

平成 25 (2013) 年度 研究成果  
学位論文の要旨

## 学位論文のリスト

佐藤 剛

「Mo 型ニトロゲナーゼの鉄蛋白質NifH の遺伝子破壊がV 型ニトロゲナーゼの発現に及ぼす影響」

山本啓太

「近海産海洋生物由来の生物活性物質探索」

太田友樹

「海洋性細菌由来Mangicol類の合成研究」

田中 陽子

「脂肪蓄積阻害活性物質ternatin のケミカルバイオロジー」

高橋航

「ベンゾチアゾリン類から得られた銅多核錯体の構造と電子状態」

谷口友紀乃

「発光性配位子を有する白金(II)錯体の合成と光増感剤への適用」

保田裕太

「ポリオキソメタレートをテンプレートとした窒素中心のホスファン金(I)クラスターカチオン種の形成」

長田宏紀

「欠損型ポリオキソメタレートの化学反応空間を利用した新しい機能性錯体の合成と分子構造」

高倉章

「ジルコニウム(IV)含有ポリオキソメタレートをLewis酸触媒とした含水溶媒系での向山アルドール反応」

高山晃彦

「塩基性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」

吉田拓也

「ポリオキソメタレートをテンプレートとしたホスファン金(I)単核種のクラスター化」

石黒敦志

「可視光応答光触媒を用いた有機フッ素化合物の無害化反応の開発」

大野健太郎

「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

「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」

佐川直樹

「生分解性・光解離性保護基を有するプロドラッグ型オリゴヌクレオチドの合成研究」

高崎俊一

「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」

渡邊 嶺

「種々の結晶構造を持つチタニア系担体を用いたPt-アルカリ金属イオン触媒による窒素酸化物の貯蔵・還元反応の機構の解明」

新垣 知次

「規則的メソ細孔を持つアルミナ及びセリア担持Rh金属触媒上でのCO水素化反応」

水越 優一

「担持8-10族金属触媒によるエタノール及び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

「LiH及びMgH<sub>2</sub>と様々な共役系高分子からなる複合体の水素吸放出特性とその反応機構の検討」

土井 雄馬

「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」

中水彩可

「アリル基含有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」

津田 喬史

「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の評価」

郡司 貴雄

「金属酸化物担持白金系金属間化合物の燃料電池用電極触媒への適用」

下田 瑛太

「メチルセルロースヒドロゲルの状態分析 -塩及びポリエチレングリコールの影響-

小嶋慎也

「トランススチルベンを含むジフェニルアセチレン固体のエネルギー移動過程—結晶系による違い」

入江花風

「 $\omega$ -位の官能基化されたリンカーを有するジオキセタン型化学発光化合物の創出」

# Mo 型ニトロゲナーゼの鉄蛋白質 NifH の遺伝子破壊が V 型ニトロゲナーゼの発現に及ぼす影響

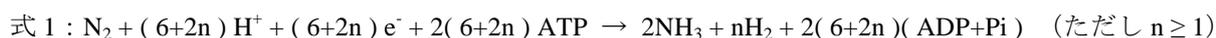
井上和仁研究室

佐藤 剛

(201270161)

## 【序論】

シアノバクテリア（別名：ラン藻、ラン色細菌）は原核光合成微生物であり、植物と同様に、電子供与体として水を利用して酸素発生型光合成を行う。一部のシアノバクテリアは窒素栄養欠乏下で窒素固定酵素ニトロゲナーゼを発現させ窒素固定を行うことができる。このうち、ヘテロシスト形成型シアノバクテリアは糸状体を形成する栄養細胞の一部を低酸素的環境が維持できるヘテロシストと呼ばれる細胞へと分化させ、酸素感受性の高いニトロゲナーゼをそこで発現させる。ヘテロシスト形成型シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 は、活性触媒を構成する金属がモリブデンであるもの（Mo 型）とバナジウムであるもの（V 型）の二種類のニトロゲナーゼを持つ（Masukawa et al., 2009）。*Nostoc* sp. PCC 7422 の染色体 DNA 中で Mo 型ニトロゲナーゼに関連する遺伝子は *nif* オペロンに存在し、V 型に関連する遺伝子は *vnf* オペロンに存在する。通常、*vnf* オペロンは抑制され、*nif* オペロンにより Mo 型が優先的に発現されるが、生育環境中の Mo が欠乏すると、*vnf* オペロンの抑制が解除されて、V 型が発現されると考えられる（Thiel, 1993）。ニトロゲナーゼの窒素固定反応式は一般に次式で表され、



この式で Mo 型では  $n=1$ 、V 型では  $n=3$  程度と見積もられ、窒素還元固定には Mo 型が有利である。逆に光生物学的な水素生産においては V 型が有利となる可能性が期待できる。ニトロゲナーゼの反応で必然的副産物として発生した水素は、通常はヘテロシスト内で発現している取込み型ヒドロゲナーゼ（Hup）により再吸収される。遺伝子操作により *hupL* を破壊した株 *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL（Yoshino et al., 2007）は、野生型に比べて数日間にわたる水素蓄積量が 10 倍程度増加する。本研究は、*Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL を親株として Mo 型ニトロゲナーゼの鉄蛋白質 NifH を遺伝子破壊した変異株 *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH を作製し、ニトロゲナーゼの活性がどのような影響を受けるかを調べた。また、培地に加える元素（Mo, V, W）を変えて、ニトロゲナーゼ活性および水素蓄積量を分析し、V 型ニトロゲナーゼを利用した光生物学的な水素生産への応用の可能性を視野に入れて研究を行った。

## 【材料と方法】

### 鉄蛋白質 NifH の遺伝子破壊株の作製

Mo 型ニトロゲナーゼは  $\text{N}_2$  還元の触媒活性部位を持つモリブデン・鉄蛋白質（*nifDK* によってコードされる）と同蛋白質に電子を供給する鉄蛋白質（*nifH* によってコードされる）により構成される。本研究では鉄蛋白質 *nifH* 遺伝子破壊株を作製したが、これにより下流の *nifDK* 遺伝子も発現しなくなると考えられる。*Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL 株の *nifDK* の上流に位置する *nifH* に変異株作製時の選抜マーカーとなる Sm/Sp 抗生物質耐性カセットを挿入させ、同遺伝子を分断破壊した（Fig. 1）。変異体の作製には Wolk らが確立した接合導入法（triparental mating 法, Elhai and Wolk, 1988）を用いて接合させ、Sm/Sp 選抜マーカーによって一点で相同的組換えが起きた変異株を得て、同株をさらにスクロースによる選抜をかけることによって二点の相同領域で相同的組換えが起きた変異株を作製した。

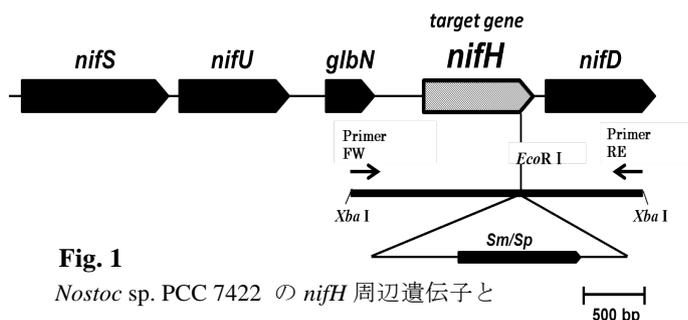


Fig. 1  
*Nostoc* sp. PCC 7422 の *nifH* 周辺遺伝子と  
遺伝子破壊スキーム.

## シアノバクテリア株の培養条件

窒素源を含む液体培地として AA/8、窒素源を含まない液体培地として AA/8 - N を用いた。AA/8 で、26°C、光強度約  $60 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  の白色光の蛍光灯 (Hitachi、Hf 蛍光ランプ) を連続照射しながら培養した。活性測定には細胞培養液を、 $6,000 \times g$ 、26°C、10 分間遠心分離し、得られた細胞を AA/8 - N で再懸濁後、 $6,000 \times g$ 、26°C、10 分間で遠心分離し、再び細胞を AA/8 - N で再懸濁することで洗浄した。再懸濁した細胞は、 $4,000 \times g$ 、26°C、25 分間遠心分離し、少量の AA/8 - N で再懸濁後、細胞濃度の基準として Chl *a* 濃度を測定した。Chl *a* 濃度は、細胞懸濁液を 85 % (v/v) メタノール中で 30 分間抽出し、色素抽出液の 650 nm と 664 nm の波長における吸光度を分光光度計で測定し、次式、 $\text{Chl } a \text{ (} \mu\text{g/mL)} = 16.41 \times A_{664} - 8.09 \times A_{650}$  により求めた。得られた Chl *a* 濃度をもとに AA/8 - N で Chl *a* 濃度が  $2 \mu\text{g/mL}$  になるよう希釈し、その細胞培養液を内容積 25 mL のネジ付ガラスバイアル (日電理化硝子、ガスクロバイアル SVG) に 8 mL 分注し、ブチルゴム栓 (日電理化硝子、液状用ブチルゴム栓) および中央に穴の開いたネジ蓋で密閉した。ガラスバイアル内の気相はアルゴンガスで置換した後、ガスタイトシリンジ (SGE、10MDR - VLLMA - GT) を用いて二酸化炭素ガスを 5 % (v/v) になるよう添加した。これを振とう培養をしながら植物育成用蛍光灯 (NEC、Biolux - A、40 W) を用いて光強度約  $90 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  で連続照射した。

## モリブデン (Mo) 除去培地の作製とその使用法

AA/8 および AA/8 - N から Mo を取り除いた培地 (Mo - free) は Schneider (1991) らの方法に従って作成した。重金属類を含む Stock solution である Microelements stock はモリブデン (Mo) およびバナジウム (V) を加えずに作成し、その他の Stock solution は活性炭 (Merck、Charcoal activated) 処理後にフィルター (Whatman、QF/F 47mm $\phi$ ) を通したものをを用いた。Mo - free 培地を使用した培養については使用するガラス容器すべて 0.1 % (v/v) の塩酸溶液で処理し、超純水 (Millipore milli - Q water) で洗浄したもののみを用いた。Mo 除去培地を使用したニトロゲナーゼ活性および水素蓄積量の測定をする際には、活性炭処理された AA/8 培地で培養後、同じく活性炭処理された AA/8 - N に移して洗浄およびガラスバイアルへの分注を行った。

## ニトロゲナーゼ活性測定

ニトロゲナーゼ活性はアセチレン還元能測定法により、エチレン生成量およびエタン生成量をガスクロマトグラフィー (Shimadzu、GC - 8A) で測定した。カラムには Porapak - N (80/100 mesh、2 m  $\times$  I.D. 3 mm)、検出器には水素炎イオン化検出器 (FID)、キャリアーガスには窒素ガス (圧力 350 kPa) を用いて、水素ガスおよび空気の圧力をともに 70 kPa、カラムの温度 50°C、インジェクター及び検出器の温度を 100°C に設定し測定した。一般に、ニトロゲナーゼはアセチレンをエチレンに還元するが、特に V 型ではこれをエタンにまで還元できる。ニトロゲナーゼ活性測定時には、ヘテロシストを誘導する期間 (誘導期) を考慮し、培養を始めてから適度な時間 (24 - 48 時間) が経過した後、アセチレンガスを最終濃度 15 % になるよう添加した。アセチレンガスを添加後、上述の条件で光照射しガスタイトシリンジ (SGE、500 R - GT) で気相を 200  $\mu\text{L}$  抜き取りガスクロマトグラフィーによる定量を行った。

## 水素の定量法

培養気相中の水素の体積比組成分析はガスクロマトグラフィー (Shimadzu、GC - 2010 Plus) で測定した。カラムにはゼオライト皮膜キャピラリーカラム (RESTEK、Rt - Molesieve 5A、50 m  $\times$  I.D. 0.53 mm  $\times$  50  $\mu\text{m}$ )、検出器には熱伝導検出器 (TCD)、キャリアーガスにはアルゴンガス (圧力 206.9 kPa) を用いた。カラムの温度 70°C、インジェクターの温度を 50°C、検出器の温度を 100°C に設定し測定した。上述の条件で継時的な培養を行いながら、ガスクロマトグラフィー測定用に気相を 24 - 48 時間おきにガスタイトシリンジ (SGE、250 R - GT) で 50  $\mu\text{L}$  抜き取り測定を行った。

## 【結果と考察】

### *Nostoc* sp. PCC 7422 $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株 ( $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株 ) の作製

変異体の作製には Wolk らが確立した接合導入法 (triparental mating 法, Elhai and Wolk, 1988) を用いたが、*Nostoc* sp. PCC 7422 は *Nostoc* sp. PCC 7120 とは異なるエンドヌクレアーゼ、*AsuII* と *BamHI*、を保有しており、変異株作製過程で使用するプラスミド、pRL271 および pHP45 $\Omega$ 、にはそれぞれ *AsuII* と *BamHI* の制限酵素サイトが含まれていた。そのため、基本的な手法は Wolk らの方法を採りながらも、導入 DNA に *AsuII* と *BamHI* が含まれないよう遺伝子破壊用プラスミドを作製した。相同的組換えにより一点交差した変異株は、Sm/Sp 抗生物質を含む寒天培地上で選抜した。この培地で生育した数個のコロニーを Sm/Sp 抗生物質を含む液体培地中で培養した。同じ液体培地に一回植え継いだ後、100-200  $\mu$ L の培養液を 5 % (w/v) sucrose を含む Sm/Sp 添加寒天培地上に広げた。この培地で選抜することにより、二点交差により遺伝子置換された変異株を得た。得られた変異株のゲノム DNA を鋳型にして PCR により *glbN-nifH-nifD* 部分断片の増幅を行い、Sm/Sp 抗生物質耐性カセットが挿入されていることを確認した。また、蛍光標識キット (Applied Biosystems, BigDye Terminator v3.1/1.1 Cycle Sequencing Kit)、DNA シーケンサー (Applied Biosystems, 310 Genetic Analyzer) を用いたシーケンス反応解析によっても Sm/Sp 抗生物質耐性カセットが挿入されていることが確認され、同株を目的の遺伝子破壊である *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株とした。

### 成長曲線、ニトロゲナーゼ活性、水素蓄積量

親株である *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL 株 (  $\Delta$ HupL 株 ) および今回作製した *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株 (  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株 ) を窒素源を含まない AA/8 - N 培地に移し、成長曲線 (クロロフィル濃度)、水素蓄積量を継時的に測定した。ニトロゲナーゼ活性 (アセチレン還元活性) についてはヘテロシストを誘導する期間 (誘導期) を考慮し、培養を始めてから 36 時間後にアセチレンガスを添加して 2 時間培養後測定した。成長曲線を比較すると、親株である  $\Delta$ HupL 株とは異なり、 $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株については非窒素栄養培地上で有意な成長を確認することができなかった (Fig. 2)。ニトロゲナーゼ活性および水素蓄積量の測定についても、AA/8 - N 培地では  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株では活性を確認することができず、また継時的な水素蓄積量の測定についても 30 日近く測定を行ったが水素発生は確認できなかった (Fig. 3)。これらの結果から *nifH* の分断破壊によって Mo 型ニトロゲナーゼが機能しなくなったこと、また、同時に Mo 型ニトロゲナーゼの機能を破壊しただけでは V 型ニトロゲナーゼが発現しないことが判った。Mo 型と V 型の 2 つのニトロゲナーゼを持つ他のシアノバクテリアでは、V 型の発現は細胞内の Mo 含量により抑制されることが知られているので、この結果より、Mo 型ニトロゲナーゼ遺伝子が働かない変異株でも、細胞内 Mo 蓄積量が高いために V 型ニトロゲナーゼが発現されてこないと考えられた。

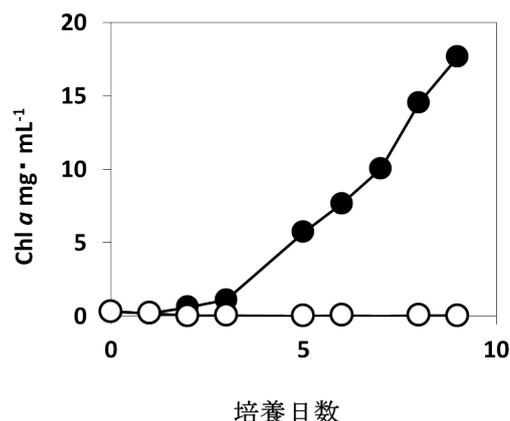


Fig. 2 ●:  $\Delta$ HupL; ○:  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH

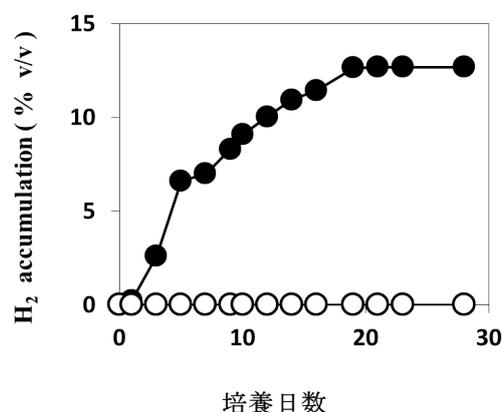


Fig. 3 ●:  $\Delta$ HupL; ○:  $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH

## 活性炭処理培地で培養した $\Delta$ HupL 株と $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株の、ニトロゲナーゼ活性、水素蓄積量

そこで、細胞内に含まれている Mo をできるだけ低下させた細胞を得る試みを行った。そのために、Mo を含まず、活性炭処理した AA/8 培地を使用し三角フラスコで  $\Delta$ HupL 株、 $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株を通気しながら培養し、約 7 日から 10 日培養したのち、新しい活性炭処理した AA/8 培地に植え継いで計 4 代にわたり継代培養を行った。4 代目の細胞を活性炭処理された AA/8 - N 培地で洗浄・分注後、AA/8 - N 培地のサンプル (-Mo-V) に加え、そこにタングステン (W) (関東化学、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) を加えたもの (-Mo-V+W)、AA/8 - N 培地にバナジウム (V) (Wako、 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ) を加えたもの (-Mo+V)、さらにそこに W を加えたもの (-Mo+V+W)、AA/8 - N 培地に Mo (Wako、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) を加えたもの (+Mo-V)、さらにそこに V を加えたもの (+Mo+V) を用意し測定した。W は Mo 型の活性を阻害する効果があることが知られている。なお、金属を加える場合は最終濃度を Mo は  $1\mu\text{M}$ 、V は  $1\mu\text{M}$ 、W は  $10\mu\text{M}$  となるようにした。アセチレン還元能測定法によるニトロゲナーゼ活性測定については、 $\Delta$ HupL $\Delta$ NifH 株では -Mo+V、-Mo+V+W のサンプルでエチレンの生成が確認でき、さらに本変異株ではエタンの生成も検出されたので (Fig. 4)、V 型ニトロゲナーゼ活性が発現されていることが強く示唆された。また、水素蓄積を経日的に測定した実験では、-Mo+V、-Mo+V+W のサンプルで蓄積が確認できたが、後者の方が蓄積の度合いが高かった。

### 【引用文献】

- Elhai J, Wolk CP (1988) Conjugal transfer of DNA to cyanobacteria. *Methods Enzymol* 167:747-754
- Masukawa, H., X. Zhang, E. Yamazaki, S. Iwata, K. Nakamura, M. Mochimaru, K. Inoue, H. Sakurai (2009). *Mar. Biotechnol.* 11:397-409.
- Thiel T (1993) *J Bacteriol* 175:6276-6286
- Yoshino F, Ikeda H, Masukawa H, Sakurai H (2007) *Mar Biotechnol* 9:101-112
- Schneider, K., Muller A., Johannes, K.U., Diemann, E., Kottmann, J. (1991) *Anal. Biochem.* 193: 292-298

### 【学会発表】

1. 佐藤剛、増川一、北島正治、櫻井英博、井上和仁、シアノバクテリアのニトロゲナーゼ系を利用した水素生産の効率化と大規模化、第 20 回光合成の色素系と反応中心に関するセミナー(2012)ポスター発表
2. Takeshi Sato, Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue, Creation of a Mutant Selectively Expressing V-type Nitrogenase from the *Nostoc* sp. Strain PCC 7422 Hydrogenase Mutant ( $\Delta$ HupL), The 9th Asia-Pacific Marine Biotechnology(2012)ポスター発表
3. Takeshi Sato, Construction of a Mutant Selectively Expressing Vanadium Nitrogenase in *Nostoc* sp. Strain PCC 7422 for Improved Photobiological  $\text{H}_2$  production, Exchange Symposium for Kanagawa University-National Taiwan University(2012)ポスター発表
4. 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、第 15 回マリンバイオテクノロジー学会大会(2013)ポスター発表

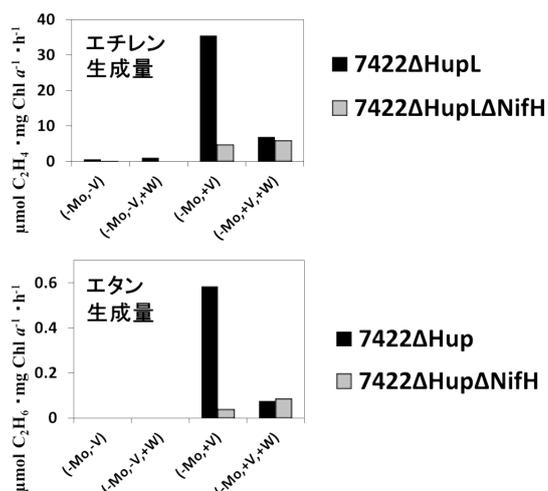


Fig. 4 エチレン・エタン生成量の比較

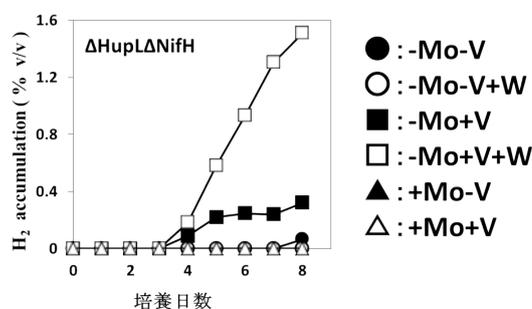
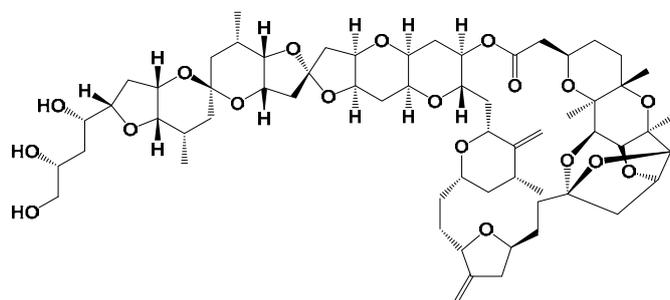


Fig. 5 水素蓄積量の比較

## 1. 緒言

近年、医薬品の探索源として海洋天然物が注目されている。過去の例として、クロイソカイメンより単離された Halichondrin B<sup>1)</sup>を元として、乳がんの特効薬である Eriblin<sup>2)</sup>が開発され上市された。海洋天然物からの生物活性物質の探索は医薬リードへと繋がる可能性を秘めている。また、藍藻は光合成を行う原核生物であり、淡水湖沼、汽水域、海洋、土壌など様々な環



Halichondrin B

境下で生育している。生育環境によって特異な化学構造や生理活性を示す物質を生産することが知られており、リード化合物の探索源として藍藻は期待されている。

一方で、肥満は多くの生活習慣病の原因となるため、現在効果的な治療法や予防法が求められている。著者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生物活性を指標に化合物の探索を試みた。

また、ヒト免疫不全ウイルスは 1 本鎖 RNA を遺伝子として有するレトロウイルスである。現在抗 HIV 薬としては 4 種類の標的に対する阻害剤の開発が進められており、そのうちのいくつかは臨床でも使用されている。しかし、変異により耐性を獲得するウイルスが出現するため他の治療薬の開発が求められている。HIV は自身の識別にゲノム RNA の Ψ 領域を利用しており、Ψ 領域を欠いた HIV は増殖しないことが知られている<sup>3)</sup>。そのため Ψ 領域に作用する有機化合物は、抗 HIV 薬のリード化合物と成り得る可能性がある。本研究では石垣島産藍藻より Ψ 領域に作用する天然有機分子の探索を行った。

一方で、無節サンゴモはサンゴ礁域において死サンゴの塊同士を固着させる役割を持っており、サンゴ礁の形成に大きな役割を果たしている。サンゴモはまた、サンゴ幼生の変態や着底をうながすことが報告されている<sup>4)</sup>。紅藻綱サンゴモ目コブイシモ *Hydrolithon reiboldii* から 2009 年に発見された Luminaolide<sup>5)</sup>は、サンゴ幼生の変態誘導活性をもつ macrodiolide 化合物である。Luminaolide の平面構造はすでに報告されているが、立体構造の決定には至っていない。本研究では NOE 関連の解析による立体配置決定に加え、JBCA 法<sup>6)</sup>による Luminaolide の一部立体配座の推定を行った。

## 2. 脂肪細胞分化阻害を示す海洋性天然物の探索

第一に、脂肪細胞分化阻害を示す海洋性天然物の探索を行った。阻害活性物質を探索するため、マウス胎仔由来線維芽細胞 3T3-L1 細胞を用いた脂肪分化阻害活性試験を行った。この線維芽細胞はインスリンにより、脂肪細胞に分化する性質を有する。本試験ではインスリンにより 3T3-L1 細胞の分化誘導を行うが、同時に添加した試料により白色脂肪細胞への分化を阻害する効果が見られるか否かを検討した。

また、細胞毒性の弱い生物活性物質を探索することを目標とした。

石垣島米原地域にて採集した未同定藍藻(図 1) を含水メタノールにて抽出し、粗抽出物を酢酸エチル層と水層に分配した。有機層をさらに ODS シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより 5 つの画分に分画した。その 60%含水メタノール画分において 3T3-L1 細胞に対する脂肪細胞分化阻害活性が確認で

きたため、阻害活性を指標とし逆相高速液体クロマトグラフィーによる精製を行い、3種類の化合物を単離した。単離した化合物は各種スペクトルより図2の平面構造であると推定した。この化合物は新規活性物質であるため、Yonenone A と命名した。

また、残る二種の化合物は極微量であったが、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは Yonenone A のスペクトルに類似していた。そのため <sup>1</sup>H-NMR、H-H COSY スペクトルを Yonenone A と比較し、その構造を図3と推定した。化合物は新規活性物質であるため、Yonenone B1、B2 と命名した。また Yonenone B1、B2 は C9 位において立体異性体であることが示唆された。



図1 採集した未同定藍藻

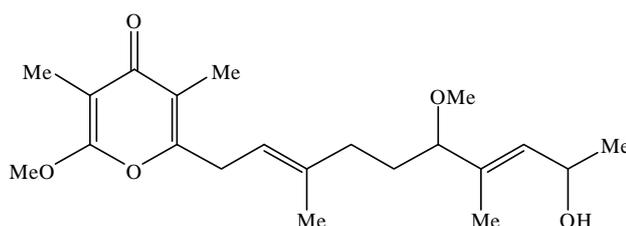


図2 単離した Yonenone A の平面構造

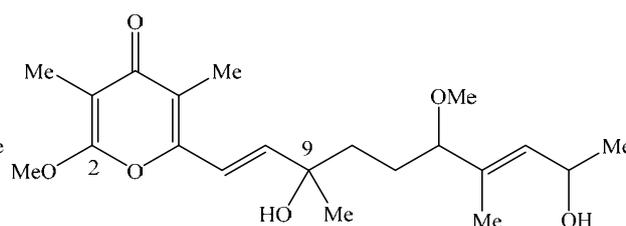
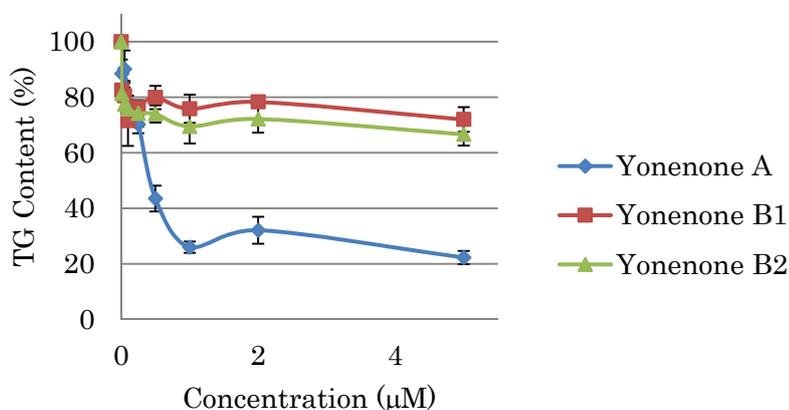


図3 単離した Yonenone B1、B2 の平面構造

Yonenone 類に対し、脂肪分化阻害活性試験を行った結果は図4に示す。特に Yonenone A は 3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害を  $EC_{50} = 420 \text{ nM}$  で示したが、ほとんど  $50 \mu\text{M}$  でも顕著な細胞毒性を示さなかった。一方で Yonenone B1、B2 は分化阻害および毒性を示さなかった。 $\gamma$ -ピロンと共役する二重結合の存在が活性を落としていると推定される。つまり、孤立した  $\gamma$ -ピロンが活性発現には必要であ



ることが示唆された。

図4 Yonenone 類の脂肪分化阻害活性

### 3. 抗 HIV 活性を示す海洋性天然物の探索

第二に、抗 HIV 活性を示す海洋性天然物の探索を行った。ゲノム RNA の  $\Psi$  領域に作用する有機化合物を探索するため、アフィニティカラムを作成した。HIV のゲノム RNA の  $\Psi$  領域をラテックスビーズ上に担持させアフィニティカラムとし、海洋生物由来の抽出物を分画した画分を各々展開し、洗浄することで化合物を溶出した。その溶出物を ESI-MS を用いて分子量を観測した。

石垣島産の未同定藍藻を含水メタノールで抽出し、その抽出物を酢酸エチルと水により分配した。各層を分画した後、アフィニティカラムにより精製を試みた。ESI-MS を用いて結合分子の確認を行った

ところ、特定の画分において分子量イオンピーク 1465 を観測した。この分子量を指標とし、相当する画分を逆相の HPLC により精製を進め、目標とする化合物 1 を精製した。

化合物 1 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいて、4.0 ppm から 5.0 ppm にアミドの  $\alpha$  位のプロトン、8 ppm 前後に NH のシグナルが観測された。そのためこの化合物はペプチドの一種であると推定した。今後さらなる精製および詳細な構造解析を行う。

#### 4. Luminaolide の構造研究

Luminaolide の相対立体配置の解析を行った。C3-C22 位、C26-C28 位は ROESY 相関およびカップリング定数より、図 5 の相対立体配置であると推定した。

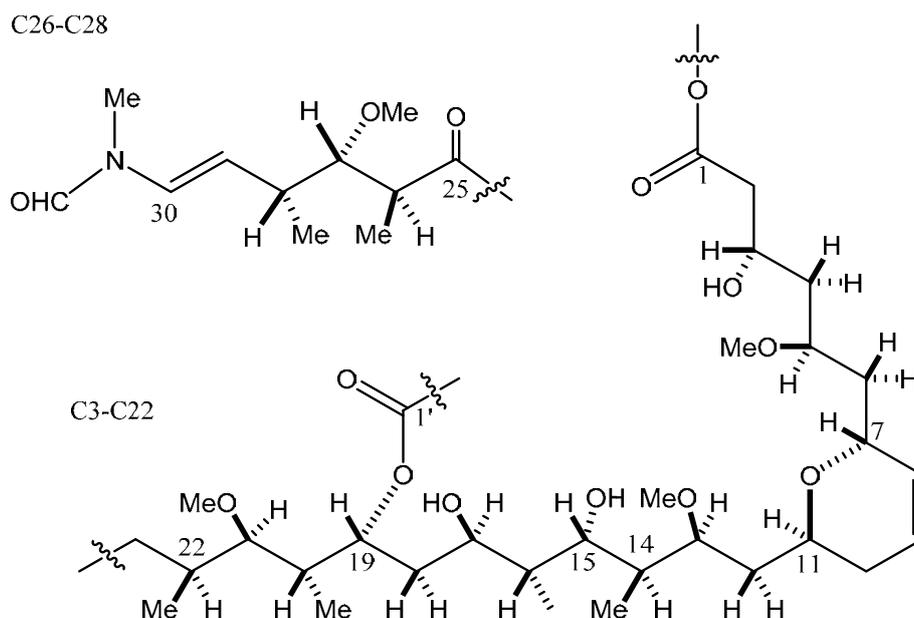


図 5 Luminaolide の C3-C22 位、C26-C28 位における相対立体配置

しかし、C11-C14 位、C15-C18 位のプロトンの間にそれぞれ ROESY 相関が観測されたため、C-11-C19 位の炭素鎖はジグザグの形を取っていないと考えられた。そのため、連続した立体配座の解析を行うため JBCA 法を適用した。C11-C19 位に対しては図 6 の相対立体配置であると推定した。

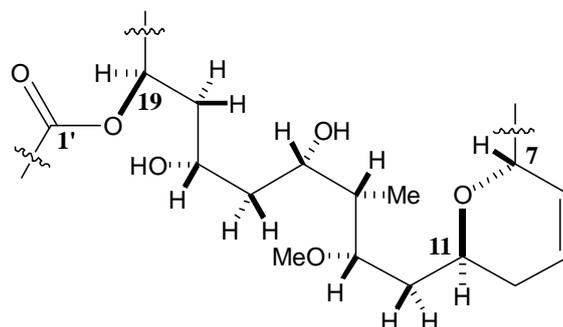


図 6 Luminaolide C11-C19 位におけるの相対立体配置

#### 5. 結論

沖縄県石垣島米原にて採集した未同定藍藻から脂肪細胞分化の阻害活性を示す新規物質の探索を行った。各種クロマトグラフィーによる精製を行い、Yonenone A、および Yonenone B1、B2 を単離し、NMR スペクトルの解析により平面構造の決定を行った。また、Yonenone A は 3T3-L1 細胞の脂肪細胞

への分化を 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。今回の解析では立体構造の決定には至らなかったが、新 Mosher 法 <sup>7)</sup> の適用により有用な情報が得られることを期待する。

一方で、本研究では石垣島産藍藻より HIV のゲノム RNA の  $\Psi$  領域に作用する天然有機分子を探索した。特定の画分において分子イオンピーク 1465 を観測し、化合物 1 を精製した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルよりペプチドの一種であることが判明した。さらなる構造解析のため、この化合物を加水分解し構成するアミノ酸を LCMS により分析する。構成アミノ酸の情報に加え、<sup>13</sup>C-NMR、HMBC、HMQC スペクトルでの帰属を行うことで、化合物 1 の詳細な構造を決定する。

また、前述の研究で使用した石垣島米原由来の藍藻を再度採集することで、各化合物の類縁体、詳細な構造、および活性評価が可能となる。また、探索の対象が藍藻であるので、培養による供給も期待される。

Luminaolide に対し JBCA 法の適用、ROESY スペクトルの相関より、図 7 の相対配置を推定した。

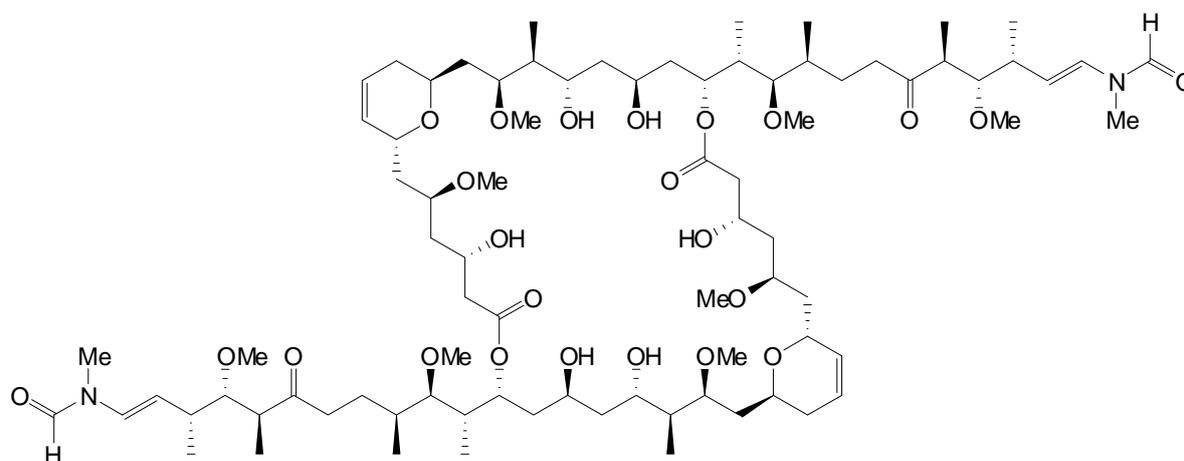


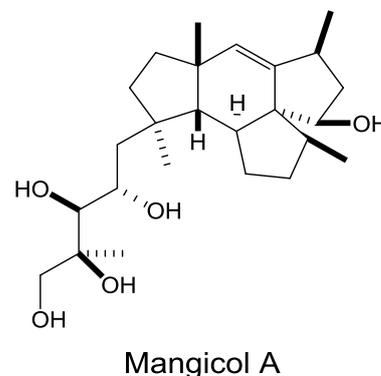
図 7 Luminaolide の相対立体配置

#### 参考文献

- 1) Y. Hirata and D. Uemura, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 701.
- 2) J. H. Cardellina II, F. J. Marnier, R. E. Moore, *Science*, **204**, 193 (1979)
- 3) S. Newman, *Curr. Opin. Investig. Drugs.* **2007**, *8*, 1057.
- 4) a) Morse, E. D. Hooker, N. Morse, A. N. C Jensen, R. A. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **1988**, *116*, 193.  
b) M. Kitamura, T. Koyama, Y Nakano, D. Uemura, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **2007**, *340*, 96.
- 5) M. Kitamura, Peter J. Schupp, Y. Nakano, and D. Uemura, *Tetrahedron Lett*, **2009**, *50*, 6606
- 6) N. Matsumori, D. Kaneno, M. Murata, H. Nakamura, and K. Tachibana, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 866.
- 7) I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4092-4096.

