</sup>・和田 寛子<sup>1</sup>・高村 浩由<sup>1</sup>・門田 功<sup>1</sup>・上村 大輔<sup>2</sup>

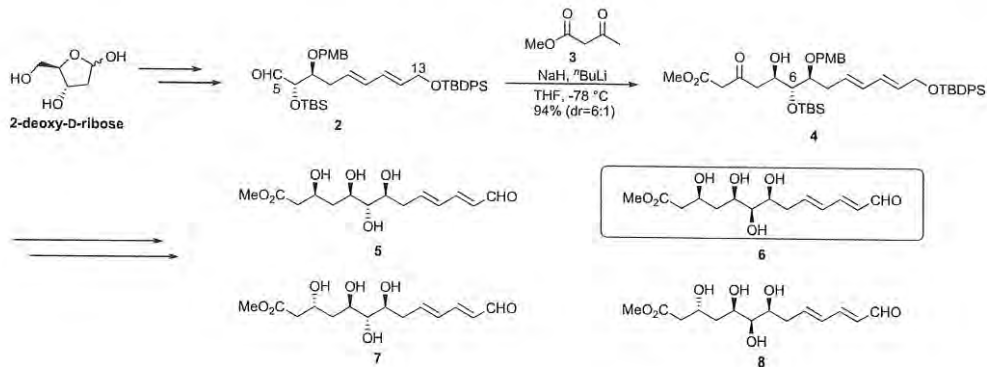
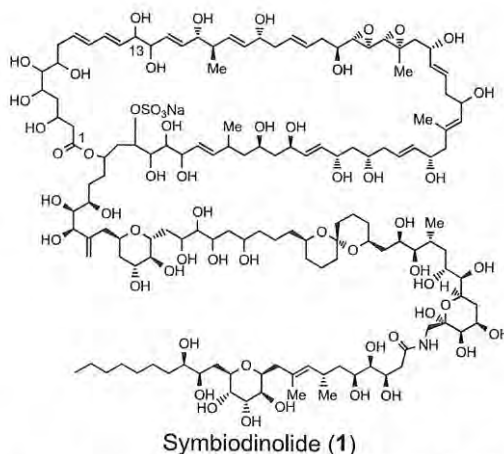
Stereodivergent Synthesis of the C1-C13 Fragment of Symbiodinolide (Okayama University<sup>1</sup>, Kanagawa University<sup>2</sup>) ○ OGINO, Mao<sup>1</sup>; WADA, Hiroko<sup>1</sup>; TAKAMURA, Hiroyoshi<sup>1</sup>; KADOTA, Isao<sup>1</sup>; UEMURA, Daisuke<sup>2</sup>

**Abstract** : All of the four candidate compounds of the C1-C13 fragment of symbiodinolide were synthesized by the coupling of methyl acetoacetate with the aldehyde, the diastereoselective reduction of the resulting hydroxy ketone, and the stereoinversion at the C6 position. The relative stereostructure of this fragment was elucidated by comparing the four synthetic products with the degraded product obtained from the natural product in the <sup>1</sup>H NMR data.

**Keywords** : Symbiodinolide; Polyol Macrolide; Stereodivergent Synthesis; Structural Determination

我々は、海洋天然物シンビオジノライド(1)の構造解明を目的とした合成研究を行っている。今回、1の分解生成物であるC1-C13フラグメントの4つの候補化合物を合成し、相対立体構造を決定したので、以下報告する。

2-Deoxy-D-riboseより誘導したアルデヒド2に対して、メチルアセトアセテート(3)とのカップリングを行い、立体選択的にC1-C13フラグメントの基本骨格を有するアルコール4を合成した。生じたヒドロキシケトンのジアステレオ選択的還元とC6位の立体反転を行い、C1-C13フラグメントの4つの候補化合物5-8を立体発散的に合成した。これら4つの合成品と天然物から得られた分解生成物との<sup>1</sup>H NMRデータの比較を行うことで、不明であった本フラグメントの相対立体構造がテトラオール6に示すものであることを明らかにした。



## 1 H6-12 A

## Halichrome A の合成研究

(神奈川大理) ○鈴木 佑太郎・穴澤 雄太・阿部 孝宏  
川添 嘉徳・渡部 多恵子・山田 薫・上村 大輔

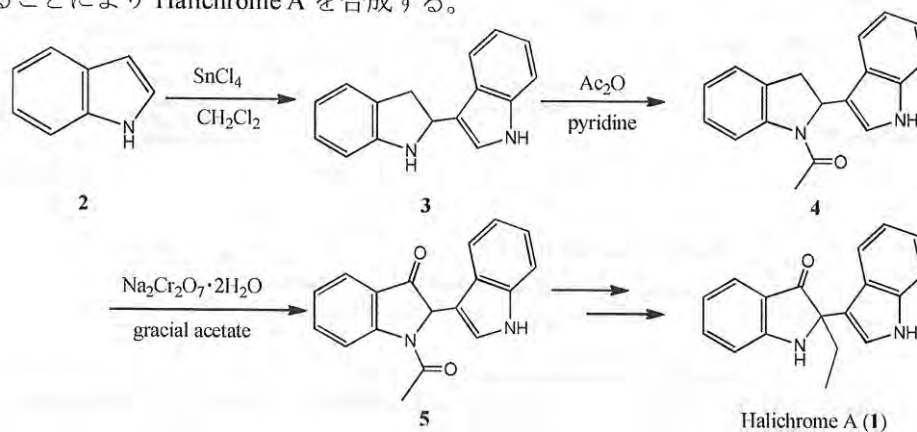
Synthetic study of halichrome A (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○SUZUKI, Yutaro;  
ANAZAWA, Yuta; ABE, Takahiro; KAWAZOE, Yoshinori; WATABE, Taeko; YAMADA, Kaoru;  
UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Halichrome A possessing the bis-indole structure was isolated through metagenomic research project from *Halichondria okadai*. It is a yellow pigment and shows significant cytotoxicity against B16 mouse melanoma cells. To make biosynthesis clear, we have carried out synthetic study of Halichrome A. Moreover, we will report significant cytotoxicity of intermediates in the course of synthesis.

**Keywords** : Halichrome A; Metagenome; Bis-indole; Cytotoxicity

Halichrome A (**1**)は当研究室でクロイツカイメンから、環境中の微生物にアクセスする手段としてメタゲノム法を用いて単離されたビスインドール構造を持つ新規化合物である<sup>1)</sup>。この化合物は黄色の色素で B16 マウスメラノーマ細胞に対して増殖阻害活性を示すことが明らかとなっている。詳細な機能を解明するために、この新規化合物の効率的な合成法を確立することを、本研究の目的とする。また、Halichrome A を合成する過程で得た合成中間体の B16 マウスメラノーマ細胞に対する活性を調べた結果、活性が認められた。このことから、合成中間体の類縁体を合成することで、新たな医薬リード化合物を模索している。

インドール **2** より 2 段階でアセチル体 **4** の合成を行なった。現在は、ケトン体 **5** への酸化条件を検討中である。酸化後はケトンにエノール化し、 $\alpha$  位にエチル基の導入、脱保護をすることにより Halichrome A を合成する。



1) T. Abe, F. P. Sahin, K. Akiyama, T. Naito, M. Kishigami, K. Miyamoto, Y. Sakakibara, and D. Uemura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2012**, 76, 633-639

## 1 H6-13 A

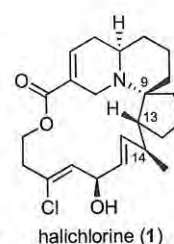
## ハリクロリンの不斉全合成

(<sup>a</sup>東北大院生命・<sup>b</sup>神奈川大理) ○海原 大輔<sup>a</sup>・許 述<sup>a</sup>・上村 大輔<sup>b</sup>・有本 博一<sup>a</sup>  
 Enantioselective Total Synthesis of Halichlorine (<sup>a</sup>Graduate School of Life Sciences, Tohoku Univ.; <sup>b</sup>Faculty of Science, Kanagawa Univ.) ○UNABARA, Daisuke<sup>a</sup>; XU, Shu<sup>a</sup>; UEMURA Daisuke<sup>b</sup>; ARIMOTO Hirokazu<sup>a</sup>

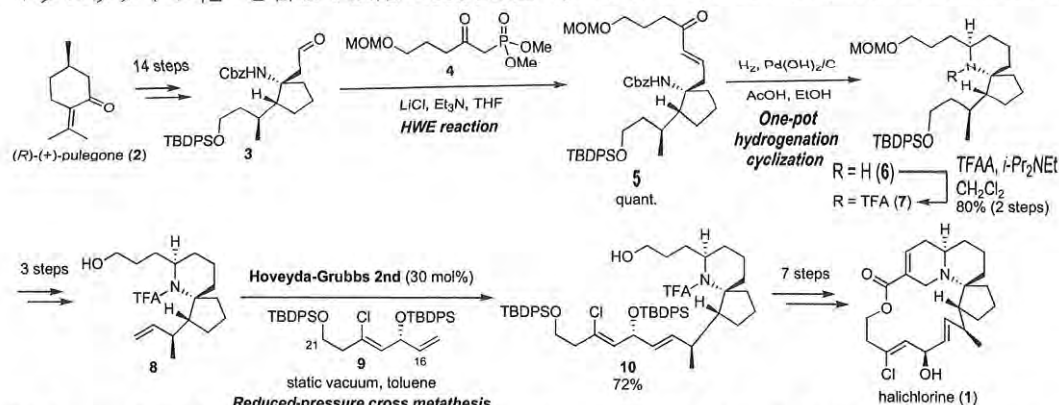
**Abstract** : Enantioselective total synthesis of halichlorine is described using one-pot azaspiro cyclization under hydrogenation condition and reduced-pressure cross metathesis as key steps.

**Keywords** : Halichlorine; Total Synthesis; Natural Products; Alkaloids; Metathesis

ハリクロリン (1) は、1996 年、上村らによってクロイソカイメン *Halichondria Okadai* から単離・構造決定されたアルカロイドである<sup>1)</sup>。本天然物は、血管内皮細胞接着分子 VCAM-1 の発現阻害活性<sup>1)</sup>ならびに L 型カルシウムチャネル阻害活性<sup>2)</sup>を有しており、医薬品のリード化合物として期待されている。連続する C9, C13, C14 位を含む全 5 つの不斉中心、6-アザスピロ[4.5]デカン骨格、15 員環マクロラクトン骨格が構造上の特徴である。今回我々は、水素添加条件によるワンポットアザスピロ環化反応<sup>3)</sup>と減圧条件によるクロスメタセシス反応を鍵反応として、ハリクロリンの不斉全合成を達成したので、その詳細を報告する。



(*R*)-(+)-pulegone (2) より 14 段階で誘導可能なアルデヒド 3<sup>4)</sup>と、別途合成したホスホン酸エステル 4 との Horner-Wadsworth-Emmons 反応によって、 $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン 5 を合成した。得られた不飽和ケトン 5 に対し、水素添加条件によるワンポットアザスピロ環化反応を行って、環化体 6 としたのち、窒素原子を保護して TFA アミド 7 を高収率で得た。化合物 7 より誘導した化合物 8 と別途合成した C16-C21 セグメント 9 は、クロスメタセシス反応によって連結した。Static vacuum (静的減圧) 条件<sup>5)</sup>を適用することで、再現性よく目的化合物 10 が得られることを見出した。最後に、閉環メタセシス反応<sup>6)</sup>と、椎名マクロラクトン化<sup>7)</sup>を含む 7 段階の変換を経て、ハリクロリンの不斉全合成を達成した<sup>8)</sup>。



[References] 1) M. Kuramoto et al., *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3867; 2) Y. Tsubosaka et al., *Eur. J. Pharmacol.* **2010**, 628, 128; 3) H. Arimoto et al., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3583; 4) S. Xu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 5848; 5) H. E. Blackwell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 58; 6) Y. Matsumura et al., *Org. Lett.* **2004**, 6, 965; 7) I. Shiina et al., *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7535; 8) S. Xu et al., *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 367.

## 1 H7-17 A

## 脂肪細胞分化阻害を示す海洋性天然物

(神奈川大理) ○山本啓太・丸範人・川添嘉徳・上村大輔

A marine natural product that inhibits fat cell differentiation. (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○YAMAMOTO, Keita; MARU, Norihito; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

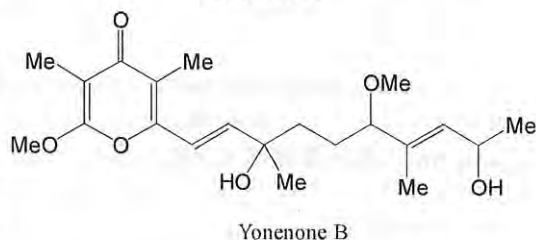
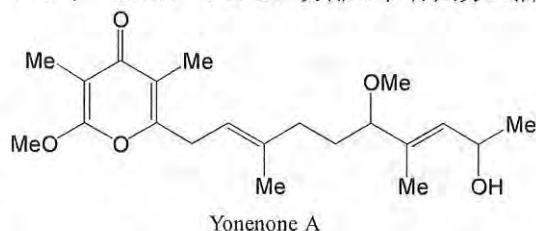
**Abstract** : An obesity is one of the biggest issues worldwide because it is the highest risk factor for life style related diseases. To propose promising drug candidates for the treatment or prevention of obesity, we tried to isolate the substances that inhibit fat cell differentiation from blue-green algae collected in Ishigaki Island. Our efforts successfully identified a novel natural product having a  $\gamma$ -pyrone moiety. The compound inhibited the adipogenesis of 3T3-L1 cells ( $EC_{50}$ =ca.420nM), in contrast, did not show any cytotoxicity against 3T3-L1 or HeLa cells even at a concentration of 50  $\mu$ M. Thus, the compound may be helpful for the obesity treatment.

**Keywords** : 3T3-L1 cell; natural products;  $\gamma$ -pyrones;

藍藻類は光合成を行う原核生物であり、新たな医薬品の探索源として期待されている。これまでも海産藍藻由来の抗がん作用、抗菌作用、抗炎症作用を有する天然物が単離・構造決定されている。また、肥満は多くの生活習慣病の原因となるため、効果的な治療法や予防法が求められている。今回私達は、有効な治療薬となるリード化合物を提供する目的で、石垣島産藍藻から脂肪細胞分化を阻害する活性を指標に海洋生物由来天然有機化合物の探索を試みた。

石垣島にて採集した藍藻の含水メタノール抽出物を酢酸エチルと水により分配した。有機層を ODS シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いてさらに分離し、各画分の活性を評価したところ、60%含水メタノール画分に 3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害活性を認めた。この活性画分を逆相の HPLC を用いて精製を進め、化合物 1、2、3 を単離することに成功した。これら化合物は各種スペクトル解析から、 $\gamma$ -ピロン骨格を有する新規化合物であることが明らかとなった。これらの化合物について、Yonenone A, Yonenone B1, B2 と命名した。現在、詳細な立体構造を解析中である。

また、Yonenone A は 3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化を約 420 nM で阻害したのに対し、3T3-L1 細胞や HeLa 細胞に対しては 50  $\mu$ M の濃度でも顕著な毒性を示さなかった。以上の結果は、Yonenone A が有効な肥満の治療薬となる可能性を示唆するものである。



## 脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンの ケミカルバイオロジー

(神奈川大理) ○田中陽子・片山知昭・川添嘉徳・上村大輔  
Chemical biology of (-)-ternatin, a fat accumulation inhibitor  
(Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry)

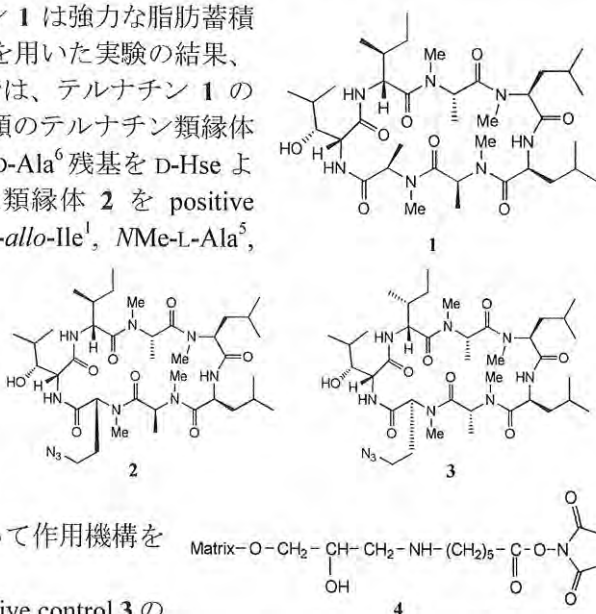
○TANAKA, Yoko; KATAYAMA, Tomoaki; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Ternatin, a cyclic heptapeptide isolated from the mushroom *Coriolus versicolor*, shows a strong inhibitory effect for fat accumulation, which makes this natural product promising candidate for treatment of metabolic syndrome. In this study, we tried to elucidate the mechanism of action of ternatin. To this end, we synthesized two ternatin derivatives. One is the substitution of amino acid, as a positive control. Another is a stereoisomer of positive control compound. We will identify the target protein of ternatin with these two analogues.

**Keywords** : ternatin; fat accumulation inhibitor; chemical biology; cyclic peptide

カワラタケより抽出されたテルナチン **1** は強力な脂肪蓄積阻害活性を持つ。さらに、糖尿病マウスを用いた実験の結果、血糖値の低下も確認された<sup>[1]</sup>。本研究では、テルナチン **1** の作用機構解明を目指して、まずは二種類のテルナチン類縁体の合成を行った。テルナチン **1** の NMe-D-Ala<sup>6</sup> 残基を D-Hse より合成されるアジド誘導体に置換した類縁体 **2** を positive control として設計した。さらに、D-*allo*-Ile<sup>1</sup>, NMe-L-Ala<sup>5</sup>, NMe-D-Ala<sup>6</sup> 残基をそれぞれ D-Ile<sup>1</sup>, NMe-D-Ala<sup>5</sup>, NMe-L-Ala<sup>6</sup> 残基に変えた立体異性体に大幅な活性の低下が見られることから<sup>[2]</sup>、立体異性体の NMe-L-Ala<sup>6</sup> 残基をアジド誘導体に置換した類縁体 **3** を negative control とした。これらをビーズ **4** にカップリングし、標的生体分子を同定することによって作用機構を明らかにしていく。

液相法により positive control **2**、negative control **3** の合成を完了し、アジド基を還元することによりアミノ基とした。positive control は EC<sub>50</sub>: 4.28 μg/ml で脂肪蓄積阻害活性を示したのに対し、negative control は顕著な活性を示さなかった。このことから、これらの化合物は分子プローブとして有効であると判断された。二つの化合物をビーズ **4** とカップリングさせることで親和性カラムを作成し、現在 3T3-L1 細胞の抽出液を用いて細胞内標的タンパク質の同定を試みている。



[1] Kobayashi, K.; Kawashima, H.; Takemori, K.; Ito, H.; Murai, A.; Masuda, S.; Yamada, K.; Uemura, D.; Horio, F.

*Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, *427*, 299-304

[2] Simokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 438-446.

## 2 G7-40 A

## タンパク質リン酸化酵素 GSK-3 $\beta$ の阻害 活性を有する渦鞭毛藻由来天然物探索

(神奈川大理) ○山本啓太・大島貴則・川添嘉徳・上村大輔

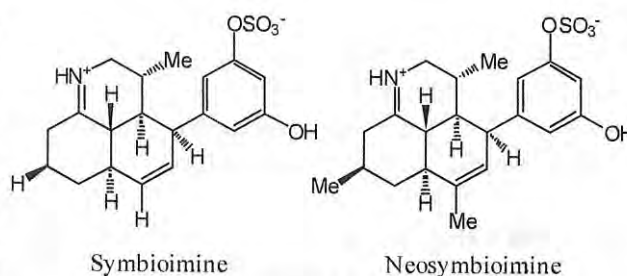
A study on the search for natural products from dinoflagellate which inhibit protein kinase, GSK-3 $\beta$ . (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○YAMAMOTO, Keita; OSHIMA, Takanori; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

**Abstract:** GSK-3 $\beta$ , a protein serine/threonine kinase, is associated with a lot of diseases including Alzheimer's disease, cancer, and diabetes. Thus, small molecule compounds that modulated an activity of this enzyme might be helpful to treat the diseases stated above. In this study, we are trying to look for novel compounds from large scale cultured symbiotic dinoflagellate in flatworm which show an inhibitory effect against GSK-3 $\beta$ . In this presentation, we will discuss in detail.

**Keywords:** symbiotic dinoflagellate; GSK-3 $\beta$ ; isolation and structure Determination

GSK-3 $\beta$  (Glycogen Synthase Kinase 3 $\beta$ ) はタンパク質セリン・スレオニンリン酸化酵素であり、アルツハイマー病、ガン、糖尿病などの様々な疾患に関連する因子である事が指摘されている。従って、この酵素の活性を変調させるような化合物は、このような疾患に対する治療薬として機能する可能性がある。本研究では大量培養した大ヒラムシに共生する渦鞭毛藻から、GSK-3 $\beta$  阻害の活性を指標として新規天然物の探索を行うことを目的としている。

私達は、各種海洋生物に共生する渦鞭毛藻について、ライブラリー化を行い、現在 52 種類の鞭毛藻を所有している。これまでの私達の予備検討実験からそのうち数種類の粗抽出物について GSK-3 $\beta$  の阻害活性があることが示されている。本実験ではまず、阻害活性を示した渦鞭毛藻について、ES タイプの海水栄養補助剤を 2% 添加した滅菌海水を培地として大量培養を行った。大量培養により得られた藻体を 80% 含水エタノールで抽出し、抽出物を酢酸エチルと水で分配した。これらの画分に対し GSK-3 $\beta$  阻害活性試験を行ったところ、結果として大ヒラムシ由来渦鞭毛藻の酢酸エチル層が阻害活性を示した。この酢酸エチル層を G3000S ゲルカラムクロマトグラフィーを用いて 5 画分に分画し、阻害活性試験を供した。その結果エタノール画分が阻害活性を示した。エタノール画分を PLC によりメタノール：ベンゼン=1：4 の条件でさらに 5 画分に分けた。これら 5 画分はそれぞれが GSK-3 $\beta$  阻害活性を示し、NMR スペクトルでは共通したシグナルが見られた。現在は逆相の HPLC による精製を検討中である。



## 3 G2-57 A

クロイソカイメン共生微生物由来メタゲ  
ノムライブラリーの構築および解析

(神奈川県立理工学研究所・沖縄科学技術研究基盤整備機構・慶應大学理工)  
阿部孝宏・秋山清隆・宮本憲二・榊原康文・内藤隆之・上村大輔

Construction and Analysis of a Metagenomic Library from *Halichondria okadai* (Faculty of Science, Kanagawa University; Okinawa Institute of Science and Technology; Faculty of science and Technology, Keio University) ABE, Takahiro; AKIYAMA, Kiyotaka; MIYAMOTO, Kenji; SAKAKIBARA, Yasubumi; NAITO, Takayuki; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : We isolated a pigment production clone from Fosmid library derived from marine sponge *Halichondria okadai*, and succeed in elucidation of new compounds, halichrome A. Then, we sequencing and analyzing this pigments biosynthesis gene cluster.

**Keywords** : metagenome; sponge; *Halichondria okadai*; natural product

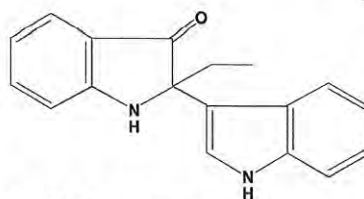
カイメンには多数の微生物が共生しており、それらが産生する生理活性物質を多分に含有しているが、そのうち培養が可能なものはわずかである。一方、培養を経ないメタゲノム法はこれら共生微生物の生理活性物質に関する知見を得るのに有効な手法であると考えられる。既に演者らはハリコンドリノ B<sup>1)</sup> などのさまざまな生物活性物質を輩出してきたクロイソカイメン *Halichondria okadai* を用い、その共生微生物由来ゲノム DNA を抽出・Fosmid ライブラリ<sup>2)</sup> 及び BAC ライブラリの構築に成功している。

本ライブラリを用いたスクリーニングの結果、演者らは Fosmid ライブラリより色素生産株を単離し(Fig. 1)、本クローンの培養液より黄色色素を単離した。さらに構造解析を行い、本物質が分子式  $C_{18}H_{16}N_2O$  のビスインドール様の新規化合物であることを明らかとし、93 回化学会年会において報告している(Fig. 2)<sup>3)</sup>。そこで本研究では、色素生産クローンの Fosmid のシーケンス解析を試みた。

解析の結果、本クローン上に Flavin-monooxygenase と相同性を示す遺伝子を確認した。本遺伝子は全長 1344 bp であり、NCBI のデータベースを用いて相同性検索を行った結果、*Roseobacter* sp. の monooxygenase と高い相同性 (87%) を示した。



Fig. 1



halichrome A

Fig. 2

1) D. Uemura, K. Takahashi, T. Yamamoto, C. Katayama, J. Tanaka, Y. Okumura, and Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4796-4798 (1985).

2) T. Abe, F. P. Sahin, K. Akiyama, T. Naito, M. Kishigami, K. Miyamoto, Y. Sakakibara, and D. Uemura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 76, 633-639 (2012).

3) T. Abe, A. Kukita, K. Akiyama, T. Naito, D. Uemura, *Chem. Lett.*, 41, 728-729 (2012).

## 3 H6-51 A

環状ドデカペプチド lyngbyacyclamide A  
および B の合成研究

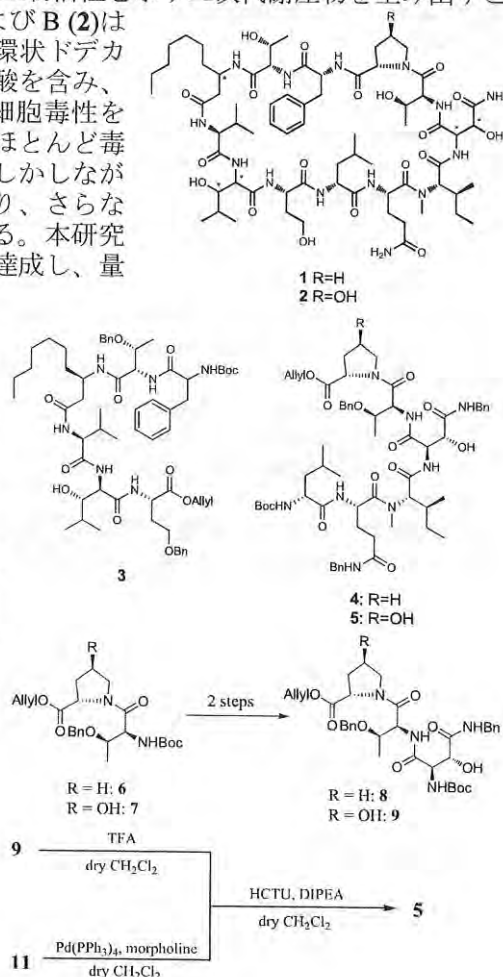
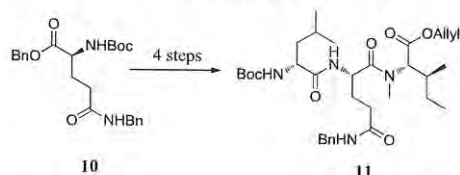
(神奈川県) ○堀越美帆・奈良崎唯・増田駿・杉山佳代・丸範人・上村大輔  
Synthetic study of lyngbyacyclamides A and B, a cyclic dodecapeptide (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○HORIKOSHI, Miho; NARASAKI, Yui; MASUDA, Shun; SUGIYAMA, Kayo; MARU, Norihito; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Lyngbyacyclamides A and B are cyclic dodecapeptides that were isolated from the marine cyanobacteria *Lyngbya* sp. These natural products contain many uncommon amino acids and show significant cytotoxicity toward B16 cells but not toward brine shrimp. In the current study, we carried out to achieve the total synthesis of lyngbyacyclamide A that is cyclized from linear dodecapeptide and to achieve the total synthesis of lyngbyacyclamide B.

**Keywords** : natural products; total synthesis; cyclic peptide

1. 緒言 藍藻の一種である *Lyngbya* 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。lyngbyacyclamide A (1) および B (2) は 2010 年に海洋藍藻 *Lyngbya* 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>。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供給が必要である。本研究では lyngbyacyclamide A および B の全合成を達成し、量的供給を可能にすることを目指した。

2. 結果 lyngbyacyclamide A および B の右フラグメントにおいて上下のセグメントに分けヘキサペプチド 5 の合成を行った。上部セグメントにおいて、ジペプチド 6, 7 を Boc の除去、(2*R*,3*R*)-Boc-β-OH-Asn(Bzl)-OH との縮合を経て、トリペプチド 8, 9 とした。また、下部セグメントにおいても、10 の Bn の除去、NMe-Ile-OAll、Boc-D-Leu-OH との縮合を行いトリペプチド 11 とした。9, 11 を用いて縮合を行い lyngbyacyclamide B の右フラグメントのヘキサペプチド 5 を合成した。また、同様にアミノ酸の縮合により左フラグメントも合成している。なお、lyngbyacyclamide A の右フラグメントを合成するとともに、直鎖ドデカペプチドの条件を検討している。



1) Maru, N.; Ohno, O.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 6384-6387



## シンビオジノライド C94-C104

## フラグメントの立体発散的合成

(岡山大院自然科学<sup>1</sup>・神奈川大理<sup>2</sup>) ○川久保 陽平<sup>1</sup>・藤原 敬之<sup>1</sup>・高村 浩由<sup>1</sup>・門田 功<sup>1</sup>・上村 大輔<sup>2</sup>

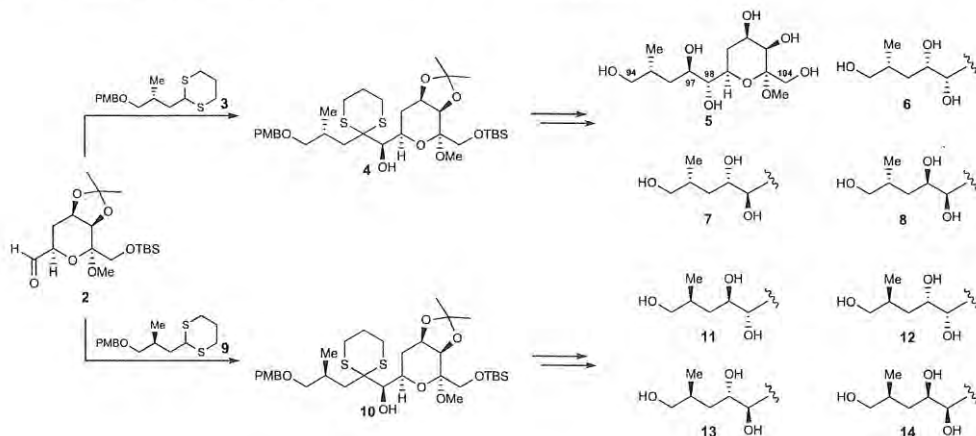
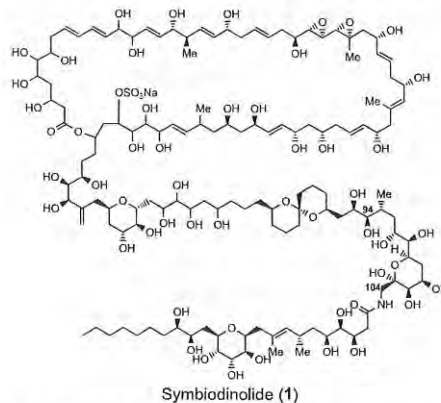
Stereodivergent Synthesis of the C79-C104 Fragment of Symbiodinolide (Okayama University<sup>1</sup>, Kanagawa University<sup>2</sup>) ○KAWAKUBO, Yohei<sup>1</sup>; FUJIWARA, Takayuki<sup>1</sup>; TAKAMURA, Hiroyoshi<sup>1</sup>; KADOTA, Isao<sup>1</sup>; UEMURA, Daisuke<sup>2</sup>

**Abstract** :  $\alpha$ -Hydroxy ketone was synthesized by using the coupling reaction with the aldehyde corresponding to the C98-C104 moiety and the dithiane corresponding to the C94-C97 moiety. All of the eight candidate compounds of C94-C104 fragment were stereodivergently synthesized by using the diastereoselective reduction as the key reaction. Comparison of the NMR spectra data between the eight synthetic products and the natural product is currently underway.

**Keywords** : Symbiodinolide; Polyol Macrolide; Structural Determination; Stereodivergent Synthesis

我々は、海洋天然物シンビオジノライド(**1**)の立体構造の決定を目的とした合成研究を展開している。今回、**1**の C94-C104 フラグメントの立体発散的な合成を行ったので報告する。

まず、アルデヒド**2**と別途合成したジチアン**3**とのカップリングによりアルコール**4**を合成した。**4**を共通中間体とし、キレーション制御型のジアステレオ選択的還元を行い C97,C98 位のヒドロキシル基が *anti* 配置である C94-C104 フラグメント**5**及び**7**を合成した。また、アルコール**4**より Felkin-Anh 型のジアステレオ選択的還元を行い C97,C98 位のヒドロキシル基が *syn* 配置である C94-C104 フラグメント**6**及び**8**を合成した。さらに、アルデヒド**2**のカップリングパートナーとしてジチアン**9**を用いてアルコール**10**へと変換し、先と同様のジアステレオ選択的還元を駆使し、ヘキサオール(**11-14**)の合成を達成した。現在、**8**つの合成品と天然物との NMR データの比較を行っている。



## 二核ロジウム錯体を基盤とした効率的な 水の光還元システムの構築と理論的な メカニズム研究

(神奈川大院理・神奈川大理) ○片岡 祐介・尾上 卓弥・川本 達也  
Construction of Efficient Water Photo-Reduction System based on Dinuclear Rhodium(II) Complexes and Theoretical Mechanism Study (Kanagawa Univ.) ○KATAOKA, Yusuke; OGAMI, Takuya; KAWAMOTO, Tatsuya

**Abstract** : Efficient photochemical water reduction to generate H<sub>2</sub> was achieved using dinuclear rhodium(II) carboxylate complex as a catalyst coupled with triethylamine as a electron donor and [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)](PF<sub>6</sub>) as a photosensitizer.

**Keywords** : Dirhodium Complexes; Hydrogen Evolution; Water Reduction System; Quantum Chemistry Calculation

**[緒言]** 触媒を使用した水の光還元による水素生成反応は、クリーンエネルギーとして期待されている水素分子を得る為の理想的な手段の一つである。これまでに発表者は、ディスプレイ型 Paddlewheel 型二核ロジウム錯体 [Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C-R)<sub>4</sub>] 及びそれらを骨格とした多孔性配位高分子錯体が、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (光増感剤) /methy-viologen (電子伝達物質) 共存下で、水素発生触媒として機能する事を報告してきた<sup>[1]</sup>。しかしながら、それらの二核ロジウム錯体の触媒効率は、極めて低い為、光還元システムの大幅な改良が必要であると考えられた。そこで本研究では、より効率的な水の光還元システムの構築を目指し、優れた光増感剤作用が報告されている [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub> (**Ir-PS**; ppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine)を使用した光還元システムを構築し、その触媒活性の評価を行った。更には、電気化学測定と量子化学計算の結果から、Paddlewheel 型二核ロジウム錯体の水素発生反応メカニズムが推測できた為、それらの研究成果についても報告を行う。

**[結果]** 水素発生触媒には、Paddlewheel 型二核ロジウム錯体の代表例である酢酸ロジウム二核錯体 [Rh<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]を使用し、犠牲剤には、[Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub>を還元的に消光する事ができる Triethylamine (TEA)を使用する事で、図1に示す様な光還元システムを構築した。最適条件下において可視光照射を行った所、7700 TON (per Rh<sub>2</sub> complex)の触媒サイクルで反応が進行する事が確認できた。この触媒効率は、既報のどの水素発生錯体触媒の効率よりも高い値である。また、Dispersion 補正を行った DFT 計算(DFT-D)により、反応中間体であるのヒドリド錯体[H-Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>0-1</sup>の構造を断定する事ができ、更には、Gibbs Free Energy を使用して、酸化還元電位を算出する事に成功した。それらの結果と実験結果との比較の詳細は、発表当日に報告を行う。

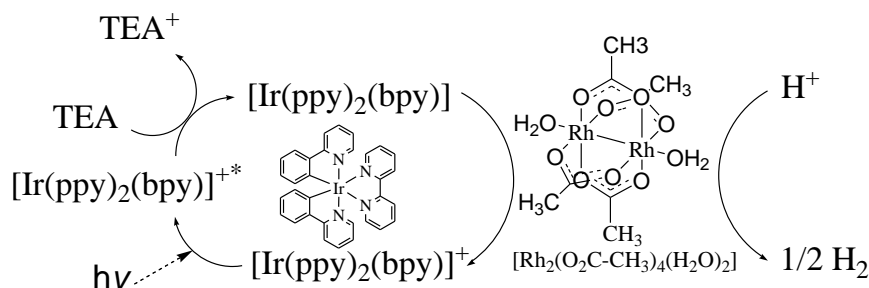


図1. 本研究で構築した光還元システムとその電子移動過程

[1] Y. Kataoka et al. *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 358.

## 新規シクロメタレート型イリジウム錯体の 発光特性と光増感作用

(神奈川大院理) ○後藤 幸太・片岡 祐介・川本 達也

Emission and photosensitizing properties of novel cyclometalated iridium complexes (Kanagawa Univ.) ○GOTO, Kota; KATAOKA, Yusuke; KAWAMOTO, Tatsuya

**Abstract** : A new series of heteroleptic cyclometalated iridium complexes,  $[\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{L}2)]\text{PF}_6$  ( $\text{L}1 = 2\text{-phenylpyridine}$  or  $2,4\text{-difluorophenylpyridine}$ ,  $\text{L}2 = 2\text{-(2-pyridyl)benzothiazole}$ ), were synthesized and characterized by means of elemental analysis,  $^1\text{H-NMR}$ , ESI-MS, and X-ray diffraction analysis. We confirmed that these complexes show strong emissions in fluid THF solution at room temperature and their emissions are effectively quenched by the addition of a small amount of triethylamine. The properties as a photosensitizer of these complexes were also investigated.

**Keywords** : Cyclometalated Iridium Complex; Photosensitizer; Emission

シクロメタレート結合を有するイリジウム錯体は優れた発光特性を示す為、有機EL素子の発光ドーパントとして期待されている。また、イリジウム錯体の配位子を変化させることで様々な発光色を示すことが明らかになっており、更には、光増感剤としての機能も報告されている。本研究では  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $2\text{-phenylpyridine}$  の反応、および  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $2\text{-(2,4-difluorophenyl)pyridine}$  の反応から塩素架橋イリジウム二核錯体<sup>1)</sup>、Complex 1 および Complex 2、を合成し、さらに Complex 1 と 2 を新たに合成した  $2\text{-(2-pyridyl)benzothiazole}$  (Ligand) と反応させることで、二種類の配位子からなるシクロメタレート型イリジウム錯体、Complex 3 および Complex 4、を合成した。これら錯体は、 $^1\text{H NMR}$  および IR スペクトル、元素分析、ESI-MS、単結晶 X 線構造解析によって目的とする

シクロメタレート型イリジウム錯体であることが確認できた。Complex 3 および Complex 4 の発光スペクトルから、室温においても THF 溶液は強い発光を示すこと、さらに、その発光は少量の Triethylamine を加えることで効率的に消光することも確認できた。そこで、これら錯体の光増感剤としての特性を調査した。その結果、水の光還元触媒反応において光増感作用を有することが明らかとなった。

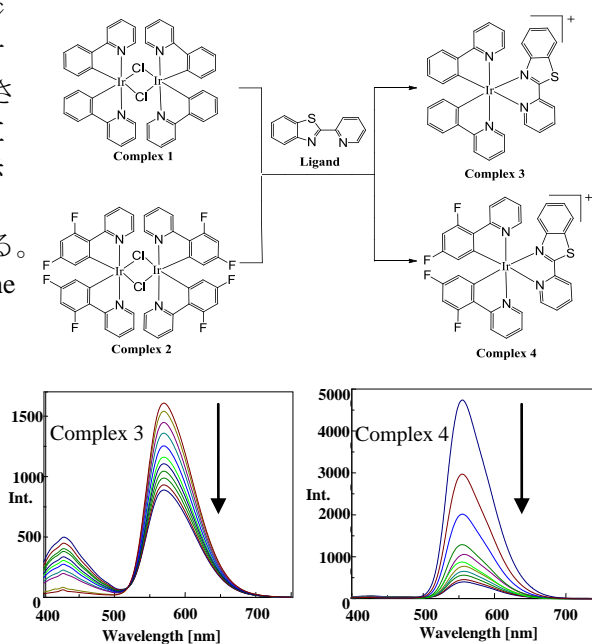


Fig. Emission spectra of Complex 3 and Complex 4 in the presence of triethylamine

1) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210-217.

## カルボン酸架橋パラジウム(II)錯体を 用いた水の光還元触媒反応

(神奈川大院理) ○北村 匠磨・片岡 祐介・川本 達也

Photocatalytic reduction of water by carboxylate-bridged palladium(II) complexes (Kanagawa Univ.) ○KITAMURA, Takuma; KATAOKA, Yusuke; KAWAMOTO, Tatsuya

**Abstract** : We prepared carboxylate-bridged dipalladium(II) complexes with cyclometalated 2-phenylbenzothiazole ligands and confirmed their ability to catalyze photoreduction of water. The effects of carboxylate-bridged moieties, i.e., acetate, trifluoroacetate, and benzoate, in photocatalytic reduction of water were investigated.

**Keywords** : Photoreduction Reaction; Dipalladium Complex; Carboxylate-Bridged Complex

【緒言】触媒を利用した水の光還元反応は、環境やエネルギー問題の観点から水素分子を得るための有効な手段として注目されており、特に白金錯体などの分子触媒を用いた研究がこれまで精力的に行われてきた。また、最近、より安価な金属であるニッケルを中心金属とする錯体が有効な触媒となることも報告された。しかしその一方で、同族のパラジウム錯体を用いた水の光還元反応の例はほとんど知られていない。そこで私たちは、2-phenylbenzothiazole を配位子として用いてカルボン酸架橋パラジウム(II)二核錯体を合成し、その構造とともに水の光還元反応における触媒作用を明らかにすることを研究の目的とした。また、酢酸をトリフルオロ酢酸および安息香酸に置き換えたカルボン酸架橋パラジウム(II)錯体を合成し、架橋部分の触媒作用への影響についても検討した。

【実験】2-phenylbenzothiazole を配位子として用いて、酢酸中で酢酸パラジウム(II)と反応させることで $[(C_6H_4C_7H_4NS)Pd(\mu-OAc)]_2$ (**1**)を合成した。また、**1** をトリフルオロ酢酸または安息香酸中にて配位子交換をすることで $[(C_6H_4C_7H_4NS)Pd(\mu-TFA)]_2$ (**2**)と $[(C_6H_4C_7H_4NS)Pd(\mu-OOPh)]_2$ (**3**)を合成した。これらの錯体は $^1H$  NMR、IR、吸収および発光スペクトル、サイクリックボルタンメトリー、元素分析、単結晶 X 線構造解析により同定した。

【結果と考察】X 線構造解析の結果、**1** は酢酸が架橋配位子としてパラジウムに配位し、2-phenylbenzothiazole のフェニル基の炭素原子とチアゾール環の窒素原子が配位したシクロメタレート型パラジウム二核構造であると決定することができた(Fig. 1)。また、DMF 中で酢酸を添加して**1** の電気化学測定を行ったところ、還元側に酢酸量に対応して電流値の増加が観測された。水の光還元反応は、閉鎖系循環装置にて行った。パラジウム(II)錯体(**1-3**)を触媒として用いて、 $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$  (光増感剤)、トリエチルアミン (犠牲剤) の存在下、水と THF の混合溶媒中で 420 nm より長波長の可視光を照射した。その結果、いずれの場合も 600TON を超える触媒活性を観測することができた(Fig. 2)。

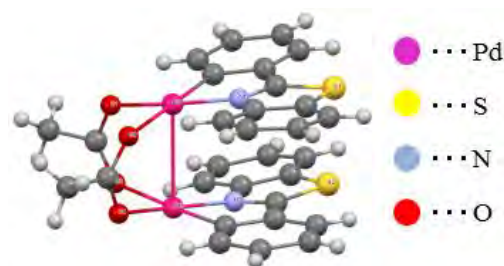


Fig. 1 Structure of Complex 1

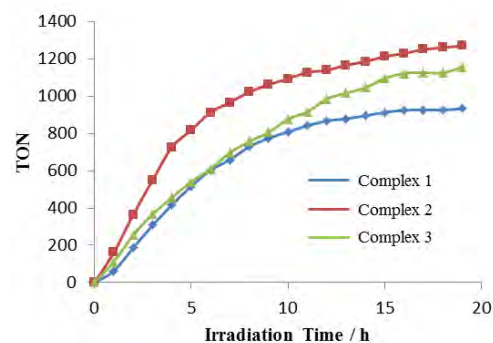


Fig. 2 Turnover number in the catalytic system containing Complex 1, 2 or 3

## 電子伝達部位 Cu<sub>A</sub> のモデル錯体

(神奈川大理) ○高橋 航・根立 祐希・川本 達也

Model complexes of the Cu<sub>A</sub> electron transfer site

(Kanagawa Univ.) ○TAKAHASHI, Wataru; NEDACHI, Yuki; KAWAMOTO, Tatsuya

**Abstract :** It is thought that the sulfur-bridged dinuclear copper complexes derived from the cyclic octacopper complexes are in the mixed valence state of Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>. The structural and spectroscopic features of these complexes are similar to those of the Cu<sub>A</sub> site in cytochrome *c* oxidase.

**Keywords :** Copper Complex, Mixed Valence Compound, Cu<sub>A</sub> Model Complex

【緒言】シトクロム *c* 酸化酵素の Cu<sub>A</sub> サイトは、シトクロム *c* から供給される電子を活性中心まで伝達する役割を果たしている。チオラト架橋二核コアからなる構造(Fig. 1)およびその興味深い電子状態から多くのモデル錯体が合成されてきた<sup>1)</sup>。そして、基本的な電子状態や構造を再現したモデル錯体は報告されたが、その数は少なく、また、銅-銅間の距離などのより詳細な構造や分光学的性質を再現したものはいまだに知られていない。一方、私たちは金属イオンと反応させることで N,S-キレート二座配位子として機能するベンゾチアゾリン類と銅(II)イオンとの反応により酸化還元活性な環状八核銅錯体が得られ<sup>2)</sup>、さらにその八核錯体に酸素分子を反応させることでチオラト架橋銅二核錯体が生成することを明らかにした<sup>3)</sup>。今回、その二核錯体の分光学的性質と構造をより詳細に検討することで、それが極めて電子伝達部位 Cu<sub>A</sub> に近いものであることがわかったので報告する。

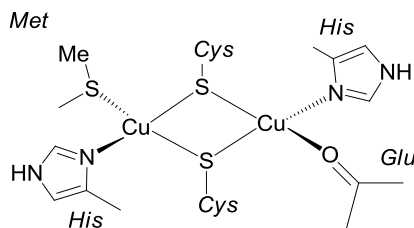


Fig. 1 molecular structure of Cu<sub>A</sub> in cytochrome *c* oxidase.

【実験】窒素雰囲気下、2-(4-ジエチルアミノ)フェニルベンゾチアゾリンと酢酸銅(II)をモル比 2:1 で反応させることにより得られた環状八核錯体(1)を、クロロホルム中、酸素分子と反応させることにより、暗緑色粉末(2)を合成した。この 2 を水素化ホウ素ナトリウムで還元することで黄土色粉末(3)を得た。

【結果と考察】2 の X 線結晶解析の結果、それはチオラト架橋二核錯体であり(Fig. 2)、配位子の結合距離や結合角から電子が非局在化した、いわゆるノンイノセントな配位子を有すると考察した。また、吸収スペクトルをはじめとする各種測定結果は、2 が Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup> の混合原子価状態にあることを示した。2 を還元することで得られた 3 においても X 線結晶解析から二核構造を保持したまま配位子の還元が進行したことが確認できた。このことは、2 が中心金属で 2 電子、配位子部分で 2 電子の計 4 電子授受出来ることを示唆している。

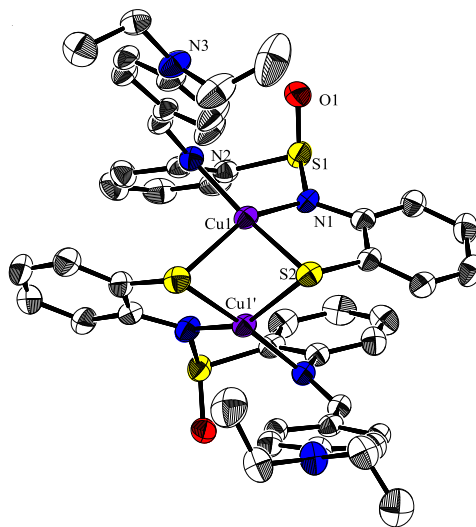


Fig. 2 molecular structure of 2.

1) M. G. Savellieff, Y. Lu, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **15**, 461 (2010).

2) T. Kawamoto, M. Nishiwaki, M. Nishijima, K. Nozaki, A. Igashira-Kamiyama and T. Konno, *Chem. Eur. J.*, **14**, 9842 (2008).

3) 高橋, 四ツ家, 宮崎, 川本, 第 62 回錯体化学討論会 1PA-094 (2012).

## ポリオキシメタレートをテンプレートとしたホスフィン金(I)単核種のクラスター化

(神奈川県) ○吉田拓也・野宮健司

Polyoxometalate-Mediated Clusterization of the Monomeric Phosphinegold(I) Species

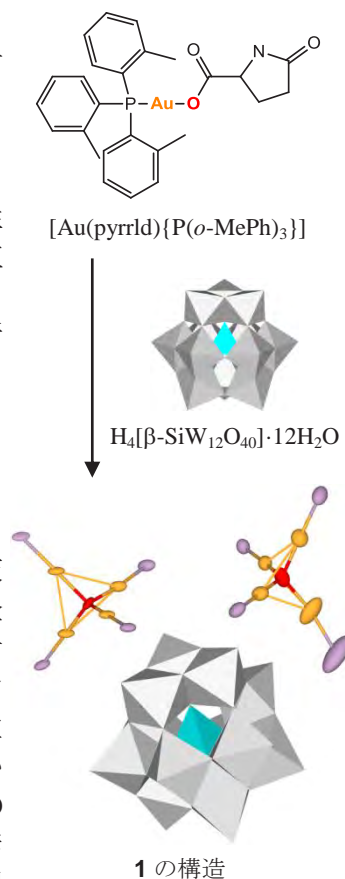
(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ○YOSHIDA, Takuya; NOMIYA, Kenji

**Abstract:** Novel tetraphosphinegold(I)oxonium cluster cation as a counterion of the polyoxoanion was formed by a reaction of gold(I)/carboxylate/P(*o*-MePh)<sub>3</sub> complex with β-Keggin polyoxometalate. The product was characterized by CHN elemental analysis, NMR and X-ray crystallography.

**Keywords:** Tetraphosphinegold(I)oxonium cluster cation, Keggin polyoxometalate, Clusterization, Phosphinegold(I) carboxylate precursor

**緒言** 最近我々は単核の金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応からカルボン酸配位子を脱離させると、架橋 O 原子を含む金(I)四核クラスターや金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩が得られることを明らかにした。<sup>1,2)</sup> ポリ酸塩による金(I)単核種のクラスター化には、ポリ酸塩の稜共有した O 原子が多中心活性部位として働くことが重要である。<sup>3)</sup> 本研究ではポリ酸塩の表面 O 原子の効果を調べるため、α-型の異性体である β-Keggin 型ポリ酸塩を用いたところ、架橋 O 原子を含む新たな金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩(**1**)を得たので報告する。

**方法・結果・考察** [Au(pyrrld){P(*o*-MePh)<sub>3</sub>}] (Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸)の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液に、H<sub>4</sub>[β-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O の EtOH/H<sub>2</sub>O 溶液を、モル比 8 : 1 となるように液液拡散法で反応させることで **1** の無色透明板状結晶を得た(収率 16.3%)。構造解析の結果、μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスターカチオン二つと β-Keggin 型ポリ酸アニオンの構造を確認した。二つの金(I)四核クラスターカチオンは構造が異なり、一方は三つの金(I)が作る三角平面外に位置した O 原子にさらに金(I)単核種が結合した三角錐に近い構造をとっており、もう一方は四つの金(I)のほぼ中心に O 原子が配置した四面体に近い構造をとっていた。CHN 元素分析の結果は、構造解析と対応する組成に <sup>1</sup>H NMR から観測された溶媒和の EtOH を三つ加えた組成[(Au{P(*o*-MePh)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>2</sub>[β-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·3EtOH であった。β-Keggin 型ポリ酸塩に存在する二種類の異なる稜共有 O 原子上に金(I)単核種が配位することで、二種類の金(I)四核クラスターカチオン種が形成したと考えられる。



1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.

2) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10085.

3) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1487.

# Zr 含有ポリオキソメタレート(POM)を Lewis 酸触媒とした含水溶媒系での向山 アルドール反応

(神奈川県) ○高倉 章・野宮 健司

Mukaiyama aldol reaction in aqueous media by Zr(IV)-containing POMs as Lewis acid catalyst (Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○TAKAKURA, Akira; NOMIYA, Kenji

**Abstract** : Catalytic activities of Mukaiyama aldol reaction in aqueous media by Zr(IV)-containing POMs as Lewis acid catalyst were evaluated. The reaction mechanism showing high anti-selectivity of the product was proposed.

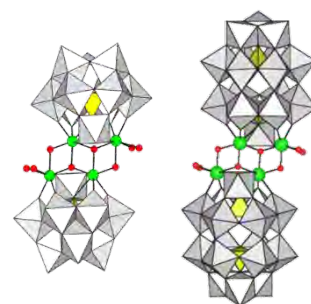
**Keywords** : Zr(IV)-containing POM; Mukaiyama aldol reaction; Aqueous mixed media; Reaction mechanism

**緒言** 当研究室ではこれまでに、種々の Zr/Hf 含有ポリ酸塩 (POM) を触媒に用いて含水混合溶媒中で向山アルドール反応 (Scheme 1.) を行い、その触媒活性を検討してきた。<sup>1-3)</sup> 本研究では Keggin POM(1) を用いた触媒反応について、反応基質の添加順序や反応時間を変更した実験を行い、反応機構の検討を行った。

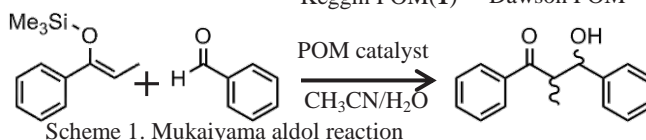
**方法** Zr 四核クラスターカチオン (Figure 1.) を含むサンドイッチ型 Keggin POM  $[\{Zr_4(H_2O)_4(\mu-OH)_2(\mu_3-O)_2\}(\alpha-1,4-PW_{10}O_{37})_2]^{8-}$  (1) 12.5  $\mu$ mol、反応基質 0.5 mmol を用いた向山アルドール反応を行った。その際反応基質の添加順序・時間を変化させ、Keggin POM(1) と反応基質間の相互作用や反応機構の検討を行った。

**結果・考察** 触媒反応の測定の結果、

Keggin POM(1) とベンズアルデヒドを 10 分反応させてからシリルエノールエーテルを加えた場合は TON = 29, 1 日間隔を空けた場合は TON = 14, 間隔が 1 週間では TON = 4 の結果が得られた。Keggin POM(1) は構造中 2 つの Zr-site にそれぞれ水分子が 2 つ配位しており、複数の Lewis 酸点が構築されている。攪拌時間が長くなると活性が低下するのは、ベンズアルデヒドが複数配位した低活性種が誘導された結果だと思われる。<sup>31</sup>P NMR による反応追跡から POM とシリルエノールエーテルの間に相互作用が確認された。Figure 2. のような環状の中間体を経由したアルドール反応が進行し、その際のシリルエノールエーテルと POM アニオン部分の反発から anti 体優先の経路で反応が進行する機構を提案した。



Keggin POM(1) Dawson POM



Scheme 1. Mukaiyama aldol reaction

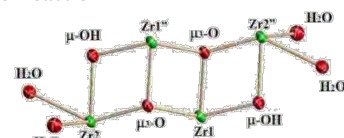


Figure 1. Zr<sub>4</sub> cluster cation

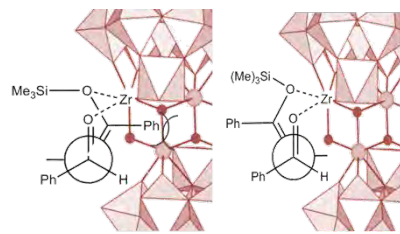


Figure 2. diastereoselectivity

1) K. Nomiya, K. Ohta, Y. Sakai, T. Hosoya, A. Ohtake, A. Takakura and S. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 800 (2013).

2) 坂井善隆, 野宮健司 第 59 回錯体化学討論会 **2PF-014** (2009).

3) 野宮健司, 坂井善隆, 太田和明, 大竹敦史 日本化学会第 5 回関東支部大会, **PA2a003**, (2011).

## アルミニウム(III)を組み込んだ新規 シリコタングステートの合成と分子構造

(神奈川大理) ○長田宏紀・松永諭・野宮健司

Syntheses and Molecular Structures of Novel Aluminum(III)-Containing Silicotungstates

(Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○OSADA, Hironori; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

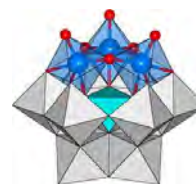
**Abstract :** Novel aluminum(III)-containing polyoxometalates with monomeric Keggin and open Wells-Dawson structures were obtained by a 1 : 3 molar-ratio reaction of tri-lacunary  $\beta$ -Keggin silicotungstate with aluminum nitrate in aqueous solution.

**Keywords :** Polyoxometalate; Aluminum; Keggin structure; Open Wells-Dawson structure

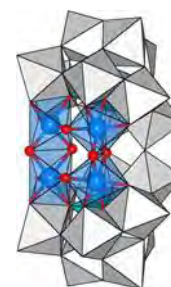
**緒言** 分子性の金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート (POM) は、基本骨格の一部を他の金属イオンで置換することで、新たな構造や物性の発現が期待できる。本研究では、Keggin 型シリコタングステート三欠損種  $[A-\beta-SiW_9O_{34}]^{10-}$  を出発錯体として  $Al^{III}$  を組み込んだ 2 種類の新規 POM  $[A-\beta-SiW_9O_{34}\{Al(OH_2)\}_3(\mu-OH)_3]^{4-}$  ( $\beta$ -Al3) および  $[\{Al_4(OH)_4(OH_2)_2\}(\beta,\beta-Si_2W_{18}O_{66})]^{8-}$  ( $\beta,\beta$ -Al4) の合成に成功したので報告する。

**実験**  $Na_9[A-\beta-SiW_9O_{34}H]\cdot 13H_2O$  と  $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$  をモル比 1 : 3 となるように水中で反応させ、Cs 塩とすることで  $\beta$ -Al3 を無色透明板状結晶 (収率 24.6 %) として、 $Et_2NH_2$  塩とすることで  $\beta,\beta$ -Al4 を無色透明柱状結晶 (14.6 %) として得た。キャラクタリゼーションは、単結晶 X 線構造解析, CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, Solution ( $^{27}Al$ ,  $^{29}Si$ ) NMR により行った。

**結果・考察** 構造解析の結果、 $\beta$ -Al3 は  $[A-\beta-SiW_9O_{34}]^{10-}$  の欠損部位に  $Al^{III}$  が 3 つ組み込まれた単量体 Keggin 構造であった。一方  $\beta,\beta$ -Al4 は、2 つの  $[A-\beta-SiW_9O_{34}]^{10-}$  が 2 本の W-O-W 結合で連結した  $[Si_2W_{18}O_{66}]^{16-}$  に  $\{Al_4(OH)_4(OH_2)_2\}^{8+}$  が組み込まれた open Wells-Dawson 構造であった。これまでに報告されている open Wells-Dawson 型 POM は、いずれも 2 つの  $\{\alpha-SiW_9\}$  からなる  $\alpha,\alpha$ -構造であり、 $\{\beta-SiW_9\}$  からなる  $\beta,\beta$ -構造は報告例が無い。これは  $\gamma$ -Wells-Dawson 型 POM と見なすことができ、初めての例である。



$\beta$ -Al3



$\beta,\beta$ -Al4

Fig. 1 Polyhedral and ball-and-stick representation of  $\beta$ -Al3 and  $\beta,\beta$ -Al4.



ホスファン金(I)四核クラスターカチオンとポリオキソ  
アニオンから成るクラスター間化合物を触媒前駆体と  
したジフェニルアセチレンの水和反応

(神奈川大理) ○新井 秀和・吉田 拓也・保田 裕太・長島 江里・野宮 健司

Hydration of Diphenylacetylene Catalyzed by Intercluster Compound Consisting of  
Tetraphosphanegold(I) Cluster Cation and Polyoxoanion

(Kanagawa Univ. Faculty of Science) ○ARAI, Hidekazu; YOSHIDA, Takuya; YASUDA, Yuta;  
NAGASHIMA, Eri; NOMIYA, Kenji

**Abstract** : Intercluster compound consisting of tetraphosphanegold(I) cluster cation and polyoxoanion was formed by reaction of gold(I)/carboxylate/phosphane complex with Keggin polyoxometalate. This product was used as a catalyst precursor for hydration of diphenylacetylene.

**Keywords** : Tetraphosphanegold(I) cluster cation, Keggin-type polyoxometalate, Catalyst precursor, Hydration, Diphenylacetylene

**1. 緒言** これまでに我々は、金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリオキソメタレート (POM) の反応から、カルボン酸配位子を脱離させることで架橋酸素原子を含む金(I)四核クラスターカチオンと POM アニオンから成るクラスター間化合物の形成を明らかにしている。<sup>1,2)</sup> 一方最近、ホスファン金(I)錯体を触媒に用いた有機合成反応が盛んに研究されている。<sup>3)</sup> 触媒活性種は *in situ* で誘導された単核の金(I)カチオン種[Au(PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>といわれている。本研究では、ホスファン金(I)クラスターカチオン種と POM から成るクラスター間化合物[ $\{[Au(PPh_3)]_4(\mu_4-O)\}_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2$  (**1**)<sup>1)</sup> を触媒前駆体としたジフェニルアセチレンの水和反応を行い、その触媒活性を検討した。

**2. 方法・結果・考察** 触媒前駆体として別途合成した(**1**)を、基質にジフェニルアセチレンを用い、1,4-dioxane/water = 4 : 1 混合溶媒中 (80 °C) で水和反応を行い<sup>4)</sup>、定量は HPLC で行った。目的物であるデオキシベンゾインの 24 h 後の TON は 137.3 で高い活性を示した (TON<sub>max</sub> = 150)。触媒反応後の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR の結果、金(I)四核クラスターカチオンはその構造を保持していなかった。POM 存在下で生成した[Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>が活性種と思われる。触媒前駆体に POM を含まない金(I)クラスターカチオン種 [ $\{[Au(PPh_3)]_4(\mu_4-O)\}(\text{BF}_4)_2$  (**2**) および [ $\{[Au(PPh_3)]_3(\mu_3-O)\}BF_4$  (**3**)] を用いた同様の反応では、どちらも TON が低く活性はみられなかった。しかし POM を添加すると **2, 3** は **1** と同程度の活性を示した。ジフェニルアセチレンの水和反応においてホスファン金(I)クラスターカチオン種を触媒前駆体に用いた場合、POM の有無が活性の発現に大きく影響することが明らかになった。

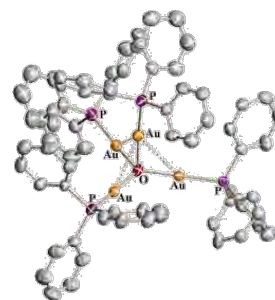


Fig.1 金(I)四核クラスターカチオン  
[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup>

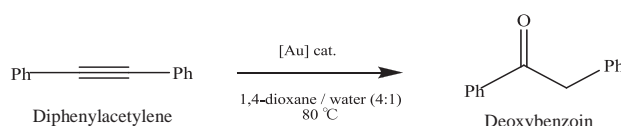


Table 1. 各触媒反応の結果

Catalyst precursor	deoxybenzoin TON	Conversion (%)
<b>1</b>	137.3	91.5
<b>2</b>	1.85	1.23
<b>3</b>	2.60	8.67

Reaction conditions : catalyst precursor 0.01mmol (Entry 1, Entry 2), 0.05mmol (Entry 3), Diphenylacetylene 1.50 mmol, N<sub>2</sub> 1 atm, 1,4-dioxane/water = 4:1 mixed solvent 6 mL

1) K. Nomiya, et. al., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.

3) H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 329.

2) T. Yoshida, et. al., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10085.

4) S. Gaillard, et. al., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13729.

## ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)クラスター —カチオン種の形成とポリ酸アニオンの効果

(神奈川大理) ○長島江里・新井秀和・保田裕太・吉田拓也・野宮健司

Synthesis of Phosphanegold(I) Cluster Cation Species by  
Polyoxometalate(POM)-Mediated Clusterization and Effect of POM

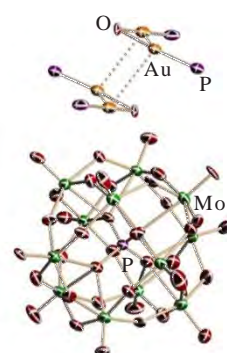
(Kanagawa University Faculty of Science) ○NAGASHIMA Eri, ARAI Hidekazu,  
YASUDA Yuta, YOSHIDA Takuya, NOMIYA Kenji

**Abstract** : The dimeric diphosphanegold(I) cation species with P(4-ClPh)<sub>3</sub> was synthesized as a counterion of Keggin POM. This cation was also isolated as an OTf salt by anion exchange. The OTf salt was the trigold(I)oxonium cluster species. The effect of POM was clarified. The product was characterized by CHN elemental analysis, NMR and X-ray crystallography.

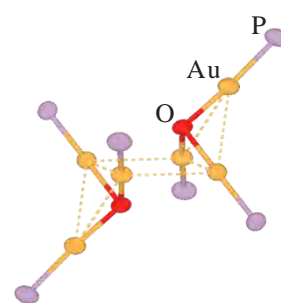
**Keywords** : Dimeric diphosphanegold(I) cation, Keggin-type polyoxometalate, Intercluster compound, Anion exchange, Tris{phosphanegold(I)}oxonium cation

**諸言** 最近我々は、単核の金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体と Keggin型 POMの反応からカルボン酸配位子を脱離させると、架橋 O 原子を含む金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする POM が得られることを明らかにした。<sup>1)</sup> またフェニル基の *p*-位を置換したホスフェン配位子を用いることで、 $\mu$ -OH 基 2つを含む金(I)二核錯体二量体の形成も明らかにしている。<sup>2)</sup> 本研究では金(I)/カルボン酸/P(4-ClPh)<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型 POM の反応から、金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする POM [Au{P(4-ClPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)]<sub>2</sub> [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub> (**1**)を合成した。対アニオンを OTfで交換して、金(I)クラスターカチオンに対する POM アニオンの効果を明らかにした。

**方法・結果・考察** 単核の金(I)錯体 [Au(RS-pyrrld){P(4-ClPh)<sub>3</sub>}] (Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸)と Keggin 型モリブド POM H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]・14H<sub>2</sub>O を反応させ、slow evaporation による結晶化から黄色板状結晶として **1** を得た(収率 11.2%)。構造解析の結果、 $\mu$ -OH 基で架橋された金(I)二核錯体二量体(四核クラスター)カチオンの構造を確認した。**1** を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 混合溶媒に分散し、OTfを充填したアニオン交換樹脂を加えバッチ法処理によるアニオン交換を行い、得られた粉体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 混合溶媒中から slow evaporation することで OTf 塩の無色透明ブロック状結晶(**2**)を得た(収率 28.6%)。構造解析の結果、**2** は  $\mu_3$ -O を含む金(I)三核クラスターの OTf 塩 [Au{P(4-ClPh)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)]<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>であった。結晶構造中では、金(I)三核クラスター間の aurophilic interaction により二量化していた。以上より POM アニオンの有無により金(I)クラスターカチオンの構造が変化し、POM アニオンとの相互作用が金(I)四核クラスターの構造の安定化に寄与していることを明らかにした。



1 の構造



2 の構造

1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.

2) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11418.

## Dawson 型ポリ酸塩六欠損種を出発錯体とした $\alpha_1$ -チタン(IV)二置換単量体および環状四量体の合成

(神奈川大理) ○増田佳奈・大竹敦史・長田宏紀・松永諭・野宮健司

Syntheses of Monomeric and Cyclic Tetrameric Species of Di-Titanium(IV)-Substituted  $\alpha_1$ - Dawson Polyoxometalate (POM) Derived from Hexa-Lacunary Dawson POM

(Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○MASUDA, Kana; OHTAKE, Atsushi; OSADA, Hironori; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

**Abstract** : Dimeric and cyclic tetrameric species of di-titanium(IV)-substituted Dawson POM were formed by adjusting pH to 1.0 and 4.0 of the solution containing the monomer.