## 1. 緒言

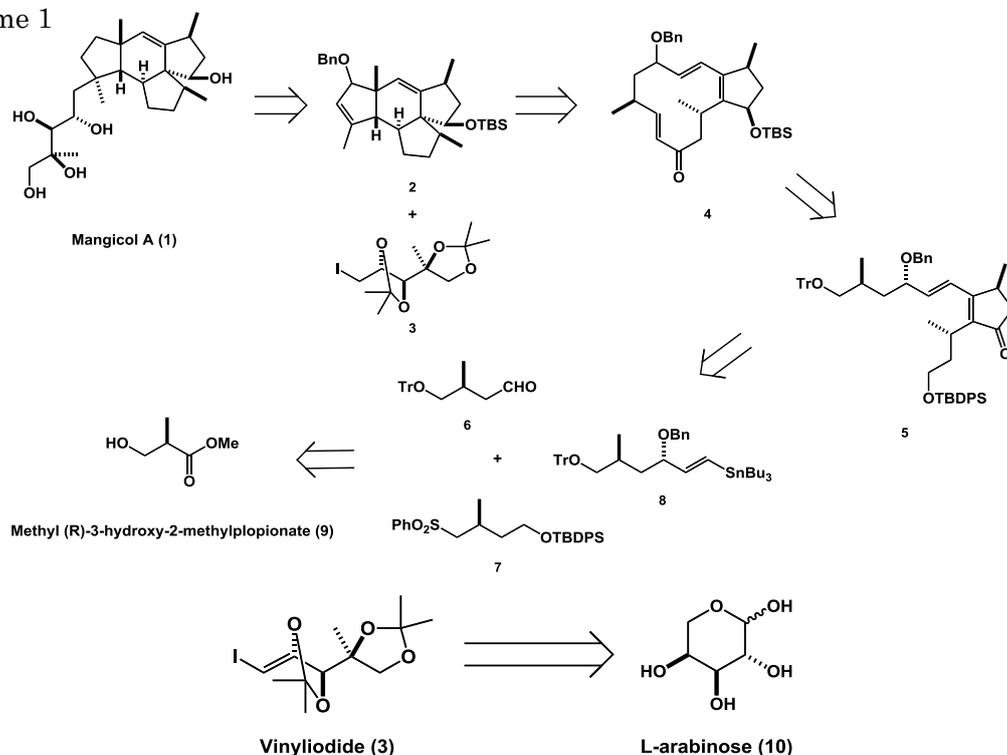
Mangicol 類は海洋性細菌の *Fusarium heterosporum* から単離、構造決定された 7 つの類縁体からなる新規セスタテルペン類であり、ヒト腫瘍細胞に対して細胞毒性を示す<sup>1)</sup>。また Mangicol A は発がん物質である PMA によって生じた炎症に対して抗炎症性を示した。この活性はすでに鎮痛剤として知られているインドメタシンよりも強い活性である。Mangicol 類はスピロ不斉炭素を含む四環性骨格とポリオール側鎖からなり、生物活性面のみだけでなく、有機合成化学の点からも興味深いため注目されている<sup>2)</sup>。本研究では、Mangicol 類の特殊な構造とその生物活性に着目し、効率的な合成の検討と側鎖の立体化学の決定を行い、医薬リードの可能性を探るために大量合成を目指す。



## 2. 合成計画

Mangicol A (1) は四環性骨格部 (2) とポリオール側鎖 (3) の Michael 付加反応によって得られ、化合物 2 は 12 員環トリエノン (4) の分子内 Diels-Alder 反応により得られる。また、4 は環化前駆体 5 の NHK カップリングにより得られ、5 はアルデヒド (6)、スルホン (7) およびビニルスタナン(8)より合成する。これら 3 つの 6, 7 及び 8 は 1 つの不斉炭素を持つメチルエステル (9) より合成する。また、側鎖部 3 は L-アラビノース (10) より合成する (Scheme 1)。

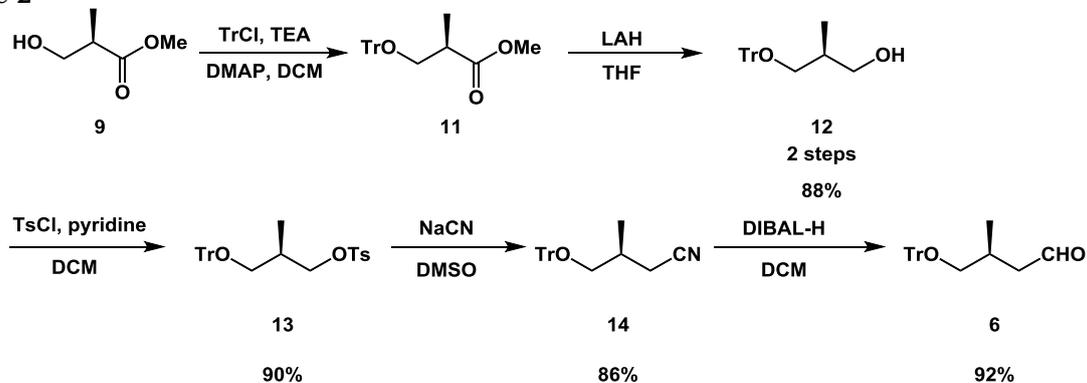
Scheme 1



### 3. ケトアルデヒドの合成

(*R*)-3-ヒドロキシ-2-プロピオン酸メチル (**9**) のヒドロキシル基をトリチル基で保護してトリチルエーテル (**11**) とした後に、水素化アルミニウムリチウムでの還元によりエステルをアルコール (**12**) とした。その後トシル化しシアン化ナトリウムを用いてニトリル (**14**) とした。最後に DIBAL-H 還元によりアルデヒド (**6**) を得た (Scheme 2)。

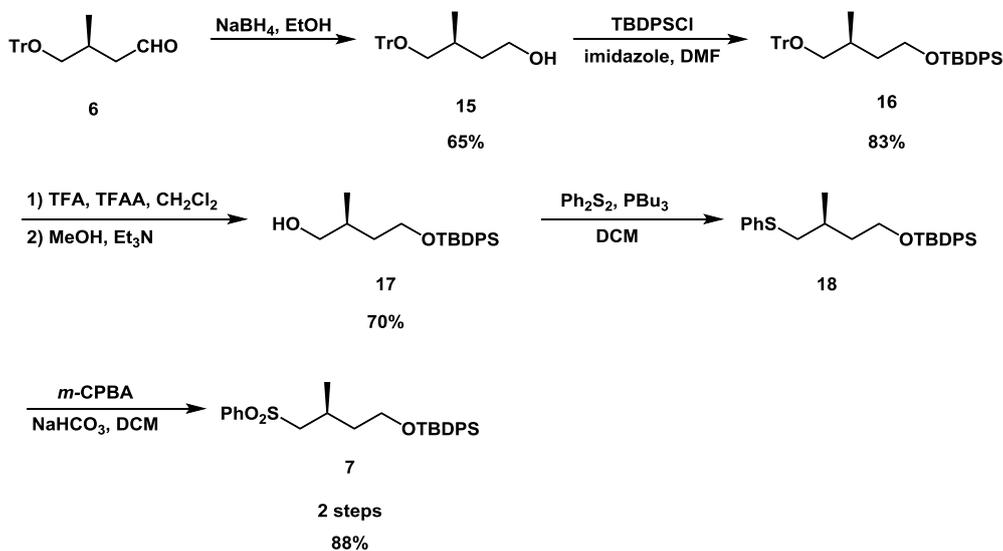
Scheme 2



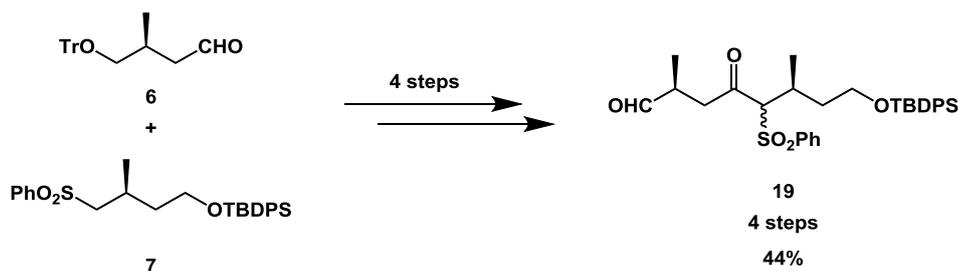
得られた **6** を水素化ホウ素ナトリウムで還元しアルコール (**15**) とし、生じたヒドロキシ基を *t*-ブチルジフェニルシリル基で保護を行いシリルエーテル (**16**) を合成した。そしてトリフルオロ酢酸とトリフルオロ酢酸無水物を用いてトリチル基を脱保護しアルコール (**17**) を得た。生じたヒドロキシ基をチオフェニル基に置換し、スルフィド (**18**) を酸化することでスルホン (**7**) を合成した (Scheme 3)。

また **6** と **7** を Julia カップリングを含む 4 段階でケトアルデヒド (**19**) を合成した (Scheme 4)。

Scheme 3



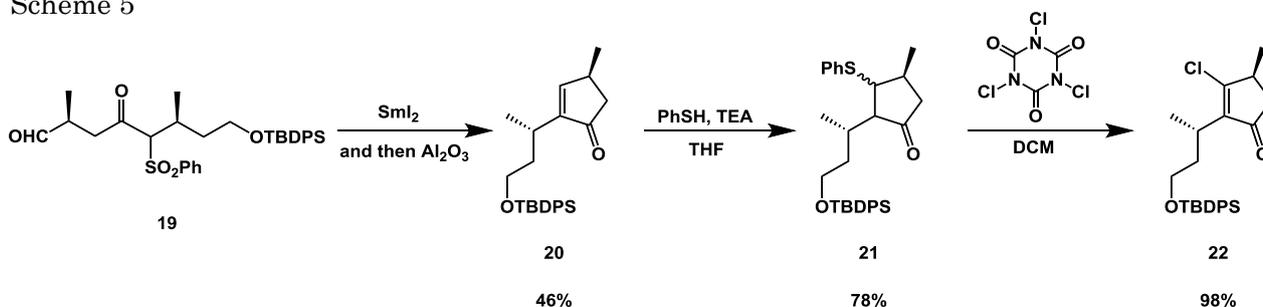
Scheme 4



#### 4. クロロシクロペンテノンの合成

ケトアルデヒド (19) とヨウ化サマリウムを用いて、環化体を得た。続いて後処理でアルミナを用いることでシクロペンテノン (20) が得られた。そしてチオフェニル基を 1,4 付加反応により導入しスルフィド (21) のジアステレオマー混合物を得た。そしてトリクロロイソシアヌル酸を用いることで、クロロシクロペンテノン (22) を合成した (Scheme 5)。

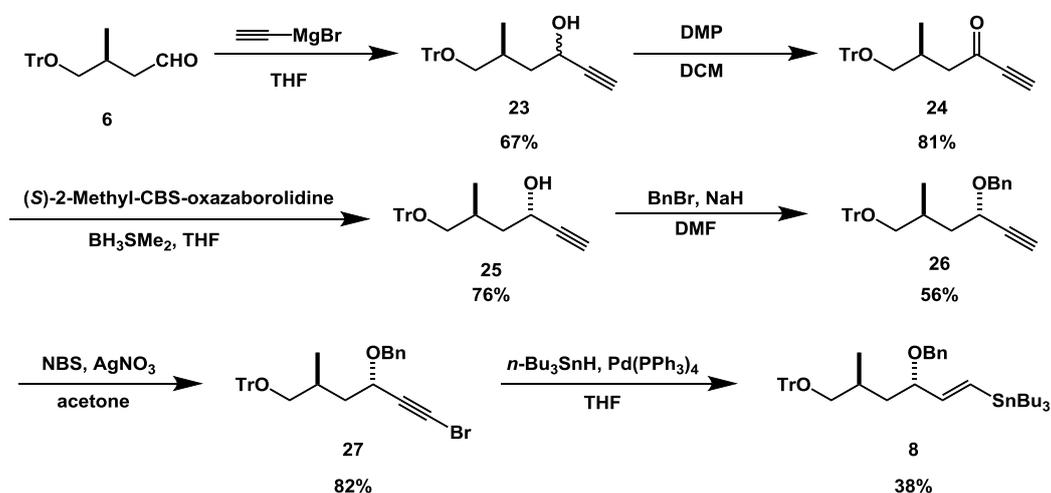
Scheme 5



#### 5. ビニルスタナンの合成

6 を出発原料としてグリニャール反応によりメチル基を導入しアルコール (23) を合成した。その後 Dess-Martin 酸化を行いイノン (24) とし、(S)-2-メチル-CBS-オキサボロリジンを用いて不斉還元を行いアルコール (25) へとした誘導した。続いて、生じた第二級ヒドロキシ基をベンジル基で保護しベンジルエーテル (26) とした。そしてベンジルエーテルのアルキン末端を臭素化しブロモアルキン (27) とした後に、ヒドロスタニル化によりビニルスタナン (8) を合成した (Scheme 6)。

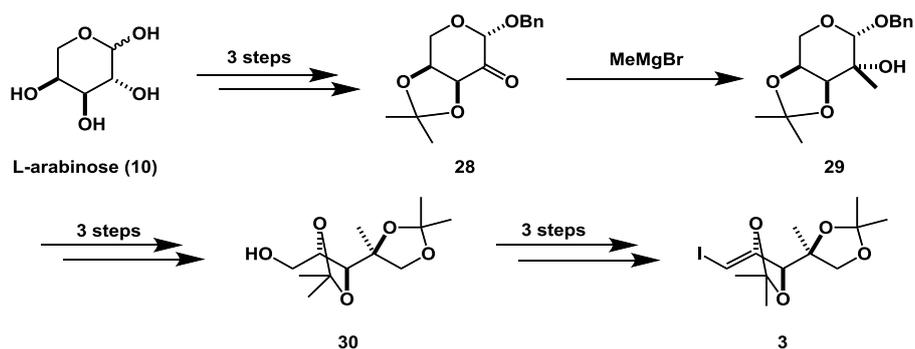
Scheme 6



#### 6. ポリオール側鎖の合成

L-アラビノース (10) を出発原料とし、3 段階でベンジルエーテル (28) とし、グリニャール反応により立体選択的にメチル基を導入しアルコール (29) とした。そして LAH 還元を含む 3 段階で開環しアルコール (30) とした。また 3 段階でヨウ化ビニル(3)を合成した (Scheme 7)。

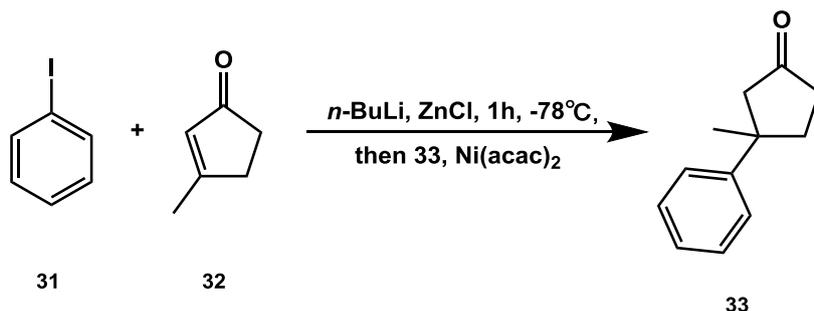
Scheme 7



### 7. 側鎖導入のモデル実験

以前に側鎖導入にあたり銅を触媒とした Michael 反応が検討されたが、付加体を得ることができなかった。そこで、今回ニッケルを触媒として用いることとした<sup>3)</sup>。モデル実験としてそれぞれの部分構造であるとヨードベンゼン (**31**) と 3-メチル-2-シクロペンテノン (**32**) を用いて反応を行い、3-メチル-3-フェニルシクロペンテノン (**33**) が得られた (Scheme 8)。しかし、収率が 30% と低収率であったので今後検討を行うことで収率の向上を目指す。

Scheme 8



### 8. 結論

同一の光学活性体であるヒドロキシエステル (**9**) より四環性骨格の構築に必要なアルデヒド (**6**)、スルホン (**7**) およびビニルスタナン (**8**) を合成した。次に **6** と **7** よりクロロシクロペンテノン (**5**) を合成した。また、側鎖部にあたるヨウ化ビニル (**3**) を L-アラビノース (**10**) より合成した。また側鎖の導入のモデル実験により、収率が低いながらも付加体 (**33**) を得ることができた。今後 Mangicol A の全合成の達成を目指す。

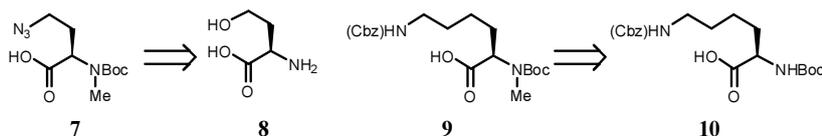
### 参考文献

- 1) Renner, M. K.; Jensen, P. R.; Fenical, W. J., *Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8346.
- 2) K. Araki, K. Saito, H. Arimoto, D. Uemura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 81-84
- 3) Petrier, C.; de Souza-Barbosa, J C.; Dupuy, C.; Luche, J.-L. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 5761



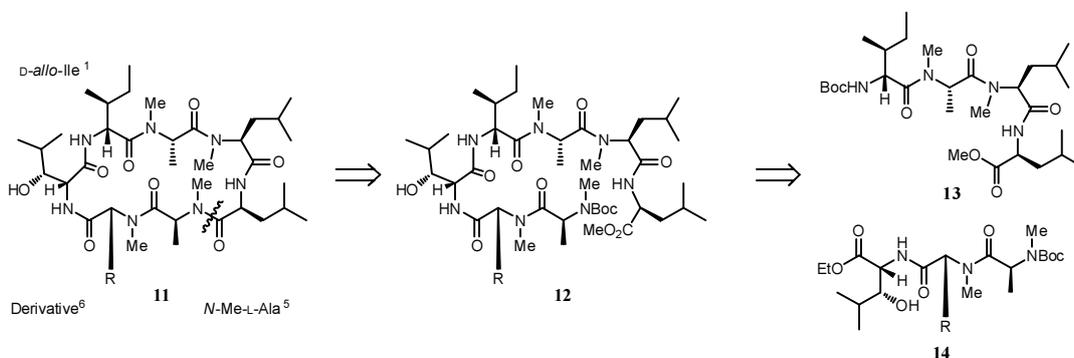
### 3. 合成計画

#### Scheme 1



化合物 (3, 5) 合成は H-Hse-OH より得られたアジド誘導体を用いて合成する。すなわち、環化したのちにアジド基を還元することでアミノ基を得ることとした。また、末端にアミノ基を有するリシンを直接導入することで類縁体 (4, 6) を合成する。Boc-Lys(Cbz)-OH をメチル化させリシン誘導体とし、随時縮合を行い環化した後に Cbz 基を除去することでアミノ基を得ることとした。また液相合成により L-Leu から右フラグメント (11) および、アジド誘導体、リシン誘導体を用いて左フラグメント (12) を合成し、それらを縮合させることでヘプタペプチド (9) とする。これを環化させることで (8) を合成する。Negative control に関しては立体異性体のアミノ酸を用いて合成する。

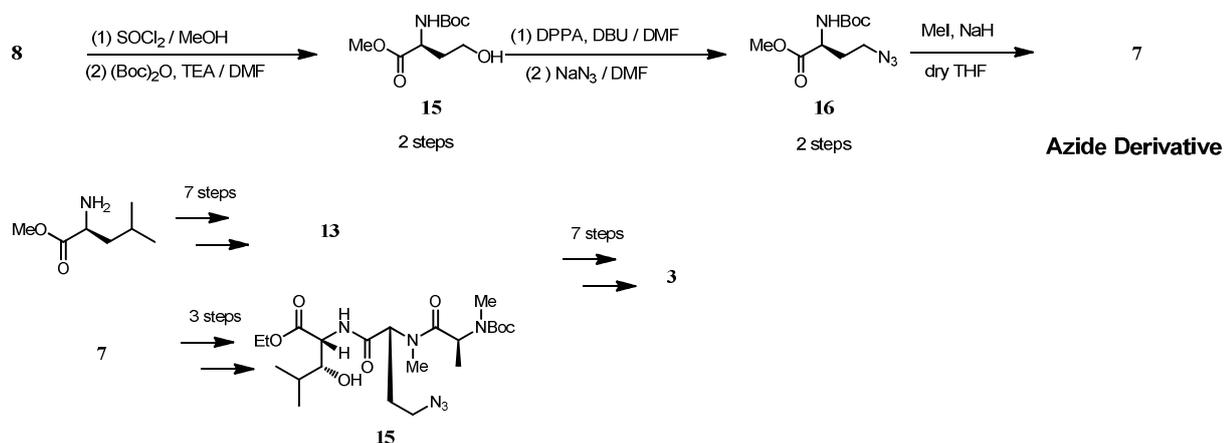
#### Scheme 2



### 4. 合成経路

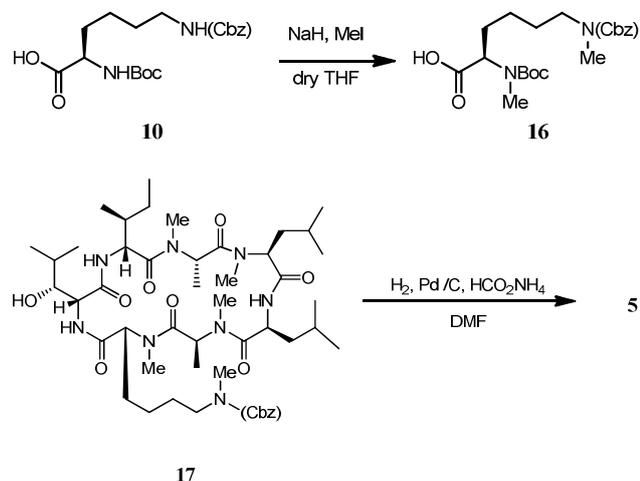
H-D-Hse-OH (8) より 2 段階で Boc 誘導体 (15) を合成し、さらに 2 段階でアジド体 (16) を得た。続いてメチル化を行うことでアジド誘導体 (7) とした。また、L-Leu から (13) を合成し、(7) より合成される左フラグメント (14) との縮合・環化によって環化体を得た。アジド基をシュタウディンガー反応<sup>[4]</sup>による還元により (3) を合成した。H-L-Hse-OH から立体異性体のアミノ酸を用いて Negative control (4) を合成した。

#### Scheme 3



一方で、Boc-D-Lys(Cbz)-OH (10) をメチル化させリシン誘導体 (16) とし、随時縮合を行い環化体 (17) の、合成を行った。ギ酸アンモニウムを用いた接触還元条件<sup>[5]</sup>下において Cbz 基を除去し、Positive control (5) とした。また、Boc-L-Lys(Cbz)-OH より Negative control (6) を得た。

Scheme 4



## 5. 活性評価

合成した4種類の化合物についての脂肪蓄積阻害活性評価を行った(Fig.2)。3T3-L1細胞を様々な化合物濃度で処理し、細胞内のトリグリセリド量を定量した。この結果から、ternatinは $EC_{50}=0.16\ \mu\text{g/ml}$ 、誘導体(2)は $EC_{50}=4.28\ \mu\text{g/ml}$ 、誘導体(4)は $EC_{50}=2.11\ \mu\text{g/ml}$ で脂肪蓄積を阻害することが明らかとなった。逆に、

Negative controlとして合成した化合物(3,5)の $EC_{50}$ 値は $10\ \mu\text{g/ml}$ 以上であった。Positive control(2,4)は、Negative control

と比較した場合、顕著な活性の差を示したことから、これらの化合物は、ケミカルバイオロジー研究を展開するために必要なプローブとして用いることが可能であると考えられた。

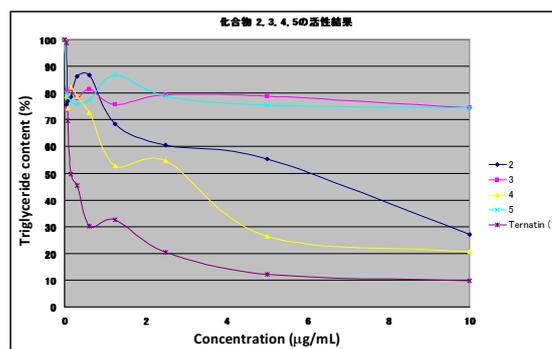


Fig.2

## 6. 標的タンパク質の同定

標的タンパク質を同定するために、(3,4)を用いてアフィニティーカラムの作成を行った。3T3-L1細胞の抽出液から、これらのアフィニティーカラムを用いて標的タンパク質の精製を行い、SDS-PAGE法によって検出した(Fig.3)。(A)は10%SDS-PAGEゲルによる検出を示したもので、IはMarker、II、IIIはそれぞれNegative control、Positive controlのカラムから精製されたタンパク質である。また(B)は、Positive controlに結合したタンパク質を、SDS(レーンIV)および、ternatin自身(レーンV)で溶出させたものである。レーンIIIでは、Negative controlにみられないバンドが存在し、それはternatinで溶出されている(レーンV)。以上の結果から、標的タンパク質は矢印で示したバンドであると考えら

れた。このバンドについて LC-MS/MS によるペプチドシーケンスを行ったところ、tropomodulin-3 というタンパク質である可能性が高いことが明らかとなった。

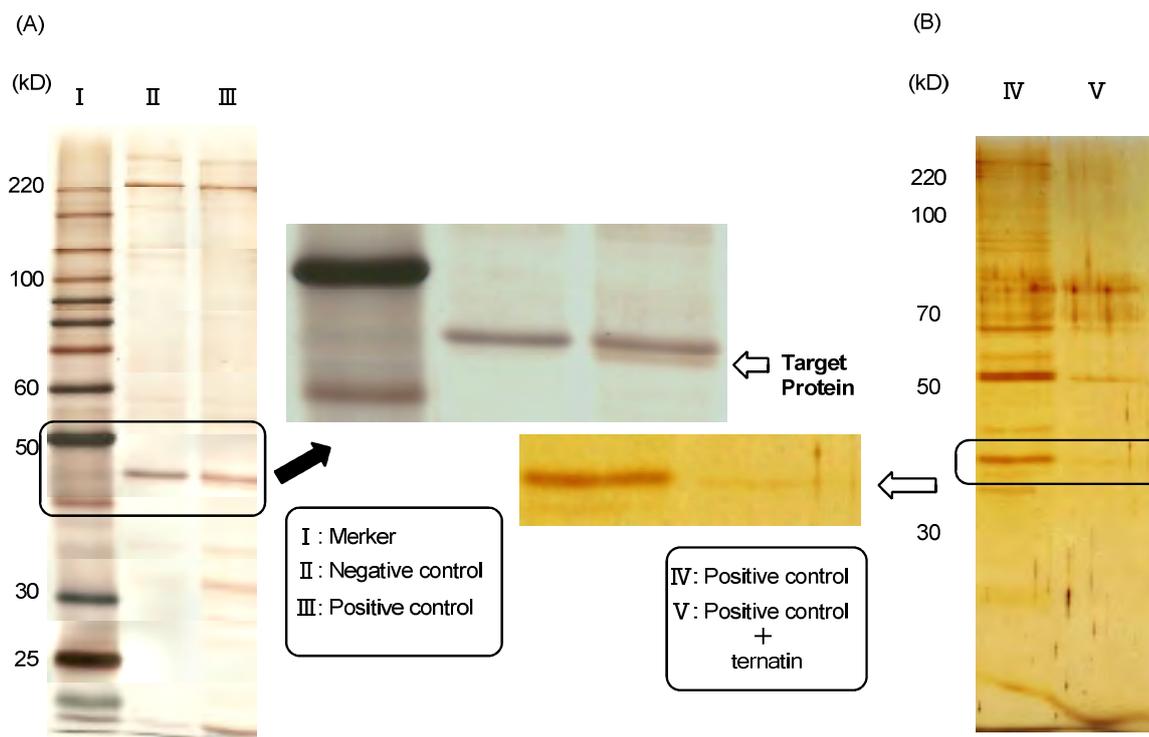


Fig. 3

## 7. 結論

標的タンパク質の同定を目指し **Positive control** と活性のない **Negative Control** をそれぞれ 4 種類の化合物を設計・合成を行った。また、**ternatin** を含む 5 種類の化合物について、脂肪蓄積阻害活性評価を行ったところ、**Positive control**、**Negative control** の活性に顕著な差が見られたことから、合成化合物はケミカルバイオロジー研究を展開するために必要なプローブとして用いることが可能であると考えられた。続いて、誘導體 (**2, 3**) をビーズとカップリングさせることでアフィニティーカラムを作成し、3T3-L1 細胞の細胞抽出液を用いて **SDS-PAGE** 法による検出により標的タンパク質の同定を試みた。標的タンパク質と考えられるバンドを確認したため、そのバンドについてペプチドシーケンスを行ったところ、**tropomodulin-3** というタンパク質である可能性が示唆された。今後は抗体を用いた研究により標的タンパク質を確定する。

[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

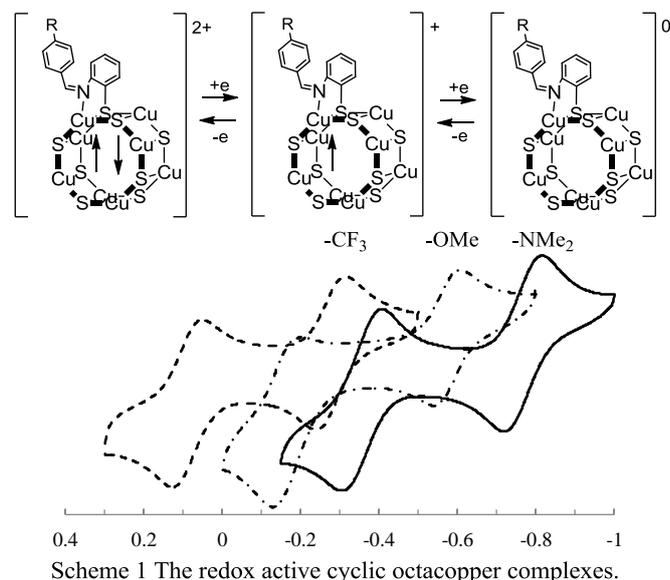
[3] Simokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 438-446.

[4] Weiqing, X.; Derong, D.; Weiwei, Z.; Guangyu, L.; Dawei, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2844-284

[5] 泉屋信夫ほか、ペプチド合成の基礎と実験、丸善、**1986**, p. 16

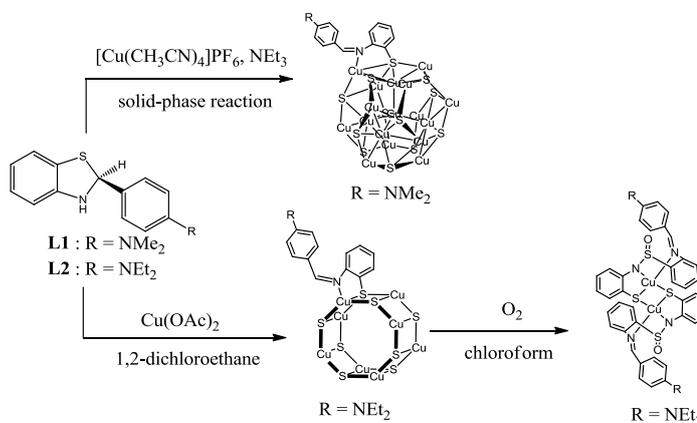
1.緒言

チオラト基の架橋モードの多様性と、それに組み合わせた銅イオンの配位様式と酸化状態の多様性により、様々な核数や異なる電子状態を有する多数の硫黄架橋銅錯体が合成された。それらは、多彩な構造による無機化学の立場だけでなく、銅を含んだ金属酵素の構造モデルとして生化学の分野でも関心が持たれている<sup>1)</sup>。さらにジチオレン型錯体に代表されるノンイノセントな配位子を有する遷移金属錯体は、多様な酸化状態を示し、電気伝導性や近赤外線吸収といった多様な特性を持つ<sup>2)</sup>。そのようなノンイノセントな配位子を導く出発物質の1つであるベンゾチアゾリン類は、金属錯体においてシッフ塩基部位を伴い、N,S-キレート二座配位子として機能する化合物である。このベンゾチアゾリン類と銅イオンとの反応からは、環状八核銅錯体が合成されることが報告されている。この錯体は  $Cu_8S_8$  の骨格部分で電子が非局在化することで3つの酸化状態 (0, +1, +2 価) を安定にとり得る酸化還元活性な化合物であることが明らかとなっている(Scheme 1)<sup>3)</sup>。



Scheme 1 The redox active cyclic octacopper complexes.

一方、これまでの当研究室の研究成果から、ベンゾチアゾリン類を配位子として用いて銅錯体を合成した場合、環状八核錯体の他に、1つの銅原子を中心として四面体型に4つの銅が結合した  $Cu_5$  コアを有する17核錯体、および八核錯体に分子状酸素を反応させることにより  $S=O$  結合を含む硫黄架橋二核錯体が生成することが明らかとなっている(Scheme 2)。



Scheme 2 Synthetic routes of copper complexes using benzothiazolines.

この17核錯体に見られる四面体コアは5個の銅原子からなり、その中心の銅原子のように銅-銅結合のみで四面体構造を形成した化合物の例はこれまでになく、銅錯体の構造的興味に対して新たな知見を与えるものと言える。一方、ごく最近、瀧野らは同一の配位子と銅1価錯体、ハロゲン試薬を用いることで同様の骨格ながら、中心のコアは銅4つと1つのハロゲン原子からなる16核錯体の合成を報告している<sup>4)</sup>。このことから、本研究においては16核錯体の中心となり得るハロゲン試薬を用いず、17核錯体の合成を試みることで16核錯体と明確に区別できるようにし、その上でその構造を確定することと、その合成法を確立することを目的とした。

また、銅イオンを含む生体酵素で電子伝達剤としての機能を有するシトクロムc酸化酵素中の  $Cu_A$  はチオラト基で架橋された  $Cu_2S_2$  コア

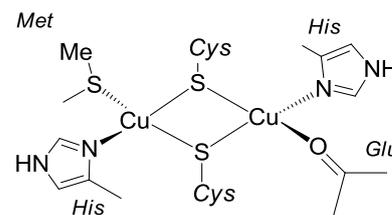


Fig. 1 Molecular structure of  $Cu_A$  in cytochrome c oxidase.

を形成しており、この中心金属の酸化状態は非局在化した  $\text{Cu}^{1.5}/\text{Cu}^{1.5}$  の状態である (Fig. 1)<sup>5)</sup>。

これまで  $\text{Cu}_A$  の重要な特性を再現したモデル錯体は幾つか報告されているが、銅-銅間距離や吸収特性を再現したモデルは知られていない<sup>6)</sup>。当研究室で見出された二核錯体はそのような銅-銅間距離や吸収特性をより模した性質を有しており、さらにこの二核錯体と  $\text{Cu}_A$  との性質を比較することは、 $\text{Cu}_A$  のモデル錯体となり得るかを検討する上で極めて興味深い研究主題であると言える。本研究では、この二核錯体の電子状態を明らかとすることを目的とした。

## 2. 合成

空气中、2-(4-ジメチルアミノ)フェニルベンゾチアゾリン (**L1**) とテトラキスアセトニトリル銅(Ⅰ)ヘキサフルオロホスフェートをモル比 1:1.5 で乳鉢中で混合後、茶色がかった赤橙色の均一な粉体となるまですりつぶし、トリエチルアミンを数滴加え、さらにすりつぶすことで茶色の粉末を得た。この粉末をメタノールに溶解し、不溶性の茶色粉末を除去後、赤橙色の濾液を得た。この濾液に過剰量のヘキサフルオロケイ酸ナトリウムの水溶液を滴下することで赤橙色粉末 (**24**) を得た。

1,2-ジクロロエタンを溶媒とし、窒素雰囲気下で 2-(4-ジエチルアミノ)フェニルベンゾチアゾリン (**L2**) と酢酸銅(Ⅱ)一水和物をモル比 2:1 で加え、40 分間還流した。そして、液量が半分になるまで濃縮し、ジエチルエーテルを加えてシュレンク内の壁面を擦ったところ、黒色の粉末 (**2**) が沈殿した。

この **2** をメタノールに溶解させ、セライト濾過して副生成物のジスルフィドを除去した黒色溶液に、過剰量のテトラフェニルホウ酸ナトリウムのメタノール溶液を滴下することで黒色粉末 (**6**) を得た。

**2** のクロロホルム溶液に、酸素で満たした風船を取り付け、空気が入らないようにして室温で 6 日間攪拌した。この溶液を 2 分の 1 まで濃縮し、シクロヘキサンを加えてナスフラスコ内の壁面を擦ったところ、黒色の粉末が沈殿した。これをろ別したときの暗緑色の濾液を乾固して得られた粉末をメタノールに溶解し、不溶性の不純物を除去後、暗緑色の濾液を再び乾固し、クロロホルム/ジエチルエーテルで再結晶することで暗緑色の粉末 (**40**) を得た。

窒素雰囲気下、**40** のメタノール溶液に、水素化ホウ素ナトリウムを過剰量添加することで黄土色粉末 (**57**) を得た。

## 3. 結果と考察

この錯体 **24** のメタノール溶液へのジエチルエーテルの蒸気拡散によって得られた赤色ブロック状結晶の構造解析の結果、それは目的とする銅 5 つのコアを中心に持つ 17 核錯体であった (Fig. 2)。カウンターイオンとして  $\text{SiF}_6^{2-}$  が 2.5 個存在しており、+5 価種の 17 核錯体である (Cubic,  $F34d$ ,  $a = 43.3964(8) \text{ \AA}$ ,  $Z = 16$ ,  $R_1 = 0.0647$ )。

$^1\text{H}$  NMR において **24** は配位子と同様側鎖ベンゼン環上のプロトンが自由回転することを示唆するスペクトルを得たのに対し、16 核錯体の NMR は側鎖ベンゼン環上のプロトンが非等価なシグナルを示し、運動が制限されていることを示唆するシグナルであった。これはコアの中心がハロゲンから銅に置き換わったことにより、配位子の回転を許容したものと考えられる。固相反応によって合成することで、瀧野らが報告した中心がハロゲン原子の 16 核錯体

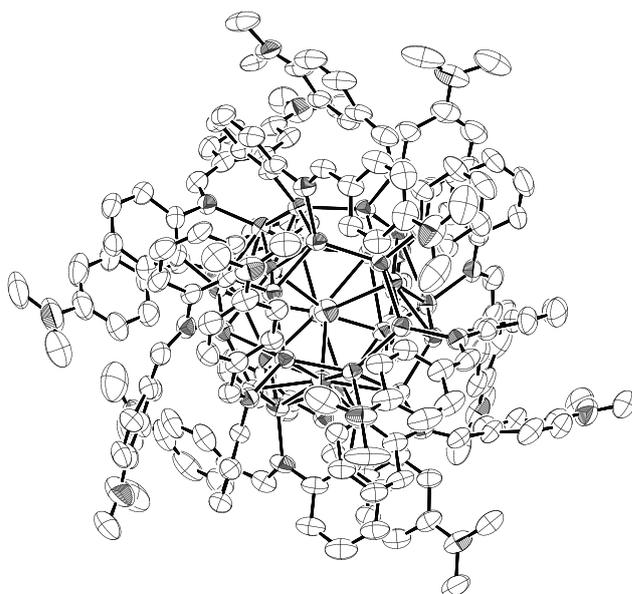


Fig. 2 Structure of **24**.

とは異なる 17 核錯体が合成できることを明らかとした。

**2** は 1,2-ジクロロエタン中での吸収スペクトル、及び元素分析から環状八核錯体であると同定した。しかし、得られた黒色ブロック状結晶からの単結晶構造解析には至らず、そのセルパラメータからは、単位格子内に八核錯体が独立に二分子存在していることが示唆された。この **2** を直接構造解析することは困難であったので、カウンターイオン交換を行うことで構造解析に適した単結晶を得ることを期待した。窒素雰囲気下、**6** の 1,2-ジクロロエタン溶液へのジエチルエーテルの蒸気拡散によって黒色ブロック状結晶を得た。この構造解析の結果、**6** の構造は予想されていたジエチルアミノ基を導入した環状八核錯体 (Fig. 3) であった (Triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 25.43(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 27.43(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 29.79(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.085(12)^\circ$ ,  $\beta = 105.326(5)^\circ$ ,  $\gamma = 112.515(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.212$ )。また、錯体 1 つにカウンターイオンとしてテトラフェニルボレートを 1 つ含み、結晶中での **6** は +1 価種であった。

窒素雰囲気下、**40** の DMF 溶液へのジエチルエーテルの蒸気拡散によって得られた、暗緑色ブロック状結晶の構造解析の結果、それは目的とするチオラト架橋二核錯体であり (Fig. 4)、回折データの向上が見られた (Monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 13.805(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.594(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.878(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.463(7)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.0328$ )。**40** は、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 (Scheme 3)。**40** の DMF 中 40K での EPR スペクトル (Fig. 5) においては、銅-銅間の相互作用に基づく超微細構造の傾向が見られ、その超微細構造定数は  $A = 64 \text{ G}$  であった。このことから、**40** が等価な 2 つの銅原子を有する  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  の混合原子価状態にあると決定した<sup>5)</sup>。また、DMF 中での **40** の CV においては自然電位よりも負側に還元波が観測されたことから、二核錯体中の中心金属は  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  も取り得ると考えられる。

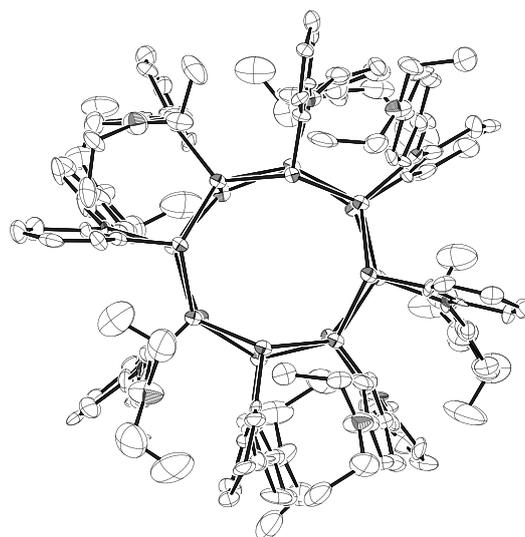
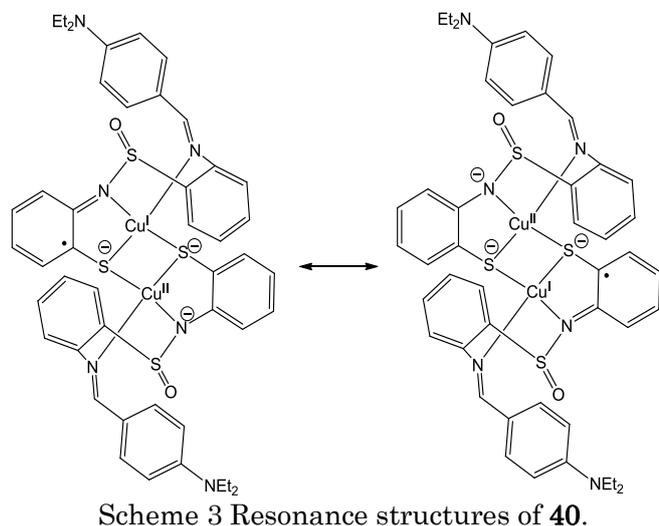


Fig. 3 Structure of **6**.

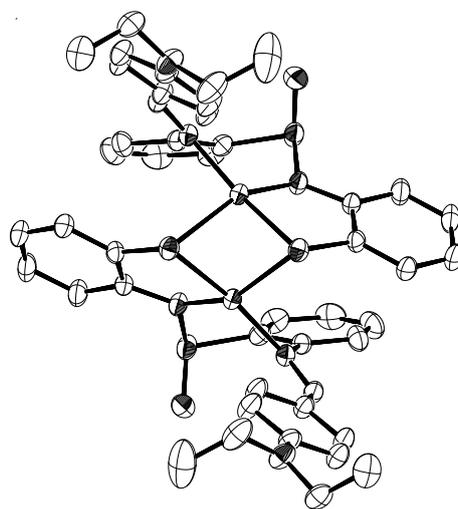


Fig. 4 Molecular structure of **40**.

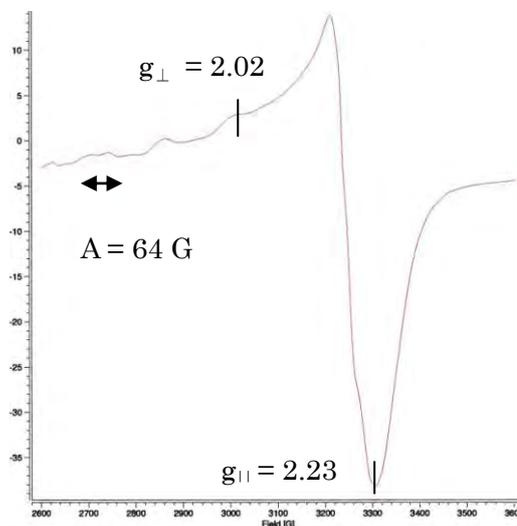
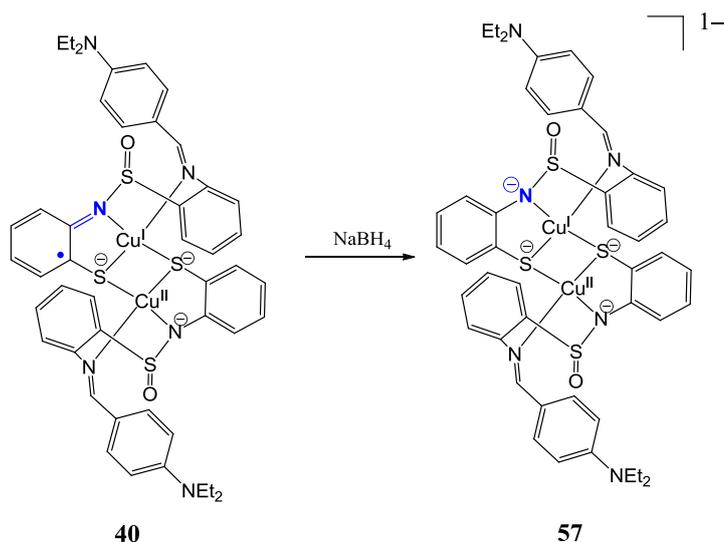


Fig. 5 EPR spectrum of **40** in DMF at 40K.

一方で配位子の酸化状態についても検討した。窒素雰囲気下、**57** のジクロロメタン溶液へのジエチルエーテルの蒸気拡散によって得られた黒色ブロック状結晶の構造解析(Triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.906(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.049(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.865(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85.11(3)^\circ$ ,  $\beta = 81.81(3)^\circ$ ,  $\gamma = 82.84(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.128$ )からは、**57** が **40** の構造を保持していることを確認した(Fig. 6)。しかし、その結合長は **40** のものよりも長くなっており、配位子はノンイノセントな状態ではなくなっていた(Table)。このことから、二核錯体は配位子部分の還元も進行することが確認でき(Scheme 4)、中心金属で 2 電子、配位子部分で 2 電子の計 4 電子授受できる可能性を示唆した。



Scheme 4 Electronic states of dinuclear complexes.

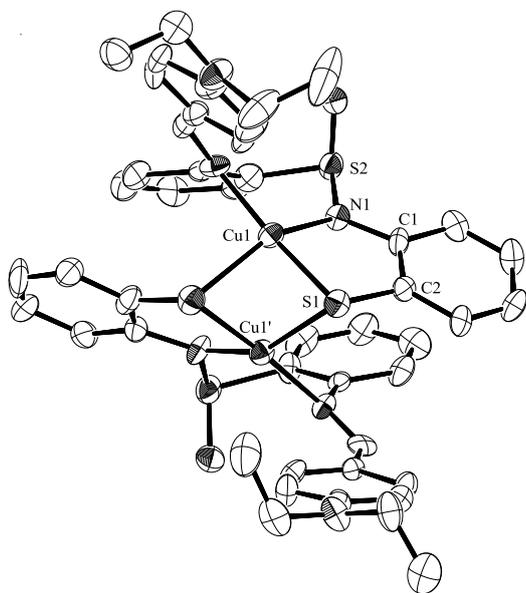


Fig. 6 Structure of **57**.