**Keywords** : Polyoxometalate, Di-titanium-substituted species, Monomer, Dimer, Cyclic tetramer

**緒言** ポリ酸塩 (POM) の自己集積化に基づく多量化により、多段階酸化還元能を有する機能性ナノ構造体を構築することが可能である。そのため POM 多量体の合理的な設計・合成は、ナノサイエンスに向けて極めて重要なテーマと言える。本研究では、Dawson 型 POM 六欠損種  $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$  を出発錯体として用いて Dawson 骨格の belt 部分 2 か所がチタン (IV) で置換された単量体 “ $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{62-n}(\text{OH})_n]^{10-n-}$ ” (**Monomer**) を合成し、これを用いて、二量体  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{62})_2\{\mu\text{-Ti}(\text{ox})_2\}_2]^{20-}$  (**Dimer**) および環状四量体  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{60})_4(\mu\text{-O})_4]^{32-}$  (**Cyclic tetramer**) を合理的に合成することに成功した。

**実験・結果・考察** **Monomer** は 10 M 塩酸溶液中で  $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]$  と  $\text{TiCl}_4$  をモル比 1 : 10 で反応させることで、白色粉体として得た (収率 25.0 %)。**Monomer** を水に溶解し、pH 1.0 に調整後、当量の  $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{ox})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{KCl}$  を加え slow evaporation することで無色透明ブロック状結晶として **Dimer** を得た (収率 15.0 %)。X 線構造解析から、既報の POM と同様の  $\mu\text{-Ti}(\text{ox})_2$  で架橋された二量体であることが確認された。<sup>1)</sup> さらに、**Monomer** を水に溶解し、pH 4.0 に調整後  $\text{KCl}$  を加えることで無色透明板状結晶として **Cyclic tetramer** を得た (収率 25.8 %)。X 線構造解析から、4 つの **Monomer** が  $\text{Ti-O-Ti}$  結合で環化した環状四量体であることを確認した。過剰の  $\text{K}^+$  存在下で pH を調整することで、 $\text{Ti(IV)}$  二置換 Dawson 型 POM 多量体の作り分けに成功した。

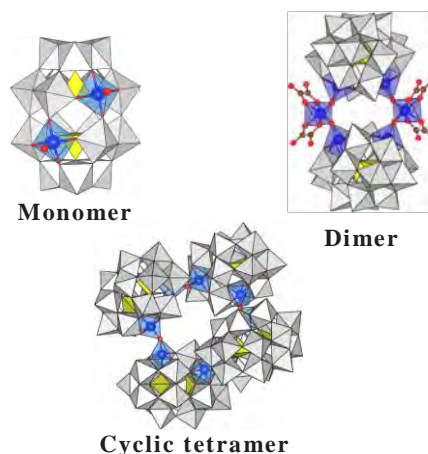


Fig. 1 Polyhedral and ball-and-stick representation of **Monomer**, **Dimer** and **Cyclic tetramer**

1) G. A. Kadamany, B. S. Bassil, F. Raad, U. Kortz. *J. Clust. Sci.* **2013**.

## チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体と カチオン性有機金属種の反応生成物の構造

(神奈川大理) ○星野 貴弘・松木 悠介・野宮 健司

Structure of the reaction product of monomeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate with cationic organometallic species

(Fac. Sci. Kanagawa Univ.) ○HOSHINO, Takahiro; MATSUKI, Yuhsuke; NOMIYA, Kenji

**Abstract** : The reaction product in aqueous media of monomeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate with cationic organometallic species  $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$  was characterized by CHN elemental analysis, TG/DTA, single-crystal X-rays structure analysis, FT-IR and  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR.

**Keywords** : Monomeric, tri-titanium(IV)-substituted species; Dawson polyoxometalate; Cationic organometallic species; Single-crystal X-ray crystallography

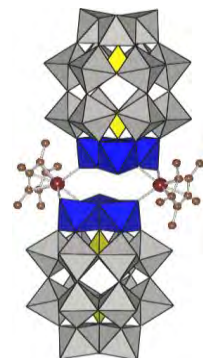
**1. 緒言** 当研究室では Dawson 型ポリ酸塩三置換種に 3 つのチタン(IV)を組み込んだチタン(IV)三置換 Dawson 構造 unit を基本骨格とする四量体を 2 種類 (unit が架橋チタンを介して縮合した架橋あり四量体と unit が直接 Ti-O-Ti で縮合した架橋なし四量体) 報告してきた。<sup>1)</sup> この内の架橋あり四量体を加水分解することで、分子内の Ti-O-Ti サイトがプロトン化したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体 “[ $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3$ ] $^{9-}$ ” (**Monomer, Fig.1**) が合成されている。<sup>2)</sup> この単量体のチタン置換部位の表面は負電荷密度が高くなっており、多中心活性部位として機能する。これを利用して **Monomer** とカチオン性有機金属種を反応させ、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検討してきた。<sup>3)</sup> 本研究では、2 つの単量体が 2 つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  で架橋された 2 : 2 型の新規化合物を合成したので報告する。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, 単結晶 X 線構造解析, FT-IR, ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) NMR で行った。

**2. 実験・結果・考察** **Monomer** を  $\text{H}_2\text{O}$  に溶解し、脱プロトン化のために 0.1M  $\text{LiOH}_{\text{aq}}$  を **Monomer**:  $\text{LiOH} = 1 : 3$  でゆっくり加えた。別途  $\text{AgBF}_4$  を  $\text{MeOH}$  に溶解し  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  を加えて  $\text{AgCl}$  をろ別し、ろ液に  $\text{H}_2\text{O}$  を加え、evaporator で  $\text{MeOH}$  を除き、 $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$  種を誘導した。この 2 つの溶液を **Monomer**:  $\text{Cp}^*\text{Rh} = 1 : 1$  となるように混合し、 $90^\circ\text{C}$  で 1 hr 攪拌後、 $\text{EtOH}$  で再沈殿することで黄橙色粉体を得た (収率 85.4%)。この粉体を  $\text{H}_2\text{O}$  に溶解し、slow evaporation することで橙色柱状結晶を得た (収率 91.5%)。

単結晶 X 線構造解析の結果、得られた化合物は 2 つの単量体を 2 つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  で架橋した 2 : 2 型の二量体構造  $[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60}(\text{OH})_2)(\text{Cp}^*\text{Rh})_2]^{16-}$  (**Fig.2**) であった。カチオン性有機金属種とチタン三置換単量体から合成した新規化合物としては最初の構造解析例である。FT-IR の結果、分子間の Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測されなかったため、単量体が直接縮合した二量体ではない。 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^1\text{H}$  NMR で、 $\text{Cp}^*$  に基づくピークを確認した。 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^{31}\text{P}$  NMR では、**Monomer** の一対の 2 本線のピーク (-4.97, -14.65 ppm) とは若干異なる位置に 2 本のピーク (-5.20, -14.61 ppm) が観測された。



**Fig.1 Monomer**  
“ $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3]^{9-}$ ”



**Fig.2 2 : 2 type Complex**  
“ $[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60}(\text{OH})_2)(\text{Cp}^*\text{Rh})_2]^{16-}$ ”

1) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato and K. Nomiya, *Chem. Eur. J.*, **9**, 4077 (2003).

2) Y. Sakai, et.al., *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011).

3) S. Takaku, et. al., 62 nd Symposium of the Japan Society of Coordination Chemistry, Abstr., **2PA-072**, (2012).

## (D-, L-, DL-) アルギニン銀(I)錯体の合成、分子構造と 抗菌活性

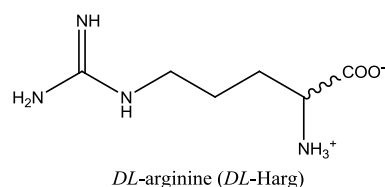
(神奈川大理) ○高山晃彦・力石紀子・野宮健司

Synthesis, Molecular Structure and Antimicrobial Activities of Silver(I) (*D*-, *L*-, *DL*-)Arginates (Kanagawa Univ., Faculty of Science) ○TAKAYAMA Akihiko, CHIKARAISHI Noriko, NOMIYA Kenji

**Abstract :** Reaction of (*D*-, *L*-, *DL*-)arginine and silver nitrate in water gave silver(I) arginates, which were characterized with elemental analysis, TG/TDA, FT-IR, and solution ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )NMR spectroscopy. Crystal and molecular structures of the complexes were determined by single-crystal X-ray analysis, and their antimicrobial activities examined.

**Keywords :** Silver(I) complex, (*D*-, *L*-, *DL*-)Arginine, Crystal and molecular structures, Antimicrobial activity

**1. 緒言** これまで我々は種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析を行い、抗菌活性について調べてきた。<sup>1)</sup> 塩基性アミノ酸であるアルギニンは、合成の際の pH を調整することで中性及びカチオン性の配位子の銀(I)錯体が合成できることが分かっており、カチオン性配位子の錯体については、*L*-体を用いたらせん構造の錯体と *DL*-体を用いた  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  コア構造を有する錯体をそれぞれ報告している。<sup>2)</sup> 本研究では、中性の *DL*-アルギニンを配位子とした銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験を行った。



**2. 方法・結果・考察** 純水中で  $\text{AgNO}_3 : \text{DL-Harg} = 1 : 1$  のモル比で反応させ、メタノールを加えた後に反応溶液を内部溶媒、外部溶媒にジエチルエーテルを用いて vapor diffusion による結晶化で無色透明板状結晶 ( $\infty\{[\text{Ag}_2(\text{D-Harg})(\text{L-Harg})](\text{NO}_3)_2\}$ ) を 46.5 % の収率で得た。キャラクタリゼーションは、TG/DTA, CHN 元素分析, 単結晶 X 線構造解析, FT-IR, ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) NMR により行った。単結晶 X 線構造解析の結果、金属中心  $\text{Ag}^{\text{I}}$  に  $\alpha$ -炭素側のアミノ基の N 原子、別の *L*-Harg のカルボキシ基 O 原子が配位し、*D*-体及び *L*-体がそれぞれ N-Ag-O 結合の繰り返しによるポリマーを形成しており、隣接する分子間での水素結合によりポリマー同士がつながっていた。さらに硝酸イオンはグアニジウム基との水素結合及び隣接するポリマー中の  $\text{Ag}^{\text{I}}$  と Ag-O 相互作用を形成していた。抗菌活性についても報告する。

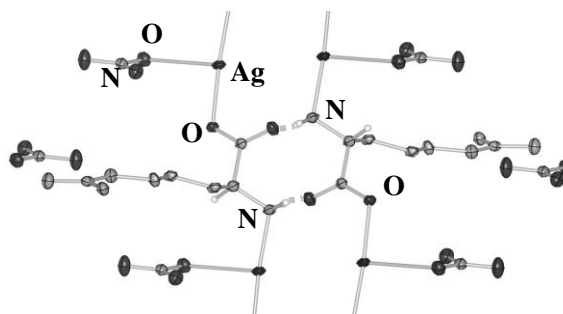


Fig. 1 Crystal structure of  $\infty\{[\text{Ag}_2(\text{D-Harg})(\text{L-Harg})](\text{NO}_3)_2\}$

1) K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama in: A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García (Eds), *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, RSC, Chapter 7, 156 (2014).

2) A. Takayama, K. Nomiya, N. C. Kasuga, 62 nd Symposium of the Japan Society of Coordination Chemistry, Abstr., 2PA - 036 (2013).

## 低酸素環境で選択的に除去される

## 保護基の開発

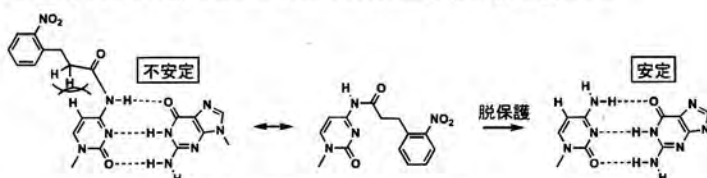
(神奈川大工) ○ 池谷 浩一・名倉 悟・岡本 到・實吉 尚郎・小野 晶  
Development of hypoxia sensitive protecting groups (Faculty of Engineering, Kanagawa University) ○ IKETANI, Koichi; NAGURA, Satoru; OKAMOTO, Itaru; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira

**Abstract :** We used *o*-nitro phenyl propanoyl group for protecting exo-cyclic amino groups in nucleobases. A amino-protected nucleotides derivative was synthesized and it was treated in dehydrogenation reaction to give free nucleotides and 3,4-dihydro-2(1*H*)-quinolone which was generated from the protecting group.

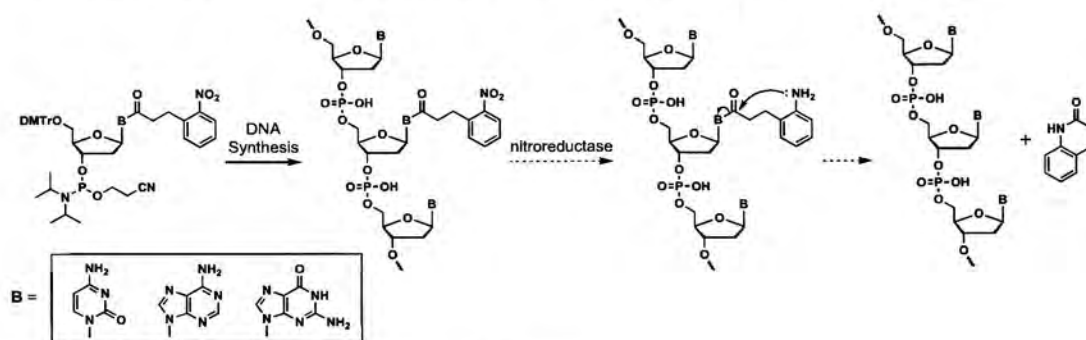
**Keywords :** Nucleic acid medicine; Pro-drug; Cancer cell; Protecting group; Hypoxia

プロドラッグは、細胞膜透過性の向上、除放作用、異化作用の回避など多くの利点を有している<sup>[1]</sup>。癌細胞内が低酸素条件下にあるこ

とを利用してプロドラッグを活性型へ変換させる手法が注目されている<sup>[2]</sup>。Zhang らは、低酸素環境で選択的に除去される新規リン酸部位の保護基を報告している<sup>[3]</sup>。本研究は、癌細胞内の低酸素環境下で除去可能な核酸塩基部保護基の開発を目的とする。塩基部保護ヌクレオチドは、保護基の立体障害により、安定な Watson-Crick 型塩基対を形成しない(**Figure 1**)。しかし、低酸素細胞内で保護基が除去されると、安定な塩基対を形成し、ターゲットと二重鎖を形成する。我々は、ニトロ基がアミノ基に還元されることを引き金として脱保護される保護基を開発した。この保護基で保護された塩基部を有する DNA 鎖を合成し、nitroreductase による脱保護を検討した (**Scheme 1**)。



**Figure 1.** 塩基部保護オリゴヌクレオチド塩基対形成



**Scheme 1.**

[1] S. C. Tobias, *et al.*, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 4475.

[2] E. Moysan, *et al.*, *Mol. Pharm.*, **2012**, *10*, 430.

[3] Z. Nan, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2009**, 3216.

## 2 本鎖 DNA における Pyrrolo-dC 塩基を 含むミスマッチ塩基対と銀イオンの 相互作用

(東理大理) ○出口 加奈子・小野 晶・鳥越 秀峰

Interaction between silver ions and mismatched pyrrolo-dC-modified duplex DNA (Fac. Sci., Tokyo Univ. of Sci.) ○DEGUCHI, Kanako; ONO, Akira; TORIGOE, Hidetaka

**Abstract** : The interactions between metal ions and nucleic acids have attracted considerable interest for their wide variety of potential applications in nanotechnology. We previously reported that the silver(I) ion specifically binds with the C:C mismatch base pair at a molar ratio of 1:1, and we analyzed the thermodynamic properties of the specific interaction. In the present study, we found a novel specific interaction between the silver(I) ion and the mismatched base pair composed of the cytosine base and a fluorescent analog of the cytosine base, pyrrolo-dC, in duplex DNA.

**Keywords** : CD Spectroscopy; Mismatched Base Pair; Pyrrolo-dC-modified Base; Silver Ion; UV Melting

[目的]核酸と金属イオンの相互作用はナノテクノロジーへの応用などの観点から注目されている。我々は、C:Cミスマッチ塩基対と銀(I)イオンが結合比1:1で特異的に結合することを見出し[*Chem. Commun.*, 4825-4827(2008); *Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids*, **30**, 149-167(2011); *Biochimie*, **94**, 2431-2440(2012)],この特異的結合の熱力学的特性などを明らかにした。本研究では、2本鎖DNA中において、C塩基の蛍光性アナログであるPyrrolo-dC塩基を含むミスマッチ塩基対と銀(I)イオンの相互作用を解析した結果を報告する。

[方法]下記の Pyrrolo-dC 塩基を有する CC-F24PyC と APM-F25PyC、及び各々に相補的な CC-R24X と APM-R25Y を調製した。

CC-F24PyC: 5'-d[GCTTTAGAGTC(PyC)CTGAGATTTCTG]-3' (PyC=Pyrrolo-dC)

CC-R24X: 5'-d[CAGAAATCTCAGXGACTCTAAAGC]-3' (X= A, C, G, T)

APM-F25PyC: 5'-d[CTCAGATCCTGC(PyC)CTTCAAAAACAA]-3' (PyC=Pyrrolo-dC)

APM-R25Y: 5'-d[TTGTTTTTGAAGYGCAGGATCTGAG]-3' (Y= A, C, G, T)

CC-F24PyC と CC-R24X、または APM-F25PyC と APM-R25Y を当モル同士で混合後、20 mM Tris-酢酸, 50 mM 酢酸カリウム, 10 mM 酢酸マグネシウム(pH 7.9)中で、95 °C で5分間煮沸し、室温まで徐冷し、2本鎖核酸を形成した。UV melting による解析には Beckman 社製 DU800 を用い、CD による解析には日本分光社製 J-725 を用いた。

[結果]CC-F24PyC:CC-R24X や APM-F25PyC:APM-R25Y の2本鎖核酸の UV melting を、銀(I)イオン非存在下、および2本鎖核酸と等モルの銀(I)イオン存在下で測定した。X=A, G, T の場合には、銀(I)イオン非存在下と存在下で  $T_m$  はほとんど変化しなかった。X=C の場合には、銀(I)イオン存在下の  $T_m$  のほうが銀(I)イオン非存在下の  $T_m$  に比べて、CC-F24PyC:CC-R24X では 4.4 °C 高く、APM-F25PyC:APM-R24Y では 5.6 °C 高かった。これよりいずれの2本鎖核酸についても、PyC:C ミスマッチ塩基対に特異的に銀(I)イオンが結合することが明らかとなった。

CC-F24PyC:CC-R24X や APM-F25PyC:APM-R25Y の2本鎖核酸の CD スペクトルを、銀(I)イオン非存在下、および2本鎖核酸と等モルの銀(I)イオン存在下で測定した。いずれの2本鎖核酸の CD スペクトルも、銀(I)イオンを添加してもほとんど変化しなかった。これよりいずれの2本鎖核酸についても、PyC:C ミスマッチ塩基対に銀(I)イオンが結合しても顕著な構造変化が誘起されない事が明らかとなった。

## 金属含有 DNA 二重鎖の熱安定性

## —塩基の構造と配列の影響

(神奈川大工) ○安藤 裕輝・牛渡 彩・對馬 沙織・實吉 尚郎・小野 晶

Formation and stabilities of DNA duplexes containing metal ions-effects of base structures and sequences. (Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University.) ○ANDO, Yuki; USIWATA, Aya; TSUSHIMA, Saori; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira

**Abstract** : Thymine-thymine (T-T) and cytosine-cytosine (C-C) mismatches in duplexes selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions to form the corresponding metallo-base pairs, T-Hg-T and C-Ag-C. It has been known that slight modifications of pyrimidine bases largely alter their metal ion binding properties. A crystal structure of a duplex containing T-Hg(II)-T was obtained. On the other hand, it was not succeeded to obtaining crystal structures of duplexes containing C-Ag-C and other metallo-bases pairs. In this study, we synthesized DNA duplexes containing pyrimidine base pairs and their metal binding properties were studied.

**Keywords** : DNA; metallo-DNA ; oligonucleotides; Hg(II); Ag(I);

当研究室では DNA 二重鎖中のシトシン-シトシン塩基対に Ag(I)イオンが結合し、金属含有塩基対 C-Ag(I)-C が形成することを見出している<sup>1)</sup>。また、C-Ag(I)-C ペアは逆平行 duplex 中のみならず、平行型 duplex 中でも安定である<sup>2)</sup>。

本研究では、C-Ag(I)-C を有する逆平行型および平行型 duplex を合成する。各 duplex はヘアピン型リンカーとアルキルリンカーで結合し、ハーフダンベル型構造とする。市川らは、ヘアピン duplex の両末端にアルキンとアジドを修飾させた ODN を合成し、クリック反応を用いることでトリアゾールリンカーを有した逆平行型ハーフダンベル duplex を合成した<sup>3)</sup>。本研究では平行型ハーフダンベルを合成する。

3*N*-プロパルギルチミジンを結合した CPG、チミジンおよび 2'-デオキシシチジンの 5'-アミダイトユニット、さらに 3*N*-ヨードエチルチミジンの 5'-アミダイトユニットを用いて平行型ヘアピン duplex を合成し、クリック反応により、平行型ハーフダンベル duplex を合成した。

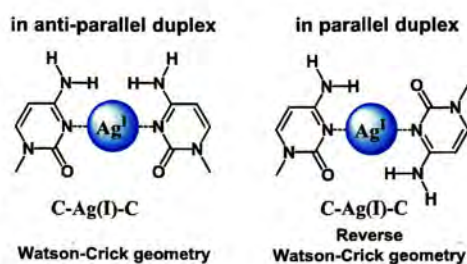


Figure 1. C-Ag(I)-C pairs

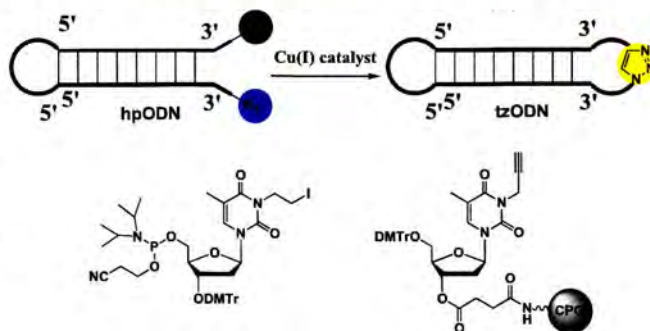


Figure 2. Parallel dumbbell ODNs

## 【Reference】

- [1] A. Ono *et al.*, *Chem. Comm.*, **2008**, 4827-4827.
- [2] T. Ono *et al.*, *Chem. Comm.*, **2011**, 1542-1544.
- [3] S. Ichikawa *et al.*, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1842-1852.



## 2 F2-15 A

## N5 ドナーセットからなる単核コバルト

## 混合配位子錯体の酸素親和性の制御

(神奈川大工) 西浦 利紀・千葉 洋輔・中澤 順・〇引地 史郎

Controlling the O<sub>2</sub> binding Ability of Mononuclear Non-heme Cobalt Complexes with N5 donor Set (Kanagawa Univ.) NISHIURA, Toshiki; CHIBA, Yosuke; NAKAZAWA, Jun; OHIKICHI, Shiro

**Abstract** : Dioxygen binding capabilities of a series of mononuclear penta-coordinated cobalt(II) complexes with a series of tridentate tris(pyrazolyl)borates and a bidentate bis(imidazolyl)borates ligands have been investigated. Dioxygen binding ability of the cobalt(II) complexes depends on the steric hindrance of the substituent group on the bidentate ligand. Also, electronic properties of tris(pyrazolyl)borates affect the oxidation potentials of the cobalt center.

**Keywords** : Cobalt; Superoxo complex; Ligand Effect

生体内の呼吸色素や酸化酵素においては、配位不飽和な金属中心への酸素分子の酸化的付加により酸素錯体が形成される。従って酸素付加体形成能を有する遷移金属錯体の研究は、生体機能を模倣した機能性物質(触媒, センサー, ガス吸着分離剤等)の設計・開発を行なう上で有益な知見を与える。本研究では、様々な置換基を導入することで立体および電子的性質のチューニングが容易に行えるトリス(ピラゾリル)ボレート(=[HB(Pz<sup>Me2,4R</sup>)<sub>3</sub>]; Tp<sup>Me2,R</sup>; R = Br, H, Me)およびビス(イミダゾリル)ボレート(=[B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]; L<sup>X</sup>; X = OiPr, Me, *n*Bu, Ph)を用いることにより、配位不飽和な単核非ヘム Co(II)錯体(図1)の酸素親和性の制御を試みた。

[Co<sup>II</sup>(Tp<sup>Me2,R</sup>)(OAc)]に L<sup>X</sup> を作用させることによって得られる [Co<sup>II</sup>(Tp<sup>Me2,R</sup>)(L<sup>X</sup>)] (Co<sup>R,X</sup>) は、低温下にて可逆的に酸素の吸脱着を行うことを確認した。いずれの配位子の組み合わせにおいても、酸素付加体 Co(O<sub>2</sub>)<sup>R,X</sup> は UV-vis スペクトルで 390 nm 及び 530 nm 付近に強い吸収帯を与えたが、そのうち Tp<sup>Me2,H</sup> と L<sup>OiPr</sup> を配位子とするもの (Co(O<sub>2</sub>)<sup>H,OiPr</sup>) については単結晶 X 線構造解析により単核 Co(III)-スーパーオキシ錯体であることを確認した。

Tp<sup>Me2,H</sup> を有する一連の Co(O<sub>2</sub>)<sup>H,X</sup> について、-80°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 X により異なり、Ph > OiPr > Me > *n*Bu の順に減少度が低い、すなわち酸素親和性が高いことが明らかとなった。Co(II)前駆体 Co<sup>H,X</sup> のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行ったところ、Co(II)中心の酸化電位と X の電子的特性の間には相関は見出されなかった。一方、一連の Co<sup>H,X</sup> の X 線構造解析の結果、酸素親和性が高い X = Ph および OiPr の錯体では X が金属から遠ざかるように配向することで酸素配位サイト近傍が十分な空間を有していたのに対し、X = Me および *n*Bu の錯体では 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っていた。したがって、置換基 X のかさ高さに応じた Co(II)中心の第一配位圏の構造変化が酸素親和性の支配因子となっていると推測した。

さらに L<sup>Ph</sup> 錯体 (Co<sup>R,Ph</sup>) において、Tp<sup>Me2,R</sup> におけるピラゾール環の 4 位の置換基を変化させたところ、Co<sup>R,Ph</sup> の酸素親和性と R の電子供与能の序列 (Me > H > Br) は一致していた。以上の結果より、配位子 (L<sup>X</sup>, Tp<sup>Me2,R</sup>) の金属中心から離れた位置に導入される置換基の立体および電子的特性に応じて Co(II)種の酸素親和性が制御できることが明らかとなった。

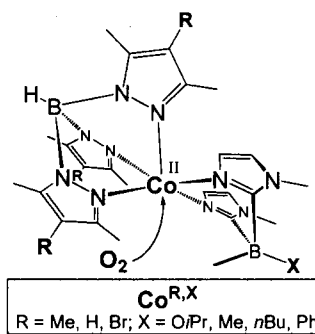


図1. 単核 Co(II)混合配位子錯体

2 F2-34 B

## 固定化錯体触媒によるアルカン酸化： 活性に対する配位子担持量の影響

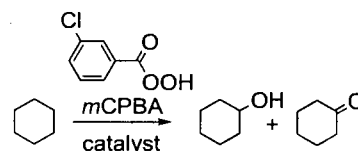
(神奈川大工) ○中澤 順・矢田 祥哲・引地 史郎

Alkane Oxidation by Immobilized Complex Catalysts: Influence of Ligand Loading on the Reactivity (Kanagawa Univ.) ○NAKAZAWA, Jun; YATA, Akinori; HIKICHI, Shiro

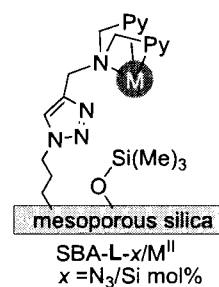
**Abstract** : Immobilized complex catalysts were prepared by attachment of a tris(pyridylmethyl) amine type ligand on a mesoporous silica surface and subsequent insertion of nickel(II) and cobalt(II) ions. Corresponding homogenous complexes were also prepared for the investigation on the relation between complex structure and reactivity. Alkane oxidation reactivities of these catalysts with *m*-chloroperbenzoic acid (oxidant) were confirmed. Upon increase of the ligand loading, the Co system enhances the complex-based reaction selectivity although the Ni system reduces their reactivity. We demonstrated importance of coordination equilibrium depended on ligand loading and metal species for development of immobilized complex catalysts.

**Keywords** : Oxidation; Complex Catalyst; Acylperoxo; Immobilized Catalyst; Control of Loading

*m*-Chloro perbenzoic acid (*m*CPBA) を用いた cyclohexane 酸化に対して、tris(pyridylmethyl)amine (TPA) を配位子とする金属錯体(M/TPA, M = Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>)が触媒活性を有することが報告されている<sup>1)</sup>。我々



も金属錯体による *m*CPBA の活性化機構解明および応用化を目指した研究を進めている<sup>2)</sup>。さらに TPA の一座を triazolyl 基に置換した配位子 L をシリカ担体へ固定し、不均一錯体触媒へと展開している<sup>3,4)</sup>。本研究では固定化 Ni および Co 触媒について、担体上の配位子密度が錯形成および前述した cyclohexane 酸化の触媒反応活性に対して及ぼす影響を調べた。また比較として、対応する均一系錯体についても調製し錯体構造と反応活性に関する検討を行った。



前述の cyclohexane 酸化に対して、Ni(OAc)<sub>2</sub> は不活性、[Ni(L<sup>tBu</sup>)(OAc)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]は高活性、さらに[Ni(L<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]は配位子解離に伴い活性を示した。一方、固定化触媒 SBA-L-x/Ni<sup>II</sup> では L 担持量(x)の増加に伴い、(1) Ni:L モル比が 1:1 から 1:2 に近づくこと、(2) 活性低下および (3) 反応後の金属溶出抑制が見られた。これは L 密度増加に伴う反応(および置換)不活性な[NiL<sub>2</sub>]錯体の形成に由来すると考えられる。Co 系では単純な Co(OAc)<sub>2</sub> も触媒活性を示すが、[Co(L<sup>tBu</sup>)(OAc)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)では高い cyclohexanol/cyclohexanone (A/K)選択性を示した。固定化触媒 SBA-L-x/Co<sup>II</sup> では担持量の増加に伴い、(1) 高い A/K 選択性および (2) 金属溶出の抑制が見られた。これは配位子密度の増加に伴い、金属イオンが配位子に強く保持され、A/K 選択性の低い溶出 Co 種が減少する事に対応すると考えられる。

これらの結果は、固定化錯体触媒の活性発現には、金属の種類および配位子担持量に依存した担体上での配位平衡の制御が重要であることを示している。Co 錯体触媒については反応機構に関する検討についても現在進行中である。

- 1) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2007**, 1120. 2) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6010. 3) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1191. 4) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta, S. Hikichi, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1197.

## 2 PB-056

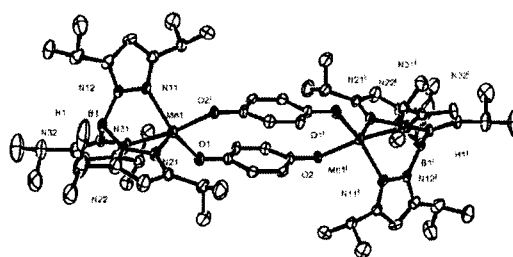
# トリスピラゾリルボレート配位子を 有するマンガン(II)セミキノナト錯体の 合成と性質

(茨城高専<sup>1</sup>・東工大資源研<sup>2</sup>・神奈川大院工<sup>3</sup>)○一ノ瀬圭織<sup>1</sup>・宗本 壮幸<sup>1</sup>・羽沢 彰吾<sup>1</sup>・小松崎秀人<sup>1</sup>・中澤 順<sup>3</sup>・穂田 宗隆<sup>2</sup>・引地 史郎<sup>3</sup>  
 Synthesis and Characterization of Manganese(II) Semiquinonato Complex with Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligand (Ibaraki National College of Technology<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>, Kanagawa University<sup>3</sup>) ○ ICHINOSE, Kaori<sup>1</sup>; MUNEMOTO, Masayuki<sup>1</sup>; HAZAWA, Syougo<sup>1</sup>; KOMATSUZAKI, Hidehito<sup>1</sup>; NAKAZAWA, Jun<sup>3</sup>; AKITA, Munetaka<sup>2</sup>; HIKICHI, Shiro<sup>3</sup>

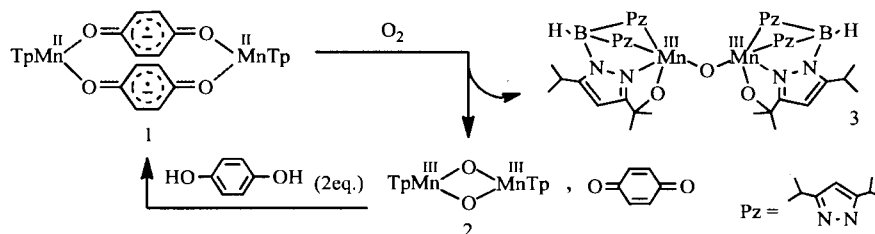
**Abstract:** The synthesis and characterization of a manganese(II) *p*-semiquinonato complex with hydrotris(pyrazolyl)borate(Tp) ligand are reported. The *p*-semiquinonato complex reacted with molecular oxygen to produce the bis- $\mu$ -oxo complex and the Tp ligand oxygenated complex.

**Keywords:** hydrotris(pyrazolyl)borate; semiquinonato; manganese; dioxygen activation

我々は、これまでに、トリスピラゾリルボレート配位子(Tp)を用いて、酵素の基質結合体モデルとしてマンガン(II) $\sigma$ セミキノナト錯体を合成し、酸素との反応性を検討してきた。今回は、マンガン(II)*p*-セミキノナト錯体1を合成し、その構造と諸性質について報告する。錯体1は、マンガン(III,III)ビス-



$\mu$ -オキソ錯体2とヒドロキノンとの反応より合成した。X線構造解析を行ったところ、マンガン間を架橋しているベンゼン環のC-C結合が4長2短のセミキノナト状態になっていることが分かった(上図)。また、Mn-N、Mn-Oの結合長の結果や、カウンターイオンの存在が認められなかったことから、錯体1はセミキノナト配位子が2つ架橋した、マンガン(II)種であると考えられる。さらに、錯体1は酸素分子と反応すると、ビス- $\mu$ -オキソ錯体2、Tp配位子のイソプロピル基が水酸化された( $\mu$ -オキソ)ビスアルコキソ二核錯体3、そしてベンゾキノンが得られた。本発表では、セミキノナト錯体1と酸素との反応において外部基質を共存させ、基質の酸化について検討した結果も併せて報告する。



1) H. Komatsuzaki and S. Hikichi *et. al.*, *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 1115-1119.

## 2 PB-057

# ジヒドロキシベンゼン骨格を導入した 金属(II)錯体の合成と性質

(茨城高専、神奈川大院工<sup>1</sup>、東工大資源研<sup>2</sup>)○佐藤大河・羽沢彰吾・藤原文哉・  
栗野優作・小松崎秀人・中澤 順<sup>1</sup>・穠田宗隆<sup>2</sup>・引地史郎<sup>1</sup>

Synthesis and Properties of Metal(II) Complexes with Dihydroxybenzene Ligand (Ibaraki National College of Technology, Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>)

○ SATOH, Taiga; HAZAWA, Syougo; FUJIHARA, Fumiya; AWANO, Yusaku; KOMATSUZAKI, Hidehito; NAKAZAWA, Jun<sup>1</sup>; AKITA, Munetaka<sup>2</sup>; HIKICHI, Shiro<sup>1</sup>

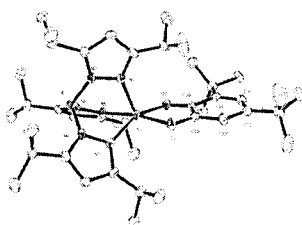
**Abstract** : We report the synthesis and properties of metal(II) complexes with dihydroxybenzene ligand. When the cobalt(II) and zinc(II) *o*-semiquinonato complexes reacted with molecular oxygen, the catecholato ligands were oxidized to the corresponding *o*-benzoquinone. In case of the nickel(II) *o*-semiquinonato complex, the *o*-benzoquinone was not detected. The manganese(II) and cobalt(II) resorcinolato complexes were also prepared and the complexes reacted with molecular oxygen.

**Keywords** : Cobalt complex; Semiquinonato; Resorcinolato; Dioxygen activation

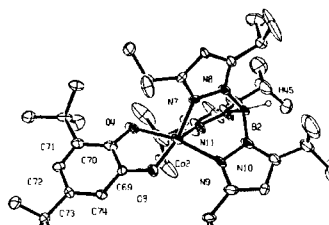
我々は、これまでにトリスピラゾリルポレート配位子 (Tp) を用いてカテコールジオキシングナーゼの基質結合体モデルとして、マンガン(II)*o*-セミキノナト錯体を合成し、酸素分子との反応性について検討を行ってきた。今回は、Tp 配位子を持つ金属(II)錯体(金属=コバルト、マンガン、ニッケル、亜鉛)に、カテコールやレゾルシノールといったジヒドロキシベンゼン骨格を結合させた錯体を合成し、その性質について検討したので報告する。

所望とする各錯体は、ヒドロキシ錯体やオキソ錯体に、カテコール化合物やレゾルシノールを作用させて合成した。3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールを作用させた Co(II)、Ni(II)錯体は酸素を作用させると、カテコール部位が1電子酸化されたセミキノナト錯体に誘導されることが分かった。X線結晶構造解析より、どちらの錯体でも芳香環のC-C結合長が異なり、セミキノナト錯体に特徴的な4長2短となっていた。このCo(II)、Ni(II)セミキノナト錯体に、過剰量の3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールを共存させ、酸素との反応を検討した結果、Co(II)錯体では*o*-ベンゾキノンの生成が確認されたが、Ni(II)錯体では酸化反応の進行も確認できず、既報のMn(II)錯体のようにカテコール環の開裂生成物は得られなかった。また、Zn(II)錯体では、青色を呈するセミキノナト錯体を得られた。過剰量のカテコールを加え、酸素と反応させると*o*-ベンゾキノンが生成することが分かった。

次にレゾルシノールを作用させて、Mn(II)、Co(II)レゾルシノラト錯体を合成した。どちらの錯体も酸素と反応することが分かった。本発表では、ここにトリフェニルホスフィンを共存させて酸化反応を検討した結果についても併せて報告する。



TpNi(II)セミキノナト錯体



TpCo(II)セミキノナト錯体

## 2 PB-079

# 金属 (II) チオフェノラト錯体の 酸素活性化とそれに及ぼす置換基効果

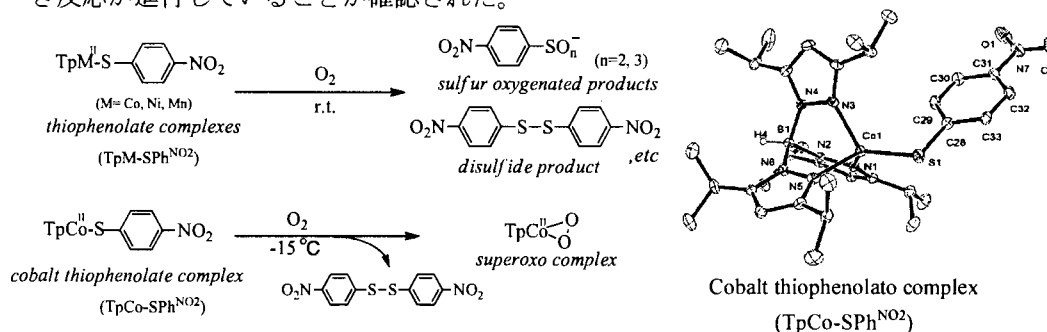
(茨城高専<sup>1</sup>・神奈川大院工<sup>2</sup>・東工大資源研<sup>3</sup>) ○大槻大史<sup>1</sup>・江口 裕<sup>1</sup>・貴志礼文<sup>1</sup>・小松崎秀人<sup>1</sup>・中澤 順<sup>2</sup>・穂田宗隆<sup>3</sup>・引地史郎<sup>2</sup>

Dioxygen Activation by Metal(II) Thiophenolato Complexes and The Substituent Effects of Thiophenolato Ligands (<sup>1</sup>Ibaraki National College of Technology, <sup>2</sup>Kanagawa Univ., <sup>3</sup>Tokyo Institute of Technology) ○<sup>1</sup>OTSUKI, Masafumi; <sup>1</sup>EGUCHI, Hiroshi; <sup>1</sup>KISHI, Norifumi; <sup>1</sup>KOMATSUZAKI, Hidehito; <sup>2</sup>NAKAZAWA, Jun; <sup>3</sup>AKITA, Munetaka; <sup>2</sup>HIKICHI, Shiro

**Abstract** : We report the synthesis and reactivity of cobalt(II) and nickel(II) thiophenolato complexes. When the cobalt(II) complexes reacted with molecular oxygen, the thiophenolato ligands eliminated gave a disulfide concomitant with the sulfur oxygenated products. In nickel(II) complexes, sulfur oxygenated products were mainly produced. In addition, the substrates oxidation by the cobalt(II) superoxo species are also reported.

**Keywords** : Dioxygen Activation; Thiophenolato Ligand; Sulfur Oxidation; Superoxo; Substrate Oxidation

我々は、これまでにトリスピラゾリルポレート(Tp)を有する金属 (II) チオラト錯体が酸素を容易に活性化し、反応後には、ヒドロキソ錯体及びTp配位子が酸化された錯体が生成することを報告してきた。今回は、コバルト (II)、ニッケル (II) チオフェノラト錯体 (TpM-SPh<sup>X</sup>; M= Co, Ni) について、チオフェノラト配位子の *p* 位に種々置換基 (X= OMe, Me, H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>) を導入した錯体を合成し、酸素との反応性について検討を行った。その結果、酸素分子との反応速度は置換基が電子供与性である程早く、電子吸引性である程遅いことが明らかとなった。さらに、中心金属や反応溶媒の違いによって、チオフェノラト配位子の硫黄原子が酸化されることが明らかになった。マンガン (II) 錯体では、硫黄酸化生成物 (Ph<sup>NO2</sup>-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ph<sup>NO2</sup>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) はほとんど確認されず、チオフェノラト配位子が脱離することによって生じるジスルフィド(Ph<sup>NO2</sup>-S)<sub>2</sub> が得られた。一方、ニッケル (II)、コバルト (II) 錯体では、硫黄原子が酸化された化学種とジスルフィドの混合物となることが明らかとなった。また、コバルト (II) チオラト錯体における反応を低温下で行うと単核コバルト (II) スーパーオキシ錯体 (TpCo-O<sub>2</sub>) が生成したので、その基質酸化能についても検討を行った。その結果、O-H 結合及びC-H 結合の水素引き抜き反応が進行していることが確認された。



## 2 PB-088

### 硫黄系配位子を有するコバルト(II)錯体の合成と性質

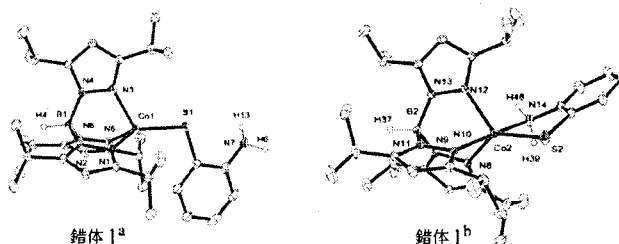
(茨城高専<sup>1</sup>・東工大資源研<sup>2</sup>・神奈川大院工<sup>3</sup>) ○石田 昌也<sup>1</sup>・小林 拓司<sup>1</sup>・金澤 佑太<sup>1</sup>・小松崎 秀人<sup>1</sup>・中澤 順<sup>3</sup>・穂田 宗隆<sup>2</sup>・引地 史郎<sup>3</sup>

Synthesis and Properties of Cobalt(II) Complexes with Sulfur Containing Ligands (Ibaraki National College of Technology<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>, Kanagawa University<sup>3</sup>) ○ ISHIDA, Masaya<sup>1</sup>; KOBAYASHI, Takuji<sup>1</sup>; KANAZAWA, Yuta<sup>1</sup>; KOMATSUZAKI, Hidehito<sup>1</sup>; NAKAZAWA, Jun<sup>3</sup>; AKITA, Munetaka<sup>2</sup>; HIKICHI, Shiro<sup>3</sup>

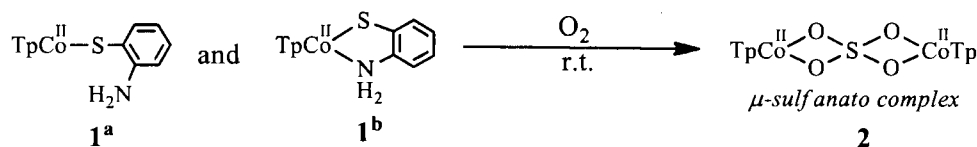
**Abstract** : The synthesis and properties of cobalt(II) aminothiophenolato complexes with tris(pyrazolyl)borate ligand are reported. Dioxygen activation by the *o*-aminothiophenolato complex 1 at room temperature gave a sulfanato complex 2, in which the sulfur atom of aminothiophenolato was oxidized and its C-S bond was cleaved. In case of the *p*-aminothiophenolato complex, the disulfide compound was obtained after dioxygen activation.

**Keywords** : Cobalt complex, Tris(pyrazolyl)borate ligand, dioxygen activation, sulfur atom oxidation

我々は、これまでに、チオラトやチオアセタト配位子を有するコバルト(II)錯体と酸素分子との反応性を検討し、その硫黄原子が酸化されることを明らかにしてきた。本発表では、トリスピラゾリルボレート配位子(Tp)を用いたコバルト(II)アミノチオフェノラト錯体を合成し、その構造や反応性等の諸性質について報告する。



標的錯体は、二核コバルト(II,II) ビス- $\mu$ -ヒドロキソ錯体に *o*-アミノチオフェノールを作用させることにより合成した。得られた錯体は緑色を呈しており、X線構造解析の結果、アミノチオフェノラト配位子がS原子のみで配位した4配位四面体型からなる単核錯体 1<sup>a</sup>と、SとN原子で二座配位し、歪んだ5配位型構造からなる単核錯体 1<sup>b</sup>( $\tau = 0.57$ )が生成していることが確認できた。錯体 1はサーモクロミズム挙動を示し、錯体の溶液色が室温(緑色)と低温(茶色)との間で可逆的に変化した。*o*-アミノチオフェノラト錯体を室温下で酸素分子と反応させたところ、溶液色が緑色から最終的に赤茶色へと変化した。反応後の生成物の一つに C-S結合が開裂し、かつアミノチオフェノラト配位子のS原子が酸化された二核コバルト(II,II)  $\mu$ -スルファナト錯体 2が生成することが分かった。また、*p*-アミノチオフェノラト錯体と酸素分子との反応では、<sup>1</sup>H-NMRから *p*-アミノチオフェノラト配位子が還元的に脱離したジスルフィドの生成が示唆された。本発表では、さらに *m*-アミノチオフェノールを配位子とする錯体の合成、反応性についても合わせて報告する。



## 光化学的手法を用いた水中からのレニウム成分の回収

(神奈川大理<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>) ○堀 久男<sup>1</sup>・吉村祐太<sup>1</sup>・三森由紀<sup>1</sup>・久米琴美<sup>1</sup>・  
忽那周三<sup>2</sup>・小池和英<sup>2</sup>

Photochemical Recovery of Rhenium from Water (Kanagawa Univ.) ○HORI, Hisao;  
YOSHIMURA, Yuta; MITSUMORI, Yuki; KUME, Kotomi; KUTSUNA, Shuzo; KOIKE,  
Kazuhide

**Abstract** : Photochemical recovery of rhenium, which is used as a catalyst for petroleum reforming, a component of heat-resistance superalloy and so forth, from water was investigated. It is demonstrated that the perrhenate ions ( $\text{ReO}_4^-$ ) in water were efficiently recovered as precipitate that consists of  $\text{ReO}_2$  and  $\text{ReO}_3$ , via photochemical redox reaction with 2-propanol as an electron donor.

**Keywords** : Rhenium; Recovery; Waste treatment; Rare metal

1. レニウムおよびその化合物は石油改質用の触媒やジェットエンジン用の超耐熱合金等を使用されており、光エネルギー変換用の触媒としての研究も盛んに行われている。しかしながらその資源量はレアメタル中で最も少なく、近年は入手難な状況となっている。また、現状の精錬プロセスは複雑で、特に鉍物浸出液からの分離濃縮工程のコストが非常に高い。このため鉍物浸出液や産業廃棄物からレニウムを簡易かつ効率的に回収することが求められている。レニウムは水中では主に過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として存在する。 $\text{ReO}_4^-$ の励起寿命等は不明であるが 280 nm 以下の光を吸収する。そこで水中の  $\text{ReO}_4^-$ を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして  $\text{ReO}_3$  等として沈殿分離することを検討した。その結果、電子供与剤として 2-PrOH を用いた場合に  $\text{ReO}_4^-$ を水中から高効率に除去できることを明らかにしたので報告する。

2. 反応は  $\text{KReO}_4$  (10.37 mM)、 $\text{NaClO}_4$  (0.10 M)、2-PrOH (0.50 M) を含む水溶液 (10 mL) をアルゴン雰囲気中で攪拌しながら 200 W 水銀・キセノン灯から 220~460 nm の光を照射することで行った。一定時間照射後、発生した沈殿と水相をアルゴン雰囲気中で分離し、水相をイオンクロマトグラフィー、ICP 発光分光、およびガスクロマトグラフィーで分析した。回収した沈殿については XPS、XRD および TEM 測定を行った。

3. Fig. 1 に水相の  $\text{ReO}_4^-$ 濃度の光照射時間依存性を示す。10 時間まではほとんど減少しなかったが、その後急激に減少し、19 時間後には検出限界以下となった。水相の総 Re 濃度も同様な光照射時間依存性を示し、19 時間後には検出限界以下となった。この結果は  $\text{ReO}_4^-$ のみならず、全ての Re 化学種が水中から確実に除去されたことを意味する。また、水相では  $\text{ReO}_4^-$ 濃度の減少に対応してアセトンが生成した。得られた沈殿はアモルファス状の  $\text{ReO}_2$  と  $\text{ReO}_3$  の混合物であった。 $\text{ReO}_4^-$ 濃度の減少は光照射や 2-PrOH がいない場合には見られなかった。

現在、2-PrOH 以外の電子供与剤を用いた反応や  $\text{ReO}_4^-$ 励起寿命等の測定を行っており、詳細は講演時に報告する。

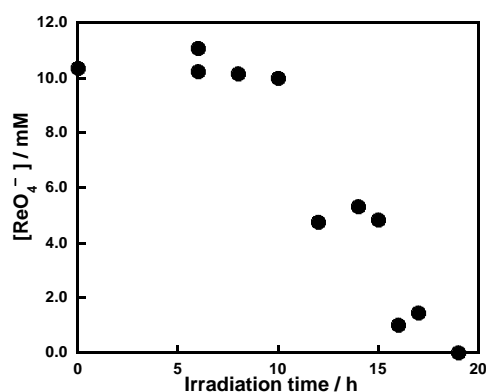


Fig. 1. Irradiation-time dependence of  $\text{ReO}_4^-$  concentration in the aqueous phase.

## 過酸化水素を用いたフッ素ポリマー-PVDF の 亜臨界水分解処理の検討

(神奈川大理)○田中 浩貴・堀 久男

Decomposition of PVDF in subcritical water by use of hydrogen peroxide (Kanagawa Univ.)

○TANAKA, Hiroataka; HORI Hisao

**Abstract :** Decomposition of polyvinylidene fluoride (PVDF), typical fluoropolymer that shows high chemical and thermal stability, in subcritical water was investigated. When PVDF was reacted in subcritical water in the presence of hydrogen peroxide, the polymer was successfully transformed to fluoride ions and carbon dioxide at relatively low temperature such as 300 °C.

**Keywords :** Fluoropolymer; Subcritical water; Recycle; Hydrogen peroxide

1. フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性等の優れた性質を持つため様々な産業で利用されているが、難分解性で廃棄物の分解処理方法が十分には確立されていない。焼却は可能であるが、高エネルギーが必要なだけでなく、生成するフッ化水素ガスにより炉材が劣化する問題がある。また、原料である蛍石(CaF<sub>2</sub>の鉱物)は近年入手難な状況となっている。このため、これらの廃棄物を F<sup>-</sup>まで穏和な条件で分解し、再資源化する方法の開発が望まれている。

我々は以前、リチウムイオン電池のバインダー等に使用されているポリフッ化ビニリデン(-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、PVDF)について、酸素ガスを共存させた超臨界水中(>374 °C)で反応させることで F<sup>-</sup>と CO<sub>2</sub>まで完全に分解できること、そこに水酸化カルシウムを添加すると X 線回折的に純粋な CaF<sub>2</sub>が得られることを報告した<sup>1)</sup>。しかしながら超臨界水は反応性が高く、リアクタの劣化が懸念される。そこで本研究では、PVDF を超臨界水よりも低温の亜臨界水中で、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を用いて酸化分解することを検討したので報告する。

2. ポリマー粉末と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水をリアクタに入れ、アルゴンガスを導入した後、密閉して加熱した。一定時間経過後、室温まで冷却し、気相および液相を分析した。

3. 図 1 に 300 °C で 6 時間反応させた場合の PVDF 分解の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初期濃度依存性を示す。CO<sub>2</sub> の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の上昇に伴って増加した。一方、F<sup>-</sup> の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が 1.0 M 以下では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が高いほど減少し、2.0 M 以上では逆に増加するという特異な傾向が見られた。F<sup>-</sup> と CO<sub>2</sub> の収率(反応前のポリマー中のフッ素原子と炭素原子のモル数を基準とした値)は 5.0 M の場合が最も高く、それぞれ 94.2 % および 93.7 % に達した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度に対する F<sup>-</sup> 生成量の特異な依存性については原因を解明中であるが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が低濃度(≤1.0 M)の場合と高濃度の場合とでは分解機構が異なり、1.0 M 以下では PVDF の脱 HF 機構による分解が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により却って阻害されるためと考えられる。

300 °C で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を 2.0 M 添加した場合、F<sup>-</sup> と CO<sub>2</sub> の生成量は反応時間の増加と共に増加し、それらの収率は 12 時間後にそれぞれ 95.0 % および 90.1 % に達した。また H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 2.0 M で 6 時間反応させた場合、F<sup>-</sup> の生成量は温度の上昇に伴い増加した一方で、CO<sub>2</sub> の生成量は 280 °C までは増加したものの、それ以上の温度ではばらついた。PVDF に Ca(OH)<sub>2</sub> をフッ素原子のモル数の 1/2 倍量添加して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 M、300 °C で 6 時間反応させたところ、白色の固体粉末が得られた。その粉末は XRD 回折的に純粋な CaF<sub>2</sub> であり、ポリマー中のフッ素原子の 77.2 % が CaF<sub>2</sub> として固定化されたことが分かった。

1) 堀 久男ほか、第 22 回環境化学討論会 (東京) 講演要旨集、2013, p.400-401.

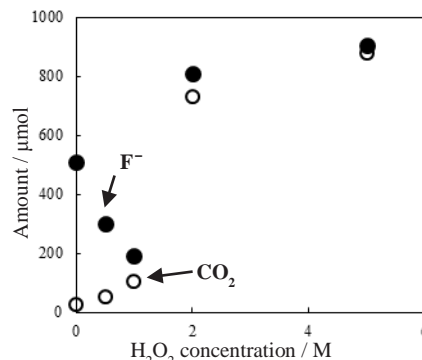


図 1. PVDF の亜臨界水分解反応における過酸化水素初期濃度の効果



## 鉄鋼スラグと亜臨界水を用いた

### フッ素系イオン液体の分解処理の検討

(神奈川大理<sup>1</sup>・九大院総理工<sup>2</sup>) ○高橋明弘<sup>1</sup>・坂本峻彦<sup>1</sup>・永長久寛<sup>2</sup>・堀 久男<sup>1</sup>  
Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Steel Slag and Subcritical Water.  
(Kanagawa Univ., Kyushu Univ.) ○TAKAHASHI, Akihiro; SAKAMOTO, Takehiko; EINAGA,  
Hisahiro; HORI, Hisao

**Abstract** : Decomposition of perfluorinated ionic liquid anion  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  in subcritical and supercritical water with steel slag was investigated with the aim of developing a technique to treat the ionic liquid wastes. The anion in water was effectively removed by adding steel slag into the reaction system: when the reaction was carried out in presence of steel slag in supercritical water at 376°C for 6 h under argon atmosphere, the amount of the anion was dramatically decreased to 0.33% of the initial amount.

**Keywords** : Ionic Liquid; Subcritical Water; Steel Slag; Decomposition; Fluorine

1. フッ素系イオン液体はリチウムイオン電池などのエネルギーデバイスに使われつつあるが、強力な炭素・フッ素結合を持つため廃棄物の分解処理技術が確立されていない。高温での焼却は可能であるが、高エネルギーを必要とするだけでなく発生するフッ化水素ガスが焼却炉材を損傷する問題がある。鉄鋼スラグは製鉄過程での副産物であり、セメント原料等に利用されてきたが、付加価値の高い新用途が模索されている。本研究では鉄鋼スラグの一種である製鋼スラグを還元剤として用いてフッ素系イオン液体を亜臨界水および超臨界水中で分解することを検討したので報告する。

2. 反応はビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン $(CF_3SO_2)_2N^-$  (**1**)の水溶液(16.2  $\mu$ M、10 mL)と製鋼スラグ(223 mg)を耐圧リアクターに入れ、アルゴンガスで 0.6 MPa まで加圧した後、245~376°Cで 6 時間反応させた。冷却後、気相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析で、液相をイオンクロマトグラフィーおよび液体クロマトグラフ質量分析で分析した。反応に伴うスラグの変化も粉末 X 線回折分析で調べた。

3. 水中の **1** の濃度は製鋼スラグを添加した高温の熱水で反応させることで著しく減少した(図 1)。**1** の残存率は温度の増加と共に減少し、376°Cで検出限界以下となった。一方、製鋼スラグを添加しない場合、**1** の残存率は同じ反応条件で 71.3%であった。製鋼スラグを添加したことで水中の **1** の濃度が効果的に減少した一方で、水中の  $F^-$  の生成量は低く、346°Cおよび 376°Cで反応させた場合の  $F^-$  収率は 2.57%および 3.88%に留まった。これは、生成した  $F^-$  が製鋼スラグ中に含まれる  $CaO$  と反応して  $CaF_2$  として製鋼スラグ表面に固定化するためと考えており、現在製鋼スラグ中のフッ素成分について XPS 測定を行っている。発表では反応に伴う製鋼スラグの状態変化や **1** の分解機構についても議論する。

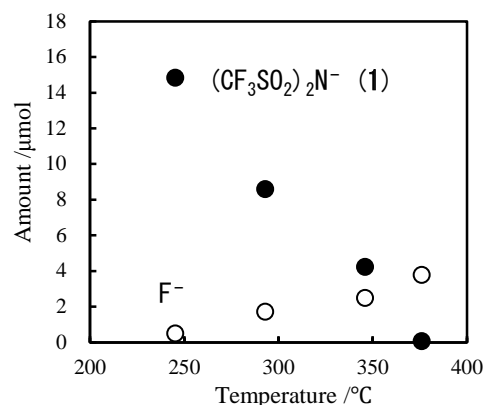


図 1. 水中の **1** の残存量と  $F^-$  の生成量の反応温度依存性

1) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 13622-13628.

## カルボキシレート基とイミダゾリウム基を有する 双性イオン型両親媒性分子によるジャイアント ベシクル形成とその膜表面電荷の pH 依存性

(東大院総合<sup>1</sup>・鈴鹿高専<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>・神奈川大理<sup>4</sup>) ○大倉優作<sup>1</sup>・栗原顕輔<sup>1</sup>・豊田太郎<sup>1</sup>・高倉克人<sup>2</sup>・景山義之<sup>3</sup>・鈴木健太郎<sup>4</sup>・菅原正<sup>4</sup>

pH Dependence of Surface Charge of Giant Vesicle Constructed by Zwitterionic Amphiphiles Bearing Carboxylate and Imidazolium Groups (<sup>1</sup>Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>Suzuka National Coll. Technol., <sup>3</sup>Hokkaido Univ., <sup>4</sup>Kanagawa Univ.) ○OKURA, Yusaku<sup>1</sup>; KURIHARA, Kensuke<sup>1</sup>; TOYOTA, Taro<sup>1</sup>; TAKAKURA, Katsuto<sup>2</sup>; KAGEYAMA, Yoshiyuki<sup>3</sup>; SUZUKI, Kentaro<sup>4</sup>; SUGAWARA, Tadashi<sup>4</sup>

**Abstract:** A novel zwitterionic amphiphile bearing a carboxylate group and an imidazolium group, and long hydrophobic chains was synthesized. pH Dependence of a surface charge of a giant vesicle (GV) consisted of the amphiphiles was measured by a microscopic electrophoresis method. The decrease of the zeta potentials from *ca.* 40 mV (pH 1) to zero (~ pH 5) is interpreted in terms of the acid dissociation equilibrium of the carboxy group of the amphiphile. At higher pH, the zeta potentials decreased monotonously down to -40 mV (pH 9) and then saturated because of the screening effect of intruded negative ions to the Helmholtz layer of the GV surface.

**Keywords:** Vesicle; Zwitterionic amphiphile; Surface charge; pH-dependence, Zeta potential

親水部として、カルボキシレート部位とイミダゾリウム部位を持った双性イオン型両親媒性分子(1)を新規に合成し、この分子が水中で形成するジャイアントベシクル(GV)のゼータ電位の pH 依存性を計測した。

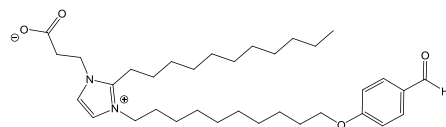


図1 双性イオン型両親媒性分子 1

食塩水(10 mM)に、NaOHあるいはHClを加えて

pHを調整した溶液を用いて1のGVを形成し、各pHにおけるゼータ電位を顕微鏡電気泳動法により測定した(図2)。酸性(pH 1)の分散液中でのGVのゼータ電位は約40 mVを示すが、pHが増加するにつれ減少する。これは、酸性溶液中でプロトン化されていたカルボン酸部位が電離して、アニオン性のカルボキシレートの量が増加し、イミダゾリウムの正電荷が遮蔽されたためと考えられる。pH 5付近で、ゼータ電位はほぼゼロとなるが、これは、滴定法により見積もった1の $pK_a$ (3.6)と、よく対応している。さらにpHが増大し、液性が中性から塩基性になるにつれ、GVのゼータ電位はさらに低下し、pH 9以上では約-40 mVの値で一定となった。このpH領域では、GV表面近傍のイミダゾリウム部位とカルボキシレート部位とは等量存在し、ゼータ電位はゼロ付近の値を取るはずであり、実験結果をうまく説明できない。このような挙動は、POPCなどの両イオン性リン脂質では見られず、親水部先端にカルボキシレート基、その内側にイミダゾリウム基をもつ本分子に特有のものと考えられる。このような挙動の原因としては、バルク水中に存在する陰イオン( $Cl^-$ ,  $OH^-$ )濃度の増加に伴い、それらが表面内部のイミダゾリウム部位付近まで進入することで、膜表面全体が強く負に帯電することによると考察している。

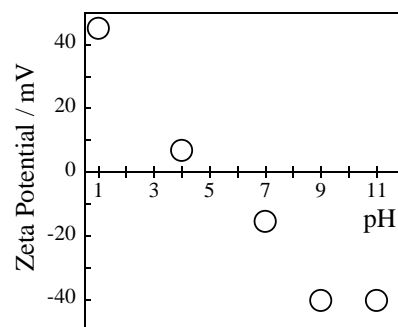


図2 分子1からなるGVのゼータ電位のpH依存性

## ポリエチレングリコール担持型ベシクル の形態変化におけるリポプレックスの効 果

(東大院総合・お茶大人間・複雑系生命システム研究セ・東北大理・神奈川大理) ○栗原顕輔・菅悠美・豊田太郎・今井正幸・菅原正

Effect of Lipoplex on Morphological Changes of Polyethylene Glycol-tagged Giant Vesicle

(Univ. of Tokyo, Ochanomizu Univ., Research Center for Complex System Biology, Tohoku Univ., Kanagawa Univ.) ○KURIHARA, Kensuke; KAN, Yumi; TOYOTA, Taro; IMAI, Masayuki; SUGAWARA, Tadashi

**Abstract :** In our polyethylene glycol-tagged giant vesicle (GV), the morphological patterns (self-reproduction or nesting) of the GV after addition of membrane precursor depend distinctly on the length of encapsulated DNA. The differentiation between these two dynamics may be originated from the location of the lipoplex containing the DNA of the different lengths. We found that the lipoplex located inner membrane by FRET measurement between membrane stained by fluorescent probe and DNA bearing the corresponding fluorophore. In order to detect the location of catalyst, we will also report the FRET measurement using fluorescent amphiphilic catalyst.

**Keywords :** Vesicle; Lipoplex; FRET; Self-reproduction; Protocell

我々は、増幅させた DNA を内包するジャイアントベシクル(GV)が、膜分子前駆体の取り込みと加水分解により、内部 DNA 量に応じて GV の自己生産ダイナミクスが促進されることを報告した [1]。最近、ポリエチレングリコール(PEG)鎖を担持した GV が、内部 DNA の鎖長に応じて様々な形態変化を示すことを見出した。この理由として、内部 DNA とカチオン性膜分子や酸性触媒分子からなる複合体(リポプレックス)が、膜分子前駆体の加水分解を触媒して娘ベシクルを生じさせるが、そのサイズと生成方向がリポプレックスの膜に接着する面積や深さ位置に依存していることが考えられる。リポプレックスの膜での局在を調べるために、フルオレセイン修飾 DNA とそれに対応するカチオン性のローダミン修飾脂質を含む GV を利用して、それらに誘起される蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)を共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡で直接観測し、GV 膜でリポプレックスが形成されることが示唆された (図 1)。本発表では、BODIPY 蛍光修飾された触媒分子(図 2)とテキサスレッド修飾 DNA との FRET に関する実験結果も議論する。

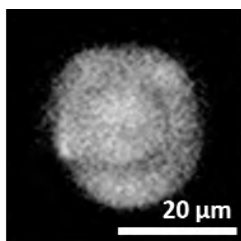


図 1. DNA-GV 膜間に生じた FRET を示す  
共焦点レーザー蛍光顕微鏡写真

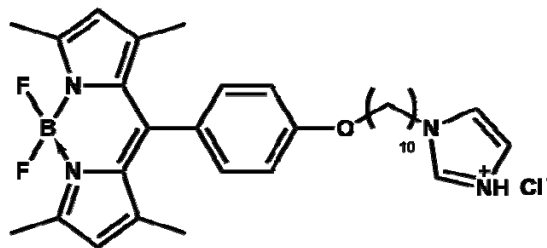


図 2. BODIPY 骨格を含む酸性触媒分子

[1] K. Kurihara et al, *Nature Chem.*, **3**, 775-781 (2011).

## 両極性有機 FET 構造を用いたダイオードの整流特性保持に対する間欠的電圧印加の効果

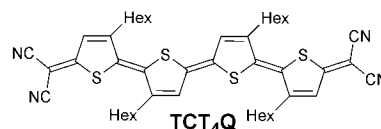
(東大院総合<sup>1</sup>, 神奈川大理<sup>2</sup>, 富山大理<sup>3</sup>, 名大理<sup>4</sup>) ○伊藤 卓郎<sup>1</sup>, 鈴木 健太郎<sup>2</sup>, 豊田 太郎<sup>1</sup>, 樋口 弘行<sup>3</sup>, 松下 未知雄<sup>4</sup>, 菅原 正<sup>2</sup>

Dependence of the Duration Time of sd-Voltage on the Rectified Current Derived from Ambipolar OFETs (Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Kanagawa Univ.<sup>2</sup>, Toyama Univ.<sup>3</sup>, Nagoya Univ.<sup>4</sup>) ○ITO Takuro<sup>1</sup>, SUZUKI, Kentaro<sup>2</sup>, TOYOTA, Taro<sup>1</sup>, HIGUCHI, Hiroyuki<sup>3</sup>, MATSUSHITA, Michio M.<sup>4</sup>, SUGAWARA, Tadashi<sup>2</sup>

**Abstract:** We found distinct dependence of the duration time of the source-drain (bias) voltage on the rectifying effect of a molecular diode derived from the bias-stress effect of an ambipolar field-effect transistor (FET), comprised of tetracyanoquarterthienoquinoid. Since the diode function deteriorated when it was functioned at temperatures higher than 180 K, we modulated the duration time of the bias voltage for detecting the rectified current passing between the source and drain electrodes. We discovered that the rate of deterioration of the diode showed large dependence on the duration time of the detecting voltage.