Table Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) for **40** and **57**.

	<b>40</b>	<b>57</b>
Cu-Cu	2.5255(10)	2.536(3)
Cu(1)-S(1)	2.2516(6)	2.270(4)
Cu(1)-N(1)	1.9407(14)	1.952(10)
N(1)-S(2)	1.6556(14)	1.662(10)
N(1)-C(1)	1.3907(19)	1.424(14)
S(1)-C(2)	1.7580(17)	1.788(12)

#### 【参考文献】

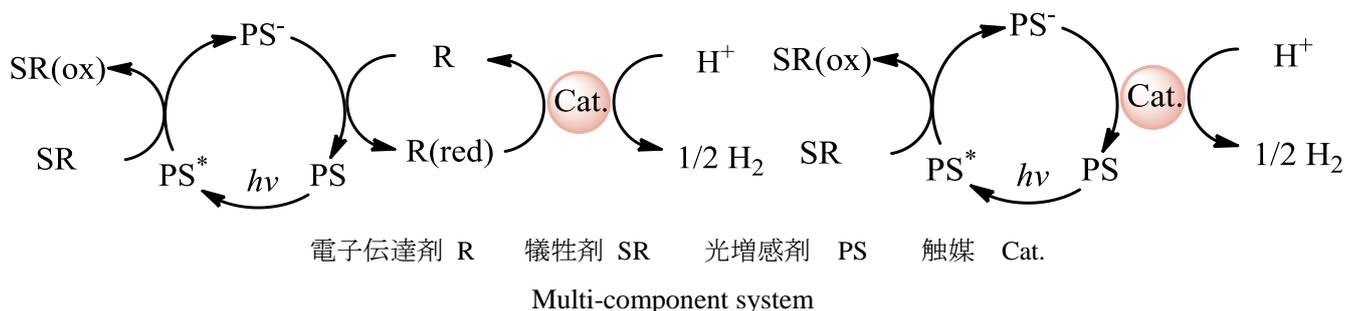
- 1) a) P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **76**, 121 (1987). b) J. T. York, I. Bar-Nahum, W. B. Tolman, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 885 (2008).
- 2) E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, **52** (2004).
- 3) a) T. Kawamoto, M. Nishiwaki, M. Nishijima, K. Nozaki, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, *Chem. Eur. J.*, **14**, 9842 (2008). b) T. Kawamoto, N. Ohkoshi, I. Nagasawa, H. Kuma, and Y. Kushi, *Chem. Lett.*, 553 (1997).
- 4) Y. Takino, N. Yoshinari, K. Tsuge, T. Kawamoto, and T. Konno, *Chem. Lett.*, **41**, 334 (2012).
- 5) M. G. Savelieff, Y. Lu, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **15**, 461 (2010).
- 6) a) R. P. Houser, V. G. Young, Jr., and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2101 (1996). b) M. Gennari, J. Pecaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, and C. Duboc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5662 (2011).

諸言

白金(II)錯体は特徴的な発光の性質を利用した、温度や光などの外部刺激によって色の変化や発光変化を伴う sensing material として注目されている。また、平面四配位の白金(II)単核錯体の状態では、発色・発光をしない系であっても錯体が互いに集積・配列することにより、白金金属間での相互作用やπ-πスタックなどの配位子間での分子間相互作用を生じることで、特徴的な発色や発光が起こるとされている<sup>1)</sup>。

一方で、強いσ 供与性を持つシクロメタレート配位子を有する白金(II)錯体は、イリジウム(III)錯体とともに一重項酸素を生成するなど優れた光増感剤であることが知られている<sup>2)</sup>。これは、白金(II)錯体の強いσ 供与性が d-d 遷移状態のエネルギーレベルを上昇させ、発光状態のπ-π\*状態と MLCT (<sup>3</sup>dπ\*)状態とのエネルギー差を広げ、それにより d-d 遷移状態経由の無放射失活が抑制されることで発光性が向上することに起因すると考えられている<sup>1)</sup>。

さらにシクロメタレート型白金(II)錯体は、その特徴的な発光やその発光特性を利用した水の光還元反応における光増感剤への利用など、応用面に関する研究も盛んに行われている。水の光還元反応では、Multi-component system と呼ばれる系がしばしば利用されており、光分解反応にて水から水素を生成することができ、環境問題やエネルギーなどへの貢献が期待できる。



シクロメタレート型白金(II)錯体がいられる例として、発光量子収率が室温で 0.1 を示す [Pt(46dfppy)(acac)] (H46dfppy = 2-(4',6'-difluorophenyl)pyridine, Hacac = acetylacetonate)<sup>3)</sup> (Fig. 1) や、水からの水素発生における光増感剤として用いられた [CIPt(C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>NPhMe)] (HC<sup>^</sup>N<sup>^</sup>NPhMe = 4-(p-tolyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridine) (Fig. 2-1) などがある。[CIPt(C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>NPhMe)] を光増感剤として用いた場合は、MV<sup>2+</sup> (4,4'-dimethyl-2,2'-bi-pyridinium)、トリエタノールアミン (TEOA)、白金コロイドを含む溶液での 10 h 照射後における水素発生は 98 TON となり、シクロメタレート型白金錯体ではない [CIPt(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>NPhMe)] (N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>NPhMe = 4-(p-tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine) (Fig. 2-2) を用いた場合よりも高い触媒活性を示した。また、ベンゾチアゾール類を用いた白金(II)錯体も有用な発光材料と

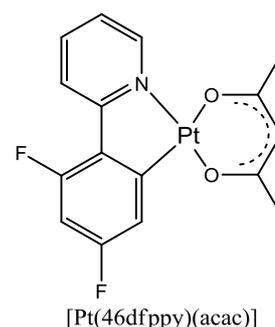
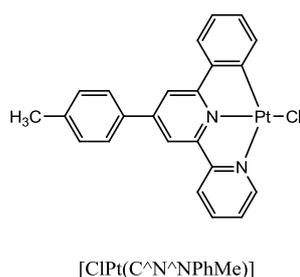
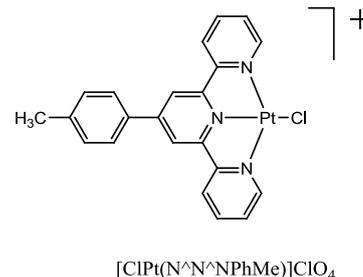


Fig. 1



1



2

Fig. 2

して注目されている。そこで本研究では、ベンゾチアゾール類と発光性有機化合物を配位子として含む白金(II)錯体を合成し、それらが水の光還元反応における光増感剤として利用可能かどうか検討することを目的とした。

## 実験

2-phenylbenzothiazole (Ligand 1)は、2-aminobenzenethiol、benzaldehyde、*p*-toluenesulfonic acid monohydrate をクロロホルム中で24時間還流することで合成した。また、同様の合成法にて、2-(4-dimethylaminophenyl)benzothiazole (Ligand 2)、2-(4-diethylaminophenyl)benzothiazole (Ligand 3)を合成した。Ligand 2 及び Ligand 3 は固体及び溶液状態のいずれでも紫外線ランプを当てることで青く発光することが肉眼でわかり、さらに蛍光スペクトル測定より蛍光を有することを確認した。

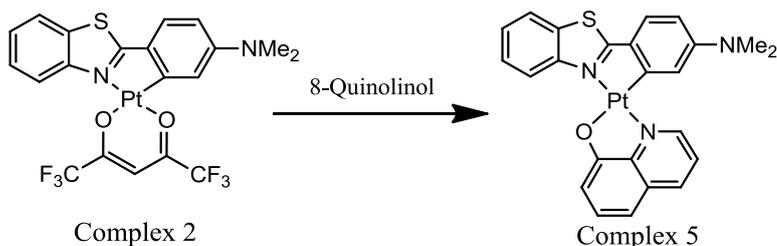
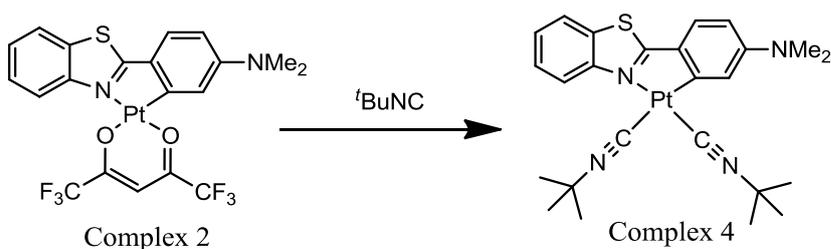
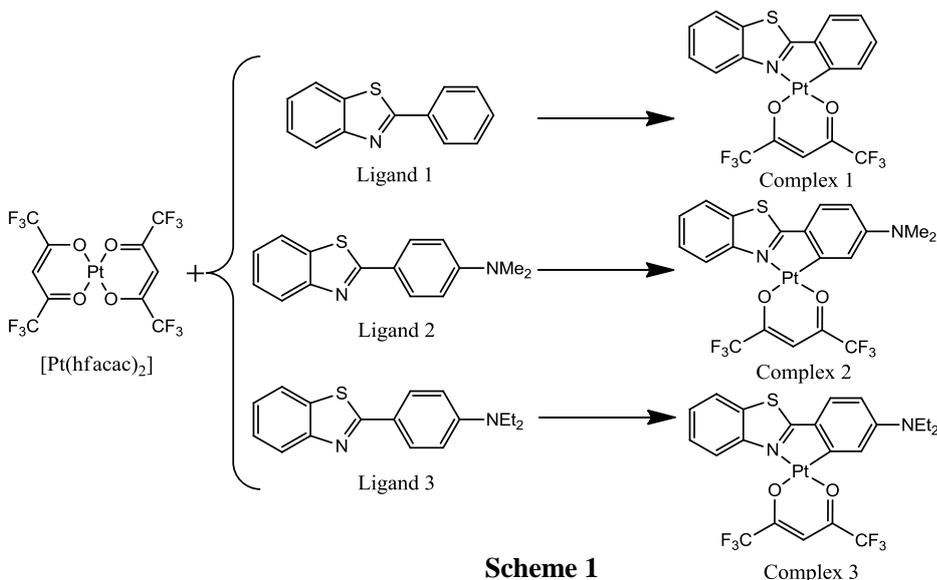
各配位子を[Pt(hfacac)<sub>2</sub>]とトリエチルアミンとともにトルエン中で1時間還流後、シリカゲルカラムにて分離精製することでベンゾチアゾール類を有する錯体を得た(Scheme 1)。

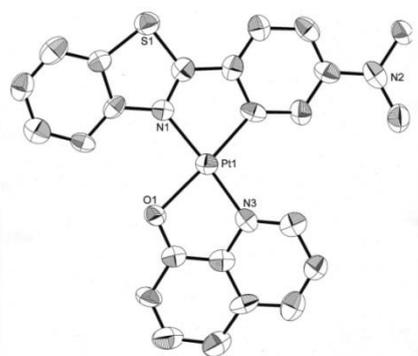
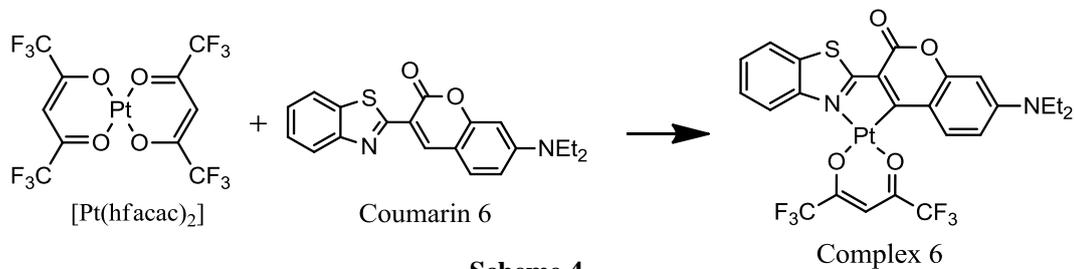
また、Ligand 2を用いた合成では、カラム分離時に溶出した橙色の溶液を空气中で徐々に溶媒を蒸発させることで小さな橙色のプレート状結晶を得ることができた。その結晶の<sup>1</sup>H-NMR 測定や元素分析、単結晶 X 線構造解析の結果から Complex 2 が得られたことが分かった。

*tert*-butylisocyanide と Complex 2 を室温で攪拌した後、ヘキサンを加えることで黄色のパウダーを得た。この錯体の<sup>1</sup>H-NMR 測定と元素分析の結果から、生成した化合物は Complex 4 であると判断した(Scheme 2)。

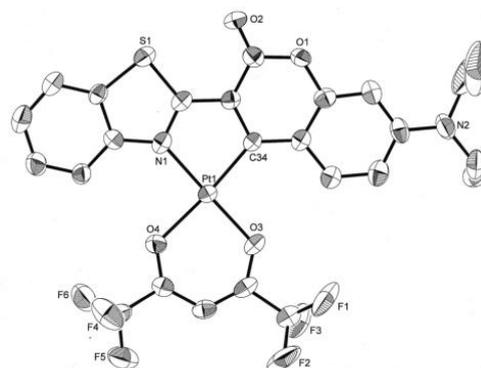
また、Complex 2 と 8-quinolinol との反応では茶色のパウダーが得られ、<sup>1</sup>H-NMR 測定、元素分析、単結晶 X 線構造解析の結果から Complex 5 であることを確認した(Scheme 3)。

[Pt(hfacac)<sub>2</sub>]と Coumarin 6 の反応では、単離には至っていないが<sup>1</sup>H-NMR 測定と単結晶 X 線構造解析の結果から、Complex 6 が得られていると判断した(Scheme 4)。





Complex 5 の ORTEP 図



Complex 6 の ORTEP 図

水の光還元反応は Multi-component system を利用し、閉鎖系循環装置で行った。各錯体における反応の条件等を以下に示す。

- Complex 2…触媒及び光増感剤として Complex 2 (0.1 mM)、電子伝達剤として  $MV^{2+}$  (5.0 mM)、犠牲剤に EDTA-2Na (30 mM) を用い、THF/ $H_2O$  の混合溶液に可視光を照射した。光照射後、およそ 1 時間後に溶液の色が黄色から青色へと変化した。しかし、水素の生成は確認できなかった。

また、Complex 2 の光増感作用の有無を調べるために Complex 2 とメチルビオロゲンの THF/ $H_2O$  混合溶液に光照射した際の時間経過による吸収スペクトルの変化を調査した。時間が経つにつれて 600 nm 付近のピークが大きくなるが、これは  $MV^{2+}$  が還元され  $MV^{+}$  に変化した際の還元反応に伴う変化と考えられる。これらのことから Complex 2 は電子の受け渡しが可能であり、光増感作用を有していると考えられる。

- Complex 3…触媒に白金コロイド (11 mM)、電子伝達剤として  $MV^{2+}$  (0.4 mM)、犠牲剤に TEOA (11 mM)、光増感剤に Complex 3 (0.02 mM) を用い、THF/ $H_2O$  の混合溶液に可視光を照射した。光照射後、およそ 1 時間後に溶液の色が黄色から青色へと変化した。しかし、水素の生成は確認されなかった。この溶液の色の変化は、Complex 2 と同様の理由から  $MV^{2+}$  の還元に伴う変化だと考えられ、少なくとも光増感作用は有していると考えられる。

- Complex 4…触媒に白金コロイド、犠牲剤として TEA (11 mM)、光増感剤に Complex 4 (0.02 mM)、THF/ $H_2O$  の混合溶液に可視光を照射した。光照射による水素の発生は見られなかった。また、光照射により溶液の色は黄色から淡黄色へと変化した。この溶液の色の変化は錯体の分解による可能性がある。

- Complex 5…触媒に白金コロイド、犠牲剤として TEA (11 mM)、光増感剤に Complex 5 (0.02 mM)、THF/ $H_2O$  混合溶液に可視光を照射した。光照射による水素の発生は見られなかった。また、光照射により溶液の色は透き通った黄色から濁った黄色へと変化した。上記の錯体の場合と同様に、この溶液の色の変化は錯体の分解による可能性がある。

## 結果と考察

本研究において、ベンゾチアゾリン類の酸化生成物にあたるベンゾチアゾール類を3種類合成し、それらを用いてシクロメタレート型白金(II)錯体の合成を試みた。[Pt(hfacac)<sub>2</sub>]と 2-phenylbenzothiazole、2-(4-dimethylaminophenyl)benzothiazole、2-(4-diethylaminophenyl)benzothiazole との反応で得られた錯体は、<sup>1</sup>H-NMR 測定や元素分析の結果より、1つのベンゾチアゾール配位子と1つの hfacac 配位子を含む構造であると推定された。Complex 2 については単結晶 X 線構造解析によって、その構造を決定した。また、*tert*-butylisocyanide を用いた錯体の合成では、hfacac 基と *tert*-butylisocyanide を置き換えることに成功し、<sup>1</sup>H-NMR 測定や元素分析の結果から、目的とした錯体は hfacac をカウンターイオンとして含む錯イオンと推定された。さらに、8-quinolinol との合成で得られた錯体は、ベンゾチアゾール配位子と 8-quinolinol 配位子を含む構造であることが <sup>1</sup>H-NMR 測定や元素分析の結果から推定され、単結晶 X 線構造解析によってその構造を決定した。最後に Coumarin 6 と [Pt(hfacac)<sub>2</sub>] の反応からは、ごく僅だが Coumarin 6 と hfacac 配位子を含む構造の錯体を得ることができたことが <sup>1</sup>H-NMR 測定の結果から推定され、この構造は単結晶 X 線構造解析によって証明された。

次に、合成した錯体が水の可視光照射による光還元反応において光増感剤として適用可能かどうか検討した。

Complex 2 では、水素生成の触媒として、また光増感剤としての機能を調べたが、いずれの結果も適応には至らなかった。しかしながら、電子伝達剤として用いられる MV<sup>2+</sup> との混合溶液に可視光を照射することで MV<sup>2+</sup> を還元することができ、光増感作用を有しているものと考えられる。また、類似体の Complex 3 を光増感剤として用いても水素生成には至らないものの、Complex 2 と同様に MV<sup>2+</sup> の還元に伴う色の変化が確認できた。従って、Complex 2 も光増感作用を有しているものと考えられる。

合成した錯体の中で最もよくりん光を発した Complex 4 は、光増感剤としての機能が期待されたが、用いた水の光還元反応の条件下では水素生成は見られなかった。この原因の1つとして光照射により錯体が壊れた可能性が考えられる。

また、Complex 5 についても水素生成は見られなかった。この原因としても光照射による錯体の分解が考えられる。

Complex 6 においては単結晶 X 線構造解析からスタッキング構造をとっていることが確認されており、発光特性が期待される。この錯体についての発光性や光増感性は今後の研究課題である。

## 参考文献

- 1) Masako Kato, "Luminescent Platinum Complex Having Sensing Functionalities", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 287-288 (2007).
- 2) Nail M. Shavaleev, Harry Adams, Jonathan Best, Ruth Edge, Suppiah Navaratnam, and Julia A. Weinstein, "Deep-Red Luminescence and Efficient Singlet Oxygen Generation by Cyclometalated Platinum(II) complexes with 8-Hydroxyquinolines and Quinoline-8-thiol", *Inorg. Chem.*, **45**, 9410-9415 (2006).
- 3) 佐々木陽一, 石谷治, "金属錯体の光化学", 錯体化学会選書 2, 三共出版株式会社, pp.186-187, (2007).
- 4) Quanqing Xu, Wen-fu Fu, Guiju Zhang, Zhaoyong Bian, Junfeng Zhang, Xu Han, Wenzhan Xu, "Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water based on cyclometalated platinum(II) complex", *Catal. Commun.*, **10**, 49-51 (2008).

## ポリオキソメタレートをテンプレートとした

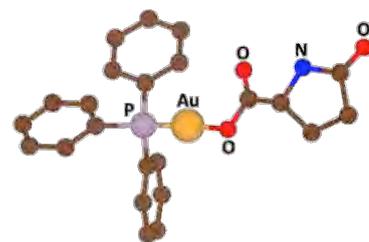
### 窒素中心のホスファン金(I)クラスターカチオン種の形成

野宮研究室

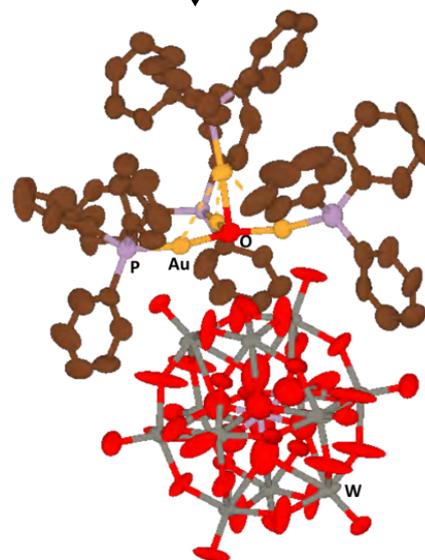
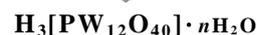
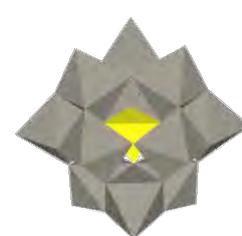
保田裕太

(201270156)

当研究室では、単核の金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]^{1)}$  ( $\text{Hpyrrld} = 2$ -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  $\mu_4\text{-O}$  を含むトリフェニルホスファン金(I)四核クラスター  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}^{2+2}]$ 、また飽和 Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  との反応からは、トリフェニルホスファン金(I)七核クラスター  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3(\mu_3\text{-O})\}\}^{3+}]$  が形成され、それらをカウンターカチオンに持つポリ酸塩が得られることを明らかにした。<sup>3)</sup> 即ちポリ酸塩存在下でカルボン酸配位子を脱離させると、単核金(I)錯体から直接金(I)クラスターが形成される。それらのクラスター構造はポリ酸塩の酸性度に強く依存して形成される。さらに高い負電荷をもつヘテロ原子 Al および B の Keggin 飽和型ポリ酸塩  $\text{H}_5[\alpha\text{-XW}_{12}\text{O}_{40}]$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{B}$ ) との反応からは Au(I)四核クラスターをカウンターカチオンとし、ポリ酸アニオンの稜共有 O 原子上に単核 Au(I)錯体が三つ配位したポリ酸塩  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}[\alpha\text{-XW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\}]$  の形成を明らかにしている。<sup>4)</sup> このようなポリ酸塩上に配位した金(I)単核錯体は金(I)四核クラスター形成の過渡的状態であることが示唆されている。またフェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を用いることで、 $\mu\text{-OH}$  基二つを含む二種類の金(I)二核二量体カチオン  $[\{\{\text{Au}\{\text{P}(\text{p-RPh})_3\}\}_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{F}$ ) の形成を明らかにしている。<sup>5)</sup>



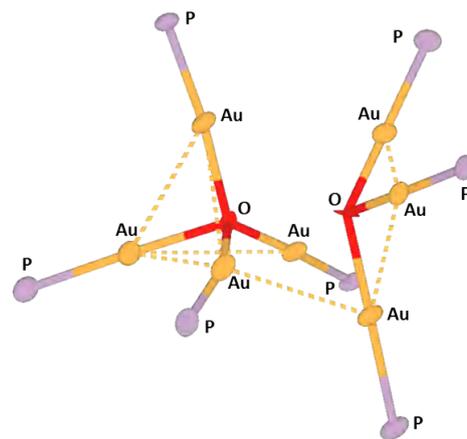
金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体



本研究ではこれら金(I)クラスターカチオン種の形成反応を発展させ、飽和 Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩とフェニル基の *p* 位を Me 基で置換した単核ホスファン金(I)錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(\text{p-tolyl})_3\}]$  の反応から金(I)七核クラスターカチオン種、さらに Anderson 型ポリ酸塩のアンモニウム塩と単核ホスファン金(I)錯体との反応から窒素中心のホスファン金(I)クラスターカチオン種を形成させその構造解析を行った。また単核ホスファン金(I)錯体と種々のポリ酸塩に  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  を加えた反応を行い、金(I)クラスターカチオン種形成に対する反応系中のアンモニウムカチオンの影響を調べた。

## 1. 飽和 Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩と金(I)/カルボン酸/P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>系錯体の反応

金(I)/カルボン酸/P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、飽和 Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩 Na<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·9H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液をモル比 6 : 1 となるように加え、均一系で反応させることで得られた淡黄白色粉体を slow evaporation することで無色透明板状結晶を収率 25.1% で得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) NMR, 単結晶 X 線構造解析で行った。単結晶 X 線構造解析の結果、構造はトリ-*p*-トリルホスファン金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとする飽和 Keggin 型ポリ酸塩[{{Au{P(*p*-tolyl)}}<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O){{Au{P(*p*-tolyl)}}<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)][α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]であった。この金(I)七核クラスターカチオンは μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスターと μ<sub>3</sub>-O を含む金(I)三核クラスターが一つの *aurophilic interaction* で連結した構造であった。金(I)七核クラスターカチオンと飽和 Keggin 型ポリ酸アニオンの間には結合はなく、イオン結晶であった。CHN 元素分析の結果、組成は構造解析から得られた組成に一致していた。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。

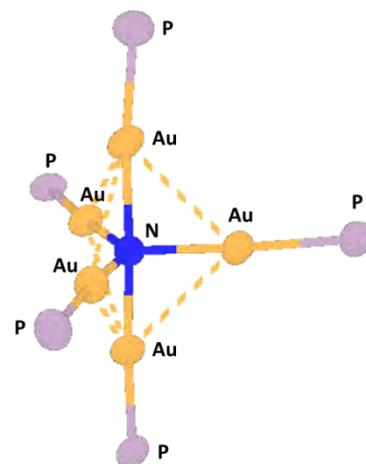


[[{Au{P(*p*-tolyl)}}<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O){{Au{P(*p*-tolyl)}}<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]の構造

## 2. ヘテロ原子 Co の Anderson 型ポリ酸塩のアンモニウム塩と

### 単核ホスファン金(I)錯体の反応

金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をエタノールに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Co の Anderson 型ポリ酸塩のアンモニウム塩(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Co(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]·11H<sub>2</sub>O を純水に溶解した溶液をモル比 15 : 2 となるように加え、均一系で反応させることで得られた緑白色粉体をジクロロメタン : エタノール = 3 : 1 混合溶媒に溶解し、slow evaporation することで黄色透明板状結晶を得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) NMR, 単結晶 X 線構造解析で行った。単結晶 X 線構造解析の結果、構造は架橋窒素原子 μ<sub>5</sub>-N を含むトリフェニルホスファン金(I)五核クラスターをカウンターカチオンとする Lindqvist 型ポリ酸塩[{{Au(PPh<sub>3</sub>))<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-N)][Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]であった。<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR の結果から複数のトリフェニルホスファン金(I)クラスターに基づくピークが観測され、これらの混合物であることが示唆された。この反応でポリ酸塩はイソポリ酸アニオン[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>に変化していた。以上より、反応系中のアンモニウムカチオンの影響により窒素中心のホスファン金(I)クラスターカチオン種の形成を明らかにした。

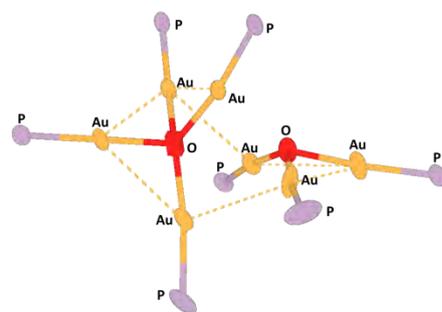


[[Au(PPh<sub>3</sub>))<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-N)]<sup>2+</sup>の構造

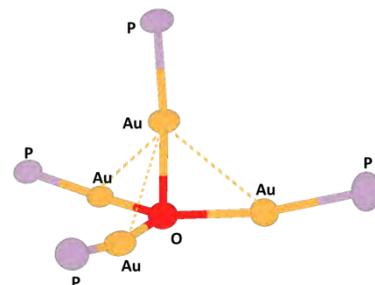
### 3. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>を架橋窒素原子の source に用いた Keggin 飽和型ポリ酸塩

#### と単核ホスファン金(I)錯体の反応

金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をエタノールに溶解した溶液に、飽和 Keggin 型ポリ酸塩 free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]・8H<sub>2</sub>O を純水に溶解した溶液と酢酸アンモニウムをモル比 15 : 2 : 3 となるように均一系で反応させることで得られた白色粉体をジクロロメタン : エタノール = 3 : 1 混合溶媒に溶解し slow evaporation することで無色透明ブロック状結晶, 無色透明板状結晶, 白色粉体の混合物を得た。キャラクターゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) NMR, 単結晶 X 線構造解析で行った。単結晶 X 線構造解析の結果、無色透明ブロック状結晶ではトリフェニルホスファン金(I)七核クラスター[{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)}}{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)}}]<sup>3+</sup>、無色透明板状結晶ではトリフェニルホスファン金(I)四核クラスター[{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)}}]<sup>2+</sup>が観測され、それらをカウンターカチオンに持つ飽和 Keggin 型ポリ酸塩 [α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub> の構造であった。CHN 元素分析, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR の結果からは窒素含有化合物も含まれることが示唆されたが構造解析には至らなかった。以上より CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> を架橋窒素原子の source に用いた反応から窒素含有化合物だけでなく酸素架橋の金(I)クラスターを含む混合物が形成された。



[[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]]  
[[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]]<sup>3+</sup>の構造

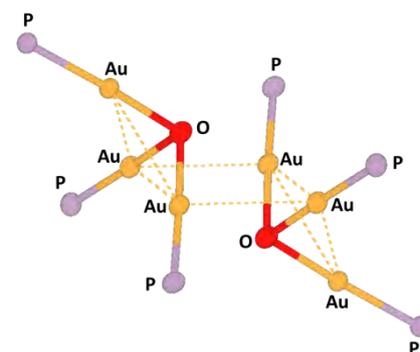


[[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]]<sup>2+</sup>の構造

### 4. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>を架橋窒素原子の source に用いた Anderson 型ポリ酸塩

#### と単核ホスファン金(I)錯体の反応

金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をエタノールに溶解した溶液に、Anderson 型ポリ酸塩のリチウム塩 Li<sub>3</sub>[X(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]・7H<sub>2</sub>O (X = Al, Ni) を純水に溶解した溶液と酢酸アンモニウムをモル比 15 : 2 : 3 となるように均一系で反応させることで得られた黄白色粉体を DMSO に溶解し、暗所・室温で静置することで緑色粉体と無色透明板状結晶を得た。キャラクターゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) NMR, 単結晶 X 線構造解析で行った。単結晶 X 線構造解析の結果、トリフェニルホスファン金(I)三核クラスター二量体をカウンターカチオンとする Lindqvist 型ポリ酸塩 [{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)}}<sub>2</sub>][Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]であった。この反応でポリ酸塩はイソポリ酸アニオン[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>に変化していた。CHN 元素分析, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR の結果からは窒素含有化合物も含まれることが示唆された。以上より CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> を架橋窒素原子の source に用いた Anderson 型ポリ酸塩と単核ホスファン金(I)錯体の反応から窒素含有化合物だけでなく酸素架橋の金(I)クラスターを含む混合物



[[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]]<sub>2</sub><sup>2-</sup>の構造

が形成された。

#### 参考文献

- 1) R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie and K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355.
- 2) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.
- 3) T. Yoshida, K. Nomiya and S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 10085.
- 4) T. Yoshida, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1487.
- 5) T. Yoshida, S. Matsunaga and K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11418.

#### 発表論文

1. Novel Intercluster Compounds between a Multinuclear-Gold(I) Cluster Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM) : Formation during the Course of Carboxylate Elimination of Monomeric Triphenylphosphane-gold(I) Carboxylate in the Presence of POMs  
K. Nomiya, T. Yoshida, S. Iyoku, Y. Yasuda, N. C. Kasuga, S. Matsunaga, *Science Journal of Kanagawa University*, **2012**, 23, 21.

#### 学会発表

1. Synthesis of Intercluster Compound by Reaction of the Gold(I)/Carboxylate/ $\text{PPh}_3$  Complex with Evans-Showell type Polyoxometalate  
Yuta Yasuda, Kenji Nomiya  
第七回神奈川大学-国立台湾大学学術交流
2. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と種々の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  
保田裕太, 野宮健司, 吉田拓也  
日本化学会第2回CSJ化学フェスタ2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス,  
2012年10月, Abstr., **P2-22**.
3. 金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ 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  
保田裕太, 吉田拓也, 野宮健司  
日本化学会第3回CSJ化学フェスタ2013, タワーホール船堀, 2013年10月,  
Abstr., **P1-76**.
4. 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  
保田裕太, 吉田拓也, 野宮健司  
錯体化学会第63回討論会, 琉球大学 千原キャンパス, 2013年11月, Abstr., **2PA-087**.

# 欠損型ポリオキシメタレートの化学反応空間を利用した 新しい機能性錯体の合成と分子構造

野宮研究室

長田 宏紀

(201270143)

分子性の金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート (POM) は、他の無機化合物や分子性有機化合物とも異なる多彩な性質を有していることから、触媒を始め、材料科学、ナノ技術、医薬など様々な観点から広く研究がなされている。<sup>1)</sup> 特に基本骨格の一部を位置選択的に欠損させ、その欠損部位に他の金属イオンを配位または置換することで、欠損させる前の POM には無い新たな構造や物性の発現が期待できるが、金属置換 POM の合成法はその金属種により特異的であり、系統的な合成法は未だに確立されていないのが現状である。

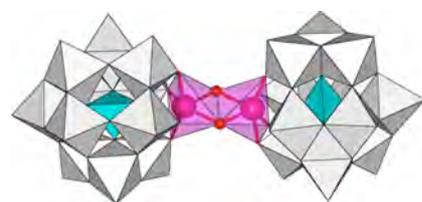
## 1. $\beta_1$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種でサンドイッチされた新規 $Zr^{IV}/Hf^{IV}$ 二核稜共有および面共有連結錯体の合成と分子構造

例えば、POM の欠損部位に  $Zr^{IV}$ ,  $Hf^{IV}$  を組み込む場合、配位数の多様性 (6, 7, 8 配位) による多様な分子構造を示すことが知られている。<sup>2)</sup> 最近我々は、 $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種  $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$  を用いた  $Zr^{IV}/Hf^{IV}$  二核稜共有連結錯体  $[(\alpha-SiW_{11}O_{39}M)_2(\mu-OH)_2]^{10-}$  ( $M = Zr^{IV}, Hf^{IV}$ ) および面共有連結錯体  $[(\alpha-SiW_{11}O_{39}M)_2(\mu-OH)_3]^{11-}$  の合成、構造解析に成功した。<sup>3)</sup>  $Zr^{IV}/Hf^{IV}$  含有 POM 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、同じ結晶化条件 (pH 9.5) でも  $\alpha$ -Keggin 型ホスホタングステート一欠損種  $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$  からは得られない構造であった。

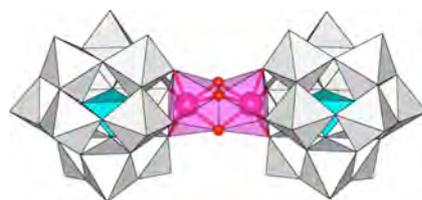
本研究では、POM 骨格が  $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$  の幾何異性体である  $\beta_1$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種  $[\beta_1-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$  を用い、pH 4.5 からの結晶化により  $(Me_2NH_2)_{10}[\{\beta_1-SiW_{11}O_{39}Zr(H_2O)\}_2(\mu-OH)_2] \cdot 5H_2O$  ( $\beta_1$ -Zr-Edge)、pH 9.5 からの結晶化により  $(Me_2NH_2)_{11}[\{\beta_1-SiW_{11}O_{39}Zr\}_2(\mu-OH)_3] \cdot 11H_2O$  ( $\beta_1$ -Zr-Face) の合成、構造解析に成功した。

$Na_8[\beta_1-SiW_{11}O_{39}] \cdot 16H_2O$  と  $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$  をモル比 1:1 となるように水中で反応させ、過剰量の  $Me_2NH_2Cl$  を加えることで白色粉体を得た。この粉体を純水に溶解し、1 M HCl aq. で pH 4.5 に調整後、slow evaporation することで  $\beta_1$ -Zr-Edge を無色透明板状結晶として得た (収率 43.3%)。一方、1 M KOH aq. で pH 9.5 に調整後、slow evaporation することで  $\beta_1$ -Zr-Face を無色透明柱状結晶として得た (収率 42.4%)。キャラクターゼーションは、単結晶 X 線構造解析、CHN 元素分析、TG/DTA, FT-IR により行った。

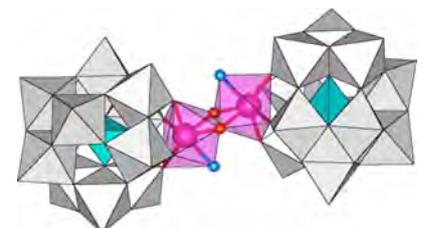
構造解析の結果、 $\beta_1$ -Zr-Edge は  $\{Zr_2(H_2O)_2(\mu-OH)_2\}^{6+}$  が 2 つの  $[\beta_1-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた稜共有連結構造であり、 $Zr^{IV}$  はそれぞれ 7 配位をとっていた。BVS 計算の結果、2 つの架橋 O 原



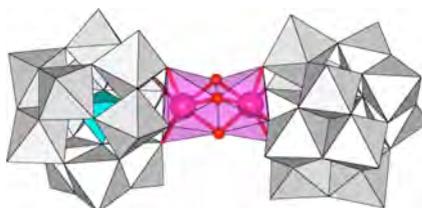
$[(\alpha-SiW_{11}O_{39}M)_2(\mu-OH)_2]^{10-}$



$[(\alpha-SiW_{11}O_{39}M)_2(\mu-OH)_3]^{11-}$



$[\{\beta_1-SiW_{11}O_{39}M(H_2O)\}_2(\mu-OH)_2]^{10-}$



$[\{\beta_1-SiW_{11}O_{39}M\}_2(\mu-OH)_3]^{11-}$

子はプロトネーションしており  $\mu\text{-OH}$  であり、それぞれの  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  に結合している単座配位の O 原子は  $\text{H}_2\text{O}$  であることが明らかとなった。このような稜共有連結構造は、2 つの  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  でサンドイッチされた  $\{[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu\text{-OH})_2\}^{8-4)}$  ( $\text{M} = \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ ) と同様のクラスター構造であり、 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  とは異なる構造であった。

一方  $\beta_1\text{-Zr-Face}$  は、データが悪かったが  $\{\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_3\}^{5+}$  が 2 つの  $[\beta_1\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた面共有連結構造であり、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$  はそれぞれ 7 配位をとっていた。BVS 計算の結果、3 つの架橋 O 原子はプロトネーションしており  $\mu\text{-OH}$  であることが明らかとなった。

FT-IR の結果、両者に違いは見られなかったが、CHN 元素分析では架橋  $\mu\text{-OH}$  基の数の違いによる電荷数の違い ( $\beta_1\text{-Zr-Edge}$  10-;  $\beta_1\text{-Zr-Face}$  11-) が明確に見られた。

$\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Hf}^{\text{IV}}$  含有 POM において、 $[\beta_1\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  を基本骨格に持つ化合物は報告例が無く、これらが初めてである。

## 2. $\alpha\text{-Keggin}$ 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 $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Hf}^{\text{IV}}$ 二核稜共有および面共有連結錯体の合成と分子構造

本研究では、ヘテロ原子が Ge の  $\alpha\text{-Keggin}$  型ゲルマノタングステート一欠損種  $[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  を用い、pH 4.5 からの結晶化により  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_{10}[(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha\text{-Zr-Edge}$ )、pH 9.5 からの結晶化により  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_{11}[(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha\text{-Zr-Face}$ ) の合成、構造解析に成功した。

$\text{K}_6\text{Na}_2[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  をモル比 1 : 1 となるように水中で反応させ、過剰量の  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  を加えることで白色粉体を得た。この粉体を純水に溶解し、1 M HCl aq. で pH 4.5 に調整後、slow evaporation することで  $\alpha\text{-Zr-Edge}$  を無色透明板状結晶として得た (収率 26.4%)。一方、1 M KOH aq. で pH 9.5 に調整後、slow evaporation することで  $\alpha\text{-Zr-Face}$  を無色透明柱状結晶として得た (収率 68.4%)。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  $^{183}\text{W}$  NMR により行った。

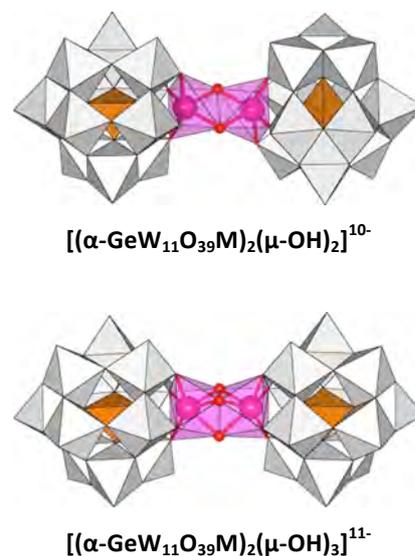
構造解析の結果、 $\alpha\text{-Zr-Edge}$  は  $\{\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2\}^{6+}$  が 2 つの  $[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた稜共有連結構造であり、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$  はそれぞれ 6 配位をとっていた。BVS 計算の結果、2 つの架橋 O 原子はプロトネーションしており  $\mu\text{-OH}$  であることが明らかとなった。

一方  $\alpha\text{-Zr-Face}$  は、 $\{\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_3\}^{5+}$  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構造であり、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$  はそれぞれ 7 配位をとっていた。BVS 計算の結果、3 つの架橋 O 原子はプロトネーションしており  $\mu\text{-OH}$  であることが明らかとなった。

$\alpha\text{-Zr-Edge}$ ,  $\alpha\text{-Zr-Face}$  は、2 つの  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチされた  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  および  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  と同一構造であった。

$\text{D}_2\text{O}$  中の  $^{183}\text{W}$  NMR の結果、 $\alpha\text{-Zr-Edge}$  は -84.70 ~ -146.99 ppm 領域に、 $\alpha\text{-Zr-Face}$  は -87.77 ~ -160.42 ppm 領域にそれぞれ 6 本線ピークが強度比 2 : 2 : 1 : 2 : 2 : 2 で観測されたため、溶液中においてもそれぞれのサンドイッチ構造を保持していると考えられる。

以上より、 $[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  は  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  とよく似て塩基性条件下 (pH 9.5) でも安定であり、 $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  とは対照的であることが明らかとなった。



### 3. Al<sup>III</sup>三置換 Keggin 型シリコングステート単量体 ( $\alpha$ - $\beta$ -型) の合成と分子構造

一方で、AlCl<sub>3</sub> は古くから Lewis 酸として用いられてきたが、これは量論試剤であり、水や空気に対して非常に不安定である、という問題がある。さらに、水との反応により H<sup>+</sup>が生成し、目的とする反応の立体選択性、位置選択性、化学選択性が低くなる。<sup>5)</sup> そこで、POM の骨格の一部を Al<sup>III</sup> に置き換えることで特異的な Lewis 酸触媒が創製できると考えられる。しかし、POM の欠損部位に Al<sup>III</sup> が組み込まれた化合物は、単結晶 X 線構造解析による構造決定や触媒活性などの機能に関する研究がほとんど報告されていない。

本研究では、 $\alpha$ -Keggin 型シリコングステート三欠損種 [A- $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup>、および幾何異性体である  $\beta$ -Keggin 型シリコングステート三欠損種 [A- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup> を用い、Al<sup>III</sup> 多核構造を有する 3 種類の POM (Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H[A- $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>{Al(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>( $\mu$ -OH)<sub>32</sub>O ( $\alpha$ -Al3), Cs<sub>4</sub>[A- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>{Al(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>( $\mu$ -OH)<sub>32</sub>O ( $\beta$ -Al3) および (Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>7.5</sub>H<sub>0.5</sub>{[Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]( $\beta$ , $\beta$ -Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>)}·5H<sub>2</sub>O ( $\beta$ , $\beta$ -Al4) の合成、構造解析に成功した。

Na<sub>10</sub>[A- $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]·17H<sub>2</sub>O と Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O をモル比 1:3 となるように水中で反応させ、過剰量の Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl を加え slow evaporation することで  $\alpha$ -Al3 の Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩を無色透明針状結晶 (収率 66.1 %) として得た。一方 Na<sub>9</sub>[A- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>H]·13H<sub>2</sub>O を用いて同様の反応を行い、 $\beta$ -Al3 の Cs 塩を無色透明板状結晶 (収率 54.1 %) として、 $\beta$ , $\beta$ -Al4 の Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩を無色透明柱状結晶 (収率 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 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>183</sup>W) NMR により行った。

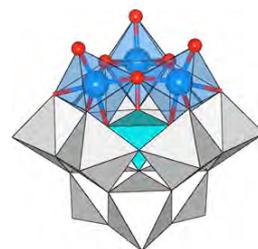
構造解析の結果、 $\alpha$ -Al3 および  $\beta$ -Al3 は、[A- $x$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup> ( $x = \alpha, \beta$ ) の欠損部位に Al<sup>III</sup> が 3 つ組み込まれた単量体 Keggin 構造であった。 $\alpha$ -Al3 は既に 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. によるアルコールの酸化反応が報告されているが、構造解析例は今回が初めてであり、金属イオンが 3 つ置換した Keggin 型 POM 単量体の構造解析例は非常に珍しい。また金属置換型の単量体は高い触媒活性が期待できる。

一方  $\beta$ , $\beta$ -Al4 は、2 つの [A- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>10-</sup> が 2 本の W-O-W 結合で連結した [ $\beta$ , $\beta$ -Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>]<sup>16-</sup> に [Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>8+</sup> 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<sub>9</sub>} からなる  $\alpha$ , $\alpha$ -構造であり、{ $\beta$ -SiW<sub>9</sub>} からなる  $\beta$ , $\beta$ -構造は報告例が無い。これは  $\gamma$ -Wells-Dawson の open 構造と見なすことができ、全く新しい構造と言える。

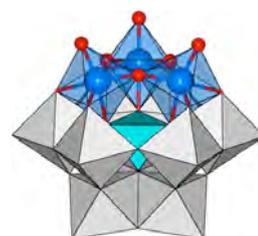
$\beta$ -Al3 と  $\beta$ , $\beta$ -Al4 は、対カチオンを変更するだけで作り分けが可能であった。

#### 参考文献

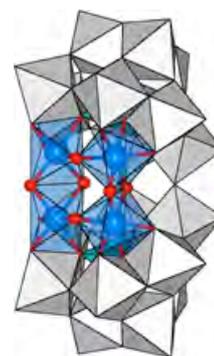
- 1) D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736-1758.
- 2) K. Nomiya, Y. Sakai, S. Matsunaga, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 179-196.
- 3) H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Polyhedron* **2013**, *52*, 389-397.
- 4) K. Nomiya, Y. Saku, S. Yamada, W. Takahashi, H. Sekiya, A. Shinohara, M. Ishimaru, Y. Sakai, *Dalton Trans.* **2009**, 5504-5511.
- 5) T. Ooi, K. Maruoka, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.



[A- $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>{Al(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>



[A- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>{Al(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>



[(Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)( $\beta$ , $\beta$ -Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>)]<sup>8-</sup>

## 《研究発表一覧》

### 学術論文

1. “2 : 2-Type complexes of zirconium(IV)/hafnium(IV) centers with mono-lacunary Keggin polyoxometalates: Syntheses and molecular structures of  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  (M = Zr, Hf) with edge-sharing octahedral units and  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  with face-sharing octahedral units”  
Hironori Osada, Akio Ishikawa, Yoshio Saku, Yoshitaka Sakai, Yusuke Matsuki, Satoshi Matsunaga, Kenji Nomiya, *Polyhedron* **2013**, 52, 389-397.
2. “Zirconium(IV)- and Hafnium(IV)-Containing Polyoxometalates as Oxidation Precatalysts: Homogeneous Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Hydrogen Peroxide”  
Hiroki Aoto, Yoshitaka Sakai, Teppei Kuchizi, Hiromi Sekiya, Hironori Osada, Takuya Yoshida, Keisuke Matsui, Kenji Nomiya, *under submission*.
3. “2 : 2-Type complexes of zirconium(IV) centers with mono-lacunary Keggin polyoxometalates: Syntheses and molecular structures of  $[(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  with edge-sharing octahedral units and  $[(\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  with face-sharing octahedral units”  
Hironori Osada, Satoshi Matsunaga, Kenji Nomiya, *Manuscript in preparation*.
4. “Syntheses and molecular structures of novel aluminum(III)-containing silicotungstates”  
Hironori Osada, Satoshi Matsunaga, Kenji Nomiya, *Manuscript in preparation*.

### 学会発表

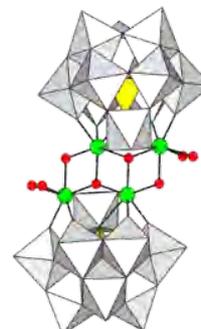
1. 「 $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステン酸塩一欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)/Hf(IV)二核稜共有及び面共有型錯体の合成と分子構造」  
長田宏紀, 佐久惟, 松木悠介, 石川晃央, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第 92 春季年会, Abstr. **1PB-005** (2012 年 3 月 25 日(日)~28 日(水)、慶應義塾大学 日吉キャンパス、矢上キャンパス)
2. 「 $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)二核ペルオキソ基配位ポリ酸塩の合成と分子構造」  
長田宏紀, 青戸宏樹, 松永諭, 野宮健司, 錯体化学会第 62 回討論会, Abstr. **2PA-107** (2012 年 9 月 21 日(金)~23 日(日)、富山大学 五福キャンパス)
3. 「 $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)/Hf(IV)二核稜共有及び面共有連結錯体の合成と分子構造」  
長田宏紀, 石川晃央, 佐久惟, 松木悠介, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, Abstr. **P5-19** (2012 年 10 月 14 日(日)~17(水)、東京工業大学 大岡山キャンパス)
4. 「 $\beta$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)/Hf(IV)二核稜共有および面共有連結錯体の合成と分子構造」  
長田宏紀, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第 93 春季年会, Abstr. **2PA-007** (2013 年 3 月 22 日(金)~25 日(月)、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス)
5. 「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」  
長田宏紀, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, Abstr. **P1-73** (2013 年 10 月 21 日(月)~23 日(水)、タワーホール船堀)
6. 「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」  
長田宏紀, 松永諭, 野宮健司, 錯体化学会第 63 回討論会, Abstr. **2PA-015** (2013 年 11 月 2 日(土)~4 日(月)、琉球大学 千原キャンパス)

他 2 件

## 1. Zr<sup>IV</sup> 含有 ポリオキソメタレート (POM) を Lewis 酸触媒とした向山アルドール反応

当研究室ではこれまでに種々の Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 含有 POM の合成、構造解析を行いそれらを Lewis 酸触媒とした含水溶媒系での向山アルドール反応 (Scheme 1) に対する触媒活性の検討を行ってきた。

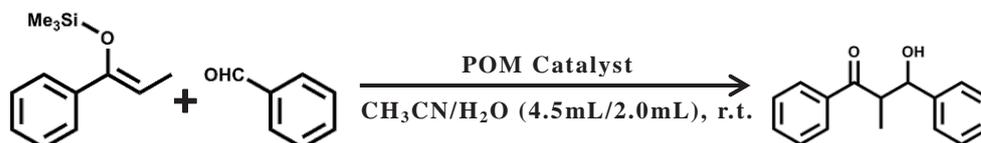
<sup>1,2)</sup> この反応においては含水溶媒中においても Lewis 酸が失活せず反応が進行した。5 回再利用を行っても活性低下がない安定的な触媒であった。生成物であるアルドール体は anti 体が優先的に生成した。分子中に複数の Lewis 酸点が構築されている、などの特徴があった。特に Keggin 型 POM の二欠損種で M 四核クラスターカチオンをサンドイッチした構造の Keggin-1,4-M (M = Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>) 四核錯体 [M<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>] (α-1,4-PW<sub>10</sub>O<sub>37</sub>)<sub>2</sub><sup>8-</sup> (Fig. 1 : POM (1)) が触媒活



Keggin-1,4-Zr 四核錯体

(Fig. 1 : POM (1))

性、安定性の面で優れていた。高い立体選択性や安定性からその反応機構



Scheme 1. 向山アルドール反応

Table 1 反応基質の組み合わせ

Entry		
a	R = H	R = H
b	R = Me	R = H
c	R = H	R = F
d		R = H
e		R = H

に興味もたれている。本研究では反応基質の種類の変更、基質量の変更、pyridine/2,6-di-*t*-butyl pyridine の添加効果の実験などから POM (1) を用いた向山アルドール反応について検討した。

POM (1) の Na 塩を合成し、これを 12.5 μmol 用いて (Table 1) に示した基質を用いて向山アルドール反応をおこなった。触媒反応の結果を (Table 2) に示した。syn/anti 体の立体的特性の差が少ない (d) や、反応基質の立体的自由度が低い (e) においては syn/anti ratio の低下が見られた。しかし基質 (a) の基本的構造を保ったまま置換基を導入した (b), (c) においては触媒活性の若干の低下は見られるものの syn/anti ratio はどれも概ね同じ値を示しており大きな変化は見られなかった。

(d), (e) の結果から POM (1) を用いた向山アルドール反応においては基質-触媒間の立体を制御する相互作用が示唆されるが、(a), (b), (c) の結果から基質の *p*-位に置換基を導入した程度の立体障害では反応性を大きく変化させる相互作用は生じないことが判明した。

Table 2 反応の結果

Entry	TON	syn/anti ratio	Conversion
a	29.1	14/86	72.5 %
b	>20	19/81	>50 %
c	23.2	13/87	58 %
d	ca. 32 (syn)	65/35	ca. 79.2 %
e	ca. 24	30/70	ca. 60 %

Reaction condition : TON<sub>max</sub> = 40, r.t., 24 h

さらに Entry (a) の組み合わせについて基質量の変更と pyridine の添加効果を検討した。反応基質の量を変化させた向山アルドール反応の結果を (Table 3) に示した。

syn/anti ratio はどの反応も概ね 20/80 であった。どちらの基質も 0.5 mmol ずつ用いた (vii) と比較し、silylenolether (SE) の量を 0.5 mmol に固定して benzaldehyde (BA) の量を 0.25 ~ 1.0 mmol の間で変化させた (i) ~ (iii) では触媒活性に大きな変化が生じず、(vii) と概ね同じ TON を記録した。特に (i) では BA をほぼすべて消費しており、SE よりも BA が過剰になる (ii), (iii) においては TON がさほど増加しなかった。一方で BA を 0.5 mmol に固定し、SE の量を 0.25 ~ 1.0 mmol の間で変化させた (iv) ~ (vi) においては SE の使用量に比例した触媒活性を示した。以上の結果から、この反応における Lewis 酸点への BA の配位は速やかに行われるが SE と C-C 結合を形成する求核攻撃の段階が律速的であり、速やかな反応の進行には反応系中において十分な濃度の SE が必要であるといえる。

結晶構造から (Fig. 2) のような Zr 四核クラスターカチオンを有する POM (1) は交換の容易さから 2 つの H<sub>2</sub>O 分子の配位している 2 箇所の Zr サイト (計 4 点) が反応中に有効に作用する Lewis 酸点だと考えられており pyridine の添加効果からその性質を検討した。反応の結果を (Graph 1) に示す。POM (1) に対して 4 eq. の pyridine を添加しても反応は停止せず、TON は 14.8 となった。さらに大過剰 64 eq. 加えても TON 6.1 となり活性が完全に無くなることはなかった。この結果から含水溶媒系においては Lewis 酸点への Lewis 塩基の配位は化学平衡に基づくものと考えられる。

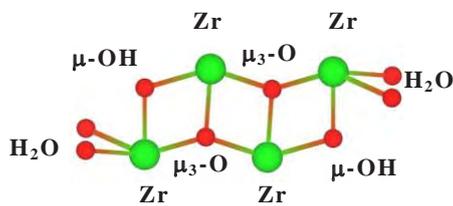
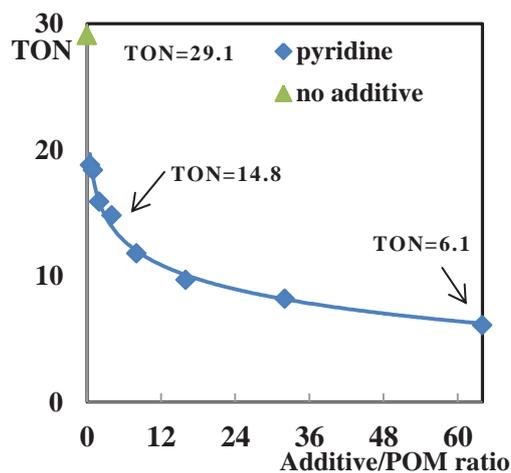


Fig. 2 Zr<sub>4</sub> cluster cation

Table 3 基質量の変化

Entry	SE	BA	TON
i	0.5 mmol	0.25 mmol	18.0
ii	0.5 mmol	0.75 mmol	21.6
iii	0.5 mmol	1.0 mmol	20.6
iv	0.25 mmol	0.5 mmol	10.3
v	0.75 mmol	0.5 mmol	35.0
vi	1.0 mmol	0.5 mmol	>39.9
vii	0.5 mmol	0.5 mmol	19.9

Reaction condition : TON<sub>max</sub> =40, r.t., 24 h



Graph 1 pyridine の添加効果

## 2. 基質の添加順序と反応時間による反応性の違い

POM (1) を用いた向山アルドール反応について POM (1) と BA を 10 分, 1 日, 1 週間反応させた後に SE を加え、24 h 反応させた (Reaction A) と POM (1) と SE を 10 分, 1 日, 1 週間反応させた後に SE を加え、24 h 反応させた (Reaction B) を行った。反応の結果を (Graph 2) に示した。いずれの反応においても syn/anti ratio は変化せず同様の反応機構で進行しているものと考えられる。反応前の攪拌時間が長くなるほど A, B に共通して触媒活性の著しい低下が観測された。どちらも攪拌時間が長いほど SE の分解生成物である propiophenone が多く観測されており、触媒反応の進行よりも SE の分解が先に起きたと

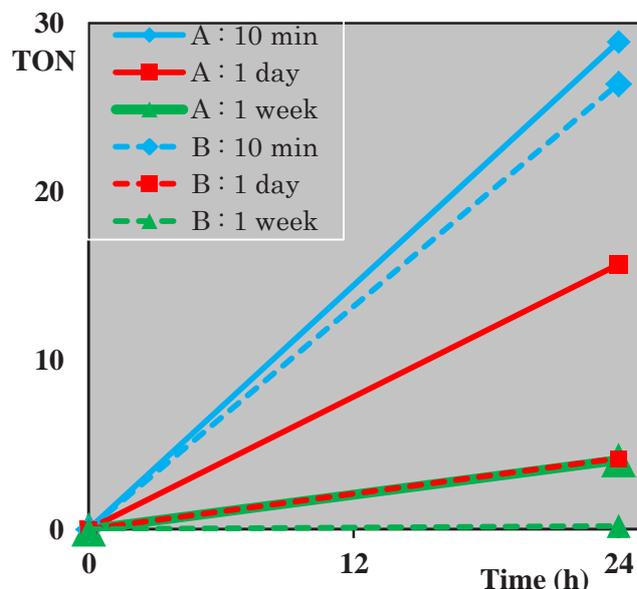
思われる。加水分解が予想された **Reaction B** のみならず **Reaction A** においても同様に活性が低下していたため、POM (1) と BA の長時間の反応は Lewis 酸点に BA の複数配位したような低活性種が生成していると考えられた。

### 3. ( $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ ) NMR による反応の追跡

さらに反応基質-POM (1) 間の相互作用について調べるため、 $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR による反応の追跡を行った。CD<sub>3</sub>CN 450  $\mu\text{L}$ /D<sub>2</sub>O 200  $\mu\text{L}$  の混合溶媒に対して (Table 4) に示した割合で POM (1), 基質を加え 1 ~ 48 h 程度まで反応を追跡した。特に変化が顕著あった 24 h 以降の  $^{31}\text{P}$  NMR の結果を (Fig. 3) に示した。(I-a) では反応開始直後から 0.05 ppm ほどシフトしているものの終始 single peak で観測された。一方で触媒の方が基質よりも過剰な条件である (I-b) では反応開始の初期段階から二本線の peak で観測された。これは POM (1) に benzaldehyde の配位した状態と配位していない状態の POM (1) がそれぞれ溶液中に存在しているものと考えられる。(II) では (I-a) と同じく (POM : SE = 1 : 40) であるにも関わらず、こちらは 24 h までに二本線 peak で観測された。(III) の  $^{31}\text{P}$  NMR の結果からも二本線 peak が観測されており、(II), (III) 両者の反応が同じ挙動を示すことからこの反応系における重要な相互作用は POM-SE 間に存在すると考えられる。

### 4. 反応機構の提案

以上の結果をふまえ、POM (1) を用いた向山アルドール反応における反応機構を提案する。POM-SE 間の相互作用を有し、anti アルドール体が優位に生成する機構を考える上で (Fig. 4) のような反応中間体が存在すると考えられる。基質と POM アニオンの立体的な反発から syn アルドール体の生成に不利な構造ととるため anti 体優位になると考えられる。



Graph 2 基質の添加順序と反応時間の検討

Table 4 NMR による反応追跡条件

	POM (1) / $\mu\text{mol}$	BA / $\mu\text{mol}$	SE / $\mu\text{mol}$
<b>I-a</b> (1 : 40)	1.25	50	—
<b>I-b</b> (10 : 1)	5.85	0.59	—
<b>II</b> (1 : 40)	1.25	—	50
<b>III</b> (1 : 40 : 40)	1.25	50	50

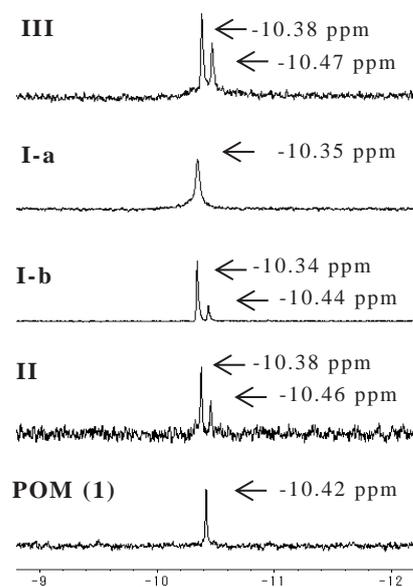


Fig. 3  $^{31}\text{P}$  NMR の追跡結果

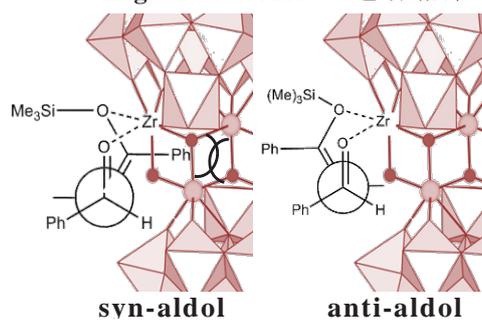
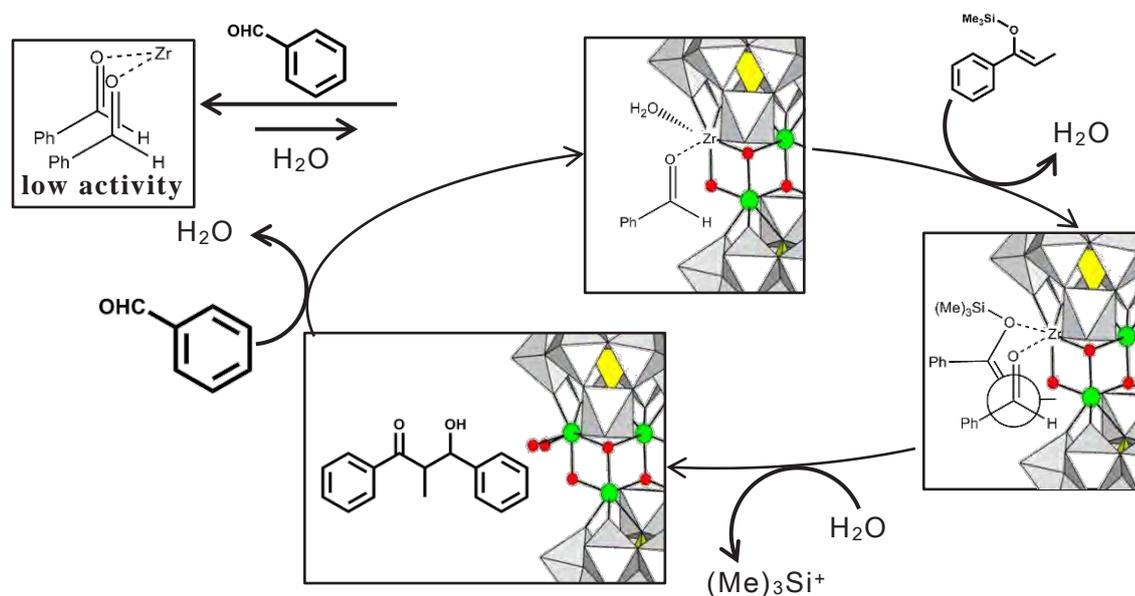


Fig. 4 予想される反応中間体



よって、Keggin-1,4-Zr 四核錯体 (POM (1)) を用いた向山アルドール反応においては上記のような相互作用により anti 選択性を有する経路と相互作用のない syn 体と anti 体が 1:1 で生成する経路の両方が存在すると考えられる。

< 参考文献 >

- 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).

< 学術論文 >

1. Kenji Nomiya, Kazuaki Ohta, Yoshitaka Sakai, Taka-aki Hosoya, Atsushi Ohtake, Akira Takakura and Satoshi Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86(7)**, 800, (2013).  
Tetranuclear Hafnium(IV) and Zirconium(IV) Cationic Complexes Sandwiched between Two Di-Lacunary Species of  $\alpha$ -Keggin Polyoxometalate : Lewis Acid Catalysis of the Mukaiyama-Aldol Reaction

< 学会発表 >

1. 高倉章, 野宮健司, 坂井善隆, 太田和明, 細谷恭章  
日本化学第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 Abstr. **P4-30** (2012 年 10 月, 東京工業大学 大岡山キャンパス)  
ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩をLewis酸触媒とする向山アルドール反応
2. 高倉章, 野宮健司, 太田和明, 細谷恭章, 松永諭, 野宮健司  
日本化学第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 Abstr. **P4-66** (2013 年 10 月, タワーホール船堀)  
ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩のLewis酸構造と向山アルドール反応に対する触媒活性
3. 高倉章, 野宮健司  
日本化学会第 94 春季年会 Abstr. **2PB-111** (2014 年 3 月, 名古屋大学 東山キャンパス)  
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

## 塩基性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

野宮研究室

高山 晃彦

(201270150)

### <背景>

これまでに当研究室では、Ag<sub>2</sub>O を出発物として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、抗菌活性について調べてきた。その中で S 原子を含まないアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体には、4 種類の結合タイプが存在している。<Type I> として、アミノ基が配位に関与せず、Ag-O 結合と Ag···Ag 相互作用を有する二核錯体をコアとしたポリマーである ∞{[Ag(DL-asp)]<sub>2</sub>}、<Type II> として O-Ag-O unit 及び N-Ag-N unit が交互に繰り返すポリマーである ∞{[Ag(gly)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O}、<Type III> として、分子間のカルボキシ基酸素とアミノ基窒素による 2 配位の N-Ag-O 結合を繰り返すポリマーである ∞[Ag(L-asn)]、<Type IV> としてアミノ酸配位子の中で唯一カルボキシ基酸素が配位に関与せず、Ag-N 結合のみの構造を含むポリマーである [Ag(L-his)]<sub>2</sub> がある。<sup>1)</sup> またこれらの錯体は、試験対象として 4 種類のバクテリア(*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)、2 種類の酵母(*Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*)、2 種類のカビ(*Aspergillus brasiliensis (niger)*, *Penicillium citrinum*)を用いた最小発育阻止濃度(MIC : Minimum Inhibitory Concentration)による抗菌活性が調べられている。アミノ酸銀(I)錯体の抗菌活性は、銀に対する配位原子の種類 N, O の影響を強くうけて、以下に示すように、一般に広いスペクトルの良好な抗菌活性を示す(Table. 1)。抗菌活性のスペクトルの広さは配位子交換性から説明することができる。一般に、Ag-S<sub>H</sub> などの強い結合を有する錯体であれば配位子交換のしにくさによりスペクトルは狭く、Ag-O 等の弱い結合を有する錯体であれば配位子交換反応のし易さによりスペクトルは広い。

**Table. 1 Antimicrobial activities evaluated by MIC**

Test Organisms	∞{[Ag(DL-asp)]·1.5H <sub>2</sub> O}	∞{[Ag(gly)]·H <sub>2</sub> O}	∞[Ag(L-asn)]	[Ag(L-his)] <sub>2</sub>
	MIC(μg/mL)			
<i>E. coli</i>	125	62.5	31.3	7.9
<i>B. subtilis</i>	250	125	125	31.3
<i>S. aureus</i>	250	62.5	125	15.7
<i>P. aeruginosa</i>	125	62.5	31.3	7.9
<i>C. albicans</i>	62.5	15.7	31.3	15.7
<i>S. cerevisiae</i>	62.5	15.7	15.7	15.7
<i>A. brasiliensis</i>	62.5	31.3	62.5	>1000
<i>P. citrinum</i>	62.5	62.5	31.3	250

また、これまでに塩基性アミノ酸であるアルギニン配位子とした銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性について報告してきており、合成条件によって多様な構造が取りうる事が分かっている。<sup>2)</sup> そこで本研究では、塩基性アミノ酸を配位子とした銀(I)錯体が構造を変える要因を明らかにすることを目的とし、アルギニンを配位子とした銀(I)錯体の合成条件について以下のような観点から合成を行った。

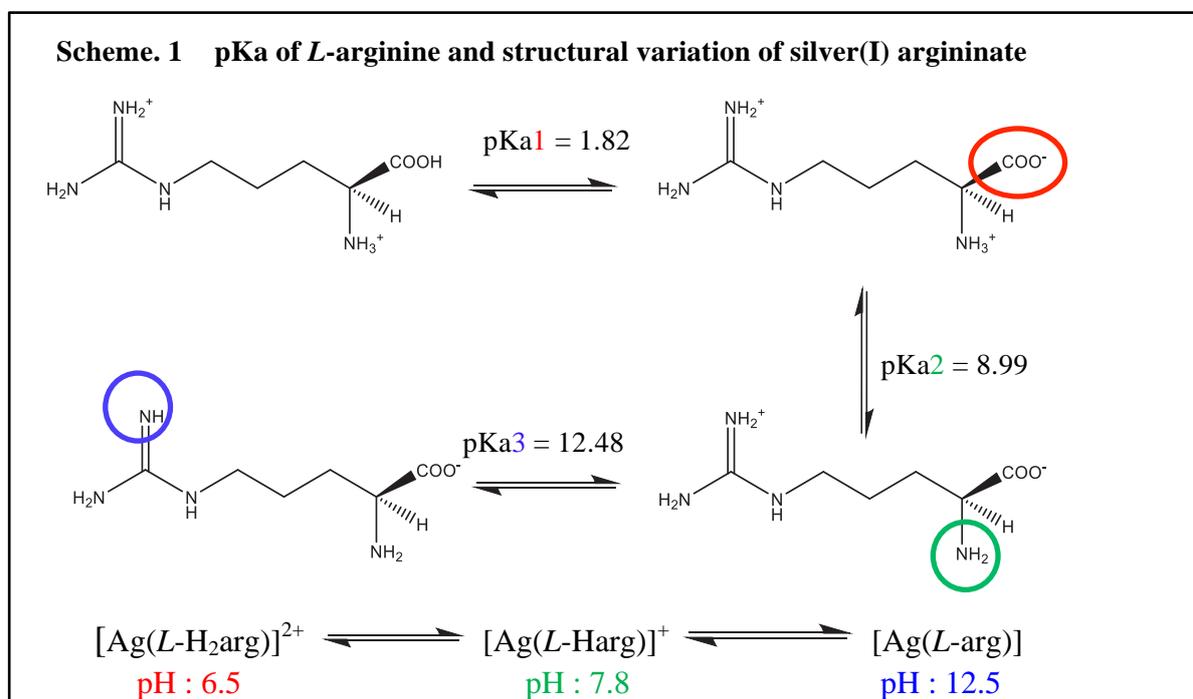
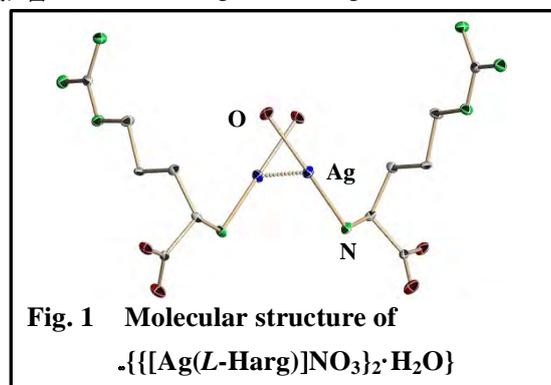
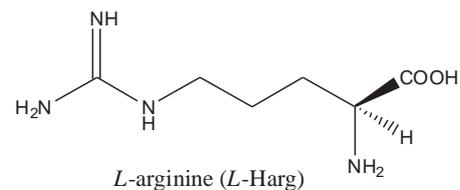
## <アルギニン銀(I)錯体の pH 調整による構造変化>

これまでに、*L*-アルギニンを配位子とする銀錯体  $\cdot\{[Ag(L-Harg)]NO_3\}_2 \cdot H_2O$  (Fig. 1) の合成、構造解析を報告しており、この錯体は、モル比、pH によって異なる構造をとり得る。

本実験では、*L*-アルギニンを配位子とする銀(I)錯体の構造に影響を与える要因を調べるために、pH を変更した反応溶液の  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR の測定を行った。実験方法は、*L*-アルギニンと  $AgNO_3$  を純水中でモル比 1:1 で反応させ、0.1 M  $HNO_3$  aq. 及び 1.0 M  $NaOH$  aq. を用いて pH を調整した後に  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR の測定を行った。

$^1H$ ,  $^{13}C$  NMR 測定によって pH 12.5、7.8 (未調整)、6.5 で異なる構造のスペクトルが観測された。これをアルギニンの pKa と併せて考えると、この構造の変化はアルギニンの

protonation 及び deprotonation によって説明ができる (Scheme. 1)。アルギニン銀(I)錯体は pH によってカチオン性のアルギニンを配位子とする錯体  $[Ag(L-H_2arg)]^{2+}$  (pH 6.5)、中性のアルギニンを配位子とする錯体  $[Ag(L-Harg)]^+$  (pH 7.8)、アルギニンアニオンを配位子とする錯体  $[Ag(L-arg)]$  (pH 12.5) の 3 種の構造を取ることが分かった。なお、中性のアルギニンが配位した  $[Ag(L-Harg)]^+$  については既に論文<sup>2)</sup> 等にて発表済みのため、新たに構造が明らかとなったカチオン性のアルギニンが配位した  $[Ag(L-H_2arg)]^{2+}$  を主として述べる。

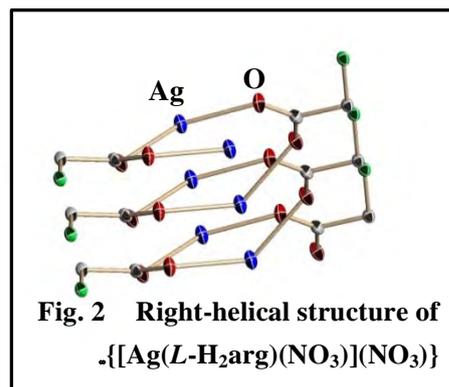


## <カチオン性の *L*-アルギニンを配位子とする銀(I)錯体>

水中で  $AgNO_3$ :*L*-Harg = 1:1 のモル比で反応させ、1.0 M  $HNO_3$  aq. で pH を 6.5 に調整してカチオン性のアルギニンを配位子とする銀(I)錯体の合成を行った。得られた無色透明溶液に 4 倍量のメタノールを加え、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 を行うことで無色透

明板状結晶  $\text{-}[\text{Ag}(\text{L-H}_2\text{arg})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\text{-}$  を収率 39.0 % で得た。この錯体は、水に易溶で光にも安定な錯体であり、中性のアルギニンが水に難溶、光にも不安定であるのと対照的な物性であった。

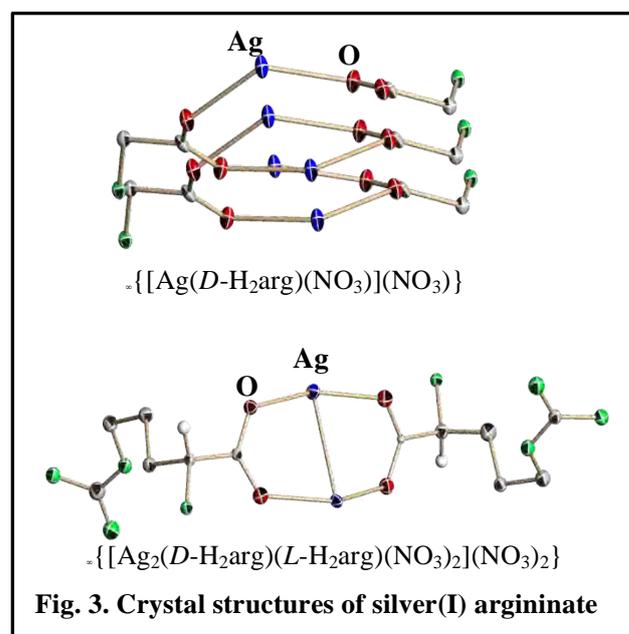
単結晶 X 線構造解析の結果、 $\text{Ag}^{\text{I}}$  に対してカルボキシレートの O 原子が配位した Ag-O 結合錯体であった。これは中性のアルギニンが配位した  $\text{-}\{\{\text{Ag}(\text{L-Harg})\text{NO}_3\}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\}$  が N-Ag-O 結合錯体であったのと対照的であった。これは、 $\alpha$ -炭素側のアミノ基が protonation して  $\text{Ag}^{\text{I}}$  に配位できなくなった結果である。また、この錯体は Ag-O 結合を繰り返す右らせんポリマーを形成していた (Fig. 2)。



アミノ酸銀(I)錯体においてらせん構造を有する錯体は報告例があり、L-ヒスチジンを配位子とする銀(I)錯体はイミダゾールとアミノ基の N 原子が  $\text{Ag}^{\text{I}}$  に配位したらせん構造を形成する。<sup>1)</sup> この錯体は出発物を L-体から D-体に変更することでミラーイメージの錯体を、L-体錯体と D-体錯体を反応させることで  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  core 構造を有する錯体の合成が可能である。そこで、次に中性及びカチオン性のアルギニン銀(I)錯体の配位子の種類が構造に与える影響について検討した。

#### <配位子を D-体, DL-体に変更した錯体について>

本研究では、これまで L-体で合成していた錯体の出発物を D-体及び DL-体に変更し、構造の違いを検討した。カチオン性の D-体, DL-体の単結晶 X 線構造解析の結果、D-体錯体  $\text{-}[\text{Ag}(\text{D-H}_2\text{arg})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\text{-}$  は L-体錯体のミラーイメージである左らせん構造を形成し、DL-体錯体



$\text{-}\{\{\text{Ag}_2(\text{D-H}_2\text{arg})(\text{L-H}_2\text{arg})(\text{NO}_3)_2\}(\text{NO}_3)_2\}$  はカルボキシレートの O 原子 4 つで  $\text{Ag}^{\text{I}}$  2 つを挟み込んだ  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  core を形成していた (Fig. 3)。これらの錯体はいずれも水に易溶で光に安定であり、L-体錯体と類似した物性を有していたが、DL-体錯体は水溶液中でのキャラクタリゼーションの結果、L-体錯体とは異なる部分が見られた。ESI-MS の結果、L-体錯体は溶液中でモノマーやオリゴマー等種々の species に由来する分子イオンピークが観測され、ポリマー構造は維持していなかった。一方で DL-体錯体については  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  core 構造に由来する分子イオンピークのみが観測され、コア構造が水溶液中で非常に安定であることが示唆された。これらの錯体については抗菌活性試験を行っており、L-体錯体がバクテリア、酵

Table. 2 Antimicrobial Activities of Silver (I) arginates

Name	DL-silver complex	L-silver complex
Test Organism	MIC*( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	
<i>E. coli</i>	31.3	62.5
<i>B. subtilis</i>	62.5	125
<i>S. aureus</i>	125	125
<i>P. aeruginosa</i>	31.3	62.5
<i>C. albicans</i>	>1000	31.3
<i>S. cerevisiae</i>	>1000	62.5
<i>P. citrinum</i>	>1000	250
<i>A. brasiliensis</i>	>1000	250

\*MIC : Minimum Inhibitory Concentration ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

母、カビ類に広いスペクトルの抗菌活性を示したのに対し、DL-体錯体はバクテリア 4 種のみ活性を示すという限定的な抗菌活性であった (Table. 2)。この違いが生じた要因を探るため、L-ヒスチジンをを用いてこれらの Ag-O 結合錯体より強い Ag-N 結合への配位子交換反応を調べた。

#### <カチオン性のアルギニン配位子とした銀(I)錯体の配位子交換反応>

カチオン性のアルギニンを配位子とする銀(I)錯体の溶液中での反応性を調べるために、L-H<sub>2</sub>his 及び L-H<sub>3</sub>his(NO<sub>3</sub>) との配位子交換反応を行った (L-H<sub>2</sub>his は 0.34 mol/L で pH 5.2 を、L-H<sub>3</sub>his(NO<sub>3</sub>) は 0.34 mol/L で pH 3.6 を示す)。実験方法は、D<sub>2</sub>O 中でカチオン性アルギニン銀(I)錯体とヒスチジンを反応させ、反応溶液の <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>109</sup>Ag NMR 測定を行った。NMR 測定の結果、L-H<sub>2</sub>his を反応に用いた場合、L-体錯体 DL-体錯体共に配位子交換反応は進行した。これは、塩基性アミノ酸である L-H<sub>2</sub>his を加えることで、反応溶液中の acidity が低下し、アルギニン銀(I)錯体がカチオン性の組成を保てなくなった結果であると考えられる。一方で、acidity の高い L-H<sub>3</sub>his(NO<sub>3</sub>) を用いた場合、L-体錯体 DL-体錯体共に配位子交換反応は進行しなかった。このことから、アルギニン銀(I)錯体の配位子交換反応は acidity が重要なファクターとなると思われる。水溶液中では L-体錯体の pH が 6.5 なのに対し、DL-体錯体では 6.2 であった。この溶液中の acidity の違いと、ESI-MS で観測された Ag<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core 構造の安定性が、L-体錯体と DL-体錯体の抗菌性の違いを与えた要因であると思われる。

#### <参考文献>

- 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).

#### —著書—

K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama in: A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García (Eds), Polymeric Materials with Antimicrobial Activity, RSC (2014), Chapter 7, 156.