**Keywords:** Ambipolar field-effect transistor, Rectifying effect, Molecular diode, Tetracyanoquarterthienoquinoid

ドナー性とアクセプター性を併せ持つ両極性分子 ( $\Delta E_{\text{redox}} = 0.85 \text{ V}$ ) であるテトラシアノテトラチエノキノイド(TCT<sub>4</sub>Q)を半導体層に用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)は、常温でゲート電圧を印加したときに、



半導体層中に起こるキャリアのトラップによって、 $I$ - $V$  特性の閾値電圧のシフトを示す。我々は、この効果を利用して、低温下でこの OFET の S-D 電極間にそれぞれ異なる符号の電荷キャリアをトラップさせることでダイオードを形成しうることを見出した[1]。しかし、このダイオードの保持温度は 180 K 以下であり、その温度以上では整流比が時間とともに減衰する挙動が見られる。今回、この整流比の減衰を抑制する動作法を見出したので報告する。

所定の方法でダイオードとしての整流特性をもたせた OFET に、計測用電圧 ( $V_{\text{SD}} = \pm 1 \text{ V}$ , 1 Hz の矩形波を 20 秒間) を印加して、その減衰速度を計測した。図 1 は、この測定による 260 K でのダイオードの整流特性であり、30 分おきに 2 時間後まで測定を行った結果である。この測定時間内では整流比は 3.3 から 2.2 に減少した。劣化速度はキャリアの脱トラップ速度を反映していると考えられ、同じ試料に 2 時間継続して  $V_{\text{SD}}$  を印加 ( $V_{\text{SD}} = \pm 5 \text{ V}$ ) した場合よりも 30% 減少した。このことは、半導体層内に生成しているキャリアトラップ数の減少には、測定時における印加電圧が強く影響していることを示唆している。発表では、この OFET におけるダイオードの形成と消滅について、分子論的な考察を行う。

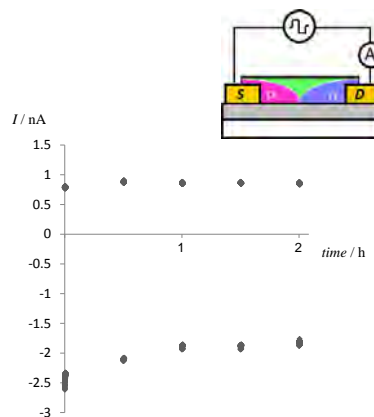


図 1: 260K でのダイオードの整流特性 (測定用  $V_{\text{SD}} : \pm 1 \text{ V}$ , 1 Hz の矩形波)

[1] T. Sugawara, T. Ito *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **84**, 979-989 (2012).

# 紫外線照射によって運動を開始する 自己駆動油滴

(神奈川大理) ○鈴木 健太郎・菅原 正

Self-driven Motion of Oil Droplets Launched by UV Irradiation (Kanagawa Univ.) ○SUZUKI, Kentaro; SUGAWARA, Tadashi

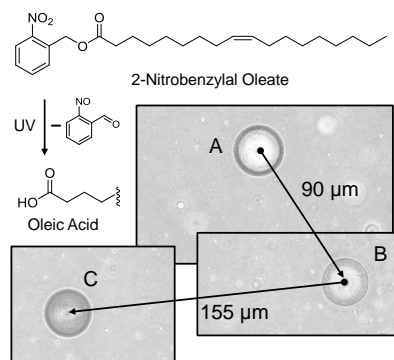
**Abstract** : After mild shaking of a suspension of 2-nitrobenzyl oleate (5  $\mu\text{L}$ ) containing 1 wt% oleic acid in a standard boric acid buffered solution (pH 9.18, 1 mL), an o/w emulsion containing oil droplets with a diameter of *ca.* 10  $\mu\text{m}$  was prepared. Although there was no directional motion of the prepared droplets, a rectilinear self-driven motion was launched by UV irradiation for 3 seconds: The motion was continued for a few seconds, and an average of its mileage per one irradiation was *ca.* 100  $\mu\text{m}$ . During the motion, a pair of convective flow was detected inside the oil droplet and this flow might be a driving force of the motion. The mechanism maybe as follows. Cleavage of the protection group by the UV irradiation produces amphiphilic oleate under the basic condition. Since a surface of the oil droplet was disturbed by the newly formed oleate/oleic acid, this disturbance may create the convective flow.

**Keywords** : Self-driven Motion, Molecular Dynamics, Oil Droplet, UV Sensitivity

近年、自らの内部で化学あるいは物理エネルギーを運動エネルギーへと変換することで、自律的に動きを作り出す分子システムが注目されている。「動き」は、生命現象を特徴付けるダイナミクスだけでなく、従来顧みられなかった新しい物性としても重要である。水中で形成した油滴の表面での、物理的不安定性や、化学反応による濃度勾配を利用した自走系が報告されており、当研究室でも、オレイン酸無水物からなる油滴が、塩基性水溶液中で自走することを報告している。しかしながら、このような分子システムでの「動き」は、あくまで自分自身を動かしているに過ぎない。「動き」をひとつの物性としてとらえ、これを有効に活用するには、他者を動かす駆動体として利用できることが求められる。例えば、動きの少ない微小空間内においても、この種の油滴は動きを作り出せる。しかし、外部から切り離された環境では、すでに動いている油滴を封入せざるを得ないが、これは駆動可能時間の限界などから、その実現は難しい。

そこで本研究では、非侵襲な外部刺激である紫外線照射( $\sim 300 \text{ nm}$ )により、運動開始を制御できる新しい自走性油滴系を構築したので報告する。新規に合成した、オレイン酸のカルボン酸部位を 2-ニトロベンジルアルコールで保護した疎水性分子に、1 wt%のオレイン酸を加え、ホウ酸標準緩衝液(pH 9.18)中で震盪することで、10 数  $\mu\text{m}$  の油滴が拡散する o/w エマルジョンを形成した。この pH では、オレイン酸の約 70%が界面活性のあるオレートとなっており、これが油滴表面を覆っているものと考えられる。このエマルジョンに、高圧水銀ランプにより約 3 秒間紫外線照射したところ、静止状態にあった油滴が移動を開始し、約 100  $\mu\text{m}$  ほど直線運動したところで静止した。静止後再び紫外線を照射すると、再度運動を開始する(図)。

運動中の油滴内部には微細な水滴があり、それが対流に乗って動いている。紫外線照射によるオレート量の増加は油滴表面積を増加させるとみられるが、体積はあまり変化しない。この表面積と体積との不均衡を解消するために、不足体積分の水が油滴内部に取り込まれ、これが対流を生み出したと考えられる。内部対流は表面のオレート密度に勾配を生み、これを受けて油滴周辺の水相の対イオン濃度に勾配をもたらす。この濃度差を解消する水の流れ(浸透圧流)が油滴の駆動力になり得る。



図(反応式) ニトロベンジルアルコール保護されたオレイン酸の紫外線照射による脱保護反応(写真) 光照射により自走する油滴。初期位置(A)に静止していた油滴に、紫外線を3秒間照射したところ、位置Bまで移動して静止した。静止後に、再度紫外線を3秒間照射すると、位置Cまで移動した。

## DNA-膜分子複合体が誘発するジャイアントベシクル型人工細胞の Urchin 型変形

(東大院総合・神奈川大理) ○ 松尾 宗征・栗原 顕輔・豊田 太郎・菅原 正

### Deformation of vesicle-based model protocells into urchin-like giant vesicles induced by lipoplex formation of DNA and cationic membrane lipid

(The Univ. of Tokyo, Kanagawa Univ.)

○MATSUO, Muneyuki; KURIHARA, Kensuke; TOYOTA, Taro; SUGAWARA, Tadashi

**Abstract:** In our vesicle-based model protocell, DNA forms a lipoplex with cationic membrane lipids, together with amphiphilic catalyst in the vesicular membrane, and it serves as an active site for production of the membrane lipid from its precursor. It also works as a scaffold for vesicular morphological changes including growth and equal division. In this study, when the composition of vesicular membrane lipids was slightly modulated and the incubation time of giant vesicles (GVs) with amplified DNA was elongated by delaying the timing of the addition of the membrane precursor, such GV did not exhibit the budding deformation as in the previous case but it afforded sea urchin-like GV having many tubular vesicles grown from the GV surface all around. We will discuss the molecular mechanism of this peculiar morphological change. To clarify the adhesion state of amplified DNA to the vesicular membrane, we will also report the data obtained by Förster-type resonance energy transfer (FRET) experiments using DNA and GV membrane lipid both of which were tagged with fluorophores.

**Keywords:** Vesicle-based model protocell; Lipoplex; Self-reproduction; Self-replication; Urchin-like GV

我々は、膜分子前駆体を取り込み、膜分子を生産することで成長・分裂するベシクル型自己生産系[1]を基に、カチオン性両親媒性分子(膜分子)と2種類のリン脂質を加えた混合ベシクルを構築し、その内部でDNAの増幅が起こる条件を確立し、ベシクルの自己生産とDNAの増幅が化学的に連動したベシクル型人工細胞を実現した[2]。このベシクル型人工細胞では、ポリアニオンであるDNAがカチオン性膜分子とベシクル膜上で形成する複合体が、膜内に含まれるカチオン性の両親媒性触媒と共に、膜分子前駆体から膜分子を生産する活性点となり、同時に膜変形から分裂を促進する場を提供していると考えられている。

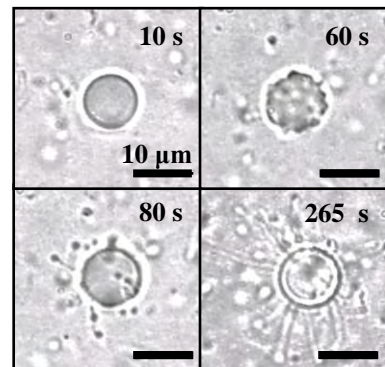


Fig.1 人工細胞のUrchin型変形

本研究では、膜組成の比率とDNAの膜への吸着時間(DNA増幅後からベシクル型人工細胞へ膜分子前駆体を添加するまでの時間)を変えることで、人工細胞がBuddingによる成長・分裂をせずに、全方位にチューブ状ベシクルが伸長したUrchin型に形態変化することを見出した(Fig. 1)。また、同様の膜組成の薄膜をポリメラーゼ連鎖反応で増幅したDNA溶液で膨潤し、意図的に形成させたDNA-膜分子複合体に膜分子前駆体を添加したところ、複合体からチューブ状ベシクルが形成された。これらの結果は、先の複合体が膜分子生産の活性点となっているとする仮説を支持している。本発表では、フェルスター共鳴エネルギー移動現象を用いて、DNA-膜分子複合体状態を可視化した実験結果も議論する。

<sup>1</sup> K. Takakura, T. Sugawara, *Langmuir*, **20** (10), 3832–3834 (2004)

<sup>2</sup> K. Kurihara, T. Toyota, T. Sugawara, *et al.*, *Nature Chem.*, **3**, 775–781 (2011)

## 出土砥石及び碁石の成分分析

(神奈川大理) ○青柳佑希・高岡真美・西本右子

Analytical Study of Excavated Natural Whetstone and Go Stone

(Kanagawa Univ.) ○AOYANAGI, Yuki ; TAKAOKA, Manami ; NISHIMOTO, Yuko

**Abstract** : The hard and small grain is contained in the natural whetstone with the pore between rocks. It was divided by the main kinds of rock and sizes of a grain, and has been used for various polishes by combining a whetstone. In this study, the excavated natural whetstone that sharpened the traditional industrial art objects such as the go stones except a knife and the sword was taken up, and elemental analysis was mainly performed by X-ray fluorescence analysis.

**Keywords** : natural whetstone, X-ray fluorescence analysis, elemental analysis, go stone

### 1. はじめに

天然砥石は岩石の間に気孔と共に、硬く、小さな砥粒が含まれている。主な岩石の種類や砥粒の大きさによって荒砥、中砥、仕上げ砥に分けられ、砥石を組み合わせることで様々な研磨に使用されてきた。本研究では、刃物以外の工芸品等の研磨に用いられたと考えられる江戸時代の尾張藩上屋敷出土砥石を取り上げ、主に蛍光 X 線分析により、成分分析を行った。同遺跡より出土した碁石の測定結果についても報告する。

### 2. 実験

測定にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(SII NT SEA5200)を使用し、コリメーター1 mmφで両面各5カ所測定した。

試料は尾張藩上屋敷遺跡出土試料のうち、加工せずに測定が可能な天然砥石試料(頁岩, 流紋岩, 凝灰岩, 種類不明の各砥石)及び、砥石で研磨されたと考えられる岩石製の碁石試料[黒色珪質頁岩(黒碁石), 凝灰岩(白碁石), 種類不明の黒碁石及び白碁石]を用いた。

### 3. 結果・考察

出土砥石の分析結果より、Ti含有量が多い試料はMg, Feの含有量も多く、流紋岩製の砥石ではAlが多く検出されるなど、岩石種別ごとのグループに分類された。AlとFeの含有量が頁岩製の砥石では比例の関係にあり、流紋岩製の砥石では反比例の関係にあることもわかった。黒碁石の成分元素濃度は流紋岩や頁岩製の砥石に比較的近くなったが、白碁石はTi, Mgが多く、岩石種が異なった。現在同様の手法による鉱物試料の測定を行っており、比較検討結果についても報告する。

砥石の試料をご提供いただいた東京都教育庁種石悠氏に深謝いたします。

## バイオマス炭化物の表面官能基と VOC 吸脱着特性

(神奈川大理<sup>1)</sup>、青森県産業技術センター<sup>2)</sup>、産総研計測標準<sup>3)</sup>  
○白石拓人<sup>1)</sup>、岡部敏弘<sup>2)</sup>、津越敬寿<sup>3)</sup>、西本右子<sup>1)</sup>

Surface Functional Groups and VOC-Adsorption and Desorption Properties of Charcoal Prepared from Biomass

(Kanagawa Univ.<sup>1)</sup>, AITC<sup>2)</sup>, AIST<sup>3)</sup>) ○SHIRAIISHI, Takuto<sup>1)</sup>; OKABE, Toshihiro<sup>2)</sup>; TSUGOSHI, Takahisa<sup>3)</sup>; NISHIMOTO, Yuko<sup>1)</sup>

**Abstract** : The VOC (volatile organic compounds)-adsorption and desorption properties of charcoal and steam-activated-charcoal prepared from biomass were investigated by head space GC and EGA- MS. The VOC-adsorption and desorption properties varied with the raw materials. In this study, influence of surface functional groups on adsorption and desorption properties of VOC on charcoal and activated carbons was investigated.

**Keywords** : Volatile organic compounds (VOC), EGA-MS, carbonized biomass, Surface Functional Group

### 1. 緒言

室内空気汚染対策の一環として、木質系炭素材料の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)の吸脱着特性の検討を行っている。木質系炭素材料の VOC 吸着特性はガスクロマトグラフィー(GC)により<sup>1)</sup>、VOC 脱着特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型 MS(LA MS)によりそれぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた<sup>2)</sup>。活性炭の VOC 吸着特性は、表面積、細孔構造、表面化学特性によって影響を受ける。表面化学特性は表面官能基によって変化し、吸着特性に大きな影響を与える。バイオマスを原料とする炭化物では原料によって VOC 吸脱着特性が異なることから、表面官能基に着目し、VOC 吸脱着特性との関連を考察した。

### 2. 実験

試料はコットンリンターの炭化物、マツ、スギのおが屑を焼成したオガ炭、リング炭、1273 K で 1 時間水蒸気賦活処理を行ったコットンリンターの炭化物、オガ炭及びリング炭を使用した。比較として市販の活性炭 (Wako 製 Norit “SX-II”, Darco ®G-60) 及び建築廃材の炭化物についても併せて検討した。におい物質にはこれまでの結果を考慮し、室内に存在しうる VOC として carvone, pulegone, menthone, citronellol, geraniol, benzene, toluene, *p*-xylene の計 8 種を用いた。実験操作及び GC 測定条件は既報<sup>1)</sup>と同一とした。次に、におい物質吸着後の試料をバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離発生気体質量分析装置(Canon ANELVA Technix, TIAS-254 型)により He 雰囲気下、300 K~573 K, 10 K/min で昇温測定した。

### 3. 結果

炭化物試料では carvone, pulegone の吸着率がコットンリンター<リング炭=オガ炭、menthone の吸着率が、コットンリンター>リング炭=オガ炭であり、リング炭とオガ炭の傾向が類似していた。citronellol, geraniol の吸着率は原料による差異は小さかった。表面の酸性官能基はコットンリンターが多いと予想されたが、比表面積はオガ炭>リング炭>コットンリンター炭であったことから、VOC 吸着特性と表面官能基との関連が考えられた。市販の活性炭の結果及び水蒸気賦活処理の影響についても述べる。

1) Y.Nishimoto et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 937-940 (2006)

2) T.Tsugoshi, M.Yoshizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 1075-1078 (2007)



## 2PA-012

### Half-paddlewheel 型ロジウム二核錯体の合成と光水素発生反応

(神奈川大理<sup>1</sup>・神奈川大院理<sup>2</sup>) ○尾上卓弥<sup>1</sup>・片岡祐介<sup>2</sup>・川本達也<sup>2</sup>

Synthesis and photo-hydrogen evolution reaction of Half-paddlewheel type dirhodium complexes

(<sup>1,2</sup> Kanagawa Univ.) Takuya OGAMI,<sup>1</sup> Yusuke KATAOKA,<sup>2</sup> Tatsuya KAWAMOTO<sup>2</sup>

【緒言】金属錯体触媒を用いた水の光還元反応は、エネルギー問題解決を目指した応用面の期待のみでなく、人工光合成・電荷移動分離などの光化学・基礎化学的な見解からも大変興味深い研究課題の1つである。本反応では、光増感剤、還元剤及び水素発生触媒から成る多成分システムが注目を集めており、現在、システムの最適化を目指した各部位の性能向上に関する研究が精力的に行なわれている。この背景に対し、片岡等は、直接的に水素発生反応の鍵を握る水素発生触媒として、Paddlewheel型ロジウム二核錯体が有用であることを報告している。<sup>[1]</sup> 本実験では、Half-Paddlewheel型ロジウム二核錯体に注目し、更に高活性な触媒を創生することを目指した。

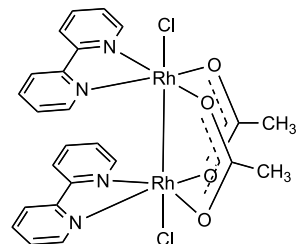
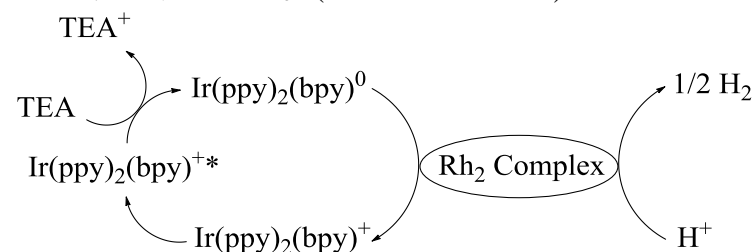


Fig.1 Half-paddlewheel-type dirhodium complex

【実験】酢酸ロジウムに二座配位子 [ $N^{\wedge}N$  = 2,2'-bipyridine (bpy), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dMe bpy) and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5'-dMe bpy)] とハロゲン化ナトリウム [ $\text{NaX}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  and  $\text{I}$ ] を反応させることで Half-paddlewheel 型ロジウム二核錯体 [ $\text{Rh}_2\text{X}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2$ ] を合成した。得られた錯体は赤外吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR、元素分析及び、単結晶 X 線構造解析によって同定を行なっ

た。光触媒測定においては、上述の合成で得られた錯体を水素発生触媒とし、光増感剤 [ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})$ ]( $\text{PF}_6$ ) [ $\text{ppy} = \text{phenylpyridine}$ ]、犠牲剤 triethylamine を  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  に溶解させた触媒反応システムに、可視光を照射することで水素発生の計時変化を調査した。(Scheme 1 を参照)



Scheme 1. Photoreaction mechanism

【結果】上述の9錯体の合成を行い、それらの単結晶 X 線構造解析に成功した。光触媒測定結果に関しては、 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bpy})_2]$  を水素発生触媒として使用した際に 15 時間で TON が 1600 を超える結果を得ている。発表では、他のロジウム二核錯体を水素発生触媒に使用した際の結果と各錯体の酸化還元電位、ラマンシフト、電子状態 (DFT 計算結果) との関係性について報告を行なう。

[1] Y. Kataoka, *et. al. Chem. Lett.* 2010, **39**, 358.

## 2PA-085

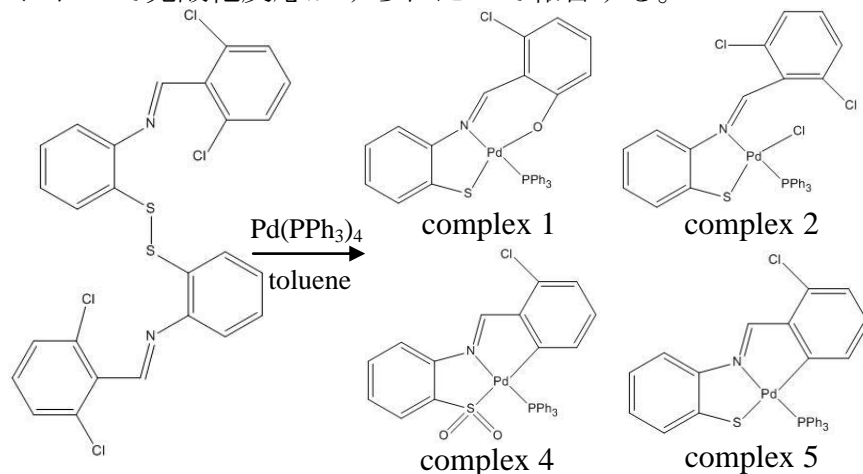
### 含硫 Schiff 塩基パラジウム(II)錯体における光酸化反応

(神奈川県) ○新井志穂・上原功志・片岡祐介・川本達也

Photooxidation reaction in a sulfur-containing Schiff base palladium(II) complex

(Kanagawa Univ.) Shiho ARAI, Koshi UEHARA, Yusuke KATAOKA, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】ベンズチアズリン類を配位子として用いた酢酸パラジウム(II)との反応では、N,S 配位のパラジウム(II)単核錯体と C,N,S 配位のパラジウム(II)四核錯体を生成する。一方、Schiff 塩基部位を有するジスルフィド化合物とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)との酸化還元反応から生成するパラジウム(II)錯体については、ほとんど検討されていない。そこで本研究にて、側鎖ベンゼン環の 2,6 位に塩素原子を有するジスルフィド化合物を配位子として用い、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> との反応により得られた錯体を検討したところ、オルトメタル化した含硫 Schiff 塩基錯体(錯体 5)において光酸化反応がみられたので報告する。



【実験】反応は全て窒素下で行った。2,2'-ジチオジアニリ

ンと 2,6-ジクロロベンズアルデヒドとの反応により配位子を合成した。合成したジスルフィド配位子とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)をトルエン中、モル比 1:1 で反応させることにより、濃茶色の粉末と濃茶色のろ液を得た。展開溶媒にジクロロメタンを用いてそれぞれカラム分離を行い、各バンドを分取した。そして、それらの吸収及び <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定した。また、蒸気拡散法による結晶化を試みた。

【結果と考察】ろ液のカラム分離においては、4つのバンドが確認できた。二番目に溶出した青色のバンドは空气中で容易に青色→緑色→黄色へと変化することがわかった。そこで、窒素下、遮光した状態でジクロロメタン/ペンタンを用いた蒸気拡散法にて結晶化を行ったところ、青色の針状結晶が得られた。これは単結晶 X 線構造解析により、オルトメタル化した Schiff 塩基錯体(錯体 5)であることがわかった。この錯体のジクロロメタン溶液に酸素を吹き込み、可視光を照射することで青色から黄色溶液へと変化した。この黄色溶液を再び蒸気拡散法にて結晶化したところ、それは X 線構造解析より、一番目に溶出した黄色のバンドから得られたスルフィナト錯体(錯体 4)と同じものであることがわかった。また、一番目に溶出した黄色のバンドは、紫外光を照射することにより黄色から透明に近い色に変化することも確認できた。

## 2PA-104

### 酢酸架橋パラジウム(II)錯体の合成と水の光還元反応における触媒作用

(神奈川大院理) ○北村匠磨・片岡祐介・川本達也

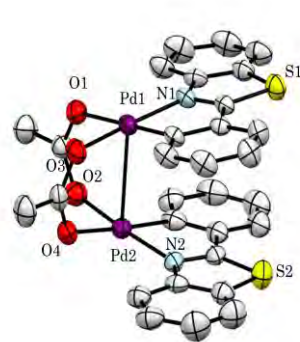
Synthesis and catalytic activity for photoreduction of water of acetate-bridged palladium(II) complexes

(Kanagawa Univ.) Takuma KITAMURA, Yusuke KATAOKA, Tatsuya KAWAMOTO

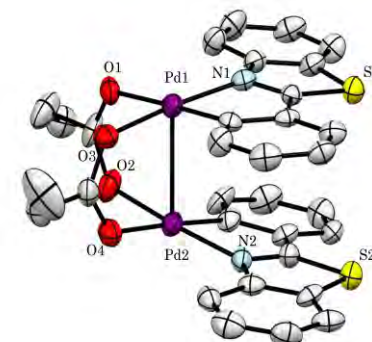
【緒言】シクロメタル化したパラジウム(II)錯体はこれまで数多く合成されており、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、*N*-メチル-2-フェニルベンズイミダゾールをシクロメタル化配位子とした酢酸架橋パラジウム(II)錯体の合成例も報告されている<sup>1)</sup>。一方、触媒を利用した水の光還元反応は、環境やエネルギー問題の観点から水素分子を得るための有効な手段として注目されており、特に分子触媒を用いた研究がこれまで精力的に行われてきた。そこで我々は、2-フェニルベンゾチアゾールをシクロメタル化配位子として用いて酢酸架橋パラジウム(II)錯体を合成し、その構造とともに水の光還元反応における触媒作用を明らかにすることを目的とした。また、酢酸をプロピオン酸に置き換えたプロピオン酸架橋パラジウム(II)錯体を合成し、架橋部分の触媒作用への影響についても検討した。

【実験】まず、2-フェニルベンゾチアゾールを配位子として用いて、酢酸中で酢酸パラジウム(II)と反応させることで酢酸架橋パラジウム(II)錯体（錯体1）を合成した。また、同じ配位子を用いて、プロピオン酸中で酢酸パラジウム(II)と反応させることでプロピオン酸架橋パラジウム(II)錯体（錯体2）を合成した。これらの錯体は<sup>1</sup>H NMR、IR、吸収スペクトル、元素分析、単結晶 X 線構造解析により同定

した（下図）。次に、水の光還元反応は、水と THF の混合溶媒中、閉鎖系循環装置にて行なった。合成したパラジウム(II)錯体を触媒として用いて、[Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup>（光増感剤）、トリエチルアミン（犠牲剤）の存在下、420 nm より長波長の可視光を照射した。その結果、GC にて水素の発生を確認することができた。また、錯体1と錯体2では中心金属間の距離に違いがあるため、触媒性能にも影響すると考えられる。両者の触媒性能を比較した結果についても報告する。



錯体1の構造



錯体2の構造

1) C. Navarro-Ranninger, et al., *J. Organomet. Chem.*, **518**, 29 (1996).

## 2PB-004

### Paddlewheel 型脂肪酸ロジウム二核錯体の構造、電子状態および光水素発生反応

(神奈川大院理<sup>1</sup>) ○片岡祐介<sup>1</sup>・川本達也<sup>1</sup>

Molecular geometries, electronic structures and photo-hydrogen evolution reaction of paddlewheel-type dinuclear rhodium complexes

(<sup>1</sup>Kanagawa Univ.) Yusuke KATAOKA,<sup>1</sup> Tatsuya KAWAMOTO<sup>1</sup>

【緒言】金属錯体を用いた高効率な水の光還元反応は、人工光合成の実現の為に、欠かす事のできない研究課題の1つである。これまでに発表者は、Paddlewheel 型二核金属錯体  $[M_2(O_2C-R)_4]$  ( $M = Rh$  and  $Ru$ ,  $R = CH_3$  and  $C_6H_5$ )及びそれらを骨格に用いた多孔性配位高分子(MOFs)が優れた水素発生触媒能を有する事を報告してきた。<sup>1)</sup> また、それらの研究を進行する上で、金属-金属間距離と架橋配位子の構造が水素発生触媒能に大きく影響を与える事を確認している。近年、他の研究グループからも優れた水素発生能を持つロジウム錯体が報告されているが、更に優れた水素触媒能を持つ金属錯体を創成する為には、錯体の X 線構造のみならず溶液中での構造、電子状態、電気特性、反応中間体の構造や安定性などが如何に触媒活性に影響を与えるかを実験

と理論計算の両方から系統的に調査する必要があると考えられる。本研究では、それらの系統研究の始めとして、アルキル鎖を増長させる事によって Rh-Rh 結合長を増長させる事が可能な Paddlewheel 型脂肪酸ロジウム(II)錯体について研究をおこなったので、その成果について報告する。

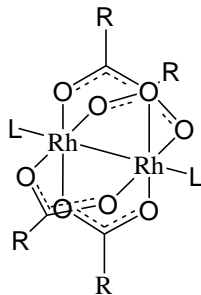


Fig. Molecular geometry of  $[Rh_2(O_2C-R)_4L_2]$

【実験】既報を参考に  $[Rh_2(O_2C-R)_4]$  ( $R^2 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_8, C_5H_{10},$  and  $C_6H_{12}$ )の合成を行った。これらの錯体は、単結晶 X 線構造解析、赤外吸収、元素分析によって同定を行った。光還元反応は、 $[Ir(ppy)_2(bpy)](PF_6)$ を光増感剤、Triethylamine を犠牲剤として、可視光照射下で測定を行い、発生した水素の総量は、GC によって検量した。

【量子化学計算】溶液中での構造と電子状態を調べる為に、DFT 計算を行った。構造最適化は、wB97XD/LANL08(f), 6-31G\*を採用し、得られた最適化構造を使用して、wB97XD / LANL08(f), aug-cc-pVDZ によってエネルギー計算を行った。中間体として考えられるプロトン付加体の計算も同様の手法で行い、アルキル鎖の影響が電子状態のみならず中間体の構造と安定度に如何に表れるかを調査した。

【結果】現在までに、 $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$  and  $C_4H_9$  の単結晶 X 線構造解析に成功している。また、 $[Rh_2(O_2C-CH_3)_4]$  を水素発生触媒として使用した際に、TON が 2500 を上回る結果を得ている。発表では、反応の最適条件、錯体の構造と触媒活性の比較、触媒活性と相関が見られた要因などの詳細な知見について報告する。

1) 例えば、Y. Kataoka *et al.* *Energy Environ Sci.*, 2009; *Chem. Lett.*, 2010; *Supramol. Chem.*, 2011; *J. Nanosci. Nanotech.*, 2012.

## 2PE-003

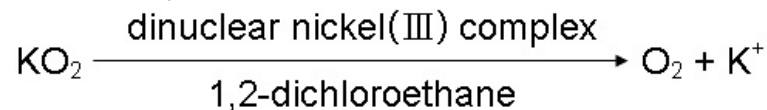
### Ni-SOD をモデルとした超酸化物質の酸素への変換

(神奈川県) ○下平 峰・小野岳士・片岡祐介・川本達也

Conversion of superoxide to oxygen using a Ni-SOD model complex

(Kanagawa Univ.) Takashi SHIMODAIRA, Takeshi ONO, Yusuke KATAOKA, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】ベンゾチアゾリン類は、シッフ塩基部位を有する N,S キレート配位の四配位平面型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。そして当研究室のこれまでの研究により、フッ素原子を側鎖ベンゼン環の 2,6 位に導入したベンゾチアゾリン類から得られるシッフ塩基ニッケル(II)錯体のトルエン溶液を還流することにより、二核のニッケル(III)錯体を生成することが知られている。一方、SOD(超酸化物不均化酵素)は癌や老化の原因となる活性酸素を抑制する働きがあり、ニッケルを含む Ni-SOD は中心のニッケル原子が +2 価と +3 価の間で変化することによって、その働きを示すと考えられている。そこで本研究では、先に合成したニッケル(III)二核錯体を用いることで超酸化カリウムから酸素が発生することを確認したので報告する。



【実験】シッフ塩基ニッケル(II)錯体をトルエン中にて 2 時間還流することにより析出した沈殿物を濾別し、得られた濾液をシリカゲルカラムにて分離精製したところ、いくつかのバンドが観測された。その中で茶色のバンドから Fig. 1 に示すような四配位平面型錯体を 2 つ重ね合わせた構造の二核錯体が得られ、配位環境から中心金属のニッケ

ルは +3 価であると考えられる。ESR スペクトルでは特徴的なシグナルが見られ、また、CV 測定を行ったところ、3 つの酸化還元波が観測された。さらに、室温での磁化率測定を行ったが、ニッケルの不対電子数を決定するには至らなかった。DFT 計算により、ニッケル原子と架橋硫黄原子上に電子スピンの局在化しており、このニッケル-硫黄間の相互作用により、不対電子数を直接反映した有効磁気モーメントを得ることができなかったと考えられる。次に、閉鎖系循環装置を用いて前述のニッケル(III)二核錯体を 1,2-ジクロロエタン中、超酸化カリウムと反応させた。その結果、超酸化カリウムから酸素が発生したことを GC にて確認した。

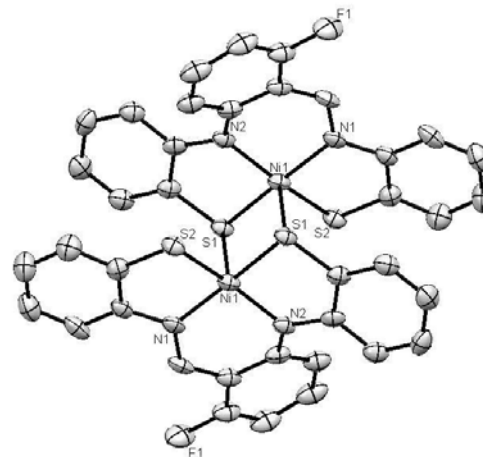


Fig.1 ORTEP Drawing of dinuclear nickel(III) complex

## 1PF-048

第 4 族元素含有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  
オレフィンのエポキシ化反応

(神奈川大理) ☆松井敬祐・青戸宏樹・野宮健司

Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Group 4 Elements-containing Polyoxometalates

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Keisuke MATSUI, Hiroki AOTO, Kenji NOMIYA

【緒言】当研究室ではこれまでに第 4 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. によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。<sup>1, 2)</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 [ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M(μ-OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub><sup>8-</sup> (Fig.1) 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>2)</sup> また、M 二核錯体から二核構造を保持したまま side-on 配位のペルオキシ種に誘導し、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。Zr 二核錯体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、触媒と基質の混合攪拌時間が長くなる程、TON は減少していった。このことから Zr 二核錯体とオレフィンの間には相互作用があり、触媒活性種はオレフィン配位種であると考えた。本研究では、Zr 二核錯体とオレフィン間の相互作用を確認するため、2 種類のオレフィン (cis-シクロオクテン、シクロヘキセン) の混合基質を用いて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. によるエポキシ化反応を調べた。



M 二核錯体 (Fig. 1)

【実験・結果・考察】Bu<sub>4</sub>N 塩 Zr 二核錯体を触媒前駆体を用いて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. による均一系のエポキシ化反応を行った。

混合基質の仕込み比は cis-シクロオクテン : シクロヘキセン = 1 : 3 および 3 : 1 で行った (表 1)。基質の仕込み比に係わらず、cis-シクロオクテンの酸化の方がシクロヘキセンの酸化より優先され、強い基質依存性が見られた。また、cis-シクロオクテンが多い条件下ではシクロヘキセンの生成量が大きく低下した。これらは、cis-シクロオクテンが優先的に配位して、シクロヘキセンの配位が阻害されるためと考えられる。これらの結果は <sup>31</sup>P NMR 測定と対応していた。二核錯体の触媒作用は配位オレフィンへの end-on 配位のヒドロペルオキシ種のヘテロリティックな攻撃によるものと思われる。

表 1. 混合基質 (cis-シクロオクテン、シクロヘキセン) のエポキシ化

Mixed substrate (mmol)	Products (mmol) <sup>a)</sup>	Selectivity (%) <sup>a)</sup>
cis-cyclooctene (1.54)	cyclooctene oxide (1.4)	99
cyclohexene (4.62)	trans-1,2-cyclohexanediol (1.2)	37
cis-cyclooctene (4.62)	cyclooctene oxide (2.8)	97
cyclohexene (1.54)	trans-1,2-cyclohexanediol (0.2)	25

Reaction conditions : catalyst 0.02 mmol, mixed substrate cis-cyclooctene and cyclohexene, 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. 12.72 mmol under air., at 25 °C, solvent 1:1 (v/v) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN 30 mL a) after 24 hr.

1) C. N. Kato, S. Negishi, K. Yoshida, K. Hayashi and K. Nomiyama, *Appl. Catal. A: General*, **292**, 97-104 (2005).

2) 青戸宏樹, 野宮健司, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 **P4-24** (2012).

## 2PA-015

### Keggin 型ゲルマノタングステート一欠損種でサンドイッチされた新規 Zr (IV) /Hf (IV) 含有ポリ酸塩の合成と分子構造

(神奈川大理) ○長田 宏紀・松永 諭・野宮 健司

Syntheses and Molecular Structures of Novel Zr(IV)/Hf(IV)-containing Polyoxometalates Sandwiched between Two Mono-Lacunary Keggin-type Germanotungstates

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Hironori OSADA, Satoshi MATSUNAGA, Kenji NOMIYA

**緒言** 最近我々は、 $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  を用いた Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 二核稜共有連結錯体  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  (**Si·M-Edge** (M = Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>)) および面共有連結錯体  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  (**Si·M-Face**) の合成、構造解析に成功した。<sup>1)</sup> Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 含有ポリ酸塩において、稜共有連結錯体は多数報告されているが、面共有連結錯体は報告例が無く、同じ pH 条件下でも  $\alpha$ -Keggin 型ホスホタングステート一欠損種  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  からは得られない構造であった。

本研究では、 $\alpha$ -Keggin 型ゲルマノタングステート一欠損種  $[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  を出発物として新たに Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 二核稜共有および面共有連結錯体を合成した。

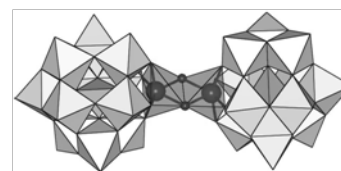
**実験** 別途合成した  $\text{K}_6\text{Na}_2[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{MCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (M = Zr, Hf) を水中でモル比 1 : 1 の割合で反応させ、過剰量の  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  を加えることで白色粉体を得た。これを水に溶解し、1 M HCl aq. で pH 4.5 に調整後、slow evaporation することで無色透明板状結晶 (**Ge·M-Edge**) を得た (収率 ca. 35%)。一方、1 M KOH aq. で pH 9.5 に調整後、slow evaporation することで無色透明柱状結晶 (**Ge·M-Face**) を得た (収率 ca. 60%)。

キャラクタリゼーションは、単結晶 X 線構造解析, CHN 元

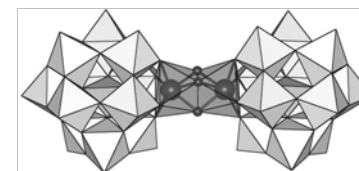
素分析, TG/DTA, FT-IR, Solution <sup>183</sup>W NMR により行った。

**結果・考察** 構造解析の結果、**Ge·M-Edge** は  $\{\text{M}_2(\mu\text{-OH})_2\}^{6+}$  が 2 つの  $[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた稜共有連結錯体  $[(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  であり、M は 6 配位をとっていた。一方、**Ge·M-Face** は  $\{\text{M}_2(\mu\text{-OH})_3\}^{5+}$  が 2 つの  $[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた面共有連結錯体  $[(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  であり、M は 7 配位をとっていた。これらはいずれも **Si·M-Edge**, **Si·M-Face** と同様の POM 構造であった。

$[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  は  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  とよく似ており、塩基性条件下 (pH 9.5) で安定であることが明らかとなった。



稜共有連結錯体  
 $[(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$



面共有連結錯体  
 $[(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$

(X = Si, Ge; M = Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>)

1) H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Polyhedron* **2013**, 52, 389-397.

## 2PA-087

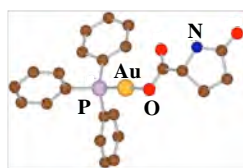
# 金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による 新規金(I)クラスターカチオン種の形成

(神奈川大理)○保田 裕太・吉田 拓也・野宮 健司

Synthesis of Novel Intercluster Compound by Reaction of the Gold(I)/Carboxylate/Phosphane  
Complex with Keggin type Polyoxometalate

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Yuta YASUDA, Takuya YOSHIDA, Kenji NOMIYA

【緒言】単核の金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{Hpyrrld} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$ )と Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の反応から、架橋酸素原子  $\mu_4\text{-O}$  を含む金(I)四核クラスターが形成され、それをカウンターカチオンとするポリ酸塩  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2]$  が単離された(Fig.1)。<sup>1)</sup> 一方、Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩との反応からは、金(I)七核クラスターをカウンターカチオンに持つ  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  が単離された。<sup>2)</sup> これらの反応はポリ酸塩に強く依存した反応であった。本研究では Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩とホスファン配位子のフェニル基の *p*-位をメチル基で置換し



金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体



Keggin 飽和型ポリ酸塩  
 $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

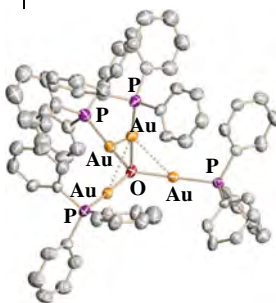


Fig.1 金(I)四核クラスターカチオン  
 $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}]^{2+}$

た単核金(I)錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-tolyl})_3\}]$  の反応を調べ、得られた化合物について CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, Solution ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) NMR, 単結晶 X 線構造解析でキャラクタリゼーションした。

【実験・結果・考察】  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O} : [\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-tolyl})_3\}] = 1 : 6$  となるように、ポリ酸塩を  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  混合溶媒に、金(I)錯体をジクロロメタンにそれぞれ溶解し、均一系で反応させ、slow evaporation することで橙色透明ブロック状結晶と無色透明板状結晶の二種類の結晶の混合物を得た。各々の単結晶 X 線構造解析の結果、ポリ酸塩のカウンターカチオンとして  $\mu\text{-OH}$  基 2 つを含む金(I)二核二

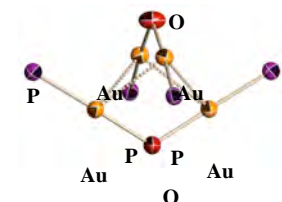


Fig.2 金(I)二核二量体カチオン

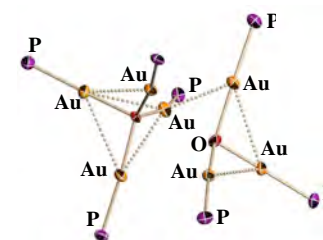


Fig.3 金(I)七核クラスターカチオン

量体  $[\{\{\text{Au}\{\text{P}(p\text{-tolyl})_3\}\}_2(\mu\text{-OH})_2\}]^{2+}$  (Fig.2) と金(I)七核クラスター  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}]^{3+}$  (Fig.3) が見出された。これは、ポリ酸塩の酸性度及びホスファン配位子の置換基が金(I)クラスターカチオン種形成に重要な影響を及ぼすことを示している。

1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.

2) T. Yoshida, K. Nomiya and S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 10085.



## 3Ac-12

### 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しいクラスタ中間化合物の形成と構造

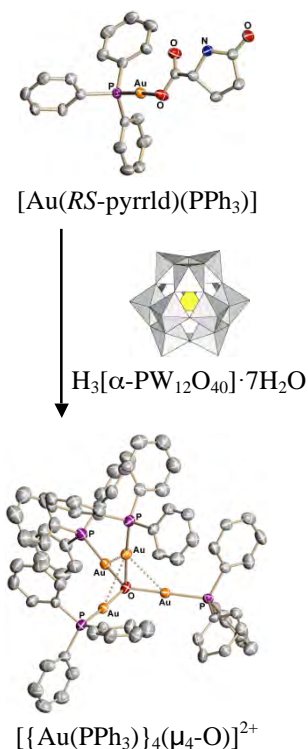
(神奈川大理) ☆吉田拓也・新井秀和・野宮健司

Synthesis and Structure of Novel Gold(I) Cluster Species by a Reaction of the Gold(I)/Carboxylate/Phosphine Complex with Keggin Polyoxometalate

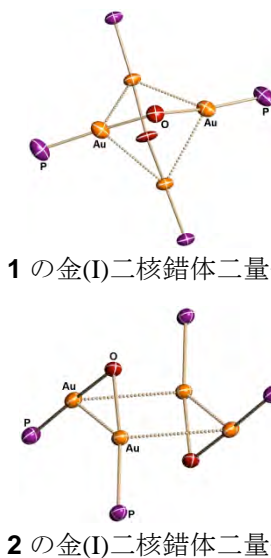
(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Takuya YOSHIDA, Hidekazu ARAI, Kenji NOMIYA

**緒言** 最近我々は単核の金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から、カルボン酸配位子を脱離させると、金(I)四核クラスターや金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩が得られることを明らかにした。<sup>1-3)</sup> またフェニル基の *p*-位を置換したホスフィン配位子を用い、OH 基で架橋された金(I)二核錯体二量体の形成も明らかにしている。<sup>4)</sup> 本研究では *p*-位の置換基の影響をさらに調べるため、金(I)/カルボン酸/ $\text{PR}_3$ 系錯体とヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩を反応させ、金(I)二核錯体二量体と二つの単核金(I)ユニットが配位したポリ酸アニオンから成るクラスタ中間化合物 ( $\text{R} = p\text{-FPh}(\mathbf{1})$ ,  $p\text{-ClPh}(\mathbf{2})$ )を形成させた。

**実験・結果・考察** 単核の金(I)錯体前駆体 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PR}_3)]$  ( $\text{Hpyrrld} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$ )のジクロロメタン溶液と、 $\text{H}_4[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ をエタノール : 水 = 5 : 1 混



合溶媒に溶解した溶液を、混合してろ過後 slow evaporation することで **1** を黄色針状結晶(収率 73.4%)として、液液拡散法で反応させることで **2** を黄色板状結晶(収率 38.7%)としてそれぞれ得た。**1** と **2** は同じ組成 $[\{\{\text{Au}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-OH})\}_2] - [\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PR}_3)\}_2]$ であったが、金(I)二核錯体二量体の構造が異なっていた。ポリ酸アニオンに配位した単核金(I)ユニットはいずれも稜共有 O 原子上に配位していた。溶液中の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR は一本線ピークで観測され、金(I)二核錯体二量体と単核金(I)ユニットは溶液中で早い交換をしている。このような単核金(I)ユニットは、金(I)クラスターが形成する過渡的状态であると考えられる。また、 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ <sup>1)</sup>を用いたジフェニルアセチレンの水和反応に対する触媒活性も調べた。



1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.

2) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10085.

3) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, **2013**, under submission.

4) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11418.

## 2PA-036

アルギニン配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性  
(神奈川大理) ○高山晃彦・野宮健司・カ石紀子

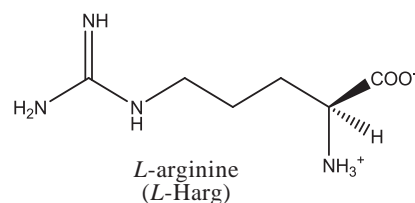
Synthesis, Molecular Structure and Antimicrobial Activities of Silver(I) Arginate Polymers

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.)

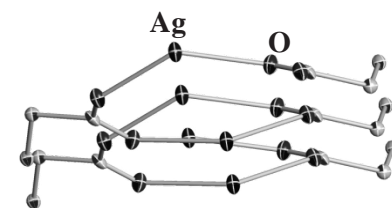
Akihiko Takayama, Kenji Nomiya, Noriko Chikaraishi

【緒言】 これまでに我々は種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性について調べてきており、バクテリア、酵母、カビ類に対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示すことを報告している。<sup>1)</sup> その中でも塩基性アミノ酸である *L*-アルギニン (*L*-Harg) は末端に水素結合能の高いグアニジウム基を持ち、多様な構造が期待できる。昨年、中性の *L*-Harg を配位子とするポリマー性銀(I)錯体  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-Harg})]\text{NO}_3\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Complex 1) 及びカチオン性の *L*-H<sub>2</sub>arg を配位子としたポリマー性銀(I)錯体  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-H}_2\text{arg})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\}$  (Complex 2) の合成、構造解析及び抗菌活性を報告した。<sup>2)</sup> これらの錯体は pH の僅かな違いで異なる構造、物性を有する銀(I)錯体が形成される。本研究では、他のアミノ酸銀(I)錯体との比較を目的として *D*-体及び *DL*-体のアルギニンを用いてカチオン性のアルギニン ( $\text{H}_2\text{arg}^+$ ) を配位子とする新規ポリマー性銀(I)錯体 (Complex 3, 4) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。

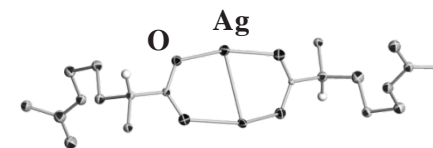
【実験・結果・考察】 水中で  $\text{AgNO}_3$  と *D*-Harg 及び *DL*-Harg をモル比 1 : 1 で反応させ、0.1 M  $\text{HNO}_3$  を用



いて pH を 6.5 に調整することで  $\infty\{[\text{Ag}(\text{D-H}_2\text{arg})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\}$  (Complex 3) (収率 23.3 %) 及び  $\infty\{[\text{Ag}_2(\text{D-H}_2\text{arg})(\text{L-H}_2\text{arg})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2\}$  (Complex 4) (収率 30.2 %) を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、Complex 3 はカルボキシ基の O 原子と Ag-O 結合を繰り返す左らせんポリマーを形成しており、Complex 2 のミラーイメージであった。Complex 4 は  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  コア構造を有し、分子内に *L*-体と *D*-体の両方が含まれるメソ体であった。抗菌活性試験の結果、*DL*-体を配位子とした Complex 4 はバクテリアに対してのみ活性を示した。一般に Ag-O 結合錯体はバクテリア、酵母、カビ類に対し広いスペクトルの抗菌活性を示すので、<sup>1)</sup> この結果は塩基性アミノ酸の錯体に特有の性質と思われる。アルギニン中の末端グアニジウム基の水素結合能の高さが溶液中での抗菌性に影響を与えていると思われる。



Complex 3 のらせん構造



Complex 4 のコア構造

1) K. Nomiya and H. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2483 (2002).2) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga and K. Nomiya, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).

L-リシンを配位子とする銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

(神奈川大理)○井上ちさと・カ石紀子・伊集院久子・吉田拓也・高山晃彦・野宮健司

2PA-018

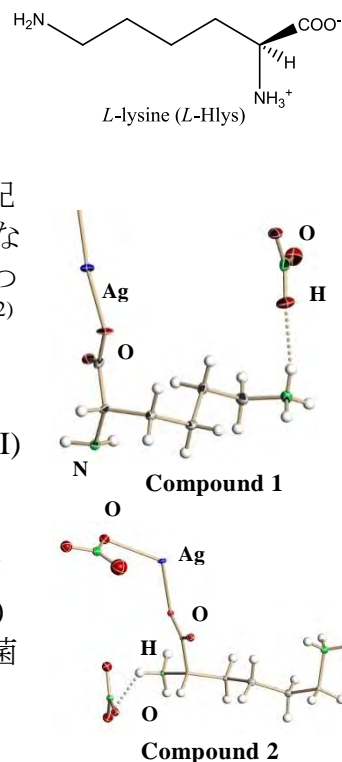
Synthesis, Molecular Structure and Antimicrobial Activities of Silver(I) L-Lysinate

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.)

Chisato Inoue, Noriko Chikaraishi, Hisako Ijuin, Takuya Yoshida, Akihiko Takayama, Kenji Nomiya

【緒言】 これまでに我々は種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性について調べてきた。<sup>1)</sup> 塩基性アミノ酸のL-アルギニンを配位子とした銀(I)錯体では、わずかなpHの違いで異なる配位形式を持つ錯体を得られることを報告した。<sup>2)</sup> 本研究では塩基性アミノ酸のL-リシンを用い、中性のL-リシン(L-Hlys)によるN-Ag-O結合の銀(I)錯体 $\infty$ {[Ag(L-Hlys)](NO<sub>3</sub>)} (Compound 1)及びカチオン性のL-リシン(L-H<sub>2</sub>lys)によるAg-O結合の銀(I)錯体 $\infty$ {[Ag(L-H<sub>2</sub>lys)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)} (Compound 2)の合成及び構造解析を行い、抗菌活性を調べた。

【実験・結果・考察】 水中でAgNO<sub>3</sub>とL-Hlysをモル比1:1で反応させ、メタノールを加えて内部溶媒とし、ジエチルエーテルを外部溶媒としたvapor diffusionによりCompound 1を得た(収率 25.3%)。また水中で



AgNO<sub>3</sub>とL-Hlysをモル比1:1で反応させ0.5 M HNO<sub>3</sub>でpHを6.0に調整し、再沈殿により得られた白色粉体をメタノールに分散し、ろ過したろ液を内部溶媒、ジエチルエーテルを外部溶媒としたvapor diffusionによりCompound 2を得た(収率 68.5%)。固体状態でCompound 1はカルボキシレート酸素と $\alpha$ -炭素側のアミノ基窒素の配位によるN-Ag-O結合の2配位錯体のポリマーであり、Compound 2はカルボキシレート酸素とカウンターアニオンのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の酸素が銀(I)に配位したAg-O結合の錯体であり、隣接分子とのAg-Ag相互作用を含んだ5配位構造をとっていた。これらは固体状態ではポリマーであるが、ESI-MS測定から溶液中では数種類のオリゴマーとして存在していた。Compound 1はバクテリア、酵母、カビの一部に対して抗菌活性を示し、Compound 2はバクテリアに対してのみ抗菌活性を示した。一般にAg-O結合錯体は広いスペクトルの抗菌活性を示すのでCompound 2の狭いスペクトルの抗菌活性は塩基性アミノ酸錯体に特有の性質だと思われる。

1) K.Nomiya and H. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2483 (2002).

2) A.Takayama, R.Yoshikawa, S.Iyoku, N.C.Kasuga and K.Nomiya, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).

ニッケルーアシルペルオキシ錯体の反応性に対するTp共配位子上の置換基の効果  
(神奈川大工)○中澤 順・玉乃井 萌・引地 史郎

Effect for Reactivity of Nickel-Acylperoxo Complexes by the Substituents of Tp Co-ligand  
(Kanagawa Univ.) Jun NAKAZAWA, Megumi TAMANOI, Shiro HIKICHI

【緒言】金属-活性酸素種の構造および活性に関する知見は金属含有酸化酵素の機構解明や高機能触媒の開発のために非常に重要である。我々は*m*-クロロ過安息香酸(=mCPBA)を酸化剤としたアルカン酸化反応に対して、ニッケル錯体 [(Tp<sup>Me2</sup>Ni)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>] (**1**<sup>Me2</sup>) (図1参照) が触媒活性を示す事を見出し<sup>1</sup>、さらにTp共配位子上のR<sup>3</sup>位に金属近傍を保護可能なCF<sub>3</sub>基を導入することでアシルペルオキシ錯体 [Tp<sup>CF3Me</sup>Ni (κ<sup>2</sup>-mCPBA)] (**2**<sup>CF3Me</sup>) を単離・同定した<sup>2</sup>。今回はTp共配位子のR<sup>4</sup>位へMe基およびBr基を導入した錯体**1**<sup>R</sup>を調製し、Ni-mCPBA錯体の反応性に対するTp共配位子の電子的影響を調べた。

【結果と考察】ジクロロメタン中-40°Cにおいて**1**<sup>R</sup> (R = Me3, Me2, Me2Br; λ<sub>max</sub> ~395 nm) に対して金属あたり1当量のmCPBAを添加すると、どの錯体も瞬時にκ<sup>2</sup>-アシルペルオキシ錯体**2**<sup>R</sup> (UV-vis λ<sub>max</sub> ~385 nm, IR ~1645 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>))<sup>1-2</sup>へと変化した。この種は-20°Cにおいて次第に分解して(分解速度**2**<sup>Me3</sup>: 1.2 × 10<sup>-3</sup> > **2**<sup>Me2</sup>: 8.8 × 10<sup>-4</sup> > **2**<sup>Me2,Br</sup>: 1.6 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>)、[Tp<sup>R</sup>Ni(mCBA)] (**3**<sup>R</sup>, mCBA = *m*-クロロ安息香酸) と [Tp<sup>R</sup>NiCl] (**4**<sup>R</sup>) の混合物を与えた。Tp配位子からの

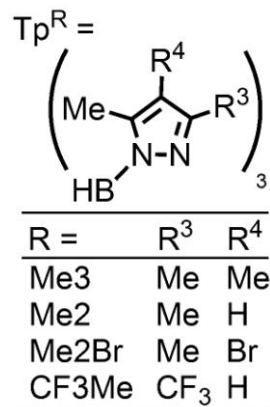


図1. Tp<sup>R</sup>配位子

表1. シクロヘキサン酸化反応<sup>a</sup>

Cat	<i>t</i> (min)	A (μmol)	K (μmol)	A/K	TON
Cat(per Ni):mCPBA:cyclohexane=1:5:50 in C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> 5 mL					
<b>1</b> <sup>Me3</sup>	<10	6.2	4.1	1.5	0.3
<b>1</b> <sup>Me2</sup>	10	10.7	6.4	1.7	0.5
<b>1</b> <sup>Me2Br</sup>	30	35.9	20.4	1.8	1.5
Cat(per Ni):mCPBA:cyclohexane=0.1:5:250 in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1 mL					
<b>1</b> <sup>Me3</sup>	<10	102	4.7	22	21
<b>1</b> <sup>Me2</sup>	20	227	7.0	32	46
<b>1</b> <sup>Me2Br</sup>	60	210	4.0	53	42

<sup>a</sup> mCPBA 260 μmol, 40°C, A=cyclohexanol, K=cyclohexanone, TON=(A+2K)/Ni.

供与能低下はアシルペルオキシ中間体**2**<sup>R</sup>を安定化した。また**2**<sup>R</sup>の分解はCD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で遅くなることから(k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> = 2.5 (**1**<sup>Me2</sup>), 3.2(**1**<sup>Me2Br</sup>) at -20°C)、錯体**2**<sup>R</sup>のO-O結合開裂に基質が協奏的に寄与した律速段階も考えられる。

触媒的シクロヘキサン酸化では(表1)、電子吸引基を導入した錯体ほど(1)反応速度の低下、(2)総収量の向上および(3)生成物選択性(A/K)の向上が見られた。これら傾向は活性種がmetal-based oxidantであることを示す。

[1] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3346-3356. [2] J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6010-6013.

## 1Fc-05

### アリル基含有トリスピラゾリルボレート配位子の錯体化学的特性の解明と固定化錯体触媒への展開

(神奈川大院工)○中水 彩可・葛西 健志・中澤 順・引地 史郎

Coordination Chemistry of Allyl group Containing Tris(pyrazoryl)borate Ligands and Application for Immobilized Metallocomplex Catalysts

(Kanagawa Univ.) Ayaka NAKAMIZU, Takeshi KASAI, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

【緒言】近年、我々を含む多くの研究者により、配位子を担体上に固定した不均一系錯体触媒の開発が報告されている。ところで、アニオン性にに基づき高い金属配位能を有するトリス(ピラゾリル)ボレート配位子 $\text{Tp}^{\text{R}}$ を担体上に固定できれば、金属や錯体成分を溶出しない安定な固定化錯体触媒が得られるものと考えられるが、これまでの報告は錯体分子をシリカ表面に吸着させた例だけである<sup>[1]</sup>。そこで本研究では、 $\text{Tp}^{\text{R}}$ のホウ素上にリンカーとなる官能基を組み込むことで、これを担体に共有結合により固定した新規触媒を開発し、その酸化触媒としての適用性を検討した。さらに、固定化錯体触媒における活性点構造および反応特性を解明するためにモデル錯体も合成し、その構造についての検討も行った。

【結果・考察】アリルジイソプロポキシボランに対し3等量の3- $\text{CF}_3$ -ピラゾール(=  $\text{pz}^{\text{CF}_3}$ )および1等量のKOHを添加し、トルエン中で加熱還流を行うことによりallyl- $\text{Tp}^{\text{CF}_3}$ を合成した。合成した配位子の錯形成能を確認するため、allyl- $\text{Tp}^{\text{CF}_3}$ と1.5当量の $\text{CoBr}_2$ を反応させたところ、4配位四面体型Co(II)種に典型的な青色を呈する錯体を得られ、単結晶X線構造解析によりその分子構造を明らかにした(Figure 1)。

allyl- $\text{Tp}^{\text{CF}_3}$ はAIBNを開始剤とするチオール-eneカップリング反応により、チオール基修飾メソポーラスシリカに固定した。得られた配位子固定化担体 $\text{SBA}^{\text{SH-TpCF}_3}$ に嫌気下で $\text{Co}(\text{OAc})_2$ のMeOHまたはMeCN溶液を作用させることで対応する固定化金属錯体触媒 $\text{Co} / \text{SBA}^{\text{SH-TpCF}_3}$ を得た。

$\text{Co}(\text{OAc})_2$ のMeOH溶液を用いて調製した場合には配位子固定量に比べて金属固定量が少なかったのに対し、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ のMeCN溶液を用いて調製した場合には金属固定量が配位子固定量を上回っていた。さらに、調製した固定化錯体触媒について $\text{tert-BuOOH}$ を酸化剤としたシクロヘキセンの酸化活性を検証したところ、アリル酸化が選択的に進行した。

[1] M. M. Díaz-Requejo, T. R. Belderrain, *Organometallics*, **19**, 285 (2000).

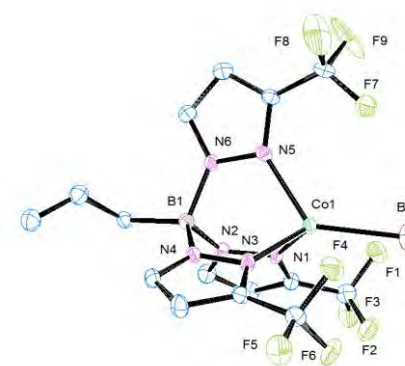


Figure 1 [Co(Br)(allyl- $\text{Tp}^{\text{CF}_3}$ )]

【緒言】金属錯体触媒の固体担体上への固定化は触媒の分離・再利用の利点だけでなく、担体上での錯体分子の孤立化を図ることで、錯体分子同士の接触を抑え安定性向上が期待できる。これまでに我々はアルキニル基とアジド基のクリック反応を利用して、多孔性シリカ担体表面にピリジルアミン配位子を固定化した  $\text{SBA-L}^{\text{Py}2}$  (Figure 1 参照) を用いて、有機過酸を酸化剤とすることでアルカン酸化触媒能を発現する Ni 固定化錯体触媒を開発してきた。<sup>1)</sup> 本研究では、非ヘム鉄酵素の構造と機能を参考に設計した  $\text{Fe/SBA-L}^{\text{Py,R}}$  ( $\text{R} = \text{Py}, \text{COOH}$ ) を合成し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤としたアルケンの酸化触媒能について検討した。また担体表面上に形成される金属錯体種の構造および触媒特性を考察するため、対応するモデル配位子  $\text{L}^{\text{Py,R}}$  を用いて、鉄錯体の構造や反応性を検討した。

【実験】既報<sup>1)</sup>に倣いアジド基量をそれぞれ全体の  $x\%$  ( $x = 0.5$  or  $4$ ) に制御した担体を調製し、それらにエチニル基含有配位子を作用させることで配位子固定化担体  $\text{SBA-L}^{\text{Py,R}(x)}$  を得た。次に  $\text{SBA-L}^{\text{Py,R}}$  に  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  を作用させることで  $\text{Fe/SBA-L}^{\text{Py,R}(x)}$  を得た。また *tert*-Bu 基を有する配位子  $\text{L}^{\text{Py,R}}$  と  $\text{FeCl}_3$  の反応により均一系モデル錯体を得た。

【結果と考察】調製したモデル錯体の MS スペクトル測定および UV-vis スペクトル測定を行ったところ、配位子と金属が 1:1 の組成からなる構造で錯形成していること、また

錯形成に際して塩基の有無に応じて錯体の分子構造 (二核 or 単核) が変化することが判明した。単核錯体に関しては X 線結晶構造解析に成功し、対イオンの有無によりトリアゾリル基の配位挙動が異なることが明らかとなった。

また  $\text{Fe/SBA-L}^{\text{Py,R}(x)}$  における金属固定量を算出した結果、配位子固定量の増大に伴い金属に対する配位子固定量の比率が向上した。これは配位子同士が近接している担体では配位飽和な錯体種  $[\text{Fe}(\text{L})_2]$  が一部

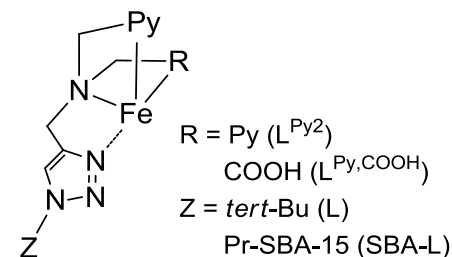


Figure 1 調製した錯体の推定構造

形成されていることが考えられる。調製した  $\text{Fe/SBA-L}^{\text{Py,R}(x)}$  を用いて、酸化剤である  $\text{H}_2\text{O}_2$  の逐次滴下によるシクロヘキサンの酸化反応を行ったところ、 $\text{Fe/SBA-L}^{\text{Py,COOH}}$  に比べて、 $\text{Fe/SBA-L}^{\text{Py}2}$  の方が高い触媒回転数を示した。また配位子の固定密度に注目したところ、置換基の種類に依らず  $\text{L}$  の固定量の増大に伴い触媒活性が低下した。これは前述したとおり、配位子固定量が多い担体では配位飽和な錯体種が一部形成されるため、それが置換活性を示さなかったことが考えられる。

1) J. Nakazawa, et al., *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1191-1199.

## アルギニン配位子とする種々のポリマー性銀(I)錯体の 合成、分子構造と抗菌活性

(神奈川大・理) <sup>たかやまあきひこ</sup> ○高山晃彦、<sup>のみやけんじ</sup> 野宮健司、<sup>ちからいしのりこ</sup> 力石紀子

### 〔目的〕

我々は種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析および抗菌活性について調べてきた。アミノ酸銀(I)錯体は多様な結合様式を示し、抗菌活性試験においてバクテリア、酵母、カビに対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示す。<sup>1, 2)</sup> また、これまでに中性及びカチオン性の 2 種のアルギニンを配位子とした銀(I)錯体  $\infty[\{\text{Ag}(\text{L-Harg})\}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  (Complex 1)、 $\infty[\{\text{Ag}(\text{L-H}_2\text{arg})\}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  (Complex 2) の合成、分子構造及び抗菌活性について報告しており、わずかな pH の違いで構造や物性に大きな違いが見出された。<sup>3)</sup> 本研究では *D*-体、*DL*-体のアルギニンを配位子とするポリマー性の銀(I)錯体、 $\infty[\{\text{Ag}(\text{D-H}_2\text{arg})\}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  (Complex 3)、 $\infty[\{\text{Ag}_2(\text{D-H}_2\text{arg})(\text{L-Harg})\}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  (Complex 4) を合成し、抗菌性をバクテリア 4 種類 (*Escherichia coli*、*Bacillus subtilis*、*Staphylococcus aureus*、*Pseudomonas aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*Candida albicans*、*Saccharomyces cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*Aspergillus niger*、*Penicillium citrinum*) に対する最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

### 〔方法および結果〕

硝酸銀と *D*-アルギニンを水中でモル比 1:1 で反応させ、反応溶液にメタノールを加えて反応溶液を内部、ジエチルエーテルを外部溶媒とした vapor diffusion による結晶化を行い、無色透明板状結晶  $\infty[\{\text{Ag}(\text{D-H}_2\text{arg})\}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  (Complex 3) を 23.3% 収率で得た。また、出発物に *DL*-アルギニンを用いて同様の操作を行い、無色透明針状結晶  $\infty[\{\text{Ag}_2(\text{D-H}_2\text{arg})(\text{L-Harg})\}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$  (Complex 4) を 61.9% 収率で得た。単結晶 X 線構造解析の結果、Complex 3 は  $\text{Ag}^{\text{I}}$  にカルボキシ基の O 原子及び  $\text{NO}_3^-$  が配位した Ag-O 結合を繰り返す左巻きらせんポリマーを形成しており、Complex 2 のミラーイメージであった。Complex 4 は Ag-O 結合を有する二核錯体 (bis(carboxylate-*O*, *O*)bridged dimer ( $\text{Ag}_2\text{O}_4$  コア)) を形成しており、分子内に *L*-体と *D*-体の両方を含むメソ体であった。Complex 3、Complex 4 はともに水に易溶であり、光に対しても固体状態で 1 か月以上安定であった。

Complex 3 の水溶液を用いてバクテリア、酵母、カビ類に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) で評価した。配位子の *D*-アルギニンは抗菌活性を示さなかったが、ポリマー性銀(I)錯体 Complex 3 はバクテリア、酵母及びカビ類に対して活性を示した。これは Ag-O 結合錯体に特徴的な抗菌スペクトルであった。

### 〔文献〕

- 1) K. Nomiya, I. Azumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Current Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).
- 2) K. Nomiya and H. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2483 (2002).
- 3) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga and K. Nomiya, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).

## 中性及びカチオン性の *L*-リシンを配位子とした 銀(I)錯体の合成、構造解析、抗菌活性

(神奈川大・理) <sup>いのうえ</sup>○井上ちさと、<sup>ちからいしのりこ</sup>方石紀子、<sup>よしだたくや</sup>吉田拓也、<sup>いよくさゆり</sup>伊能小百合、  
<sup>たかやまあきひこ</sup>高山晃彦、<sup>のみやけんじ</sup>野宮健司

### 〔目的〕

我々は、種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析および抗菌活性について調べてきた。アミノ酸銀(I)錯体は多様な結合様式を示し、抗菌活性試験においてバクテリア、酵母、カビに対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示すことが明らかとなっている。<sup>1)</sup> また、これまでに塩基性アミノ酸の一種である *L*-アルギニンを配位子とした 2 種類の銀(I)錯体の合成、構造解析、抗菌活性を報告している。これらの錯体は反応溶液の pH を変えることで中性の *L*-アルギニンが配位した  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-Harg})](\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}\}$  やカチオン性の *L*-アルギニンが配位した  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-H}_2\text{arg})](\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}\}$  が得られ、わずかな pH の違いで構造や物性、抗菌活性に大きな違いを与えることが明らかにされている。<sup>2)</sup> 本研究では塩基性アミノ酸である *L*-リシンを配位子に用いて、中性の *L*-リシンが配位した  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-Hlys})](\text{NO}_3)\}$  (Complex 1) 及びカチオン性の *L*-リシンが配位した  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-H}_2\text{lys})(\text{NO}_3)(\text{NO}_3)]\}$  (Complex 2) を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造を決めた。これらの錯体の抗菌性をバクテリア 4 種類 (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*) に対する最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

### 〔方法および結果〕

硝酸銀と *L*-リシンを水中でモル比 1 : 1 で反応させ、反応溶液にメタノールを加えて反応溶液を内部、ジエチルエーテルを外部溶媒とした vapor diffusion による結晶化を行い、無色透明板状結晶の Complex 1 を 25.3 % の収率で得た。一方、*L*-リシンを水中でモル比 1 : 1 で反応させ、HNO<sub>3</sub> aq. を用いて pH を 6.0 に調整し、メタノールを加えジエチルエーテルで再沈殿することで得られた白色粉体をメタノールに溶解し、ジエチルエーテルを外部溶媒とした vapor diffusion による結晶化を行い、無色透明針状結晶の Complex 2 を 68.5 % の収率で得た。またこれらの錯体の分子構造及び結晶構造を単結晶 X 線構造解析により決めた。Complex 1 及び 2 の水溶液を用いてバクテリア、酵母、カビ類に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) で評価した。配位子の *L*-リシンは抗菌活性を示さなかったが、ポリマー性銀(I)錯体 Complex 1 はバクテリア 4 種類、酵母 2 種類及びカビ類 1 種類 (*Aspergillus niger* のみ) に対して活性を示した。これは N-Ag-O 結合錯体に特徴的な抗菌スペクトルであった。

### 〔文献〕

- 1) K. Nomiya, I. Azumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Current Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).
- 2) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, K. Nomiya and N. C. Kasuga, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).



## ポリフルオロ安息香酸銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

○坂元亮介、古越裕也、高山晃彦、伊能小百合、力石紀子、野宮健司  
(神奈川大 理)

### 〔目的〕

これまでに我々は、2-ピロリドン-5-カルボン酸 (Hpyrrld) を配位子とした水に可溶で光に安定な銀(I)錯体  $[\text{Ag}(\text{pyrrld})]_2$  の合成、構造解析、抗菌活性試験を行ってきた。<sup>1)</sup> 一方、ポリフルオロ安息香酸を配位子とした銀(I)錯体として、ペンタフルオロ安息香酸銀(I)  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  (Hpfba = ペンタフルオロ安息香酸) が報告されている。<sup>2)</sup> この錯体は水、有機溶媒に可溶であり、光に安定な銀(I)錯体である。いずれの錯体も、 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  相互作用と  $\text{Ag}-\text{O}$  結合を有する  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  の二核錯体であるが、有機溶媒に対する溶解性が異なっていた。本研究ではポリフルオロ安息香酸の水、有機溶媒に対する優れた溶解性、光安定性のカギとなる部分は F 原子の数が関与しているのではないかと考え、2,3,4,5-テトラフルオロ安息香酸 (2,3,4,5-Htefba) 及び 2,3,4-トリフルオロ安息香酸 (2,3,4-Htrifba) を配位子に用いて銀(I)錯体を合成し、構造解析を行った。ポリフルオロ安息香酸銀(I)錯体の光安定性及び溶解性を比較し、抗菌活性をバクテリア 4 種類 (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*) に対する最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。<sup>3)</sup>

### 〔方法、結果〕

合成は 2,3,4,5-Htefba と  $\text{Ag}_2\text{O}$  を水中でモル比が 1 : 1 となるように反応させ、アセトニトリルに溶解し、暗所室温で slow evaporation を行う事で無色透明針状結晶の  $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$  を収率 65.8 % で得た。2,3,4-Htrifba の無色透明針状結晶  $[\text{Ag}(2,3,4\text{-trifba})]_2$  を同様の操作により収率 16.5 % で得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$  は  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  相互作用と  $\text{Ag}-\text{O}$  結合を有する  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  コアを有する二核錯体であり、 $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  と同じ構造であった。 $\text{CD}_3\text{CN}$  中の  $^{13}\text{C}$  NMR の結果、カルボキシレートが配位子と比シフトしており、分子構造が溶液中でも保持されていると思われる。 $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$  は  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  と同様に水、有機溶媒に対して優れた溶解性を示したが、 $[\text{Ag}(2,3,4\text{-trifba})]_2$  は水及び特定の有機溶媒に対して  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  よりも溶解性が低くなっていた。どちらも光に対して安定な傾向を示した。抗菌活性試験の結果、 $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$ 、 $[\text{Ag}(2,3,4\text{-trifba})]_2$  共にバクテリア 4 種類 (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*) に対して良好な抗菌活性を示した。これは  $\text{Ag}-\text{O}$  結合錯体に特徴的な結果であった。これらの錯体と  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  との抗菌性の違いは、F 原子の数の違いによる溶解性の違いであると考えられる。

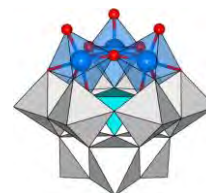
### 〔文献〕

- 1) K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama, and M. Oda *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3301 - 3311.
- 2) H. Weigand, W. Tyrre and D. Naumann, *Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 2125-2126.
- 3) 古越裕也, 力石紀子, 伊能小百合, 高山晃彦, 野宮健司, 日本化学会第 93 年会, 2PA-023 (2013)

## アルミニウム(Ⅲ)三置換 Keggin 型シリコタングステートの合成と分子構造

(神奈川大理) ○長田 宏紀・松永 諭・野宮 健司

分子性の金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート (POM) は、基本骨格の一部を他の金属イオンで置換することで、新たな構造や物性が期待できる。本研究では、POM の欠損部位に  $\text{Al}^{\text{III}}$  を組み込んだ新たな POM を合成した。 $\text{Na}_{10}[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  をモル比 1 : 3 となるように水中で反応させ、過剰量の  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  を加えて slow evaporation することで無色透明針状結晶を得た。構造解析の結果、 $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  の欠損部位に  $\text{Al}^{\text{III}}$  が 3 つ組み込まれた単量体  $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_3(\mu\text{-OH})_3]^{4-}$  であった。Bond Valence Sum (BVS) 計算の結果、 $\text{Al}^{\text{III}}$  に配位した末端 O 原子は  $\text{H}_2\text{O}$  分子であることが明らかとなった。現在、この化合物を Lewis 酸触媒とした向山アルドール反応を調べている。

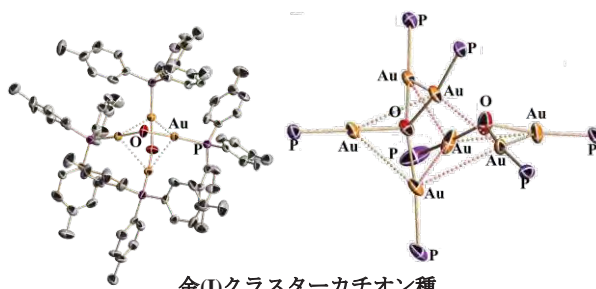


$[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_3(\mu\text{-OH})_3]^{4-}$

## 金(I)/カルボン酸/ $P(p\text{-tolyl})_3$ 系錯体とポリ酸塩の反応による 金(I)クラスターカチオン種の形成

(神奈川大理) ○保田裕太・吉田拓也・野宮健司

Keggin 型ポリ酸塩 (POM) のフリーアシッド型と金(I)/カルボン酸/ $PPh_3$  系錯体 $[Au(RS\text{-pyrrld})(PPh_3)]$  ( $Hpyrrld = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$ ) の反応により、カルボン酸配位子を脱離させると $\mu_4\text{-O}$ 原子を含む金(I)四核クラスターカチオン種が形成される。本研究では Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩と $[Au(RS\text{-pyrrld})\{P(p\text{-tolyl})_3\}]$ の反応を調べた。 $\mu\text{-OH}$ 基2つを含む金(I)二核二量体カチオン



金(I)クラスターカチオン種

$[\{Au\{P(p\text{-tolyl})_3\}\}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ と金(I)七核クラスターカチオン $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\{Au(PPh_3)\}_3(\mu_3\text{-O})]^{3+}$ が POM の相手カチオンとして形成された。これは、ポリ酸塩の酸性度及びホスフェン配位子の置換位置が金(I)クラスターカチオン種形成に重要な影響を及ぼすことを示している。

## ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩のルイス酸構造と 向山アルドール反応に対する触媒活性

(神川大・理) ○高倉章・坂井善隆・太田和明・細谷恭章・松永諭・野宮健司

当研究室では種々の  $Zr^{IV}/Hf^{IV}$  含有ポリ酸塩(POM)の合成、構造解析を行い、向山アルドール反応に対するルイス酸触媒活性を検討してきた。 $Zr^{IV}/Hf^{IV}$  の四核錯体を Keggin 型 POM でサンドイッチした化合物(図 1)は最も高い活性を示し、 $\beta$ -ヒドロキシカルボニル化合物 (Compound 1) の anti 体が優先的に生成した(syn/anti ratio = 14 : 86)。5 回再利用しても活性の低下はみられなかった。同様の  $Zr/Hf$  クラスタ構造をもつ Keggin 型 POM と Dawson 型 POM には大きな触媒活性の違いがあり、 $Zr/Hf$  中心のルイス酸構造の違いだけでなくポリ酸塩アニオン部分の立体障害や表面負電荷の影響がみられた。

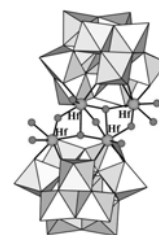
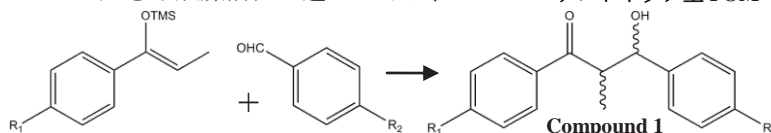


図 1 四核錯体

サンドイッチ型 POM



## Zr (IV)/Hf (IV) 含有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

(神奈川大理) ○松井敬祐・青戸宏樹・野宮健司

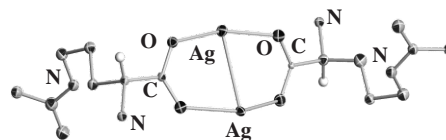
ジルコニウム(IV)およびハフニウム(IV)を含有するポリ酸塩の中で、M (M=Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup>)  
二核クラスターカチオンを Keggin 型一欠損種でサンドイッチした M 二核錯体  
[[ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M( $\mu$ -OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>]<sup>8-</sup> (Fig.1) を触媒前駆体とした H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq.によるオレフィン  
M 二核錯体 (Fig. 1)  
のエポキシ化反応を調べた。M 二核錯体は触媒反応後も構造が保持されており、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。基質と酸化剤の添加順序や反応時間を変えて *cis*-シクロオクテンのエポキシ  
化反応を調べた。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. 添加前の触媒と基質の反応時間が TON に大きな影響を与えたので、M 二核錯  
体とオレフィンの間には相互作用があり、触媒活性種はオレフィン配位種であると考えた。2 種類のオレフ  
イン (*cis*-シクロオクテン、シクロヘキセン) の混合基質のエポキシ化反応では、基質の仕込み比に係わらず、  
*cis*-シクロオクテンの酸化の方がシクロヘキセンの酸化より優先され、強い基質依存性が見られた。二核錯  
体の触媒作用は配位オレフィンへのヒドロペルオキシ種のヘテロリティックな攻撃によるものと思われる。



## アルギニン配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性

(神奈川大理)○高山晃彦・野宮健司・カ石紀子

アルギニン配位子とする銀(I)錯体は、合成条件により多様な結晶構造を取ることが知られている。本研究では、水中で (*L*-, *D*-, *DL*-) 体のアルギニンをそれぞれ  $\text{AgNO}_3$  と出発モル比 1:1 で反応させ、硝酸で pH を調整することにより 3 種の銀(I)錯体を単離し、結晶構造を決めた。*L*-アルギニンを用いた Complex 1 は、 $\text{Ag}^{\text{I}}$  にカルボキシレート O 原子が配位した右らせんポリマーの錯体であり、*D*-アルギニンを用いた Complex 2 はそのミラーイメージであった。*DL*-アルギニンを用いた Complex 3 は分子内で *D*-体と *L*-体双方が配位したメソ体のコア構造が Ag-O 相互作用でつながった階段状ポリマーであった。Complex 1, 2, 3 ともに水に易溶で光に対して 1 ヶ月以上安定であった。現在抗菌活性を調べている。

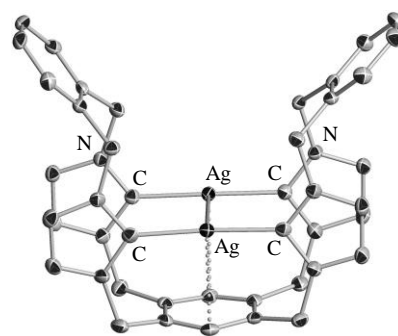


Complex 3 のコア構造

## 新規 NHC 配位子 1:2 かご型銀(I) 錯体の合成及び構造解析

(神奈川大院理) ○坂元亮介・高山晃彦・カ石紀子・野宮健司

NHC(*N*-複素環カルベン)金属錯体は数多く報告されているが、その中でも NHC 銀(I)錯体は、他の金属錯体合成の前駆体として広く用いられている。本研究ではテトakisプロモメチルベンゼンとメチルイミダゾリウムベンゼンを 1:2 のモル比で反応させた新規 NHC 前駆体 ( $H_4bbmibb$ ) を配位子とした新規 NHC 銀(I) 錯体 ( $[Ag_2(bbmbibb)](PF_6)_2 \cdot 2CH_3CN$ ) を合成した。単結晶 X 線回折の結果、銀(I) にイミダゾール 2 つが配位した C-Ag-C 結合、Ag-Ag 相互作用、ベンゼン環と銀との Ag-C 相互作用を持つ 3 配位のかご型の構造をとった二核錯体であることがわかった。現在、この銀(I) 錯体を用いてアルデヒド、アルキン、アミンのカップリング反応に対する触媒作用や抗菌活性の検討をしている。

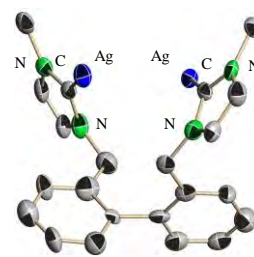


$[Ag_2(bbmbibb)](PF_6)_2 \cdot 2CH_3CN$

## 新規 NHC 配位子 2:2 型銀(I)錯体の合成及び構造解析

(神奈川大理) ○外山瑞季・坂元亮介・井上ちさと・高山晃彦・カ石紀子・野宮健司

NHC (*N*-複素環カルベン) 金属錯体は数多く報告されているが、その中でも NHC 銀(I)錯体は、他の NHC 金属錯体合成の前駆体として広く用いられている。当研究室ではこれまでに種々の銀(I)錯体を合成し、銀(I)への配位供与原子 (硫黄、酸素、窒素など) と抗菌活性の関係を調べてきた。本研究では新たに Ag-C 結合錯体の抗菌活性を調べるため、配位子として 2,2'-ビス(3-メチルイミダゾリウム-1-イルメチル)-1,1'-ビフェニル ビス(ヘキサフルオロホスフェイト) ( $H_2bmimb$ )( $PF_6$ )<sub>2</sub> を合成し、新規 NHC 銀(I)錯体  $[Ag_2(bmimb)_2](PF_6)_2$  の合成、構造解析を行った。単結晶 X 線構造解析の結果から、この錯体は配位子がねじれた形で銀に配位した二量体であることがわかった。現在、抗菌活性について検討している。



$[Ag_2(bmimb)_2](PF_6)_2$



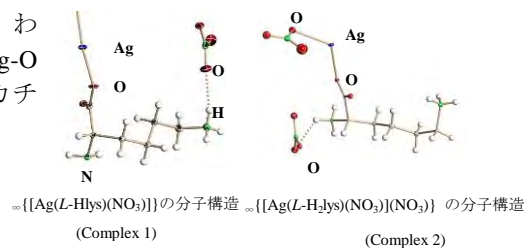
## L-リシンを配位子とする銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

(神奈川大理) ○井上ちさと・カ石紀子・伊集院久子・吉田拓也・高山晃彦・野宮健司

塩基性アミノ酸 L-リシンを配位子とした銀(I)錯体では、わずかな pH の違いで中性の L-リシンを配位子とした N-Ag-O 結合の銀(I)錯体  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-Hlys})](\text{NO}_3)\}$  (Complex 1) 及びカチオン性の L-リシンを配位とした Ag-O 結合の銀(I)錯体  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-H}_2\text{lys})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\}$  (Complex 2) が得られる。

固体状態で Complex 1 はカルボキシレートと  $\alpha$ -炭素側のアミノ基で銀(I)に配位しており、Complex 2 はカルボキシレートとカウンターアニオンの  $\text{NO}_3^-$  が銀(I)に配位していた。

これらは固体状態ではポリマー構造であるが、溶液中では数種類のオリゴマーとして存在していた。Complex 1 はバクテリア、酵母、カビの一部に対して抗菌活性を示した。



## 生体内の低酸素条件下で活性化可能な保護基の開発研究

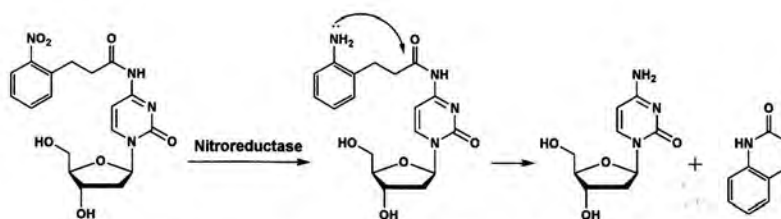
○池谷 浩一<sup>1</sup>、岡本 到<sup>1</sup>、實吉 尚郎<sup>1</sup>、小野 晶<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> 神奈川大学工学部

### Development of hypoxia activatable protecting groups for nucleotides and oligonucleotides for pro-drug approach

○Koichi Iketani, Itaru Okamoto, Hisao Saneyoshi, and Akira Ono  
Faculty of Engineering, Kanagawa University

We used *o*-nitro phenyl propanoyl group for protecting exo-cyclic amino groups in nucleobases. A 4-amino-protected 2'-deoxycytidine derivative was synthesized and it was treated in dehydrogenation reaction to give free 2'-deoxycytidine and 3,4-dihydro-2(1*H*)-quinolone which was generated from the protecting group.

プロドラッグは、細胞膜透過性の向上、除放作用、異化作用の回避など多くの利点を有している<sup>1</sup>。核酸関連化合物は、今後もある有用なプロドラッグ候補化合物になると考えられる<sup>2</sup>。例えば、Cytarabine (AraC) や



**Figure 1.** A structure of a protected 2'-deoxycytidine and an expected deprotection scheme.

5-aza-2'-deoxy-cytidine, gemcitavin は、生体内においてシチジンデアミナーゼと反応し、デアミネーションを受ける<sup>3</sup>。シチジンデアミナーゼとの反応を回避する方法の一つとしてシトシンのアミノ基の保護がある。固形がんは低酸素状態にあることが知られている<sup>4</sup>。低酸素状態において芳香環ニトロ基が還元されアミノ基となる。我々は、ニトロ基がアミノ基に還元されることを引き金として脱保護される保護基を考案した (Figure 1)。保護体を水素添加の条件で処理すると、フリーの2'-デオキシシチジンと保護基由来位の 3,4-Dihydro-2(1*H*)-quinolone を与えた。現在、酵素による脱保護法を検討している。

- 1) S. C. Tobias, R. F. Borch, *Journal of Medicinal Chemistry.*, **2001**, *44*, 4475.
- 2) E. Moysan, G. Bastiat, J. -P. Benoit, *Molecular Pharmaceutics.*, **2012**, *10*, 430.
- 3) M. Höckel, P. Vaupel, *Journal of the National Cancer Institute.*, **2001**, *93*, 266.
- 4) (a) Z. Nan, T. Chunyan, C. Puqin, Z. Peizhuo, Z. Yufen, J. Yuyang., *Chem. Commun.*, **2009**, 3216-3218. (b) C. Ke, W. Wei, Q. Dezhong, Z. Haoting, X. Wei, L. Caijie, Y. Menghui, Z. Biliang., *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 4281.

## 生分解性保護基を有するプロドラック型オリゴヌクレオチドの合成

○佐川 直樹、友利 貴人、實吉 尚郎、岡本 到、小野 晶

神奈川大学工学部

akiraono@kanagawa-u.ac.jp

Synthesis of pro-drug type oligonucleotides having biodegradable protecting groups.

○Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto and Akira Ono

Faculty of Engineering, Kanagawa University

We synthesized thymidyl(3'-5')thymidine derivatives of which phosphodiester linkages were protected by enzyme degradable protecting groups which containing ester structures. In the presence of esters, the protecting groups were degraded and free thymidyl(3'-5')thymidine was observed.

オリゴヌクレオチドは、リン酸部に負電荷を持つため細胞膜を透過できない。これは核酸医薬の発展に大きな障害となっている。解決策のひとつに、プロドラック型オリゴヌクレオチド (Prooligo) がある<sup>1</sup>。Prooligo は、リン酸部が生分解性保護基で保護されているため負電荷を持たず、細胞膜を透過する。細胞膜透過後は、体内の酵素によって脱保護され薬理活性を示す。

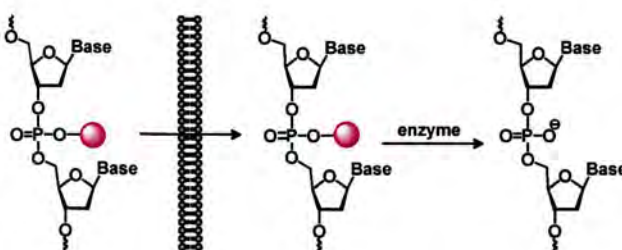
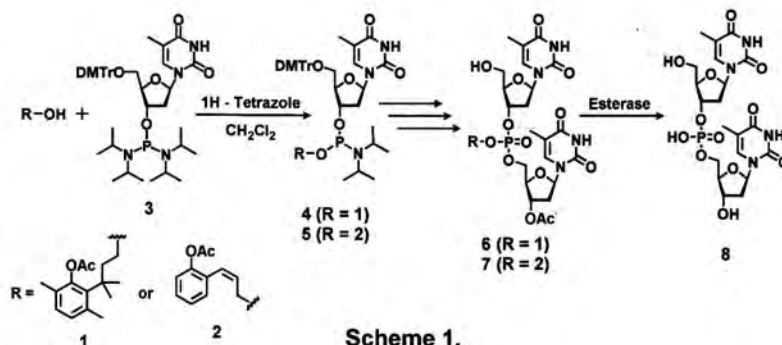


Figure 1. a schematic representation for prooligo.

本研究では、リン酸部位に生分解性保護基を有する Prooligo の合成法を検討した。まず、既報に準じて化合物 1 および 2 を合成した<sup>2,3</sup>。これらと、既知のジアミダイト体化 3 を反応させ、新規アミダイトユニット 4 および 5 を得た (Scheme 1)。4 または 5 と、3'-アセチル保護チミジンから、ホスホ



Scheme 1.

ジエステル部位が保護されたチミジン二量体 6 または 7 を得た。6 または 7 を、市販のエステラーゼ (from Porcine Liver, Sigma-Aldrich) で処理し、反応液を HPLC で分析した。それぞれの反応液に脱保護された無保護のチミジルチミジン 8 由来のピークが観測された。

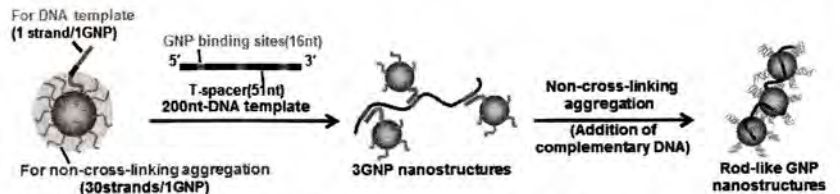
- 1) G. Tosquellas, K. Alvarez, C. Dll'Aquila, F. Morvan, J. J. Vasseur, J. L. Imbach, B. Rayner, *Nucleic Acids Res.*, **1998**, *26*, 2069-2074.
- 2) B. Wang, H. Zhang, A. Zheug, W. Wang, *Bioorg. Med. Chem.*, **1998**, *6*, 417-426.
- 3) R. B. Greenwald, Y. H. Choe, C. D. Conover, K. Shum, D. Wu, M. Royzen, *J. Med. Chem.*, **2000**, *43*, 475-487.

DNA 担持金ナノ粒子からなる糸ビーズ状構造体の作製と動的構造変換

○秋山 好嗣<sup>1</sup>・鹿川 裕翔<sup>1,2</sup>・金山 直樹<sup>1</sup>・藤田 雅弘<sup>1</sup>・宝田 徹<sup>1</sup>・前田 瑞夫<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>理化学研究所、<sup>2</sup>東大院新領域)

Preparation of Beads-on-a-String-Like Structures Using DNA-Functionalized Gold Nanoparticles and Their Dynamic Structural Changes (<sup>1</sup>RIKEN, <sup>2</sup>Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo) AKIYAMA, Yoshitsugu; SHIKAGAWA, Hiroto; KANAYAMA, Naoki; FUJITA, Masahiro; TAKARADA, Tohru; MAEDA, Mizuo

金属ナノ粒子から得られる線形構造体は、バルク状態とは異なるユニークな物性を示すことから、新しいナノ材料としてバイオ関連分野において注目される。その代表例としては、DNA 担持金ナノ粒子 (DNA-GNP) と鋳型 DNA から形成される高精度な線形ナノ材料が挙げられる。しかし、これらの精密なナノメートルスケールの構造体を自在に変換する方法論はまだ確立されていない。本研究では、外部刺激によって構造変換できる DNA-GNP の線形ナノ構造体の構築を目指している。本発表では、一本鎖の鋳型 DNA (200 塩基) に DNA-GNP を等間隔に 3 個配置した糸ビーズ状の規則構造体 (3GNP nanostructures) を調製し、当研究室において独自に見いだされた非架橋型凝集を利用したロッド状構造体への動的変換について検討したので報告する。Scheme 1 に示すように、鋳型 DNA と相補的な一本鎖 DNA (35 塩基) を含む異種 DNA で高密度に覆われた DNA-GNP の分散液に鋳型 DNA を添加すると、糸ビーズ状のナノ構造体が自発的かつ効率的に生成することをゲル電気泳動、DLS 測定、TEM 観察にて確認した。さらに、得られた糸ビーズ状構造体に相補鎖 (16 塩基) を添加すると非架橋型凝集が誘起され、糸ビーズ状の構造体をロッド状構造体へと変換できることが TEM 観察から実証された。



Scheme 1. Preparation of 3GNP nanostructures and their dynamic structural changes.

標的 RNA 鎖 3'末端に結合し蛍光強度が変化する新規 RNA 検出プローブの合成と性質

○大野健太郎・實吉尚郎・小野晶・岡本到 (神奈川大工)

Synthesis of a RNA detecting probe which binds a 3'-end sequence of a target RNA and increase fluorescence intensity. (Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) OHNO, Kentaro; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira; OKAMOTO, Itaru.

近年、noncoding RNA の機能に関心が集まっており、細胞内に存在する RNA を迅速に検出する手法の開発が望まれている。本研究では、塩基配列選択的に RNA を検出するための新規

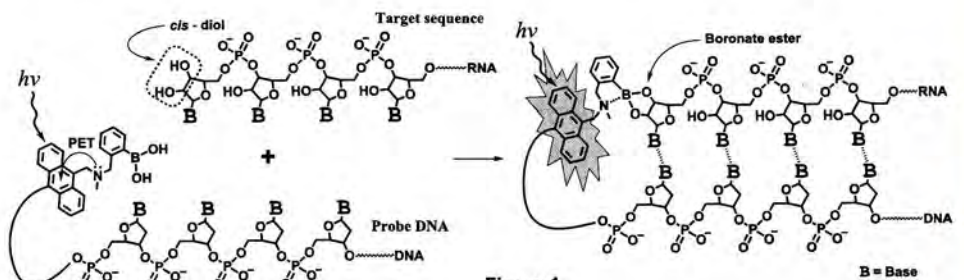


Figure 1.

新規プローブを提案する。新規プローブの RNA 検出機構を Fig. 1 に示した。プローブは認識部位 (DNA 鎖) と検出部位 (蛍光性基とボロン酸) からなる。DNA 鎖が標的 RNA 鎖 3'-末端の塩基配列と二重鎖を形成し、RNA 鎖 3'-末端糖部ジオールとボロン酸がエステルを形成すると、PET が解消され蛍光強度が上昇する。

本研究では、DNA 鎖の 5'-末端にアントラセン-フェニルボロン酸を結合したプローブを合成した (Fig. 2)。標的 RNA 存在下、プローブの蛍光強度が増加した。

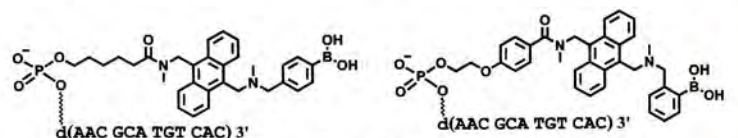


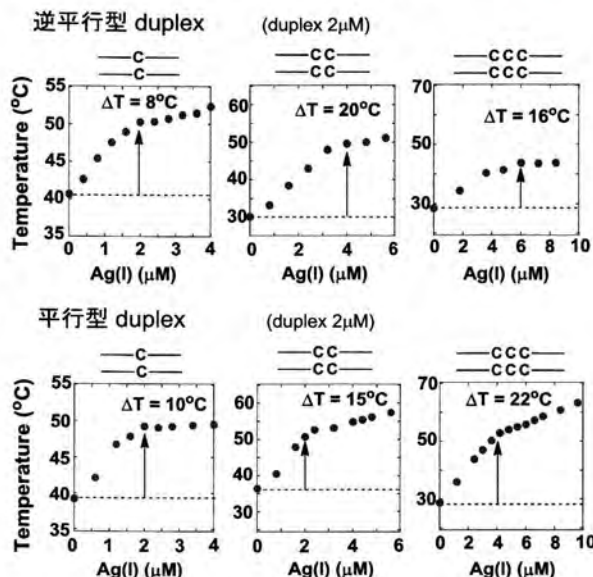
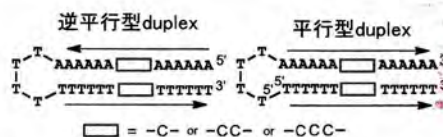
Figure 2.

## DNA 二重鎖中のシトシン-シトシン塩基対と Ag(I)イオンの結合

○杉本 真諭・岡本 到・實吉 尚郎・小野 晶 (神奈川大工)

Binding of Ag(I) ions to cytosine-cytosine pairs in DNA duplexes. (Department of Material and Life chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) SUGIMOTO, Masato; OKAMOTO, Itaru; SANEYOSI, Hisao; ONO, Akira

当研究室では DNA 二重鎖中のシトシン-シトシン塩基対に Ag(I) イオンが結合して安定な金属含有塩基対(C-Ag(I)-C)を形成することを見いだした<sup>[1]</sup>。本研究では、逆平行型および平行型 duplex における C-C ペアと Ag(I)イオンの結合性を比較した。ヘアピン構造のステム部分を逆平行型および平行型 duplex とし、C-C ペアを導入した。Ag(I)イオン存在下、非存在下で熱変性実験を行ったところ、逆平行型、平行型ともに、Ag(I)イオン存在下で duplex が安定化された。しかし、平行型では予想しなかった結果が得られた。連続する二つの C-C ペアを有する逆平行型 duplex では二つの Ag(I)イオンが結合した。一方、平行型では一つの Ag(I)イオンしか結合しなかったが、大きく安定化された。また連続する三つの C-C ペアを有する平行型 duplex は Ag(I)イオンが二つしか結合しなかった。この傾向は質量分析実験の結果からも支持された。等温滴定型カロリメトリーによる研究を行っているところである。

(1) Ono et al., *Chem. Comm.*, 2008, 4825-4827

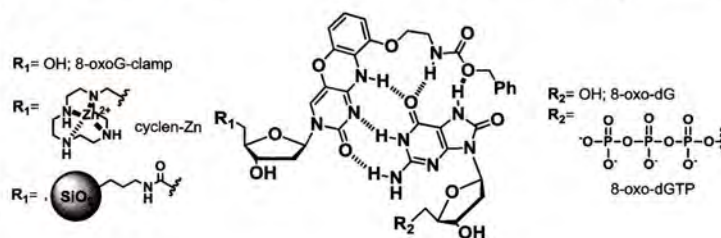
## 3C-10

## 8-oxoG-clamp を基本骨格とする水中での 8-オキソグアノシン特異的検出に向けたアプローチ

○瀧 靖史・李 志春・佐々木 茂貴 (九大院薬)

Approaches for selective detection of 8-oxoguanosine in aqueous solution using 8-oxoG-clamp derivatives. (Graduate School of Pharmaceutical Science, Kyushu University) Fuchi, Yasufumi; Li, Zhichun; Sasaki, Shigeki

活性酸素種による遺伝子損傷は様々な疾患に関与している。特に DNA 塩基グアノシン (dG) の 8 位酸化体は生体での酸化ストレス負荷の程度を示すバイオマーカーとして確立しており、低分子プローブを用いた簡便な検出法の開発が求められている。当研究室では酸化損傷塩基 8-オキソ-2'-デオキシグアノシン (8-oxodG) を対象とした蛍光性低分子プローブとして 8-oxoG-clamp 誘導体を開発してきた (下図)。本研究では 8-oxoG-clamp を基本骨格として誘導体化し、8-oxodG または酸化された DNA 前駆体である 8-オキソグアノシントリリン酸 (8-oxo-dGTP) を水中で直接特異的に検出する方法の開発を目指した。分子設計は 8-oxoG-clamp の 5'位に修飾することを基本とし、(1) リン酸認識部位としてサイクレン-金属錯体を導入したアプローチ及び、(2) シリカゲル固相上に固定化するアプローチの 2つを考案した。(1) のアプローチで合成した認識分子に対してヌクレオチドトリリン酸を水溶液中で滴定したところ、8-oxo-dGTP に対して  $Zn^{2+}$  存在下特異的に蛍光消光することが観測された。(2) のアプローチによって作製したシリカゲルコンジュゲート-8-oxoG-clamp に対して 8-oxo-dG の水溶液を滴定したところ、こちらも特異的な蛍光消光が観測され、25 nM 以上の低濃度 8-oxodG を検出することが可能であった。以上の結果より、本研究で行った 8-oxoG-clamp 誘導体化アプローチは 8-oxodG の検出ツールとして有用であることを示した。



## ヒト血清アルブミンを用いた 2-アントラセンカルボン酸の生体超分子キラル光触媒反応

○西嶋 政樹<sup>1</sup>・加藤 花子<sup>2</sup>・荒木 保幸<sup>3</sup>・森 直<sup>2</sup>・和田 健彦<sup>3</sup>・井上 佳久<sup>2</sup> (<sup>1</sup>大阪大学産学連携本部、<sup>2</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>3</sup>東北大学多元物質科学研究所)

Batch-Operated Catalytic Bio-Supramolecular Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate with Human Serum Albumin. (<sup>1</sup>Office for University-Industry Collaboration & <sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Osaka University, and <sup>3</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) NISHIJIMA, Masaki; KATO, Hanako; ARAKI, Yasuyuki; MORI, Tadashi; WADA, Takehiko; INOUE, Yoshihisa

我々は、ヒト血清アルブミン(HSA)を光反応場とする 2-アントラセンカルボン酸(AC)の超分子キラル光環化二量化反応において 90%以上のエナンチオマー過剰率(ee)を達成している<sup>1</sup>。本発表では HSA の触媒の利用を目指し、基質 AC のバッチ添加と光照射を繰り返し、光触媒反応を達成した。

実験は AC/HSA=3 の試料溶液を脱気・光照射後、生成した環化二量体 1~4 を HPLC 分析した。同溶液に新たに AC を添加し、脱気・光照射するサイクルをさらに 3 回繰り返し、その都度生成物分析を行った。各サイクル後のキラル環化二量体 2、3 の ee は、ほぼ一定の高い値を示すとともに、ターンオーバー数(TON)も直線的に増加し、HSA が高いキラル誘起能を保持しながら繰り返し利用可能な光触媒として利用できることを明らかにした<sup>2</sup>。

1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 203. 2) *ChemCatChem*, **2013**, in press.

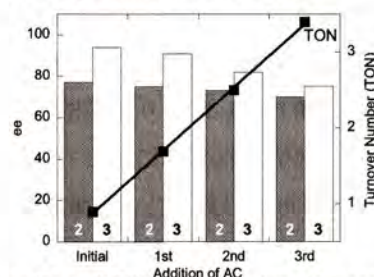
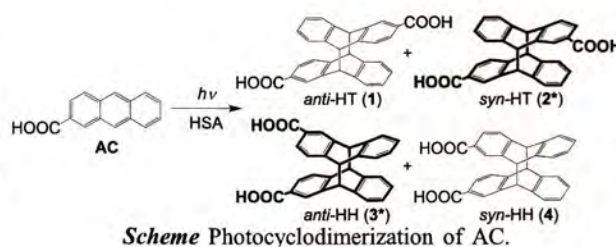


Figure Ee and TON as a function of successive irradiations on photoreaction of AC with HSA.

## 2P-B-030

## DNA二重鎖中の修飾ピリミジン塩基対の金属イオン結合

○安藤 裕輝・岡本 到・實吉 尚郎・小野 晶 (神奈川大工)

Metal ion binding by modified pyrimidine pairs in DNA duplexes. (Department of material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) ANDO, Yuki; OKAMOTO, Itaru; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira

当研究室では DNA 二重鎖中の天然核酸塩基からなる T-T 塩基対に Hg(II)イオン<sup>[1]</sup>が C-C 塩基対に Ag(I)イオン<sup>[2]</sup>が結合することを見出している。また、ピリミジン塩基を化学修飾することで金属イオン結合性が変化することも見出した。即ち、5-fluorouracil ペアは、弱酸性溶液中では Hg(II)イオンを弱塩基性溶液中では Ag(I)イオンを結合した<sup>[3]</sup>。本研究は、修飾シトシンの金属イオン結合性を検討した。4*N*-methoxycytosine (Z)はアミノ型とイミノ型の互変異性が存在する(Fig.1)。Z-Z ペアを有する DNA 二重鎖を合成し、その金属イオン結合性を熱変性法で検討したところ、Z-Z ペアを有する duplex は Hg(II)イオン存在下で、若干、安定化されることが分かった。

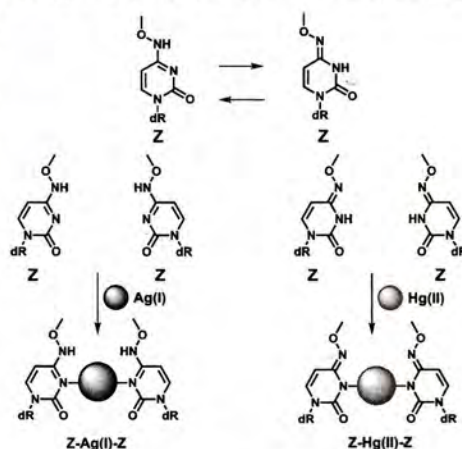


Figure 1

## 【Reference】

- [1] Y. Miyake, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173.  
 [2] A. Ono, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2008**, 4827-4827.  
 [3] I. Okamoto, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1648-1651.

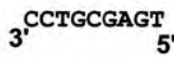
## 修飾ピリミジン塩基を有するプローブの合成と性質

○神津 佳奈・岡本 到・實吉 尚郎・小野 晶 (神奈川大工)

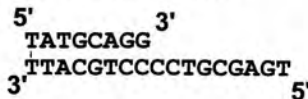
Synthesis and properties of the DNA probe having modified pyrimidine bases. (Department of Material and Life chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University ) KOZU, Kana; OKAMOTO, Itaru; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira

本研究の目的は、標的 DNA の 5'-末端の塩基配列に高選択的に結合するプローブを開発することである。当研究室では一本鎖プローブの末端に安定な二重鎖部位を結合した架橋型プローブを報告している。架橋型プローブは、一本鎖プローブに比較して、標的配列とより安定な二重鎖を形成した。本研究では、架橋型プローブの 3'末端に修飾ピリミジン塩基を導入し、プローブの塩基配列選択性に及ぼす効果を検討する。プローブと標的配列が形成する二重鎖の熱安定性は熱変性法で検討する。標的配列の 5'末端に余剰残基の結合したもの、末端残基の欠損したものを効果的に見分けるプローブを開発することが目的である。

一本鎖プローブ



架橋型プローブ (LP)



—本研究—

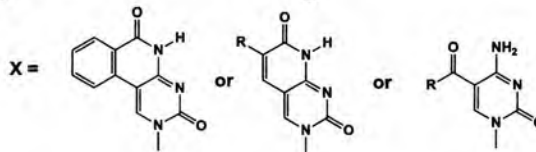
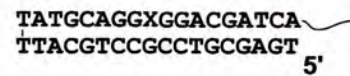
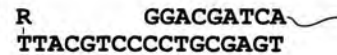
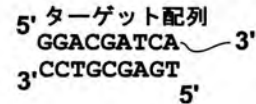
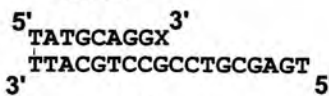


Figure 1. プローブの構造

2つのフィトエンデサチユラーゼが関与する  
*Haloarcula japonica* カロテノイド生合成系○楊 影<sup>1</sup>・八波 利恵<sup>1</sup>・安藤 藍<sup>1</sup>・高市 真一<sup>2</sup>・河野 雅弘<sup>1</sup>・松村 有里子<sup>1</sup>・福居 俊昭<sup>1</sup>・中村 聡<sup>1</sup> (<sup>1</sup>東工大院生命理工、<sup>2</sup>日本医大生物)

Two Phytoene Desaturases Involved in Carotenoid Biosynthetic Pathways of *Haloarcula japonica*. (<sup>1</sup>Department of Bioengineering, Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Nippon Medical School) Ying Yang<sup>1</sup>; Rie Yatsunami<sup>1</sup>; Ai Ando<sup>1</sup>; Shinichi Takaichi<sup>2</sup>; Masahiro Kohno<sup>1</sup>; Yuriiko Matsumura<sup>1</sup>; Toshiaki Fukui<sup>1</sup>; Satoshi Nakamura<sup>1</sup>

【目的】植物や細菌が生産するカロテノイドは、8つのイソプレン (C<sub>5</sub>) 単位が結合した C<sub>40</sub> の構造をもつ。一方で、ある種の高度好塩性古細菌は C<sub>50</sub> のカロテノイドを生産する。しかしながら、高度好塩性古細菌のカロテノイド生合成系の全貌解明には未だ至っていない。本研究では、高度好塩性古細菌 *Haloarcula japonica* のカロテノイド生合成系の解明を目的とし、カロテノイド生合成遺伝子の特定を試みた。

【結果と考察】*H. japonica* の全ゲノム配列のアノテーションの結果、フィトエンからリコペンへの合成を触媒するフィトエンデサチユラーゼをコードする遺伝子 (*crtI* 遺伝子) と相同な 4つの遺伝子ホモログが見出された。このうち、高度好塩性古細菌においてより高く保存されている2つの遺伝子ホモログ (*c0507* および *d1086*) をそれぞれ破壊した破壊株、ならびにこの2つ遺伝子を共に破壊した二重破壊株を構築し、それら破壊株が生産するカロテノイド種を調べた。*c0507* 遺伝子破壊株においては、C<sub>50</sub> カロテノイドは見られず、生合成系が滞っていることが予想された。一方、*d1086* 遺伝子破壊株の生産するカロテノイド種は野生株と同様であった。*c0507* および *d1086* 遺伝子の二重破壊株においてはフィトエンのみしか検出されなかった。これより、両遺伝子がともにフィトエンからリコペンへの反応に関与していることが示唆された。現在、*H. japonica* における C<sub>50</sub> カロテノイドの生理的な役割を調べるために、野生株の C<sub>50</sub> カロテノイド最終産物であるバクテリオルペリンの抗酸化活性を測定している。

## 2P-B-033

### メタロサレン骨格を有するピリミジン塩基を集積したキシロ核酸の開発

#### 5-アミノシトシン残基の保護

○谷崎 紫音<sup>1</sup> 岡本 到<sup>2</sup> 實吉 尚郎<sup>3</sup> 小野 晶<sup>4</sup> (神奈川大工)

Synthesis of oligonucleotides having Metallosalen groups built on a pyrimidine bases. (Department of material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) TANISAKI, Shion; OKAMOTO, Itaru; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira

近年、DNA 二重鎖内の塩基対を金属錯体に置換する手法が注目されている。本研究は、二重鎖を形成することなく金属イオンを結合する修飾オリゴヌクレオチドを合成することである。5-アミノシトシン残基を有するオリゴヌクレオチドを化学合成し、サリチルアルデヒドと金属イオンを添加することで、ピリミジン塩基上にメタロサレン骨格を形成させる計画である (Fig. 1)。5-アミノシチジン誘導体を合成し、化学合成法によりオリゴヌクレオチドへと導入する。現在、5-アミノシトシン残基のアミノ基の保護を検討している。

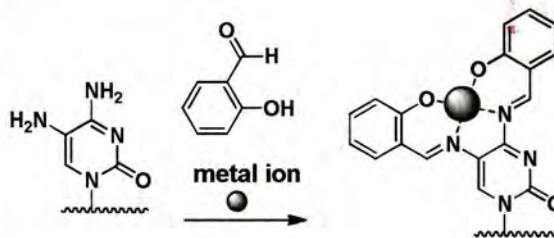


Figure 1

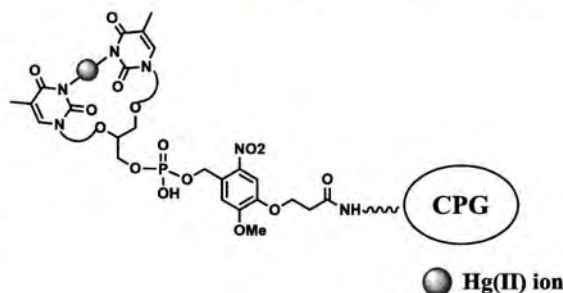
## 2P-B-034

### アルキル鎖で架橋されたチミンダイマーの合成と Hg(II)イオン結合

○高崎 俊一・岡本 到・実吉 尚郎・小野 晶 (神奈川大工)

Synthesis and Hg(II) ion binding of thymine dimer in which two thymines are linked by an alkyl chain. (Department of Material and Life chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) TAKASAKI, Syunichi; OKAMOTO, Itaru; SANEYOSHI, Hisao; ONO, Akira.

当研究室では、DNA 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 を形成することを見出している。この性質を利用すれば、ポリチミジル酸を用いて水溶液中の Hg(II)イオンを除去することが可能である。しかし、ポリチミジル酸は高価であり、また大量に調製することが困難である。我々はチミン(ウラシル)結合高分子を Hg(II)イオン除去剤として利用する研究を遂行してきた。本研究では、チミン2残基がリンカーで結合したチミンダイマーを合成し、その Hg(II)イオン結合を調べた。合成したチミンダイマーは Hg(II)イオンが結合することを UV-vis および ESI-TOF MS により確認した。また、脂溶性のチミンダイマーを含む有機溶媒を用いて、分液法により、水溶液中の Hg(II)イオンを有機溶媒へと抽出することに成功した。現在、チミンダイマーをガラス担体 (controlled pore glass) に結合し、Hg(II)イオン結合材料とする実験を遂行している。





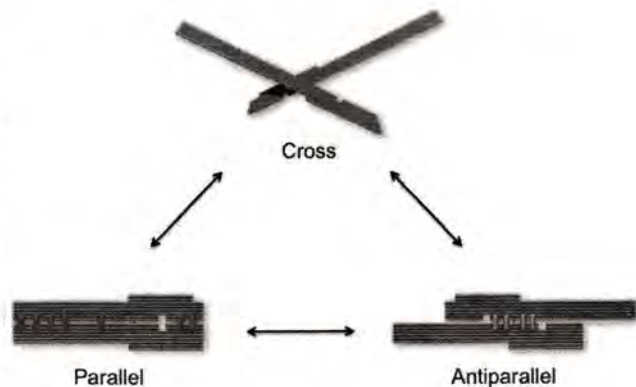
## 配列プログラミングによるナノメカニカル DNA オリガミデバイスの

## 厳密な構造制御

○葛谷 明紀<sup>1,2</sup>・橋爪 未来<sup>1</sup>・渡邊 亮介<sup>1</sup>・南田 信哉<sup>1</sup>・大矢 裕一<sup>1</sup> (<sup>1</sup>関西大学化学生命工学部、<sup>2</sup>JST さきがけ) Precise Structure Control of Nanomechanical DNA Origami Devices via Sequence Programming. (<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, <sup>2</sup>JST, PRESTO) KUZUYA, Akinori; HASHIZUME, Mirai; WATANABE, Ryosuke; MINAMIDA, Shinya; OHYA, Yuichi

我々はこれまでに、長鎖の一本鎖環状 DNA を多数の短い DNA 鎖を用いて一筆書き状に折り畳み、任意の平面構造を形成させる DNA オリガミ法を活用して、長さ約 170 nm のレバー二本が支点で結合された、ペンチのような形状をしたナノメカニカルデバイスを作成している。それぞれのレバー先端部にターゲットと相互作用するリガンドを結合しておくことで、二本のレバーが協同的にターゲット分子を捕捉し、開いたペンチ形状から閉じたペンチ形状へと全体構造が変化する。原子間力顕微鏡を用いてこの変化をイメージングすることにより、ターゲットの存在を一分子ずつ分子レベルで視覚的に検出することができる。

従来の系では、二本のレバー部が 60° で交差した X 字型のクロス体と呼ばれる構造体と、二本のレバー部が同じ向きに配向したパラレル体、あるいは二本のレバー部が逆の方向を向いたアンチパラレル体との間の二状態間の構造変化を観察していた。本研究ではナノメカニカルデバイスを構成する DNA 鎖の配列をより詳細に検討することにより、クロス体-パラレル体-アンチパラレル体の三状態間を自在に構造変化できるような系を構築することに成功した。



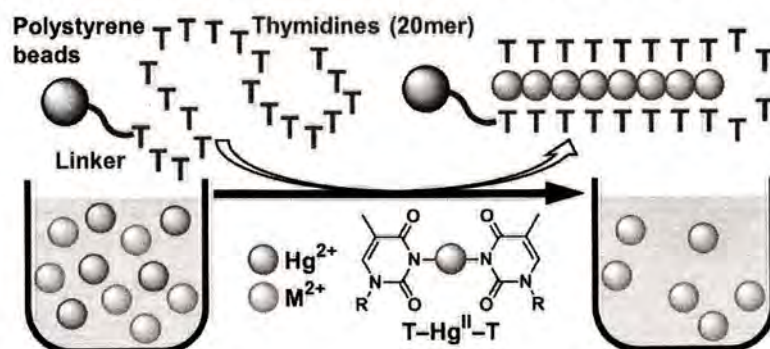
## 3C-08

## DNA を用いた水銀除去剤の研究

○栗山 光博<sup>1</sup>・春田 佳一郎<sup>1</sup>・小野 晶<sup>2</sup>・森田 勇人<sup>3</sup>・根東 義則<sup>1</sup>・田中 好幸<sup>1</sup> (<sup>1</sup>東北大院薬、<sup>2</sup>神奈川大工、<sup>3</sup>愛媛大農)

DNA-based mercury specific removal device. (<sup>1</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Kanagawa University, <sup>3</sup>Faculty of Agriculture, Ehime University) KURIYAMA, Mitsuhiro; HARUTA, Kaichiro; ONO, Akira; MORITA, Hayato; KONDO, Yoshinori; TANAKA, Yoshiyuki

人類の活動に伴って環境中へ放出された水銀の一部は、生物濃縮により大型魚類に高度に蓄積される。その水銀を含んだ魚の摂食は水銀暴露の主要経路の一つであるため、環境中の水銀濃度の低減化を通じた水銀汚染の根本的解決が望まれている。しかし、これまで報告されている水銀除去剤の多くは水銀選択的な除去が難しく、処理水のミネラルバランスへの配慮がなされていない。そのため本研究では水銀特異的な除去剤の開発を目指した。核酸塩基の一つチミン (T) は水銀イオン ( $\text{Hg}^{2+}$ ) 特異的にメタロ塩基対 (T-Hg<sup>II</sup>-T) を形成し (図)、その熱安定性はワトソン・クリック型 AT 塩基対と同等かそれ以上であるとされる。このチミンの水銀イオン特異的な結合 (T-Hg<sup>II</sup>-T 塩基対形成能) を利用することで、水銀イオン特異的な除去剤の開発が可能と考えた。図のようにオリゴチミンを固相担持した水銀イオン除去剤を化学合成し、その水銀除去活性及び除去金属選択性を調べた。その結果、本水銀イオン除去剤は、夾雑金属カチオン存在下においても、水銀イオン特異的な除去が可能であることが示された。



## 不斉反応を指向したオリゴペプチド固定化触媒におけるメソポーラスシリカの担体特性

(神奈川大) 吉田 暁弘・海老 良典・佐藤 隆介・内藤 周式

メソポーラスシリカ細孔内に単一のアミノ酸からなるポリペプチドや所定の配列をもつオリゴペプチドを固定化した。得られたペプチド修飾メソポーラスシリカは、Juliá-Colonna エポキシ化や Aldol 反応等の不斉触媒反応において、フリーのポリペプチドや樹脂上に固定化したものに比べて高い収率や選択性を与えることを明らかにした。

メソポーラスシリカ・ペプチド触媒・アルドール反応

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

メソポーラスシリカ(以下 MS)は、触媒や吸着剤として幅広い応用が期待される材料であるが、細孔内がシラノール基で被覆されているため、それ自身で発現可能な機能は限定的である。我々は、MS 高機能化の手法として、細孔内に単一アミノ酸の繰り返しからなるポリペプチドや、所定の配列を持つオリゴペプチドを固定化する方法を既に報告している<sup>1, 2)</sup>。本研究では、この手法に基づき、 $\alpha$ -ヘリックス構造を持つポリアラニン固定化した SBA-15 や、反応活性点となるアスパラギン酸とプロリン残基を含むオリゴペプチドを固定化した SBA-15 を合成し、これらを触媒とした Juliá-Colonna エポキシ化や Aldol 反応を行い、樹脂担体上に固定化したペプチドやフリーのペプチドを触媒とした場合と比較した。

## 2. 実験

メソポーラスシリカへのポリペプチドの固定化は、細孔内をアミノ基で修飾した SBA-15 と活性化したアミノ酸である NCA (N-carboxylic anhydride) を脱水 THF 中でリビング重合させることにより行った。NCA は、各種アミノ酸とトリホスゲンの反応により合成した。またオリゴペプチド固定化 SBA-15 は、アミノ基修飾 SBA-15 に対して、Fmoc 保護アミノ酸の縮合と脱保護を繰り返す、ペプチド固相合成法の手法により合成した。触媒反応は、Table 1 及び 2 に記した条件で行った。

## 3. 結果と考察

鎖長 3~30 残基のポリアラニン固定化 SBA-15 と固定化していないポリアラニンの Juliá-Colonna エポキシ化における触媒特性を比較した(Table 1)。鎖長によらず、SBA-15 固定化試料の方が高い収率を示した。これは、未固定ポリペプチドが反応中に膨潤するため、生成物がペプチド中に捕捉されるのに対し、ポリアラニン修飾 SBA-15 では膨潤が起らないため、基質の供給や生成物の溶離といった物質移動がスム

Table 1. ポリアラニン修飾 SBA-15 及び未固定ポリアラニンを触媒とした Juliá-Colonna エポキシ化

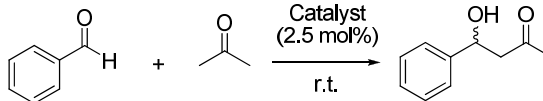
Catalyst	n	Yield (%)	ee (%)
SBA-15	3	63	43
	10	91	91
	30	70	81
poly(Ala) <sub>n</sub>	3	36	18
	10	30	80
	30	60	92

Reaction conditions: Substrate (chalcone, 0.24 mmol), catalyst (100 mg), oxidant (UHP, 2.88 mmol), DBU (2.88 mmol), solvent (THF, 1 mL), r.t., 8 h.

ーズに進行した結果と考えられる。ペプチド鎖長が 3~10 程度の場合は、固定化により ee の若干の向上が観測された。

さらに、ジペプチド(Pro-Asp)で修飾した SBA-15 を用いてベンズアルデヒドとアセトンのアルドール反応を行ったところ、72 時間で収率 27 % (ee 13 %) の生成物が得られた(Table 2)。アミノメチルポリスチレンレジンにジペプチドを修飾したもの(Pro-Asp-resin)及びフリーのジペプチド(H-Pro-Asp(OBn)-OH)でも反応を行ったところ、Pro-Asp-resin は、Pro-Asp-SBA-15 と同様にアルドール体を与えたが、収率はおよそ半分以下に低下した。レジン表面積が極めて乏しいのに対し、アミノ基修飾 SBA-15 は 566 m<sup>2</sup>/g もの表面積を有することから、Pro-Asp-SBA-15の方が Pro-Asp-resin に比べ基質のジペプチドへの接近が容易であったために高い活性を示したものと推測される。一方で、H-Pro-Asp(OBn)-OH を触媒とした均一系反応では、収率、ee 共に Pro-Asp-SBA-15 を上回った。シリカ壁面とジペプチドの水素結合等を介した相互作用や、固定化されたことによるジペプチドのコンフォメーションの規制が活性や ee の低下につながったのではないかと考えられる。

Table 2. ジペプチド修飾 SBA-15 を触媒としたアルドール反応



Catalysts	Time (h)	Yield (%)	ee (%)
Pro-Asp-SBA-15	72	27	13
Pro-Asp-resin	72	14	15
H-Pro-Asp(OBn)-OH	72	46	54

1) 佐藤, 吉田, 内藤, 第 108 回触媒討論会 A, 1G22 (2011)

2) 佐藤, 吉田, 内藤, 第 111 回触媒討論会 A, 2P58 (2013)

Ru/TiO<sub>2</sub>触媒上でのエタノール及び酢酸を反応物とした液相改質による水素生成反応の機構の検討(神奈川大) 野澤<sup>のざわ</sup> 寿章<sup>としあき</sup>・水越<sup>みずこし</sup> 優一<sup>ゆういち</sup>・吉田<sup>よしだ</sup> 暁弘<sup>あきひろ</sup>・内藤<sup>ないとう</sup> 周式<sup>しゅういち</sup>

Ru/TiO<sub>2</sub>触媒上でEtOH(エタノール)及びAcOH(酢酸)を反応物とした液相改質による水素生成機構を検討した。EtOHを出発物質とした場合、H<sub>2</sub>の他、CH<sub>4</sub>やAcOHを副生し、完全な改質反応は進行しなかった。AcOHを出発物質とするとH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=2の改質反応が進行した。この機構の違いについて赤外分光法を用いて検討した。

ルテニウム・水素・液相改質

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

低温での液相改質反応は省エネルギー化が図れ、バイオマス由来物質からの水素製造に適した方法であるが、実現には未だ研究課題が多い。EtOHを反応物とした液相中の完全な改質反応はほとんど報告例がなく、実現すれば非常に有意義である。我々はEtOHやAcOHを出発物質として、これら反応物のH<sub>2</sub>Oによる低温液相改質について報告してきた。<sup>1)</sup> AcOHではH<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>のみを生成する純粋な改質が進行するのに対し、EtOHでは副反応が進行する。この反応性の差異を赤外分光法を用いて検討した。

## 2. 実験

Ru/TiO<sub>2</sub> (Ru = 0.5-5.0 wt%)は通常含浸法により調製した。触媒は350 °Cで2 h水素還元処理を施した。1 vol%のEtOH, AcOH, AcH(アセトアルデヒド)水溶液及びこれらの混合水溶液80 mLを使用し、ステンレス製オートクレーブ中200 °Cで反応を行った。気相成分はTCD-GC、液相成分はFID-GCで分析を行い、触媒のキャラクタリゼーションとしてH<sub>2</sub>, CO化学吸着量測定, TEM, XPS, FT-IR観測を行った。

## 3. 結果と考察

0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>触媒上、200 °C、1 vol% EtOHaq, AcOHaq, EtOH+AcOHaqでの液相反応における生成物生成初速度をTable 1にまとめた。EtOHとAcOHでは反応速度も異なるが、生成物選択性が大きく異なることが示された。EtOHを反応物とした場合、H<sub>2</sub>が最も生成速度が高く、次いでAcOH > CH<sub>4</sub> > CO<sub>2</sub> >> AcHという序列となった。また、経時変化の様子からEtOHの脱水素を経た、AcHの分解によるCH<sub>4</sub>, COの生成とAcHの水和によるAcOHの生成の二つの機構が確認された。また、液相改質では、COは水性ガスシフトによりCO<sub>2</sub>まで急速に酸化される。一方で、AcOHを出発物質とした場合では、副生物がなく、H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の生成速度比が約2であることから、

CH<sub>3</sub>COOH + 2H<sub>2</sub>O → 4H<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>反応を示唆した。EtOHからの反応ではAcOHが副生している。副生したAcOHが改質すればEtOH反応でもH<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>が増大するが、EtOH + AcOH反応結果からもわかるように、EtOHが系内に存在する場合、AcOHの改質反応は進行せず、これらの反応結果は類似した。

Table 1. 各反応物での生成初速度。

反応溶液	TOF / × 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>				
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	AcH	AcOH
EtOH	22.1	6.3	7.6	1.2	8.3
AcOH	8.4	3.7	0.3	0.0	-
EtOH+AcOH	22.3	7.3	7.1	1.1	-

改質反応の機構を詳細に検討するために、赤外分光法による反応中の吸着種の挙動を観測した。0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>上へEtOH, AcOH, 及びEtOH+AcOH混合気体の室温前吸着と、H<sub>2</sub>O導入200 °C、30分のTPR後のスペクトルをFig. 1に示す。EtOHの場合、TPR後では吸着エトキシ基(2970-2870 cm<sup>-1</sup>)は約1/5に減少するが、AcOHの場合、1680 cm<sup>-1</sup>の吸着AcOHのν<sub>C=O</sub>に由来するピークがわずかに減少するのみであった。一方、混合気体の室温吸着ではスペクトル全体はAcOH単独の場合に類似しており、EtOHに由来するピークは2970 cm<sup>-1</sup>のエトキシ基がわずかに観測されるのみであった。さらにH<sub>2</sub>OによるTPRではエトキシ基のピークは減少するのに対し、AcOHのν<sub>C=O</sub>ピークはほとんど減少せず、EtOHによるAcOHの改質反応の障害が確認された。

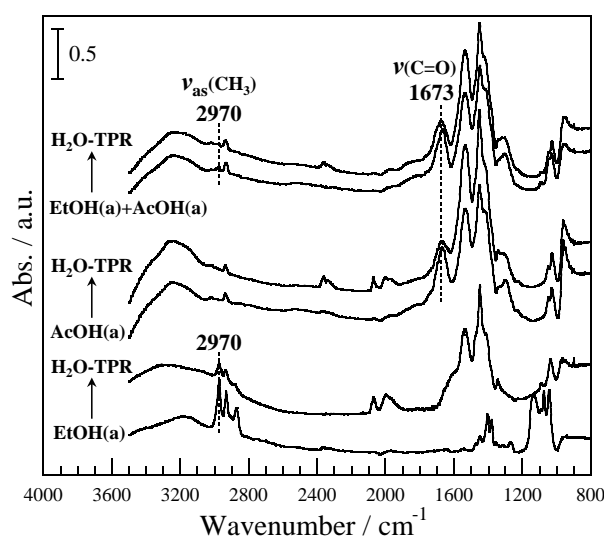


Fig. 1. 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>触媒上のFT-IRスペクトル。

1) 野澤, 水越, 吉田, 内藤, 第110回触媒討論会A, 1F05 (2012)

# 規則的メソ細孔を持つアルミナおよびセリア担持 Rh,Pd 触媒上での CO 水素化反応

(神奈川大) 新垣 知次・郷 智・羽毛田 知輝・渡邊 美夫・吉田 暁弘  
・内藤 周 氏

規則的メソ細孔を持つアルミナおよびセリア担持 Rh,Pd 触媒上で CO 水素化反応を行い, MeOH や EtOH などの含酸素化合物の選択的合成について検討した. 選択性は担体の種類, 細孔の有無に依存し, さらに Rh 触媒ではアルカリ金属を添加することで含酸素化合物への選択性が著しく向上した. 各触媒上での CO の吸着状態の変化を比較検討するために FT-IR 分光法により表面吸着種を観測した.

CO 水素化・メソポーラスアルミナ・メソポーラスセリア・Rh・Pd

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周氏)

## 1. 緒言

近年, 化石資源の枯渇が懸念される中, バイオマスや廃プラスチック等からの合成ガス製造法が開発されつつあり, 得られた合成ガスを原料とした化石資源に依存しない各種燃料や化学製品の製造が期待される. 本研究では, メソポーラスアルミナ(MA)およびメソポーラスセリア(MC)担持 Rh,Pd 触媒を用いて CO の水素化反応を行い, 選択性や活性に対するメソ細孔の果たす役割を検討することで, 燃料や化学原料となる含酸素化合物の選択的合成を目指した.

## 2. 実験

MA は P123 をソフトテンプレートとし, MC は KIT-6 をハードテンプレートとして規則的メソ構造を付与した酸化物を合成し, それぞれ incipient wetness 法および含浸法により金属を担持した. 金属担持率は Pd:1wt%, Rh:4wt%とした. 比較試料としてメソ孔の無い触媒(Rh,Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh,Pd/CeO<sub>2</sub>)も調製した. 反応には閉鎖循環系反応装置を用い, メタン以外の生成物は液体窒素トラップで捕集した. 触媒は反応前に 200 Torr の H<sub>2</sub> 雰囲気下で, 573 K または 773 K で 3 時間還元した. 反応温度 473 K, H<sub>2</sub>/CO 比=2 で反応を行い, 触媒の性能を比較した. 生成物の分析には TCD,FID ガスクロマトグラフィーを用いた. 触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, TEM, FT-IR, CO 化学吸着, 物理吸着測定を行った.

## 3. 結果と考察

Table. 1 に各触媒上での 473K における CO 水素化反応 380 分後の生成物選択性の結果を示す. Pd 触媒によるメタノールの選択的合成について検討した結果, Pd/MA 触媒では, MeOH 選択性が 90%以上と高い値を示したのに対して, 規則的細孔を持たない

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では選択性 60%であった. また, セリア触媒では規則的細孔の有無に関わらず, 低いメタノール選択性を示した.

一方, Rh 触媒による EtOH や AcH などの C2 含酸素化合物(C2Oxy.)の選択的合成について検討した結果, Pd 触媒の場合とは異なり, セリア触媒の方がアルミナ触媒よりも高い C2Oxy.選択性を示した. また, アルミナ・セリアいずれの触媒でも規則的メソ細孔を付与した触媒の方が高い C2Oxy.選択性を示した. C2Oxy.選択性の向上を目指して, アルカリ金属の添加効果を検討した結果, MC を調製する際に鑄型であるシリカの除去と同時に, アルカリ金属で修飾することで(Rh/MC(M)と表示).高い活性を維持したまま, C2Oxy.選択性が向上することが明らかとなった.

還元処理した各触媒上に CO を導入し, 触媒上の吸着 CO 種を FT-IR で観測した. 室温でのスペクトルを Fig.1 に示す. その結果, 担体により吸着 CO 種に顕著な違いが観測され, セリア触媒でのみ 1693cm<sup>-1</sup> に Rh-C-O-Ce<sup>IV</sup> の吸着種が観測された. また, アルカリ金属を添加した触媒では 1760~1780cm<sup>-1</sup> 付近に Rh-C-O-M<sup>+</sup>(M=Li,Na,K)に同定される吸着種が観測された. この特異な吸着種の C2Oxy.生成への寄与の可能性を検討した.