“Synthesis, Structure and Antimicrobial Activities of Polymeric and Nonpolymeric Silver and other Metal Complexes”

#### —論文発表—

- 1) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga and K. Nomiya, Polyhedron, 52, 844 (2013).  
“Synthesis, structure and antimicrobial activity of argininesilver(1+) nitrate”
- 2) A. Takayama, Y. Takagi, K. Yanagita, C. Inoue, R. Yoshikawa, N. C. Kasuga, K. Nomiya, Polyhedron, under submission (2014).  
“Synthesis, characterization and antimicrobial activities of sodium salt of L-histidinatoargentate(I) derived from the pH 11 solution”

#### —学会発表—

- 1) 野宮健司、力石紀子、高山晃彦、伊能小百合、吉川理絵、錯体化学会第 62 回討論会 Abstr. 1PA-052 (2012 年 9 月、岡山大学)  
「L-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」
- 2) 高山晃彦、野宮健司、力石紀子、錯体化学会 第 63 回討論会 Abstr. 2PA-036 (2013 年、琉球大学)  
「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」

他 13 件

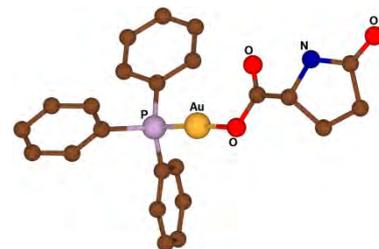
# ポリオキシメタレートをテンプレートとした ホスファン金(I)単核種のクラスター化

野宮研究室

吉田拓也

(201170260)

これまでに当研究室では、様々な金(I)錯体の研究を行ってきた。その中でハード性の O 原子とソフト性の P 原子を配位供与原子とする金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体は、弱い Au-O 結合のため容易にカルボン酸配位子が脱離し、他の配位子との交換が起こることが分かっている。最近、金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)] (RS-Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸)<sup>1)</sup>のカルボン酸配位子の脱離を、Keggin 型ポリオキシメタレート (POM) の free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O の存在下で行うと、POM 上で金(I)単核種がクラスター化し、架橋酸素原子 μ<sub>4</sub>-O を含むトリフェニルホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型 POM [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub> が形成されることを明らかにした。<sup>2)</sup> 架橋酸素原子 μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスターは、T<sub>d</sub> 対称として H. Schmidbaur らにより構造解析されている。<sup>3)</sup> その合成法は、金(I)単核錯体から架橋酸素原子 μ<sub>3</sub>-O を含む金(I)三核クラスター[{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]BF<sub>4</sub> を誘導し、さらに金(I)単核種を反応させることで金(I)四核クラスターを形成させている。しかし POM を用いた金(I)単核種のクラスター化では、POM をテンプレートとして直接金(I)四核クラスターを形成させている点でその合成法は大きく異なる。



Monomeric gold(I) complex  
[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]

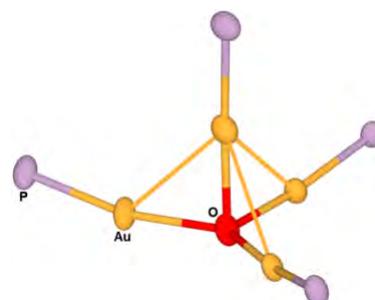
本研究では POM をテンプレートとしたホスファン金(I)単核種のクラスター化について、POM の acidity や負電荷、骨格構成金属の影響を調べ、POM の役割を明らかにした。またホスファン配位子の影響を調べるためにフェニル基の *p*-位や *m*-位に置換基を導入し、ホスファン配位子もまたクラスター化に影響を与えることを見出した。さらにこれらの反応でカルボン酸配位子は脱離基としてのみ機能しており、その種類を変えても金(I)クラスターの形成には影響しないことを明らかにしている。

## 第一章

### ポリオキシメタレート存在下で形成されるホスファン金(I)四核クラスターカチオン種の

#### 合成と構造

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液に、Keggin 型 POM の free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O を EtOH/H<sub>2</sub>O 混合溶媒に溶解した溶液を、液液拡散法で反応させることで淡黄色柱状結晶を収率 42.1% で得た。構造解析の結果、架橋酸素原子 μ<sub>4</sub>-O を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型 POM [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub> であった。金(I)四核ク



Tetragold(I)oxonium cluster cation  
[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup>

ラスタカチオンは POM アニオンとの間の相互作用により歪められ、その対称性は  $C_{3v}$  対称に近かった。そのため金(I)四核クラスターカチオン中には非等価な P が存在し、それは固体状態の  $^{31}\text{P}$  NMR から確認された。また H. Schmidbauer らの報告している  $T_d$  対称の金(I)四核クラスターとは構造が異なり  $C_{3v}$  対称ではエネルギー的に不利になるが、新たに *aurophilic interaction* を形成することで不利なエネルギーを打ち消しており、金(I)四核クラスターの構造には柔軟性があることを示した。架橋酸素原子  $\mu_4\text{-O}$  は反応系中に含まれる水分子に由来している。

用いる Keggin 型 POM として、 $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  のいずれの場合も、 $C_{3v}$  対称の金(I)四核クラスターカチオン  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}]^{2+}$  が形成された。 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  との反応では、POM の負電荷(3-と 4-)や POM 骨格を構成する金属(W と Mo)が影響しないことを明らかにした。

## 第二章

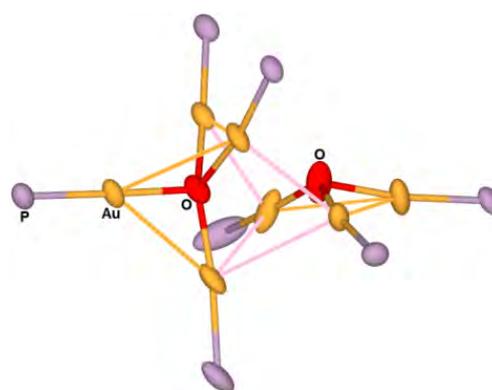
### ポリオキソメタレート存在下で形成されるホスファン金(I)七核クラスターカチオンの

#### の

#### 合成と構造

POM の acidity の影響を調べた。金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に、Keggin 型 POM の Na 塩  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  混合溶媒に溶解した溶液を、液液拡散法で反応させることで淡黄色ブロック状結晶を収率 50.5% で得た。構造解析の結果、ホスファン金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型 POM  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  であった。金(I)七核クラスターカチオンは、架橋酸素原子  $\mu_4\text{-O}$  を含む金(I)四核クラスターと架橋酸素原子  $\mu_3\text{-O}$  を含む金(I)三核クラスターが *aurophilic interaction* で連結した構造だった。POM の acidity が金(I)クラスターカチオン種の形成に影響を与えることを見出した。さらに金(I)七核クラスターの構造はこれまでに報告例が無く、また POM 存在下でのみその構造を保っているため、POM をテンプレートとしたクラスター化により初めて形成される金(I)クラスターであると言える。

Isolobal の観点からみると、金(I)七核クラスターは  $\text{H}_7\text{O}_2^{3+}$  に対応し、その構造は  $\text{H}_4\text{O}^{2+}$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  が連結しているとみなすことができる。これは  $\text{H}_4\text{O}^{2+}$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  が相互作用し得ることを示唆しており興味深い。<sup>4)</sup>



Heptagold(I)dioxonium cluster cation



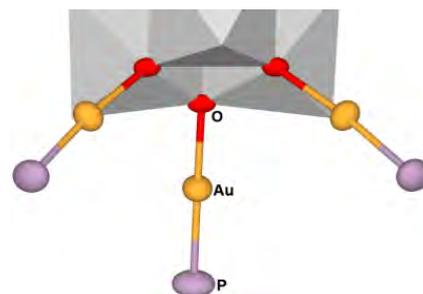
## 第三章

### ホスファン金(I)四核クラスターカチオンとホスファン金(I)単核ユニットが結合した

#### ポリオキソアニオンから成るクラスター間化合物の合成と構造

POM の負電荷の影響を調べた。金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$

の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に、ヘテロ原子 Al の Keggin 型 POM の free acid 型  $\text{H}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  混合溶媒に溶解した溶液を、液液拡散法で反応させることで淡黄色ブロック状結晶を収率 51.9% で得た。構造解析の結果、架橋酸素原子  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンに加え、稜共有 O 原子上に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合した POM アニオンから成るクラスター間化合物  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]]$  であった。固体状態の  $^{31}\text{P}$  NMR は、構造解析と対応する強度比 6 : 1 の二本線ピークが観測された。一方で溶液中の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR では、固体状態で観測された二本線ピークの平均値で一本線ピークが観測された。このことから金(I)四核クラスターと金(I)単核ユニットの間では速い交換が起こっており、POM アニオンに結合した金(I)単核ユニットは金(I)四核クラスターを形成する中間体であることを見出した。ヘテロ原子 B の Keggin 型 POM を用いても同様のクラスター間化合物が形成され、ヘテロ原子による違いは見られなかった。



Structure of  $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}^+$  units  
 $[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]^{2-}$

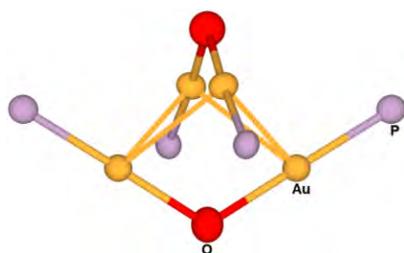
$\alpha$ -Keggin 型の異性体であるヘテロ原子 Al の  $\beta$ -Keggin 型 POM  $\text{H}_5[\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  を用いても類似のクラスター間化合物が形成された。金(I)単核ユニットは POM アニオンの稜共有 O 原子上に結合しており、POM の稜共有 O 原子が重要な働きをしていることを明らかにした。

#### 第四章

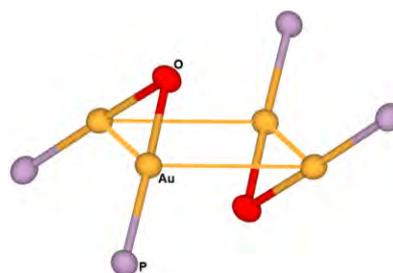
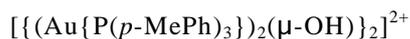
#### ポリオキシメタレート存在下で形成される二種類のホスファン金(I)二核錯体二量体カチオン種の合成と構造

ホスファン配位子の置換基の影響を調べた。フェニル基の *p*-位を Me 基で置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\}]$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に、Keggin 型 POM の free acid 型  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  混合溶媒に溶解した溶液を混合することで淡黄白色粉体を得た。この粉体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  混合溶媒に溶解し、slow evaporation することで橙色ブロック状結晶を収率 78.0% で得た。構造解析の結果、 $\mu\text{-OH}$  基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型 POM  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  であった。金(I)二核錯体二量体カチオンは、金(I)二核錯体が直交するように二量化した crossed-edge arrangement の二量体であった。

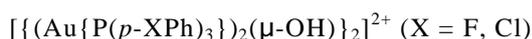
一方、*p*-位を F や Cl で置換すると同様に  $\mu\text{-OH}$  基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオン  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-XPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$  が形成されるが、これらは金(I)二核錯体が平



Crossed-edge arrangement



Parallel-edge arrangement



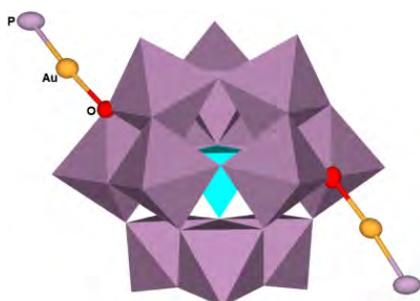
行に並んで二量化した *parallel-edge arrangement* の二量体であった。 $\mu$ -OH 基で架橋された *crossed-edge arrangement* のホスファン金(I)二核錯体二量体の構造は一報の報告例があるが、*parallel-edge arrangement* の二量体は報告例が無い新しい構造である。<sup>5)</sup> これら二種類の金(I)二核錯体二量体カチオンは *p*-位の置換基とポリ酸アニオンとの間の相互作用に違いが見られ、金(I)クラスターカチオン種の形成に対してホスファン配位子も大きく影響することを明らかにした。

## 第五章

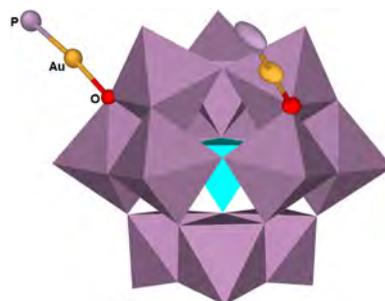
### ホスファン金(I)二核錯体二量体カチオン種とホスファン金(I)単核ユニットが結合した

#### ポリオキソアニオンから成るクラスター間化合物の合成と構造

金(I)二核錯体二量体の形成に対する POM の負電荷の影響を調べた。フェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\}]$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブド POM の free acid 型  $\text{H}_4[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  混合溶媒に溶解した溶液を混合し、slow evaporation することで黄色針状結晶を収率 73.4% で得た。構造解析の結果、 $\mu$ -OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンに加え、稜共有 O 原子上に二つのホスファン金(I)単核ユニットが結合した POM アニオンから成るクラスター間化合物  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2]$  であった。金(I)二核錯体二量体カチオンは *crossed-edge arrangement* の二量体であった。*p*-位を Cl で置換した金(I)錯体では、*parallel-edge arrangement* の二量体と金(I)単核ユニットが結合した POM アニオンが形成された。POM アニオン  $[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-XPh})_3\})_2]$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) に含まれる金(I)単核ユニットはいずれも稜共有 O 原子上に結合していたが、結合する位置が異なっていた。これらはいずれも溶液中の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR が一本線ピークで観測され、金(I)二核錯体二量体カチオンと金(I)単核ユニットの間で交換が起こっていた。金(I)二核錯体二量体の形成においても、Keggin 型 POM の特に稜共有 O 原子が重要な働きをしていることを見出した。



Structure of  $(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})$  units  
 $[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2]^{2-}$



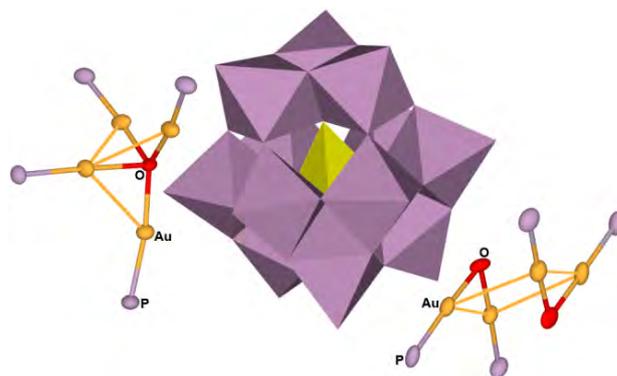
Structure of  $(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})$  units  
 $[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2]^{2-}$

## 第六章

### ポリオキソメタレート存在下で形成されるその他のホスファン金(I)クラスターカチオン種の合成と構造

ホスファン配位子のフェニル基の置換位置の影響を調べた。フェニル基の *m*-位を置換し

たホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}]のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液に、Keggin型モリブドPOMのfree acid型H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>OをEtOH/H<sub>2</sub>O混合溶媒に溶解した溶液を混合し、slow evaporationすることで黄橙色柱状結晶を収率35.9%で得た。構造解析の結果、架橋酸素原子μ<sub>4</sub>-Oを含むホスファン金(I)四核クラスターとμ-OH基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体の両方をカウンターカチオンとするKeggin型POM[(Au{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>2</sub>[(Au{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>であった。*p*-位をFで置換したホスファン配位子を含む金(I)錯体からは金(I)二核錯体二量体カチオンのみが形成され、フェニル基の置換位置もクラスター化に影響を与えることを明らかにした。



Tetragold(I)oxonium cluster cation and dinuclear gold(I) dimer cation

一方、ヘテロ原子SiのKeggin型POMとの反応からは、架橋酸素原子μ<sub>4</sub>-Oを含む金(I)四核クラスターカチオン[(Au{P(*m*-XPh)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup> (X = Me, F)が形成された。ヘテロ原子SiのKeggin型POMでは、電荷バランスとパッキングのため金(I)四核クラスターが形成され易い可能性があった。

### 総括と展望

様々なKeggin型POMとホスファン配位子を含む金(I)錯体の反応から、カルボン酸配位子を脱離させることで多様なホスファン金(I)クラスターカチオン種を形成させ、その構造を明らかにした。これらはPOMのacidityと負電荷の大きさに強く依存し、さらにホスファン配位子のフェニル基の置換基、置換位置にも依存していた。金(I)単核種のクラスター化は、飽和Keggin型POMの四種類のO原子のうち特に稜共有O原子が重要な働きをしており、あまり注目されていない飽和型POMの表面O原子の反応性の違いを示した。

POMをテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化では、これまでに無い新しい構造のホスファン金(I)クラスターカチオン種が形成され、新たな金(I)クラスターの合成法となり得る。またホスファン金(I)錯体は有機合成反応への触媒能が注目されており<sup>6)</sup>、ホスファン金(I)クラスターの触媒反応への発展が期待でき、POMとの複合触媒への応用も今後期待される。これらは一般に用いられている銀が混在する触媒反応系とは異なり、silver-freeの新たな触媒として提案できる。

### 参考文献

- 1) R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355.
- 2) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.
- 3) H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Nature* **1995**, 377, 503.
- 4) H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, 31, 2507.
- 5) Y. Tang, B. Yu, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12686.
- 6) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180.

## 投稿論文

1. Novel Intercluster Compounds Composed of a Tetra{phosphanegold(I)}oxonium Cation and an  $\alpha$ -Keggin Polyoxometalate Anion Linked by Three Monomeric Phosphanegold(I) Units  
T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1487–1489.
2. Two types of tetranuclear phosphanegold(I) cations as dimers of dinuclear units,  $[(Au\{P(p-RPh)_3\})_2(\mu-OH)]_2^{2+}$  (R = Me, F), synthesized by polyoxometalate-mediated clusterization  
T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11418–11425.
3. Novel intercluster compound between a heptakis{triphenylphosphinegold(I)}dioxonium cation and an  $\alpha$ -Keggin polyoxometalate anion  
T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10085–10090.
4. Intercluster Compound between a Tetrakis{triphenylphosphinegold(I)}oxonium Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM): Formation during the Course of Carboxylate Elimination of a Monomeric Triphenylphosphinegold(I) Carboxylate in the Presence of POMs  
K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247–8254.

## 学会発表

1. 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  
吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014 年 3 月  
発表予定, Abstr., 2PB-011.
2. 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  
吉田拓也, 新井秀和, 野宮健司, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学千原キャンパス,  
2013 年 11 月, Abstr., 3Ac-12.
3. 金(I)/カルボン酸/ $P(m-FPh)_3$ 系錯体と Keggin 型ポリオキソメタレートの反応による新しい  
クラスター間化合物の形成  
吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス,  
2013 年 3 月, Abstr., 1B3-13.
4. 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金(I)クラスター  
カチオン種の形成  
吉田拓也, 野宮健司, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年  
10 月, Abstr., P2-21.

他 21 件

## 1. 緒言

有機フッ素化合物は C-F 結合によって特徴付けされる化合物である。C-F 結合の性質として結合エネルギーが C-H 結合あるいは炭素と他のハロゲンとの結合よりも強く、さらに同一炭素に結合するフッ素の数が増すにつれて C-F 結合は強くなる。C-F 結合距離も他のハロゲンの場合より短く、フッ素置換数が増加するにつれて結合距離は短縮する。フッ素は電氣的に最も陰性な元素であるので中心炭素はそれ以上酸化されることはなく、完全にフッ素置換されたアルカン( $C_nF_{2n+2}$ )は最も化学的に安定な有機化合物であるといえる。その為には様々に特異的な性質を持つ。耐熱性、耐化学薬品性、耐候性などに優れている。またその反面、環境負荷や廃棄の問題、資源の確保の問題がある。有機フッ素化合物の排水や廃棄物の処理の問題として、焼却では相当の高温が必要であり、フッ化水素ガスが発生するため焼却炉材の消耗が激しく、また微生物では分解しなく、そして PFCA/PFAS 類およびそれらの関連物質はオゾン、過酸化水素、フェントン試薬、 $TiO_2$  光触媒 (汎用品) など既存の水処理方法 (促進酸化法) では、ほとんど分解しないことが報告されている。

そのような有機フッ素化合物の一種にフルオロテロマー不飽和カルボン酸 (FTUCA 類、 $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ ) がある。この化合物は近年、近年環境中で検出されている化合物である。その発生源の一つとして乳化剤やコーティング剤、接着剤などの中間原料であるフルオロテロマーアルコール ( $C_mF_{2m+1}C_2H_4OH$ ) を含む工場排水の活性汚泥処理プロセスから発生することが指摘されている。さらにこの FTUCA 類は、電子工業用の界面活性剤や表面処理剤に使用されている生体蓄積性があるペルフルオロカルボン酸類 ( $C_nF_{2n+1}COOH$ ) よりも毒性が強いために、生体への影響が懸念されている。このため低エネルギーで FTUCA 類を分解し無害化する技術の開発が望まれている。

光触媒とは、その名の通り光が当たることによって触媒作用を発揮する材料である。光触媒は光を吸収しその物質の価電子帯にある電子が伝導帯に励起する。価電子帯には励起した電子の分の空きが生じる。これが正孔 ( $h^+$ ) である。正孔は正の電荷をもっている。この正孔が物質を酸化させ、また励起電子 ( $e^-$ ) が物質を還元する。このことによって光触媒反応では酸化還元反応がおこる。近年、可視光線を吸収できる光触媒として酸化タングステンが注目されている。酸化タングstenは金属酸化物である。バンドギャップが酸化チタンよりも小さく、吸収帯が少し可視光側にシフトしているため、薄い黄色の色をしている。価電子帯の位置は酸化チタンと変わらないので酸化チタンのような強い酸化力をもっている。しかし伝導帯の位置が酸化チタンより少し低く還元力が弱いので、酸素があってもこれに電子を与えることが難しく、白金などを担持させても水素を発生させることはできない。その為、光触媒活性は酸化チタンよりかなり低くなる。そこで酸化タングstenのみで反応を行うのではなく、電子アクセプタなどを持ちいる必要がある。

そこで本研究では、フルオロテロマー不飽和カルボン酸(一般式  $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ 、 $n$ :整数)をはじめとする有機フッ化化合物を可視光応答光触媒である酸化タングステン( $WO_3$ )と電子アクセプタを用いて効果的に分解する反応システムを開発するを目的とした。

またこの反応システムを用いて、フルオロテロマー不飽和カルボン酸以外の物質にも有効であるかどうか検討した。

## 2. 実験

まず反応基質として  $C_3F_7CFCHCOOH$ (1)、 $C_7F_{15}CFCHCOOH$ (2)、 $[CH_2C(CF_3)CO_2H]_n$ (3)を用いて、また可視光応答性光触媒として  $WO_3$

を用いて実験を行った。光反応装置は、光反応装置は 500 W 高圧キセノンランプ、光ファイバー、光学フィルター、水フィルター、恒温槽

(25 °C) および耐フッ素性のリアクタから構成されている。まず 1 の分解反応についてである。1 の水溶液(6.0 mM、22 ml)に  $WO_3$ (3.0 mg)

を入れ、電子アクセプタとしてそれぞれ  $H_2O_2$ (10 mM)、 $H_2O_2$ (88 mM)、 $K_2S_2O_8$ (48 mM)、 $K_2S_2O_8$ (24 mM)、 $(NH_4)_2S_2O_8$ (48 mM)を共存させて酸素またはアルゴン雰囲気下(0.5 MPa)で 385 nm 以上の可視光を照射した。反応後、液相成分を HPLC およびイオンクロマトグラフィーで、気相成分を GC/MS で分析した。2 の分解反応は、2 の水溶液(24  $\mu$ M、20 ml)に  $WO_3$ (3.0 mg)を入れ、電子アクセプタとして  $K_2S_2O_8$ (296  $\mu$ M)を共存させて酸素雰囲気下(0.5 MPa)で 385 nm 以上の可視光を照射した。反応後、液相成分を LC/MS およびイオンクロマトグラフィーで、気相成分を GC/MS で分析した。3 の分解反応は、反応溶液(20 ml)において 3 を 30 mg 入れて  $WO_3$ (3.0 mg)を入れ、電子アクセプタとして  $K_2S_2O_8$ (48 mM)を共存させて酸素またはアルゴン雰囲気下(0.5 MPa)で 385 nm 以上の可視光を照射した。反応後、液相成分をイオンクロマトグラフィーで、気相成分を GC/MS で分析した。

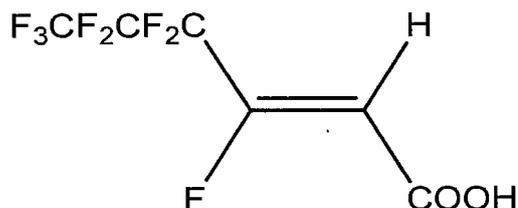


図 1  $C_3F_7CFCHCOOH$  の構造式

## 3. 結果と考察

1 の分解反応の  $H_2O_2$  および  $K_2S_2O_8$  の添加効果についての結果は以下のようになった。

表 1 17 時間反応における各反応条件の結果

No	反応条件	1 初期濃度 ( $\mu$ mol)	1 残存量( $\mu$ mol) 残存率 [%]	F <sup>-</sup> ( $\mu$ mol)	CO <sub>2</sub> ( $\mu$ mol)
1	$WO_3 + hv$	126	122 [96.8]	ND	ND
2	$WO_3 + H_2O_2(10 \text{ mM}) + hv$	134	133 [99.3]	2.0	ND
3	$WO_3 + H_2O_2(88 \text{ mM}) + hv$	131	130 [99.2]	6.0	1.4
4	$WO_3 + K_2S_2O_8(48 \text{ mM}) + \text{dark}$	123	121 [98.4]	ND	ND
5	$WO_3 + K_2S_2O_8(48 \text{ mM}) + hv$	126	112 [88.9]	13.7	12.5

この表 1 より  $\text{WO}_3$  のみや典型的な電子アクセプタである  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加した場合、1 は分解せず、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (48 mM) を添加し、可視光照射した場合のみ効果的に分解した。

効果的に分解反応が進行した反応条件 5 についての照射時間依存性を調べたところ 1 は照射時間に伴い分解が進行した(図 2)。また生成物として  $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が検出された(図 2、3)。また 1 の水中残存量は儀一次反応速度式に従って減少した。そのときの反応速度定数は、 $k = 5.49 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  であった。

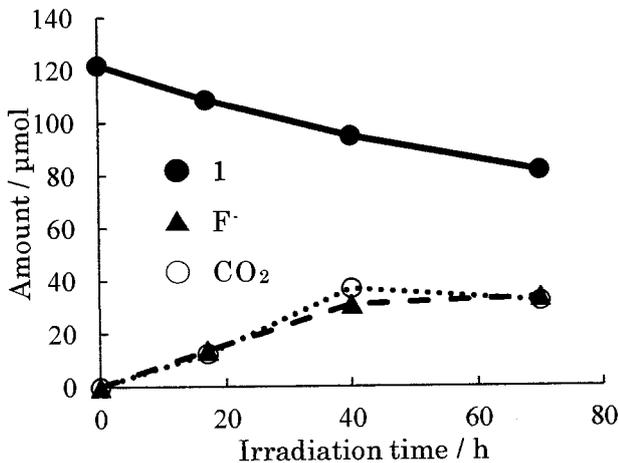


図 2 1 および生成した  $\text{CO}_2$ 、 $\text{F}^-$  のモル数の照射時間依存性

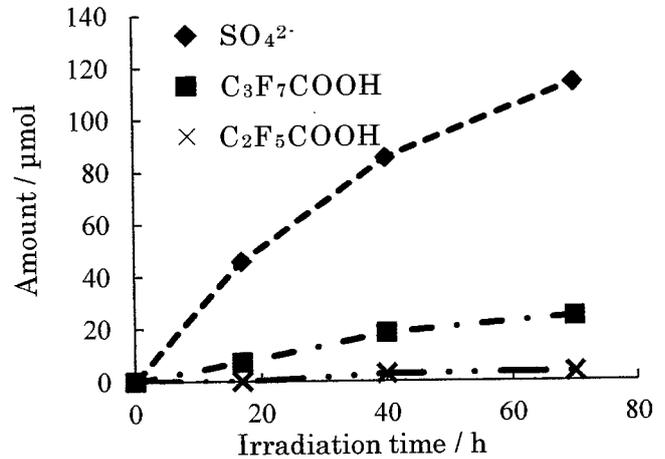


図 3 生成した  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$  のモル数と照射時間依存性

次に電子アクセプタのカウンターカチオンの効果について検討した。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の  $\text{K}^+$  のところが  $\text{NH}_4^+$  になっている  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (48 mM) を用いて分解反応を行った結果、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (48 mM) のときと同様に 1 は照射時間に伴って分解反応を示した。しかし  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (48 mM) のときより反応性は低下した。反応速度定数は  $k = 3.80 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  であったので反応性が低下していることがわかる。これにより  $\text{NH}_4^+$  があると 1 の分解反応が阻害させることがわかる。

そして雰囲気ガスの効果について検討した。 $\text{O}_2$  雰囲気ガスから  $\text{Ar}$  雰囲気ガスに変えて 1 の分解反応を行った。その結果、今までと比べて 1 は最も効果的に分解した。(図 4) また分解性生物として  $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が検出された(図 4、5)。

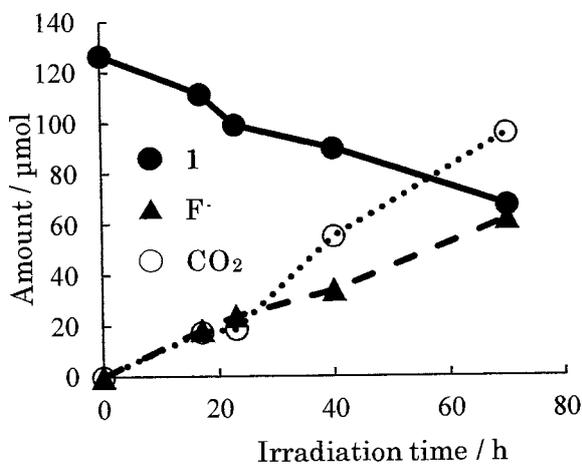


図 4  $\text{Ar}$  雰囲気における照射時間依存性

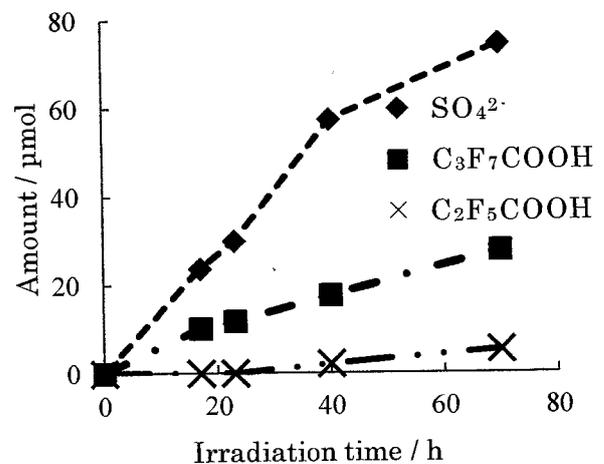


図 5 生成量と照射時間依存性

雰囲気ガスの違いについて検討したところ、酸素雰囲気では反応中に過酸化水素が多く発生しており、その過酸化水素が優先的にペルオキシ二硫酸イオンと反応することによって1への分解反応を妨げているのではないかということが明らかになった(図6)。

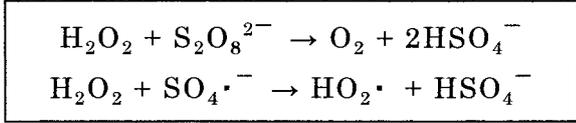


図6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と各化学種の反応式

次にこの反応システムを他の物質への応用を試みた。2の分解反応の結果、2は6時間後に水中から消失した(図7)。生成物としてF<sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>、PFOA(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COOH)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が検出された。また3は、照射時間に伴い分解し生成物としてF<sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>およびHOOCCH<sub>2</sub>COOHが検出された(図8)。

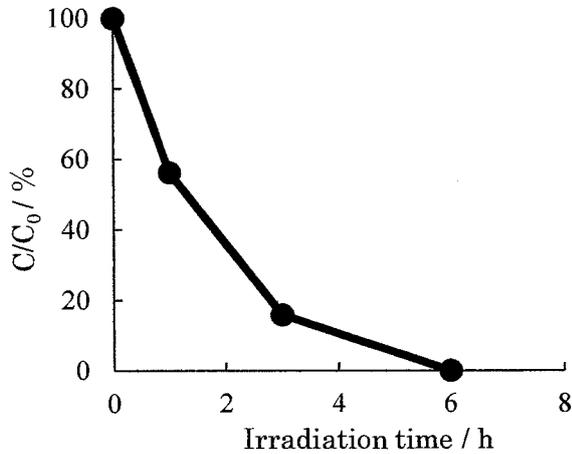


図7 2の残存率の変化と照射時間

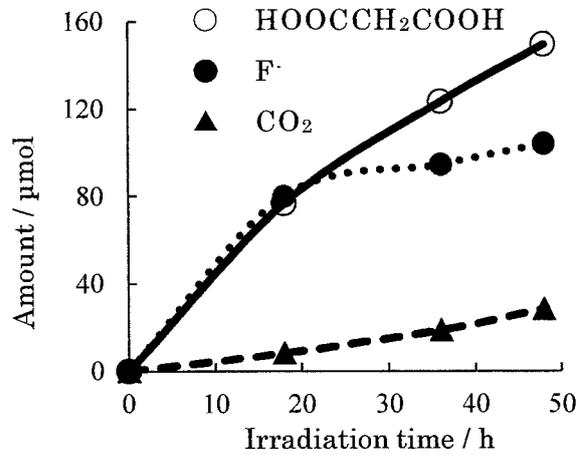


図8 3の分解に伴う生成量と照射時間

このことにより WO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の反応システムは2及び3に有効である。

【諸言】

近年、タンパク質に翻訳されない RNA (noncoding RNA) が遺伝子発現の調節に大きな役割を果たしていることがわかってきている (X 参考文献)。即ち、RNA の役割が従来考えられていたものより多岐にわたっていることが明らかになり、RNA 研究の重要性が増している。本研究では、塩基配列選択的に RNA 鎖を検出する新規プローブの開発を目指した。

本研究で合成するプローブの構造と鎖の RNA 検出機構を説明する (Fig. 2)。プローブは DNA 鎖、蛍光残基、ボロン酸からなる。プローブの DNA 鎖は、標的 RNA 3'末端の塩基配列に相補的な配列を有する。DNA 鎖の 5'末端には、蛍光残基 (アントラセン) を介してフェニルボロン酸が結合している。アントラセンとフェニルボロン酸はアミノメチルリンカーを介して結合しているが、アミノ基からの PET (Photoinduced Electron Transfer) によりアントラセンの蛍光は消光されている。さて、プローブの DNA 鎖と標的 RNA が二重鎖を形成すると、RNA 3'末端の糖部 (リボース) 2',3'-ジオールとボロン酸が接近する。ボロン酸エステルが形成されると、アミノ基とアントラセンの間の PET が解消され、蛍光が増加する。即ち、蛍光が増加することで、標的 RNA を検出するプローブである。

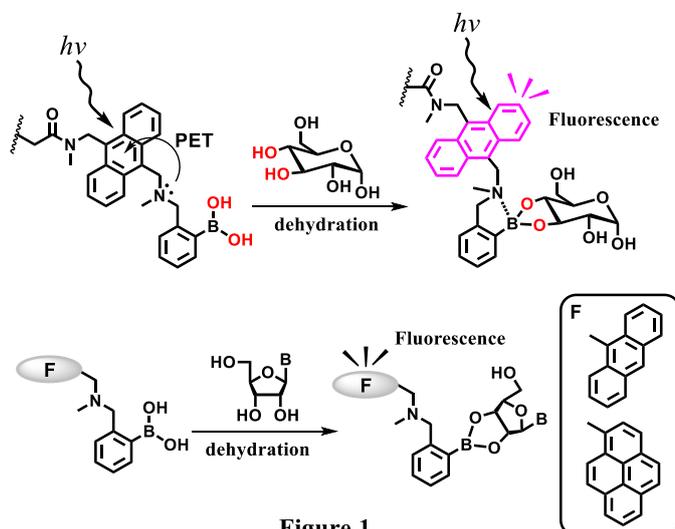


Figure 1.

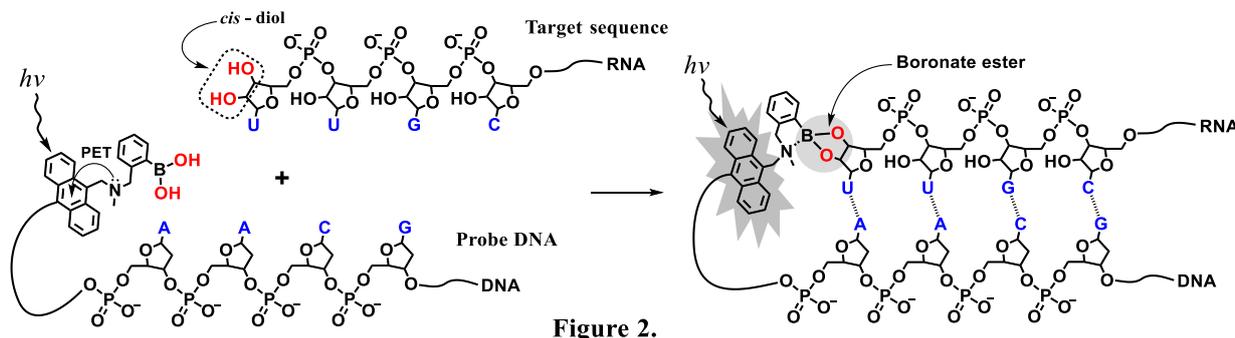


Figure 2.

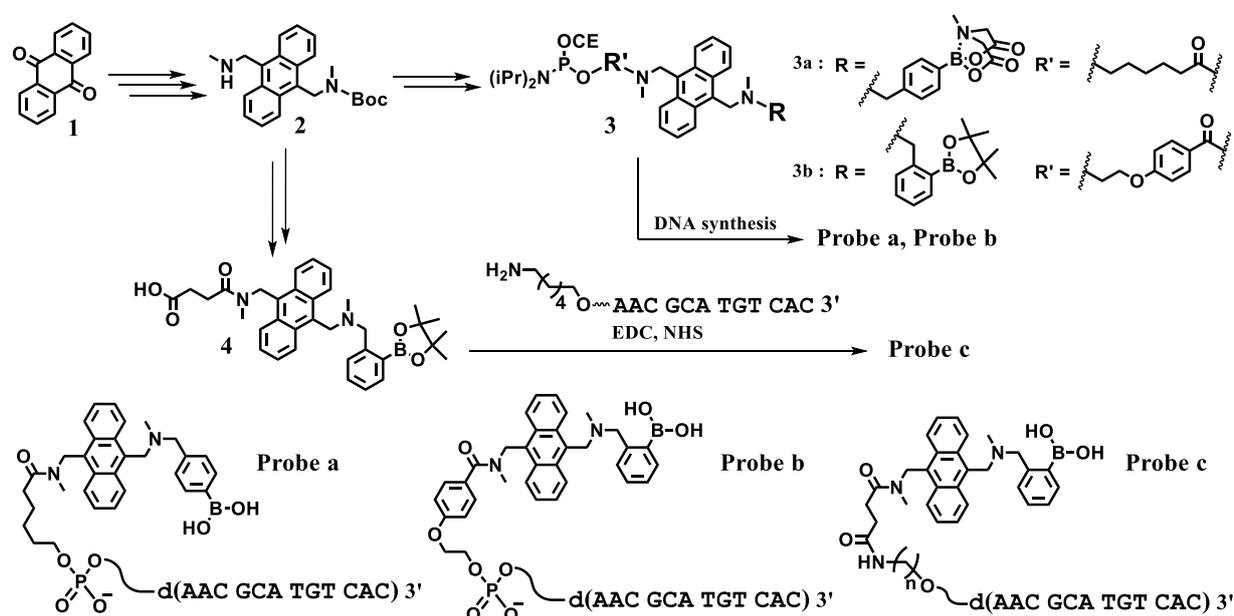
Synthesis of a RNA detecting probe which binds a 3'- end sequence of a target RNA and increase fluorescence intensity; Kentaro OHNO (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

## 【実験・結果と考察】

### 1. Probe a, b, c の合成

本研究では3種のプローブ (Fig. 2) を合成し、モデルターゲットを用いて、RNA 検出能を検討した (注3)。3つのプローブは構造と合成ルートが異なる。プローブ a はフェニルボロン酸の *para* 位に結合したリンカーをプローブ b と c は *ortho* 位のリンカー介してアントラセンが結合している。プローブ a と b は DNA 合成用の亜リン酸ユニットとして DNA 鎖に結合するが、プローブ c はカルボキシ側鎖とアミノアルキル DNA の縮合反応を用いて DNA に結合する。

合成ルートの概略を Scheme 1 に示した。市販の anthraquinone 1 を出発原料とし、6 ステップを経て 2 とし<sup>(2)</sup>、さらに DNA 合成用のユニット 3 とした。また、カルボキシ側鎖を結合した 4 とし、DNA 鎖に結合した。



Scheme 1.

Probe a, b は合成後、0.4 M NaOH aq. で処理し、リン酸ジエステル部位、塩基部およびボロン酸の保護基を除去するとともに固相担体からの切り出し、HPLC で精製した。MALDI-TOF MS による質量分析を行ったところ、分子イオンピークは観測されなかったが、Matrix に用いたクエン酸とボロン酸部位が脱水縮合した化合物のピークが Probe a, b それぞれで観測された。ボロン酸部位が存在しなければこれらのピークが見られないことから、目的とする Probe a, b が得られていると判断した。Probe c は、合成後、EtOH 沈殿法により未反応のモノマーを取り除き、その後、HPLC で精製した。プローブ c の質量分析プローブ a~c の精製後の HPLC プロファイル Figure 3 に示した。

ここで合成に関して現在の状況を述べると、プローブ a~c は、それぞれ一度だけ合成に成功したが、再現性が得られていない。収率も極めて低く、純度も満足するものではない。合成、精製においてフェニルボロン酸が分解し、フェノールに変換されてしまうことが、合

成に苦勞する原因の一つである。

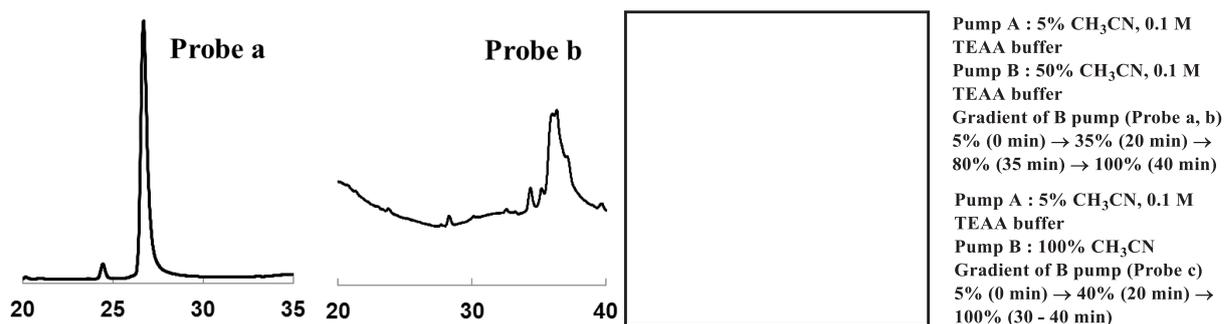


Figure 3.

## 2. 蛍光測定

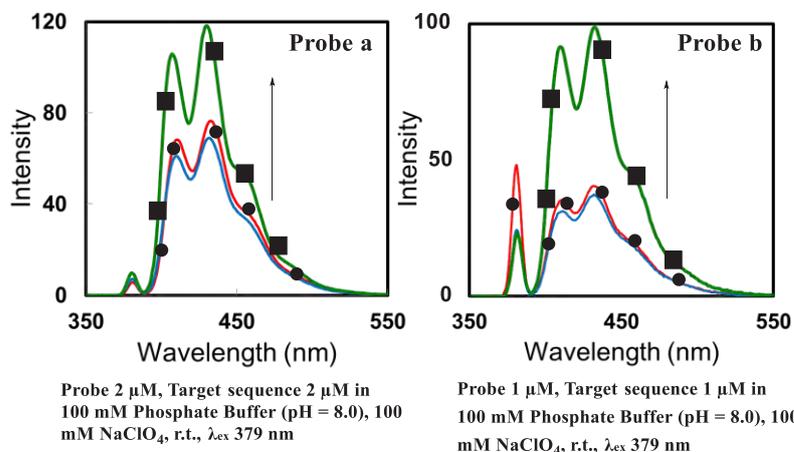
Probe DNA に Target 鎖を添加し蛍光測定した。ここでは DNA 鎖の 3'末端にジオールを有する Uridine 結合したオリゴマー (TS-U、target strand-U) をターゲットとした。対照実験に 3'末端にジオールを持たない Thymidine を結合した DNA (TS-T) を用いた。

全てのプローブにおいて、プローブ溶液に TS-U を添加すると、蛍光強度が減少した (Fig. )。TS-T を添加しても、蛍光に変化がなかったことから、TS-U の 3'末端リボースのジオールとボロン酸がエステルを形成したことが支持された。

プローブ a とプローブ b (cは どうしたのか?) を比較する。

TS-U を添加したとき、プローブ

b の蛍光は、プローブ a に比較して、大きく減少した。すでに述べたが、プローブ a ではフェニルボロン酸の para 位のリンカーが、プローブ b では ortho 位のリンカーでアントラキノンと結合している。即ち、プローブ b におけるホウ酸部位とアミノ基は隣接しており、ホウ酸がホウ酸エステルに変化した影響を、より強く受ける。



Probe 2  $\mu\text{M}$ , Target sequence 2  $\mu\text{M}$  in 100 mM Phosphate Buffer (pH = 8.0), 100 mM NaClO<sub>4</sub>, r.t.,  $\lambda_{\text{ex}}$  379 nm

Probe 1  $\mu\text{M}$ , Target sequence 1  $\mu\text{M}$  in 100 mM Phosphate Buffer (pH = 8.0), 100 mM NaClO<sub>4</sub>, r.t.,  $\lambda_{\text{ex}}$  379 nm

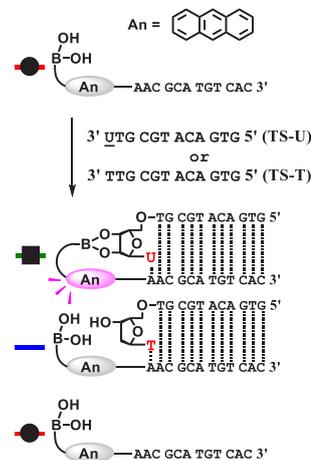


Figure 4.