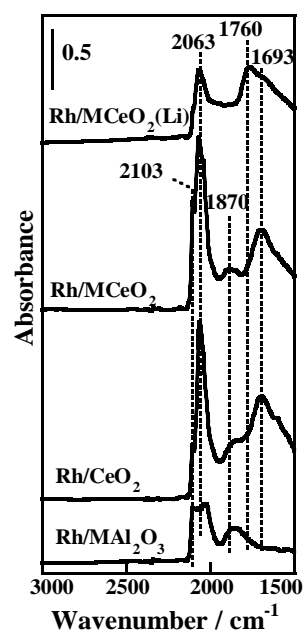


Fig. 1 FT-IR による  
各触媒上の吸着 CO 種

Table. 1 各触媒での CO 水素化反応(473 K, 380 min)

Catalyst	particle size/ nm	Selectivity / %			
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	MeOH	C <sub>2</sub> Oxy.
Pd/MA	4.89	4.5	1.7	93.8	-
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.23	35.3	4.2	60.5	-
Pd/MC	2.00	21.0	73.1	5.9	-
Pd/CeO <sub>2</sub>	-	12.4	34.5	53.1	-
Rh/MA	1.39	54.5	37.8	3.2	4.5
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.78	52.0	43.2	1.2	3.6
Rh/MC	1.57	42.1	33.7	3.3	20.9
Rh/CeO <sub>2</sub>	2.73	40.0	38.7	1.6	19.7
Rh/MC(Li)	2.17	22.7	26.1	2.6	48.7
Rh/MC(Na)	1.86	37.4	32.2	0.8	29.6
Rh/MC(K)	1.57	33.7	39.5	2.2	24.6

## 担持 Ru 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応に対する担体や添加物の効果

(神奈川大) 水越<sup>みずこし</sup> 優一<sup>ゆういち</sup>・野澤<sup>のざわ</sup> 寿章<sup>としあき</sup>・鈴木<sup>すずき</sup> 俊裕<sup>としひろ</sup>・吉田<sup>よしだ</sup> 曉弘<sup>あきひろ</sup>・内藤<sup>ないとう</sup> 周式<sup>しゅういち</sup>

種々の担持 Ru 触媒による酢酸水溶液からの水素生成反応における, Ru 担持率, 及び担体の違いによる選択性を検討した. いずれの担体においても Ru 担持量を減らし高分散化した触媒では, CH<sub>4</sub> の生成が抑制され, H<sub>2</sub> の選択性が向上した. 触媒表面の Ru 金属の高分散化に伴い, 正に帯電した Ru<sup>δ+</sup>種の増大が改質反応を促進することが示唆された.

ルテニウム触媒・酢酸・担体効果・液相改質反応・第二金属添加効果

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

近年, 化石燃料の代替エネルギー源として水素が期待されており, 再生可能なバイオマス資源の液相改質による水素製造が注目されている. 本研究では, 種々の担持 Ru 触媒を用いて, バイオマス資源である酢酸(AcOH)水溶液からの水素生成反応を行い, 活性や選択性に対する Ru 粒子径と種々の担体の効果について検討した. また, さらなる水素選択性向上のために, Ru /TiO<sub>2</sub> 触媒への Au, Ag などの第二金属添加効果を検討した.

## 2. 実験

TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 担持 Ru 触媒は含浸法, Ru /NaY zeolite 触媒はイオン交換法により調製した. Ru の担持量を 0.5 と 5 wt% とすることで粒子径を変化させた. 第二金属添加 Ru /TiO<sub>2</sub> 触媒は逐次含浸法により調製し, 第二金属と Ru の担持モル比は 1:1 とした. いずれの触媒も反応前処理として水素還元(623K, 5 h)を行った. 反応溶液には 1 vol% AcOH 水溶液(80 mL)を用いて, ステンレス製オートクレーブ中, 473 K で反応を行った. 気相成分は TCD-GC, 液相成分は FID-GC で分析し, 触媒のキャラクタリゼーションとして XRD 測定, TEM 観察, 化学吸着量測定, XPS 測定, FT-IR 測定を行った.

## 3. 結果と考察

種々の担持 Ru 触媒を用いた 1 vol% AcOH 水溶液からの H<sub>2</sub> 生成反応(200 °C, 10 h)の結果を Table 1 に示す. いずれの触媒でも気相に H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> が生成し, 液相に生成物は確認されなかった. 担持率 5wt% の触媒では, 反応 10 時間では CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> が多量に生成した. これは AcOH の直接分解反応(CH<sub>3</sub>COOH → CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>)や, AcOH の水素化によるアセトアルデヒドの生成とその分解, 及び水性ガスシフト反応の進行(CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>CHO → CH<sub>4</sub> + CO → CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>)が考えられる. 一方, 担持率 0.5wt% の触媒では AcOH の転化率は低下するが, いずれの担体でも CH<sub>4</sub> の生成が抑えられ, H<sub>2</sub> の選択性が大きく向上し, AcOH の水による改質反応(CH<sub>3</sub>COOH + 2H<sub>2</sub>O → 4H<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub>)が選択的に進行した. また担体の違いによる検討では, 改質反応の選択性の指標となる CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> 比の値の序列は化学吸着量測定で高い分散度を示した触媒の序列(Zeolite > ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と対応し, Ru 粒子径の小さい触媒において選択的に AcOH 改質反応が進行することが推定された. 触媒の電子状態の確認のため Ru /TiO<sub>2</sub> 触媒の XPS 測定を行った. その結果, 水素還元した 5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> では Ru 3d<sub>5/2</sub> 遷移のピークは大部分が Ru<sup>0</sup> に帰属されたが, 0.5wt% の触媒では Ru<sup>0</sup> のピーク強度が低下し, Ru<sup>δ+</sup> のピーク強度が増大した. この結果より, Ru 金属の高分散化に伴う正に帯電した Ru<sup>δ+</sup>種の増大が AcOH の改質反応を促進したと推測された.

また, 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> に Re, Mo, Fe, Au, Ag を添加した触媒を用いて 1 vol% AcOH 水溶液からの H<sub>2</sub> 生成反応を比較検討した. Re, Mo, Fe を添加した触媒では改質反応, 分解反応ともに大きく活性が低下した. 一方で Au を添加した触媒では活性が向上したが, CH<sub>4</sub> の副生量が増大し水素選択性が低下した. Ag を添加した触媒では CH<sub>4</sub> の生成が抑えられ, CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> 比が向上した.

Table 1 Support effect of aqueous acetic acid reforming reaction over Ru catalysts for 10 hrs at 200 °C

Supports	Loading amt. (wt%)	Dispersion (%)	Amount of products / mmol · g-cat. <sup>-1</sup>			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Conv. (%)
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
TiO <sub>2</sub>	5	24.5	13.9	32.2	29.1	1.11	78.3
	0.5	87.8	7.67	3.60	1.01	3.57	10.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	25.3	14.5	32.1	27.7	1.16	83.3
	0.5	72.9	6.09	2.54	0.45	5.64	7.4
ZrO <sub>2</sub>	5	28.4	16.4	33.3	27.9	1.19	83.2
	0.5	120.2	6.33	2.23	0.45	5.19	16.9
NaY Zeolite	5	84.8	17.8	20.5	12.2	1.68	45.0
	0.5	199.2	3.62	1.69	0.10	17.4	4.2

# 様々な共役系高分子と $MgH_2$ による水素吸蔵材料の調製とその水素吸放出特性

(神奈川大) 森 吉永・渡辺 剛人・吉原 由美子・古屋 圭・吉田 暁弘  
 ・内藤 周式

$MgH_2$  と様々な共役系高分子の複合材料を調製し、その水素吸放出特性を検討した。いずれの共役系高分子を添加した材料においても  $MgH_2$  単独に比べて低温で水素が放出された。特に、ポリアセチレンが優れた添加効果を示した。また、573 K, 1 h 保持の条件で水素放出を行い、繰り返し特性を検討したところ、化学的な安定性が高い高分子を使用した場合に高い耐久性が得られた。

水素貯蔵材料・水素化マグネシウム・共役系高分子  
 naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

$MgH_2$  は高い水素貯蔵容量を示し、可逆的に水素を吸放出するが、水素放出温度が高いことが実用的な水素貯蔵に使用する上での課題となっている。我々は、 $MgH_2$  と少量のポリアセチレン(PA)を複合化した材料が、 $MgH_2$  単独に比べて低温で水素を吸放出することを見出した。また、水素放出後は  $Mg$ 、再水素化後には  $MgH_2$  が生成したことから、PA は  $MgH_2$  上での水素吸放出に対して触媒的に機能するものと推測した<sup>1)</sup>。本研究では、PA 同様の共役系高分子と  $MgH_2$  を複合化し、その水素吸放出特性を比較した。

## 2. 実験

共役系炭化水素高分子である PA, ポリパラフェニレン(PPP), ポリジフェニルアセチレン(PDPA)や、ヘテロ原子を含むポリピロール(PPy), ポリアニリン(PANI), ポリチオフェン(PT)と  $MgH_2$  は、 $Mg:C=5:1$  のモル比で、遊星ボールミル装置を用いて複合化した。得られた材料の水素吸放出特性は、He 気流中での昇温脱離(TPD)測定により検討した。サイクル測定は 3 MPa の水素雰囲気下、523 K で 12 時間の水素化と TPD 測定の繰り返しにより行った。

## 3. 結果と考察

$MgH_2$ -共役系高分子複合材料の水素放出特性を、室温から 823 K までの TPD 測定により検討した(Fig. 1)。水素放出ピーク温度及び異なる昇温速度での TPD 測定から求めた水素放出の活性化エネルギーは、いずれも  $PA < PDPA < PT < PPP < PPy < PANI < MgH_2$  単独の序列となり、いずれの材料を複合化した場合も、 $MgH_2$  単独に比べ水素放出が促進された。従って、多様な共役系高分子材料が  $MgH_2$  からの水素放出において、触媒的に機能することが分かった。水素放出ピーク温度と共役系高分子のバンドギャッ

プ値との間に相関が見られたことから、高分子材料の電子受容性が  $MgH_2$  における水素放出の促進に寄与するものと推測された。823 K の TPD 測定後に水素化と再度の TPD 測定を行ったところ、PA 複合化試料の水素放出量は初回の 60 % となった。この水素放出量の低下は、高温条件下における材料の分解が原因と考え、573 K, 1 時間保持条件でのサイクル実験を行った。 $MgH_2$  と PA, PDPA, PPP 複合材料の TPD 測定結果を Fig. 2 に示す。1 サイクル目の水素放出量はいずれも 6 wt% 以上の高い値を示し、10 サイクル目においても 1 サイクル目の約 92~93 % の水素を放出した。しかし、1 サイクル目と 10 サイクル目の TPD スペクトルのピーク高さを比較すると、 $MgH_2$ -PA では 60 % 程度の低下が起こるのに対し、 $MgH_2$ -PDPA では 30 %,  $MgH_2$ -PPP では 15 % 程度であり PDPA や PPP を用いた方が水素放出速度の低下が少ないことが分かった。これは、PPP や PDPA の主鎖中に含まれる C-H 結合やポリマー鎖末端の化学的な安定性が PA のものに比べて高いことに由来すると考えられる。

1) 吉田, 奥山, 斎藤, 森, 内藤, 第 110 回触媒討論会 A, 1F16 (2012)

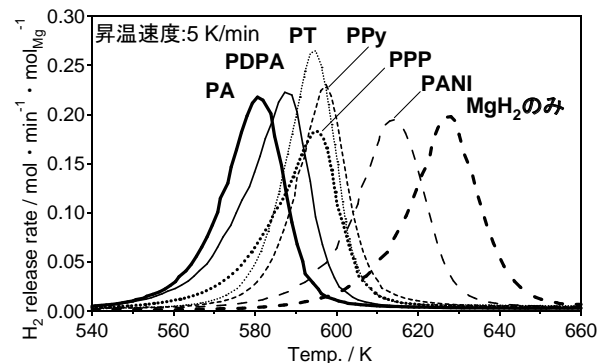


Fig. 1  $MgH_2$ -共役系高分子複合材料の TPD 測定結果.

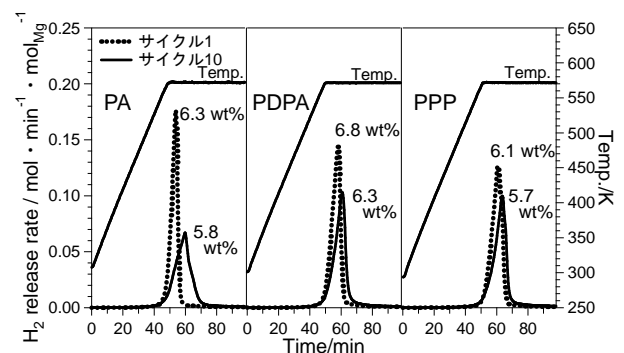


Fig. 2  $MgH_2$ -共役系炭化水素複合材料の 573 K 保持 TPD 測定結果.

ナノベルト構造を持つカリウムチタネート(KTN)触媒による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応の検討

(神奈川大学) 渡邊 嶺・瀧 衛華・工藤 祐希・高橋 克明・吉田 暁弘・内藤 周弉

種々のアルカリ金属硝酸塩を添加した KTN 担持 Pt 触媒による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元挙動を比較した。アルカリ金属では K は優れた NO<sub>x</sub> 貯蔵能を示した。また Pt は粒子径が小さいほど NO<sub>x</sub> 貯蔵還元能が向上した。Pt の代わりに Cu を用いた場合、NO<sub>x</sub> 貯蔵能は増大したが、還元反応はほとんど起こらなかった。しかし Pt の添加により N<sub>2</sub> を放出する還元過程の改善が見られた。

NO<sub>x</sub> 貯蔵還元触媒・カリウムチタネートナノベルト Pt・Cu・アルカリ金属硝酸塩

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周弉)

## 1. 緒言

カリウムチタネートナノベルト(KTN)は高表面積のベルト構造と相転移可能な K<sub>2</sub>O・nTiO<sub>2</sub>(n= 2, 4, 6, 8)という組成を持つ。我々は既に KTN を担体に用いて Pt と KNO<sub>3</sub> を担持させた NSR 触媒を開発し、350°Cにおける NO<sub>x</sub> 貯蔵還元実験とリーンリッチサイクルテストにより高い NO<sub>x</sub> 貯蔵還元能を示すことを明らかにした<sup>1)</sup>。そこで本研究では KTN 担体上でのアルカリ金属硝酸塩の種類や Pt 担持量に対する依存性を検討した。次に Pt 代替触媒の開発を目指し、KTN 担持 Cu-K 触媒、Cu-Pt-K 触媒を調製し、NO<sub>x</sub> 貯蔵還元挙動の比較を行った。

## 2. 実験

KTN は KOH aq 10mol/L に TiO<sub>2</sub>(P-25)を入れ室温で 1 h 攪拌後、ステンレス製オートクレーブに移し、130 °C で 4 日間静置した。調製した KTN に Pt 及び Cu、アルカリ金属硝酸塩を含浸担持することで NSR 触媒を調製した。NSR 性能は固定床常圧流通系パルス反応装置を用いて 350 °C で触媒(100 mg)を H<sub>2</sub>還元後、O<sub>2</sub> と NO/He 混合ガス、H<sub>2</sub>/He 混合ガスを流すことで触媒の貯蔵還元特性を調べた。触媒のキャラクターゼーションは TG-DTA, XRD, BET 表面積測定、及び XPS 測定を行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に種々のアルカリ金属硝酸塩を添加した 1.5 wt%Pt/KTN 触媒上での 350 °C における NO<sub>x</sub> 貯蔵実験の結果を示す。活性序列は K > Na > Rb > Cs >> Li となり 1.5 wt%Pt-20 wt%KNO<sub>3</sub>/KTN 触媒(1.5Pt-20K/KTN と表記)が最も高い NO<sub>x</sub> 貯蔵量(NO<sub>x</sub> capacity)を示した。そして NO<sub>x</sub> の完全貯蔵時間(Completely absorbed time)も同様の結果となった。また貯蔵/還元過程を繰り返しても NO<sub>x</sub> 貯

蔵量は減少することなく高い触媒耐久性を示した。この結果からイオン半径が K と同程度のアルカリ金属イオンが反応に有利に働くことが分かり、アルカリ金属イオンは KTN の表面層を移動し、アルカリ金属過剰相を形成することが示唆された。Li イオン添加時に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が少ないのは LiNO<sub>3</sub> を担持させると Li-Titanate という安定性の高い化合物が形成され NO<sub>x</sub> との反応性が低下するためと考えられる。また NO<sub>x</sub> の貯蔵量及びその還元活性に対する Pt 粒子径依存性を検討した結果を Table 1 に示す。活性序列は 0.5 > 1.5 > 3.0 となり担持率が 0.5 wt% の Pt-20K/KTN 触媒が最も優れた活性を示し、Pt の担持率が低いほど NO<sub>x</sub> 貯蔵量及び N<sub>2</sub> として放出される量が多い結果となった。Pt の代替として 5wt%Cu を担持させた場合、NO<sub>x</sub> 貯蔵量は著しく増大するが、H<sub>2</sub> による還元反応はほとんど進行しなかった。しかし、0.5wt% の Pt を添加することで還元過程の改善が見られるようになった。

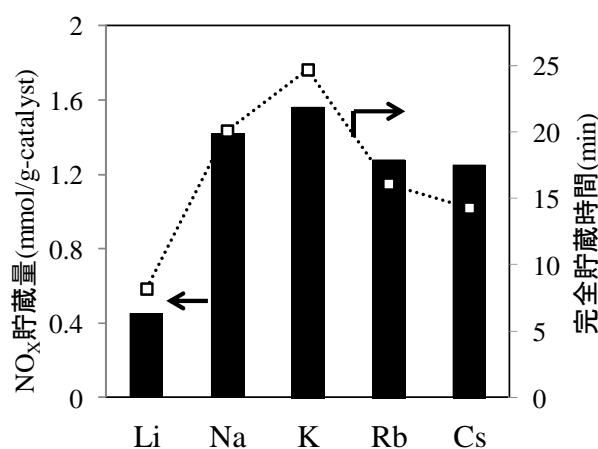


Fig. 1 Pt/KTN への種々のアルカリ金属硝酸塩の添加効果。

Table 1 Pt-20K/KTN 触媒における Pt 粒子径依存性。

Catalysts	particle size (nm)	NO <sub>x</sub> 貯蔵量 (mmol/g)	NO <sub>x</sub> /K (mol%)	N <sub>2</sub> 放出量 (mmol/g)
0.5Pt-20K/KTN	2.42	1.44	35	0.78
1.5Pt-20K/KTN	3.76	1.33	33	0.67
3.0Pt-20K/KTN	6.56	1.03	27	0.56

1) W. Shen, A. Nitta, Z. Chen, T. Eda, A. Yoshida, S. Naito, *J. Catal.*, **280**, 161 (2011)

# カルボキシ基修飾メソポーラスシリカを用いた 固定化鉄錯体触媒の構造と触媒特性

(神奈川大) 鶴田 智広・中澤 順・引地 史郎

イミダゾリル基含有キレート配位子をカルボキシ基修飾シリカに連結することにより、酸化酵素模倣型固定化鉄錯体触媒を開発した。担体上のカルボキシ基修飾量の多い場合にはキレート配位子が連結していないカルボキシ基が残留していた。過酸化水素を酸化剤とするアルケン酸化において、担体上のキレート配位子とカルボキシ基の存在比に応じて、酸化触媒特性が異なっていた。

固定化錯体触媒・酸化触媒・過酸化水素  
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地史郎)

## 1. 緒言

メタン水酸化酵素に代表される非ヘム金属酵素では、アミノ酸残基のうちイミダゾリル基やカルボキシ基が金属支持配位子となって触媒活性点を形成している。我々は bio-inspired 触媒の構築を目指して、非ヘム金属酵素の触媒活性点構造を再現できる2個のイミダゾリル基から構成されたアニオン性キレート配位子  $L^X$  ( $= [B(Im^{N-Me})_2MeX]$ ) を開発してきた。 $L^X$  はアニオン電荷を担っているホウ素中心上に様々な官能基 X の導入が可能であり、この特性を活かしてチオール基をリンカーとした固定化鉄錯体触媒の開発にも成功している<sup>1)</sup>。そこで本研究では、 $L^X$  における X としてアセトキシ基の導入が可能であることを踏まえ<sup>2)</sup>、イミダゾリル基とカルボキシ基が共存する触媒活性金属配位場の構築や、水素結合形成に基づく触媒特性の向上を期待し、カルボキシ基修飾担体に  $L$  を固定することによって新奇な酵素模倣型固定化鉄錯体触媒の開発を検討した。

## 2. 実験

シリカ源 ( $Si(OEt)_4$ ; TEOS) とカルボキシ基含有シランカップリング剤 ( $Na_2O_2CC_2H_4SiO(OH)_2$ ; CES) の仕込み比を調節することで、カルボキシ基修飾量を変化させたメソポーラスシリカ担体 (=  $SBA^{COOH}(x)$ ; x は CES の仕込み比, x = 1.0, 2.0 mol%) を調製した。調製した  $SBA^{COOH}(x)$  に  $nBuLi$  を作用させてカルボキシ基をリチウム塩化した後に  $L^{Cl}$  を作用させることで、配位子固定化担体 (=  $SBA^{COOH-L}(x)$ ) に誘導した。これらに酢酸鉄(II)を反応させることで、固定化鉄錯体触媒 (=  $Fe/SBA^{COOH-L}(x)$ ) を得た。調製した触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキサンの酸化活性を比較した。

## 3. 結果と考察

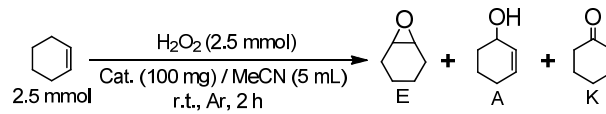
調製した  $SBA^{COOH}(x)$  をアルカリ分解し、その分解

物の  $^1H$  NMR による分析の結果、担体のカルボキシ基修飾量は、既報のアジド基修飾メソポーラスシリカ<sup>3)</sup>の場合と同様に、導入する官能基前駆体 (= CES) の仕込み比に対応していることを確認した。

担体のカルボキシ基修飾量と  $L$  の固定量の相関を検討した (Table 1)。 $SBA^{COOH-L}(1.0)$  ではほぼ全てのカルボキシ基に  $L$  が連結していたのに対し、 $SBA^{COOH-L}(2.0)$  では  $L$  が連結していないカルボキシ基が残留していた。また  $Fe/SBA^{COOH-L}(1.0)$  では  $L$  と鉄の導入量がほぼ等しかったのに対し、 $Fe/SBA^{COOH-L}(2.0)$  では  $L$  の固定量を上回る鉄が導入されており、残留カルボキシ基も金属配位サイトとなっていることが明らかとなった。

調製した固定化鉄錯体触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキサンの酸化活性試験を実施した (Table 1)。 $L$  を固定していない  $SBA^{COOH}$  に鉄を導入した、カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒 ( $Fe/SBA^{COOH}(1.0)$ ; Entry 1) に比べ、 $L$  を固定した担体に鉄を導入した  $Fe/SBA^{COOH-L}(1.0)$  (Entry 2) のほうが高活性であった。この触媒では  $L:Fe = 1:1$  であることより、 $L$  に保持された錯体種が過酸化水素の活性化に寄与しているものと結論した。さらに  $L$  が連結していないカルボキシ基が残存している担体に鉄を導入した  $Fe/SBA^{COOH-L}(2.0)$  のほうがより高活性であった (Entry 3)。このことより、 $L$  とカルボキシ基が共存することで、特異な活性点が形成されていることが考えられる。

Table 1. 固定化鉄錯体触媒の活性



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

TON = (epoxy+alcohol+2ketone) / Fe

1) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita and M. Akita, *Top. Catal.*, **52**, 845 (2009); 引地 史郎, 中澤 順, 触媒, **52**, 243 (2010)

2) K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 4472 (2009)

3) J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2750 (2012); J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **8**, 1191 (2013)



## ゼオライト担持 Ru 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応における Ru 粒子径と選択性の相関

(神奈川大) 野澤<sup>のざわ</sup> 寿章<sup>としあき</sup>・水越<sup>みずこし</sup> 優一<sup>ゆういち</sup>・吉田<sup>よしだ</sup> 暁弘<sup>あきひろ</sup>・内藤<sup>ないとう</sup> 周式<sup>しゅういち</sup>

Ru/ゼオライト触媒での AcOH(酢酸)の H<sub>2</sub>O(水)による液相水素生成反応における Ru 粒子径と改質反応選択性の相関を検討した. 高温の H<sub>2</sub>還元で生じた0 価の大きい Ru 粒子上では, AcOH の分解により CH<sub>4</sub> が副生され, 低温還元では微小の Ru<sup>δ+</sup>粒子上で改質反応が進行し, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> の選択性が向上した.

ルテニウム・ゼオライト・改質・エタノール・酢酸  
naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

低温での液相改質反応は省エネルギー化が図れ, バイオマス由来物質からの水素製造に適した方法であるが, 実現には未だ研究課題が多い. 我々は AcOH を出発物質とした H<sub>2</sub>O による低温液相改質について報告してきた.<sup>1)</sup> Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上での AcOH-H<sub>2</sub>O 反応では, Ru 粒子径の減少に伴い Ru<sup>δ+</sup>/Ru<sup>0</sup> が増大し, Ru<sup>δ+</sup>が選択的な改質反応に寄与するが, Ru<sup>0</sup>では分解反応により CH<sub>4</sub>が多量に生成した. 粒子径と電子状態が改質反応に関係していることが明らかとなったため, 本研究では, カチオン交換により粒子径と電子状態の制御が可能なゼオライト触媒に注目し, 処理条件による粒子径と電子状態の変化を追跡し, 液相反応との相関を検討した.

## 2. 実験

Ru/ゼオライト触媒(NaY, HY, HZSM-5, HUSY)はイオン交換法及び含浸法により調製した. Ru 担持量は 0.5-5 wt%とした. 触媒は 350 °C で 2 h 水素還元処理を施した. 1 vol% AcOH 水溶液 80 mL を反応溶液として, ステンレス製オートクレーブ中, 200 °C で反応を行った. 気相成分は TCD-GC, 液相成分は FID-GC で分析を行い, 触媒のキャラクタリゼーションとして H<sub>2</sub>, CO 化学吸着量測定, XRD, TEM, XPS, FT-IR 観測を行った.

## 3. 結果と考察

5, 0.5 wt% Ru/ゼオライト触媒上での 200 °C, 1 vol% AcOHaq での液相反応における生成初速度及び 350 °C 水素還元後の CO 吸着量(室温)から見積もった Ru 粒子径を Table 1 にまとめた. 前処理として 350 °C 還元を施した 5 wt% Ru/NaY(a)では H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> が主生成物であるが, CH<sub>4</sub> も多量に生成した. 一方, 未還元の触媒(b)では Ru の還元由来する反応誘導期が観測され, その後の H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> の選択性は触媒(a)よりも増大した. これは Ru の還元状態が反応に影響していることを示唆した. また, 0.5 wt%の触媒で

はいずれも高い改質反応選択性を示し, 5 wt% Ru/NaY(b)や 0.5 wt% Ru 触媒のように粒子径が小さい触媒では, 改質反応選択性が高い傾向を示すことが明らかとなった.

Table 1. 各触媒の粒子径と反応生成物の生成初速度.

触媒	粒子径 / nm	初速度 / mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>		
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
5Ru/NaY (a)	3.8	4.72	3.45	1.28
5Ru/NaY (b)	1.6	2.19	1.39	0.28
0.5Ru/NaY	1.6	0.59	0.11	0.02
0.5Ru/HY	1.1	0.28	0.13	0.02
0.5Ru/HZSM-5	1.8	0.89	0.43	0.03
0.5Ru/HUSY	2.5	0.36	0.12	0.01

a: 350 °C 還元, b: 未還元, 反応誘導期以降での生成初速度.

FT-IR を用い, 各温度での還元処理後における Ru/NaY 触媒上の吸着 CO スペクトル(Fig. 1)を測定し, Ru の電子状態を評価した. 5 wt%では, 還元温度 200 °C で, 2062 cm<sup>-1</sup>に Ru<sup>+</sup>-CO<sub>(linear)</sub>, 2011, 2081 cm<sup>-1</sup>に Ru<sup>2+</sup>-(CO)<sub>2(germinal)</sub>が観測され, 350 °C では 2029 cm<sup>-1</sup>に Ru<sup>0</sup>-CO<sub>(linear)</sub>が観測された. 350 °C で還元した触媒では XPS により, 大部分が Ru<sup>0</sup>であることが確認された. 0.5 wt%では, 還元温度 150 °C で 2081, 2152, 2041, 2011 cm<sup>-1</sup>に二種類の Ru<sup>2+</sup>-(CO)<sub>2(germinal)</sub>, 200 °C~300 °C では 2062 cm<sup>-1</sup>の Ru<sup>+</sup>-CO<sub>(linear)</sub>, 350 °C では 2029 cm<sup>-1</sup>に Ru<sup>0</sup>-CO<sub>(linear)</sub>に帰属されるピークが観測された. これらの結果から, 還元温度 200 °C では Ru<sup>3+</sup>が部分的に還元された Ru<sup>+,2+</sup>, 350 °C では Ru<sup>0,+</sup> が活性種であることが示唆された. 5 wt% Ru/NaY では還元温度により電子状態と粒子径が変化し, 低温還元では粒子径が小さく, 高い改質反応選択性を示した. 0.5 wt%触媒では高温還元においても小さい粒子径を維持できるために高い改質反応選択性を示した.

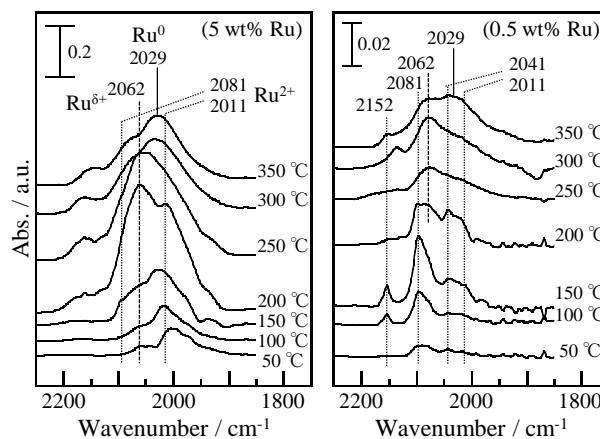


Fig. 1. Ru/NaY 触媒上の吸着 CO スペクトル.

1) 野澤, 水越, 吉田, 内藤, 第 112 回触媒討論会 A, 1E03 (2013).

# 規則的メソ細孔を持つセリア担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応におけるアルカリ金属の添加効果

(神奈川県) 羽毛田 知輝・新垣 知次・吉田 曉弘・内藤 周式

規則的メソ細孔を持つセリア担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応における C2 含酸素化合物の選択的合性に対するアルカリ金属イオンの添加効果について検討した。C2 含酸素化合物の選択性はアルカリ金属イオンの添加により向上し、Li を添加することで最も高い選択性を示した。Li 添加による C2Oxy 選択性の向上は、Li だけでなく細孔内に残存した Si が寄与していることが示唆された。また、反応活性はセリア担体の細孔構造に依存する結果が得られた。

CO 水素化・メソポーラスセリア・Rh・C2 含酸素化合物・アルカリ金属

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

石油資源依存からの脱却の糸口として、バイオマス資源から得られる合成ガスを用いた燃料、化学製品の製造プロセスに着目した。本研究では合成ガスからの C2 含酸素化合物の選択的合成を目指し、アルカリ金属を細孔内に修飾した細孔構造の異なる 2 種類のメソポーラスセリア(MC)担持 Rh 触媒を用いて CO 水素化反応を行い、メソ細孔やアルカリ金属の効果について検討した。

## 2. 実験

MC は鋳型である KIT-6 あるいは SBA-15 に  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液を滴下、焼成後、種々のアルカリ(MOH, M=Li, Na, K)水溶液により  $\text{SiO}_2$  を除去すると同時に MC の細孔内にアルカリ金属(M)を修飾させた(KIT-6 を鋳型にした触媒は MC-1(M), SBA-15 を鋳型とした触媒は MC-2(M)と表記)。Rh 金属は担持量が 4wt% となるように含浸法により担持させた。反応は閉鎖循環系内で行い、触媒は反応前に 200 Torr の  $\text{H}_2$  雰囲気下で、573 K または 773 K で 3 時間還元した。反応温度 473 K,  $\text{H}_2/\text{CO}$  比=2, 全圧 150 Torr で反応を行い、触媒の性能を比較した。生成物の分析には TCD, FID ガスクロマトグラフィーを用いた。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, TEM, FT-IR, CO 化学吸着, 物理吸着測定を行った。

## 3. 結果と考察

Table. 1 に各触媒上での 473K における CO 水素化反応 380 min.後の各生成物の生成量と C2 含酸素化合物選択性及び還元表面への室温での CO 吸着量から見積もった Rh 粒子径を示す。まず、Rh/MC-1(M)において添加効果を検討したところ、用いるアルカリ金属の種類により C2Oxy の選択性に大きな違い

が生じ  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$  の順に C2Oxy の選択性が向上した。いずれの場合においても、NaOH によりシリカテンプレートを除去した後、硝酸により Na を除去した Rh/MC-1 よりも C2Oxy の選択性が劇的に向上した。更なる C2Oxy 生成活性、選択性の向上のため、Li 修飾の適切な処理条件を検討したところ、シリカ除去に用いる LiOH を 0.5 M にして調製した Rh/MC-1(0.5Li)では高い C2Oxy 生成活性を示すが、選択性はわずかに減少した。規則的メソ細孔を持たない  $\text{CeO}_2$  を担体とした Rh/ $\text{CeO}_2$  に LiOH 水溶液を用いて Li を修飾しても、C2Oxy の選択性は向上したが、MC を用いた時ほど著しい選択性の向上は見られなかった。このことから、Rh/MC-1(Li)では Li の他、除去しきれなかったシリカ由来の Si が Rh の電子状態に影響を与えていることが考えられた。また、XPS 測定結果から触媒上に残存している Si の結合エネルギー( $\text{Si}2p$ )は約 102.0 eV であり、バルクの  $\text{SiO}_2$  よりも低く、Li/Si 比が 1 に近いことから MC 上で Li-O-Si のような特異的構造を形成していることが示唆された。

一方、SBA-15 を鋳型とした MC を用いて Rh/MC-2 を調製し、Rh/MC における細孔構造の影響を検討したところ、Rh/MC-2, Rh/MC-2(Na)では、C2Oxy 選択性はどちらを鋳型とした場合でも大きな違いが見られなかったが KIT-6 を鋳型とした Rh/MC-1, Rh/MC-1(Na)よりも高い反応活性を示す結果となった。しかし、Rh/MC-2(Li)では大きな変化は見られず、Rh/MC-2(0.5Li)では C2Oxy 生成活性が向上した一方で、C2Oxy 選択性は減少した。このような反応挙動の変化から、MC の細孔構造及び Li 修飾条件が反応活性、選択性に影響を与える可能性が示唆された。

Table. 1 各触媒での CO 水素化反応(473 K, 380 min.)

Catalyst	Metal particle size(nm)	Amount of products( $\mu\text{mol}$ )			C2Oxy. Selec.(%)
		H.C.	MeOH	C2Oxy.	C2Oxy.
Rh/MC-1	1.57	70.0	3.0	18.7	20.9
Rh/MC-1(K)	1.57	37.6	1.1	12.7	24.6
Rh/MC-1(Na)	1.84	42.6	0.5	18.1	29.6
Rh/MC-1(Li)	2.08	12.1	1.03	14.2	51.9
Rh/MC-1(0.5Li)	2.17	18.1	1.2	20.5	51.5
Rh/ $\text{CeO}_2$	2.73	86.0	1.7	21.5	19.7
Rh/ $\text{CeO}_2$ (0.5Li)	2.64	45.4	1.4	25.6	35.4
Rh/MC-2	1.77	98.9	7.5	25.8	19.5
Rh/MC-2(Na)	1.86	67.4	2.0	27.9	28.7
Rh/MC-2(Li)	3.99	10.6	0.8	12.9	51.8
Rh/MC-2(0.5Li)	2.10	72.1	2.8	36.6	32.8

# シリカ担体上における錯体サイトの構築と 酸化触媒活性制御

(神奈川大工) ○中澤 順・堀 朋彬・矢田 祥哲・  
土井 雄馬・引地 史郎

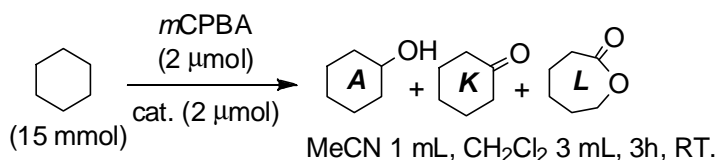
【要旨】 多孔性シリカに対して様々な担持量でビス（ピリジルメチル）（トリアゾリルメチル）アミン配位子を連結し、Ni(II)および Co(II)イオンを導入して金属錯体サイトを構築した。これら触媒について、*m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応を実施した。Ni 系では金属・配位子担持量の増加に依存して触媒活性の低下が見られたが、Co 系は逆の傾向を示した。これは担体上での分散状態の重要性を示す。

【キーワード】 アルカン酸化・メソ多孔性シリカ・固定化錯体触媒・担持量制御

【緒言】 金属錯体触媒はその配位子構造を制御することで高選択的な反応を実現できることから、有機合成化学において欠かせないものとなっている。このような錯体触媒を担体上へ固定化することは、新たな機能発現への一つの方法として注目されている。担体上への容易な錯体固定化法の開発のみならず、錯体触媒を担体表面に連結することにより活性サイト間や担体表面等との相互作用によって触媒活性が大きく変化する可能性があるため、担体表面における錯体の挙動に対する基礎的な理解の蓄積は重要である。そこで我々は担持量を制御したアジド修飾多孔性シリカと末端アルキンを有する機能性分子とを、銅が触媒するクリック反応によって容易に連結する方法を開発してきた。<sup>[1]</sup> ところで伊東らは錯体触媒  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{OAc})(\text{OH}_2)](\text{BPh}_4)$  (TPA/Ni, TPA = tris (pyridylmethyl)amine) による *m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) を酸化剤としたシクロヘキサンの酸化反応が高いアルコール選択性および触媒回転数を示すことを報告しており<sup>[2]</sup>、今回はこれに類似した配位子 **L** (図参照) を担体上に任意量固定し、配位子の表面密度が錯形成および触媒反応活性に及ぼす影響を調べた。

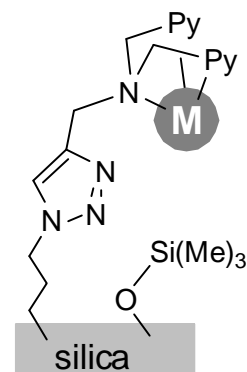
【実験】 TPA の一座をプロパギル基とした前駆体と *t*BuN<sub>3</sub> とのクリック反応により均一系配位子 (**L**<sup>*t*Bu</sup>) を、またアジド修飾シリカとのクリック反応および続く (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH 処理による表面 Si-OH 基のエンドキャップにより固定化配位子 (SBA\*-**L**-*x*, *x* = N<sub>3</sub>/Si mol%) を調製し、これらにそれぞれ Ni<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub> を作用させることで錯体触媒  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{tBu}})(\text{OAc})_2(\text{OH}_2)]$  (**L**<sup>*t*Bu</sup>/Ni) および SBA\*-**L**-*x*/Ni を合成した。これら触媒について、*m*CPBA を酸化剤とするシクロヘキサン酸化反応を、金属量を揃えて室温 Ar 下で実施し、生成物であるシクロヘキサノール (**A**)、シクロヘキサノン (**K**)、ε-カプロラクトン (**L**) とともに、酸化剤の O-O 結合の均等開裂により生じるクロロベンゼン (**C**) を GC より定量することで活性を評価した。<sup>[3]</sup>

【結果と考察】 固定化錯体触媒の調製において、担持量の制御されたアジド修飾シリカを使用することで配位子および金属担持量は下表に示すように再現性良く制御  
○なかざわ じゅん・ほり ともあき・やた あきのり・どい ゆうま・ひきち しろ



Metal/ligand loadings on the support and product TONs.

Catalyst	Loading (mmol/g)		<i>t</i> (h)	TON		
	L	M		A	K	L
Co(OAc) <sub>2</sub>			0.5	368	80	7
TPA/Ni			1	587	69	nd
TPA/Co			3	~600	nd	nd
L <sup>tBu</sup> /Ni			1	599	56	25
2L <sup>tBu</sup> /Ni			1	647	56	20
L <sup>tBu</sup> /Co			2	604	98	14
SBA*-L-0.5/Ni	0.07	0.08	3	534	17	34
SBA*-L-1/Ni	0.12	0.14	3	377	14	22
SBA*-L-2/Ni	0.25	0.22	3	261	10	11
SBA*-L-4/Ni	0.33	0.19	3	251	10	10
SBA*-L-0.5/Co	0.08	0.08	3	577	138	6
SBA*-L-4/Co	0.32	0.23	3	745	80	25



SBA\*-L-x/M<sup>II</sup>

$x = \text{N}_3/\text{Si mol}\%$

可能であった。

まずニッケル錯体について、上述のシクロヘキサン酸化を既報の条件<sup>[2]</sup>で検討した。均一錯体 L<sup>tBu</sup>/Ni では一時間後に

A 生成の触媒回転数 (TON) が約 600 回に達したところで反応が停止した。これは TPA/Ni と近い反応性である。一方、固定化 Ni 触媒では反応の進行が遅く、配位子担持量 (*x*) の低下に伴って A の TON が均一系の結果に近づくことから、表面における配位子の孤立化が反応性に大きく寄与することが確認された。さらに *x* の増大に従って Ni:L モル比が 1:1 から 1:2 に近づくとともに、触媒反応後の金属流出が低下すること、そして均一系で [Ni(L<sup>tBu</sup>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が単離可能であったことから、高担持系では反応および置換不活性な [Ni<sub>1</sub>L<sub>2</sub>] 錯体種が多く形成していると考えられる。

コバルト錯体触媒では、Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O や Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O のような単純なコバルト塩においても触媒反応が素早く進行するのに対して (30 分以内)、配位子 L との錯形成によって反応速度は低下する (2~3 h) とともにアルコール生成の選択性 A/(K+L) は向上した。固定化 Co 触媒においては、低担持の SBA\*-L-0.5 では比較的すみやかに反応が進行し、アルコール選択性が低いのに対して、高担持触媒 SBA\*-L-4/Co では反応速度が低下するとともにアルコール選択性の向上が見られた。配位子担持量の増加に伴って、流出金属量も減少することから配位子が密な担体上では金属イオンが強く保持されることにより錯体種による反応が優勢になったと考えられる。今回の結果では、中心金属種の違いによって配位子担持量と錯体種による活性の相関が逆転しており、各系に適した担体上の密度制御が重要であることを示している。

- [1] J. Nakazawa, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14360-14361; J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2750-2759. [2] T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, *Chem. Commun.* **2006**, 416-418; T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2007**, 1120-1128. [3] J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1191-1199; J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, Y. Naruta, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, ASAP.

# Construction of Metallocomplex sites on a Silica Support and Reactivity Control of Oxidation Catalyses

Jun Nakazawa, Tomoaki Hori, Akinori Yata, Yuma Doi, Shiro Hikichi

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-city, Kanagawa 2221-8686

**Abstract** Immobilized nickel and cobalt complex catalysts were prepared by a ligand connection on a mesoporous silica support with various loadings, and applied to cyclohexane oxidation with *m*CPBA. The reactivity of the immobilized nickel system reduces upon increase of the ligand loading. In the cobalt case, the opposite trend between the reactivity and the ligand loading was observed. The result indicates importance of the density control.

**Key words** Alkane oxidation, Mesoporous silica, Immobilized complex catalyst, Loading control

Immobilization of useful metallocomplex catalysts is one of the strategies for further application. In addition to the development of facile immobilization procedure, knowledge of interactions around the active sites could be important to control the reactivity in catalyst immobilization. From these viewpoints, we have developed an immobilization procedure of ethynylated ligand on the azide-functionalized mesoporous silica support with defined ligand loadings. In this work, we prepared immobilized nickel(II) and cobalt(II) complex catalysts SBA\*-L-*x*/M, (SBA\* = TMS end-capped silica, L = a TPA type ligand, *x* = N<sub>3</sub>/Si mol% and M = metal ion) with use of the ligand immobilized support SBA\*-L-*x*, as well as corresponding homogeneous complexes L<sup>*t*Bu</sup>/M.

The ligand and metal loadings on the silica support were well controlled with high reproducibility. These catalysts were applied to cyclohexane oxidation with *m*CPBA under same metal concentration, with GC monitoring of cyclohexanol (*A*), cyclohexanone (*K*), and  $\epsilon$ -caprolactone (*L*). In terms of nickel catalyst, homogenous L<sup>*t*Bu</sup>/Ni showed high reactivity similar to the TPA/Ni case. The reactivity of the immobilized nickel system reduced upon increase of the ligand-loading *x*. The result indicates that reactive nickel species is formed on isolated ligand site, while inactive L<sub>2</sub>/Ni site is formed on the ligand dense surface. In the cobalt case, the opposite trend between the reactivity and the ligand loading was observed. Although simple cobalt(II) salts such as Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O showed the reactivity within 30 min, coordination of the ligand L reduced the reaction rate (2~3 h) with increase of selectivity of *A*. In the immobilized catalysts, high-loading SBA\*-L-4 showed reduction of the rate with improvement of the selectivity of *A*, in comparison to low-loading catalyst in addition to reduction of metal leaching. In other words, the ligand-dense surface captures the metal ion tightly to enhance the complex-based reactivity. These results indicate importance of the density control.

# メソ多孔性シリカ担体上での ビス(イミダゾリル)カルボキシボレート含有鉄錯体サイト の調製と酸化触媒活性

(神奈川大工)○山崎 翼・鶴田 智広・中澤 順・引地 史郎

【要旨】カルボキシ基修飾量を制御したメソ多孔性シリカに、2つのイミダゾリル基からなるアニオン性キレート配位子を連結することにより非ヘム金属酵素の活性点に類似した構造が構築できる固定化鉄錯体触媒を開発した。過酸化水素を酸化剤とするアルケン酸化において、担体上のキレート配位子とカルボキシ基の存在比に応じて酸化触媒特性および触媒安定性が異なっていた。

【キーワード】酸化触媒・非ヘム鉄錯体・固定化鉄錯体触媒

【緒言】メタン水酸化酵素に代表される非ヘム金属酵素では、アミノ酸残基のうちイミダゾリル基やカルボキシ基が金属支持配位子となって触媒活性点を形成している。我々は酵素模倣型酸化触媒の構築を目指して、非ヘム金属酵素の触媒活性点構造を再現できる 2 個のイミダゾリル基から構成されたアニオン性キレート配位子  $L^X$  ( $= [B(Im^{N-Me})_2MeX]$ )を開発してきた。 $L^X$  はアニオン電荷を担っているホウ素中心上に様々な官能基 X の導入が可能であり、この特性を活かしてチオール基をリンカーとした固定化鉄錯体触媒の開発に成功している。<sup>[1]</sup> さらに  $L^X$  における X としてアセトキシ基の導入が可能であること<sup>[2]</sup>を踏まえ、イミダゾリル基とカルボキシ基が共存する触媒活性金属配位場の構築や水素結合形成に基づく触媒特性の向上を期待し、カルボキシ基修飾担体に  $L^X$  を固定することによって酵素模倣型固定化錯体触媒の開発を推進している。ところで最近我々は  $L^X$  とは異なる配位子を用いた固定化錯体触媒において、①担体表面の構造(分子レベルでの平滑さ)が触媒活性点の構造に影響を及ぼすこと<sup>[3]</sup>や、②担体への官能基導入密度に応じて官能基末端に連結した金属錯体触媒の構造・安定性および触媒特性が変化するが、これには溶液状態とは異なる液-固界面に特有の配位平衡挙動が関与していること<sup>[4]</sup>を明らかにしている。本研究ではこれらの知見に基づき、有機カルボキシ基がランダムに導入され、かつその導入量が制御されたカルボキシ基修飾メソ多孔性シリカ担体に  $L^X$  を連結した固定化鉄錯体触媒を調製し、カルボキシ基の導入量と触媒活性点の構造-活性-安定性の相関について検討した。

【結果と考察】有機アジド基修飾 SBA-15 類縁体の調製法<sup>[4]</sup>を参考にして、カルボキシ基修飾量を変化させたメソ多孔性シリカ担体(=  $SBA^{COOH}(x)$ ;  $x = 1.0, 2.0$ )を調製し、これらを配位子固定化担体(=  $SBA^{COOH-L}(x)$ )に誘導した後に酢酸鉄(II)を反応させる

○やまざき つばさ・つるた ともひろ・なかざわ じゅん・ひきち しろう

ことで固定化鉄錯体触媒 (=  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(x)$ ) を得た (図 1)。

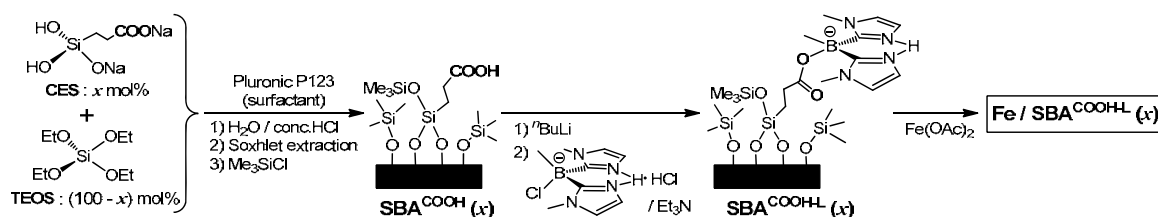


図 1. 固定化鉄錯体触媒  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(x)$  の調製

調製した固定化鉄錯体触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキサンの酸化活性を比較した (表 1)。カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒 ( $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH}}(1.0)$ ) に比べ、**L** を固定した担体に鉄を導入した  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(1.0)$  のほうが高活性であった。この触媒では **L** : Fe = 1 : 1 であることより、**L** を配位子とする単核鉄錯体 (図 2 左) が過酸化水素の活性化に寄与しているものと結論した。さらにカルボキシ基が多く残存している担体に鉄を導入した  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(2.0)$  のほう

表 1. 触媒活性の比較

Cat.	<i>x</i>	<b>L</b> / <b>Fe</b> on Cat.	TON per <b>Fe</b> ( <b>E</b> / <b>A</b> + <b>K</b> )	TON on reuse
$\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(x)$	1.0	1.0	10.1 (0.19)	12.4 (0.19)
	2.0	0.53	14.2 (0.15)	2.8 (0.36)
$\text{Fe/SBA}^{\text{COOH}}(x)$	1.0	—	6.6 (0.22)	not tested

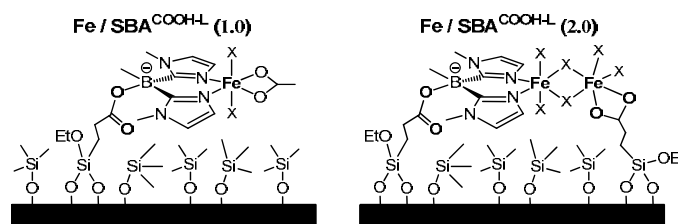


図 2.  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(x)$  における推定活性点構造

ほうがより高活性であった。このことより、**L** とカルボキシ基が共存することで、多核鉄錯体活性点 (図 2 右) が形成されているものと推測した。しかし使用済み触媒を回収して再利用したところ、 $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(2.0)$  では活性が大きく低下していた。このことはカルボキシラト配位子が多様な配位構造をとりえるために、 $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(2.0)$  における多核鉄活性点は触媒反応の過程で構造が変化してしまうものと考えられる。一方  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}(1.0)$  における単核鉄錯体活性点の構造が安定であることから、様々な条件での反応を検討した。反応温度の上昇や、過酸化水素をゆっくりと添加することにより TON は向上した。また基質過剰における反応では、アリル酸化生成物に占めるアルコールの割合が大幅に増大した。

#### 参考文献

- [1] S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 845.
- [2] K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 4472.
- [3] T. Akashi, J. Nakazawa, S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **371**, 42.
- [4] J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, 2013, **8**, 1191.

# Synthesis and Catalysis of bis(imidazolyl) borate ligand based immobilized iron complex catalyst with rationally designed mesoporous silica support

Tsubasa Yamazaki, Tomohiro Tsuruta, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*

*3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686*

**Abstract:** Novel iron-oxygenase mimicking complex immobilized catalysts have been developed. Loading amounts of the organocarboxylic acid modifier on mesoporous silica support affect the structure of iron complex active sites of the resulting catalysts. Lower loading of COOH on the support leads to form the isolated mononuclear iron complex of bis(imidazolyl)borate ligand. This active site catalyzes allylic hydroxylation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Key words:** oxidation catalyst, non-heme iron complex, immobilized iron complex catalyst

We have been developing novel organoborate ligands, bis(*N*-methyl-2-imidazolyl)borates (= [B(Im<sup>*N*-Me</sup>)<sub>2</sub>(Me)(X)]<sup>-</sup>; **L<sup>X</sup>**) for mimicking the active sites of non-heme metalloenzymes. An acetoxy-functionalized ligand, [B(Im<sup>*N*-Me</sup>)<sub>2</sub>(OC(=O)Me)Me]<sup>-</sup> (= **L<sup>OAc</sup>**), can be synthesized by nucleophilic substitution of an appropriate X (O*i*Pr or Cl) by OAc. This procedure would be applied to connection of **L** to surface-modified organocarboxy group giving an **L**-immobilized support. In this work, we have explored immobilization of **L** on carboxylate-anchored mesoporous silica materials. The resulting silica compounds can be led to bio-inspired immobilized metallocomplex catalysts, and their cyclohexene oxygenation abilities have been examined.

The loading amount of the carboxy group on the starting mesoporous silica, **SBA<sup>COOH</sup>(*x*)** (where *x* denotes proportion of carboxylate material upon preparation of SBA), influenced the structures of surface iron complexes of the resulting catalysts **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(*x*)** and their catalytic performance. In **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0)**, the ratio of initial introduced COOH to immobilized **L** to loaded iron was almost 1 : 1 : 1, and that suggested the formation of a mononuclear iron complex with carboxylate-connected **L** selectively. The catalytic activity (= TON per Fe) of **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0)** was better than that of a non **L**-immobilized iron catalyst **Fe/SBA<sup>COOH</sup>(1.0)**. An excess carboxylate-containing catalyst **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(2.0)** exhibited the highest activity, although the structure of the active sites on this higher COOH-loaded catalyst seems to be changing during the reaction as has been suggested by decreasing the catalytic activity.

On the reactions employed **Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0)**, the catalytic activity and the selectivity of products depended on the reaction condition. Hydroxylation of the allylic position of cyclohexene occurred in the presence of an excess amount of substrate. Therefore, the active oxidant formed on the mononuclear [Fe**L**] site exhibits H-abstraction rather O-atom transfer activity.



# ケチミナト型配位子を有する 金属錯体の構築とその酸化触媒活性

(神奈川大工) ○小川 裕史・明石 昂大・中澤 順・引地 史郎

【要旨】β-ジケトンとアミン類の脱水縮合により得た3座ケチミナト配位子を用いて鉄錯体を合成し、酸化触媒能を検討した。NNO型配位子の場合、メソ多孔性シリカゲル担体に固定することで、配位子と鉄の組成が1:1からなり、アリル酸化を触媒する活性点が構築できることが明らかとなった。NNN型ジケチミナト配位子の場合、液相均一系において配位子と鉄の組成が1:1からなる鉄錯体触媒が得られた。

【キーワード】ケチミナト配位子・鉄錯体・固定化錯体触媒・アリル酸化

【緒言】β-ジケトンのカルボニル基とアミン類の脱水縮合により得られるβ-イミノケトンおよびβ-ジイミンは、その活性メチレン部位からの脱プロトン化により対応する-1価NO型キレート配位子β-ketiminate (= aminoketonate)または-1価NN型キレート配位子β-diketimateを与える。これらのケチミナト型配位子では、金属に配位する窒素ドナー原子上に適切な置換基を導入することにより、金属周辺の立体構造及び金属中心の電子状態が制御できる。この特性を活かすことで配位不飽和な金属錯体種の創出が可能であることから、酸素や窒素等の活性化や種々の触媒反応に関連した錯体研究に用いられている。<sup>[1]</sup>ところで我々は温和な条件で炭化水素類への酸素添加反応を触媒する人工酸化酵素の開発を目指して、精密分子設計に基づく配位空間の制御を軸とした錯体分子触媒の開発と、無機材料と錯体分子触媒の複合化による新規固体触媒の開発を推進している。<sup>[2]</sup>ケチミナト型配位子には様々な置換基の導入が可能であり、固体担体への固定化を視野に入れた分子設計も容易である。そこで本研究では固定化錯体触媒への展開を念頭に置き、さらにキレート効果による錯体分子の安定性向上を期待して、NOあるいはNN型ケチミナト配位子にさらに窒素ドナーを導入した3座ケチミナト配位子を設計し、それらを鉄錯体へと誘導し酸化触媒特性を検討した。

【結果と考察】1. NNO型配位子による鉄錯体触媒: アセチルアセトンとエチレンジアミン誘導体の脱水縮合によりNNO型配位子L1'およびL1を合成し、これらにFeCl<sub>3</sub>を作用させることで対応する均一系錯体触媒[Fe(L1')]<sup>2+</sup>, [Fe(L1')<sub>2</sub>]<sup>+</sup>および不均一系固定化錯体触媒Fe/SBA-L1, Fe/SiO<sub>2</sub>-L1を調製した(図1)。これらの過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセン酸化触媒活性を比較した(表1)。液相均一

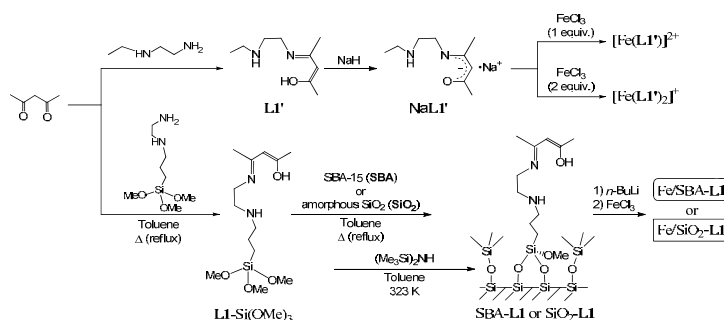


図1. NNO型配位子を用いた鉄錯体触媒の調製

○おがわ ひろふみ・あかし たかひろ・なかざわ じゅん・ひきち しろろう

系反応において、 $[\text{Fe}(\text{L1}')^{2+}]$ は配位子を持たない  $\text{FeCl}_3$  にきわめて類似した活性を示していたことより、反応中に錯体分子が分解していることが考えられた。また鉄中心が配位飽和であると考えられる  $[\text{Fe}(\text{L1}')_2]^+$ は不活性であった。一方、固定化錯体触媒では  $\text{FeCl}_3$  とは異なってアリル酸化が優先的に進行したが、反応中に鉄は溶出しなかったことより、錯体触媒活性点が維持されていることが

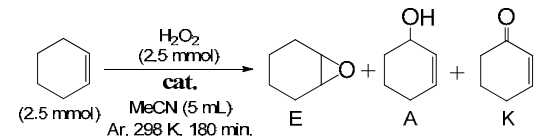
判明した。またみかけの **L1** 固定密度はほぼ等しい ( $0.08 \sim 0.09$  molecule/nm<sup>2</sup>) にもかかわらず、シリカ担体の構造により固定されている **L1** と鉄の物質量比および活性(鉄原子あたりの TON)が異なっていた。すなわち大孔径かつ孔規則性の高いメソ多孔性シリカ SBA-15(SBA)と、様々なサイズの細孔が混在する市販の多孔性アモルファスシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) では、シリカ壁表面の平滑さの違いにより形成される表面錯体種の構造に差異が生じ、SBA 担体上には活性な配位不飽和種  $[\text{Fe}(\text{L1})]^{2+}$ が相対的に多く形成されており、しかもこの錯体活性点は孤立した状態で存在するために構造が維持されるものと推定した。また Fe/SBA-L1 の触媒活性は、鉄とほぼ等量の塩基の添加により向上し、その活性は塩基の分子構造に依存していることが明らかになった(図2)。<sup>[3]</sup>

2. **NNN** 型配位子による鉄錯体触媒: 既報<sup>[4]</sup>に倣い調製した **NNN** 型配位子 **L2**(図3)と  $\text{FeCl}_3$  の配位子交換反応により合成した鉄錯体  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$ は、過酸化水素を酸化剤とした液相均一系でのシクロヘキセン酸化において、上述の Fe/SBA-L1 と類似した触媒活性を示した。従って  $[\text{Fe}(\text{L2})]^{2+}$ は構造を保ったまま触媒として機能していることが考えられるが、これは配位子のかさ高さのために錯体分子間での反応による分解反応が抑制されたためと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] See for example: (a) C. Shimokawa, J. Teraoka, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 1118; (b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 601; (c) S. Yao, M. Driess, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 276; (d) Y. Yamaguchi, H. Ando, M. Nagaya, H. Hinago, T. Ito, M. Asami, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 983.
- [2] 引地 史郎, 中澤 順, *触媒*, **2010**, *52*, 243.
- [3] T. Akashi, J. Nakazawa, S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, *371*, 42.
- [4] X. Xu, X. Xu, Y. Chen, J. Sun, *Organometallics*, **2008**, *27*, 758–763.

表 1. **NNO** 型配位子錯体触媒の活性



cat.	Products / $\mu\text{mol}$			E/(A+K)	TON
	E	A	K		
Fe/SBA-L1	7.70	3.30	14.4	0.40	8.3
Fe/SiO <sub>2</sub> -L1	6.11	2.87	8.50	0.54	5.2
$[\text{Fe}(\text{L1}')^{2+}]$	9.49	2.97	5.34	1.14	4.6
$[\text{Fe}(\text{L1}')_2]^+$	trace	trace	trace	—	—
$\text{FeCl}_3$	9.40	1.40	5.30	1.73	4.8

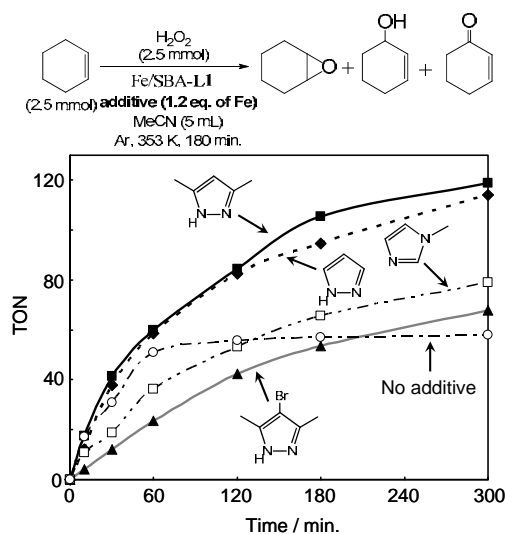


図 2. 塩基添加時の Fe/SBA-L1 の触媒活性

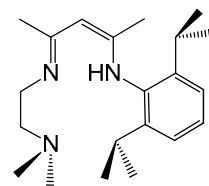


図 3. H-L2 の構造

# Synthesis and Catalyses of Iron Complex Catalysts with Ketimate Ligands

Hirofumi Ogawa, Takahiro Akashi, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

*Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*

*3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-city, 222-8686*

**Abstract:** Novel iron complex catalysts based on  $\beta$ -ketimate ligands have been developed. Dehydrative condensation between acetylacetone and ethylenediamine derivatives yields  $\beta$ -ketimate ligands with N<sub>2</sub>O donor set. A  $\beta$ -ketimateiron complex immobilized on a mesoporous silica catalyzes allylic oxygenation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under heterogeneous condition. A  $\beta$ -diketimate complex of iron exhibits similar activity under homogeneous condition.

**Key words:** ketimate ligand, iron complex, immobilized complex catalyst, allylic oxidation

A family of  $\beta$ -diketonates is one of the well-defined anionic chelating ligands. Importantly, the carbonyl groups of  $\beta$ -diketones (parent of  $\beta$ -diketonate ligands) can be replaced by imino groups giving the corresponding  $\beta$ -ketimine compounds, and their deprotonated form are recognized as  $\beta$ -ketimate ligands including *N,O*-chelating  $\beta$ -aminoketonate and *N,N*-chelating  $\beta$ -diketimate. Various  $\beta$ -ketimate ligands have been employed to coordination compounds related to O<sub>2</sub> activation chemistry and catalytic reactions. The structural and electronic properties of the  $\beta$ -ketimate ligands are tunable by introduction of various functional groups on the imino groups. In this study, we have designed tridentate *N,N,O*- and *N,N,N*-chelating  $\beta$ -ketimate ligands based iron complex catalysts and explored their catalytic performance toward alkene oxygenation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Both homogeneous and heterogeneous catalysts with *N,N,O*-chelating ligands **L1** and **L1'**, which were prepared by dehydrative condensation between acetylacetone and ethylenediamine derivatives, were examined. The homogeneous iron complex [Fe(**L1'**)]<sup>2+</sup> was decomposed by reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the coordinatively saturated [Fe(**L1'**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> is inert. In the heterogeneous catalysts system, the surface morphology of the silica support influences the structure of the formed iron complexes and catalytic performance. The ordered flat surface of SBA-15 (mesoporous silica) realizes highly-dispersed ligand immobilization and formation of the coordinatively unsaturated [Fe(**L**)]<sup>2+</sup> active site. The activity of SBA-15 based catalyst Fe/SBA-**L1** toward alkene oxygenation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was improved by addition of small amount of pyrazoles.

An *N,N,N*-chelating  $\beta$ -diketimate ligand complex of iron(III) catalyzed allylic oxygenation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under homogeneous condition. The hindered  $\beta$ -diketimate ligand stabilized the coordinatively unsaturated iron species as well as prevented the intermolecular reaction causing the complex degradation.

# ビスイミダゾリルボレートを支持配位子とした 単核鉄(II)錯体の各種酸化剤に対する反応性

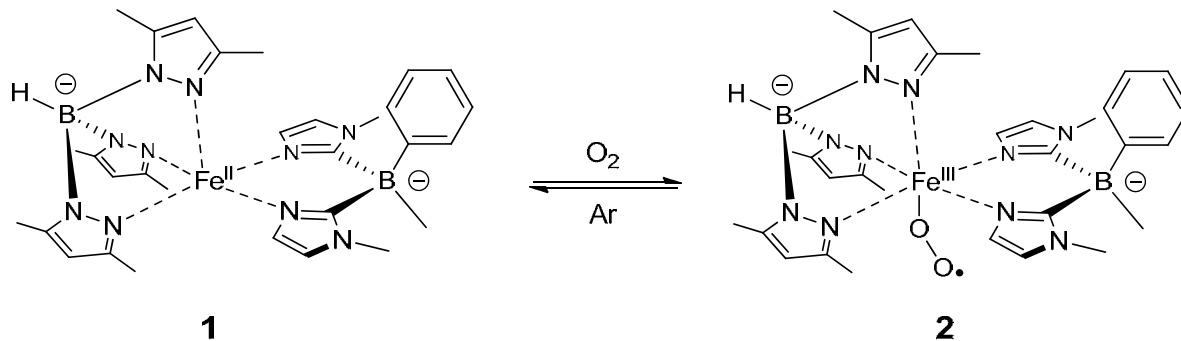
(神奈川大工) ○Frédéric Oddon・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

【要旨】 三座のピラゾリルボレート配位子  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  および二座のイミダゾリルボレート配位子  $\text{L}^{\text{Ph}}$  に保持された単核鉄(II)錯体 **1** は、低温において分子状酸素と反応して“end-on”鉄(III)–スーパーオキシ中間体 **2** を与える。この種に AZADOL を添加すると、“end-on”鉄(III)–ヒドロペルオキシ付加体と推測される新たな種 **3** が形成した。さらに **1** と各種酸化剤との反応性や、これら中間体種の基質に対する活性を評価した。

【キーワード】 非ヘム鉄(II)錯体・酸素活性化・鉄– $\text{O}_2$  付加体・中間体検出

鉄含有酸化酵素や生体模倣型鉄錯体についての研究が盛んに行われるなかで、これらの触媒的な反応に関与すると考えられる鍵中間体の単離・同定が進んできた。高い酸化活性を示す種として提案されている高原子価鉄–オキシ種だけでなく、鉄(III)–スーパーオキシや –(ヒドロ)ペルオキシ付加体もまた酸素添加および水素原子引き抜き反応に対する活性を有していると考えられている。<sup>[1]</sup> しかしながらいくつかの  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$  種は活性の低い酸化剤であるという実験結果もまた報告されている。<sup>[2]</sup> 現在のところ、これらの鉄–酸素付加錯体種の酸化能力は議論の対象である。

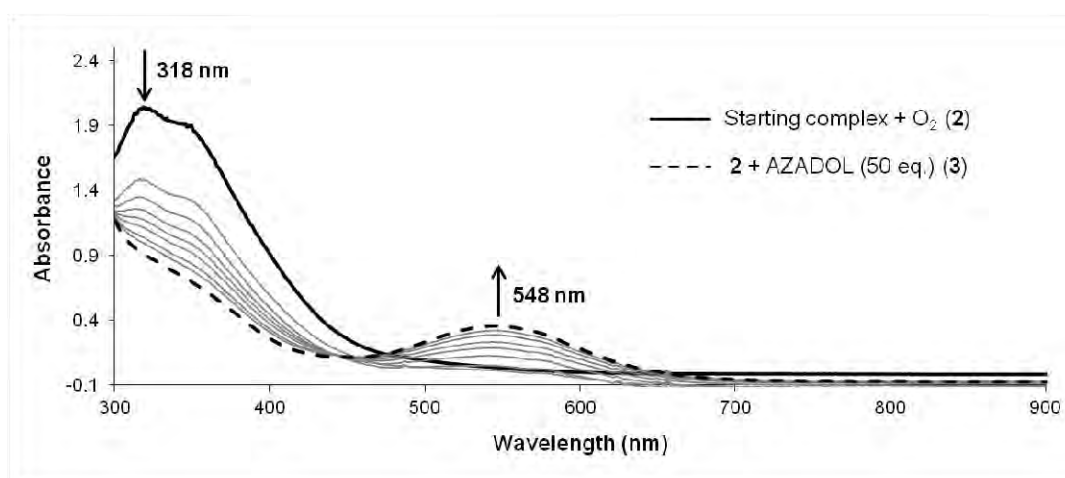
この問題に対する一つのアプローチとして、我々は二種のスコピオネート配位子を有する五配位単核非ヘム鉄(II)錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$  (**1**,  $\text{L}^{\text{Ph}} = \text{methylphenyl-bis(imidazolyl)borate}$ ,  $\text{Tp}^{\text{Me}_2} = \text{hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate}$ ) を合成した。低温の赤外および紫外可視吸収スペクトル測定から、この錯体が分子状酸素と低温で反応して対応する  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}\cdot$  種 (**2**) を与えること、そして Ar を吹き込むと錯体 **1** に戻ることから、この反応の可逆性を確認した (Scheme 1)。



Scheme 1. Reversible  $\text{O}_2$  binding at the iron center of **1**.