## 【参考文献】

- (1) a) James T. D., Sandanayake K. R. A. S., Iguchi R., Shinkai S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8982-8987.  
b) Luvino D., Smietana M., Vasseur J. J., *Tetrahedron Letters*, **2006**, *47*, 9253-9256. (2) a) M. Castillo, I. A. Rivero, *ARKIVOC*, **2003**, *11*, 193-202. b) 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. c) 藤井紫乃 2008年 神奈川大学工学部応用化学科 卒業論文

## 【学会発表】

- (1) 大野健太郎・小野晶・岡本到「ボロン酸エステル形成を利用した RNA 検出プローブの開発」第92回日本化学会 2012年3月 (横浜). (2) Kentaro Ohno, Akira Ono, Itaru Okamoto「Preparation of a novel RNA detecting probe which increase fluorescent intensity by binding to the 3'-end of a target RNA」XX International Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, August, 2012 (Montreal, Canada). (3) 大野健太郎・小野晶・岡本到「標的 RNA 鎖 3'末端に結合し蛍光強度が増加する新規 RNA 検出プローブの合成と性質」第93回日本化学会 2013年3月 (滋賀). (4) 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増加する新規 RNA 検出プローブの合成と性質」第7回バイオ関連化学シンポジウム 2013年9月 (名古屋). (5) Kentaro Ohno, Hisao Saneyoshi, Akira Ono, Itaru Okamoto「Synthesis of a novel RNA detecting probe which」The 40<sup>th</sup> International Symposium Nucleic Acid Chemistry, November, 2013 (Yokohama).

**注1** DNA プローブは、「DNA を検出するためのプローブ」を意味することも多いので、紛らわしい。

正確には「DNA を基本構造とする RNA 検出プローブ」である。ここでは。ただ「プローブ」と書いておけばよい。

**注2** Fig. 1 の下部、ヌクレオシドの検出例は除く。

**注3** 「イメージングセンサー」は適当な科学用語ではない。

**注4** scheme 1 の下部の3つのプローブを、独立した Fig とする。

**注5** 「合成、脱保護、構造解析 (HPLC、質量分析)」の全部が、プローブ合成である。

**注6** scheme 1 の化合物 4、ボロン酸に保護基があるが、よろしいか？

**注7** アントラセン、プローブなどカタカナにするか、アルファベットにするか、遣りやすい方で統一してください。

# 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 (201270061)

## 【1. 背景・目的】

当研究室では DNA 二重鎖 (duplex) 中のシトシン-シトシン (C-C) 塩基対間に Ag(I)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対、C-Ag(I)-C、が形成されることを報告している(Fig 1.)<sup>1)</sup>。本研究室の小野貴司は、平行 DNA 二重鎖中の C-C 塩基対間に Ag(I)イオンが結合し、二重鎖を安定化することを見出した<sup>2)</sup>。本研究は、逆平行型 duplex、平行型 duplex 中の連続する C-C 塩基対と Ag(I)イオンの結合を研究した。

DNA 二重鎖は通常、逆平行型の配向で二重鎖を形成するが、特別な配列を持つ DNA は平行型の配向で二重鎖を形成することがある。逆平行型の配向ではワトソン・クリック型塩基対、A-T、G-C が形成される (Fig. 2 左)。一方、平行型の配向では、逆ワトソン・クリック型塩基対が形成される (Fig. 2 右)。逆ワトソン・クリック型の A-T 塩基対は比較的安定であるが、G-C は不安定である。そこで本研究では A-T 塩基対からなる二重鎖に C-C ミスマッチ塩基対を導入することとした。

ここで C-Ag(I)-C の構造に関して述べる。逆平行型 duplex、または平行型 duplex 中で形成される C-Ag(I)-C の推定構造を Fig. 3 に示した。NMR 解析から、逆平行型 duplex 中の C-Ag(I)-C では、Ag(I)イオンに正電荷が存在すると推測されている<sup>3)</sup>。平行型 duplex 中の C-Ag(I)-C の構造は研究例がないが、対称性が高く、安定であると推測される。

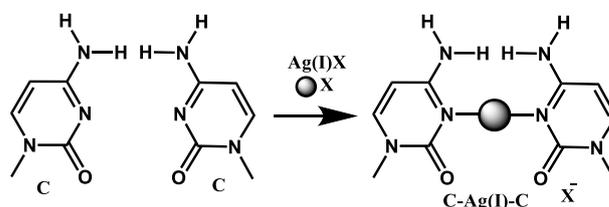


Figure 1. シトシン-シトシン塩基対と Ag(I)イオンの結合

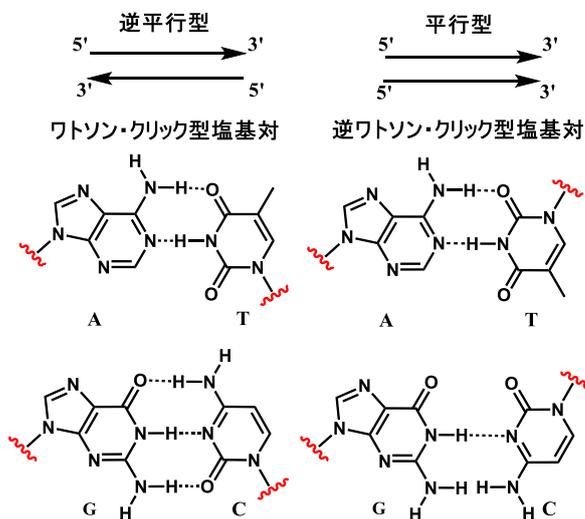


Figure 2. 塩基対の構造

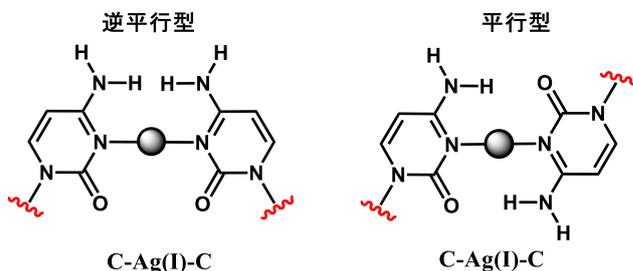


Figure 3. シトシン-Ag(I)-シトシン塩基対の比較

Binding of Ag(I) ions by cytosine-cytosine pairs in DNA duplex; Masato SUGIMOTO (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

本研究では複数の C-C ペアを有する逆平行型、平行型 duplex を合成し、duplex と Ag(I) の結合を熱変性法、質量分析、CD 分光法を用いて検討した。

## 【2. 実験および結果・考察】

Fig. 4 に示した C-C ペアを有する duplex を合成した。逆平行型の配向の DNA 鎖を ‘C-C ペア (Anti parallel duplex の頭文字をとって) apd1~apd3、また平行型の配向の DNA 鎖を Parallel duplex から pd1~pd3 とする。

**熱変性実験：**さまざまな Ag(I) イオン濃度における熱変性実験を行い、その熱変性プロファイルを Fig 5 に示した。変性カーブの中心に対応する温度を融解温度 ( $T_m$ ) とし、融解温度が高いほど duplex が安定であるとみなす。また、Ag(I) イオンの濃度と融解温度のプロットをプロファイルの下に示した。

Fig. 5 の左上、apd1 のデータを説明する。熱変性実験には 2  $\mu$ M の duplex を用いた。Duplex apd1 は一つの C-C ペアを含むので、2  $\mu$ M の Ag(I) イオンが結合し、C-Ag(I)-C が形成される。Ag(I) イオンの濃度と融解温度のプロットにおいて、Ag(I) イオン 2  $\mu$ M の付近に変曲点が見られたが、これは C-Ag(I)-C が形成されたことを示す。Ag(I) イオン非存在下と存在下での融解温度を比較すると、Ag(I) を添加することで融解温度が 8 度上昇した。一方、pd1 (Fig. 5 左下部) は Ag(I) イオンを添加することで 10 度安定化した。

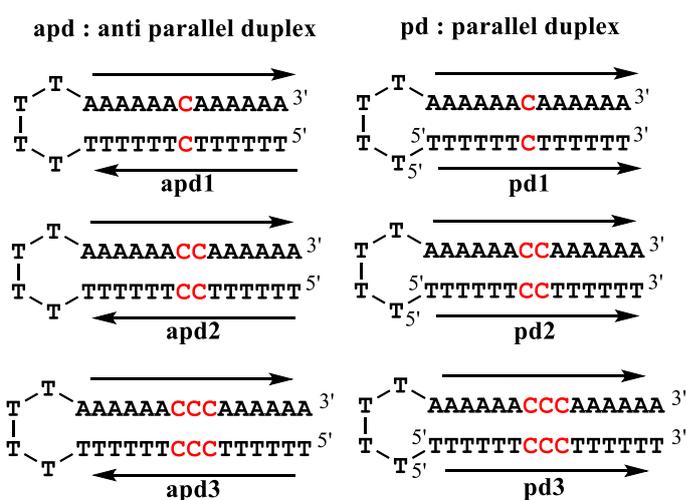


Figure 4. 測定に用いた配列

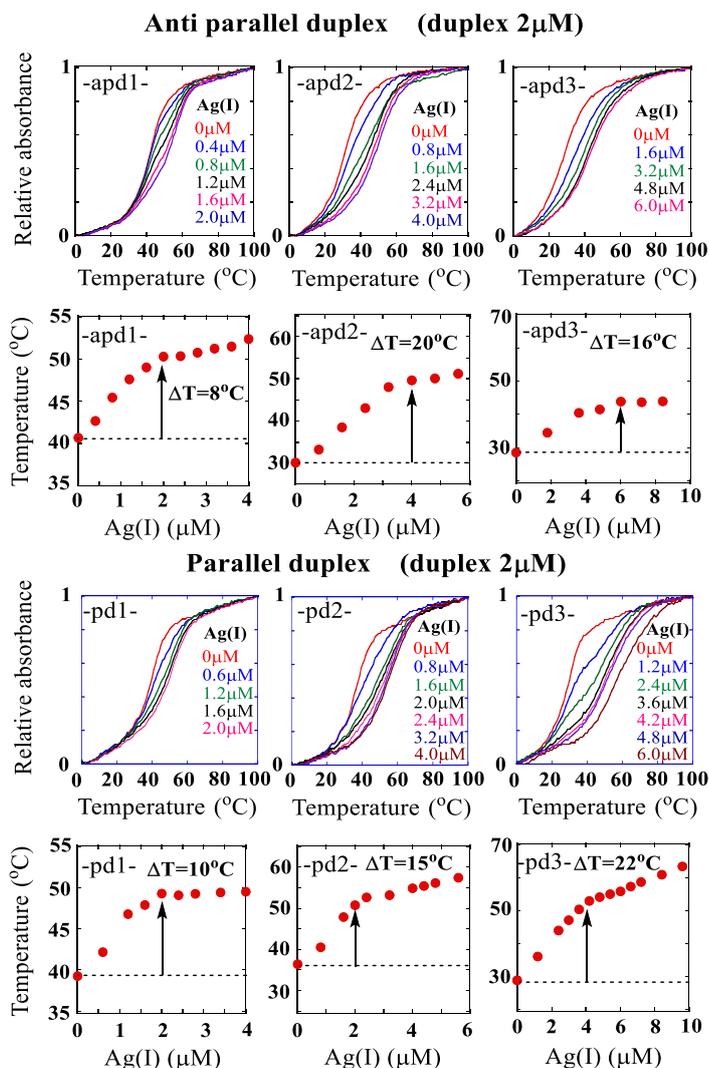


Figure 5. 熱変性プロファイルと  $T_m$  値のプロット

連続する二つの C-C ペアを含む pd2 で予想していなかった結果を得た (Fig. 5 中央の下)。逆平行型の apd2 の Ag(I)イオン濃度と融解温度のプロットでは、Ag(I)イオン濃度 4  $\mu\text{M}$  に変曲点が観測されたが、これは apd2 の二つの C-C ペアに Ag(I)イオンが結合し、二つの C-Ag(I)-C が形成されたことを示唆す (Fig. 5 中央上)。一方、平行型の pd2 では、Ag(I)イオン濃度 2  $\mu\text{M}$  付近に変曲点が観測されたが、これは二つの C-C ペアのうちの一つだけが Ag(I)イオンと結合し、のこりは C-C のままであることを示す。三つの C-C ペアを有する pd3 でも同様の現象が見られた (Fig. 5 右の上下)。逆平行型の apd3 は、三つの C-C ペアがすべて Ag(I)イオンと結合した。一方、平行型 pd3 は、三つの C-C ペアのうちの二つが Ag(I)イオンを結合したが、一つの C-C ペアは結合しなかった。しかし、二つの C-C ペアにしか Ag(I)イオンが結合しなかったにも関わらず、pd3 は Ag(I)の添加により大きく (22 度) 安定化された。一方、三つの C-C ペアのすべてに Ag(I)イオンが結合する apd3 の Ag(I)イオンによる安定化は 16 度でしかなかった。逆平行型、平行型 duplex 中の C-C ペアと Ag(I)イオンの結合様式、または C-Ag(I)-C を有する duplex の安定性は、個々の C-Ag(I)-C の安定性のみならず、C-Ag(I)-C 近傍の高次構造に大きく影響されることが推測される。

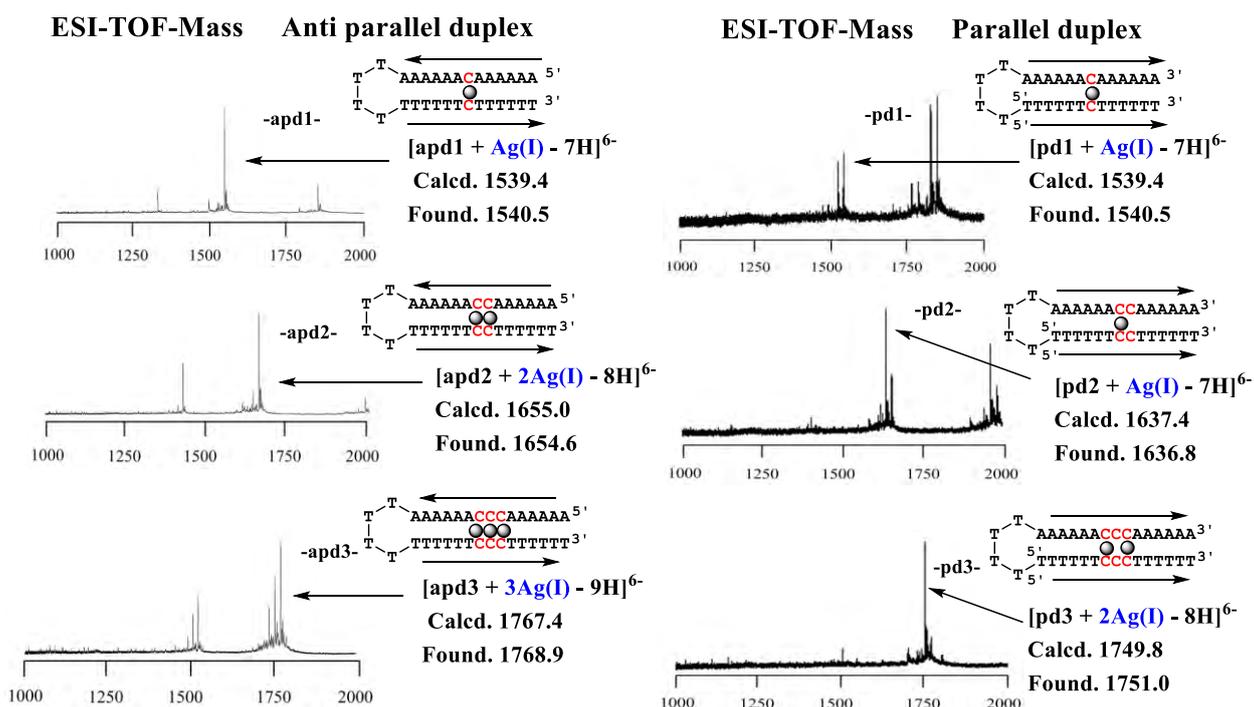


Figure 6. ESI-TOF-Mass測定データ一覧

ESI-TOF Mass により、各 duplex に対する Ag(I)イオンの結合数を確認した (Fig 6)。その結果 apd1、pd1 ともに Ag(I)イオンが 1つ結合したピークが観測された。apd2 では Ag(I)イオンが 2つ結合したピークが観測された。pd2 では Ag(I)イオンが 1つ結合したピークがメインピークとして観測された。同様に apd3 では三つの Ag(I)イオンが、pd3

では Ag(I)イオンが2つ結合したピークのみが観測された。これらは熱変性実験から推測された Ag(I)イオンの結合数と一致していた。

上記の現象を説明するために、平行型の pd2 と pd3 では、C-Ag(I)-C 塩基対が斜めの位置（1つずれたシトシンの位置）で形成されるという仮説を得た。(Fig 7)。

現在、Fig 8.で示した6つの配列で同様に熱変性実験と ESI-TOF Mass を測定している。

### 【3. 結語】

シトシン-シトシン塩基対を増やすことで平行型のシトシン-Ag(I)-シトシン塩基対の方が逆平行型に比べてより安定化することがわかった。今後は、C-Ag(I)-C の近傍の塩基対を変えるなど、塩基配列が金属含有 duplex の安定性に及ぼす影響を調べたい。

### 【参考文献】

- 1) A. Ono *et al.*, *Chem. Comm.*, **2008**, 4825-4827.
- 2) A. Ono *et al.*, *Chem. Comm.*, **2011**, 1542-1544.
- 3) T. Dairaku *et al.*, *The 40<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC2013)*, (Kanagawa University, Yokohama) (Nov. 13-15, 2013). 要旨集 112-113pp,

### 【学会発表】

- (1) 杉本真諭・小野晶・岡本到「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」第93回日本化学会 2013年3月 (滋賀).
- (2) 杉本真諭・實吉尚郎・小野晶・岡本到「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」第7回バイオ関連化学シンポジウム 2013年9月 (名古屋).
- (3) Masato Sugimoto, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono “Binding of Ag(I) ions by cytosine-cytosine pairs in DNA duplex” *The 40<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry*, Nov. 13-15, 2013 (Kanagawa Univ.). 要旨集 388-389pp.

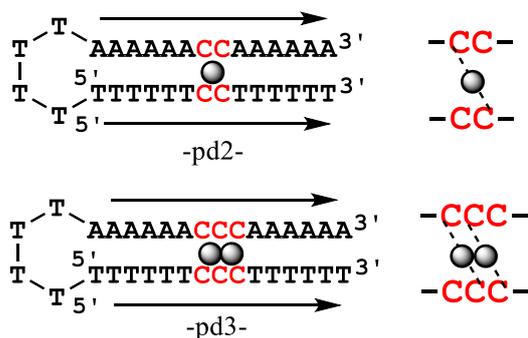


Figure 7. pd2とpd3におけるAg(I)の予想結合様式

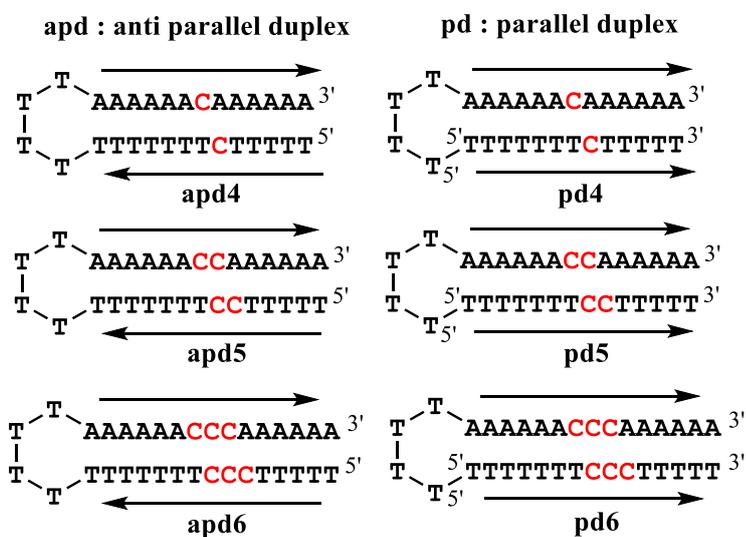


Figure 8. 変形塩基配列を有するヘアピンduplex

# 生分解性・光解離性保護基を有する プロドラッグ型オリゴヌクレオチドの合成研究

小野研究室

佐川 直樹 (工学研究科応用化学専攻 201270057)

## 【緒言】

オリゴヌクレオチドはリン酸ジエステル部位に負電荷を有している為、細胞膜を透過することができない (Fig. 1)。これは、核酸医薬(オリゴヌクレオチドを基本骨格とする医薬品)を開発する上で大きな障害である。解決策の一つにプロドラッグ型オリゴヌクレオチド(Prooligo)がある。Prooligo はリン酸ジエステル部位に酵素分解性<sup>[1]</sup>または光解離性保護基<sup>[2]</sup>を有しており、負電荷を持たないため細胞膜を透過する。また、Prooligo は、核酸分解酵素の基質にならないため血中で安定である。Prooligo が細胞膜を透過した後は、細胞内の酵素作用や光により脱保護され、生物活性を有するオリゴヌクレオチドに変換される。

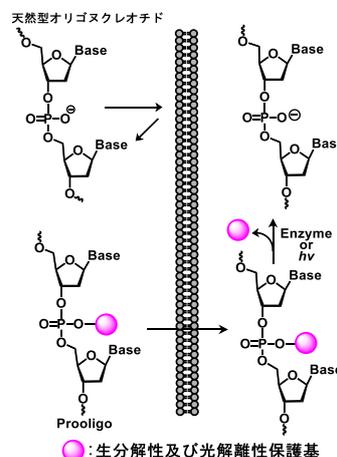


Figure 1. プロドラッグ型オリゴヌクレオチド

当研究室の友利は、フェニルプロパノール型保護基をリン酸ジエステル及びリン酸モノエステルの保護基に利用した (Fig. 2-A, B) <sup>[3]</sup>。リン酸ジエステル保護体をエステラーゼで処理すると脱保護が進行し、リン酸ジエステルを与えた (Fig. 2-A)。しかし、リン酸モノエステル保護体では一つの保護基は脱保護されたが、二つ目が脱保護されず、リン酸モノエステルは得られなかった (Fig. 2-B) <sup>[3]</sup>。また、友利はリン酸モノ

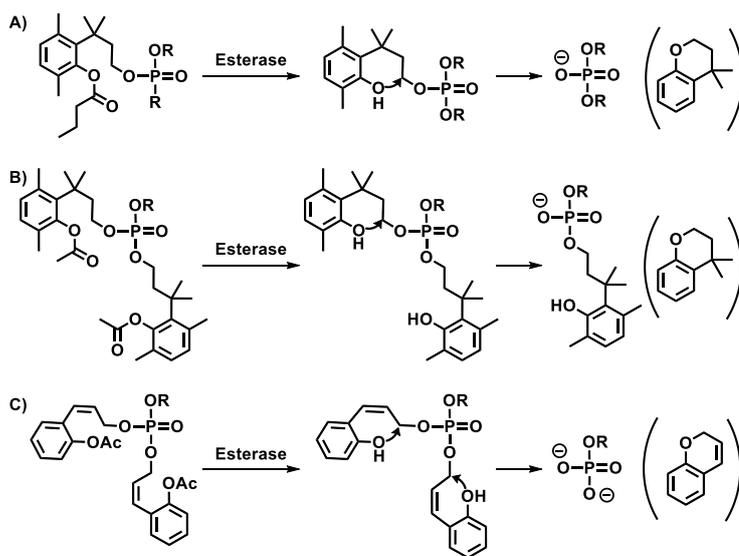


Figure 2. 保護基と推定脱保護機構

ノエステルの保護基に *cis*-シンナミルアルコール型保護基を利用し、エステラーゼで脱保護されリン酸モノエステルを与えたことを報告している (Fig. 2-C)。安定性の検討はされておらず、反応機構も確認されていなかった。

本研究では、リン酸ジエステルに *cis*-シンナミル骨格を有する保護基を結合したリン酸トリエステルを合成し、その安定性を検討した。

## 【実験・結果と考察】

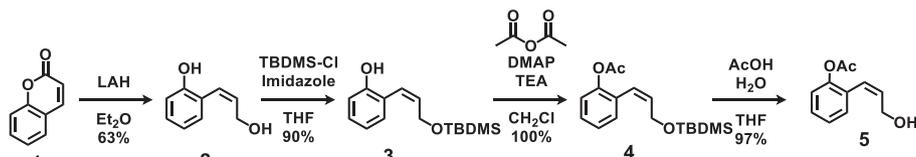
生分解性 *cis*-シンナミルアルコール型保護基を有するチミジル酸二量体の合成

生分解性 *cis*-シンナミルアルコール型保護基は、Wang 等の報告<sup>[4]</sup>を参考に Coumarin か

Synthesis of pro-drug type oligonucleotides having biodegradable or photolabile protecting groups

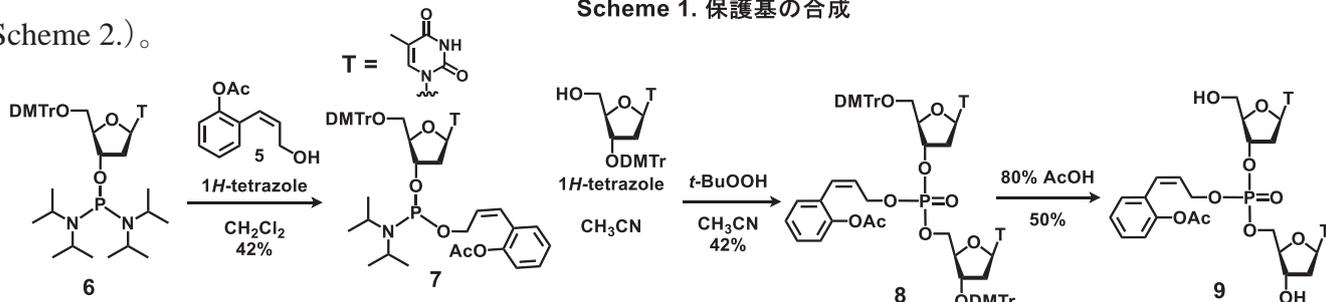
Naoki SAGAWA (Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Knagawa University)

ら **5** を合成し (Scheme 1)、チミジル酸二量体のリン酸ジエステルに導入した。既報に準じて合成した **6** と **5** から、亜リン酸体 **7** を合成し、さらにチミジル酸二量体 **9** とした



Scheme 1. 保護基の合成

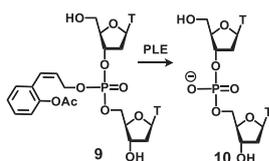
(Scheme 2.)



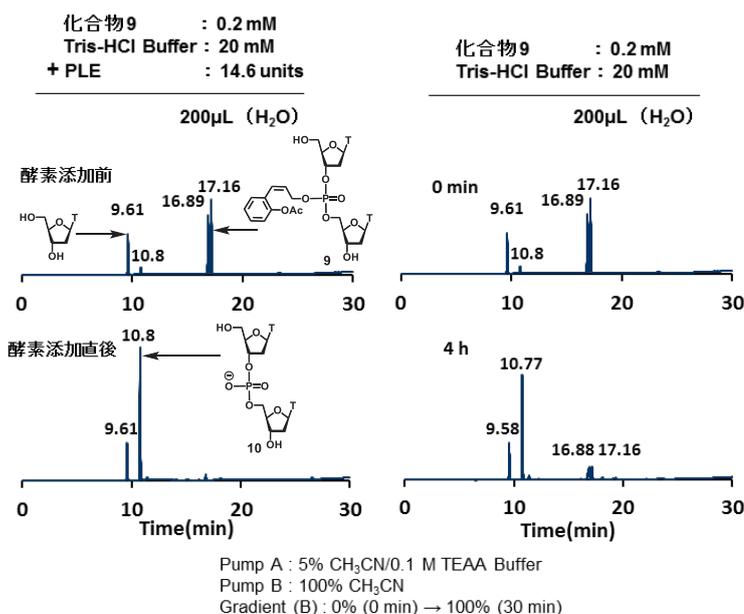
Scheme 2. 生分解性保護基を有するチミジル酸二量体の合成

### 生分解性 *cis*-シンナミルアルコール型保護基を有するチミジル酸二量体の Porcin Liver Esterase (PLE)による脱保護実験と安定性の検討

**9** を 37°C で市販の PLE (豚肝臓由来) で処理し



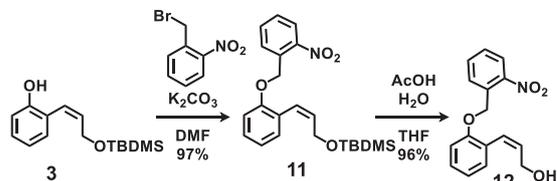
た。**9** 分付近のピークは、内部標品のチミジン由来のピークである。**9** 由来の二本のピークは、立体異性体によるものである。酵素添加直後、**9** 由来のピークは消失し、**10** 由来のピークが観測された。しかし、脱保護体由来のピークは確認できなかった。



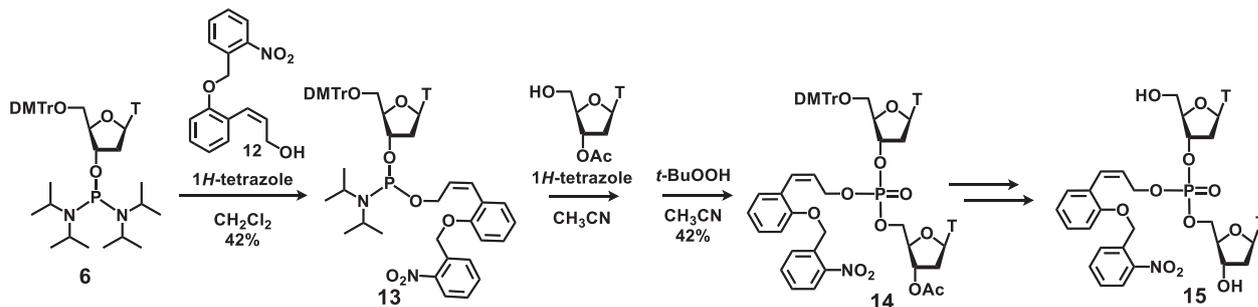
次に、**9** を Tris-HCl Buffer に溶解させ、37°C で静置し、安定性の検討をした。**9** の溶液調整直後は、10 分付近に僅かに **10** 由来のピークが確認された。4 時間静置させると、**9** 由来のピークは、約 8 割減少し、**10** 由来のピークが増加した。我々は、アシル基が不安定で分解が進行していくと考えた。そこでエーテル結合を介して光解離性基を導入することで、安定な保護体を合成でき、脱保護体の同定も容易になると予想した。

### 光解離性 *cis*-シンナミルアルコール型保護基を有するチミジル酸二量体の合成

光解離性 *cis*-シンナミルアルコール型保護基も上記同様、Coumarin から **12** を合成した (Scheme 3)。**6** と **12** をホスホロアミダイト法に準じて反応させ、**15** を合成した (Scheme



Scheme 3. 保護基の合成



**Scheme 4.** 光解離性保護基を有するチミジル酸二量体の合成

4.)。

光解離性 *cis*-シンナミルアルコール型保護基を有するチミジル酸二量体の光による脱保護実験と安定性の検討

氷浴上で **15** に光を照射し、脱保護体が検出できるか検討した。

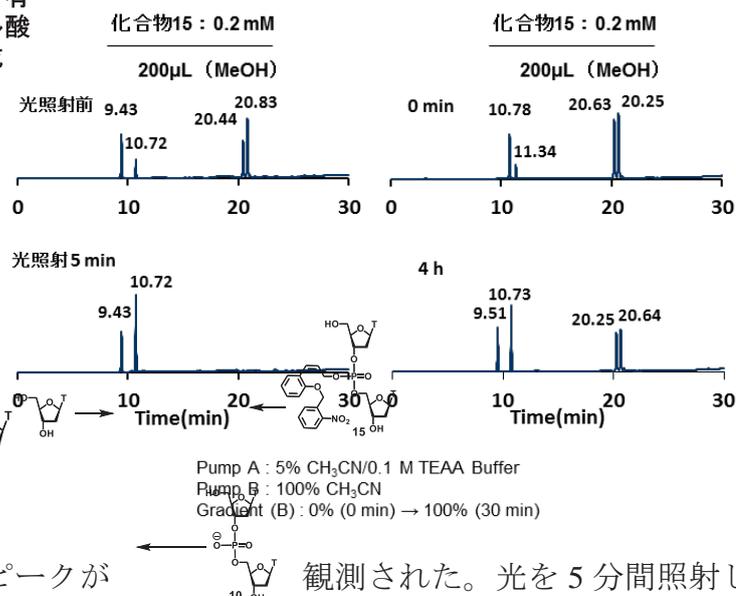
光照射前、**15** 由来のピークに加え、**10** 付近に **10** 由来のピークがあったところ **15** 由来のピークは消失し、**10** 由

保護体由来のピークは確認されなかった。次に、**15** を Tris-HCl Buffer と DMF の混液に溶解させ、37°C で静置し、安定性の検討をした。溶液調整直後で 4 割程度分解されており、4 時間静置させると、**15** 由来のピークは消失した。以上の結果より、**9**、**15** ともに安定性が低いことが分かったが、**15** よりも **9** の方が比較的安定であった。その理由は、**15** は、フェニル基側に局在化しており、Fig. 4a に示したような機構で脱離していると考えた。それに対して **9** は、アセチル部位にカルボニル基があるため、フェニル基側への局在化が抑制された (Fig. 4b)。即ち、アセチル基よりもカルボニル基側に局在化するようなアシル化合物を用いればより安定な保護基が合成できるのではないかと考え、モデル化合物を用いて安定性の検討を行うこととした。

モデル化合物での安定性の検討

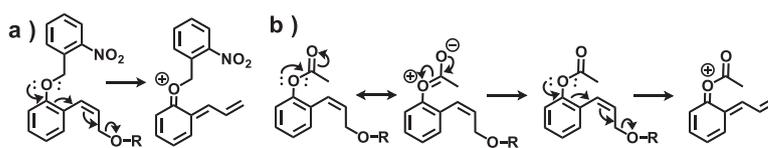
リン酸トリエステルのモデル化合物を合成した (Fig. 5)。**16**、**17** は標品として用いた。**18** は、モノクロロアセチル基を用いることで、**16** よりもカルボニル側

に局在化して安定化されることを期待した。**16**、**17**、**18** をそれぞれ Buffer と DMF の混液に溶解させ、37°C で静置し安定性の検討をした。**16** は、1 日で約 4 割分解されていた。**17** は、4 時間では

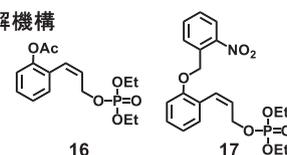


Pump A : 5% CH<sub>3</sub>CN/0.1 M TEAA Buffer  
Pump B : 100% CH<sub>3</sub>CN  
Gradient (B) : 0% (0 min) → 100% (30 min)

観測された。光を 5 分間照射し、**10** 由来のピークが増加したが、脱保護

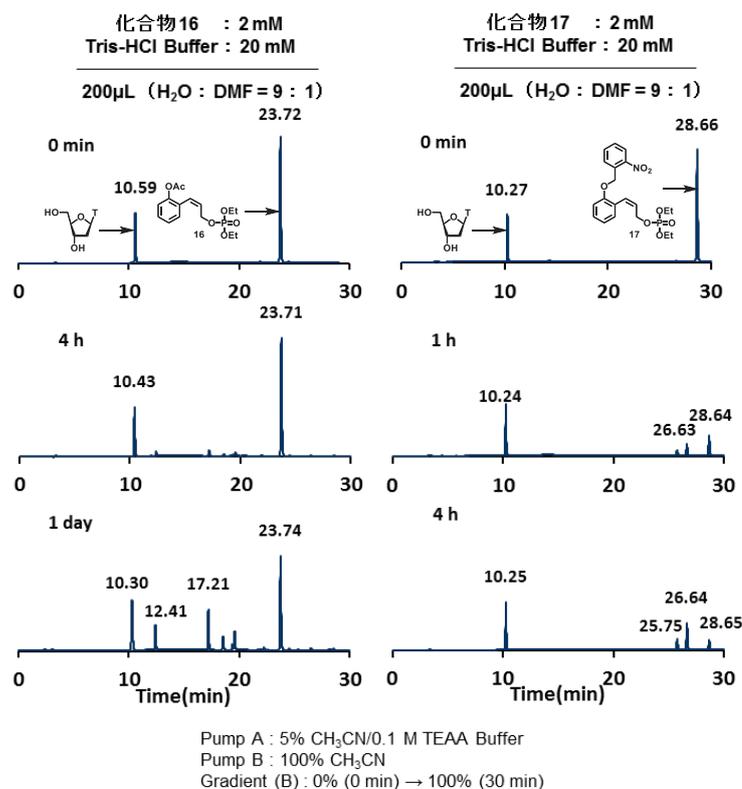


**Figure 4.** 予想される分解機構



**Figure 5.** モデル化合物

とんど分解されていた。**18** は、4 時間で約 6 割分解されており、1 日で完全に分解されていた。故に、**18** より **16** の方が安定であった。この原因は、モノクロロアセチル基にしたことでエステル結合が不安定になり、分解が促進されたのではないかと考えている。



**【総括】** *cis*-シンナミルアルコール型保護基は、エステラーゼや光により迅速に脱保護されたが、脱保護体の同定には至らなかった。また、新たな脱保護機構の目星は立ったが安定性の向上には、至らなかった。

**【参考文献】** [1] R. P. Iyer, N. H. Ho, D. Yu, S. Agrawal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1997**, 7, 871-876. [2] R. A. Blidner, *et al. Mol. BioSyst.*, **2008**, 4, 2069-2074. [3] 友利貴人, 神奈川大学, 工学研究科, 修士論文. [3] B. Wang, *et al. Bioorg. Med. Chem.*, **1998**, 6, 417-426.

**【学会発表】** 1) 佐川直樹・友利貴人・岡本到・小野晶「酵素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開発研究」日本化学会第 92 回春季年会 2012 年 3 月 (横浜). 2) Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Itaru Okamoto, Akira Ono 「Efficient Synthesis of Oligonucleotides Consisting of Phosphodiester and Phosphotriester Linkages」 XX International Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, August, 2012 (Montreal, Canada). 3) Akira Ono, Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Itaru Okamoto 「A novel synthesis of chimera oligonucleotides」第 22 回アンチセンスシンポジウム 2012 年 9 月 (宮城). 4) 佐川直樹・友利貴人・岡本到・小野晶「生分解性リン酸保護基を結合した核酸の合成研究」日本化学会第 93 回春季年会 2013 年 3 月 (滋賀). 5) Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Hisao Saneyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono 「Synthesis of pro-drug type oligonucleotides having biodegradable protecting groups」 The 40<sup>th</sup> International Symposium Nucleic Acid Chemistry, November, 2013 (Yokohama). 6) 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 23 回アンチセンスシンポジウム 2013 年 11 月 (徳島). 7) 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」太陽光を基盤とするグリーン/ライフイノベーション

ヨン創出技術研究拠点の形成 2013年11月(神奈川).

【背景】

当研究室ではDNA二重鎖中のチミン-チミン (T-T) ミスマッチ塩基対間に水銀イオンが結合し、安定な金属含有塩基対 (T-Hg<sup>II</sup>-T) を形成することを見出している

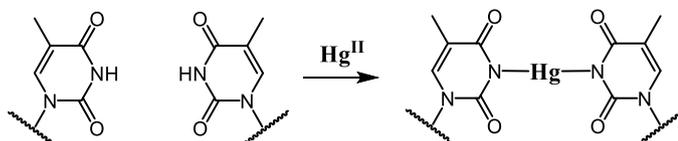


Figure 1

Fig. 1). T-T ミスマッチと Hg(II)イオンの結合は高選択的であり、他の金属イオンとは安定な複合体を形成しない。T-Hg<sup>II</sup>-T はワトソクリック塩基対 AT 塩基対と同等かそれ以上の熱安定性を持つ<sup>[2]</sup>。チミン残基を多く含む合成 DNA を高選択的 Hg(II)イオン除去剤として利用することが可能である。しかし、環境中の Hg(II)イオン

を除去するには、合成 DNA は高価であり、化学的、生物学的安定性も十分ではない。本研究の目的は、チミン残基を利用した人工の Hg(II)イオン吸着剤を開発することである。

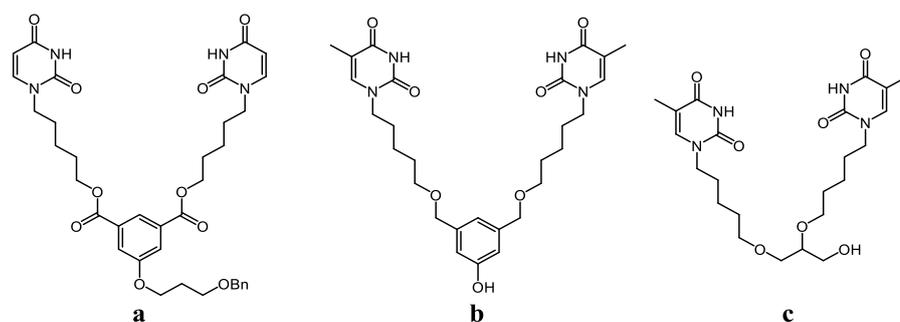


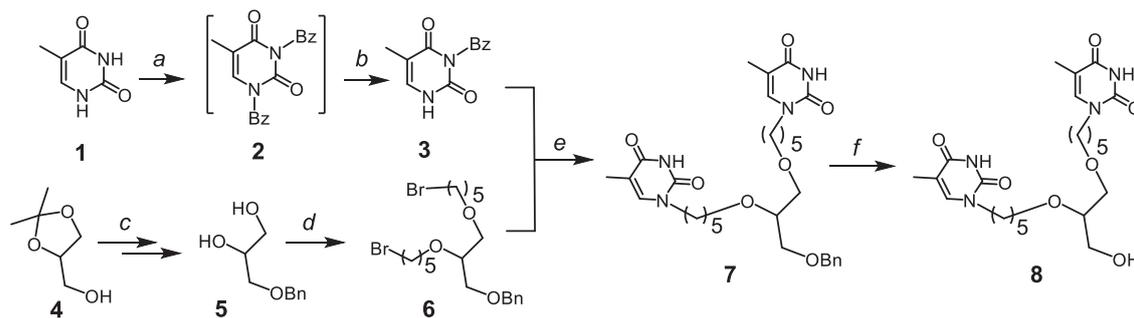
Figure 3. 当研究室で合成したダイマー

当研究室では今までイソフタル酸誘導体にエステル結合を介してアルキル鎖を結合させたウラシルダイマー、ベンゼン環にエーテル結合を介してアルキル鎖を結合させたチミンダイマーを合成してきた(Fig. 3)。本研究ではベンゼン環を持たないダイマーCを合成した。ベンゼン環をなくすことで水との親和性が向上し、Hg(II)イオン吸着性が向上すると期待した。

【実験・結果と考察】

1.チミンダイマーの合成

合成ルートを Scheme 1 に記した。チミンを出発原料とし、N1、3位をベンゾイル保護したのち、N1位ベンゾイル基を選択的に除去した<sup>[4]</sup>。化合物 4 は文献に従い、水酸基をベンジル化し、酸性条件下で開環した<sup>[5]</sup>。1、5 - ジブロモペンタンを用いて、プロモアルキル体 6 とし、3位ベンゾイルチミン 3 と反応させた。その後、3位ベンゾイル基、およびベンジル保護を除去し、目的とする化合物 8 を得た。



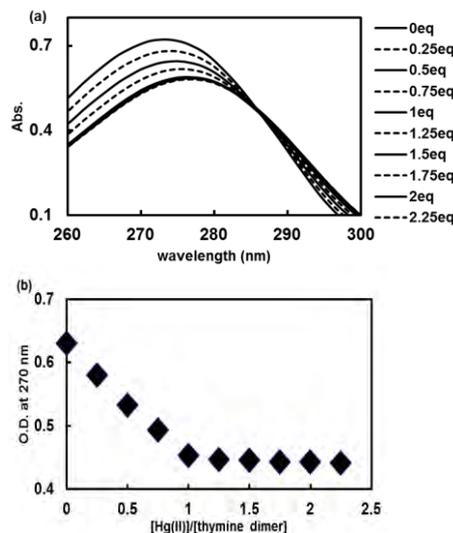
**Scheme 1.** Reagents: a; Benzyl chloride / acetonitrile-pyridine. b;  $K_2CO_3$  / 1,4-dioxane. c; (1) benzyl bromide, NaH / DMF, (2) 60% AcOH aq. d; 1,5-dibromopentane, NaH / DMF. e; 1) NaH, DMF then  $H_2O$ . f; 10% Pd/C,  $H_2$  / MeOH.