○ふれでりっく おどん・ちば ようすけ・なかざわ じゅん・ひきち しろう

錯体 **2** の水素原子引き抜きに対する反応性を、C-H 結合解離エネルギーが異なるいくつかの基質を用いて  $-60^{\circ}\text{C}$  において検討した。錯体 **2** は TEMPO-H および AZADOL (O-H 結合の弱い基質) と反応し、550 nm に吸収帯を示す新たな種 (**3**) を形成すること、そしてこの錯体 **3** は  $-60^{\circ}\text{C}$  以上で分解していくことを紫外可視吸収スペクトルにより確認した(Figure 1)。現在のところ、この種は  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$  種と推定している。錯体 **2** はフェノール誘導体 (2,4,6-tri-*tert*-butylphenol, 2,6-di-*tert*-butylphenol) に対しては反応性を示さなかった。錯体 **2** および **3** の酸素原子添加反応に対する反応性について、チオアニソールおよびトリフェニルフォスフィンを基質として検討したところ、両錯体種ともに活性を持たないことが分かった。



**Figure 1.** UV-vis spectral changes during the conversion of **2** (solid line) to **3** (dashed line) upon addition of AZADOL (50 eq.) in THF at  $-60^{\circ}\text{C}$ .

我々はさらに鉄(II)錯体 **1** と各種酸化剤との反応を検討した。**1** に過酸化水素または *t*-BuOOH を添加すると錯体 **3** ではなく、紫外可視吸収スペクトルにおいて 328 nm に吸収極大を示す種 **4** が生成した。この **4** に対して  $\text{HClO}_4$  を添加すると 370 および 480 nm に吸収帯を持つ新たな種 **5** が現れた。この **5** はトリエチルアミンの添加により **4** へ戻ることがわかった。錯体 **1** に対して *m*CPBA を添加すると、紫外可視吸収スペクトルにおいて 485, 570 および 761 nm に吸収帯を示し、かつ  $0^{\circ}\text{C}$  において安定な種 **6** が得られた。この **6** の定量的な形成には 2 当量の *m*CPBA が必要であった。今回紫外可視吸収スペクトルによって検出した中間体 **3**~**6** については、その同定および反応性に対するさらなる検討を実施中である。

[1] Cho, J.; Jeon, S.; Wilson, S. A.; Liu, L. V.; Kang, E. A.; Braymer, J. J.; Lim, M. H.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Valentine, J. S.; Solomon, E. I.; Nam, W. *Nature* **2011**, *478*, 502-505.

[2] Park, M. J.; Lee, J.; Suh, Y.; Kim, J.; Nam, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2630-2634.

# Reactivity of a Mononuclear Iron(II) Complex with a Bis(imidazolyl)borate Supporting Ligand for Various Oxidants

Frédéric Oddon, Yosuke Chiba, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*

*3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-city, Kanagawa 2221-8686*

**Abstract:** The mononuclear penta-coordinated iron(II) complex bearing the tridentate  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  and bidentate imidazolylborate  $\text{L}^{\text{Ph}}$  ligands is a suitable system to observe an “end-on” Fe(III)-superoxo intermediate at low temperature. Besides, upon addition of AZADOL, a new species is formed which is assigned to an “end-on” Fe(III)-hydroperoxo adduct. The reactivity of these species towards several substrates was assessed.

**Key words:** Nonheme iron(II) complex,  $\text{O}_2$  activation, Iron-dioxygen adducts, Detection of intermediate species

Within the last decades, many investigations have been carried out to determine the nature of the reactive intermediates involved in the catalytic cycles of metal-containing oxygenases and bio-inspired metal complexes. From these studies, high-valent iron-oxo species have been shown to be strong and versatile oxidants capable of performing the oxygenation of various substrates. However, iron-superoxo and -(hydro)peroxo species have also been invoked as competent oxidants. Currently, the oxidation ability of the iron-dioxygen adducts is still a matter of intensive debate in the field of bio-inorganic chemistry.

Herein, we describe a mononuclear iron(II) complex (**1**) supported by the tridentate hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate (=  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ ) and bidentate bis(1-methylimidazol-2-yl)(methyl)(phenyl)borate (=  $\text{L}^{\text{Ph}}$ ) ligands. This complex is able to bind  $\text{O}_2$  reversibly to form Fe(III)-superoxo species (**2**) at low temperature. Reactivity studies of **2**, at  $-60^\circ\text{C}$ , in H-atom abstraction were carried out using several substrates with different bond-dissociation energies. Addition of TEMPO-H or AZADOL induced the formation of a new intermediate (**3**) characterized by a UV-vis absorption band at 550 nm. This species is probably an  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$  adduct and it decays upon warming above  $-60^\circ\text{C}$ . The complex **2** does not exhibit reactivity in O-atom transfer and H-atom abstraction of phenol derivatives. Reactivity studies with thioanisole and triphenylphosphine revealed that both **2** and **3** are not competent in O-atom transfer reactions.

Our work also focuses on reactions of the iron(II) complex (**1**) with other oxidants, such as  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *t*-BuOOH and *m*CPBA, and some of our current results will be presented.

## ニッケル—アシルペルオキシ錯体の反応性

(神奈川大工) ○玉乃井 萌・寺田 昇太・山田 将来・花上 健人・  
中澤 順・引地 史郎

【要旨】 ヒドロトリス (ピラゾリル) ボレート を共配位子とした Ni(II)—メタクロロ過安息香酸錯体について、共配位子のピラゾリル基上への電子吸引および電子供与性置換基の導入が反応性に与える影響を調べたところ、電子吸引性基の導入はアシルペルオキシ錯体の熱的安定性を向上させるとともに、シクロヘキサン酸化においてシクロヘキサノールの選択性を向上させた。

【キーワード】 ニッケル錯体・アシルペルオキシ種・アルカン酸化・共配位子置換基効果・反応機構

【緒言】 金属—活性酸素種の構造および活性に関する知見は金属含有酸化酵素の機構解明や高機能触媒の開発のために非常に重要である。伊東らは *m*-クロロ過安息香酸 (= *m*CPBA) を酸化剤としたアルカン酸化反応に対して、ニッケル(II)錯体 [(TPA)Ni(OAc)(OH<sub>2</sub>)](BPh<sub>4</sub>) (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine) が高い触媒活性を示すことを報告している。<sup>[1]</sup> 我々もまた [(Tp<sup>Me2</sup>Ni)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>] (**1**<sup>Me2</sup>) (図1参照) が本反応に対して触媒活性を示す事を見出すとともに、低温における紫外可視および赤外吸収スペクトル測定によって伊東らの系では検出されていなかった反応中間体であるアシルペルオキシ錯体 **2**<sup>Me2</sup> が、錯体 **1**<sup>Me2</sup> と *m*CPBA から生成することを検出した。<sup>[2]</sup> さらに金属近傍に位置する Tp 共配位子上の R<sup>3</sup> 位に活性種の立体保護が可能な CF<sub>3</sub> 基を導入することでアシルペルオキシ錯体 [Tp<sup>CF3Me</sup>Ni(κ<sup>2</sup>-*m*CPBA)] (**2**<sup>CF3Me</sup>) を単離・同定できた。<sup>[3]</sup> 今回は Tp 共配位子の R<sup>4</sup> 位へ Me 基および Br 基を導入した錯体 **1**<sup>R</sup> を調製し、Ni—*m*CPBA 錯体の反応性に対する Tp 共配位子の電子的影響を調べた。

【結果と考察】 はじめに、Tp 共配位子上の R<sup>4</sup> 位に Me または Br 置換基を導入した場合においてもアシルペルオキシ種 **2**<sup>R</sup> の発生が可能であるかを基質不在下で検討した。ジクロロメタン中−40°C において、**1**<sup>R</sup> (R = Me<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Br; λ<sub>max</sub> ~395 nm) に対して金属あたり 1 当量の *m*CPBA を添加すると、紫外可視吸収スペクトルにおいてこれら 3 つの錯

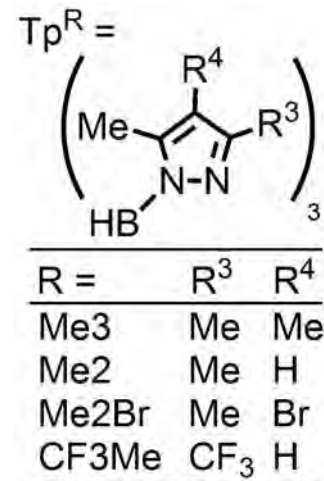


図1. Tp<sup>R</sup>配位子

○たまのい めぐみ・てらだ しょうた・やまだ まさき・はなうえ けんと・  
なかざわ じゅん・ひきち しろう

体とも瞬時に 約 385 nm に吸収極大を有する種へと変化した。これらの種はどれも赤外吸収スペクトルにおいて約 1645  $\text{cm}^{-1}$  に C=O 伸縮振動を示すことも併せて、 $\kappa^2$ -アシルペルオキシ錯体  $2^{\text{R}}$  であると帰属した。<sup>[2,3]</sup> この種は  $-20^\circ\text{C}$  において次第に分解して、 $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{Ni}(m\text{CBA})]$  ( $3^{\text{R}}$ ,  $m\text{CBA} = m$ -クロロ安息香酸) と  $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{NiCl}]$  ( $4^{\text{R}}$ ) の混合物を与えた。Tp 共配位子からの供与能が低下すると分解速度 ( $2^{\text{Me3}}$ :  $1.2 \times 10^{-3} > 2^{\text{Me2}}$ :  $8.8 \times 10^{-4} > 2^{\text{Me2,Br}}$ :  $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) が遅くなり、アシルペルオキシ中間体  $2^{\text{R}}$  を安定化することが確認された。クロロ錯体  $4$  が生成物の一つとして得られること、および  $2^{\text{R}}$  の分解は  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中で遅くなることから ( $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.5$  ( $1^{\text{Me2}}$ ),  $3.2$  ( $1^{\text{Me2Br}}$ ) at  $-20^\circ\text{C}$ )、錯体  $2^{\text{R}}$  の O-O 結合開裂に溶媒からの水素引き抜きが協奏的に寄与した律速段階も考えられる。

触媒的なシクロヘキサン酸化について (表 1)、まずトリフルオロメチルベンゼンで溶媒に用いて実施したところ、反応は進行するものの生成物量が少なかった。そこで溶媒を最小量のジクロロメタンとし、基質量を増加させて実施すると基質酸化を優先的に進行させることができた。結果として電子吸引基を導入した錯体ほど (1) 反応速度の低下、(2) 総収量の向上および (3) 生成物選択性 ( $A/K$ ) の向上が見られた。Tp 配位子の置換基による明らかな反応性の違いが見られたことは、真の活性種が metal-based oxidant であることを示唆している。

ところで、室温においても安定な錯体  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$  はアセトニトリル等の極性溶媒中や、触媒的な基質酸化条件のように過剰量の  $m\text{CPBA}$  が存在する場合においてその分解が速まることをこれまでに確認している。このような溶媒やプロトン等による影響についても報告する予定である。

表 1. シクロヘキサン酸化反応<sup>a</sup>

Cat	<i>t</i> (min)	A ( $\mu\text{mol}$ )	K ( $\mu\text{mol}$ )	A/K	TON
Cat(per Ni): <i>m</i> CPBA:cyclohexane=1:5:50 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ 5 mL					
$1^{\text{Me3}}$	<10	6.2	4.1	1.5	0.3
$1^{\text{Me2}}$	10	10.7	6.4	1.7	0.5
$1^{\text{Me2Br}}$	30	35.9	20.4	1.8	1.5
Cat(per Ni): <i>m</i> CPBA:cyclohexane=0.1:5:250 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 mL					
$1^{\text{Me3}}$	<10	102	4.7	22	21
$1^{\text{Me2}}$	20	227	7.0	32	46
$1^{\text{Me2Br}}$	60	210	4.0	53	42

<sup>a</sup> *m*CPBA 260  $\mu\text{mol}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , A=cyclohexanol, K=cyclohexanone, TON=(A+2K)/Ni.

[1] T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, *Chem. Lett.* **2006**, 4016-4018; T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2007**, 1120-1128.

[2] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3346-3356.

[3] J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6010-6013.



## Reactivity of Nickel–Acylperoxo Complexes

Megumi Tamanoi, Shota Terada, Masaki Yamada, Kento Hanaue, Jun Nakazawa,  
Shiro Hikichi

*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University  
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-city, Kanagawa 2221-8686*

**Abstract** Electronic effect of hydrotris(pyrazolyl)borate co-ligands for the reactivity of Ni(II)-*m*CPBA complexes has been investigated with the introduction of electron-donating or -withdrawing substituents on the co-ligand. Introduction of the electron-withdrawing Br group improves thermal stability of the acylperoxo complex as well as cyclohexanol selectivity in the cyclohexane oxidation.

**Key words** Nickel complexes, Acylperoxo species, Alkane oxidation, Substituent effect of co-ligand donation, Reaction mechanism

Study on structure and reactivities of metal—active oxygen species is important to clarify reaction mechanisms of metal-containing oxidation enzymes as well as development of high-performance catalysts. As Ni-TPA complex reported by Itoh and co-workers<sup>[1]</sup>, we had found that a nickel(II) complex, [(Tp<sup>Me2</sup>Ni)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>] (**1**<sup>Me2</sup>), catalyzed alkane oxidation with *m*CPBA via an acylperoxo complex (**2**<sup>Me2</sup>).<sup>[2]</sup> In addition, we had isolated the acylperoxo species [Tp<sup>CF3Me</sup>Ni(κ<sup>2</sup>-*m*CPBA)] (**2**<sup>CF3Me</sup>) owing to steric protection of the metal center by a CF<sub>3</sub> group at R<sup>3</sup> of the Tp ligand.<sup>[3]</sup> In this work, we revealed the electronic effect for the reactivity of **2**<sup>R</sup> upon introduction of Me or Br groups at R<sup>4</sup> position on the Tp co-ligand.

Upon addition of *m*CPBA (1 equiv. for Ni ion) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at -40°C, complexes **1**<sup>R</sup> (R = Me<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Br; λ<sub>max</sub> ~395 nm) converted to the corresponding κ<sup>2</sup>-acylperoxo species **2**<sup>R</sup> {UV-vis: λ<sub>max</sub> ~385 nm and IR: 1645 cm<sup>-1</sup> ν(C=O)}, respectively.<sup>[2,3]</sup> Then, **2**<sup>R</sup> gradually decomposed over -20°C to give a mixture of [Tp<sup>R</sup>Ni(*m*CBA)] (**3**<sup>R</sup>) and [Tp<sup>R</sup>NiCl] (**4**<sup>R</sup>). The order of the rates (**2**<sup>Me3</sup>: 1.2 × 10<sup>-3</sup> > **2**<sup>Me2</sup>: 8.8 × 10<sup>-4</sup> > **2**<sup>Me2,Br</sup>: 1.6 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>) confirms that reduction of donation strength from the Tp ligands stabilizes **2**<sup>R</sup>. In addition to the formation of **4**<sup>R</sup>, the observation of moderate kinetic isotope effect in the decomposition of **2**<sup>R</sup> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*k*H/*k*D = 2.5 (**1**<sup>Me2</sup>), 3.2 (**1**<sup>Me2,Br</sup>) at -20°C) suggests that the rate determination step includes concerted reaction of the O-O bond cleavage and H-atom abstraction from solvent.

In the catalytic cyclohexane oxidation, introduction of electron-withdrawing Br group resulted in (1) rate deceleration, (2) yield improvement and (3) selectivity enhancement (*A/K*) (Table 1). These clear changes with the modification of the Tp co-ligand indicate that the real active species possesses metal-based oxidant character. We also found that the decomposition of thermally stable **2**<sup>CF3Me</sup> accelerated in polar solvents (e.g. MeCN) or under presence of excess *m*CPBA. We'll report such solvent or proton effects.

## ニッケル—チオフェノラト錯体の酸素酸化： Tp共配位子上の置換基の影響

(神奈川大工) ○野口兼鷹・鮫島優也・荻原弘幸・中澤順・引地史郎

【要旨】 三脚型窒素 3 座配位子であるトリスピラゾリルボレート (=  $\text{Tp}^{\text{R}}$ ) と、パラ位にニトロ基を有するチオフェノラト配位子により保持された単核ニッケル 2 価錯体の酸素活性化能に及ぼす  $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子の置換基の効果を検討した。構造を維持したまま金属中心の電子状態にのみ影響を及ぼす  $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子のピラゾリル基の 4 位に電子吸引基を導入したところ、酸素に対する反応性が向上した。

【キーワード】 ニッケル錯体・酸素活性化・置換基効果

【緒言】 いくつかの酸化酵素において、遷移金属中心に配位しているアミノ酸残基や基質が酸化還元活性であり、この配位子と金属中心の間での redox が酸素活性化能発現の引き金となっていると考えられている。<sup>[1]</sup> ところで Ni(II)種は通常酸素に対する反応性に乏しく、アミンやアミド等の高い電子供与能を示す配位子を有する錯体など、数例の Ni(II)錯体が酸素活性化能を示すことが報告されている<sup>[2]</sup>に過ぎない。一方我々は Ni(II)-チオフェノラト錯体  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-Z})\text{Tp}^{\text{R}}]$  ( $\text{R} = \text{Me}_2$ ;  $\text{Z} = \text{NO}_2$  (**1**),  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{OMe}$ ) の酸素活性化能を検討し、(i) チオフェノラト配位子の 4 位にニトロ基が導入されている ( $\text{Z} = \text{NO}_2$ )、および (ii) 溶媒にアセトニトリルを含む、という要件を満たしたときに酸素活性化能が発現してホスフィンやスルフィド等の基質に対し酸化触媒能を示すことを見出した。<sup>[3]</sup> 特に電子吸引基であるニトロ基をチオフェノラト配位子に導入した場合に特異的に酸素活性化能が発現したこと(要件(i))は、錯体 **1** がこれまでに報告されている酸素活性化能を示す Ni(II)錯体<sup>[2]</sup>とは異なる機構で酸素分子と反応していることを示唆しており、チオフェノラト配位子から Ni(II)中心への電子移動が酸素活性化能発現の鍵となっていることが考えられた。そこで錯体 **1** の酸素活性化機構の解明を目指して、本研究ではその手がかりとなる Ni 中心の電子状態と酸素活性化能の相関を明らかにすることを目的として、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子のピラゾリル基上の置換基が異なる 4-ニトロチオフェノラト錯体  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)\text{Tp}^{\text{R}}]$  (**2**:  $\text{R} = \text{Me}_2, \text{Br}$ , **3**:  $\text{R} = \text{Me}_3$ ; 図 1) を合成し、錯体 **1** との酸素活性化能の比較を行った。

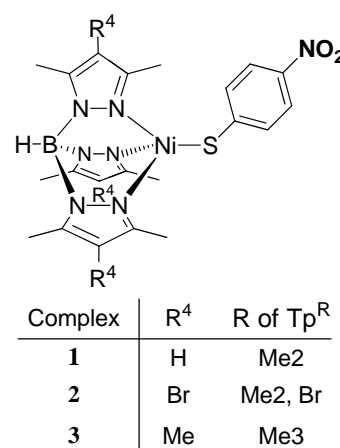


図 1. Ni(II)-チオフェノラト錯体

【結果と考察】 錯体 **1** のニッケル中心にはアセトニトリルが配位し、これに伴いチオフェノラト配位子の負電荷は硫黄原子上ではなくニトロ基上に局在化することでキ

○のぐちかねたか・さめじまゆうや・おぎわらひろゆき・なかざわじゅん・ひきちしろう

ノイド様構造となることが単結晶 X 線構造解析より明らかとされているが、この構造変化は溶液状態における UV-vis スペクトルに反映されることも確認されている。そこで対応するヒドロキソ錯体 $[(\text{Ni}^{\text{II}}\text{Tp}^{\text{R}})_2(\mu\text{-OH})_2]$ と 4-ニトロチオフェノールとの脱水縮合により合成した錯体 **2**, **3** のトルエンおよびアセトニトリル溶液の UV-vis スペクトルを測定したところ、それぞれの溶媒に対応して **2**, **3** とも **1** と類似した吸収パターンを示したことから、いずれの錯体も同様の分子構造を持ち、アセトニトリルの配位により構造が変化することが確認された。

次に様々な溶媒中における酸素雰囲気下での錯体 **1~3** の消失過程を追跡し、反応速度論的解析を行なった。25°C における錯体消失速度の序列はいずれの溶媒の場合にも **2** ( $\text{Tp}^{\text{Me2,Br}}$ ) > **1** ( $\text{Tp}^{\text{Me2}}$ ) > **3** ( $\text{Tp}^{\text{Me3}}$ )であった(表 1)。ここでトルエンあるいはジクロロメタン中とアセトニトリル中では錯体濃度に対する反応次数が異なっていた。またチオフェノラト配位子の酸化生成物解析を行なったところ、ジクロロメタン中ではジスルフィド(SS)が主生成物であったのに対し、アセトニトリル中ではスルフィン

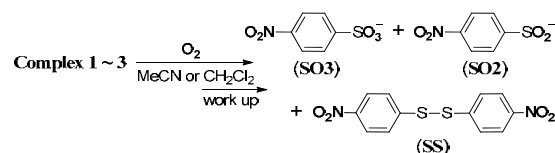
表 1. 各種溶媒中 (25 °C) での  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)\text{Tp}^{\text{R}}]$  (**1~3**) の酸化消失速度

Complex	$k_{\text{obs}} / \text{sec}^{-1}$		
	in toluene	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	in MeCN <sup>a</sup>
<b>1</b>	$7.0 \times 10^{-7}$	$4.2 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-2}$
<b>2</b>	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-1}$
<b>3</b>	Not determined (too slow)	Not measured	$1.7 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup> 反応初期の擬一次速度定数

酸(SO<sub>2</sub>)が主生成物であり、そのニッケル配位錯体の加水分解により生じたスルホン酸(SO<sub>3</sub>)も含め、硫黄配位子への酸素添加が優先的に進行していることが判明した。よってアセトニトリル中では **2**, **3** も **1** と同様な機構で酸素を活性化することが確認された。錯体 **2** では電子吸引基の導入によりチオフェノラト配位子からの電子移動によって Ni(I) 種が生成しやすく酸素との反応速度が上昇するものの、SO<sub>2</sub> および SO<sub>3</sub> の収率は低く、生じたニッケル-活性酸素錯体の酸化力は低下していることが考えられた。

表 2. チオフェノキシ配位子の酸化



Complex	Ratio of SO <sub>3</sub> /SO <sub>2</sub> /SS	
	in MeCN	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>1</b>	<b>5 / 94 / 1</b>	33 / 13 / 53
<b>2</b>	<b>6 / 65 / 29</b>	18 / 4 / 78
<b>3</b>	<b>1 / 81 / 18</b>	No data

#### 【参考文献】

- [1] Our recent publications about related synthetic model chemistry: (a) A. Ikeda, K. Hoshino, H. Komatsuzaki, M. Satoh, J. Nakazawa, S. Hikichi, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 2377; (b) H. Komatsuzaki, A. Shiota, S. Hazawa, M. Ito, N. Miyamura, N. Miki, Y. Takano, J. Nakazawa, A. Inagaki, M. Akita, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1115.
- [2] Examples of O<sub>2</sub>-activating nickel(II) complexes: (a) Kimura, E.; Machida, R.; Kodama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5497; (b) Goldcamp, M. J.; Robison, S. E.; Krause Bauer, J. A.; Baldwin, M. J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2307; (c) Dible, B. R.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 872.
- [3] J. Nakazawa, H. Ogiwara, Y. Kashiwazaki, A. Ishii, N. Imamura, Y. Samejima, S. Hikichi, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9933.

## **O<sub>2</sub>-activation Capability of Nickel(II)-thiophenolato Complexes: Effect of Substituent Groups of tris(pyrazolyl)borate ligands**

Kanetaka Noguchi, Yuya Samejima, Hiroyuki Ogiwara, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi  
*Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*  
*3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-city, 222-8686*

**Abstract:** O<sub>2</sub>-activation capabilities of 4-nitrothiophenolatonickel(II) complexes with a series of hydrotris(pyrazolyl)borate co-ligands have been investigated. Introduction of an electron-withdrawing bromine substituent onto the co-ligand leads to accelerate the oxygenation reaction rate of the thiophenolato complex, although the oxygen atom transfer ability toward the sulfur atom of the thiophenolate ligand is decreased.

**Key words:** nickel complex, O<sub>2</sub>-activation, substituent effect

Interests in nickel-dioxygen complexes chemistry have been much growing from bio-mimetic viewpoint because various organic substrate oxidations are promoted by nickel complexes through O<sub>2</sub> or peroxides activation under mild condition. Generally, lower valent (zero or +1-chaged) nickel center in comparison to nickel(II) often causes oxidative addition of O<sub>2</sub> smoothly to yield the corresponding dioxygen adducts such as nickel(II)- or nickel(III)-peroxo and nickel(II)-superoxo species. A few case of nickel(II) complexes with strong electron-donating ligands can react with O<sub>2</sub> due to stabilization of the high valent nickel(III) state. Recently, we have found the O<sub>2</sub> activation on a nickel complex with a 4-nitrothiophenolate ligand, [Ni<sup>II</sup>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>)Tp<sup>Me<sub>2</sub></sup>] (**1**, Tp<sup>Me<sub>2</sub></sup> denotes hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate). Complex **1** catalyzes aerobic oxygenation of external nucleophilic substrates in MeCN containing solvents. In order to clarify the O<sub>2</sub> activation mechanism, correlation between electronic properties of Tp<sup>R</sup> ligands and oxygenation abilities of Tp<sup>Me<sub>2</sub>,Br</sup> (**2**) and Tp<sup>Me<sub>3</sub></sup> (**3**) analogues has been investigated.

Kinetic analyses of the reactions of **1** - **3** with O<sub>2</sub> revealed that the electronic property of the nickel center controlled by Tp<sup>R</sup> is dominant on the O<sub>2</sub> activation process. In any solvent, the order of reaction rates is **2** > **1** > **3**. In typical non-polar solvent such as toluene and dichloromethane, the reaction obeys pseudo-first-order kinetics. On the other hand, the reaction of **1** and **2** in MeCN follows second order kinetics on the complex concentration. The acceleration of reaction with O<sub>2</sub> on **2** seems to be caused by the decreasing of the electron donation from the Tp<sup>R</sup> ligand, and that implies an O<sub>2</sub>-sensitive nickel(I)-radical ligand species are partially formed via intramolecular electron transfer from the thiophenolate to nickel(II).

The sulfur atoms of the thiophenolate ligand of **1** - **3** are oxygenated on the reaction with O<sub>2</sub> in MeCN. The order of the S-oxygenated products is **1** > **3** > **2**, suggesting the substrate oxidizing abilities also depend on the electronic property of Tp<sup>R</sup>.

## 3-2E-7-1

## 高温高压水を用いた機能性フッ素ポリマーの高効率分解・無機化反応の開発

○堀 久男<sup>1,2</sup>, 坂本峻彦<sup>1</sup>, 吉川 遥<sup>1</sup>, 大村健太<sup>1</sup>, 藤田智行<sup>3</sup>, 森澤義富<sup>3</sup>  
 (1神奈川大・理, 2産総研, 3旭硝子)

## 【はじめに】

フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性、低屈折率等の高い機能性を有し、産業界には勿論、我々の生活にも必要不可欠な材料であるが、廃棄物の分解処理方法が十分には確立されていない。高温での焼却は可能であるが、生成するフッ化水素ガスに耐えうる特殊な炉材が必要である。これらを穏和な条件でフッ化物イオンまで分解できれば、カルシウムイオンと反応させることでフッ化カルシウムに変換でき、フッ化カルシウムはフッ化水素酸の原料なのでフッ素資源の循環利用にも貢献できる。我々は以前、燃料電池や食塩電解の膜材として利用されるペルフルオロスルホン酸ポリマー（側鎖にペルフルオロアルキルスルホン酸構造を有するフッ素ポリマー）を、鉄粉を還元剤として高温高压水（亜臨界水、超臨界水）で処理するとフッ化物イオンまで効果的に分解できることを報告した<sup>1)</sup>。今回はポリフッ化ビニリデン $[-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ 、略称 PVDF]およびエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2\text{CH}_2)_y-$ 、 $x:y=1:1$ 、ETFE)を、高温高压水中で酸化分解することを検討した。その結果、酸素ガスを導入して超臨界水状態にすることでポリマー中のフッ素分と炭素分をそれぞれフッ化物イオンおよび二酸化炭素までほとんど完全に分解できること、反応系内に水酸化カルシウムを共存させると X 線回折的に純粋なフッ化カルシウムが得られること等を明らかにしたので報告する。

## 【方法】

反応は攪拌器付耐圧リアクタに試料と純水を入れ、酸素あるいはアルゴンガスを導入した後密封し、150~380°Cで加熱することで行った。一定時間経過後、室温まで急冷し、気相成分をガスクロマトグラフィーで、水中の成分をイオンクロマトグラフィーで分析した。また、水酸化カルシウムを添加した実験では反応後に得られた固体について X 線回折測定を行った。

## 【結果と考察】

Fig. 1 に PVDF (90 mg) と純水 (30 mL) を酸素ガス (導入圧 0.60 MPa) の共存下、6 時間加熱した場合の反応生成物の収量の温度依存性を示す。分解は 250°C 以上で顕著に起こり、水中にフッ化物イオンが、ガス相中に二酸化炭素が主生成物として検出された。また水中には微量のシュウ酸およびマロン酸も検出された。温度を臨界温度 (372°C) 以上の超臨界水状態 (380°C) にした場合、フッ化物イオンの収率 (ポリマー中のフッ素原子数を基準とした値) は 96.7%、二酸化炭素の収率 (ポリマー中の炭素原子数を基準とした値) は 99.2% に達し、ポリマーを事実上完全にフッ化物イオンと二酸化炭素まで分解・無機化できた。

## Efficient Decomposition of Fluoropolymers in Subcritical and Supercritical Water

○Hisao HORI<sup>1,2</sup>, Takehiko SAKAMOTO<sup>1</sup>, Haruka YOSHIKAWA<sup>1</sup>, Kenta, OHMURA<sup>1</sup>, Tomoyuki FUJITA<sup>3</sup>, Yoshitomi MORIZAWA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp

<sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST), <sup>3</sup>Asahi Glass Co., Ltd.

Fig. 2 にこの反応を酸素ガスを除去した状態、すなわちアルゴン雰囲気で行った場合の生成物の収量の温度依存性を示す。フッ化物イオンの生成量は酸素ガスを導入した場合とほぼ同様で、その収率は 380°C において 92.3% に達した。一方、二酸化炭素の生成量は酸素ガスを導入した場合に比べて極端に減少し、380°C における収率は 9.5% に留まった。さらに酸素ガスを導入した場合には見られなかった黒色固体が生成した。この固体の元素分析を行ったところ、フッ素および炭素の含有率はそれぞれ 4.3% および 79.6% であった。このように系内に酸素ガスが存在しないと、ポリマー中の炭素分の二酸化炭素への無機化が大幅に抑制され、炭素含有率が高い固体が生成することが分かった。

Fig. 3 に ETFE を酸素ガス（導入圧 0.60 MPa）の共存下、6 時間反応させた場合の生成物の収量の温度依存性を示す。ETFE の分解は 200°C 以上で顕著であった。380°C におけるフッ化物イオンおよび二酸化炭素の収率はそれぞれ 86.8% および 88.1% となり、同じ条件下での PVDF の場合より低かった。そこで酸素導入圧を 1.11 MPa まで高めたところ、フッ化物イオンおよび二酸化炭素の収率はそれぞれ 97.5% および 98.2% となり、事実上完全な無機化が達成できた。

一方、この反応をアルゴン雰囲気で行った場合、フッ化物イオンおよび二酸化炭素の収率は 380°C においてそれぞれ 9.51% および 1.35% となり、酸素ガスを導入した場合（86.8% および 88.1%）よりも大幅に低下した。この場合にも黒色固体が得られ、元素分析の結果から主に未反応の ETFE であることが分かった。このように PVDF と ETFE でアルゴン雰囲気の場合で異なる傾向が見られたことは反応機構を考える上で興味深い。

これらのポリマーが完全にフッ化物イオンにまで無機化する反応条件で、あらかじめ水酸化カルシウムをポリマー中のフッ素量の 1/2 モル倍量加えて反応させたところ、白色固体が得られた。これを水洗後、X 線回折測定を行ったところ、この固体は純粋なフッ化カルシウムであった。その重量より反応前の PVDF および ETFE 中のフッ素原子のそれぞれ 71% および 66% がフッ化カルシウムとして固定化されたことが分かった。

#### 【参考文献】

1) Hori et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.

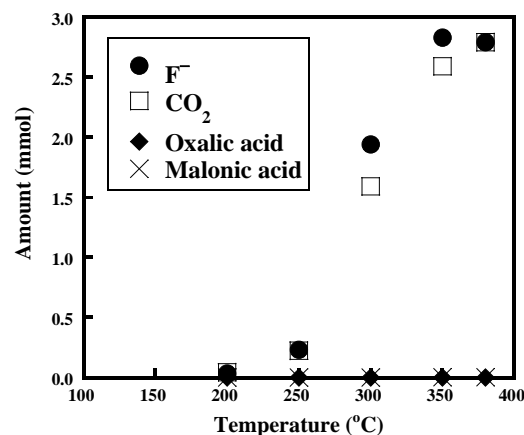


Fig. 1. Effect of temperature on the decomposition of PVDF in high-pressure hot water in the presence of oxygen.

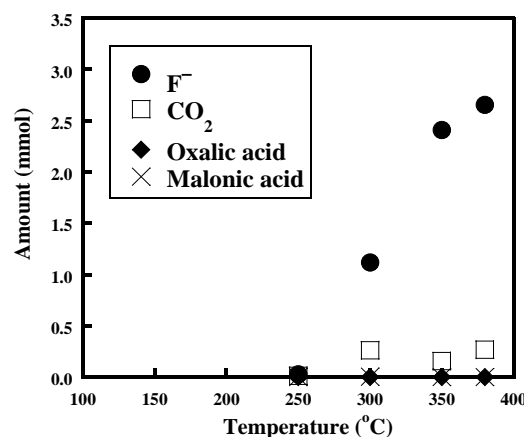


Fig. 2. Effect of temperature on the decomposition of PVDF in high-pressure hot water in the presence of argon.

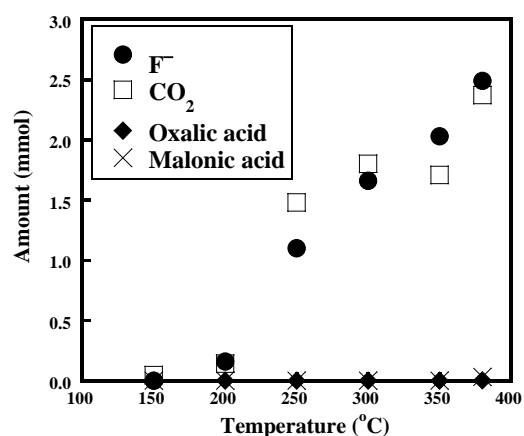


Fig. 3. Effect of temperature on the decomposition of ETFE in high-pressure hot water in the presence of oxygen.

## 3-2E-7-2

## フッ素系イオン液体の亜臨界水分解処理の検討

○高橋明弘<sup>1</sup>, 野田佳成<sup>1</sup>, 坂本峻彦<sup>1</sup>, 堀 久男<sup>1,2</sup>

(1)神奈川大・理, (2)産総研)

## 【はじめに】

フッ素系イオン液体とは、陰イオンと陽イオンからなる塩類でありながら常温付近で液体の物質(イオン液体)のうち、陰イオンを構成するアルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換されたものである。それらは熱的および化学的に安定で、不揮発性、不燃性、高イオン電導性や特異な物質溶解能等の性質を有している<sup>1)</sup>。そのためリチウムイオン電池や固体高分子型燃料電池等の各種エネルギーデバイスの構成材をはじめ、ガスクロマトグラフィーの固定相や二酸化炭素吸収材等にも導入されつつある。しかし、これらは炭素・フッ素結合を有して極めて安定であるため廃棄物の分解処理技術が確立されていない。焼却は可能であるが、高エネルギーを必要とするだけでなく、生成するフッ化水素ガスが焼却炉材を損傷する問題がある。これらの廃棄物を穏和な条件でフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)まで分解できれば、既存のカルシウム処理でフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムはフッ化水素酸の原料なので産出が特定国に偏在し、需給が逼迫しているフッ素資源の循環利用にも貢献できる。

そこで本研究ではフッ素系イオン液体の陰イオンの部分を様々な還元剤や酸化剤を用いて亜臨界水および超臨界水中で分解することを検討した。その結果、零価の鉄(Fe)や酸化鉄(II)(FeO)を還元剤として用いることでF<sup>-</sup>まで効果的に分解できることを明らかにしたので報告する<sup>2)</sup>。

## 【方法】

試料としては(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(リチウム塩、**1**)および(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(カリウム塩、**2**)を用いた。反応はこれらと鉄系の還元剤(Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、および純水(10 mL)を耐圧容器に入れ、アルゴン雰囲気中で密閉後、193~378 °Cに加熱して行った。一定時間経過後、室温まで急冷し、液相をイオンクロマトグラフィーおよびLCMSで、気相をガスクロマトグラフィーおよびGCMSで分析した。反応に伴う還元剤の変化は粉末X線回折(XRD)で調べた。比較のため還元剤を添加しない反応や、O<sub>2</sub>を酸化剤として用いた反応も行った。

## 【結果と考察】

Table 1に1.62 mMの**1**について6時間反応させた場合の**1**の残存率(**1**の残存モル数/初期モル数)と生成したF<sup>-</sup>の収率(F<sup>-</sup>モル数を反応前の**1**中のフッ素原子のモル数で除した値)を示す。**1**はアルゴン雰囲気下、純粋な亜臨界水中(344 °C)では98.8%が残存し、F<sup>-</sup>もほとんど生成しなかった(entry 1)。温度を高めて375 °Cの超臨界水中で反応させた場合、**1**の残存率は71.3%まで減少したが、F<sup>-</sup>収率は5.58%に留まった(entry 2)。亜臨界水中でO<sub>2</sub>を用いた場合、**1**の残存率は95.4%、F<sup>-</sup>収率は1.11%となり、反応促進効果はほとんどなかった(entry 3)。

効果的に分解を起こすためにアルゴン雰囲気下で鉄系の還元剤を用いた反応を行った。Feを添加して亜臨界水中(344 °C)で反応させた場合、**1**の残存率は1.35%まで減少し、F<sup>-</sup>収率は69.0%に達した

## Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquids Using Subcritical Water

○Akihiro TAKAHASHI<sup>1</sup>, Yoshinari NODA<sup>1</sup>, Takehiko SAKAMOTO<sup>1</sup>, Hisao HORI<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8561, Japan, E-mail: r201370064oy@kanagawa-u.ac.jp

(entry 4)。この値は Fe を添加しない場合の 186 倍であり、顕著な促進効果があった。345 °C で FeO を用いた場合にも Fe には及ばないものの、反応が促進された (entry 5)。一方 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を用いた場合にはほとんど効果がなかった (entry 6)。同様の結果は **2** の場合にも見られた。

Fe を用いた場合、XRD 測定より Fe は **1** の分解に伴って Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に酸化することが分かった。一方 FeO の場合は反応の初期過程で Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化していた。これは FeO が亜臨界水中で Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に不均化したことを意味する。上述のように Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> には **1** の反応促進効果はない。従って FeO による **1** の分解においては、系内に生成した Fe が **1** の分解を起こす真の活性種として作用していると考えられる。また Fe の場合、LCMS 測定より反応初期に CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sup>-</sup> が生成し、時間の経過とともにその濃度が減少することが分かった。このことは **1** の分解は S-N 結合の切断から開始されることを意味する。

Fig. 1 に Fe を添加して 344 °C で反応させた場合の **1** および生成物の存在量の時間依存性を示す。水中の **1** の存在量は擬一次反応速度式に従って減少した ( $k = 0.77 \text{ h}^{-1}$ )。同時に F<sup>-</sup> の生成量が増加し、18 時間後の収率は 72.0% に達した。またガス相中には CO<sub>2</sub> と CF<sub>3</sub>H が検出された。この反応の温度依存性について調べたところ、**1** の分解は 243 °C 以上で起こり、375 °C の超臨界状態において F<sup>-</sup> の生成量は最大となり、18 時間でその収率は 76.8% に達した。一方 378 °C で FeO を用いた場合は、Fe に比べて初期の反応性は低いものの、効果が長時間持続し、18 時間後の F<sup>-</sup> 収率は全条件の中で最高の 85.7% に達した。このことは、Fe は水とも反応するが、超臨界水のような高温では FeO から生成する Fe の方が、最初から Fe を用いた場合よりも水との反応に消費されにくく、**1** との反応に優先的に使用されることを示唆する。

Table 1. Decomposition of the ionic liquid **1** in subcritical and supercritical water under various conditions.<sup>\*)</sup>

Entry	Gas	T / °C	Reducing agent	Remaining substrate / %	F <sup>-</sup> yield / %
1	Ar	344	none	98.8	0.37
2	Ar	375	none	71.3	5.58
3	O <sub>2</sub>	345	none	95.4	1.11
4	Ar	344	Fe	1.35	69.0
5	Ar	345	FeO	36.8	48.2
6	Ar	345	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97.3	3.63

<sup>\*)</sup> The aqueous solution of **1** (1.62 mM, 10 mL) was heated at 344-375 °C for 6 h with or without a reducing agent (9.60 mmol) under argon or oxygen atmosphere.

### 【結論】

(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (**1**) および (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (**2**) を様々な還元剤や酸化剤を用いて亜臨界水および超臨界水中で分解することを検討した。その結果、Fe を添加した時に F<sup>-</sup> への分解が顕著に促進された。Fe は反応に伴い Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に酸化する。また、**1** は CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sup>-</sup> を経て分解する。FeO を添加した場合にもこれらの分解反応が促進されたが、その際の真の活性種は不均化によって生成した Fe であると考えられる。

### 【参考文献】

- 1) H. Ohno, ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011.
- 2) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, submitted (2013).

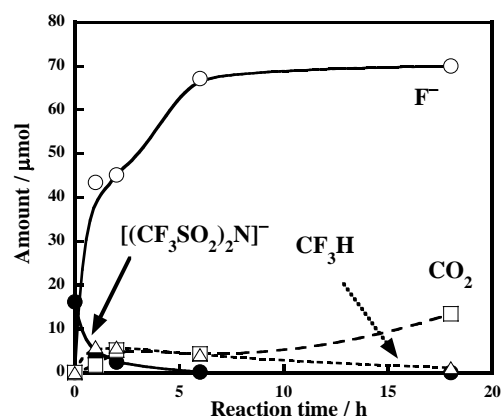


Fig. 1. Time dependence of the decomposition of **1**. The aqueous solution of **1** (1.62 mM) with iron (9.60 mmol) was heated at 344 °C under argon atmosphere.



## 光化学的手法による水中からのレニウムの回収

(神奈川大理<sup>1</sup>、産総研<sup>2</sup>) ○堀 久男<sup>1,2</sup>・吉村 裕太<sup>1</sup>・三森 由紀<sup>1</sup>・久米 琴美<sup>1</sup>・忽那 周三<sup>2</sup>・小池 和英<sup>2</sup>

**Photochemical recovery of rhenium from water** (Kanagawa Univ./AIST) HORI, Hisao; YOSHIUMRA Yuta; MITSUMORI, Yuki; KUME Kotomi; KUTSUNA, Shuzo; KOIKE, Kazuhide

【序】 希少金属であるレニウムとその化合物は石油改質用の触媒、電子材料、超耐熱合金の構成成分等に使用されており、エネルギー変換用の触媒としての研究も盛んに行われている。しかしながらその資源量は少なく、近年は入手難な状況となっている。また、現状の精錬プロセスは複雑で、特に鉍物浸出液からの分離濃縮工程のコストが非常に高い。このため鉍物浸出液や産業排水からレニウムを簡易かつ効率的に回収することが求められている。

レニウムは水中では主に過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として存在する。 $\text{ReO}_4^-$  の励起寿命等は不明であるが 280 nm 以下の光を吸収する。そこで水中の  $\text{ReO}_4^-$  を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして  $\text{ReO}_3$  等として沈殿分離することを検討した。その結果、電子供与剤として 2-PrOH を用いた場合に  $\text{ReO}_4^-$  を  $\text{ReO}_2$  および  $\text{ReO}_3$  の混合物として水中から高効率に除去できることを明らかにしたので報告する。

### 【実験】

反応は  $\text{KReO}_4$  (10.37 mM)、 $\text{NaClO}_4$  (0.10 M)、2-PrOH (0.50 M) を含む水溶液 (10 mL) をアルゴン雰囲気中で攪拌しながら 200 W 水銀・キセノン灯から 220~460 nm の光を照射することで行った。一定時間照射後、発生した沈殿と水相とをアルゴン雰囲気中で遠心分離し、水相をイオンクロマトグラフィー、ICP 発光分光、およびガスクロマトグラフィーで分析した。回収した沈殿は極めて酸化しやすかったため、空気を遮断しながら XPS、XRD および TEM 測定を行った。比較のため 2-PrOH を入れない反応や、電子供与剤

として 1-PrOH、エタノール、メタノール、グリセリン、さらにはスクロースを用いた反応も行った。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に水相中の  $\text{ReO}_4^-$  濃度の照射時間依存性を示す。10 時間まではほとんど減少しなかったが、その後急激に減少し、19 時間後には検出限界以下となった。水中の総 Re 濃度も同様な照射時間依存性を示し、19 時間後には検出限界以下となった (Fig. 2)。この結果は  $\text{ReO}_4^-$  のみならず、全ての Re 化学種が水中から確実に除去されたことを意味する。また、水中では  $\text{ReO}_4^-$  濃度の減少に対応してアセトンが生成した。

得られた沈殿は 100 nm 程度の一次粒子が集まった数  $\mu\text{m}$  の凝集粒で、アモルファス状の  $\text{ReO}_2$  と  $\text{ReO}_3$  の混合物 (存在比: 10:3) であった。 $\text{ReO}_4^-$  濃度の減少は光照射や 2-PrOH が無い場合、さらには 2-PrOH 以外の電子供与剤を用いた場合には見られなかった。

現在、単一光子係数法による  $\text{ReO}_4^-$  励起種の寿命測定を行っており、詳細は講演時に報告する。

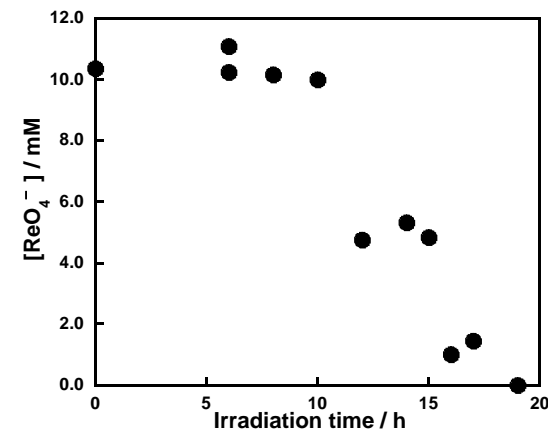


Fig. 1. Irradiation-time dependence of  $\text{ReO}_4^-$  concentration in the aqueous phase.

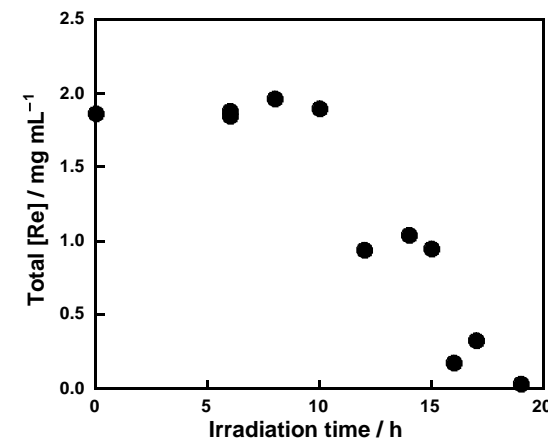


Fig. 2. Irradiation-time dependence of total rhenium concentration in the aqueous phase.

# PVA フィルム中のフルオレセインの会合体生 3P011 成と励起エネルギー移動 (神奈川大理) 平田 善則

Aggregation and excitation energy transfer of fluorescein in PVA film.  
(Kanagawa Univ.) HIRATA, Yoshinori

序 PVA フィルム中の芳香族化合物の光化学的性質に関する様々な報告がなされており、昨年の本討論会ではジフェニルアセチレンがフィルム中で微粒子を生成し、励起エネルギー移動速度に顕著なエネルギーマイグレーションの効果が現れることを報告した。また、trans-スチルベンの光異性化が微粒子生成の起こる条件下では遅くなることを示した。今回は溶液中の会合平衡が詳細に調べられているフルオレセインを用い、PVA フィルム中の励起エネルギー移動と色素分子の溶解状態の関連について調べたので報告する。

実験 厚さ約 0.3 mm の PVA フィルムを調製し、適当な濃度のフルオレセインとローダミン B 混合溶液に 1 昼夜浸けて色素を導入した。なお、色素浴の溶媒には水とエタノールを体積比 3:2 で混合して用いた。色素浴から取り出したフィルムは混合溶媒で洗浄後、濾紙に挟んで溶媒を除き、50 °C で 1 時間減圧乾燥、混合溶媒で再度洗浄し表面に付着した色素を除いた。十分溶媒が除かれていることは質量測定により確認した。昨年の結果から乾燥前にフィルムを濡れた状態で放置する時間が微粒子生成に大きな影響を与えることがわかったので、今回は試料フィルムを減圧乾燥する前に 2 時間高湿に保った試料 (2h) と直ちに減圧乾燥した試料 (0m) について、吸収、蛍光スペクトル、および蛍光寿命を測定、比較検討した。

結果と考察 Fig. 1 に 0m と 2h のフルオレセインのみをドープしたフィルムの吸収スペクトルを示す。両者の色素濃度はほぼ等しいが吸収スペクトルには大きな差があり、可視部の吸収は 0m では 2h に比べ弱い。一方、277 nm のピーク強度に大きな差は見られない。エタノール

中では 277 nm の吸光度について、モノマーの観測される低濃度を除きベールの法則が成り立つように見える。また、可視部では見掛けの吸光係数が濃度の増加に伴い急激に減少し、会合平衡により説明されてきた。なお、文献ではモノマーのスペクトルの帰属に問題があり、ダイマーより大きな会合体の寄与を考慮する必要があることがわかった。フィルム中のフルオレセインの濃度は 277 nm の吸光係数がエタノール中と等しいとして求めた。Fig. 1 の試料では  $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  となり、色素浴より高い値になった。また、このスペクトルにはモノマーの寄与はほとんど観測

されない。0m の吸収が 2h に比べ小さいことは 0m の方が会合が進んでいることを示している。なお、ジフェニルアセチレン、スチルベンではこれとは逆に 0m での微粒子生成は僅かであった。

Fig. 2 に 0m と 2h のフルオレセインの蛍光寿命のローダミン B の濃度依存性を示す。この濃度範囲では励起エネルギー移動の寄与は小さいので減衰は指数関数的であるとして解析を行った。0m と 2h の励起エネルギー移動速度定数はそれぞれ  $8.3 \times 10^{10}$ 、 $3.0 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となり 0m の方が大きい。エタノール中では 2h よりやや遅かったが、これらの結果はフィルム中では色素分子が動きにくい事を考慮すると、メカニズムに違いがあることを示している。

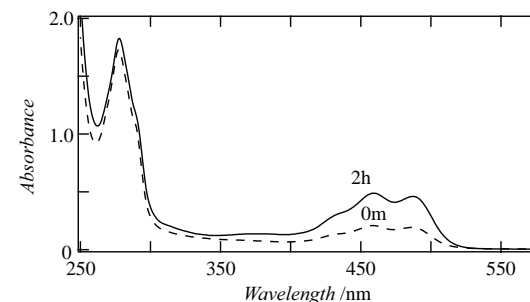


Fig. 1 Absorption spectra of Fluorescein in PVA film.

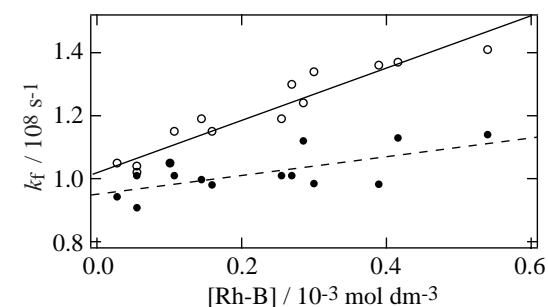


Fig. 2 Fluorescence lifetimes of fluorescein in PVA film.

2013年光化学討論会、愛媛

**$\omega$ -位を官能基化したリンカーで修飾されたジオキセタン型化学発光化合物**

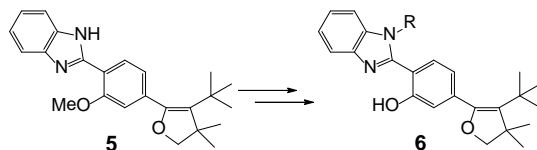
3P063

(神奈川大理) ○入江 花風・渡辺 信子・伊集院 久子・山口 和夫・松本 正勝

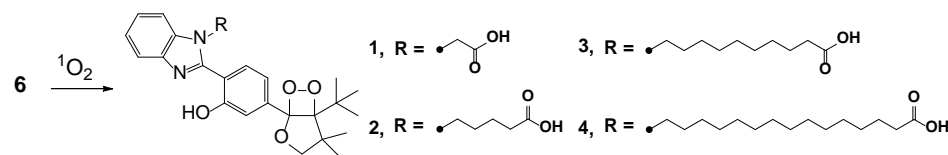
**Dioxetane-based chemiluminescent compounds bearing an  $\omega$ -functionalized linker** (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) **IRIE Urara; WATANABE Nobuko; IJUIN, K. Hisako; YAMAGUCHI Kazuo; MATSUMOTO Masakatsu**

【序】 ヒドロキシフェニル置換ジオキセタンに代表されるCTID(Charge-transfer-induced decomposition)型ジオキセタンは、塩基処理により生成するオキシドアリアル基からの分子内電荷移動(CT)に誘発されてジオキセタン環が開裂し一重項励起分子を生成、これが基底状態へと戻る際に効率のよい化学発光を示す<sup>[1][2]</sup>。このジオキセタンは任意にトリガリング可能なため、さまざまな分野での応用が期待されているが、その1つとして生体微量成分の検出があげられる。また、その他様々な材料にジオキセタンを簡便に導入することはジオキセタン型化学発光の応用という点で重要である。このような応用面から、使用するジオキセタンとして丈夫かつ生化学分析で用いられる水系溶媒中でも高い発光効率を示すようなものが望まれる。この二つの条件を満たすものとしてベンゾアゾール置換ジオキセタンがあげられる。このジオキセタンは水系溶媒中で高い発光効率を示すほか、非プロトン性極性溶媒中、単なる熱分解でも効率のよい発光を示すほか、またさらには固体状態でもその熱分解で目視可能な効率のよい発光をしめすというような特徴を有している。そこで様々な素材への選択的な担持が可能なリンカーを有するジオキセタンをベンゾアゾール系のジオキセタンで設計・合成し、まず基礎検討として末端はカルボキシル基であるが側鎖鎖長の異なるジオキセタン**1-4**の鎖長の長さが発光に及ぼす影響を調べた。

【実験】母核となるベンゾイミダゾリル体**5**から鎖長の異なる側鎖を導入し、その後脱保護を行い前駆体**6**を得た。これを一重項



酸素酸化反応により目的のジオキセタン**1-4**を合成した。



合成したジオキセタンをTBAF/CH<sub>3</sub>CNまたはNaOH/H<sub>2</sub>Oで処理し発光分解を行った。有機溶媒系では発光量子収率に差はほとんど無く、一方半減期は側鎖に応じて長くなった。また水系では有機溶媒系と異なり半減期に及ぼす側鎖鎖長の影響は認められず、一方、鎖長が長く(10以上に)なったところで2倍の発光効率を示すことがわかった。 $\omega$ -位を官能基化した側鎖を導入したジオキセタンの合成および他分子への導入についても報告する。

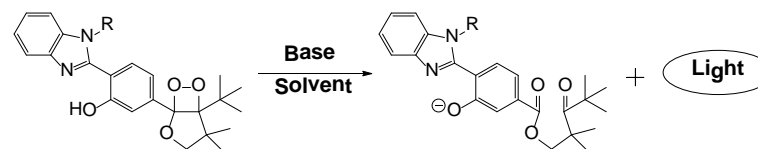


Table 1. Chemiluminescence properties of dioxetanes

	TBAF / CH <sub>3</sub> CN at 25 °C			NaOH / H <sub>2</sub> O at 25 °C		
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi^{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi^{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$
<b>1</b>	<b>483</b>	<b>0.17</b>	<b>270</b>	<b>482</b>	<b>0.019</b>	<b>3300</b>
<b>2</b>	<b>483</b>	<b>0.11</b>	<b>400</b>	<b>482</b>	<b>0.021</b>	<b>3800</b>
<b>3</b>	<b>482</b>	<b>0.13</b>	<b>500</b>	<b>482</b>	<b>0.041</b>	<b>4000</b>
<b>4</b>	<b>483</b>	<b>0.10</b>	<b>550</b>	<b>482</b>	<b>0.043</b>	<b>3800</b>

[1] Matsumoto, M.; Watanabe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn. Accounts*, **2005**, 78, 1899-1920

[2] Matsumoto, M.; Watanabe, N.; Hoshiya, N.; Ijuin, H. K. *Chemical Record*, **2008**, 8, 213-228

## フッ素系イオン液体の亜臨界水分解反応

(神奈川大理<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>) ○堀 久男<sup>1,2</sup>、野田佳成<sup>1</sup>、高橋明弘<sup>1</sup>、坂本峻彦<sup>1</sup>

### Decomposition of Fluorinated Ionic Liquid Anions in Subcritical Water

Hisao Hori<sup>1,2</sup>, Yoshinari Noda<sup>1</sup>, Akihiro Takahashi<sup>1</sup>, Takehiko Sakamoto<sup>1</sup>

Faculty of Science, Kanagawa University / AIST

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  and  $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$  in subcritical and supercritical water was investigated. Addition of zerovalent iron to the reaction system dramatically increased the yield of  $F^-$ : when the reaction of  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  was carried out at 344 °C for 6 h, the  $F^-$  yield was 69.0%, which is 186 times the yield without iron. Increasing the temperature and reaction time in the presence of zerovalent iron further increased the yield: when  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  and zerovalent iron were heated in supercritical water at 375 °C for 18 h, 76.8% of the fluorine content in the initial  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  was transformed into  $F^-$ .  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  also decomposed in the presence of FeO, which underwent *in situ* disproportionation to form zerovalent iron, which acted as the reducing agent. Although the FeO-induced decomposition of  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  was initially slower than the zerovalent iron-induced decomposition, after prolonged reaction (18 h) at 378 °C, the  $F^-$  yield of the former reaction reached 85.7%, which was the highest yield obtained. This result suggests that the zerovalent iron that formed *in situ* reacted preferentially with the substrate, as opposed to water.

#### 1. 緒言

フッ素系イオン液体とは、塩類でありながら常温付近で液体の物質(イオン液体)のうち、陰イオンを構成するアルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換されたものである。それらは熱的および化学的に安定で、不揮発性、不燃性、広い電位窓等の性質を有している<sup>1)</sup>。そのためリチウムイオン電池等の各種エネルギーデバイスの構成材に導入されつつある。しかし、これらの廃棄物の分解処理技術は確立されていない。焼却は可能であるが、高エネルギーを必要とするだけでなく、生成するフッ化水素ガスに耐えうる特殊な炉材が必要である。これらの廃棄物を穏和な条件でフッ化物イオン( $F^-$ )まで分解できれば、既存のカルシウム処理でフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムはフッ化水素酸の原料なのでフッ素資源の循環利用にも貢献できる。

そこで本研究ではフッ素系イオン液体の陰イオンの部分を亜臨界水および超臨界水で分解することを検討した。その結果、零価の鉄(Fe)や酸化鉄(II)(FeO)を還元剤として用いることで $F^-$ まで効果的に分解できることを明らかにしたので報告する<sup>2)</sup>。

#### 2. 実験

試料としては $(CF_3SO_2)_2N^-$ および $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ を用いた。反応はこれらと還元剤(Fe、FeO、 $Fe_3O_4$ )、および純水(10 mL)を耐圧容器に入れ、Ar 雰囲気中で密閉後、193~378 °C に加熱して行った。一定時間経過後、室温まで急冷し、液相をイオンクロマトグラフィーおよび LCMS で、気相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で分析した。反応に伴う還元剤の変化は粉末 X 線回折(XRD)で調べた。比較のため還元剤を添加しない反応や、 $O_2$ を酸化剤と

して用いた反応も行った。

### 3. 結果と考察

Table 1 に 1.62 mM の **1** について 6 時間反応させた場合の **1** の残存率 (**1** の残存モル数/初期モル数) と生成した F<sup>-</sup> の収率 (F<sup>-</sup> モル数を反応前の **1** 中のフッ素原子のモル数で除した値) を示す。**1** はアルゴン雰囲気下、純粋な亜臨界水中 (344 °C) では 98.8% が残存し、F<sup>-</sup> もほとんど生成しなかった (entry 1)。375 °C の超臨界水中で反応させた場合、**1** の残存率は 71.3% まで減少したが、F<sup>-</sup> 収率は 5.58% に留まった (entry 2)。亜臨界水中で O<sub>2</sub> を用いた場合、**1** の残存率は 95.4%、F<sup>-</sup> 収率は 1.11% となり、反応促進効果はほとんどなかった (entry 3)。

効果的に分解を起こすために Ar 雰囲気下で鉄系還元剤を用いた反応を行った。Fe を添加して亜臨界水中 (344 °C) で反応させた場合、**1** の残存率は 1.35% まで減少し、F<sup>-</sup> 収率は 69.0% に達した (entry 4)。この値は Fe を添加しない場合の 186 倍であり、顕著な促進効果があった。345 °C で FeO を用いた場合にも Fe には及ばないものの、反応が促進された (entry 5)。一方 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を用いた場合にはほとんど効果がなかった (entry 6)。同様の結果は **2** の場合にも見られた。

Fe を用いた場合、XRD 測定より Fe は **1** の分解に伴って Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に酸化することが分かった。一方 FeO の場合は反応の初期過程で Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化していた。これは FeO が Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に不均化したことを意味する。上述のように Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> には **1** の反応促進効果はない。従って FeO による **1** の分解においては、系内に生成した Fe が **1** の分解を起こす真の活性種として作用していると考えられる。

Fig. 1 に Fe を添加して 344 °C で反応させた場合の **1** および生成物の存在量の時間依存性を示す。水中の **1** の存在量は擬一次反応速度式に従って減少した ( $k = 0.77 \text{ h}^{-1}$ )。同時に F<sup>-</sup> の生成量が増加し、18 時間後の収率は 72.0% に達した。この反応の温度依存性について調べたところ、**1** の分解は 243 °C 以上で起こり、375 °C の超臨界状態において F<sup>-</sup> の生成量は最大となり、18 時間でその収率は 76.8% に達した。一方 378 °C で FeO を用いた場合は、Fe に比べて初期の反応性は低いものの、効果が長時間持続し、18 時間後の F<sup>-</sup> 収率は全条件の中で最高の 85.7% に達した。このことは、Fe は水とも反応するが、超臨界水のような高温では FeO から生成する Fe の方が、最初から Fe を用いた場合よりも水との反応に消費されにくく、**1** との反応に優先的に使用されることを示唆する。

### References

- 1) H. Ohno, ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley (2011).
- 2) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, in press (DOI: 10.1021/ie4017573).

Table 1. Decomposition of the ionic liquid anion **1** in subcritical and supercritical water under various conditions.\*)

Entry	Gas	T / °C	Reducing agent	Remaining substrate / %	F <sup>-</sup> yield / %
1	Ar	344	none	98.8	0.37
2	Ar	375	none	71.3	5.58
3	O <sub>2</sub>	345	none	95.4	1.11
4	Ar	344	Fe	1.35	69.0
5	Ar	345	FeO	36.8	48.2
6	Ar	345	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	97.3	3.63

\* ) The aqueous solution of **1** (1.62 mM, 10 mL) was heated at 344-375 °C for 6 h with or without a reducing agent (9.60 mmol) under argon or oxygen atmosphere.

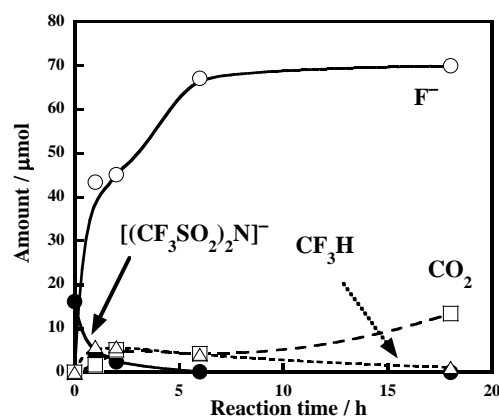


Fig. 1. Time dependence of the decomposition of **1**. The aqueous solution of **1** (1.62 mM) with iron (9.60 mmol) was heated at 344 °C under argon atmosphere.

## 超臨界水を用いたナフィオン膜の酸化分解処理の検討

(神奈川大学理) ○清田倫央、堀 久男

### Oxidative decomposition of Nafion membrane using supercritical water

Tomohisa Seita, Hisao Hori

Faculty of Science, Kanagawa University

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of Nafion NRE-212, a typical perfluorosulfonic acid membrane, in subcritical and supercritical water was investigated. Although the membrane showed little decomposition in pure subcritical water below 350 °C, rising temperature increased the decomposition of the membrane, and the decomposition was dramatically accelerated by addition of oxygen gas. When the reaction was performed at 380 °C, at which temperature the water became supercritical, the yield of F<sup>-</sup> reached 95.5% in the presence of oxygen. This result indicates that virtually all of the fluorine atoms in the initial membrane completely mineralized to F<sup>-</sup> ions at this condition. Addition of the stoichiometric amount of Ca(OH)<sub>2</sub> to the reaction system produced X-ray spectroscopically pure CaF<sub>2</sub>.

#### 1. 緒言

ペルフルオロアルキルエーテルスルホン酸を側鎖に持つペルフルオロスルホン酸膜 (PFAS 膜) はイオン選択透過性等の優れた性質を持つため燃料電池、食塩電解、浄水等の用途で用いられている機能性材料であるが、その廃棄物の分解処理方法は十分には確立されていない。高温での焼却は可能であるが、高エネルギーを必要とするだけでなく、生成するフッ化水素ガスに耐えうる特殊な焼却炉材を必要とする。これらの廃棄物を穏和な条件でフッ化物イオン (F<sup>-</sup>) まで分解できれば、カルシウムイオンと反応させることでフッ化カルシウムに変換でき、フッ化カルシウムはフッ化水素酸の原料なのでフッ素資源の循環利用にも貢献できる。我々は以前、PFAS 膜の一種であるナフィオン膜が鉄粉を還元剤として亜臨界水中で反応させると F<sup>-</sup>まで効果的に分解・無機化できることを報告したが<sup>1)</sup>、生成した F<sup>-</sup>は鉄の表面にも吸着するため反応液中の F<sup>-</sup>の収率(反応前の膜中のフッ素原子の物質量を基準とした値)は最高で 73.2%に留まっていた。今回はより簡易な方法として酸素ガスによる酸化分解を試みた。その結果、380 °C の超臨界水状態にすることで F<sup>-</sup>まで事実上完全に無機化できること、反応系内に化学量論量の水酸化カルシウムを共存させることで X 線回折的に純粋なフッ化カルシウムが得られること等を明らかにした。

## 2. 実験

反応は耐圧リアクタに精製したナフィオン膜 (NRE-212、29.8 mg、フッ素含有率 65.8 wt%) と純水 (30 mL) を入れ、酸素ガス (1.0 MPa) を導入した後密封し、200~380 °C で加熱することで行った。一定時間経過後、室温まで急冷し、気相成分をガスクロマトグラフィーで、水中の成分をイオンクロマトグラフィーおよびサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で分析した。また、水酸化カルシウムを添加した実験では反応後に得られた固体の X 線回折測定を行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に酸素ガスを導入して 6 時間反応させた場合の生成物の物質量の温度依存性を示す。200 °C~300 °C においては膜が水に可溶化する現象が見られ、温度の上昇と共に水中のポリマーの分子量は  $M_w$  が  $2.03 \times 10^5$  から  $1.34 \times 10^5$  まで減少したものの、 $F^-$ 、 $CO_2$  および  $SO_4^{2-}$  はほとんど生成しなかった。350 °C では SEC クロマトグラムからポリマーのピークが消失すると共に、これらの生成量が増加した。380 °C では  $F^-$  および  $CO_2$  の生成は急激に増加し、 $F^-$  収率は 85.1% に達した。

Fig. 2 に 380 °C における生成物の物質量の時間依存性を示す。 $F^-$  および  $CO_2$  は反応開始後 1 時間以内に顕著に生成し、以後緩やかに増加した。18 時間後の  $F^-$  収率は 95.5% となり、膜中のフッ素原子は事実上全て  $F^-$  まで無機化した。一方この反応をアルゴン雰囲気中で行った場合、 $F^-$  収率は 6 時間で 25.0% となり、酸素ガスを導入した場合 (85.1%) よりも大幅に低下した。

膜が完全に  $F^-$  にまで無機化する反応条件で、あらかじめ水酸化カルシウムを膜中のフッ素原子の物質量の 1/2 倍量加えて反応させたところ、白色固体が得られた。これを水洗後、X 線回折測定を行ったところ、この固体は純粋なフッ化カルシウムであった。その重量測定より反応前の膜中のフッ素原子の 62.3% がフッ化カルシウムとして固定化されたことが分かった。

## Reference

- 1) Hori, H. et.al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49 464-471.

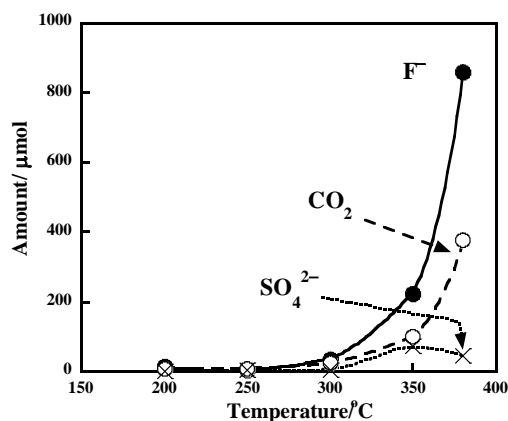


Fig. 1. Temperature dependence of the decomposition of Nafion membrane in the presence of oxygen.

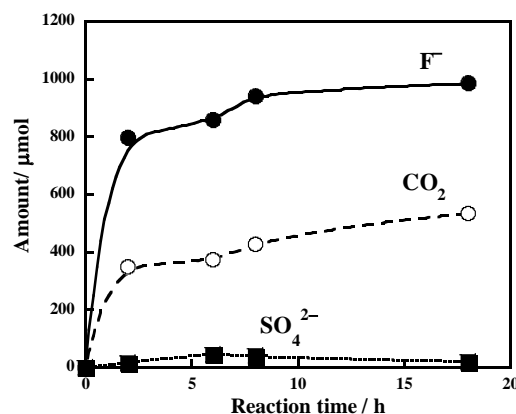


Fig. 2. Time dependence of the decomposition of Nafion membrane in supercritical water in the presence of oxygen at 380 °C.

## ペルフルオロアルキルジスルホン酸類の亜臨界水分解

(神奈川大理) ○齋藤寛記、酒井秀永、北原聡之、堀 久男

### Decomposition of Perfluoroalkyldisulfonate in Subcritical Water

Hiroki Saito, Hidenori Sakai, Toshiyuki Kitahara, Hisao Hori

Faculty of Science, Kanagawa University

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of perfluoroalkyldisulfonate,  ${}^{-}\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3{}^{-}$ , in subcritical water and supercritical water in the presence of FeO was investigated, and the results were compared with those of corresponding perfluoroalkylsulfonate,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3{}^{-}$ , which has one  $\text{SO}_3{}^{-}$  group. While  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3{}^{-}$  showed little reactivity in subcritical water,  ${}^{-}\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3{}^{-}$  efficiently decomposed in subcritical water to form  $\text{F}^{-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the aqueous phase. In the gas phase,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  were detected as major products. XRD measurements for the recovered FeO powder from reaction mixtures indicated that FeO underwent *in situ* disproportionation to form zerovalent iron, which acted as the real reducing agent to decompose the substitutes.

#### 1. 緒言

ペルフルオロアルキルジスルホン酸類 ( $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3{}^{-}$ ,  $n$ : 整数) は撥水・撥油性、耐熱性、耐薬品性等の優れた性質を持つため産業用界面活性剤として利用されてきた。しかしながら 2000 年以降、ペルフルオロオクタンスルホン酸等の一部の化合物について環境残留性や生体蓄積性が明らかとなった。このため環境リスクの少ない代替物質の開発が盛んに行われている。分子鎖の両端にスルホ基を有するペルフルオロアルキルジスルホン酸類 ( ${}^{-}\text{O}_3\text{SC}_n\text{F}_{2n}\text{SO}_3{}^{-}$ ) はそのような代替物質の一種であるが、分解特性については全く知られていない。我々はペルフルオロアルキルジスルホン酸類やスルホニルイミド類 ( $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^{-}$ ) が Fe の存在下、亜臨界水や超臨界水中で反応させることにより効果的にフッ化物イオン ( $\text{F}^{-}$ ) まで分解することを報告してきた<sup>1-3)</sup>。また、超臨界水状態においては FeO を用いるとさらに F 収率が高くなる場合があることも見出した<sup>3)</sup>。本研究では  ${}^{-}\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3{}^{-}$  を FeO の存在下、亜臨界水あるいは超臨界水中で反応させ、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3{}^{-}$  の場合と比較したので報告する。

#### 2. 実験

${}^{-}\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3{}^{-}$  または  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3{}^{-}$  (14.9  $\mu\text{mol}$ ) の水溶液 10 mL と FeO 9.60 mmol を耐圧リアクターに入れ、アルゴンガスで 0.50 MPa まで加圧後、所定の温度 (250  $^{\circ}\text{C}$ ~380  $^{\circ}\text{C}$ ) まで加熱した。一定時間 (1~18 時間) 経過後室温まで急冷し、気相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で、反応液をイオンクロマトグラフィーおよびエレクトロスプレーイオン化質量分



析法 (ESI-MS) で分析した。反応に伴う FeO の変化は粉末 X 線回折 (XRD) で調べた。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  を FeO の存在下、6 時間反応させた場合の反応液中の  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の残存量と  $\text{F}^-$  の生成量の温度依存性を示す。温度の上昇により  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の残存量は低下し、380 °C の超臨界水状態においてはもはや検出されなくなった。これに伴い、 $\text{F}^-$  の生成量は増加し、380 °C での F 収率 (反応前の基質中のフッ素原子のモル数を基準とした値) は 88.7% に達した。Fig. 2 に  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$  の場合の反応温度依存性を示す。この場合にも温度の上昇により反応液中の  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$  の残存量は減少したものの、 $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の場合に比べてその減少量は少なく、380 °C においても  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$  の初期量の 56.4% が残存していた。F 収率も 380 °C で 31.3% に過ぎず、 $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の場合 (88.7%) より大幅に少なかった。これらの結果は  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の方が  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$  よりも効果的に分解することを意味する。 $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  を 380 °C で 18 時間反応させた場合の F 収率は 102.8 % となり、完全に  $\text{F}^-$  まで無機化できた。なお、ガス相には  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  が検出された。

$\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の分解に伴う FeO の変化を反応後に回収した FeO 粉の XRD 測定により調べたところ、 $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の分解が顕著に起こっている温度では FeO はもはや存在せず、Fe と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  しかなかった。このことは FeO が Fe と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に不均化したことを意味する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の分解を起こさない。従ってこの反応では FeO から発生した Fe が真の還元剤として作用していることが分かった。

FeO を用いた  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の分解反応を酸素ガスの共存下、350 °C で 6 時間行ったところ、 $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の残存率は 67.8%、F 収率は 2.08% となり、アルゴンガスの場合 (残存率 38.0%、F 収率 53.8%) よりも反応性が大幅に低下した。この結果は酸素ガスが Fe を酸化してしまい、Fe による  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の還元反応が阻害されるためと考えられる。

さらに反応液の ESI-MS 測定より、FeO によって起こされる  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  の分解は  $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  を経由していることが分かった。

### References

Hori, H et al., 1) *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 1049-1054; 2) *Catal. Today*, **2012**, *196*, 132-136; 3) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, in press (DOI: 10.1021/ie4017573).

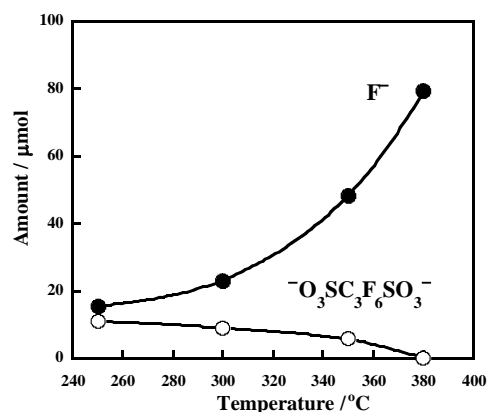


Fig. 1. Temperature dependence of the decomposition of  $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$  in the presence of FeO in subcritical and supercritical water.

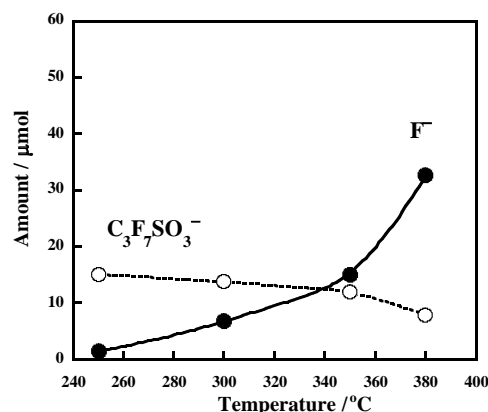


Fig. 2. Temperature dependence of the decomposition of  $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$  in the presence of FeO in subcritical and supercritical water.

## 光化学的手法による水中からのレニウム成分の回収

神奈川大理 ○堀 久男, 吉村裕太, 三森由紀, 久米琴美  
産総研 忽那周三, 小池和英

Photochemical Recovery of Rhenium from Water, by Hisao HORI, Yuta YOSHIMURA, Miki MITSUMORI, Kotomi KUME (Faculty of Science, Kanagawa Univ), Shuzo KIUTSUNA, Kazuhide KOIKE (AIST)

### 1. はじめに

希少金属であるレニウムとその化合物は石油改質用の触媒、タービンやジェットエンジン用の超耐熱合金、さらには電子材料等に使用されており、光エネルギー変換用の触媒としての研究も盛んに行われている。しかしながらその資源量はレアメタル 47 元素中で最も少なく、近年は入手難な状況となっている。また、現状の輝水鉛鉱からの精錬プロセスは複雑で、特に鉱物浸出液からの分離濃縮工程のコストが非常に高い。このため鉱物浸出液や産業廃棄物からレニウムを簡易かつ効率的に回収することが求められている。

レニウムは水中では主に過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として存在する。 $\text{ReO}_4^-$  の励起寿命等は不明であるが 280 nm 以下の光を吸収する。そこで水中の  $\text{ReO}_4^-$  を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして  $\text{ReO}_3$  等として沈殿分離することを検討した。その結果、電子供与剤として 2-PrOH を用いた場合に  $\text{ReO}_4^-$  を  $\text{ReO}_2$  および  $\text{ReO}_3$  の混合物として水中から高効率に除去できることを明らかにしたので報告する。

### 2. 実験方法

反応は  $\text{KReO}_4$  (10.37 mM)、 $\text{NaClO}_4$  (0.10 M)、2-PrOH (0.50 M) を含む水溶液 (10 mL) をアルゴン雰囲気中で攪拌しながら 200 W 水銀・キセノン灯から 220~460 nm の光を照射することで行った。一定時間照射後、発生した沈殿と水相とをアルゴン雰囲気中で遠心分離し、水相をイオンクロマトグラフィー、ICP 発光分光、およびガスクロマトグラフィーで分析した。回収した沈殿は極めて酸化しやすかったため、空気を遮断しながら XPS、XRD および TEM 測定を行った。比較のため 2-PrOH を入れない反応や、電子供与剤として 1-PrOH、エタノール、メタノール、グリセリン、さらにはスクロースを用いた反応も行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に水相中の  $\text{ReO}_4^-$  濃度の照射時間依存性を示す。10 時間まではほとんど減少しなかったが、その後急激に減少し、19 時間後には検出限界以下となった。水中の総 Re 濃度も同様な照射時間依存性を示し、19 時間後には検出限界以下となった (Fig. 2)。この結果は  $\text{ReO}_4^-$  のみならず、全ての Re 化学種が水中から確実に除去されたことを意味する。また、水中では  $\text{ReO}_4^-$  濃度の減少に対応してアセトンが生成した。

得られた沈殿は 100 nm 程度の一次粒子が集まった数  $\mu\text{m}$  の凝集粒で、アモルファス状の  $\text{ReO}_2$  と  $\text{ReO}_3$  の混合物 (存在比: 10:3) であった。 $\text{ReO}_4^-$  濃度の減少は光照射や 2-PrOH がいない場合 (Table 1)、さらには 2-PrOH 以外の電子供与剤を用いた場合には見られなかった。

現在、 $\text{ReO}_4^-$  励起種の寿命および反応の量子収率の測定を行っており、詳細は講演時に報告する。

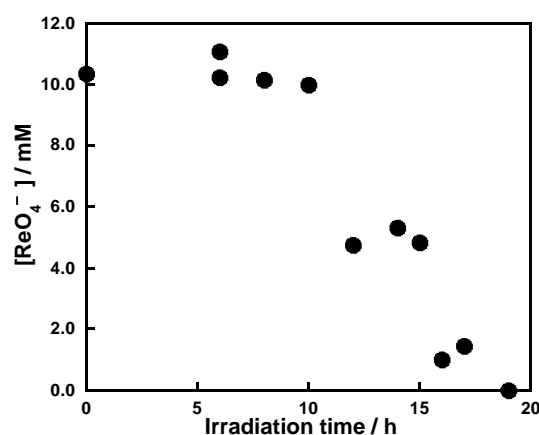


Fig. 1. Irradiation-time dependence of  $\text{ReO}_4^-$  concentration in the aqueous phase.

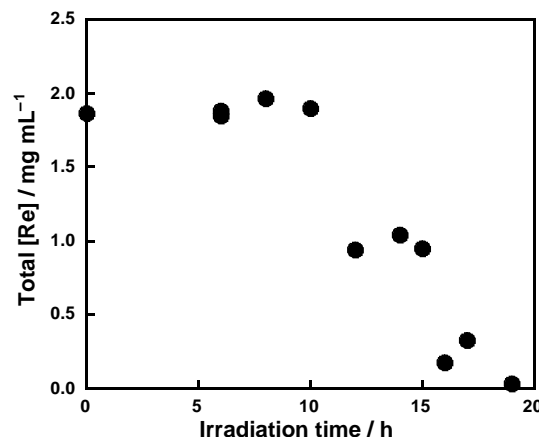


Fig. 2. Irradiation-time dependence of total rhenium concentration in the aqueous phase.

Table 1. Remaining rhenium in aqueous phase under various reaction conditions (irradiation time: 19 h).

Photo-irradiation	2-PrOH	Remaining $[\text{ReO}_4^-]$ (mM)[%]	Remaining total [Re] (mg mL <sup>-1</sup> )
none	present	10.37 [100]	1.86
present	none	10.10 [97.4]	1.87
present	present	0 [0]	0.03

## 有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解

神奈川大学理学部 ○横田弘明, 堀 久男

産業技術総合研究所 石田恭子

Decomposition of Fluorochemical Surfactant Bearing Organic Cation in Subcritical Water, by Hiroaki YOKOTA (Faculty of Science, Kanagawa Univ.), Kyoko ISHIDA (AIST), Hisao HORI (Kanagawa Univ.)

## 1. はじめに

有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤とは、アルカリ金属のカチオン（あるいは水素イオン）とペルフルオロアルキル構造を持つスルホン酸もしくはカルボン酸のアニオンから構成される通常のフッ素系界面活性剤とは異なり、カチオン部が紫外光を吸収する有機物から構成されているもので、主に電子産業プロセスで用いられている。我々はこれまでペルフルオロアルキルスルホン酸塩やその関連化合物を、鉄粉のような還元剤を添加して亜臨界水中で反応させることで、フッ化物イオンまでの効果的な分解・無機化を達成してきたが<sup>1-3)</sup>、有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤については亜臨界水処理を含め分解反応の報告例は皆無であった。そこで本研究ではそれらの一種である $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  (**1**)について、鉄粉もしくは酸素ガスを添加した亜臨界水反応を行い、反応性を解明したので報告する。

## 2. 実験方法

耐圧リアクターにアルゴンガス雰囲気中で **1** の水溶液 (1.00 mM, 10 mL) と鉄粉 (9.60 mmol) を入れ、アルゴンガスで 0.5 MPa 加圧後密閉し、所定の温度 (76~373 °C) に加熱した。一定時間経過後、室温まで急冷し、水相をイオンクロマトグラフィー、イオン排除クロマトグラフィーおよび HPLC で、ガス相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で分析した。比較のため鉄粉を添加しない反応や、鉄粉の代わりに酸素ガスを用いた反応も行った。

## 3. 結果および考察

鉄粉を添加して 6 時間反応させた場合の水相における **1** のアニオン部、すなわち  $CF_3SO_3^-$  の残存量と F の生成量の温度依存性を Fig. 1A に示す。 $CF_3SO_3^-$  の残存量は 250 °C を超えたあたりから明白に減少し、343 °C 以上で検出限界以下となった。これに対応して F が生成し、その収率 (F モル数を反応前の **1** 中のフッ素原子モル数で除した値) は 373 °C で 74.3% に達した。また水中には微量 (~0.1 μmol) の  $SO_4^{2-}$  も検出された。**1** のカチオン部である  $(C_6H_5)_3S^+$  は 152 °C で初期量の 1.7% となり、245 °C 以上では検出されなかった。この結果は  $(C_6H_5)_3S^+$  の分解は  $CF_3SO_3^-$  よりも低温で開始されることを意味する。

一方ガス相には  $CO_2$ 、 $CHF_3$  および  $C_6H_6$  が検出された。それらの生成量の温度依存性を Fig. 1B に示す。 $(C_6H_5)_3S^+$  の分解に由来する  $C_6H_6$  は 76 °C という低温の反応条件でも検出され、その生成量は 373 °C まで単調に増加した。一方  $CF_3SO_3^-$  の分解に由来する  $CHF_3$  は、水中の  $CF_3SO_3^-$  の残存量の低下に応じて 294 °C~373 °C の範囲で顕著に生成した。また  $CO_2$  は全ての反応温度で検出されたが、その生成量は 343

°C 以上で特に高かった。これは  $CF_3SO_3^-$  の反応中間体の分解に起因していると考えられる。

345 °C で鉄粉を添加しないで反応させた場合、 $CF_3SO_3^-$  は分解しなかった (Table 1, No. 2)。また、鉄粉を添加せずに酸素雰囲気中で反応させた場合、 $CF_3SO_3^-$  の残存率は 67.5% まで低下したものの、F 収率は 23.5% となり (No. 3)、鉄粉を用いた場合 (57.4%, No. 1) よりも低かった。

講演ではこれらを通常のカチオンの場合 ( $CF_3SO_3K$ ) と比較した結果についても報告する。

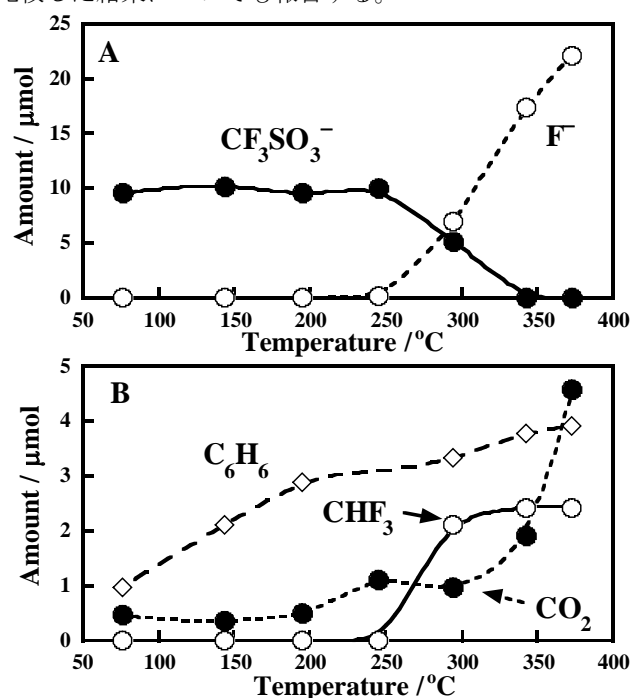


Fig. 1. Temperature dependence of the product amount: (A) in the aqueous phase and (B) in the gas phase. An aqueous solution of **1** (1.00 mM) and iron powder (9.60 mmol) were heated at 76~373 °C for 6 h under argon atmosphere.

Table 1. Decomposition of **1** in subcritical water (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	T (°C)	Remaining $CF_3SO_3^-$ (%)	$F^-$ yield (%)
1	Ar	Fe	343	0	57.4
2	Ar	none	345	101	—
3	O <sub>2</sub>	none	343	67.5	23.5

## 参考文献

- H. Hori et al., 1) *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1049-1054; 2) *Catal. Today* **2012**, *196*, 132-136; 3) *Ind.Eng.Chem. Res.* **2013**, *52*,13622-13628.

イセエビの血糖上昇ホルモンの精製および構造決定

神尾勇稀 (神奈川大理)・山根史裕 (三重県栽培セ)

○大平剛 (神奈川大理)

【目的】甲殻類の眼柄内に存在するサイナス腺には様々な生理作用を有する神経ペプチドが貯蔵されている。それらの中で、甲殻類血糖上昇ホルモン (Crustacean hyperglycemic hormone, CHH) は、甲殻類の血糖値を制御する重要な分子である。本研究では重要な漁業対象種であるイセエビ *Panulirus japonicus* を実験材料とし、CHH の精製および構造決定を行うことを目的とした。

【方法および結果】2012年4月および2013年4月に三重県和具漁港で水揚げされた140尾のイセエビから眼柄を切除した。次いで、イセエビの眼柄内に存在するサイナス腺を実体顕微鏡下で摘出し、そこに含まれる神経ペプチドを抽出した。その粗抽出物を逆相のHPLCを用いて分画し、溶出された全ピークフラクションを分取した。それらピークフラクションに含まれる分子の分子量を、質量分析機を用いて測定した。その結果、2つのピーク産物が既知のCHHの分子量と近い値(8,000-9,000)を示した。それら2つピーク産物のうち、大きい方のピーク産物の血糖上昇活性を *in vivo* の投与実験で調べた。ピーク産物をイセエビ一尾あたり1 µg ずつ投与したところ、血リンパ中のグルコース濃度が有意に上昇した。このことから、このピーク産物はイセエビのCHHと考えられた。本研究では、このピーク産物をイセエビCHH-1 (Paj-CHH-1) と名付けた。Paj-CHH-1のN末端アミノ酸配列解析を行った結果、イセエビ科のアフリカミナミイセエビのCHHと非常に類似したアミノ配列であった。また、アカザエビ科のアメリカンロブスターのCHHとも類似していた。

クルマエビ造雄腺の摘出技術の確立

○杉岡浩行<sup>1</sup>、鶴岡慎哉<sup>1</sup>、朝比奈潔<sup>2</sup>、石坂紀子<sup>2</sup>、大平剛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>神奈川大・理・生物、<sup>2</sup>日大・生物資源・海洋生命

クルマエビの造雄腺 (AG) は輸精管の先端に存在するが、輸精管と AG を識別することは困難である。そこで本研究では、クルマエビの AG のみを摘出する技術の確立を目的とした。まず、クルマエビの雄性生殖器官をメチレンブルーで生体染色した。その結果、輸精管の先端に濃く染色される部位が見られた。その部位でのインスリン様造雄腺因子 (IAG) の遺伝子発現を *in situ* hybridization で調べた結果、IAG の mRNA が検出された。このことから、メチレンブルーで濃く染色された部位は AG であると思われた。

## カルボン酸とイミダゾリウムを有する双性イオン型両親媒性分子によるジャイアントベシクル形成

(東大院総合<sup>1</sup>・鈴鹿高専<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>・神奈川大理<sup>4</sup>) ○大倉優作<sup>1</sup>・栗原顕輔<sup>1</sup>・豊田太郎<sup>1</sup>・高倉克人<sup>2</sup>・景山義之<sup>3</sup>・鈴木健太郎<sup>4</sup>・菅原正<sup>4</sup>

### 【諸言】

ジャイアントベシクル(GV)と呼ばれるマイクロメートルサイズの袋状脂質二分子膜は、その膜構造やサイズの類似性から細胞膜モデルとして興味をもたれている。近年、人工のカチオン性膜分子またはアニオン性膜分子からなる GV について、外水相からの膜分子前駆体添加により肥大・分裂する自己生産系が構築されている。生体膜構成分子の多くは双性イオン型のリン脂質であることから、本研究では双性イオン型両親媒性分子に着目し、その自己集合化能や形成される GV の性質を調べることを目的とした。

### 【結果および考察】

双性イオン型両親媒性分子として、親水部にカルボキシ基とイミダゾリウム基を有し、一方の疎水部の末端にホルミル基を導入した両親媒性分子 (**V**) (図 1) を設計し、合成した。**V** について、臨界凝集濃度以上の酸解離定数(pKa)を滴定により測定

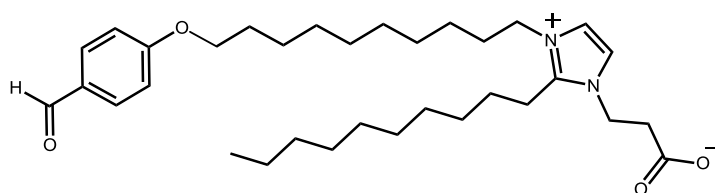


図 1. 双性イオン型両親媒性分子 **V** の構造

し、pKa は 3.6 と算出した。さらに **V** のプロトン付加体の分散液中で生成した GV の粒径は pH 依存性を示した。pH 5~9 での粒径は約 7  $\mu\text{m}$  であったが、より酸性側では平均粒径では約 5  $\mu\text{m}$ 、より塩基性側では平均粒径は約 3  $\mu\text{m}$  と小さくなり、また、粒径の均一性が増した。

強酸性条件や強塩基条件下での粒径は、中性付近より小さいとの顕微鏡観察の結果より、カルボキシル基の酸解離平衡による組成の違いに基づく GV の表面の電荷状態が粒径に大きく関与していることが考えられる。そこで、粒径の変化と GV 表面での親水部の酸解離の相関を検討するために、GV のゼータ電位を顕微鏡観察電気泳動法により測定し、GV の膜電荷と電場応答性について考察を加えた。

## Formation of a giant vesicle consisting of a zwitterionic amphiphile bearing imidazoliumyl propanoate

Yusaku Okura<sup>1</sup>, Kensuke Kurihara<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Katsuto Takakura<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kageyama<sup>3</sup>, Kentaro Suzuki<sup>4</sup>, and Tadashi Sugawara<sup>4</sup>

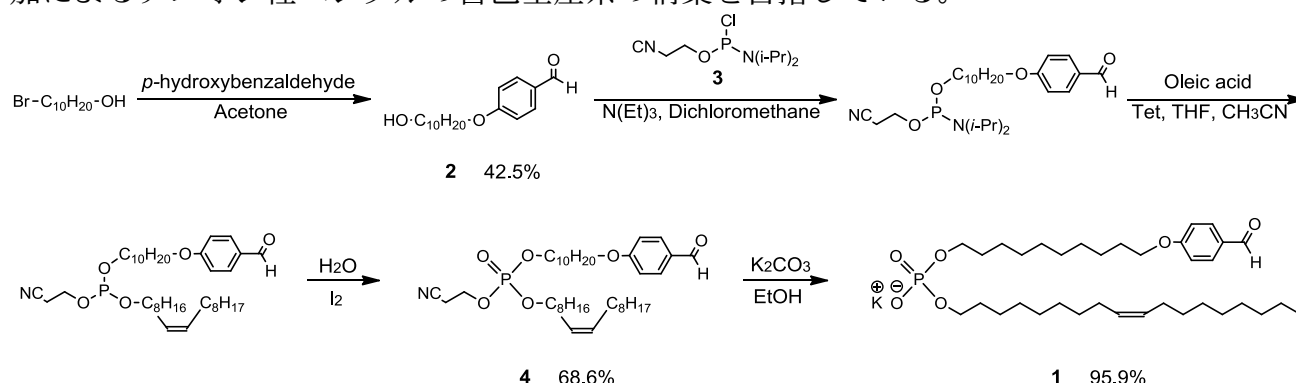
<sup>1</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, <sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

## ヘテロリン酸ジエステル構造を有するアニオン性両親媒性分子の合成とベシクルの形成

(東大院総合<sup>1</sup>・神奈川大理<sup>2</sup>) ○松尾宗征<sup>1</sup>・豊田太郎<sup>1</sup>・菅原正<sup>2</sup>

【緒言】近年、両親性分子が水中で形成する袋状に閉じた自己集合体であるベシクルを用いた自己生産系を構築する研究が、活発に展開されている。高倉らは、ベシクル形成可能な新規のカチオン性両親媒性分子(膜分子)を合成し、その膜分子に電解質をイミン結合させた膜分子前駆体をベシクルに添加することで、ベシクルが成長・分裂するカチオン性ベシクルの自己生産系を構築した。<sup>\*1</sup> 栗原らは、高倉らの自己生産系に DNA 複製反応システムを組み込むことで、ベシクル自己生産と DNA の自己複製が協同的に発現する人工細胞を作り出した。<sup>\*2</sup> 栗原らの人工細胞では、鋳型 DNA の内包時にポリアニオンである DNA がカチオン性膜分子と相互作用して、ベシクル形成が阻害されることを避けるため、アニオン性膜分子である POPG を添加している。しかし、POPG は自己生産に関与せず、分裂ごとに減少してしまうため、回帰的自己生産に適さない。そこで本研究では、アニオン性ベシクル自己生産系の構築を視野に入れ、新規アニオン性膜分子の設計と合成を行うことを目的とした。

【実験と結果】表題のアニオン性両親媒性分子は以下のように合成した。*n*-ブロモデカノールと *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドから、Williamson エーテル合成によって、目的物(1)の疎水部にあたる化合物(2)を合成した。ヘテロリン酸ジエステル部位をもつ目的物(1)の合成は、2 種のアルコールを段階的に置換しないと収率が低下する。そこで、本研究ではヘテロリン酸ジエステルを有する DNA の合成に使われているアミダイト法を用いることにした。3 価のリンの化合物であるアミダイト試薬(3)に、得られた化合物(2)とオレイルアルコールを段階的に置換させた後、ヨウ素でリンを 5 価に酸化し、GPC で精製することで化合物(4)を得た。この反応では、アミダイト試薬の塩素基をアルコールで置換する際の反応溶媒を、THF-アセニト混合溶媒からジクロロメタンにかえることで副生成物を著しく減少させることができた。化合物(4)からシアノエチル基を炭酸カリウムで脱保護し、目的物(1)を得た。得られた両親媒性分子(1)は、単独で水中で細胞サイズのベシクルを形成することを確認した。今後、膜分子(1)のアルデヒドと電解質のアミンを脱水縮合させた膜分子前駆体を合成し、膜分子前駆体添加によるアニオン性ベシクルの自己生産系の構築を目指している。

<sup>\*1</sup>K.Takakura *et al.*, *Langmuir*, **20** (10), 3832-3834 (2004)<sup>\*2</sup>K.Kurihara *et al.*, *Nature Chem.*, **3**, 775-781 (2011)

## Formation of Giant Vesicles Using Newly Synthesized Anionic Amphiphile Possessing a Phosphoric Heterodiester Structure

Muneyuki Matsuo<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Tadashi Sugawara<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

3P030

## ビオローゲン型分子ワイヤーで連結した 金ナノ粒子ネットワークにおける電子輸送

( 東大院・総合<sup>1</sup>, 名大院・理<sup>2</sup>, 神奈川大・理<sup>3</sup> )○ 尾又 清登<sup>1</sup>, 豊田 太郎<sup>1</sup>, 松下 未知雄<sup>2</sup>, 鈴木 健太郎<sup>3</sup>, 菅原 正<sup>3</sup>

## Electron transportation of gold nanoparticle network connected with viologen-type molecular wires

( The University of Tokyo<sup>1</sup>, Nagoya University<sup>2</sup>, Kanagawa University<sup>3</sup> )○ Kiyoto Omata<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>2</sup>, Kentaro Suzuki<sup>3</sup>, Tadashi Sugawara<sup>3</sup>

### 【序】

単分子計測とは異なる手法として、金ナノ粒子ネットワークを用いた計測が近年注目を集めている。この計測手法は、有機分子ワイヤーを金ナノ粒子と交互に化学吸着してマイクロメートルサイズの構造体を作製し、その導電特性を計測することで、間接的に単分子の導電特性を見積もることができる、Nano-on-Micro な測定法である。

これまでに、ビオローゲンの両端にアルキルメルカプト基を有する分子ワイヤー (**C3V**) で金ナノ粒子を連結したネットワーク ( 図 1 ) において、低温部のコンダクタンスが約 1000 倍増加することを確認した<sup>1</sup>。この変化は、ナノ粒子間のトンネル電子輸送における障壁が、**C3V** の還元によって著しく減少したために起こる現象と推測される。なおこの電子輸送は、還元された **C3V** のみを用いたパーコレーション伝導と考えられる。そこで、還元前後のネットワークの分光学的測定により、ネットワーク全体の導電挙動と **C3V** の還元体への変換率との関係について知見を得ることを目指した。

### 【実験】

シリコンゴムシート (5 mm 厚) を加工し、光路、電極設置口、溶液注入口を設けた。また、電気分解による析出物が光路を遮るのを防ぐため、セル内に堰を設けた。電極には市販の白金線および銀線をそれぞれ対電極、参照電極として使用した ( 図 2 )。銀線は予め塩酸溶液中で電気分解し、表面に塩化銀を析出させ、**C3V** / 電解質溶液 (0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> / CH<sub>3</sub>CN) で還元電位を校正した。

ITO 基板 ( 石英 t 0.5 mm、ITO 蒸着厚 100 nm ) を 0.34 mM **C3V** / アセトニトリル溶液およ

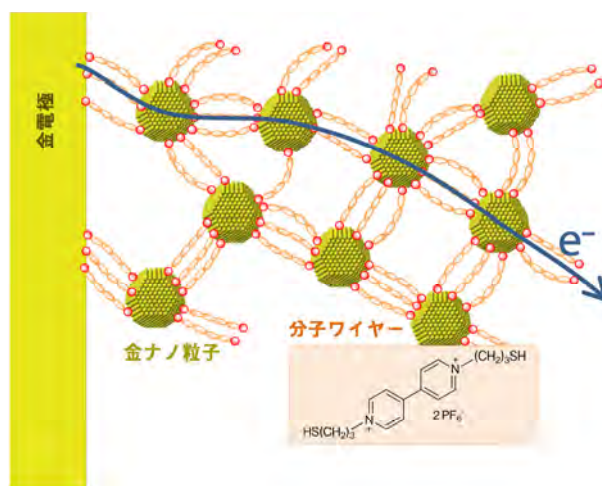


図 1. C3V で構築した金ナノ粒子ネットワークの構造 ( 模式図 )

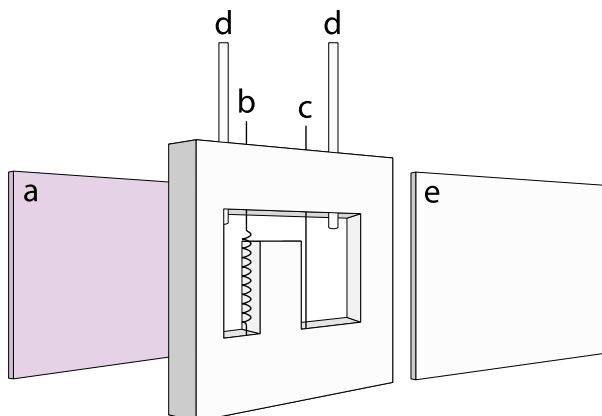


図 2. 自作の分光セル ( a: ネットワークを作製した ITO 基板、b: 白金電極、c: 銀-塩化銀電極、d: 溶液注入口、e: 石英ガラス基板 )



び 11 mM 金ナノ粒子 / トルエン溶液に交互に 5 回浸漬し、ITO 表面に金ナノ粒子ネットワークを作製した。金ナノ粒子溶液は、既報<sup>2</sup>の方法に従って調製した。

試料調製した ITO 基板を分光セルに取り付け、セル内に電解質溶液で満たし、溶液をアルゴンでバブリングした。ITO 基板に  $-0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$  を印加しながら、150 秒間隔でスキャンを繰り返した。

### 【結果と考察】

**C3V** 溶液の吸光分析において、ジカチオン種は 300–800 nm に全く吸収を示さないのに対して、カチオンラジカル種は 380 nm および 600 nm 付近に特徴的な吸収ピークを示す ( 図 3 )。一方、ITO 薄膜は 500 nm 未満の光線を大きく吸収する<sup>3</sup>。そこで今回の分析では、600 nm の吸収に着目した。

作製した銀–塩化銀電極の校正の結果、ジカチオン種の一電子還元は  $E_{1/2} = -0.4\text{ V vs. Ag / AgCl}$  で起こることが分かった。そのため、ネットワークの還元には  $-0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$  を印加した。

電界還元する前のスペクトルでは、極大波長 600 nm、半値幅 170 nm の吸収が観測された。これは、金ナノ粒子 ( 平均粒径 4 nm ) の表面プラズモン吸収によると考えられる。そこで電界還元中に吸収スペクトルを測定し、電界還元する前との差スペクトルを求めた。電圧印加から時間が経過するごとに 400–800 nm にわたって一様に吸光度が増加するとともに、580 nm 付近に新たな吸収ピークが出現した ( 図 4 )。全波長域にわたって一様に吸光度が増加したのは、還元による **C3V** の構造変化によって金ナノ粒子ネットワークの構造も変化し、ネットワーク内部での散乱が増大したためと考えられる。また、580 nm 付近に出現した吸収ピークは、**C3V** の還元種由来のものと考えられる。このことから、金ナノ粒子ネットワークを還元することで、ネットワーク中には **C3V** の還元種が生成していると考えられる。

### 【参考文献】

1. 尾又清登・豊田太郎・松下未知雄・鈴木健太郎・菅原正、日本化学会第 93 春季年会要旨集、講演番号 3PC-061 ( 2013 )
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 ( 1994 )
3. J. N. Richardson, Z. Aguilarb, N. Kavalb, S. E. Andriaa, T. Shtoykob, C. J. Seliskarb, W. R. Heinemanb, *Electrochimica Acta*, **48**, 4291 ( 2003 )

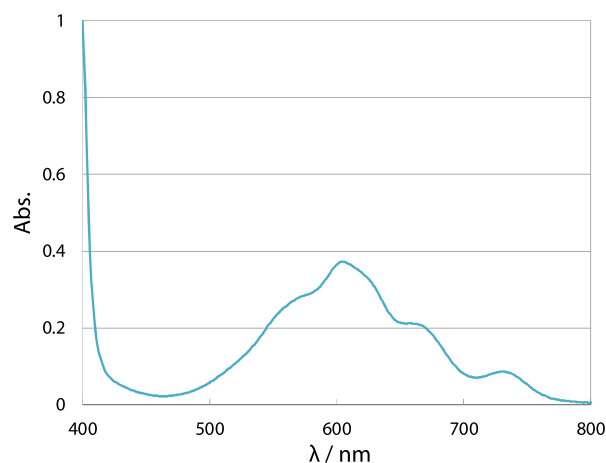


図 3. C3V カチオンラジカル種の UV / Vis 吸収スペクトル ( 0.34 mM アセトニトリル溶液 )

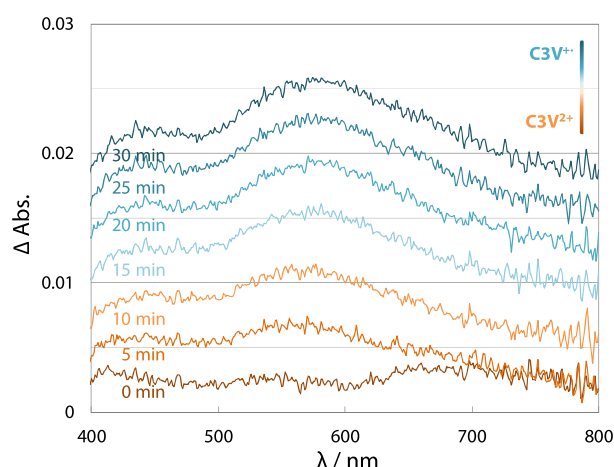


図 4. 還元に伴う金ナノ粒子ネットワークの UV / Vis 吸収スペクトルの経時変化

## アミド結合開裂の反応機構に関する理論研究

(神奈川県・理) ○植田智華子, 松原世明

## Theoretical study on the reaction mechanism of the amide bond cleavage

(Kanagawa Univ.) ○Chikako Ueta, Toshiaki Matsubara

【諸言】 アミドは安定的で反応しにくい。例えば、タンパク質やペプチドは体内で安定に存在し、アミド繊維は強靱性と耐熱性が極めて高い。その理由は、アミド結合が開裂しにくいからである。アミドの窒素原子上の電子がカルボニル基側に非局在化し、このことがアミド結合を強固にしている。このアミド結合を切断するには、酵素反応を用いるか、強酸や強塩基などの激しい反応条件を用いる必要があった。しかし、最近、中性あるいは室温近くの温和な条件下でもアミド結合が開裂する事例がいくつか報告され注目されている。これらの反応は、図1の path a または path b の反応機構で進行すると考えられている<sup>1)</sup>。しかしながら、Hutchby らは<sup>2)</sup>、R'をアリール基とした2,2,6,6-テトラメチルピペリジン由来のアミドのアミド結合が溶媒であるメタノールにより分解されることを報告し、図1の path a または path b とは全く異なった path c の反応機構を提案した。この反応機構では、Me基の立体障害によるアミド結合上の電子の非局在化の阻害やα炭素の水素が窒素に移動する最初の過程でのメタノール分子の水素移動の仲介が、反応を容易にしていると考えられている。本研究では、Hutchby らが提案した新たな反応機構 path c について量子化学計算により解析を行った。

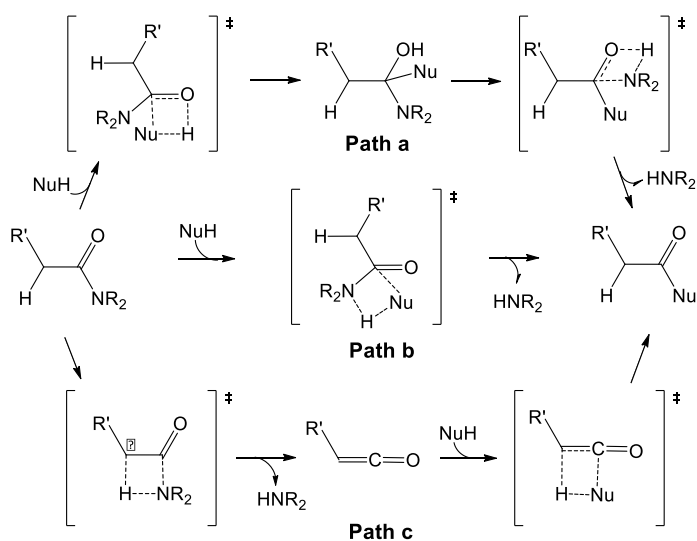


図1. アミド結合開裂の反応機構

【計算方法】 反応物として、R'基を水素としたアミド、1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(図2)を用いた。構造最適化は、密度汎関数法(B3LYP)により、6-311++G(d,p)基底系を用いて行った。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。反応座標は、IRC計算により確認した。さらに aug-cc-pVTZ 基底系を用い、エネルギーを計算した。溶媒は誘電体モデルにより考慮した。熱力学的パラメータの計算は、振動数を用い、298.15 Kで行った。全ての計算は、GAUSSIAN03プログラムを用いて行った。

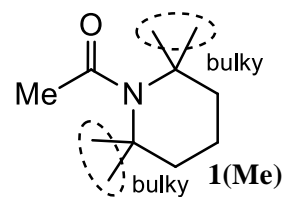


図2. 反応物

## 【結果と考察】

B3LYP/6-311++G(d,p)

レベルでの path c に含まれる平衡構造および遷移状態の最適化構造とエネルギープロフィールを図 3 に示す。最初の  $\alpha$  炭素の水素原子の移動が律速過程であり、実験的に提案されているように、この最初の過程が反応を制御する重要な過程である

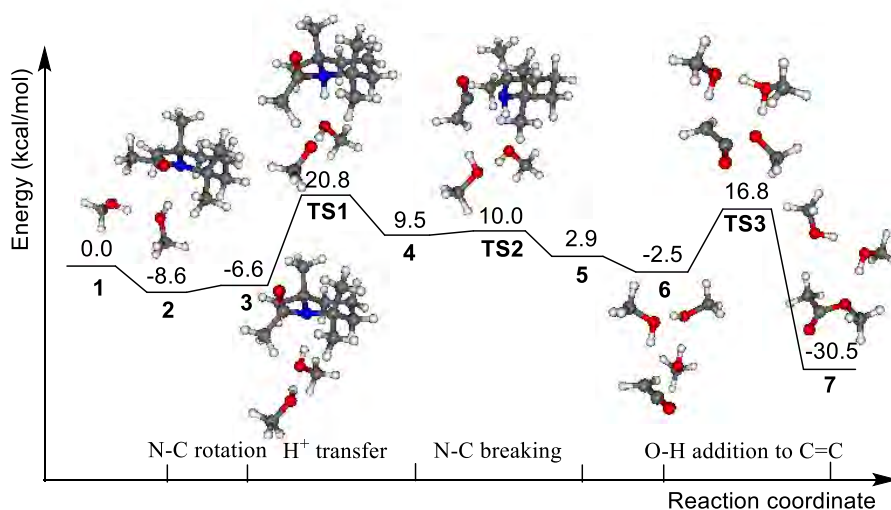


図 3. Path c のエネルギープロフィール

ことが分かった。また、 $\alpha$  炭素の水素が窒素に移動する  $3 \rightarrow \text{TS1} \rightarrow 4$  の過程で関与するメタノール分子の数は、2 個が最適であることが明らかになった。一方、最後の  $6 \rightarrow \text{TS3} \rightarrow 7$  の過程では反応に関わるメタノール分子は 3 個が最適であった。更に、かさ高い 4 つの Me 基がない 1-アセチルピペリジンの場合のエネルギープロフィールと比較した結果、この 4 つの Me 基の立体効果が反応を促進していることが分かった。その理由を解析した結果、実験的に提案されているように、4 つの Me 基の立体効果が N-C 軸回りのアシル基の回転エネルギーを減少させ、容易にアミド結合上の電子の非局在化が阻害されるためであることが分かった。ピペリジン環の 4 つの Me 基がある場合 **1(Me)** とない場合 **1(H)** においてアシル基を N-C 軸回りに回転させたときのエネルギー変化

を図 4(A) に示す。回転エネルギーは、4 つの Me 基の立体効果によって小さくて済んでいることがわかる。また、図 4(B) に示すように、回転によって **1(Me)** の C-N 結合は伸び C=O 結合は縮むことから、アミド結合上の電子の非局在化が阻害されている様子がわかる。当日は、path c をこれまで提案されてきた path a および path b と比較し、path c がエネルギー的に最も有利である理由を議論する。

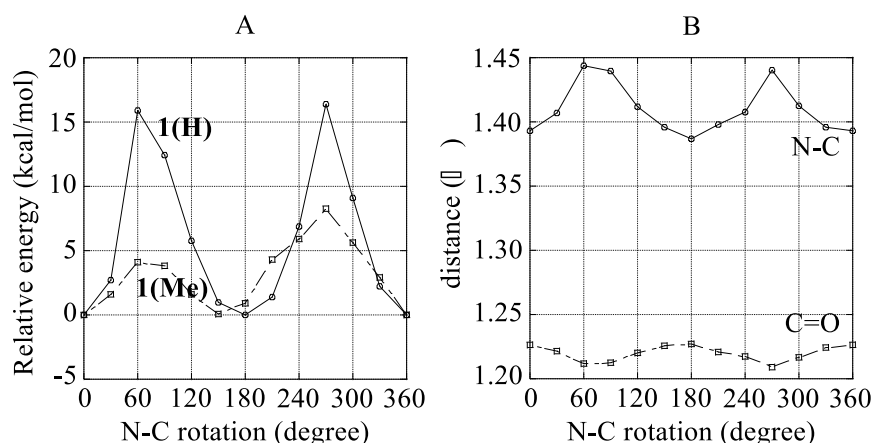


図 4. C-N 結合軸回りの回転による **1(Me)** および **1(H)** のエネルギー変化(A)と **1(Me)** の結合長変化(B)

## 【参考文献】

- 1) J. I. Mujika, J. M. Mercero, and X. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4445-4453 (2005).
- 2) M. Hutchby, C. E. Houlden, M. F. Haddow, Simon N. G. Tyler, G. C. Lloyd-Jones, and K. I. Booker-Milburn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 548 (2012).

## モデルプロトセルの Urchin 型形態変化

○松尾宗征<sup>1</sup>、栗原顕輔<sup>1</sup>、豊田太郎<sup>1,2</sup>、菅原正<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>東大院・総合、<sup>2</sup>東大院・複雑系生命システム研究センター、<sup>3</sup>神奈川大・理

### 【背景と目的】

「生命とは何か」という問いに対するアプローチとして、両親媒性分子からなる閉じた二分子膜のベシクルで細胞の境界である生体膜を模倣し、モデルプロトセルを構築する研究が行われている。我々の研究グループは、膜分子前駆体共存下で成長・分裂するカチオン性の両親媒性分子(膜分子)からなるベシクル型自己生産系[1]を基に、2種類のリン脂質を加えたハイブリッドベシクルを構築し、その内部でDNAの増幅が起こる条件を確立した。その結果、ベシクルの自己生産とDNAの自己複製とが化学的に連動したモデルプロトセルを実現した[2]。

我々のベシクル系では、ポリアニオンであるDNAが静電相互作用によって、カチオン性の膜分子や触媒分子を含むベシクル内膜に吸着し、局所的にリポプレックスが形成されることが示唆された。このリポプレックスの膜分子生産における触媒作用が、このモデルプロトセルの成長・分裂には重要であると考えているが、その詳細は不明のままである。そこで本研究では、形成されるリポプレックスに着目し、DNAの膜への吸着量がベシクル変形様式に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 【結果と考察】

凍結乾燥法により調製した脂質膜にDNA増幅反応液を加えベシクルを調製し、2回目のポリメラーゼ連鎖反応(PCR)でDNAを増幅した。その24時間後に膜分子前駆体を添加すると、Buddingによる分裂が起きた。一方、PCR後3日経ったモデルプロトセルに膜分子前駆体(2 mM)を加えると、形状が球形から不安定にゆらいだ後、全方向に複数のチューブがほぼ同時に伸び、球に多数のチューブが連結した形状(Urchin型と呼ぶ)に変形した(Fig. 1)。

Buddingは、リポプレックスが局所的に形成されることにより、膜の一部が変形しやすくなることで誘発される。これに対しUrchin型変形は、経過時間がより長く、DNAが内膜に全体的に張り付き、リポプレックスが全方向的に形成されたために誘発されたと考えられる。

今回の研究により、DNAの膜への吸着量によってベシクルや人工細胞の分裂様式を制御し得ることが示された。また、Urchin型変形の過程は、神経細胞が樹状突起を形成する過程に酷似しており、チューブ状ベシクルで人工細胞のネットワーク化ができれば新たな展開が期待される。

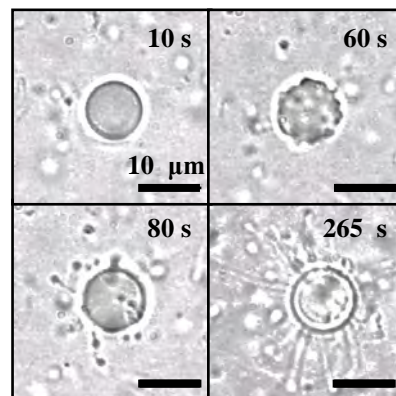


Fig. 1 モデルプロトセルのUrchin型変形

<sup>1</sup> K.Takakura, T.Sugawara, *Langmuir*, **20**(10), 3832-3834 (2004)

<sup>2</sup> K.Kurihara, T.Toyota, T.Sugawara, *et al.*, *Nature Chem.*, **3**, 775-781 (2011)

## 環境水への適用を目的とした凍結濃縮法の検討

(神奈川県) ○西本 右子・澤田 直孝・鈴木 祥弘

### 1. はじめに

ホウ素は環境中では河川水・地下水・海水・土壌に含まれており、特に温泉水では比較的高濃度に存在する。海域を除く公共用水域に排出される天然由来のホウ素は主として温泉水による。温泉水が流入する河川においてはホウ素が多く検出される場合がある。環境水中のホウ素除去を目的とした分析法の検討を行ってきた。凍結・融解過程における濃度変化を利用するモデル溶液を用いたこれまでの検討から、ホウ素は凍結時には水層に濃縮されるが、硝酸塩、亜硝酸塩が10 μM以上共存する場合には水層に濃縮されることがわかってきた。本研究では実試料として近隣の河川水及び海水試料の凍結融解過程における濃度変化を検討した。さらに凍結させた塩の水溶液への元素の吸着についても報告する。

### 2. 実験

凍結・融解過程における濃度変化の検討では、試料は近隣の環境水として金目川、相模川の河川水、及び河口付近の海水を用いた。凍結させた塩の水溶液への元素の吸着の検討では、0.1~1.0 mol/LのNaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>水溶液を用い、Bに加えて、Cr, Feについても検討した。測定はICP-AES (SHI SPS3500)を用いた。

### 3. 結果及び考察

測定に用いた河川水、海水のB濃度はそれぞれ、金目川 (0.024 ppm)、相模川 (0.06 ppm)、金目川河口海水 (距離0 m水深0 m: 2.8 ppm、距離1000 m水深0 m; 3.9 ppm、水深20 m; 4.0 ppm、距離2000 m水深0 m; 4.2 ppm、水深20 m; 4.3 ppm)、相模川河口海水 (距離0 m水深0 m; 0.8 ppm、距離1000 m水深0 m; 4.0 ppm、水深20 m; 4.3 ppm、距離2000 m水深0 m; 4.0 ppm、水深20 m; 4.1 ppm) いずれの試料も凍結・融解過程共に水相に濃縮した。この結果は比較的高濃度のB濃度が高い早川の河川水 (0.094 ppm) でも同様であった。

凍結した塩の水溶液への吸着実験では、B, Cr, Fe共に塩濃度の増加に伴って氷への吸着量が増加した。環境への負荷を低減した簡易な濃縮法としての可能性が示唆された。

本研究の一部は平成24年度 大学研究成果事業化促進事業 (神奈川県) の支援を受けたものです。

P1013

刀剣研磨に用いる天然砥石の成分分析2

(神奈川大理) ○<sup>あおやなぎ ゆうき</sup>青柳 佑希・<sup>たかおか まなみ</sup>高岡 真美・<sup>にしもと ゆうこ</sup>西本 右子

1. はじめに

日本刀の研磨には天然砥石の伊予砥、備水砥、改正砥、名倉砥、内曇砥などが用いられてきた。出土資料や文化財試料の復元においては、材質ばかりでなく、研磨の情報も重要である。本研究では、文化財試料への適用を目的として、前回報告した携帯型蛍光X線分析装置を用いて行った分析結果<sup>1)</sup>を、波長分散型蛍光X線分析の結果と比較した。元素の偏在が見られた試料ではマッピング測定も行った。

2. 実験

測定には波長分散型蛍光X線分析装置 (Rigaku 3370) を使用し、結果をNiton携帯型成分分析計 XL3t-950s (エネルギー分散型蛍光X線分析計) の結果と比較した。測定径はRigaku 3370が10 mm, XL3t-950sが8 mmである。エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (SII SEA 5120A) を用いて1 mm $\phi$ でのマッピング測定も行った。

試料は青砥2試料、鳴滝砥2試料、内曇2試料、改正砥2試料を中心に用い、対馬砥、名倉砥、大村、伊予砥の結果と比較した。

3. 結果

いずれの試料もSiの含有率で最大であり、Al, Fe, Ca, Kが含まれ、微量元素としては、Ti, Mn, Zrを含むことがわかった。Siの含有量は内曇>鳴滝砥>改正砥>青砥であり、含有量の差異も両測定結果で一致した。両測定値共にCaの含有量は青砥>改正砥>鳴滝砥=内曇、Feの含有量は青砥>鳴滝砥>改正砥=内曇であった。Feでは同種の砥石間で含有量の順が測定機種で一致しない場合もあった。測定部位の影響も考えられたため、さらに表面における元素分布 (マッピング) の測定を行った。その結果、外観が均一な部位では元素の偏在は少ないが、Fe, Mn, Tiなどの元素は多くの試料で濃度分布に偏在が見られることも明らかとなった。

以上より砥石の種類によって成分濃度に違いが見られ、複数の部位で測定することで携帯型の装置によっても主要元素と多くの微量元素については充分測定可能であると考えられた。

1) 分析化学会第61年会

P1031

メチルセルロースヒドロゲル中の水の状態に対するポリエチレングリコール添加の影響

(神奈川大理<sup>1</sup>・日立ハイテクサイエンス<sup>2</sup>) ○下田 英太<sup>1</sup>・柴田 健一<sup>2</sup>・西本 右子<sup>1</sup>

1. はじめに

メチルセルロース (MC) は環境負荷の少ない高分子であり、水溶液は加熱により熱可逆性のヒドロゲルを形成する。MC-水系にポリエチレングリコール (PEG) を添加した試料は、ゲル化前後で水の状態が異なり、ゲル化後ゾル状態に戻した試料では、ゲル化前と水の状態が異なり、再度ゲル化させるとゲル化開始温度が低下する。PEGの代わりにKClなどの塩を添加した場合もゲル化前後で水の状態が異なり、添加した塩の陽イオン半径や水和構造を反映した結果が得られることがわかった。本研究ではMC-水系にKCl及びPEGを添加した4成分系の試料について検討した。

2. 実験

試料は Methylcellulose (MC) (MC4000; Wako), KCl (Wako), Polyethylene glycol (PEG) (PEG1500, PEG6000, PEG10000, PEG20000; Wako) を使用し、MC濃度を構成ユニット比でモル分率  $1.0 \times 10^{-3}$ 、KCl濃度を  $0.10 \text{ mol/L}$ 、PEG濃度を構成ユニット比でモル分率  $0.02$  となるよう純水と混合し、試料とした。測定試料はゲル化温度以上である  $90^\circ\text{C}$  で24時間保持した後、 $4^\circ\text{C}$  で24~120時間保持した。測定装置はUV-VIS-NIR (JASCO V570)、DSC (SII NT X-DSC7000) を用い、ゲル化前後の試料を測定した。ゲル化過程は粘度測定 (AND SV-10) により昇温速度  $30^\circ\text{C/h}$  で測定し、RV-1Dを装着したDSC (SII NT) による測定も行った。

3. 結果及び考察

MC-PEG-KCl-水の4成分の試料ではDSC測定によりPEGと水の共晶の融解ピークが観測された。

PEG1500またはPEG6000を添加した試料は、一度ゲル化することによりPEGと水素結合している水分子が減少し、120時間後にはゲル化前の状態に戻った。PEG10000を添加した試料では、ゲル化後にPEGと水素結合している水分子が増加したことから、PEGの分子量6000と10000の間で水の状態が異なることがわかった。現在詳細な検討を行っている。

P1032

TG/MSとケモメトリクスによる樹脂複合材料の評価手法の検討

(ツルイ化学<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>・数値解析研<sup>4</sup>) ○三島 有二<sup>1</sup>・津越 敬寿<sup>2</sup>・齋藤 直昭<sup>2</sup>・西本 右子<sup>3</sup>・三井 利幸<sup>4</sup>

プラスチック材料において、複数の樹脂材料を複合化することでの高性能化することが一般的に行われている。その樹脂の組合せ・組成比は多岐にわたり、原材料の品質管理や市場に流通する製品の組成解析を困難としている。

我々はこれまで、TG-DTAとその熱分解発生ガス成分の分子イオン検出を可能とするソフトイオン化質量分析法を結合した複合分析装置を用いることで、様々な樹脂組成を反映した特徴的なマススペクトルを得られること報告してきた。更に、ソフトイオン化質量分析法で得たマススペクトルに多変量解析法の一つである改重回帰分析(DCR)法を適用しスペクトルマッチングすることで、代表的なポリマーアロイ製品の一つである耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) を解析し、その構成樹脂種・組成を評価できることを報告した。これらは、前処理やGC等の分離操作を要しない簡便な分析法である。

表 PP, E/P混合試料の含有量評価結果

	PP[wt%]	E/P[wt%]
Mixture-2	87.0 (-3.4)	13.0 (+3.4)

( )内は理論値との誤差[wt%]

本研究では、自動車用樹脂材料として多用されているポリプロピレン (PP) 複合材に着目し、その評価手法について検討した。

自動車用のPP複合材料は、主としてPPとエチレン/プロピレン共重合体 (E/P) で構成され、化学組成が類似するPPとE/Pの組成状態を評価することは極めて困難である。しかしながら、今回、ソフトイオン化法を用いることで、PPとE/Pより検出されるマスピークは一致するもののスペクトルパターンは特異的で、両者を容易に判別できた。そこで、PPとE/Pを混合したPP複合材模擬試料3種類を調製し (E/P含有量が約5~30 wt%)、その組成比評価を試みたところ、その混合組成を  $\pm 4 \text{ wt\%}$  以内の精度で評価することが可能であった。今回の検討におけるデータ解析処理は我々が開発した解析ソフトウェアを使用しており、一連の煩雑なデータ処理プロセスを意識することなく、目的とする評価結果を得ることができた。

## 静電霧化技術により生成した微小水滴の脱臭・除菌効果に関する基礎研究

(神奈川大理<sup>1</sup>・パナソニックエコシステムズ<sup>2</sup>・東工大院生命理工<sup>3</sup>) ○西本 右子<sup>1</sup>・佐々木 雄也<sup>1</sup>・  
川合 優<sup>1</sup>・稲垣 純<sup>2</sup>・岩沢 篤郎<sup>3</sup>

### 1. はじめに

空気中の水分に高電圧を印加して帯電した微小水滴（帯電微粒子水）を発生させるシステムである静電霧化技術は、空気浄化技術として用いられている。帯電微粒子水を照射したpH調整した水溶液中にはヒドロキシルラジカルが確認され、その量はpH 2付近が極大となることがわかった。本研究では食品や生体分野への応用を考え、基礎検討として、アミノ酸を含有する水溶液に帯電微粒子水を照射した。

### 2. 実験

相対湿度50%に調湿した35 cm×35 cm×40 cmのデシケータ中で、静電霧化による微小水滴発生機（パナソニック製ナノイー発生機を一部改良）を倒置し、放出口の直下2 cmの位置に、NaOH, HClを添加してpH3, 6, 9に調整したアミノ酸水溶液（Ala, Cys, Ser, Thr; 各0.5 mmol/L）1 mLをいれた直径3 cmのシャーレを設置し、60分間照射した。照射直後にスピントラップ剤を添加し、5分後に室温でESR測定した。測定はJEOL RE2X X-BANDを使用し、水溶液用扁平型セルで行った。スピントラップ剤にはラボテック製DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) を用いた。あわせて円二色性分散計（CD; Jasco J820）、サイクリックボルタンメトリー（CV; ALS CHi600C）による測定も行った。

### 3. 結果

CD測定より照射後の溶液中でのアミノ酸の溶存状態の変化はほとんどみられないことがわかった。照射後の溶液中のヒドロキシルラジカル量は、アミノ酸を含有しない場合は酸性側でのみ増加するが、アミノ酸を含有することで検討したpH領域全てで増加することがわかった。CV測定より、酸化性物質の増加も確認された。照射後60分で照射前の値に戻ることも確認した。



## H1013

## 〔熱分析研究懇談会〕

## 熱分析とラマン分光法同時測定 (DSC-Raman) を用いた PEG-MC の水溶液挙動

(パーキンエルマー<sup>1</sup>・神奈川大理<sup>2</sup>) ○鈴木 俊之<sup>1</sup>・西本 右子<sup>2</sup>

試料の特性は試料の構造、温度による状態変化に左右され、熱特性の違いは同一試料において異なる特性を示す要因となる。試料の熱特性の知見を得る上で各種熱分析は有効な技法である一方、熱分析の結果からは試料の構造変化の知見は得られず試料の特性解析を困難にする。そのため、近年熱特性解析に多く見られる XRD-DSC, TG/MS, TG/IR などを用いた転移や熱分解など熱分析法と定性技法を同時に測定する複合測定技法は同一試料の熱的变化をその構造と共に同時に取得できる点で有効とされる。試料の特性を検討おける複合測定は熱特性と構造解析を同時に行うためには、試料の温度が正確に取得でき、かつ、熱分析と定性分析の相互の影響が極めて少ない技法を選択することが重要である。DSC法は正確な転移温度とそのエンタルピー変化を分析可能であり、ラマン分光法は試料に接触なく構造を分析できる。これらの技法は共に試料の状態に依存せず、固体から溶液まで様々な状態の試料を検討できるが、これらを組合せてDSC法とラマン分光法の同時測定 (DSC-Raman) とすると、ラマン分光法に用いるレーザーが試料の温度に影響し、正確な熱特性解析を困難にしていた。そのため、DSC法とラマン分光法の同時測定を用いた検討は多くない。ここでDSC-RamanのDSC法に入力補償DSCを用い、ラマン分光法のレーザー照射に間欠レーザー照射を用いることで試料に外的温度変化与えず、DSC法から熱特性の検討とラマン分光法の構造変化の同時検討を可能にした (Fig. 1)。

Polyethylene Glycol (PEG)- Methyl cellulose (MC) 水溶液は保存状態によりゲルの状態を変化することが報告されている。PEG-MC 水溶液の挙動を温度トレーサブルな構造変化としてDSC-Ramanを用いて検討した結果を例にこれからの熱分析の方向性について報告する。

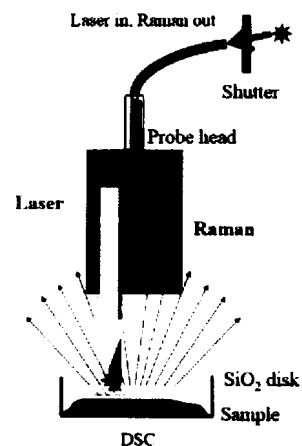


Fig. 1 schematic diagram of the probe head for DSC-Raman

P3037

ソフトイオン化質量分析法の樹脂製品分析への適用

(神戸工業試験場<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>) ○三島 有<sup>1</sup>・津越 敬寿<sup>2</sup>・齋藤 直昭<sup>2</sup>・西本 右子<sup>3</sup>

ソフトイオン化質量分析法は、電子イオン化法等の従来のイオン化法を用いる場合に比べて測定対象成分のフラグメント生成が少ないあるいは無いイオン化により、容易に分子量情報を得ることができ、GC等の分離操作なしでも多くの成分を識別することが可能である。このことは、リアルタイム計測と分析時間の短縮が可能となるだけでなく、分析に際しての前処理操作の軽減、GCカラムや測定条件の最適化、カラム交換/メンテナンスなどの煩雑な作業が大幅に軽減することができるため、スクリーニング分析に好適である。我々はこれまでに樹脂製品中の添加剤成分のスクリーニング分析や、樹脂種の判別・複合材料の評価法などの簡易評価手法について報告してきた。本発表では2つの異なるタイプのソフトイオン化質量分析装置を用いることで樹脂基材及び添加剤の両面から製品分析を行った適用例について報告する。

測定試料としては市販の樹脂製品を構成要素に分割し、個々のパーツについて発生ガス分析を行い、その検出成分から樹脂製品の基材・添加剤の推定を行った。使用した装置はキャノンアネルバ製IA-Lab (model: L-250G-IA) (DIP/IA-MS) とリガク製Thermomass Photo ([TG-DTA]/[PI-MS]) である。

これらのソフトイオン化質量分析装置の利点は分子イオン検出により試料性状を反映したユニークなデータが得られ易いことに加え、時間(温度)軸パラメータや分子イオンピークの繰返し間隔などから各分子ピークイオンの分類を直感的に行える点である(図1)。このような特徴は網羅的な評価を行う製品分析の際に好適であるので、複数の樹脂製品試料に対して本手法を適用し、それらの製品分析を行った。

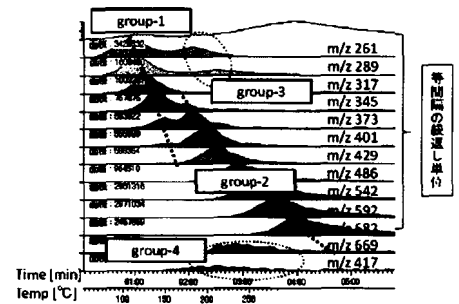


図1 DIP/IA-MSによるサーモMSイオングラム (ペットボトルのキャップ)

## コットンリントーを原料とするVOC吸着材

(神奈川大理<sup>1</sup>・AITC<sup>2</sup>・AIST<sup>3</sup>) ○白石 拓人<sup>1</sup>・山田 卓季<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>・岡部 敏弘<sup>2</sup>・津越 敬寿<sup>3</sup>・西本 右子<sup>1</sup>