## 2. チミンダイマーユニットの $Hg(II)$ イオン結合

### 吸光度変化

チミンは 260 nm 付近に特徴的な吸収を持つ。DNA 二重鎖中の T-T 塩基対に  $Hg(II)$  イオンが結合すると、極大波長が変化することが知られている。チミンダイマー 8 の溶液に  $Hg(II)$  イオンを添加して吸収スペクトルを測定した。 $Hg(II)$  イオン添加量が増加するに従い吸光度が減少し、吸収極大波長が長波長側にシフトした (Fig. 4-a)。

吸光度 (270 nm) と  $Hg(II)$  イオン滴下量をプロットしたところ、 $Hg(II)$  イオン 1 当量付近に変曲点が観測された (Fig. 4-b)。これはチミンダイマーに対して 1 当量の  $Hg(II)$  イオンが結合することを示唆する結果である。

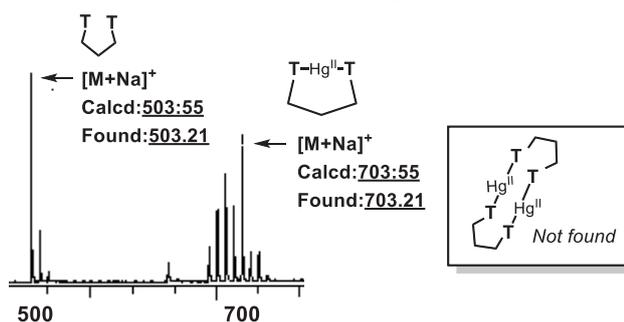


**Figure 4**

### 質量分析

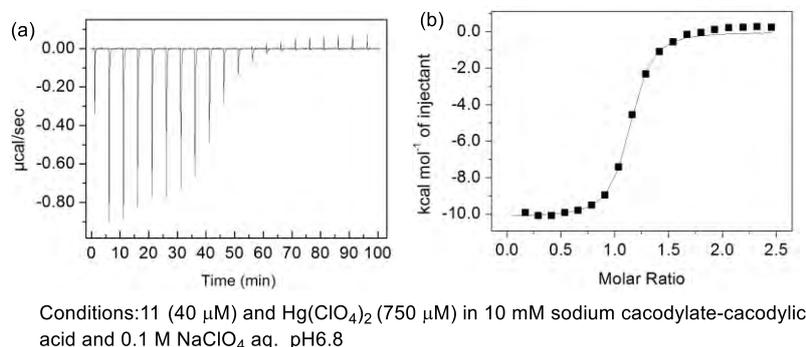
吸光度変化によりチミンダイマーに  $Hg(II)$  イオンが結合することは確認できたが、チミンダイマー 1 分子に 1 つの  $Hg(II)$  イオンが結合したのか、チミンダイマー 2 分子間に 2 つの  $Hg(II)$  イオンが結合するのかを明らかに

にする目的で ESI-MS を測定した。チミンダイマー 8 の溶液に  $Hg(II)$  イオンを 1 当量滴下し ESI-MS を測定した。その結果、1 分子に 1 つの  $Hg(II)$  イオンが結合した複合体に対応するピークが観測された (Fig. 5)。



**Figure 5**

### 3.チミンダイマーの熱力学解析



Profile	<i>n</i>	<i>K<sub>a</sub></i> [M <sup>-1</sup> ]	Δ <i>G</i> [kcal/mol]	Δ <i>H</i> [kcal/mol]	Δ <i>S</i> [cal/mol K]
Figure 6b	1.09	(2.93±0.36)×10 <sup>6</sup>	-8.96	-10.2±0.01	-4.51

Figure 6. 熱力学パラメーター

ITC(Isothermal Titration Calorimetry、等温滴定型カロリメトリー)法によりチミンダイマー8とHg(II)イオンの結合に伴う熱力学パラメーターを解析した。ITCは、一定温度下で複合体形成に伴う熱量変化を検出する装置で、分子間相互作用解析に用いられる。複合体形成に伴う微量な熱量変化を測定し、得られる滴定曲線から結合比(*n*)、結合定数(*K<sub>a</sub>*)、結合エンタルピー(Δ*H*)、結合のエンタルピー変化(Δ*S*)が導かれる。チミンダイマー8の溶液にHg(II)イオンを滴下し、滴下ごとに発生する熱量をプロットした(Figure 6a)。また、添加したHg(II)イオンの等量と発熱量をプロットし(Fig.6-b)、測定機に内蔵されたプログラムで熱力学的プロファイルを得た。結合比(*n*)は1.09であり、チミンダイマー8とHg(II)イオンが1:1で結合することが確認された。DNA二重鎖中の(T-T)ミスマッチとHg(II)イオンの結合はエントロピー項の寄与で促進されることが報告されている<sup>[2]</sup>。一方、本実験で解析されたチミンダイマー8とHg(II)イオンの結合ではエントロピー項の寄与は見られなかった。

### 4.チミンダイマーによる水銀イオン抽出実験

脂溶性のチミンダイマー7を使って、水溶液中の水銀イオンの抽出実験を遂行した。本研究では、前任者矢部の報告を参考に有機溶媒を利用した2相分配法を用いた<sup>[6]</sup>。水銀イオン水溶液に、チミンダイマー7が溶解したCHCl<sub>3</sub>溶液を加え、激しく攪拌した。抽出操作の前と、抽出操作の後の水溶液中の水

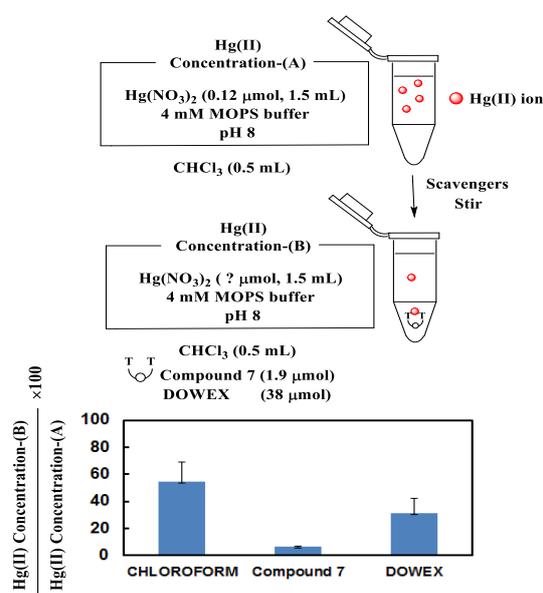
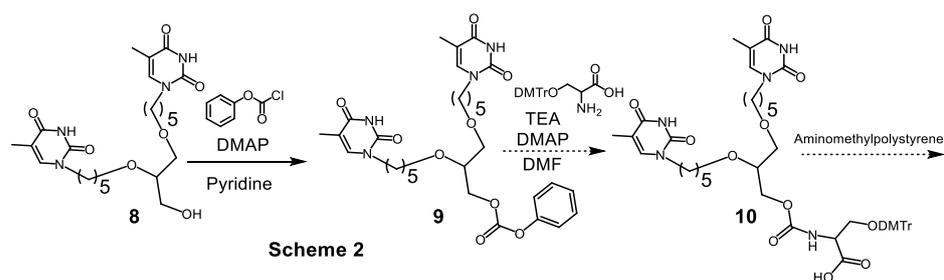


Figure 7.チミンダイマー7を用いたHg(II)イオン抽出実験

銀イオン量を測定し(ICP-AES)、水溶液中の水銀イオン残存率を算出した(Fig.7)。比較対象として DOWEX(50WX8、-SO<sub>3</sub>H)を使用した。その結果、コントロール実験でも 50%の割合で Hg(II)イオンが有機溶媒へと抽出されたが、チミンダイマーを加えると抽出率が 30%以上向上した。比較対象として使用した DOWEX の Hg(II)イオン残存率は 40%前後という結果であった。このことから合成したチミンダイマーは Hg(II)イオンを除去するのに有効であることが確認できた。

### 5.チミンダイマーの固相担持

Hg(II)イオン除去効率が向上することを期待し、チミンダイマーを固相担持させることにした。



チミンダイマー8の水酸基をクロロギ酸フェニルと反応させ、9を得た。現在、トリチル化したセリンと9を反応させ、固相担体に結合させる反応を検討している。

#### 【まとめと今後の展望】

合成したチミンダイマーは、UV、ESI-MSの結果、Hg(II)イオン結合能を有していた。ITCを用いた熱力学解析によりチミンダイマーとHg(II)イオンの熱力学的パラメータを得た。その結果、本研究で合成したチミンダイマーの $\Delta G$ はエンタルピー項に寄与されることが示唆された。チミンダイマーを使った抽出実験では脂溶性のチミンダイマーを加えることで抽出率が向上した。今後はチミンダイマーを固相担持させ、2相分配法ではなく、固相抽出によってHg(II)イオンが除去できる手法を検討している。

【参考文献】 [1] Y. Miyake, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173. [2] H. Torigoe, et al., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13218 – 13225. [3] A. Ono, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4300-4302. [4] Miriam, F. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **1998**, 2827-2832. [5] Jie XIA, et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **1999**, *47*(11) 1659-1663. [6] 矢部裕之、2012年度 神奈川大学工学研究科応用化学専攻博士前期課程卒業論文

【学会発表】 1) 「SYNTHESIS AND METAL-ION BINDING PROPERTIES OF A THYMINE DIMER UNIT」 S. Takasaki, H. Yabe, I. Okamoto, A. Ono、XX International Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acid, August, 2012 (Montreal, Canada). 2) 「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、實吉尚郎、小野晶、第7回バイオ関連化学シンポジウム 2013年9月(名古屋)。 3) “Synthesis and Hg(II) ion binding of thymine dimer in which two thymines are linked by an alkyl chain” S. Takasaki, H. Yabe, H. Saneyoshi, I. Okamoto, A. Ono、The 40<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, Nov. 2013 (Kanagawa)

# 種々の結晶構造を持つチタニア系担体を用いた Pt-アルカリ金属イオン触媒による窒素酸化物の貯蔵・還元反応の機構の解明

内藤研究室

渡邊 嶺 (工学研究科 応用化学専攻 201270073)

## 1. 緒言

現在、自動車の排気ガス中に含まれる有害物質( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H.C.}$ )が地球規模での環境汚染問題を引き起こしている。これらの有害物質を無害な物質( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )に変換し、車外に排出できる  $\text{NO}_x$  貯蔵還元( $\text{NO}_x$  Storage Reduction : NSR)触媒の開発が求められている。2009年に Wang らは  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  を担体として用いた Pt 触媒が  $500^\circ\text{C}$  程度の高温域で優れた  $\text{NO}_x$  貯蔵還元能を示すことを報告した<sup>1)</sup>。同時期に当研究室でもナノベルト構造を持つカリウムチタネート(KTN :  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ )を担体として Pt とアルカリ金属イオンを担持させた触媒の研究を開始し、Wang らの報告よりも低温域( $350^\circ\text{C}$ )での  $\text{NO}_x$  貯蔵量が大きく、高活性であり、耐久性に優れた NSR 触媒を見出した<sup>2)</sup>。本研究では、この触媒の更なる高活性化を目指し、アルカリ金属硝酸塩の添加効果及び Pt や Na 及び K 硝酸塩の担持率依存性を検討した。また結晶構造が異なるチタニアを用いた Pt-K 触媒を調製し反応を行った結果、結晶構造によって  $\text{NO}_x$  貯蔵能が異なることが明らかになった。各種キャラクタリゼーションによりこれらの NSR 触媒における貯蔵及び還元機構について考察した。

## 2. 実験

チタニア(P-25, ST-01, MT-150A)担持触媒は Pt 担持率を 1.5 wt%、 $\text{KNO}_3$  担持率を 10~41 wt%として含浸担持することで調製した。KTN は  $\text{KOH}$  aq 10 mol/L に  $\text{TiO}_2$  (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、 $130^\circ\text{C}$  で 4 日間加熱して合成した。KTN 担持触媒は、Pt 担持率を 0.1 ~ 3.0 wt%で変化させ、アルカリ金属硝酸塩の担持率は 2 mmol/g に統一して含浸法により調製した。また Na と K 添加触媒は Na 及び K 担持率を変えて調製した。触媒は固定床常圧流通系パルス反応装置を用いて触媒(100 mg)を  $350^\circ\text{C}$  で  $\text{H}_2$  還元後、 $\text{NO-O}_2/\text{He}$  混合ガス、 $\text{H}_2/\text{He}$  混合ガスを流すことで貯蔵還元特性を調べた。キャラクタリゼーションとして TG-DTA, XRD, BET, in-situ XPS, SEM, FT-IR 及び TEM 観測を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 種々のチタニア担持 1.5wt%Pt-K 触媒による $\text{NO}_x$ 貯蔵還元反応の検討

Fig. 1 に種々のチタニア担持 1.5wt%Pt- $\text{KNO}_3$  触媒(1.5Pt-K/ $\text{TiO}_2$ )上での  $350^\circ\text{C}$  における  $\text{NO}_x$  貯蔵実験の結果を示す。触媒層出口で NO が全く観測されない完全貯蔵時間は同じチタニア担体でも結晶構造により異なり K 担持量が 20 wt%の時、P-25

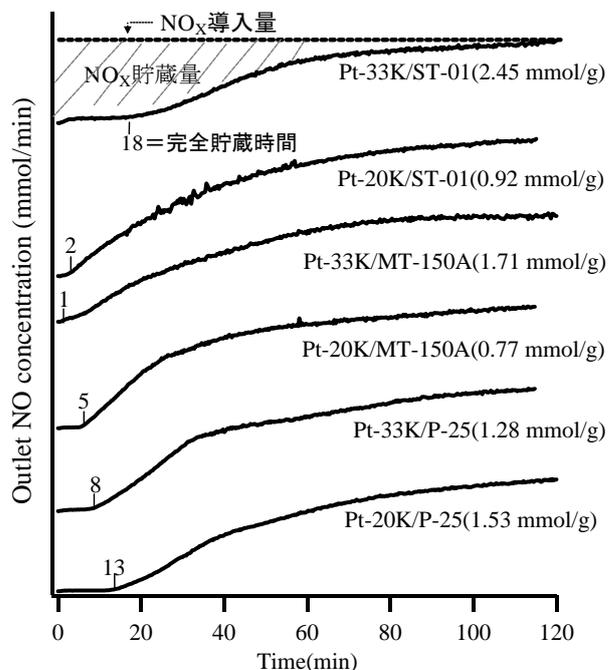


Fig. 1. 種々のチタニア担持 Pt-K 触媒上での  $\text{NO}_x$  貯蔵過程における出口 NO 濃度.

Mechanistic study of nitrogen oxides storage and reduction reaction by Pt-alkali metal cation catalysts over various titania-based supports having different crystal structures. Ryo Watanabe (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

(Rutile/Anatase = 0.8) 担持触媒が 13 min、ST-01 (Anatase)担持触媒が 2 min、MT-150A (Rutile)担持触媒が 5 min となり、P-25 担持触媒が最も優れていた。また NO<sub>x</sub> 貯蔵量(図中表記)も P-25 担持触媒が最も優れており 1.53 mmol/g の NO<sub>x</sub> を貯蔵した。チタニア担持触媒は貯蔵/還元サイクルを繰り返しても NO<sub>x</sub> 貯蔵量の減少が少なく、触媒耐久性が良かったため、K の担持量の増加による NO<sub>x</sub> 貯蔵能の向上を目指した。Fig. 1 からわかるように P-25 担持触媒は K 担持量の増加に伴い NO<sub>x</sub> 貯蔵能が減少する結果となった。MT-150A 担持触媒では K 担持量の増加と共に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が増大したが、NO<sub>x</sub> 完全貯蔵時間は低下した。ST-01 担持触媒では K 担持量の増加と共に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が大幅に向上し、NO<sub>x</sub> 完全貯蔵時間も 33wt%において 2 min から 18 min へと飛躍的に向上した。

### 3.2. KTN 担持Pt-アルカリ金属イオン触媒による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応の検討

Table 1 の上段に種々のアルカリ金属硝酸塩を添加した 1.5Pt/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 1.5Pt-20K/KTN 触媒が最も高い NO<sub>x</sub> 貯蔵量を示した。そして NO<sub>x</sub> の完全貯蔵時間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。更に多くの NO<sub>x</sub> を貯蔵させるために Na 及び K 担持率に対する NO<sub>x</sub> 貯蔵量の依存性を検討した結果(Table 1 の中段)、Na の場合は担持量を上げてもわずかに NO<sub>x</sub> 貯蔵能が向上するのみであり 27 wt%まであげると逆に劣化する結果となったのに対し、K は 33 wt%まで担持率を増やすことで NO<sub>x</sub> 貯蔵能の劇的な増加(2.41 mmol/g)が観測され、従来の NSR 触媒である Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 0.8 mmol/g をはるかに超える NO<sub>x</sub> 貯蔵量となった。しかし 41 wt%の場合、Na の時と同様に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が減少する結果となった。Pt の粒子径依存性を検討した結果を Table 1 の下段に示すが、活性序列は 0.5 > 1.5 > 0.1 > 3.0 wt% 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た。したがって、Pt の粒子径が NO<sub>x</sub> 貯蔵能に影響を及ぼすことが明らかになった。

高い NO<sub>x</sub> 貯蔵量を示した 1.5Pt-33K/KTN 触媒の酸化還元特性と安定性を調べるため、Lean-Rich サイクルテストを反応温度 350 °C で行った。その結果を Fig.2 に示す。Lean は NO<sub>x</sub> を貯蔵する過程であり、Rich は NO<sub>x</sub> を還元する過程である。Rich の間の生成物は N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O のみであり、N<sub>2</sub>O や NH<sub>3</sub> など副生成物は検出されなかった。K の担持率依存性の検討を行った結果、NO<sub>x</sub> の出口濃度は K 担持率の増加に伴い減少し 26, 33 wt%の時に最小となり、6 分間 NO<sub>x</sub> を完全に捕捉し、NO<sub>x</sub> は検出されなかった。しかし 41 wt%まで上げると前述の

Table 1 350 °C での NO<sub>x</sub> 貯蔵量と完全貯蔵時間

	NO <sub>x</sub> 貯蔵量 (mmol/g)	完全貯蔵時間 (min)
1.5Pt-13Li/KTN	0.45	8
1.5Pt-17Na/KTN	1.42	20
1.5Pt-20K/KTN	1.56	25
1.5Pt-27Rb/KTN	1.28	16
1.5Pt-33Cs/KTN	1.25	14
1.5Pt-22Na/KTN	1.74	28
1.5Pt-27Na/KTN	1.50	23
1.5Pt/KTN	0.36	4
1.5Pt-26K/KTN	2.04	32
1.5Pt-33K/KTN	2.41	34
1.5Pt-41K/KTN	1.52	20
0.1Pt-20K/KTN	1.36	17
0.5Pt-20K/KTN	1.71	28
3.0Pt-20K/KTN	1.27	15

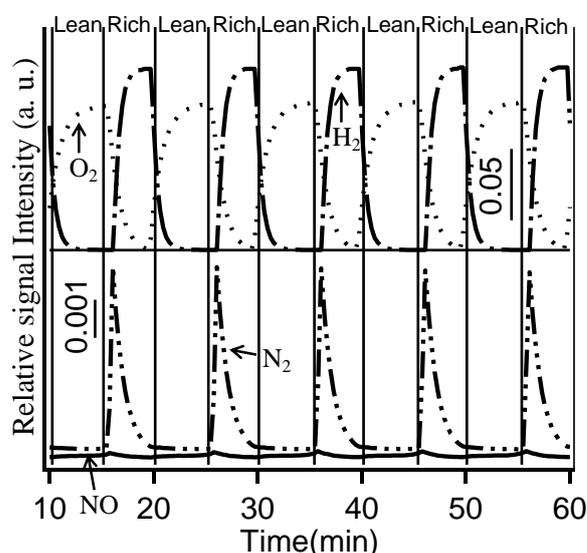


Fig.2 Lean-Rich サイクルテスト(1.5Pt-33K/KTN)

NO<sub>x</sub>貯蔵実験と同様に完全貯蔵時間が短くなる結果となった。

### 3.3. キャラクターリゼーション

Pt-K/KTN触媒のNO<sub>x</sub>貯蔵機構は明らかにするために赤外分光法(FT-IR)を用いて表面の吸着種を観察した。その結果をFig. 3に示す。まずNO+O<sub>2</sub>混合ガスを室温で吸着させると1350 cm<sup>-1</sup>, 1413 cm<sup>-1</sup>にNO<sub>3</sub><sup>-</sup> monodentate種に帰属可能なピークと1303, 1540 cm<sup>-1</sup>にNO<sub>3</sub><sup>-</sup> bidentate種と思われるピークが観測された(Fig. 3(A))。この結果は(B)の200 °Cまでの昇温では変化しなかったが、(C)に示すように350 °Cまで昇温するとNO<sub>2</sub>由来の1250 cm<sup>-1</sup>が観測され、1400~1350 cm<sup>-1</sup>の間でKNO<sub>3</sub>に帰属されると思われるピークの飽和がみられた。次にH<sub>2</sub>還元を行うとPt-K/KTN触媒は350 °Cで還元され、完全に窒素由来の吸着種が取り除かれていることがわかった(Fig. 3(D))。この結果からこのPt-K/KTN触媒は350 °Cで効率的にNO<sub>x</sub>貯蔵及び還元を行うことが分かる。

3.2で述べたがPt-K/KTN触媒はNO<sub>x</sub>貯蔵還元反応に優れたNO<sub>x</sub>貯蔵還元能を示すが、担持率を41 wt%まで上げるとNO<sub>x</sub>の貯蔵/還元活性が低下することが明らかになった。そこで、この挙動の違いを調べるためTEM観察によりH<sub>2</sub>還元後のPtの粒子径及びKの担持率に伴うナノベルト構造の形態変化を観察した。1.5Pt-K/KTN触媒のTEM画像をFig. 4に示す。KTN担体上のPtは1~2 nmの粒子径のものが観察され、非常に高分散の状態であった。そしてKTN担体はKの担持率が26 wt%より低いとき、ナノベルト構造は反応後も完全に維持されていることがわかった(A, B)。しかしながら33 wt%の場合、不規則な粒子の形成が観察され(C 矢印)、41 wt%ではナノベルトのほとんどが破壊されていることがわかった(D)。従ってナノベルト構造の崩壊がNO<sub>x</sub>の貯蔵/還元活性の低下を招く原因であり、K担持率の制御が重要であることが示唆された。

Fig. 5にはKTN及び1.5Pt-20K/KTN触媒のNO<sub>x</sub>貯蔵還元サイクルにおけるXRD回折像の変化を示している。(b)の触媒調製後の試料では(a)KTN担体と比較して23.5°と27.2°に含浸担持したKNO<sub>3</sub>の回折ピークが確認できる。次に(c)のH<sub>2</sub>還元後の試料ではKNO<sub>3</sub>のピークは消失し、27.7°と30.7°にK-rich titanateに同定可能なピークが出現した。(d)のNO<sub>x</sub>再貯蔵後はこれらのピークが消失しKNO<sub>3</sub>が再び観測されることからこの両者が貯蔵還元過程に関与するものと推定された。

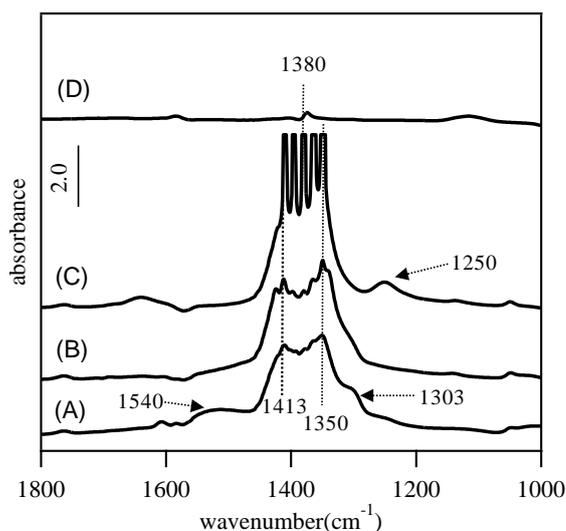


Fig. 3. 1.5Pt-10K/KTNのFT-IRスペクトル (A)-(C)NO + O<sub>2</sub>; (A)室温, (B) 200 °C, (C) 350 °C, (D) H<sub>2</sub>(350 °C)

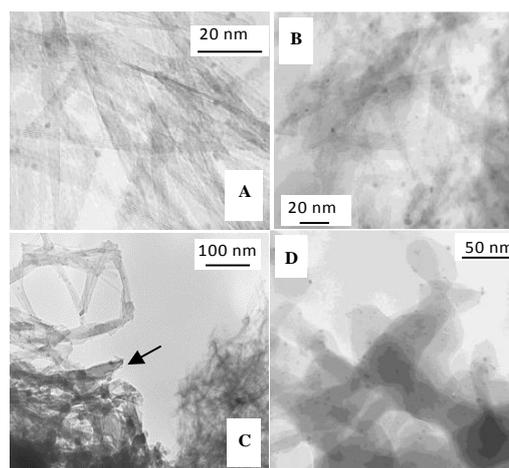


Fig. 4 H<sub>2</sub>還元後触媒のTEM画像 (A) 1.5Pt-20K/KTN, (B) 1.5Pt-26K/KTN, (C) 1.5Pt-33K/KTN, (D) 1.5Pt-41K/KTN.

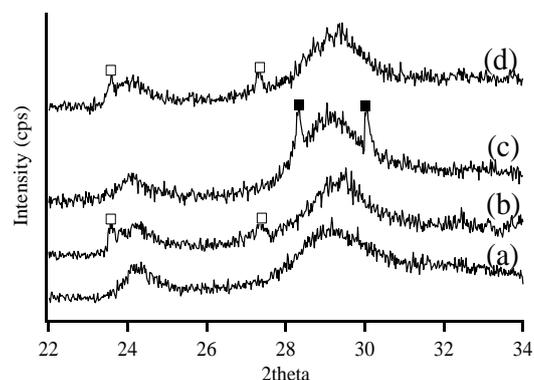


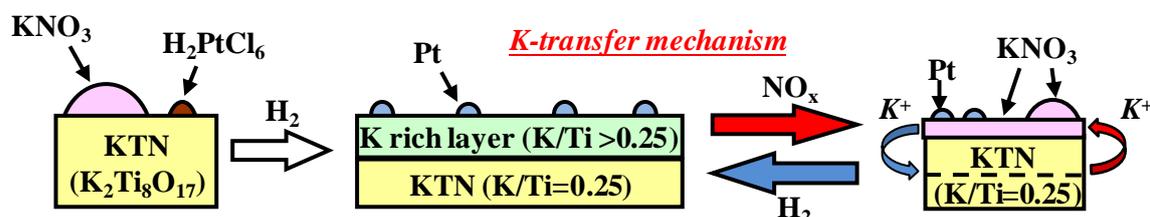
Fig. 5. KTN(a), 1.5Pt-20K/KTN(b)-(d)のXRDパターン; (b) 触媒調製後, (c) H<sub>2</sub>還元後 (d) NO<sub>x</sub>貯蔵後 □KNO<sub>3</sub>, ■K-rich titanate.

Table 2には調製したKTNと1.5Pt-20K/KTN触媒のNO<sub>x</sub>貯蔵状態およびH<sub>2</sub>還元状態のin-situ XPS測定の結果を示す。NO<sub>x</sub>貯蔵状態ではPt 4f<sub>7/2</sub>遷移は観測されず、H<sub>2</sub>還元状態でPtが表面層にあることが観測された。Ti 2p<sub>3/2</sub>遷移では貯蔵/還元で価数の変動が観測されなかった。しかしながらピーク強度は大きく異なりKTN担体及びH<sub>2</sub>還元状態に比べてNO<sub>x</sub>貯蔵状態では約1/10まで減少した。またO 1sに関してはNO<sub>x</sub>貯蔵状態でKNO<sub>3</sub>に同定できる532.8 eVのピークのみでありKTN担体由来のピークは観測されなかった。一方、H<sub>2</sub>還元状態ではKTN担体由来の529.4 eVのピークのみが観測された。又、N 1s遷移のNO<sub>x</sub>貯蔵時にKNO<sub>3</sub>(407.1 eV)、H<sub>2</sub>還元後に消失する結果と一致した。さらにK<sup>+</sup>の状態はNO<sub>x</sub>貯蔵酸化状態ではKNO<sub>3</sub>に同定できるK<sup>+</sup>(292.7 eV)になっているのに対し、H<sub>2</sub>還元状態では低Binding energy側にシフトし、KTN担体由来のピーク(292.2 eV)であることが明らかになった。以上の結果から貯蔵状態では触媒表面はKNO<sub>3</sub>に覆われており、還元状態ではK<sup>+</sup>がKTN表面層に潜り込むことを示唆している。

**Table 2** KTN 及び Pt-K/KTN 触媒上での XPS スペクトルの結合エネルギー値(eV).

試料(状態)	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	N 1s	K 2p <sub>3/2</sub>
KTN(調製後)	-	457.7	529.4	-	292.2
1.5Pt-20K/KTN(NO <sub>x</sub> 貯蔵後)	-	457.7	532.8	407.1	292.7
1.5Pt-20K/KTN(H <sub>2</sub> 還元後)	69.2	457.7	529.4	-	292.2

Pt-K/KTN触媒のNO<sub>x</sub>貯蔵還元挙動及びキャラクタリゼーションの結果を踏まえて、Fig. 6に触媒上でのNO<sub>x</sub>貯蔵還元反応のメカニズムを推測した。含浸したH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>とKNO<sub>3</sub>はH<sub>2</sub>還元によって担体表面上にK-rich layer (K/Ti>0.25)およびPt金属粒子を形成する。そしてKTN上で含浸したKNO<sub>3</sub>の量が増えるほどK-rich layerの厚さは増加する。最初にNO<sub>x</sub>貯蔵反応中にNOはNO<sub>2</sub>にPtによって酸化した後、K-rich layerからK<sup>+</sup>が移動し表面でKNO<sub>3</sub>を形成する。そして最終的に担体全体の表面を覆う。そのため高いNO<sub>x</sub>貯蔵量を示す。そしてNO<sub>x</sub>還元反応中に形成されたKNO<sub>3</sub>が還元され、K<sup>+</sup>は再びK-rich layerに戻る考えられる。



**Fig. 6.** Pt-KNO<sub>3</sub>/KTN 触媒の NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応のメカニズム.

#### 4. 参考文献

- 1) Q. Wang, J.H. Sohn, J.S. Chung, Appl. Catal. B: Environ. 89 (2009) 97.
- 2) W. Shen, A. Nitta, Z. Chen, T. Eda, A. Yoshida, S. Naito, J. Catal. 280 (2011) 161.

#### 5. 学会発表

- 1) 「アルカリ・アルカリ土類金属硝酸塩を添加した種々の担持 Pt 触媒上での NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応」, 渡邊 嶺・伊藤 哲・吉田 暁弘・内藤 周弐, 第 109 回触媒討論会, 2012 年 3 月 (東京).
- 2) 「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」, 渡邊 嶺・瀋 衛華・工藤祐希・高橋 克明・吉田 暁弘・内藤 周弐, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 (秋田).

# 規則的メソ細孔を持つアルミナ及びセリア担持 Rh 金属触媒上での CO 水素化反応

内藤研究室

新垣 知次 (工学研究科 応用化学専攻 201270060)

## 1. 緒言

近年、化石資源の枯渇が危惧される中、バイオマスや廃プラスチック等から合成ガス( $H_2, CO$ )を製造する方法が開発されており、得られた合成ガスを原料とすることで化石資源に依存せずに各種燃料や化学製品の製造が可能となる。CO 水素化反応は炭化水素、アルコール、アルデヒド、酸などの様々な化合物を合成することが出来るが、低圧では EtOH や AcH 等の C2 含酸素化合物( $C_2O_{xy}$ )の生成活性・選択性は低いことが知られている。その為、 $C_2O_{xy}$ に対して高い活性及び選択性を示す触媒の開発が必要となる。本研究ではメソポーラスアルミナ( $MAI_2O_3$ )及びメソポーラスセリア( $MCEO_2$ )担持 Rh 金属触媒を用いて CO の水素化反応を行い、 $C_2O_{xy}$ の活性・選択性に対する規則的メソ細孔の果たす役割を検討した。また、添加物効果や担体効果、細孔構造の差異についても検討を行った。

## 2. 実験

担体である  $MAI_2O_3$  は P123 をソフトテンプレートとして 1 次元シリンダー構造を、 $MCEO_2$  は KIT-6 をハードテンプレートとして 3 次元網目構造のメソ細孔を付与した酸化物を合成し(Fig. 1)、含浸法により Rh 金属を 1-10 wt% で担持した。比較のため規則的メソ細孔を持たないアモルファスな担体 ( $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ )でも検討した。反応にはガラス製閉鎖循環系反応装置を用い、反応前処理として 300°C 又は 500°C で水素還元処理(200Torr, 3hr.)を行った。

反応温度 200°C,  $H_2:CO=100:50$ Torr の低圧条件で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、触媒のキャラクターゼーションとして XRD, XPS, TEM, SEM-EDX, FT-IR, CO 化学吸着,  $N_2$  物理吸着測定を行った。

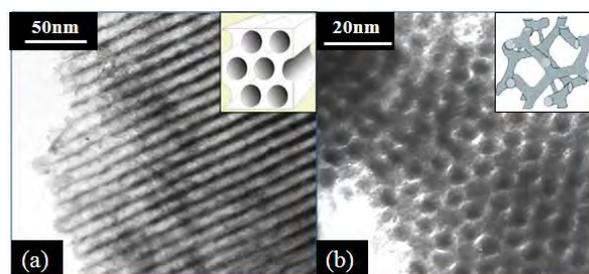


Fig. 1 TEM images (a)  $MAI_2O_3$ , (b)  $MCEO_2$

## 3. 結果と考察

### 3.1 アルミナ担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応

アルミナ担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応の結果を Table 1 に示す。アルミナ触媒では規則的メソ細孔を付与することで Rh 金属が高分散したものの、生成物の大部分は炭化水素であり、目的生成物である  $C_2O_{xy}$ 。選択性はいずれも 5%以下と極めて低い値を示した。そこで選択性向上を目指してアルカリ金属を含む前駆体を用いてアルカリ金属イオンを添加した結果、 $C_2O_{xy}$ 。選択性は飛躍的に増加し、K: 13.1%, Na: 24.5%, Li: 29.1%となり、未添加のものと比較して 3~6 倍向上した。これはアルカリ金属イオンとの

複合化により、Rh 金属の電子状態が変化し、CO 挿入サイトが形成された為だと考えられる。

Table 1 Results of CO hydrogenation reaction over Rh/alumina catalysts at 200°C for 380 minutes

Catalyst <sup>a</sup>	Alkali metal <sup>b</sup>	Metal particle size/ nm <sup>c</sup>	Selectivity (%)					
			CH <sub>4</sub>	H.C.	MeOH	AcH	EtOH	total C <sub>2</sub> O <sub>xy</sub> .
Rh/ $Al_2O_3$	-	1.78	52.0	43.3	1.2	0.9	2.7	3.5
Rh/ $MAI_2O_3$	-	1.39	54.5	37.8	3.2	1.1	3.4	4.5
Rh/ $MAI_2O_3$	Li	8.32	46.7	24.2	0.9	10.6	18.5	29.1
	Na	2.24	42.5	30.8	2.2	6.3	18.2	24.5
	K	9.78	54.5	31.5	0.9	8.6	4.5	13.1

a: metal loading = 4 wt%, b: Rh:alkali metal=1:3 (mol ratio), c: calculated by CO chemisorption.

The role of ordered mesoporous in CO hydrogenation reaction over mesoporous alumina and ceria supported Rh metal catalyst. : Tomotugu Shingaki (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, KANAGAWA University)

### 3.2 セリア担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応

次にセリア担持 Rh 触媒上での CO 水素化反応の結果を Table 2 に示す。Rh 担持量 4 wt% での C2Oxy 選択性は、セリア系触媒の方がアルミナ系触媒よりも高い値を示した(MCeO<sub>2</sub>: 20.9%, MAI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4.5%)。セリア系触媒が高い選択性を示した理由として、Fig. 2 の FT-IR 観測結果から、担体の違いにより表面吸着 CO 種が異なることが明らかとなり、Rh の電子状態や担体の性質の差に起因すると考えられる。特にセリア系触媒を用いた場合、1693 cm<sup>-1</sup> に Tilt 型の Rh-C-O-Ce 吸着種が観測された[1]。また、メソポーラスセリア触媒の方が非メソポーラス触媒よりも Rh 粒子径が小さく、規則的メソ細孔が活性点である金属微粒子形成の制御に寄与している可能性が示唆された。

メソポーラスセリア触媒の活性及び選択性の向上について検討した結果、Rh 担持量を増加させ Rh 粒子径を大きくすることで C2Oxy の生成活性・選択性共に増加することが分かった。これは FT-IR の観測結果より、Rh 担持量の増加に伴い CO を解離吸着すると考えられる 2063 cm<sup>-1</sup> の Linear 型吸着種や 1870 cm<sup>-1</sup> の Bridge 型吸着種が増加した一方で、それ以上に 1693 cm<sup>-1</sup> の Tilt 型吸着種(Rh-C-O-Ce)の増加率が高いことが分かった。従って、Rh 金属と Ce 担体の界面における Tilt 型 CO 吸着サイトの増大が、C2Oxy 形成の形成に寄与することが示唆された。

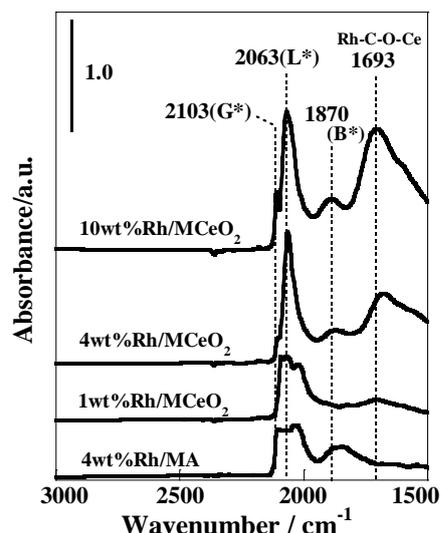
**Table 2** Results of CO hydrogenation reaction over Rh/ceria catalysts at 200°C for 380 minutes

Catalyst	Metal wt. (%)	Metal particle size/ nm <sup>a</sup>	Selectivity (%)					
			CH <sub>4</sub>	H.C.	MeOH	AcH	EtOH	Total C2Oxy.
CeO <sub>2</sub>	4	2.73	40.0	38.7	1.6	4.2	15.5	19.7
MCeO <sub>2</sub>	1	0.70	47.4	39.0	3.1	2.3	8.2	10.5
	4	1.57	42.1	33.7	3.3	4.6	16.3	20.9
	7	2.64	41.3	34.0	2.5	4.9	17.3	22.2
	10	3.86	38.4	32.7	2.8	5.7	20.4	26.1

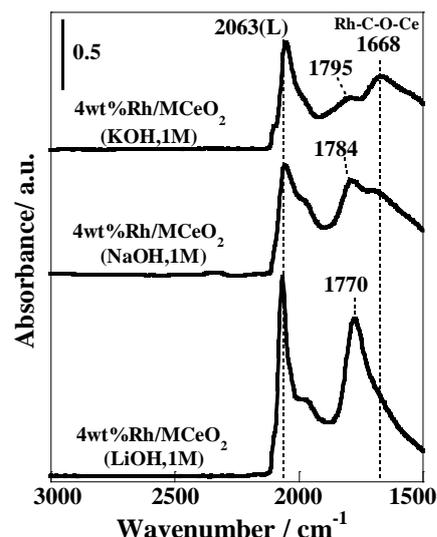
a: calculated by CO chemisorption.

### 3.3 Rh/MCeO<sub>2</sub> 触媒へのアルカリ金属イオンの添加効果

次に更なる C2Oxy 選択性の向上を目指して、アルカリ金属イオンの添加効果(アルカリ修飾と略記)について検討を行った。添加方法として以下の二通りの方法を用いた。①アルカリ金属を含む前駆体を用いる方法。②鑄型であるシリカ除去の際にアルカリ金属修飾シリカ薄膜を残す方法。その結果、②の方法を用いた場合、触媒活性・選択性共に高いことが分かった。そこで、この方法により種々のアルカリ金属イオンを添加した結果、C2Oxy 選択性は K: 24.6%, Na: 29.6%, Li: 50.6% となり、Li を添加することで飛躍的に選択性が向上した(Table 3)。これは Fig. 3 の FT-IR の観測結果から、アルカリ金属イオンの添加を行うことで新たな Tilt 型 CO 種(Rh-C-O-M, M=Li: 1770 cm<sup>-1</sup>, Na: 1784 cm<sup>-1</sup>, K: 1795 cm<sup>-1</sup>)が観測され、C2Oxy 選択性とこの吸着種の間に関連関係があることが示唆された。また、XPS 測定を行った結果、アルカリ修飾した触媒上には鑄型であるシリカ由来と考えられる Si のピークが観測され、この Si が活性や選択性に寄与している可能性が考えられた。そこで Si の影響について検討を行う為に規則的メソ細孔の無い CeO<sub>2</sub> へのアルカリ修飾



**Fig. 2** FT-IR spectra of absorbed CO over various Rh/MCeO<sub>2</sub> and Rh/MA catalysts. (\*G:Geminal, L:Linear, B:Bridge).