## 1. はじめに

室内空気汚染対策に関する研究の一環として、木質系炭素材料の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOC) の吸着特性の検討を行っている。木質系炭素材料のVOC吸着特性はガスクロマトグラフィー (GC) により<sup>1)</sup>、VOC脱着特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型MS (IA MS) によりそれぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた<sup>2)</sup>。綿は塩害に強く、栽培により土壌の塩分濃度を低下させることができる。これまでコットンリントーはコットン紙など用途が限られていた。綿の用途開発の一環として木綿及び木綿炭を1273 Kで1時間と2時間水蒸気賦活処理を行った活性炭のVOC吸着特性を評価した。

## 2. 実験

試料は木綿炭、1273 Kで1時間及び2時間水蒸気賦活処理を行った木綿炭を使用した。比較として炭化前の木綿についても検討した。におい物質にはこれまでの結果を考慮し、室内に存在しうるVOCとしてCarvone, Menthone, Pulegone, Citronellol, Geraniol, Benzene, Toluene, p-Xyleneの計8種を用いた。実験操作及びGC測定条件は既報と同一とした。次ににおい物質吸着後の試料をバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離発生気体分析装置 (Canon ANELVA Technix, TIAS-254型) によりHe雰囲気下、300 K-573 K, 10 K/minで昇温測定した。またMicromeritics ASAP2010により比表面積・細孔径分布測定を行った。

## 3. 結果

木綿のVOC吸着率は15-35%程度であったが、芳香族化合物の吸着がみられなかった。木綿炭では炭化前と比較して3-12%のVOC吸着率の増加がみられ、芳香族化合物では特に吸着率が高くなった。1時間賦活処理後の試料では82-99%のVOC吸着率、2時間賦活処理後の試料ではほぼ100%のVOC吸着率となった。水蒸気賦活処理によって吸着率が著しく増加することが確認された。脱離特性についても報告する。

1) Y. Nishimoto et al.: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 31, 937-940 (2006)

2) T. Tsugoshi, M. Yoshiizumi, Y. Nishimoto, R. Ozao: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 32, 1075-1078 (2007)

## 次亜塩素酸のアミノ酸への作用と殺菌効果

(神奈川大理<sup>1</sup>・東工大院生命理工<sup>2</sup>) ○西本 右子<sup>1</sup>・佐々木 雄也<sup>1</sup>・岩澤 篤郎<sup>2</sup>

## 1. はじめに

強酸性電解水は栄養型細菌、抗酸菌、ウイルス、真菌をはじめ芽胞形成菌まで、広範な抗菌スペクトルを有し、殺菌因子である有効塩素（次亜塩素酸）の作用により即効的な殺菌効果を呈する。殺菌機構に関する基礎検討として、細菌や動植物に存在し、チオール基を有するグルタチオンや含硫アミノ酸であるL-Cysteine, L-Methionineに対する次亜塩素酸の作用を円二色性（CD）測定や<sup>13</sup>C NMRで検討した結果、アミノ酸の溶存状態変化から殺菌機構の検討が行えることがわかってきた。酸性電解水中の次亜塩素酸は-COOHに結合している $\alpha$ 炭素に結合した-NH<sub>2</sub>に作用すると考えられた。弱酸性からアルカリ性領域では次亜塩素酸の作用によりアミノ酸の溶存状態が変化していることがわかってきた。

## 2. 実験

電解水モデル溶液は、NaClO溶液を純水で希釈し、HClまたはNaOHでpH調整した。中性アミノ酸としてL-Alanine, L-Valine, L-Leucine, L-Isoleucineを取り上げ、電解水モデル溶液をアミノ酸濃度：次亜塩素酸濃度でモル比1:1となるように混合し、試料溶液とした。次亜塩素酸濃度はUVスペクトル法（SHIMADZU Multispec-1500 Hyper UV）で定量し、溶存状態をサイクリックボルタンメトリー（CV；ALS CHi 600C）で測定した。アミノ酸の溶存状態を円二色性分散計（CD；JASCO J 820）により、また分子構造変化をD<sub>2</sub>Oを混合直後に<sup>13</sup>C NMR（JEOL JNM ECP500）で測定した。殺菌効果試験は次亜塩素酸混合直後の試料溶液と混合後12時間静置した試料溶液について行い、条件は既報と同一である。

## 3. 結果及び考察

CD測定では、検討したすべてのL-アミノ酸において、200 nm付近に正のピークが観測されるが、次亜塩素酸を等モル添加した試料ではピーク強度が減少した。pH 6以上ではピーク形状が異なり、長波長側に負のピークもみられた。負側にみられたピークには経時変化が観測され、徐々にピーク強度が小さくなった。アミノ酸と次亜塩素酸の混合直後からの経時変化を15～30℃で検討したところピーク強度の変化には温度依存性があることがわかった。15℃では負側のピークは2時間以上維持されることがわかった。CVにおいてもボルタモグラムの経時変化が観測された。アミノ酸と次亜塩素酸を混合直後の試料について10℃で<sup>13</sup>C NMRの測定を行い、充分時間が経過して負側のピークが見られなくなった試料と結果を比較した。殺菌効果試験では即効的な殺菌効果はいずれも観測されないことがわかった。

## 出土砥石の成分分析—溜池遺跡出土砥石—

(神奈川大理) ○青柳 佑希・高岡 真美・西本 右子

## 1. はじめに

天然砥石は粒度の異なる砥石を組み合わせることで、効率よく美しく研磨することができる岩石である。刀剣研磨に用いられる天然砥石を中心に、成分分析を行ってきた。その結果砥石の種類によって成分濃度に違いがあることがわかり、微量元素が砥石を見分ける鍵になることが、さらに部位による偏在もみられることがわかってきた。本研究では、東京都溜池遺跡より出土された砥石から82点をとりあげ、エネルギー分散型蛍光X線装置により分析を行った。また市販砥石の分析結果との比較も行った。

## 2. 実験

測定にはエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (SII NT製SEA 5120A) を使用し測定を行った。測定はコリメーター1.0 mm  $\phi$ にて片面あたり5点を測定し、各部位の成分量について調べた。

試料は溜池遺跡出土砥石 (内訳: 青砥と考えられる試料4点、京都鳴滝砥60点 (うち3点は推定)、赤黒6点、沼田砥1点、白砥1点、その他不明な砥石10点) を使用し、非破壊非接触で分析した。

## 3. 結果

いずれの試料もSiの含有率が最大であり、Al, Fe, Ca, Kが含まれ、微量元素としては、Ti, Mn, Zrを含むことがわかった。また多くの箇所では偏在がみられ、FeとSiの濃度分布が逆転した関係となっていた。黒変部では、Feが比較的多く検出され、Siの検出量が少なくなっていた。この傾向はFeの濃度偏在が大きいほど顕著であった。砥石の種類ごとに比較すると京都鳴滝及び赤黒砥ではFeが平均して高い値で検出された。現在の市販砥石との比較についても報告する。

- 1) 分析化学会第61年会
- 2) 第73分析化学討論会

[神奈川大理, 日立ハイテクサイエンス] ○<sup>しもだえいた</sup>下田瑛太、<sup>しばたけんいち</sup>柴田健一、<sup>にしもとゆうこ</sup>西本右子

### 1. はじめに

メチルセルロース(MC)ヒドロゲルは、加熱によりゲル化する熱可逆性ゲルである。MCヒドロゲルはポリエチレングリコール(PEG)の添加によってゲル化温度を低下させることができ、添加量によってゲル化温度がある程度制御可能である。エチレンオキシド(EOX)のモル分率で0.05以上のPEG6000を添加したMCヒドロゲルでは、ゲル化後冷却して見掛けはゾル状態に戻った試料においても、水の状態はゲル化前と異なり、ゲルの状態を反映した結果が一定期間得られることがわかった。これはPEGの疎水基がゲル中のMCの架橋点に作用する結果と考えられた。水の状態分析手法として、共晶の融解過程(DSC)、水分子の近赤外領域のスペクトル測定(NIR)、水の<sup>17</sup>O NMRの3手法が有用である。本研究では、MCヒドロゲルに対するPEG6000のモル分率の影響を詳細に検討した。

### 2. 実験

試料はMethyl Cellulose 4000(Wako), PEG 6000 (Wako),を使用し、PEG濃度(構成ユニット比でモル分率0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07)、MC濃度(構成ユニット比でモル分率 $1.0 \times 10^{-3}$ )となるよう純水と混合し、試料とした。測定試料は、ゲル化温度以上である363Kで24時間加温した後、277Kに6, 24, 48, 72, 96, 144時間保持した。測定装置は、UV-VIS-NIR(JASCO V570)、DSC(SII NT Exstar6000 X-DSC7000)、<sup>17</sup>O NMR(JEOL ECA400)を用い、ゲル化前後の試料を測定した。また、ゲル化過程は粘度測定(AND SV10)により昇温速度30K/hで測定し、RV-1Dを装着したDSC測定(SII NT)も行った。

### 3. 結果

粘度測定の結果よりMCヒドロゲルは、EOXモル分率0.05以上のPEG6000を添加した場合は、EOXのモル分率に伴ってゲル化温度が低下するが、EOXモル分率0.04以下ではゲル化温度の低下は観測されないことがわかった。一度ゲル化した試料では、EOXモル分率0.04以下の場合にのみゲル化温度が低下した。

---

神奈川大学 理学部

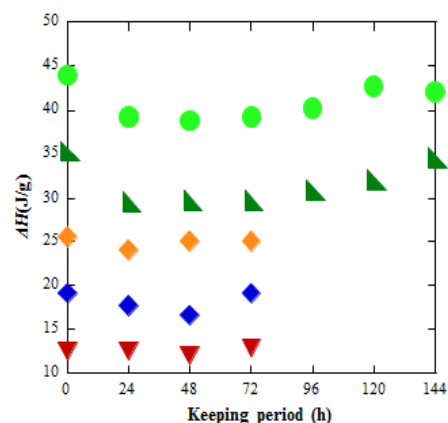
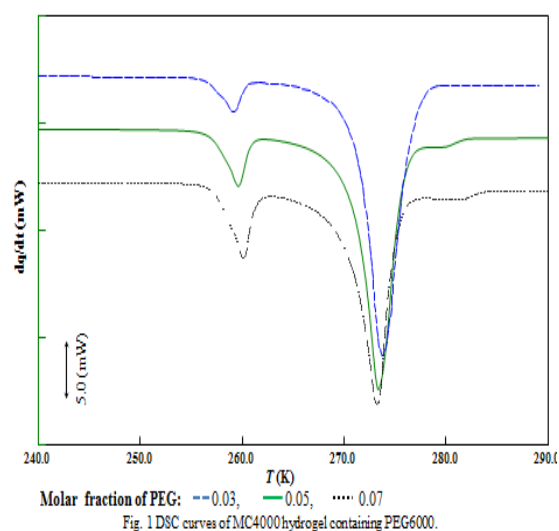
〒259-1293 平塚市土屋 2946

Tel:0463-59-4111

Fax:0463-58-9684

e-mail:y24moto@kanagawa-u.ac.jp

ゲル中の水の状態が維持される現象は、MC の疎水性相互作用によって形成されたゲルの架橋点上に PEG が疎水性相互作用し、冷却後見かけはゾル状態に戻った後も、ある程度ゲル中の状態を維持するためと考えている。Fig.1 に PEG を含む MC ヒドロゲルの DSC 曲線を示した。EOX モル分率 0.03 の試料においても明瞭な PEG と水の共晶の融解ピークが観測される。Fig.2 に共晶の融解熱量の変化を示した。EOX モル分率 0.05 以上では融解熱量がゲル化後減少し、4~5 日間後に徐々にゲル化前の値に戻っているが、EOX モル分率 0.04 以下ではゲル化によってほとんど変化しないことがわかる。この結果は 1200 nm 付近に観測される水素結合に関与する水の吸収ピークの結果からも支持された。MC ヒドロゲルの架橋点上に相互作用する PEG が不足しているためと考えるが、粘度測定の結果とあわせ、MC4000 ヒドロゲルでは EOX モル分率 0.05 が境界濃度と考えられた。



- 1) 西本右子,飯高佑一,柴田健一,相川徹,分析化学,60, 223-228(2011)
- 2) Y. NISHIMOTO, Y. UEHARA, M. INABA, H. SHIMIZU, ICAS 2011(2011)
- 3) Y. NISHIMOTO, Y. UEHARA, K.SHIBATA, 40<sup>th</sup> NATAS (2012)
- 4) Y. UEHARA, E. SHIMODA, K. SHINBATA, Y. NISHIMOTO, 15<sup>th</sup> ICTAC (2012)
- 5) Y. NISHIMOTO, E. SHIMODA, Y. UEHARA, T. SUZUKI, 41<sup>th</sup> NATAS (2013)

〔神奈川県、日立ハイテクサイエンス、AIST〕

しもだえいた、しばたけんいち、しらいしたくと、つごしたかひさ、にしもとゆうこ  
下田 瑛太、柴田 健一、白石 拓人、津越 敬寿、西本 右子

### 1. はじめに

高分子の劣化を引き起こす屋外環境因子として、光（紫外線）、熱（温度）、降雨・湿度（水）、環境汚染物質を含む化学物質、微生物などが考えられる。材料側の因子として、高次構造を含めた化学構造、不均一性、添加剤・安定剤、不純物などがあり、これらが複雑に関与している。親水性高分子であるメチルセルロース（MC）、ポリビニルアルコール（PVA）を取り上げ、汎用ポリマーである高密度ポリエチレン（HDPE）と比較して紫外線照射の影響の研究を行っている。高分子の特性に影響を与えると予想される 300 nm 以下の紫外線を照射した試料の熱分解過程の検討を行った結果、MC、PVA、HDPE に対する紫外線照射の影響が熱分析手法によって検討できることがわかった。またその影響は 290 nm と 270 nm で異なることもわかってきた。本研究では熱分解過程の詳細な検討と DSC による検討結果を報告する。

### 2. 実験

試料は Methyl Cellulose 4000(MW=88000 ; Wako), Polyvinyl alcohol (MW=115000; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, Polymer Sample Kit Catalog No.205), High density polyethylene (MW=125000; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, Polymer Sample Kit Catalog No.205)を使用した。TG はリアルビュー TG (SII NT), DSC は SII NT Exstar 6000 DSC 6220 を使用した。併せてスキマーインターフェースを用いた昇温脱離発生気体質量分析装置(Canon ANERVA Technix, TIAS-254 型)による熱分解過程の発生気体分析を行った。試料は自然科学研究機構基礎生物学研究所光学解析室において 270 nm (5.4~6.7 W/m<sup>2</sup>)及び 290 nm(10~12 W/m<sup>2</sup>)の紫外線照射を室温で 19 時間、38 時間行った。

### 3. 結果

HDPE では 400~500℃にかけて 1 段階の熱分解が、MC では 300~400℃にかけて 1 段階の熱分解が、PVA では水分の揮発の後に、200~300℃と 400~500℃に 2 段階の熱分解が観測される。各試料の熱分解過程を詳細に観測したところ、MC4000 の空気中の熱分解過程において、未照射試料は一旦固まった後に熱分解が進行するのに対し、270 nm、38 時間照射試料は分散した後に熱分解が進行することがわかった。

---

神奈川県 理学部

〒259-1293 平塚市土屋 2946

Tel:0463-59-4111

Fax:0463-58-9684

e-mail:y24moto@kanagawa-u.ac.jp



融解ピークが観測される PVA では、DSC 測定結果より、紫外線照射試料の融解ピーク温度が低温側に観測され、融解熱量も低下することがわかった。Fig.1 に結果を示した。

Table Melting enthalpy of PVA

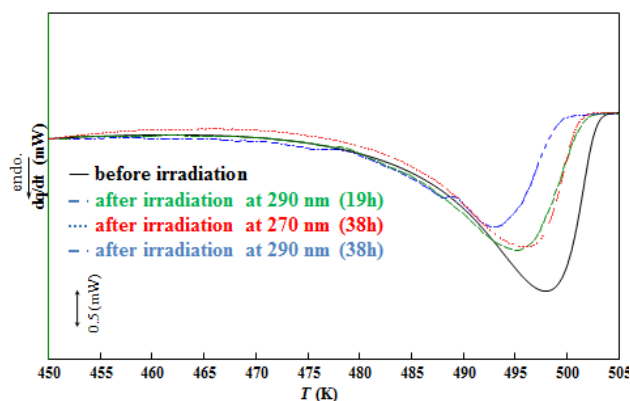


Fig.1 DSC curves of PVA.

		$\Delta H$ (J/g)
270 nm	38 h	65.6
290 nm	19 h	71.8
	38 h	56.7
Before irradiation		83.1

熱分解時に、MC では MW18,74,86 のピークが、PVA では 18, 70 のピークが観測される。現在さらに詳細な検討を進めており、紫外線照射の影響とあわせて報告する。

以上の結果より、MC, PVA, HDPE に対する紫外線照射の影響が熱分析手法によって検討できることがわかった。またその影響は 290 nm と 270 nm で異なると考えられた。

本研究は基礎生物学研究所大型スペクトログラフ共同利用実験(12-504, 13-505)により行った。

- 1) Y. Uehara, S. Yamada, T. Tsugoshi, and Y. Nishimoto: *6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011*, (2011).
- 2) 上原弓弦, 山田早季, 津越敬寿, 西本右子: 第 47 回熱測定討論会, (2011).
- 3) 西本右子, 山田早季, 下田瑛太, 上原弓弦: 第 18 回高分子分析討論会, (2012)

## 高分子試料の熱分解特性に対する紫外線照射の影響

## Influence of UltraViolet Irradiation for Thermal Decomposition of Polymer

○柴田 健一<sup>A</sup>, 下田 瑛太<sup>B</sup>, 西本 右子<sup>B</sup>, 市村 裕<sup>A</sup>, 岩佐 真行<sup>A</sup>

(A (株) 日立ハイテクサイエンス, B 神奈川大理)

○Kenichi Shibata<sup>A</sup>, Eita Shimoda<sup>B</sup>, Yuko Nishimoto<sup>B</sup>, Yutaka Ichimura<sup>A</sup>, Masayuki Iwasa<sup>A</sup><sup>(A)Hitachi High-Tech Science Corporation, <sup>B)Kanagawa University)</sup></sup>

## Abstract

It is well known that a degradation of polymer depends on ultraviolet irradiation. We examined High Density Polyethylene (HDPE), Methylcellulose (MC), and Polyvinyl alcohol (PVA). Influence of ultraviolet irradiation was observed at thermal decomposition temperature and activation energy. The thermal decomposition temperature and activation energy was decreased by ultraviolet irradiation in HDPE. Thermal decomposition of PVA became the lower temperature, but activation energy was increased. Influence of ultraviolet wave length was observed in the activation energy of PVA.

## 1. はじめに

高分子の劣化を引き起こす屋外環境因子として、光（紫外線）、熱（温度）、降雨・湿度（水）、環境汚染物質を含む化学物質、微生物などが考えられる。材料側の因子として、高次構造を含めた化学構造、不均一性、添加剤・安定剤、不純物などがあり、これらが複雑に関与している。我々は親水性高分子であるメチルセルロース（MC）、ポリビニルアルコール（PVA）を取り上げ、汎用ポリマーである高密度ポリエチレン（HDPE）と比較して紫外線照射の影響の研究を行っている。高分子の特性に影響を与えると予想される 300 nm 以下の紫外線を照射した試料の熱分解過程の検討を行った結果、MC, PVA, HDPE に対する紫外線照射の影響が熱分析手法によって検討できることが分かった<sup>1)</sup>。本研究では熱分解過程の詳細な検討を報告する。

## 2. 実験

試料として Methyl Cellulose 4000(MW=88000 ; Wako), Polyvinyl alcohol (MW=115000; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, Polymer Sample Kit Catalog No.205), High density polyethylene (MW=125000; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, Polymer Sample Kit Catalog No.205)を使用した。TG は STA7220(Hitachi High-Tech Science), DSC は DSC7000X(Hitachi High-Tech Science) を使用した。併せてスキーマインターフェースを用いた昇温脱離発生気体質量分析装置(Canon ANERVA Technix, TIAS-254型)による熱分解過程の発生気体分析を行った。試料は自然科学研究機構基礎生物学研究所光学解析室において 270 nm (5.4~6.7 W/m<sup>2</sup>)及び 290 nm(10~12 W/m<sup>2</sup>)の紫外線照射を室温で 19 時間、38 時間行った。

## 3. 結果

HDPE は紫外線の波長に依らず紫外線照射によって不活性雰囲気における熱分解開始温度が低温側にシフトし、分解過程の活性化エネルギーが低くなった。親水性高分子の PVA では、HDPE と同様に紫外線照射によって不活性雰囲気における分解開始温度が低温側にシフトしているが、分解過程の活性化エネルギーに紫外線の波長による差異が認められ、290 nm では活性化エネルギーが高くなる傾向であった。一方、同じ親水性高分子の MC では、HDPE と異なり、紫外線照射によって不活性雰囲気における分解開始温度が高温側にシフトしていることが分かった。また、分解過程における活性化エネルギーも反応率 30%までは高くなるが、反応率 40%以上では低くなることが分かった。以上のことから、高分子材料の紫外線劣化の評価に熱分析手法が有効であることが分かった。PVA と MC の熱分解過程では、それぞれ  $m/n=70$ 、 $m/n=74$  が熱分解の指標となることが分かっている<sup>2)</sup>。熱分解過程における紫外線照射の影響を検討するために、これらの発生量に着目した詳細な検討を報告する。

1)下田瑛太、柴田健一、白石拓人、津越敬寿、西本右子、第 18 回高分子分析討論会(2013)

2)T.Tsugoshi et.al., *Talanta*, **70**, 186-189(2006)

# 塩及びポリエチレングリコールを含むメチルセルロースヒドロゲルの状態分析

State Analysis of Methyl Cellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene Glycol

○下田瑛太<sup>a</sup>・鈴木俊之<sup>b</sup>・西本右子<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>神奈川大理, <sup>b</sup>(株)パーキンエルマージャパン)

Eita SHIMODA, Toshiyuki SUZUKI, Yuko NISHIMOTO

(Kanagawa Univ., PerkinElmer Japan Co. Ltd.)

**Abstract.** Methyl cellulose (MC) and Polyethylene Glycol (PEG) were considered to be environmentally and biologically friendly materials, and have been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic and viscous polymer. In this study, we focused on the MC-PEG- water system and MC-PEG-alkali chloride- water system at the water-rich region. The water state and the DSC-Raman measurements were investigated.

## 1. はじめに

メチルセルロース(MC)ヒドロゲルは、加熱によりゲル化する熱可逆性ゲルである。MC ヒドロゲルはポリエチレングリコール(PEG)または KCl などの塩の添加によってゲル化温度を低下させることができ、添加量によってゲル化温度がある程度制御可能である。エチレンオキシド (EOX) のモル分率で 0.05 以上の PEG6000 または 0.10 mol/L 以上の KCl, RbCl, CsCl を添加した MC ヒドロゲルでは、ゲル化後冷却して見掛けはゾル状態に戻った試料においても、水の状態はゲル化前と異なり、ゲルの状態を反映した結果が一定期間得られることがわかった。これは PEG の場合、PEG の疎水基がゲル中の MC の架橋点に作用する結果と考えられた。本研究では、MC ヒドロゲルに対する PEG6000 のモル分率の詳細な検討と、PEG とアルカリクロライド共存下での MC ヒドロゲルの詳細な検討を行った。これまで検討してきた DSC による共晶の融解過程に加えて、新たに DSC-Raman による測定も行った。

## 2. 実験

試料は Methyl Cellulose 4000 (Wako), PEG 6000 (Wako), NaCl, KCl, CsCl (Wako)を使用した。PEG のモル分率の詳細な検討では PEG 濃度 (EOX モル分率 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07)、MC 濃度 (構成ユニット比でモル分率  $1.0 \times 10^{-3}$ ) となるよう純水と混合し、試料とした。PEG 及びアルカリクロライド共存下での検討には、PEG 濃度 (EOX モル分率 0.02)、塩濃度 (0.10 mol/L)、MC 濃度 (構成ユニット比でモル分率  $1.0 \times 10^{-3}$ ) となるよう純水と混合し、試料とした。測定試料は、ゲル化温度以上である 363K で 24 時間加温した後、277K に 6, 24, 48, 72, 96, 144 時間保持した。測定装置は、UV-VIS-NIR (JASCO V570)、DSC (SII NT Exstar6000 X-DSC7000)、<sup>17</sup>O NMR (JEOL ECA400)を用い、ゲル化前後の試料を測定した。また、ゲル化過程は粘度測定 (AND SV10)により昇温速度 30K/h で測定し、あわせて DSC-Raman 測定 (PerkinElmer DSC 8500, Raman Station 400F)により測定条件 (Raman:100 mW, irradiation: 6 s, 一回照射, interval 10 s, 3200-200cm<sup>-1</sup>, DSC:試料量 8-9mg, シール容器使用 窒素気流下、昇温速度: 2K/min) を行った。レーザー照射による温度変動は 0.03K 以内である。

## 3. 結果と考察

### 3.1 MC ヒドロゲルに対する PEG のモル分率の影響

粘度測定の結果、MC ヒドロゲルは、EOX モル分率 0.05 以上の PEG を添加した場合は、EOX のモル分率に伴ってゲル化温度が低下するが、EOX モル分率 0.04 以下ではゲル化温度の低下は観測されないことがわかった。一度ゲル化した試料では、EOX モル分率 0.04 以下の場合にのみゲル化温度が低下した。そこで EOX モル分率 0, 0.05, 0.07 の PEG を含有する MC ヒドロゲルの DSC-Raman 測定を行った。PEG を含まない場合は水、-OCH<sub>3</sub>, C-O-C などの MC 鎖の信号強度が昇温により小さくなるが、EOX モル分率 0.05 では PEG, MC どちらの信号強度も変化はみられず、EOX モル分率 0.07 では PEG の信号強度が昇温により増加することがわかった。また昇温による水のピーク強度の減少は PEG のみ、MC のみでみられ、MC-PEG では減少しなかった。EOX モル分率 0.05 以上では共晶の融解熱量がゲル化後減少し、4~5 日後に徐々にゲル化前の値に戻っているが、EOX モル分率 0.04 以下ではゲル化によってほとんど変化しないことがわかった。この結果は 1200 nm 付近に観測される水素結合に関与する水の吸収ピークの結果からも支持された。MC ヒドロゲルの架橋点上に相互作用する PEG が不足しているためと考えるが、粘度測定の結果とあわせ、MC4000 ヒドロゲルでは EOX モル分率 0.05 が境界濃度と考えられた。

### 3.2 PEG とアルカリクロライド共存下での MC ヒドロゲル

KCl や CsCl を 0.10 mol/L 含有する場合、EOX モル分率 0.02 においても、ゲルの状態を反映した結果が 48 時間程度得られることがわかった。PEG を含まない場合の DSC 結果の比較から、MC ヒドロゲル中での PEG と陽イオンの相互作用による結果と考えられた。

## 4. 参考文献

Y. Uehara, E. Shimoda, Y. Iitaka, Y. Nishimoto.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, in press

## Elemental Analysis of Natural Whetstones

Y. Aoyanagi<sup>1</sup>, M. Takaoka<sup>1</sup>, Y. Nishimoto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka, 259-1293 Japan

\*y24moto@kanagawa-u.ac.jp

The natural whetstone is a specific rock to produce from the stratum. From a whetstone used for rough processing to a whetstone used for the last abrasion, there are various whetstones. The natural whetstone is not used as an industrial use now. Therefore there are few chemical studies of the nature whetstone. The study of the natural whetstone having superior performance is important.

In this study, the elemental analysis of several kinds of natural whetstones using X-ray fluorescence analysis was done. Element concentration varied according to the kind of the whetstone. In addition, distribution of the element concentration was seen. The result of measurements of excavated whetstones were also investigated and discussed.

### References

M. Takaoka; *Journal of the Japanese Society for the History of Medicine*, **58**, 67-74(2012) (in Japanese)

**Influence of UV irradiation on the thermal properties of Methyl cellulose and PVA**

\*K. Shibata<sup>1)</sup>, Y. Ichimura<sup>1)</sup>, M. Iwasa<sup>1)</sup>, T. Tsugoshi,<sup>2)</sup> E. Shimoda<sup>3)</sup>, Y. Uehara<sup>3)</sup>, and Y. Nishimoto<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Hitachi High-Tech Science Corporation, Tokyo, Japan,

<sup>2)</sup> AIST, Tsukuba, Japan

<sup>3)</sup> Kanagawa University, Department of Chemistry, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

\*[shibata-kenichi@hhs.hitachi-hitec.com](mailto:shibata-kenichi@hhs.hitachi-hitec.com)

Thermal properties of polymers are important of the index of the degradation. We paid attention to the influence of ultraviolet rays (UV) as a degradation factor. Methyl cellulose (MC) and polyvinyl alcohol (PVA) were considered to be environmentally and biologically friendly materials, and have been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic polymer. In this study, we focused on the thermal properties of MC and PVA which irradiated UV of 270 nm and 290 nm.

The melting enthalpy of the PVA was decreased by UV irradiation. The thermal decomposition temperature of the MC and the PVA was influenced by UV irradiation. The influence of the irradiation wavelength of 270 nm was different from 290 nm. The activation energy of the thermal decomposition was investigated. Evolved gas analysis using Ion attachment QMS was also investigated.

This study was carried out under the Cooperative Research Program for the Okazaki Large Spectrograph (13-505)

**References**

1) T. Tsugoshi et.al., *Talanta*, 70, 186-189 (2006).

## State Analysis of Methyl Cellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene Glycol

E. SHIMODA<sup>1</sup>, T. SUZUKI<sup>2</sup>, Y. NISHIMOTO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka, 259-1293 Japan

<sup>2</sup>PerkinElmer Japan Co. Ltd., Yokohama 240-0005 Japan

\*y24moto@kanagawa-u.ac.jp

Methyl cellulose (MC) and Polyethylene Glycol (PEG) were considered to be environmentally and biologically friendly materials, and have been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic and viscous polymer. In this study, we focused on the MC-PEG-water system at the water-rich region. The water state and the DSC-Raman measurements were investigated. MC-PEG-water systems in various molar fraction of ethylene oxide (EOX: constitutional repeating unit of PEG) to H<sub>2</sub>O were investigated by DSC, NIR (Near infrared spectroscopy) and <sup>17</sup>O NMR, in order to investigate the behavior of water molecules in MC-PEG hydrogel. The melting behavior of eutectic of PEG and water by DSC shows good agreement with those of NIR, NMR measurements.

When we added PEG with more than of EOX molar fraction 0.05, the MC hydrogel had decreased gelation temperature with a molar fraction of EOX, but, as a result of viscosity, the gelation temperature had not decreased in lower than EOX molar fraction 0.04. The DSC-Raman measurement was carried out. As for the sample which did not include PEG, the signal strength of MC chains such as water, -OCH<sub>3</sub>, C-O-C became small by heating, but the change was not seen in PEG nor MC signal strength in EOX molar fraction 0.05, and signal strength of the PEG increased in EOX molar fraction 0.07 by heating.

EOX molar fraction 0.05 was regarded as critical concentration with the MC4000 hydrogel.

### References

[1] Y. Uehara, E. Shimoda, Y. Iitaka, Y. Nishimoto.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, in press

[2] Y. Nishimoto, Y. Iitaka, K. Shibata, T. Aikawa, *BUNSEKI KAGAKU*, **60**, 223-228 (2011). (in Japanese)

## Separation and Concentration System of Minor Element with a Freeze and Melt Process of Environmental Water

Y. Nishimoto<sup>1\*</sup>, N. Oda<sup>1</sup>, T. Takei<sup>1</sup>, Y. Suzuki<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka, 259-1293 Japan

\*y24moto@kanagawa-u.ac.jp

A separation and concentration system of boron with freeze and melt process of environmental water such as river water and sea water was established. This method is applicable to relatively large-volume of environmental water without using a harmful reagent. We used the sea water and the river water as the environmental sample. Boron in seawater or the river water is concentrated by dissolving in a eutectic mixture of NaCl and water at a freeze process. This method will be applicable to the other minor metal element.

Sodium chloride and water forms a eutectic of salt and ice at low temperature. The melting point of the eutectic is around 251 K. We have found that the eutectic of NaCl and water forms complexes with oxygen, hydrogen sulfide and carbon dioxide. The oxygen adducts of the eutectic of NaCl and water interacts with amino acids or sugars. We thought that B in the environmental water dissolved in eutectic mixture of NaCl and water. We passed an aqueous boron solution to the crushed frozen salt solution and examined adsorption to the ice of B. The quantity of adsorption of B increased with salt concentration of the ice. The quantities of adsorption of Pb, Cd and Cr also increases with the salt concentration of the ice

### References

[1] S. Fujiwara and Y. Nishimoto, *Anal. Sci.*, **14**, 507 (1998).

[2] S. Fujiwara and Y. Nishimoto, *Anal. Sci.*, **7**, 687 (1991).

## VOC-Adsorption and Desorption Properties of Charcoal and Steam Activated Charcoal

T. Shiraishi<sup>1</sup>, S. Yamada<sup>1</sup>, Y. Kataoaka<sup>1</sup>, T. Okabe<sup>2</sup>, T. Tsugoshi<sup>3</sup>, Y. Nishimoto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka, 259-1293 Japan

<sup>2</sup>AITC, Aomori, Aomori, 030-0142 Japan

<sup>3</sup>NMJ-AIST, Umezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-8563 Japan

\*y24moto@kanagawa-u.ac.jp

The carbonaceous materials, such as activated carbon, are used as a deodorant of an air-conditioning machine. The volatile organic compound (VOC)-adsorption and VOC-desorption behavior from carbonaceous materials are interest from the viewpoint of indoor air-quality control. The VOC-adsorption properties of carbonized materials prepared from carbonaceous materials such as scraped wood were estimated using head space gas chromatography (GC). EGA-ion attachment (IA) MS with skimmer interface can be used to monitor VOC desorption from carbonized woody materials that has adsorbed VOC. Carbonaceous materials differ in physical properties, such as specific surface area, pore structure and pore size, depending on starting materials. These materials are attracting attention as good absorbers of VOCs.

In this study, the VOC-adsorption and desorption properties of steam activated carbonized cotton linter, steam activated 'Oga Tan' (Japanese Briquette Charcoal) and steam activated apple based charcoal were investigated. The results obtained compared from carbonized cotton linter, 'Oga Tan' and apple based charcoal. The VOC-adsorption properties of steam activated charcoal have improved remarkably as compared with charcoal. The adsorption properties of cotton linter were similar to apple waste.

Thermal properties, specific surface areas, pore diameters and pore volumes of steam activated charcoals were also investigated and discussed.

### References

[1] Y. Nishimoto et al.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**,937-940 (2006).

[2] T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**,1075-1078 (2007).

[3] R.Ozao, Y.Nishimoto, T.Okabe: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**,925-928 (2007)

[4]Y.Mishima, H.Yoshida, K.Hino S.Onuki, T.Tsugoshi, N.Saito, Y. Nishimoto, *BUNSEKI KAGAKU*, **60**,261-267(2011)



P-2

コハクオナジマイマイおよびその近縁種の黄色蛍光物質

○伊集院久子<sup>1</sup>・重田紗季江<sup>2</sup>・品田麻美<sup>2</sup>・中島愛乃<sup>2</sup>・渡邊信子<sup>2</sup>・浅見崇比呂<sup>3</sup>・松本正勝<sup>1</sup>  
 神奈川大光機能性材料研究所<sup>1</sup>，神奈川大理<sup>2</sup>，信州大理<sup>3</sup>

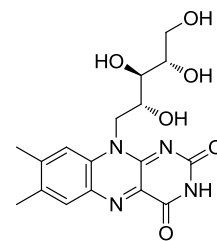
[緒言]

コハクオナジマイマイ(*Bradybaena pellucida*)は直径 1cm 程度の殻を有し、殻の下の外套膜に黄色の蛍光性色素を蓄積している極めて稀なカタツムリである[1]。元来西日本にのみ分布する日本固有の種類であったが、国内外来種として房総半島や平塚市土屋地区（神奈川大理学部周辺）の他、関東の数ヶ所で生息が近年確認されている。コハクオナジマイマイが何のために蛍光物質を蓄積しているかは今のところ明らかではないが、日中にも行動するという事を考えると、外套膜の下に存在する内臓を紫外線から守るためではないかと考えられる。そこで、この黄色蛍光物質の単離・同定を試みたところ、コハクオナジマイマイが有する黄色蛍光物質の1つが riboflavin (vitamin B<sub>2</sub>)であることを明らかにした (Fig.1) [2]。



コハクオナジマイマイ  
*Bradybaena pellucida*

またコハクオナジマイマイ以外にも対馬に生息するウスカワマイマイモドキ、北海道に生息するヒメマイマイが外套膜に黄色蛍光物質を有することが最近わかった。一方、コハクオナジマイマイの近縁種であるオナジマイマイと、ウスカワマイマイモドキの近縁種であるウスカワマイマイではそれらの外套膜は黄色蛍光を示さないが、これら近縁種が黄色蛍光物質を蓄積しているか否かに関しては興味を持たれるところである。そこで、本研究ではコハクオナジマイマイ、オナジマイマイ、ウスカワマイマイモドキとウスカワマイマイの4種類について黄色蛍光物質の有無そしてそれらを有してるとすればその量について調査したので報告する。



riboflavin

[結果]

コハクオナジマイマイとその近縁種であるオナジマイマイの外套膜切片の蛍光スペクトルを測定したところ、オナジマイマイでは黄色蛍光は観測されなかった(Fig.2)。次に、体内の黄色蛍光物質を効率良く単離する方法について検討したところ、カタツムリを凍結乾燥後乳鉢ですり潰した試料に 0.1N 塩酸水溶液を加えて 80°C で加熱抽出する方法が良いことがわかった。この方法で得た抽出液を遠心分離後、上清を HPLC を用いて定量した。その結果、コハクオナジマイマイだけでなくウスカワマイマイモドキ、さらには黄色蛍光を示さなかった近縁種のオナジマイマイおよびウスカワマイマイも riboflavin を有していることが明らかとなった。また、HPLC の保持時間から riboflavin 以外にも riboflavin 関連物質である flavin adenine dinucleotide (FAD) および flavin mononucleotide (FMN) が含まれていると推察されるが、現在確認中である。

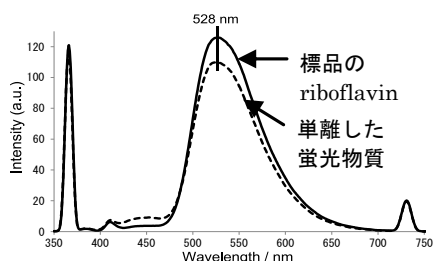


Fig.1 単離した黄色の蛍光物質と標品の riboflavin の蛍光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}}=366 \text{ nm}$ )

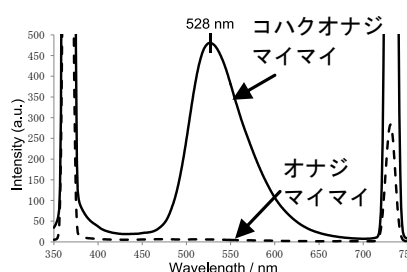


Fig.2 コハクオナジマイマイとオナジマイマイの外套膜切片の蛍光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}}=366 \text{ nm}$ )

[参考文献]

- [1]K. Seki, A. Wiwegweaw, T. Asami, *Zool. Sci.* **2008**, 25, 1212-1219.
- [2]重田、品田、中島、石井、伊集院、渡辺、浅見、松本 生物発光化学発光研究会 第29回学術講演会 P2, 東京, 2012.

(神奈川大工<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute<sup>2</sup>) ○津田 喬史<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, 橋本 真成<sup>1</sup>,Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, 郡司 貴雄<sup>1</sup>, 金子 信悟<sup>1</sup>, 小林 玄器<sup>1</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

## Synthesis and Photocatalytic Activity of Ordered Intermetallic Compounds Co-catalysts/Photocatalyst

Takashi Tsuda<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, Masanari Hashimoto<sup>1</sup>, Arockim John Jeevagan<sup>1</sup>, Takao Gunji<sup>1</sup>,Shingo Kaneko<sup>1</sup>, Genki Kobayashi<sup>1</sup>, Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>, (Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute<sup>2</sup>)

**1. 目的** 光触媒材料はPtナノ粒子(NPs)のような助触媒を表面に担持することによって光触媒活性が向上することが知られている。これまでに、光触媒上で起こる酸化や還元反応の助触媒としてPt, Ag, Cu<sup>2+</sup>など様々な金属や金属イオンが検討されている。しかし、二種以上の金属を用いた助触媒の研究はほとんど行われていない。我々のグループでは、Pt系金属間化合物がメタノールの酸化反応などの電極触媒としてPtを上回る触媒性能を示すことを報告している[1-3]。本研究では、Pt系金属間化合物を光触媒の助触媒として担持させる方法と金属間化合物を助触媒として用いた場合の光触媒活性について検討した。

**2. 方法** 金属間化合物助触媒/光触媒材料の合成は、室温、不活性ガス雰囲気下で行った。NPsの前駆体としては、Pt NPs/TiO<sub>2</sub>の場合、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O, Pt<sub>3</sub>Ti NPs/TiO<sub>2</sub>の場合、Pt(COD)Cl<sub>2</sub> およびTiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>, PtPb NPs/TiO<sub>2</sub>の場合、Pt(COD)Cl<sub>2</sub> およびPb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を用いた。還元剤としてはNaBH<sub>4</sub>, あるいはSodium naphthalideなどを用いた。合成した試料のキャラクタリゼーションには、XRD, TEM, XPS, UV-Vis測定を用いた。光触媒活性の測定では閉鎖循環系反応装置を用い、紫外光照射下(あるいは可視光照射下)でNPs/TiO<sub>2</sub> (0.1 g)による光分解反応を行い、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>などの生成量をガスクロマトグラフィーを用いてモニタリングした。

**3. 結果および考察** Fig. 1は合成したPtPb/TiO<sub>2</sub>のTEM像である。TiO<sub>2</sub>表面に均一に数ナノメートルサイズのナノ粒子が担持されている様子が確認できる。さらにXRD測定(Fig. 2)により、結晶構造の帰属を行ったところ、TiO<sub>2</sub>の結晶構造パターンとPtPb金属間化合物のパター

ンが観察され、PtPb金属間化合物の生成が確認できた。また同様の方法によってPt<sub>3</sub>Ti/TiO<sub>2</sub>, PtPb/WO<sub>3</sub>などの合成にも成功した。講演ではこれらの触媒活性について報告する。

**参考文献** [1] Govindachetty Saravanan et al., *Electrochim. Acta*, **99**, 15-21 (2013). [2] Futoshi Matsumoto, *Electrochemistry*, **80(3)**, 132-138 (2012), [3] Hideki Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130(16)**, 5452-5458 (2008).

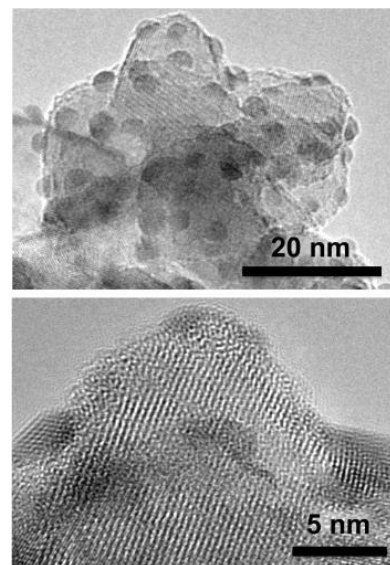


Fig.1 TEM images of synthesized TiO<sub>2</sub>-supported PtPb intermetallic nanoparticles.

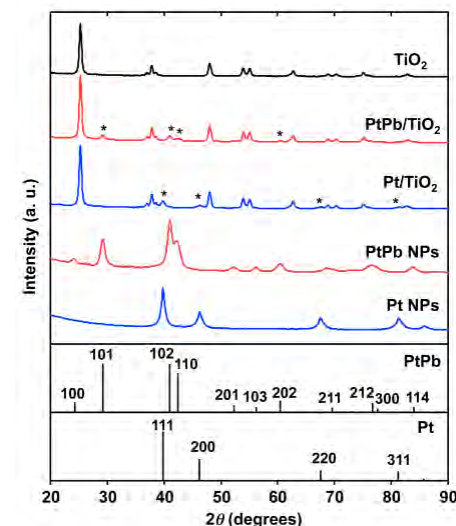


Fig.2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> support, Pt NPs, PtPb NPs, Pt/TiO<sub>2</sub> and PtPb/TiO<sub>2</sub>.

(神奈川大工<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute<sup>2</sup>) ○郡司 貴雄<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, 臼井 将<sup>1</sup>,

Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, 津田 喬史<sup>1</sup>, 金子 信悟<sup>1</sup>, 小林 玄器<sup>1</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

Application of Ordered Intermetallic Compounds as a Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Takao Gunji<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, Shou Usui<sup>1</sup>, Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, Takashi Tsuda<sup>1</sup>,

Shingo Kaneko<sup>1</sup>, Genki Kobayashi<sup>1</sup>, Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>, (Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute<sup>2</sup>)

**1. 目的** 固体高分子型燃料電池の酸素極は Pt が電極触媒として用いられているが, Pt を用いた場合においても, 高い過電圧を生じるため発電効率が悪いなどの問題が残っている。我々は Pt ベースの金属間化合物を燃料極の電極触媒として適用することにより, 触媒活性とその活性の安定性が大きく向上することを報告してきた[1-3]。本研究では, 酸素極の電極触媒(酸素還元反応(ORR)触媒)に着目し, 触媒表面の結晶構造を変化させることによって, ORR の触媒活性がどのように変化するかについて検討した。

**2. 方法** Pt<sub>3</sub>Ti ナノ粒子(NPs)担持 carbon black(CB, Vulcan-72R)の合成は, すべて Schlenk line を用いて, 室温, 不活性雰囲気下で行った。前駆体として Pt(COD)Cl<sub>2</sub>, Ti(THF)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> を用いた。さらに合成されたサンプルを異なった温度(300~900 °C)でアニール処理を施すことにより, 原子秩序性の異なった NPs を得た。電極触媒活性の評価では, Nafion を用いて NPs/CB あるいは NPs/TiO<sub>2</sub> を固定した直径 6 mm のグラシーカーボン電極を用い, 酸素飽和 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中, 2000 rpm, 10 mVs<sup>-1</sup> の条件で回転電極ボルタメトリーを行った。

**3. 結果および考察** Fig. 1 に合成した Pt<sub>3</sub>Ti NPs および各温度でアニール処理したサンプルの XRD 測定結果を示す。Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物が持つ Cu<sub>3</sub>Au タイプの結晶構造で計算される(111)面のピークがアニール温度の上昇に伴い増加していることが観察された。この (111) 面のピークは Pt と Ti が不規則に並んだ FCC タイプの結晶構造においても観察されるが, 900 °C でアニールしたサンプルにおいて Cu<sub>3</sub>Au 構造に関する(110)面のピークが観察されていることから,

900 °C アニールでは Pt と Ti が規則的に並んだ金属間化合物を形成すると結論した。さらに TEM 観察によって, Cu<sub>3</sub>Au への結晶化度合いが高くなるに従い, (111)と(001)面が NPs 表面に露出するようになることを確認した。また, すべてのサンプルにおいて Pt<sub>3</sub>Ti NPs 径は変化せず, 結晶化度のみが変化していることを粒子径分布から確認した。Fig. 2 にこれらのサンプルの ORR 活性測定結果を示す。ORR 活性はアニールを行わなかったサンプルで最も高く, 結晶化度が高くなると活性が低下する挙動が観察された。この原因は, アニールによって露出する(111), (001)面の触媒活性が低いことによると考察した。

**参考文献** [1] Govindachetty Saravanan et al., *Electrochim. Acta*,

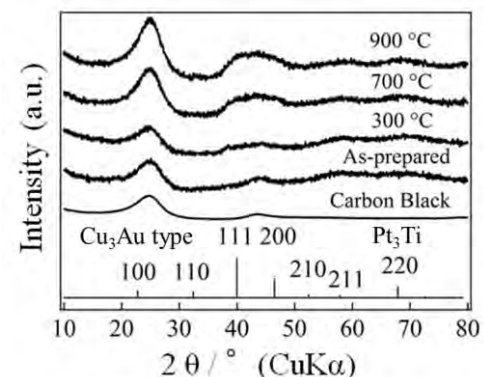


Fig.1 合成した各種サンプルの X 線回折図形

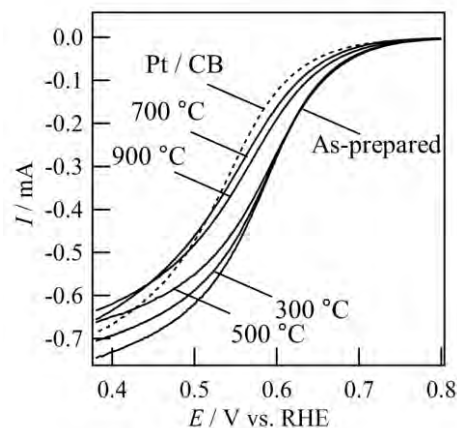


Fig.2 合成した各種サンプルの酸素還元反応に関するボルタモグラム. 0.1 M KOH (O<sub>2</sub> 雰囲気下)

電気化学会 2013 年度秋季大会 金属間化合物の固体高分子型燃料電池用カソード電極触媒としての適用

(神奈川大工<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute<sup>2</sup>) ○郡司 貴雄<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, 臼井 将<sup>1</sup>,

Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, 津田 喬史<sup>1</sup>, 金子 信悟<sup>1</sup>, 小林 玄器<sup>1</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

Application of Ordered Intermetallic Compounds as a Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Takao Gunji<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, Shou Usui<sup>1</sup>, Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, Takashi Tsuda<sup>1</sup>,

Shingo Kaneko<sup>1</sup>, Genki Kobayashi<sup>1</sup>, Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>, (Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute<sup>2</sup>)

99, 15-21 (2013). [2] Futoshi Matsumoto, *Electrochemistry*, **80(3)**, 132-138

(2012). [3] Hideki Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130(16)**, 5452-5458

(2008).

金属間化合物ナノ粒子助触媒/WO<sub>3</sub> 光触媒  
の合成と触媒特性

Synthesis and Photocatalytic Activity of Ordered

Intermetallic Compound Nanoparticle/WO<sub>3</sub> Photocatalyst

○津田喬史(T. Tsuda)<sup>1</sup>, Govindachetty Saravanan<sup>2</sup>, 橋本真成(M. Hashimoto)<sup>1</sup>,

Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, 郡司貴雄(T. Gunji)<sup>1</sup>, 金子信悟(S. Kaneko)<sup>3</sup>,

宮内雅浩(M. Miyauchi)<sup>4</sup>, 松本 太(F. Matsumoto)<sup>1</sup>

神奈川大工学部<sup>1</sup>, CSIR-National Environmental Engineering Research Institute (CSIR-NEERI)<sup>2</sup>,

神奈川大工学研究所<sup>3</sup>, 東京工業大学大学院理工学研究科<sup>4</sup>

【緒言】

近年, 太陽光に含まれる可視光をより効率的に利用することができる新規可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。例えば, 酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)のような伝導帯の低い材料でも表面に白金助触媒を担持すると酸素の還元反応が促進され高い光触媒性能を示すことが報告されている。<sup>1)</sup>他方, 我々のグループでは, Pt 系金属間化合物が電解質溶液中での酸素還元反応を効率よく触媒することを見出している<sup>2,3)</sup>。そこで本研究では, 有望な助触媒として金属間化合物を取り上げ, さらに光触媒上への固定法を工夫することにより助触媒側から光触媒反応の高効率化を行うことを目的とし, WO<sub>3</sub> に PtPb 金属間化合物を固定したサンプルの光触媒活性をアセトアルデヒド・酢酸の酸化分解反応によって検討した。

【実験方法】

金属間化合物助触媒/光触媒材料の合成は, 室温, 不活性ガス雰囲気下で行った。ナノ粒子(NPs)の前駆体としては, Pt NPs/WO<sub>3</sub> の場合, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O, PtPb NPs/WO<sub>3</sub> の場合, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O および Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を用いた。還元剤としては NaBH<sub>4</sub> を用いた。合成した試料のキャラクタリゼーションは XRD, TEM, XPS, ICP, UV-Vis 測定により行った。金属間化合物を担持した試料の光触媒活性は, シェーレ上に均一に分散させた試料に波長 450 nm の BLUE LED (1.7 mW・cm<sup>-2</sup>) を照射し, 照射中の試料表面でのアセトアルデヒドガスの気相酸化分解反応を追跡することにより評価した。気相成分の分析には Innova 社製の光音響マルチガスモニタを用いた。酢酸の酸化分解に関しては, 閉鎖循環装置において, 波長 420 nm 以上の光を照射することによって検討した。

【結果・考察】

図1に H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O と Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を触媒合成の出発物質とし, 還元剤として NaBH<sub>4</sub> を用いて合成した Pt/WO<sub>3</sub> および PtPb/WO<sub>3</sub> の XRD 測定結果を示す。光触媒上への助触媒の固定量が 5 wt% の場合, Pt, PtPb に関するピークは非常に小さいが, WO<sub>3</sub> のピーク以外にこれらの物質に該当する小さなピークが観察できることから, 目的組成の

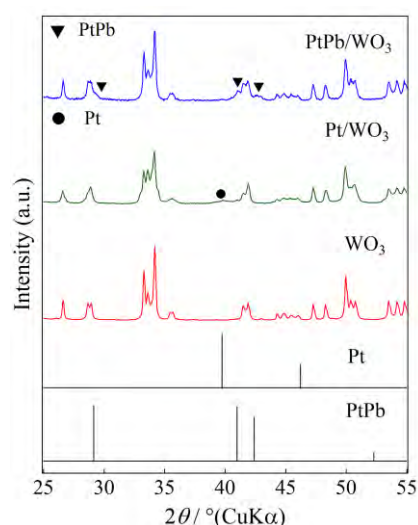


図1 合成した PtPb/WO<sub>3</sub>, Pt/WO<sub>3</sub> および合成に用いた WO<sub>3</sub> の pXRD 測定結果。

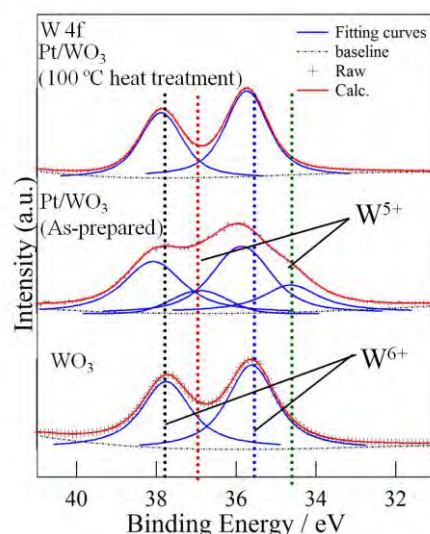


図2 XPS 測定による Pt/WO<sub>3</sub> 上のタングステンの熱処理に伴う酸化数の変化の検討。

触媒が担持されたと考えられる。また, TEM 像, XPS 測定結果からも触媒の存在を確認した。WO<sub>3</sub> 上での PtPb, Pt の合成過程において, WO<sub>3</sub> の色が黄緑色から青色に変化する挙動が観察された。この色の変化は合成に用いた還元剤により還元された WO<sub>3</sub> に起因すると推察されたため, 大気下, 100 °C で処理を行ったところ, 助触媒担持 WO<sub>3</sub> は元の黄緑色を呈した。この処理の前後の XPS 測定を行ったところ, 図 2 に示すように還元剤にさらされた場合にはタングステンの+6 価のピークに加えて, 酸化数の減少を示すピークが現われているが, 100 °C で処理をすることによって+6 価のピークのみになることが観察できた。これらの結果から合成後に熱処理を行うことで PtPb/WO<sub>3</sub> を得られることを確認した。

図 3 に 0.1 wt% 担持 PtPb/WO<sub>3</sub> を用いた 450 nm の光の照射下でのアセトアルデヒドの酸化分解(気相反応)における二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の生成量とアセトアルデヒド(AcH)の減少量の経時変化を示す。WO<sub>3</sub> においては, CO<sub>2</sub> の生成量は 100 min 後付近から定常値に達する挙動を示すが, アセトアルデヒドの完全分解は 500 ppm 付近であるため, 完全分解には到達していない。一方, 還元剤ルートで合成した Pt/WO<sub>3</sub>, PtPb/WO<sub>3</sub> および光析出法により合成した Pt/WO<sub>3</sub>(P.D.) はアセトアルデヒドの完全分解に近い CO<sub>2</sub> 濃度まで上昇しているが, 最速で完全分解を示す触媒は PtPb/WO<sub>3</sub> であることを見出した。また 420 nm 以上の波長の光を照射した酢酸の酸化分解(液相反応)においては, 1 wt%PtPb/WO<sub>3</sub> が 1 wt%Pt/WO<sub>3</sub> に比べて高い活性を示す結果が得られた(図 4)。これらの結果は WO<sub>3</sub> 上に担持された PtPb 粒子が光触媒反応における酸素の還元反応とアセトアルデヒド・酢酸の酸化反応に対する優れた触媒能を持つことを示唆している。

### 【結論】

電気化学反応において触媒能を示す PtPb 金属間化合物触媒を光触媒表面に固定することによって, WO<sub>3</sub> 光触媒の酸化分解特性が向上する結果を得ることができた。今後は, 光触媒上の酸化サイトと還元サイトにそれぞれ触媒反応に適した触媒粒子を固定する方法を開発し, 光触媒反応の高効率率を目指す。

### 【参考文献】

- 1) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780(2008).
- 2) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo and H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B148(2008).
- 3) H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S. C. Warren, H. D. Abruña and F.J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5452 (2008).

連絡先

松本 太 神奈川大学工学部物質生命化学科

〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

TEL 045-481-5661 FAX 045-413-9770

e-mail fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

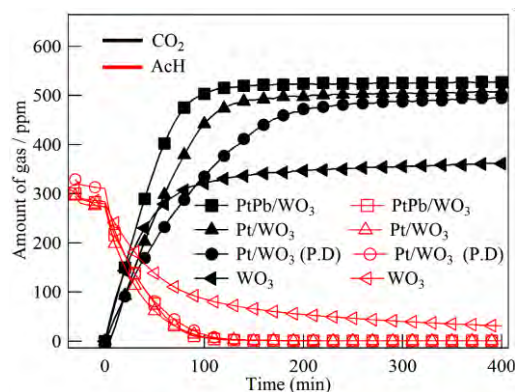


図 3 種々の光触媒サンプルにおけるアセトアルデヒド分解における二酸化炭素生成量およびアセトアルデヒドの減少量の経時変化

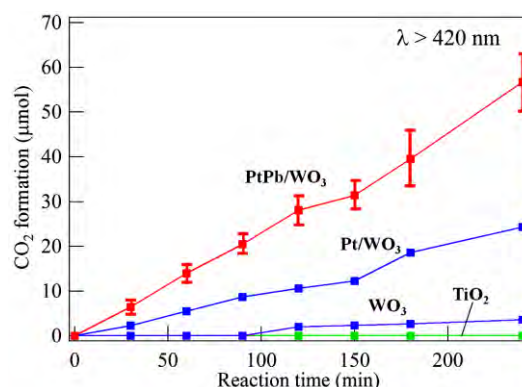


図 4 種々の光触媒サンプルにおける酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

## PtPb 金属間化合物助触媒/WO<sub>3</sub> 光触媒の合成と触媒特性

(<sup>1</sup> 神奈川大工，<sup>2</sup> 神奈川大工研，<sup>3</sup> 東京工業大学大学院理工学研究科) ○松本 太<sup>1</sup>，津田喬史<sup>1</sup>，橋本真成<sup>1</sup>，Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>，金子信悟<sup>2</sup>，宮内雅浩<sup>3</sup>

キーワード [光触媒・金属間化合物・助触媒]

**1. 緒言** 近年，太陽光に含まれる可視光をより効率的に利用することができる新規可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。例えば，酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)のような伝導帯の低い材料でも表面に白金助触媒を担持すると酸素の還元反応が促進され高い光触媒性能を示すことが報告されている。他方，我々のグループでは，Pt 系金属間化合物が電解質溶液中での酸素還元反応を効率よく触媒することを見出している。そこで本研究では，有望な助触媒として PtPb 金属間化合物を取り上げ，WO<sub>3</sub> に PtPb 金属間化合物を固定したサンプルの光触媒活性をアセトアルデヒド・酢酸の酸化分解反応によって検討した。

**2. 実験方法** 金属間化合物助触媒/光触媒材料の合成は，室温，不活性ガス雰囲気で行った。ナノ粒子(NPs)の前駆体としては，Pt NPs/WO<sub>3</sub> の場合，H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O，PtPb NPs/WO<sub>3</sub> の場合，H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O および Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を用いた。還元剤としては NaBH<sub>4</sub> を用いた。合成した試料のキャラクタリゼーションは XRD，TEM，XPS，ICP，UV-Vis 測定により行った。金属間化合物を担持した試料の光触媒活性は，シャーレ上に均一に分散させた試料に波長 450 nm の BLUE LED (1.7 mW・cm<sup>-2</sup>) を照射し，照射中の試料表面でのアセトアルデヒドガスの気相酸化分解反応を追跡することにより評価した。気相成分の分析には Innova 社製の光音響マルチガスモニタを用いた。酢酸の酸化分解に関しては，閉鎖循環装置において，波長 420 nm 以上の光を照射した。

**3. 結果および考察** 図 1 に 0.1 wt% 担持 PtPb/WO<sub>3</sub> を用いた 450 nm の光の照射下でのアセトアルデヒドの酸化分解(気相反応)における二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の生成量とアセトアルデヒド(AcH)の減少量の経時変化を示す。WO<sub>3</sub> においては，CO<sub>2</sub> の生成量は 100 min 後付近から定常値に達する挙動を示すが，アセトアルデヒドの完全分解は 500 ppm 付近であるため，完全分解には到達していない。一方，還元剤ルートで合成した Pt/WO<sub>3</sub>，PtPb/WO<sub>3</sub> および光析出法により合成した Pt/WO<sub>3</sub>(P.D.) はアセトアルデヒドの完全分解に近い CO<sub>2</sub> 濃度まで上昇しているが，最速で完全分解を示す触媒は PtPb/WO<sub>3</sub> であることを見出した。また 420 nm 以上の波長の光を照射した酢酸の酸化分解(液相反応)においては，1 wt% PtPb/WO<sub>3</sub> が 1 wt% Pt/WO<sub>3</sub> に比べて高い活性を示す結果が得られた(図 2)。これらの結果は WO<sub>3</sub> 上に担持された PtPb 粒子が光触媒反応における酸素の還元反応とアセトアルデヒド・酢酸の酸化反応に対する優れた触媒能を持つことを示唆している。

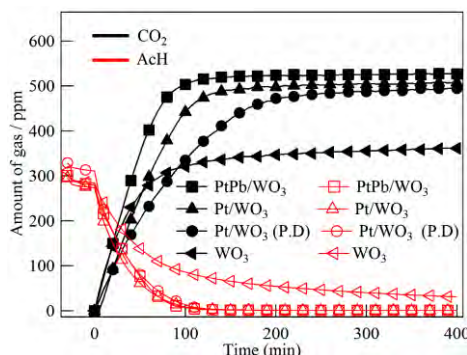


図 1 種々の光触媒サンプルにおけるアセトアルデヒド分解における二酸化炭素生成量およびアセトアルデヒドの減少量の経時変化

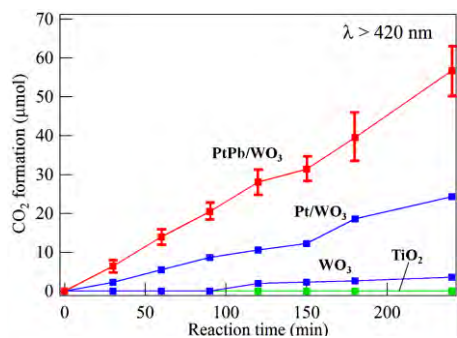


図 2 種々の光触媒サンプルにおける酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

○Futoshi Matsumoto, Takashi Tsuda, Masanari Hashimoto, Arockiam John Jeevagan, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi

○橋本 真成<sup>1</sup>, 津田 喬史<sup>1</sup>, 郡司 貴雄<sup>1</sup>, Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, 金子 信悟<sup>2</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

Application of Transition-Metal ions-doped Mn Oxides to Air Battery as Cathode Catalysts

Masanari Hashimoto, Takashi Tsuda, Takao Gunji, Arockiam John Jeevagan,  
Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto (Kanagawa Univ.)

**1. 目的** 近年, 太陽光をより効率的に利用することができる新規可視光応答性光触媒材料の研究が盛んに行われている。例えば, 酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)のような伝導帯の低い材料でも表面に白金助触媒を担持すると酸素還元反応(ORR)が促進され高い光触媒性能を示すことが報告されている。<sup>1)</sup> 他方, 我々のグループでは, 白金系金属間化合物が電極触媒として白金を上回る触媒性能を示すことを報告している。<sup>2,3)</sup> そこで本研究では, 有望な助触媒として金属間化合物を取り上げ, さらに光触媒上への固定法を工夫することにより助触媒側から光触媒反応の高効率化を行うことを目的とし, WO<sub>3</sub>に金属間化合物ナノ粒子(NPs)を担持する方法を検討した。還元剤を用いて金属間化合物を担持する従来の方法に加え, 光酸化還元反応機構を利用した酸化, 還元反応サイトへの選択的な金属間化合物の担持方法について検討した。

**2. 方法** 還元サイトの担持では, 光析出法の還元反応を利用してWO<sub>3</sub>の還元サイトにPtを担持し, そのPtとPb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>をマイクロ波ポリオール法により反応させることにより還元サイトにPtPbを担持させた(Fig.1)。合成した試料のキャラクタ

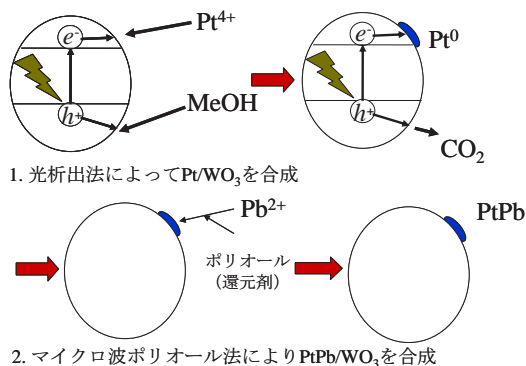


Fig.1 光触媒反応を用いて還元サイトへ選択的に PtPb の助触媒担持を行うための合成スキーム

リゼーションはXRD, TEM, XPS, ICP, UV-Vis測定により行った。光触媒活性の評価には酢酸の酸化分解反応を用い, 閉鎖循環装置において, 波長420 nm以上の光を照射し, 気相成分の分析はガスクロマトグラフィーを用いた。

**3. 結果および考察** Fig.2に PtPb を還元サイトに固定したサンプルの酢酸の酸化分解反応の検討結果を示す。Pt/WO<sub>3</sub>及びマイクロ波ポリオール法により還元サイトに PtPb を固定した PtPb/WO<sub>3</sub>の CO<sub>2</sub>生成速度は, それぞれ 10.2 及び 33 μmol/h であり, PtPb が Pt よりも助触媒として効率的に機能していることが観測された。さらに, 化学還元法によってランダムに PtPb を WO<sub>3</sub>表面に固定した PtPb/WO<sub>3</sub>の光触媒反応速度は 15.7 μmol/h であり, 化学還元法によって担持される場合よりも, 選択的に還元サイトへ助触媒を担持させることによって光触媒活性が向上する結果が得られた。

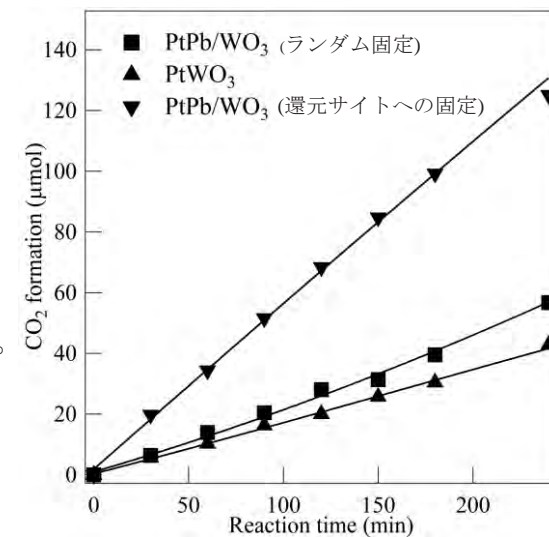


Fig.2 還元反応サイトに助触媒担持を行ったサンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

参考文献(1) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780, (2008), (2) F. Matsumoto, et al., *J. Electrochem.*



電気化学会第81回大会, 関西大学, 2014.3.29-31. **白金系金属間化合物を助触媒とした光触媒の合成と光触媒活性の評価(2)**  
(神奈川大工<sup>1</sup>, 神奈川大学工研<sup>2</sup>)

○橋本 真成<sup>1</sup>, 津田 喬史<sup>1</sup>, 郡司 貴雄<sup>1</sup>, Arockiam John Jeevagan<sup>1</sup>, 金子 信悟<sup>2</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

**Application of Transition-Metal ions-doped Mn Oxides to Air Battery as Cathode Catalysts**

Masanari Hashimoto, Takashi Tsuda, Takao Gunji, Arockiam John Jeevagan,  
Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto (Kanagawa Univ.)

*Soc.*, **155**, B148 (2008), (3) H. Abe, F. Matsumoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5452  
(2008).