**Fig. 3** FT-IR spectra of absorbed CO over alkali added catalysts.

や、鑄型であるシリカを除去した後に再度 Li 修飾を行った触媒で反応を行った結果、いずれも C2Oxy. 選択性は 30% 前後に止まった。このことから Si はアルカリ修飾に影響を与えていることが考えられ、②の方法では Si がアルカリ金属イオンの高分散化に効果的に機能していると推測した。また、アルカリ修飾する際の LiOH の濃度(通常:1 M)を変えた場合、選択性に顕著な違いは見られなかったが、0.5 M では触媒活性が約 1.5 倍増大した一方で、2 M では 1/10 まで大幅に減少した。これらの結果から表面修飾する Li には最適濃度が存在し、Li の修飾は C2Oxy. 合成の活性点となるが過剰に存在する場合には XRD 測定より Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> の形成が確認され、この Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> が反応を阻害すると考えられる。また、XPS 結果から触媒上に残存している Si の結合エネルギー(Si2p)は約 102.0 eV であり、バルクの SiO<sub>2</sub>(103.0 eV)よりも低く、Li/Si 比が 1 に近いことから MCEo<sub>2</sub> 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(Fig. 4)。

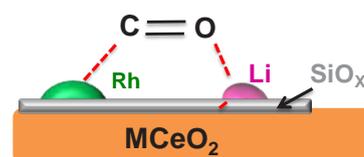


Fig. 4 Model structure of alkali(Li) added MCEo<sub>2</sub> catalyst.

Table 3 Results of CO hydrogenation reaction over alkali metal added catalysts at 200°C for 380 minutes

Catalyst <sup>a</sup>	Concentration of alkaline metal hydroxide solution	Metal particle size (nm) <sup>b</sup>	Selectivity (%)					Total C2Oxy.
			CH <sub>4</sub>	H.C.	MeOH	AcH	EtOH	
Rh/MCEo <sub>2</sub>	KOH, (1M)	1.57	33.7	39.5	2.2	6.4	18.2	24.6
	NaOH, (1M)	1.84	37.4	32.2	0.8	8.7	20.9	29.6
	LiOH, (1M)	2.08	22.2	23.4	3.5	10.0	40.9	50.9
	LiOH, (2M)	5.04	14.1	14.2	20.1	13.1	38.5	51.6
	LiOH, (0.5M)	2.17	18.7	26.8	3.0	9.9	41.6	51.5
Rh/CeO <sub>2</sub>	LiOH, (0.5M)	2.64	26.7	36.0	1.9	8.1	27.3	35.4
Rh/MCEo <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> 除去)	LiOH, (0.5M)	1.44	32.9	35.8	2.8	5.9	22.6	28.5

a: metal loading = 4wt%, b: calculated by CO chemisorption.

次に通常の Rh/MCEo<sub>2</sub> 触媒と活性・選択性が最も高かった Rh/MCEo<sub>2</sub>(Li, 0.5 M)触媒上での、CO 水素化反応中の触媒表面の FT-IR 測定結果を Fig. 5 に示す。通常の MCEo<sub>2</sub> 触媒では CO 水素化反応中(Fig.5a)に、アセテート種(1550, 1425 cm<sup>-1</sup>)が明確に観測されたのに対して、Li 修飾触媒(Fig. 5d)では反応中のアセテート種のピークはそれほど強く観測されなかった。また、EtOH, AcH の触媒上における反応性の差異について比較するために昇温反応(EtOH, AcH-TPR)を行い FT-IR により表面吸着種の観測を行った。その結果、通常の MCEo<sub>2</sub> 触媒では EtOH, AcH 共に吸着後に 200°C まで昇温するとアセテート種がメインピークとして観測された(Fig. 5b,c)。一方、Li 修飾触媒では AcH を 200°C まで昇温すると、MCEo<sub>2</sub> 触媒と同様にアセテート種(1556 cm<sup>-1</sup>)が観測されたのに対して、EtOH の場合 Linear 型 CO 種や Tilt 型(Rh-CO-Li)吸着種のみが観測された。このことから、Li 修飾触媒上での AcH と EtOH の生成(分解)は異なる反応経路で進行していることが示唆された。

そこで Scheme 1 に Li 修飾触媒上での C2Oxy. の推定反応機構を示す。一般的に C2Oxy. (AcH, EtOH) の生成機構は、CH<sub>3</sub> への CO 挿入により CH<sub>3</sub>CO 中間体が生成し、その後水素化されることで生成すると考えられている。しかし、本反応においては反応中にアセチル種は観測されず、アセテート種が

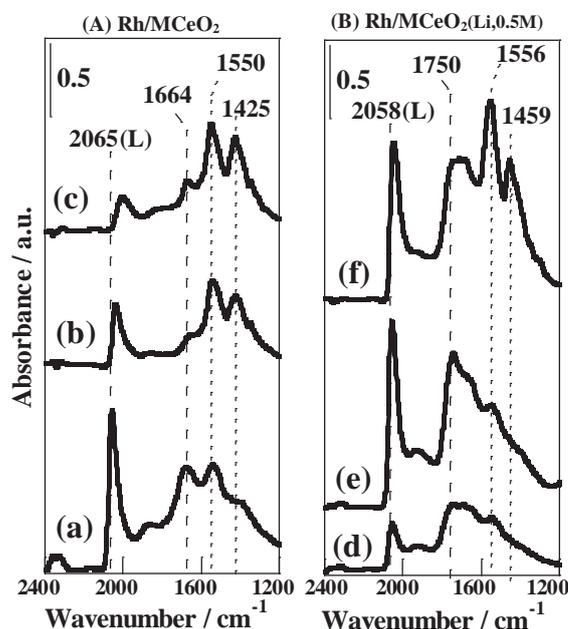
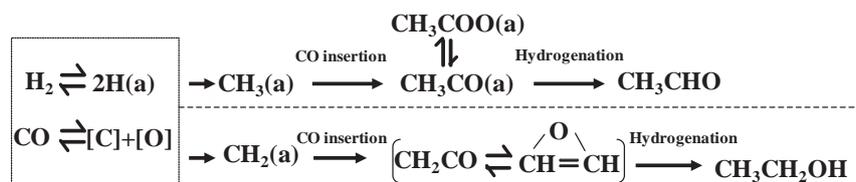


Fig. 5 FT-IR spectra: (a),(d):CO-H<sub>2</sub>TPR200°C, (b),(e)EtOH-TPR200°C, (c),(f)AcH-TPR200°C.

観測された。Orita 氏らの報告によるとアセチル種は  $1750\text{ cm}^{-1}$  付近に観測される [2]。そのため、本反応では Tilt 型吸着 CO 種のピーク



**Scheme 1** Formation mechanism of C2Oxy.(AcH, EtOH) over Rh/MCeO<sub>2</sub> (Li) catalyst

( $1770\text{ cm}^{-1}$  付近)と重なり、なお且つ不安定であるため反応中の中間体として観測することは困難だと考えられる。また、CeO<sub>2</sub> 担体の酸素などを介しアセチル種からアセテート種が形成されていることが考えられる。従って、AcH はメチル基への CO 挿入によりアセチル中間体を形成した後、水素化されることで生成すると考えられ、その過程においてアセテート種も形成されるが最終的には水素化されて AcH になると推測した。一方、EtOH はアセチル(アセテート)を経ない生成経路が考えられ、その一つとして Katzer 氏らが報告している CH<sub>2</sub> への CO 挿入によりケテン中間体を経て生成する機構が挙げられる [3]。しかし、ケテンもアセチルと同様に不安定な中間体であり同定が困難である為、生成機構の詳細については今後同位体実験等を行いさらに検討を行う予定である。

アルカリ金属イオンの添加により新たな活性点構造が形成されたことで従来とは異なる生成経路の存在が示唆された。このアルカリ金属イオンの添加効果としては反応中間体(アセチル,ケテン)の安定化や反応中間体を形成するための吸着種への寄与などが考えられる。

### 3.4 C2 含酸素化合物選択性に対する還元温度の影響

**Table 4** Results of CO hydrogenation reaction over Rh/MCeO<sub>2</sub> catalysts at 200°C for 380 min. (H<sub>2</sub> reduction temperature: 500°C)

Catalyst <sup>a</sup>	Alkali metal	Metal particle size (nm) <sup>b</sup>	Selectivity (%)					
			CH <sub>4</sub>	H.C.	MeOH	AcH	EtOH	Total C2Oxy.
Rh/MCeO <sub>2</sub>	-	4.67	27.7	39.8	8.3	4.9	19.3	24.2
	Li 0.5M	6.44	0	31.8	4.6	12.6	51.0	63.6

a: metal loading = 4wt%, b: calculated by CO chemisorption,

本研究では更なる C2Oxy. 選択性向上を目指して、還元温度依存性について検討を行った。その結果、Table 4 に示すように、300°C還元(Table 3)と比較すると炭化水素化合物の活性が大幅に低下し、Rh/MCeO<sub>2</sub> (LiOH 0.5M)触媒では CH<sub>4</sub> が TCD-GC の検出限界以下まで低下した結果、C2Oxy. 選択性は 51.5% (300°C還元) から 63.6% (500°C還元) まで向上した。これは高温還元を行うことで金属粒子を担体が覆う SMSI 効果が進行し、セリア担体と Rh 金属界面の相互作用がより密接になることで C2Oxy. の活性点構造に有利に働いた一方で、CO 解離点となる Rh 金属がセリアに覆われたことで失活し、炭化水素化合物の選択性減少を招いたものと考えられる。SMSI の寄与を調べるために FT-IR を用いて各状態での CO 吸着能を比較した結果、500°C で還元を行うことで吸着 CO 量は 300°C還元と比較して大幅に減少し、その後酸化処理を行うことで吸着 CO 量が回復することが分かった。これらの結果から高温還元処理は SMSI 効果を生じ C2Oxy. 選択性向上に寄与するものと推測した。

## 4. 参考文献

[1] P.Y. Sheng, A.Yee, G.A.Bowmaker, and H.Idriss, *Journal of Catalysis*, **2002**, 208, 393-403. [2] Hideo Orita, Shuichi Naito, Kenzi Tamaru, *Journal of Catalysis*, **1984**, 90, 183-193. [3] A.Takeuchi, J.R. Katzer, *Journal of Physical Chemistry*, **1982**, 86, 2438-2441.

## 5. 学会発表

[1] 新垣 知次, 吉田 暁弘, 内藤 周式, 第 111 回 触媒討論会, 2013 年 3 月(大阪). [2] 新垣 知次, 郷 智, 羽毛田 智輝, 渡邊 美夫, 吉田 暁弘, 内藤 周式, 第 112 回 触媒討論会, 2013 年 9 月(秋田). [3] Shuichi Naito, Tomotugu shingaki, Tomoshi Gou, Akihiro Yoshida, 11<sup>th</sup> European Congress on Catalysis, September, 2013, France, Lyon.

## 6. 発表論文

[1] T. shingaki, T. Hakeda, A. Yoshida, S. Naito, "Unique active site structure for C<sub>2</sub> oxygenated compounds formation in CO-H<sub>2</sub> reaction over ordered mesoporous CeO<sub>2</sub> supported Rh catalyst" in preparation.

# 担持 8-10 族金属触媒によるエタノール及び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

内藤研究室

水越 優一 (工学研究科 応用化学専攻 201270069)

## 1. 緒言

近年、化石燃料の代替エネルギー源としてクリーンな水素が注目されている。水素の製造方法の中でも、再生可能資源であるバイオマス由来物質を原料とした液相改質反応は、カーボンニュートラルの概念から地球環境負荷が少ないとされており、広く研究されている。また、液相改質反応は水蒸気改質に比べて気化プロセスが不要なために、エネルギーの削減や装置の小型化などのメリットがある。そこで本研究では、担持 8-10 族金属触媒上でのバイオマス資源であるエタノール水溶液及び酢酸水溶液からの水素生成反応を液相中で行い、活性や選択性の差異について検討した。

## 2. 実験

種々の担持触媒は含浸法により調製し、金属担持率は 0.5 ~ 10wt% とした。また、Ru/Zelite 触媒はイオン交換法により調製した。第二金属の添加は逐次含浸法で行い、Ru と添加金属のモル比が 1:1 となるように調製した。いずれの触媒(0.5 g)も前処理として 350 °C で水素還元を行った。反応にはステンレス製オートクレーブを用い、10 vol% エタノール(EtOH)水溶液及び、1 vol% 酢酸(AcOH)水溶液 80 mL を反応溶液として 200 °C で反応を行った。気相生成物の分析には TCD-GC、液相生成物の分析には FID-GC を使用した。また、触媒のキャラクタリゼーションとして、FT-IR 測定、TEM 観察、in-situ XPS 測定、化学吸着量測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上でのエタノール水溶液反応における担持金属粒子径効果と第二金属添加効果

Fig. 1 に 0.5, 5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上 200 °C での 10 vol% EtOH 水溶液からの H<sub>2</sub> 生成反応における気相生成物の経時変化を示す。理想的な改質反応では  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$  が進行するが、5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> では生成した CO<sub>2</sub> のメタン化反応( $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ )により、H<sub>2</sub> よりも CH<sub>4</sub> が多量に副生した。0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> では担持率の減少により転化率は低下したものの、メタン化が抑制され、H<sub>2</sub> の選択性が大幅に増大した。これらの結果では、Ru 粒子径が大きい触媒上ではメタン化が進行しやすいが、粒子径を小さくすることでメタン化が抑制される傾向となり、粒子径の制御が H<sub>2</sub> 選択性向上に効果的であることが示唆された。また、液相にはアセトアルデヒド(AcH)、AcOH、酢酸エチル(AcOEt)が検出された。次に、更なる H<sub>2</sub> 生成量の増大を目指して 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒への Re, Mo, Fe 添加効果の検討を行った(Table 1)。その結果、Re, Mo を添加した触媒では H<sub>2</sub> 及び AcOH 生成量が大きく増大した。これは、添加した Re, Mo が反応の中間生成物である AcH の水和反応を促進し、H<sub>2</sub> 及び AcOH が生成したためと考えられた。このことから、Re の添加が EtOH 水溶液からの H<sub>2</sub> 生成に効果的であった。

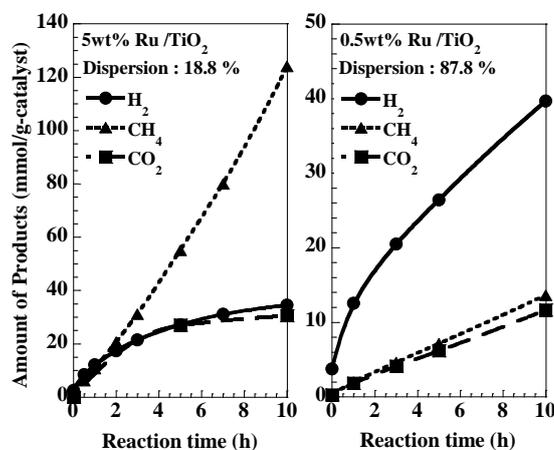


Fig. 1. EtOH 水溶液反応における気相生成物の経時変化(200 °C).

**Table 1.** 第二金属添加 0.5wt% Ru /TiO<sub>2</sub> 触媒上での EtOH 改質反応結果(10 hrs , 200 °C)

Catalysts	Gas-phase (mmol/g-catalyst)			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Liquid-phase (mmol/g-catalyst)			Conv. (%)
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		AcH	AcOH	AcOEt	
Ru/TiO <sub>2</sub>	39.7	13.6	11.6	0.85	0.75	2.69	0.11	29.0
Ru-Re/TiO <sub>2</sub>	83.5	11.8	9.69	0.82	0.49	20.8	0.58	35.4
Ru-Mo/TiO <sub>2</sub>	49.9	9.01	7.88	0.87	0.86	8.09	0.36	26.9
Ru-Fe/TiO <sub>2</sub>	19.2	2.78	2.54	0.91	1.63	0.96	0.05	21.4

### 3.2. TiO<sub>2</sub> 担持 Ru, Rh, Ir, Pt 触媒上での酢酸水溶液反応と担体効果

EtOH 水溶液反応を行った結果、Re や Mo を添加した Ru 触媒では AcOH が液相中での最終生成物となることを見出した。そこで、AcOH の改質による H<sub>2</sub> 生成を検討するため、TiO<sub>2</sub> 担持 Ru, Rh, Ir, Pt 触媒上 200 °C での 1 vol% AcOH 水溶液からの H<sub>2</sub> 生成反応を行った結果、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。Ru 触媒は他の金属触媒に比べ、AcOH 転化率が高く、最も高い活性を示した。

**Table 2** に種々の担体(TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NaY Zeolite)を用いて調製した担持率 0.5 wt% 及び 5 wt% Ru 触媒上での 1 vol% AcOH 水溶液反応における反応初速度の TOF と反応 10 時間後での AcOH の転化率を示す。いずれの担体を用いた場合でも Ru 担持率 5wt% の触媒では CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> が多量に生成し、AcOH の分解反応(CH<sub>3</sub>COOH → CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>)の進行が示唆された。一方、Ru 担持率 0.5 wt% の触媒では CH<sub>4</sub> の生成が抑えられ、また H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の生成比が 2 に近い値であったことから、AcOH の H<sub>2</sub>O 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と考えられる。また担体の違いによる検討では、担持率 5 wt% の触媒において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求めた分散度の序列(Zeolite > ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と一致したことから、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。今回検討を行った中で Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/NaY Zeolite 触媒は反応後では担体の構造が変化していたのに対し、Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒は反応後においても TiO<sub>2</sub> の構造が保たれており、AcOH 改質触媒として優れた担体であった。

**Table 2.** 種々の担体を用いた Ru 触媒上での 1vol% AcOH 水溶液反応初速度の TOF( 200 °C)

Loading amt. (wt%)	Catalysts	Dispersion (%)	TOF (10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )			TOF ratio		Conv. (%)
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
5	TiO <sub>2</sub>	18.8	17.7	8.73	14.5	1.22	1.66	78.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	18.5	7.98	15.7	1.18	1.96	83.3
	ZrO <sub>2</sub>	28.4	9.95	3.73	8.29	1.20	2.23	83.2
	NaY Zeolite	34.3	7.71	2.09	5.35	1.44	2.56	55.3
0.5	TiO <sub>2</sub>	87.8	8.14	0.26	3.73	2.18	14.1	10.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72.9	9.83	0.26	4.40	2.24	16.7	7.5
	ZrO <sub>2</sub>	120.2	2.38	0.05	0.99	2.41	21.3	16.9
	NaY Zeolite	82.3	4.02	0.11	2.69	1.50	24.7	4.2

### 3.3. Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上での酢酸水溶液反応における担持金属粒子径依存性

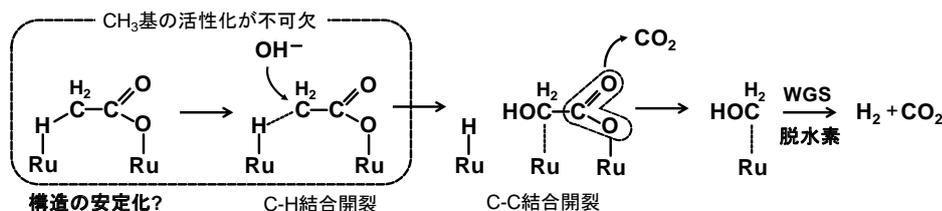
**Fig. 2** に 0.5 ~ 10 wt% Ru /TiO<sub>2</sub> 触媒の Ru 分散度及び AcOH 水溶液反応における CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の生成初速度の比と反応初期における H<sub>2</sub> の選択性の関係を示す。Ru 担持量減少に伴い、TiO<sub>2</sub> 上の Ru 粒子径が小さくなり高分散化した。低分散度の Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒では CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> が多量に生成し、AcOH の分解反応が示唆されたが、Ru が高分散した触媒では CH<sub>4</sub> の生成が抑えられ、H<sub>2</sub> の選択性が向上した。よって、高分散化した触媒ほど、AcOH 改質反応の選択性の指標となる CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の初速度の比が高い値を示し、水素の選択性が向上した。したがって、AcOH 改質反応による H<sub>2</sub> 生成においても、粒子

径の制御が効果的であることが明らかとなった。

H<sub>2</sub>還元後のRu担持率5, 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>のRu粒子径をTEM観察により求めた結果、5 wt%では平均粒子径は2.32 nmであったのに対して、担持量を抑えた0.5 wt%では1.03 nmであり、Ruの平均粒子径が減少している様子が確認できた(Fig. 3)。

Ru粒子径の違いにより、反応選択性に差異が生じたことから、5~0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>それぞれのFT-IRによるRu上の吸着COの観測を行った(Fig. 4)。いずれも2149, 2090 cm<sup>-1</sup>に正の電荷を帯びたRu<sup>δ+</sup>種上にgeminal型に吸着したCOに帰属されるピーク及び、2036 cm<sup>-1</sup>に金属的なRu<sup>0</sup>種上にLinear型に吸着したCOに帰属されるピークが観測された。Ru担持率を減らすことで、Linear型のピーク強度比が減少し、geminal型のピークの強度比が増加したことから、Ru<sup>δ+</sup>種とRu<sup>0</sup>種の割合が変化していることが確認できた。これらの結果から、Ru金属の高分散化に伴うRu<sup>δ+</sup>種の増大がAcOH改質を促進し、水素選択性向上につながったと考えられた。

以上の結果から副反応であるAcOHの分解反応は、金属的なRu<sup>0</sup>表面に解離吸着した酢酸イオンの水素化、脱水反応によりAcHが生成、このAcHのC-C結合を開裂することで最終的にCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>が生成する機構であると考えられた。そのため、触媒表面のRu<sup>0</sup>の減少によりAcOH分解反応が抑制され、H<sub>2</sub>選択性向上につながったことが推察された。一方で、AcOH液相改質機構は解明されていないが、改質にはメチル基の活性化が必須であると考えられる。Scheme 1に示すようにRu<sup>δ+</sup>種により、水から形成されるOH<sup>-</sup>がメチル基のC-H結合開裂を有利にすることで酢酸の改質反応が選択的に進行する可能性を考察した。



Scheme 1. 考察したAcOH改質反応機構。

### 3.4. Ru/TiO<sub>2</sub>触媒上での酢酸水溶液反応における第二金属(Re, Mo, Fe, Ag, Au)添加効果

Table 3に第二金属(Re, Mo, Fe, Au, Ag)添加したRu/TiO<sub>2</sub>触媒上での1 vol% AcOH水溶液反応における反応初速度のTOFと反応10時間後でのAcOHの転化率を示す。5wt% Ru/TiO<sub>2</sub>へRe, Mo, Feを

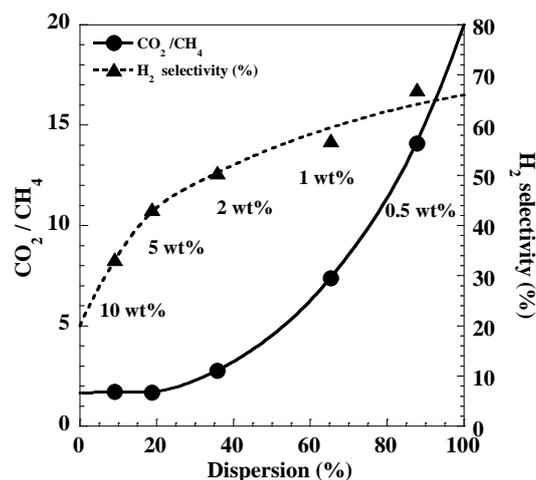


Fig. 2. 1 vol% AcOH水溶液反応におけるRu/TiO<sub>2</sub>触媒のRu担持率依存性。

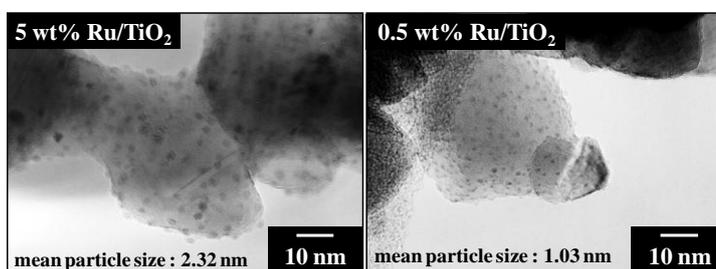


Fig. 3. H<sub>2</sub>還元後(350°C)の0.5, 5wt% Ru/TiO<sub>2</sub>のTEM像。

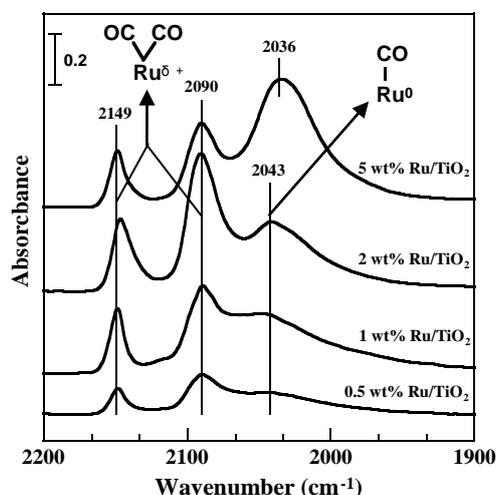


Fig. 4. 水素還元後のRu/TiO<sub>2</sub>触媒のCO吸着FT-IRスペクトル。

添加した場合には反応 10 時間における AcOH の転化率が減少し活性が低下したが、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の初速度の比が増加し、改質の選択性が向上する結果となった。しかし、0.5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> へ Re, Mo, Fe を添加した場合には、AcOH の転化率が大きく下がり、活性が低下した。次に Au を添加した結果、いずれの Ru 担持率の場合でも AcOH 転化率が増加し、大きく活性が向上した。一方で、Ag を添加した結果、CH<sub>4</sub> の初速度が減少し、AcOH の分解を抑制した。今回検討を行った中では 0.5 wt% Ru-Ag/TiO<sub>2</sub> において CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 初速度の比が最も高い値を示し、Ag の添加が AcOH 液相改質において効果的であることが明らかとなった。

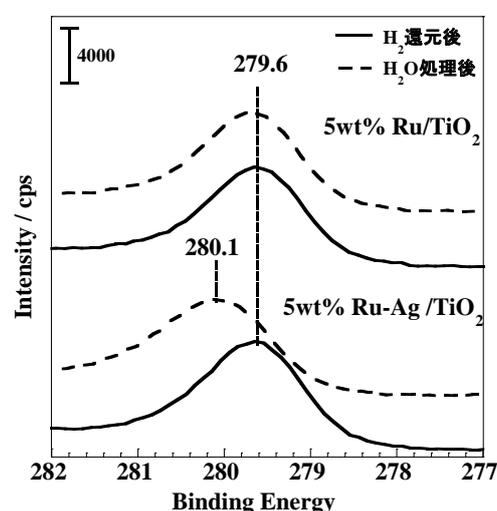
**Table 3.** 第二金属添加 Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒上での 1vol% AcOH 水溶液反応初速度の TOF (200 °C)

Loading amt. (wt%)	Catalysts	Dispersion (%)	TOF (10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )			TOF ratio		Conv. (%)
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
5	Ru	18.8	17.7	8.73	14.5	1.22	1.66	78.3
	Ru-Re	22.8	6.77	0.28	3.89	1.74	14.1	44.1
	Ru-Mo	16.5	1.02	0.01	0.14	7.05	9.84	13.8
	Ru-Fe	18.8	21.0	4.1	13.3	1.58	3.27	58.0
	Ru-Au	13.5	30.3	12.5	27.2	1.11	2.17	82.3
	Ru-Ag	17.4	13.7	4.36	9.55	1.43	2.19	71.6
0.5	Ru	87.8	8.14	0.26	3.73	2.18	14.1	10.5
	Ru-Re	77.7	1.66	0	0	-	-	2.8
	Ru-Mo	68.0	2.30	0.05	0.25	9.26	5.24	2.2
	Ru-Fe	33.6	3.25	0	0	-	-	2.0
	Ru-Au	89.3	13.9	1.16	7.51	1.85	6.47	25.0
	Ru-Ag	99.3	6.44	0.18	3.20	2.01	17.4	5.8

Fig. 5 に 5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 及び 5 wt% Ru-Ag/TiO<sub>2</sub> 触媒の XPS スペクトルを示す。5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> では、Ru3d<sub>5/2</sub> 遷移のピークから Ru の電子状態は 350 °C で H<sub>2</sub> 還元を行った場合と、還元後に 200 °C で H<sub>2</sub>O 処理を行った場合には大きな差は見られず、H<sub>2</sub>O 処理を施しても Ru は金属的な Ru<sup>0</sup> 種として存在していた。一方で、Ag を添加した 5 wt% Ru-Ag/TiO<sub>2</sub> 触媒では H<sub>2</sub> 還元を行った段階では Ru<sup>0</sup> 種として存在していたが、H<sub>2</sub>O 処理を施すことで Ru 遷移のピークが高エネルギー側にシフトし (H<sub>2</sub> 還元時 279.6 eV → H<sub>2</sub>O 処理 280.1 eV)、還元時よりもカチオン的な状態となっていることが明らかとなった。そのため Ag の添加は Ru の電子状態を変化させ、分解反応を抑制することで、酢酸改質反応の選択性向上につながったと考えられる。

#### 4. 学会発表

- 1) 「Ru 触媒によるエタノールや酢酸水溶液からの水素生成反応における金属粒子径や添加物の効果」, 水越 優一・野澤 寿章・吉田 暁弘・内藤 周弐, 第 109 回触媒討論会, 2012 年 3 月 (東京).
- 2) 「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」, 水越 優一・野澤 寿章・鈴木 俊裕・吉田 暁弘・内藤 周弐, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 (秋田).



**Fig. 5.** 5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> 及び 5wt% Ru-Ag/TiO<sub>2</sub> の Ru3d<sub>5/2</sub> 軌道の XPS スペクトル

# LiH 及び MgH<sub>2</sub> と様々な共役系高分子からなる複合体の水素吸放出特性とその反応機構の検討

内藤研究室

森 吉永 (工学研究科応用化学専攻 201270071)

## 1. 緒言

水素は燃焼時の生成物が水のみであり、化石資源以外からも製造可能であることから低環境負荷の新エネルギー源として注目されている。しかし、体積当たりのエネルギー密度が小さいことから、水素を高密度で可逆的に吸放出可能な水素貯蔵材料の開発が進められている。LiH や MgH<sub>2</sub> などの軽金属水素化物は可逆的に水素を吸放出することが知られており、高い水素貯蔵容量を示す。しかし、水素放出温度が高いことが課題となっている。当研究室では、LiH とポリアセチレン(PA)を複合化することで、単独の LiH に比べ水素吸放出温度が大幅に低温化することを見出した<sup>1)</sup>。また、その機構として LiH の H の電子が PA に移動することで水素が放出されることも明らかにした。一方、MgH<sub>2</sub> と PA の複合体については少量の PA の添加が MgH<sub>2</sub> 単独に比べて水素吸放出を促進させることを見出した。XRD により、水素放出後には Mg、再水素化後には MgH<sub>2</sub> に帰属される回折ピークが観測されたことから、PA は MgH<sub>2</sub> 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された。本研究では新規な水素貯蔵材料の開発を目指し、①PA 同様の共役系炭化水素高分子であるポリパラフェニレンまたはポリジフェニルアセチレンと LiH の複合体、及び②様々な共役系高分子と MgH<sub>2</sub> の複合体について水素吸放出能と反応機構の検討を行った。

## 2. 実験

LiH 及び MgH<sub>2</sub> と共役系高分子の複合体は、LiH または MgH<sub>2</sub> と共役系炭化水素高分子であるポリアセチレン(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)を Li:C = 1:1 または Mg:C = 5:1 のモル比となるように秤量し、1 MPa のアルゴン雰囲気下、遊星ボールミル装置を用いて 4.5 h ミリングすることで調製した。PA、PPP、PDPA については対応するモノマーであるアセチレン、ベンゼン、ジフェニルアセチレンの重合により得た。その他のポリマーについては、市販品を使用した。すべての実験操作は不活性気体(Ar または He)中で行った。得られた複合体の水素吸放出能は、昇温脱離(TPD)測定により評価した。脱離ガスの定性、定量には四重極型質量分析器を用いた。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

### 3-1. LiH-PPP 複合体における水素吸放出

LiH と PPP を Li:C = 1:1 でミリングして調製した LiH-PPP 複合体について水素放出特性を検討した。TPD 測定結果を Fig. 1 に示す。LiH 及び PPP 単独試料の TPD 測定では、823 K までに著しい水素放出は観測されないのに対し、複合体では 704 K に水素放出ピークが観測され、823 K までに 5.9 wt%の水素が放出された。次に、LiH-PPP 複合体の可逆的な水素吸放出能を

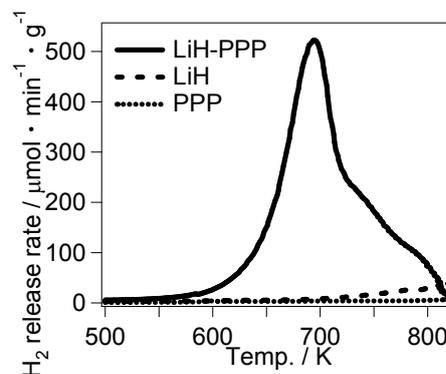


Fig. 1 LiH-PPP の TPD プロファイル.

検討した。823 K で水素放出を行った場合、水素放出量は 2 サイクル目において 1.3 wt% まで減少した。これは高温条件下における材料の分解が原因と考えられる。そこで、573 K、5 時間保持条件で水素放出を行い、可逆的水素吸放出能を検討した。この条件では、1 サイクル目で 2.4 wt% の水素を放出した。その後の水素放出量は、2 サイクル目で 2.5 wt%、3 サイクル目で 2.3 wt% と、可逆的な水素吸放出能を示すことが確認された (Fig. 3)。

次に、LiH-PPP 複合体の水素吸放出機構の検討のために、LiH-重水素化 PPP 複合体の 573 K、5 時間保持条件での放出水素の同位体分布を測定した。約 500 K までは、H<sub>2</sub> が約 90 % を占め、573 K 保持の間も H-D 交換反応の進行によると思われる HD の生成比の増大が見られるものの、H<sub>2</sub> が約 50 % を占めた。このことから、LiH-PPP 複合体では、LiH-PA 複合体と同様に LiH 上の H が水素として放出されることが明らかとなった。Fig. 2 にミリング後、水素放出後、再水素化後の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す。ミリング後の試料は PPP のみと同様の NMR スペクトルを示した。しかし、水素放出後の <sup>13</sup>C NMR スペクトルは PPP のシグナルが著しく減衰した。これは、PPP 上にドーピングされた電子による影響と考えられる。水素化後の試料では PPP のシグナルが再び観測された。この結果から、LiH-PPP 複合体は、水素吸放出時に PPP 鎖の電子状態が変化し、水素放出後は PPP の共役系上に電子が存在する可能性が示唆された。以上のことから、LiH-PPP 複合体は LiH-PA 複合体と同様に H の電子が PPP の共役系上に移動することで水素を放出するものと推測された (eq. 1)。

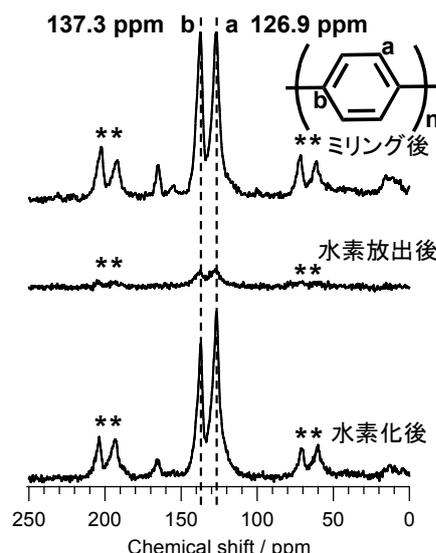
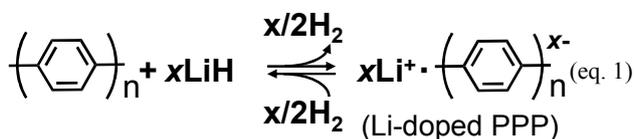


Fig. 2 LiH-PPP 複合体の各過程における固体 <sup>13</sup>C MAS NMR スペクトル (\*スピニングサイドバンド)。



続いて、LiH-PPP 複合体において、水素を可逆的に放出可能であることが明らかとなった。573 K、5 時間保持条件での水素放出により、LiH と様々な共役系炭化水素高分子による複合体の水素吸放出特性の比較を行った。Fig. 3 に LiH-PA 及び LiH-PPP、LiH-PDPA 複合体の各サイクルにおける水素放出量を示す。1 サイクル目の水素放出量は PDPA (2.8 wt%) > PA (2.7 wt%) > PPP (2.4 wt%) の順となった。いずれの試料も徐々に水素放出量が減少するものの、可逆的に水素を吸放出し、10 サイクル目において PPP (2.1 wt%) > PDPA (2.0 wt%) > PA (1.9 wt%) の順で水素を放出した。この結果から、LiH-PDPA や LiH-PA 複合体に比べて LiH-PPP 複合体はサイクル初期における水素放出量は少ないものの、サイクル耐性は優れていることが明らかになった。これは、PA や PDPA に比べて PPP の方が C-H 結合やポリマー鎖末端の化学的安定性が高いためと考えられる。

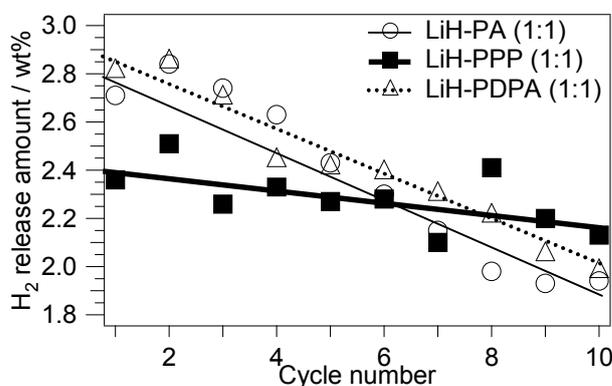


Fig. 3 LiH-共役系炭化水素高分子複合体のサイクル特性。

### 3-2. MgH<sub>2</sub>-共役系高分子複合体における水素吸放出

MgH<sub>2</sub> と様々な共役系高分子を Mg:C = 5:1 のモル比でミリングして得た複合体の水素放出能を検討した。823 K までの TPD 測定結果を Fig. 4 に示す。水素放出ピーク温度は PA < PDPA < PT < PPP < PPy

< PANI < MgH<sub>2</sub> 単独の順であり、いずれの複合体も MgH<sub>2</sub> 単独に比べ低温化した。水素放出量は MgH<sub>2</sub> 単独(7.0 wt%) > PDPA (6.7 wt%) > PA(6.6 wt%) > PT (6.5 wt%) > PANI (6.3 wt%) > PPP (6.0 wt%) > PPy (5.8 wt%)の順となり、いずれも Mg 当たり約 1 分子の水素を放出した。従って、本研究で使用したいずれの共役系高分子も MgH<sub>2</sub> からの水素放出において、触媒的に機能することが明らかとなった。また、水素放出ピーク温度の序列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<sub>2</sub> における水素放出の促進に寄与していることが推測された。活性化エネルギーを求めたところ、水素放出温度の序列と同様に MgH<sub>2</sub>-PA 複合体が 95 kJ/mol と最も低い値になった。

上記の MgH<sub>2</sub>-共役系高分子複合体について、573 K、1 時間保持条件で TPD 測定を行い、サイクル特性を検討した。水素放出量は PDPA (6.8 wt%) > PA(6.3 wt%) > PPP (6.1 wt%) > PANI (5.9 wt%) > PT (5.8 wt%) > PPy (5.1 wt%)の順となり、この条件でも PA、PDPA、PPP、PT との複合体では 90 %以上の MgH<sub>2</sub> が水素を放出することが分かった。また、いずれの試料も 2 サイクル目においても 1 サイクル目の 95 %以上の水素を放出した。MgH<sub>2</sub> と PA、PDPA、PPP の複合体の TPD 測定結果を Fig. 5 に示す。これらの試料は、いずれも 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、高いサイクル耐性を有することが明らかになった。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<sub>2</sub>-PA では 60 %程度低下するのに対し、MgH<sub>2</sub>-PDPA では 30 %、MgH<sub>2</sub>-PPP では 15 %程度であり MgH<sub>2</sub>-PPP が最も水素放出速度の低下が少ないことが分かった。これは、LiH-PPP おいて高いサイクル耐性が観測されたのと同様に、PPP が C-H 結合やポリマー鎖末端の化学的な安定性が高いことに由来すると考えられる。

次に MgH<sub>2</sub>-PA 試料において、XRD 及び XPS により水素吸放出に伴う Mg 種の変化を検討した。XRD では、MgH<sub>2</sub> と PA をミリングした試料では、MgH<sub>2</sub> が観測された。MgH<sub>2</sub>-PA 試料の水素放出後の試料からは、金属 Mg のピークのみが観測され、それを水素化すると、MgH<sub>2</sub> の XRD パターンのみが観測された。また、シェラー式から求めた Mg 種の粒子径はミリング後に 10 nm、水素放出後 32 nm、水素化後 26 nm であった。水素吸放出を 4 回繰り返した後も粒子径は水素放出後で 33 nm、水素化後で 28 nm であることから、

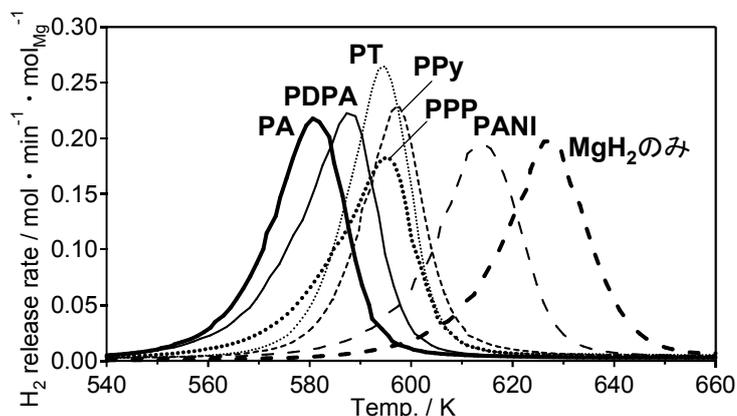


Fig. 4 MgH<sub>2</sub>-共役系高分子複合材料の TPD プロファイル。

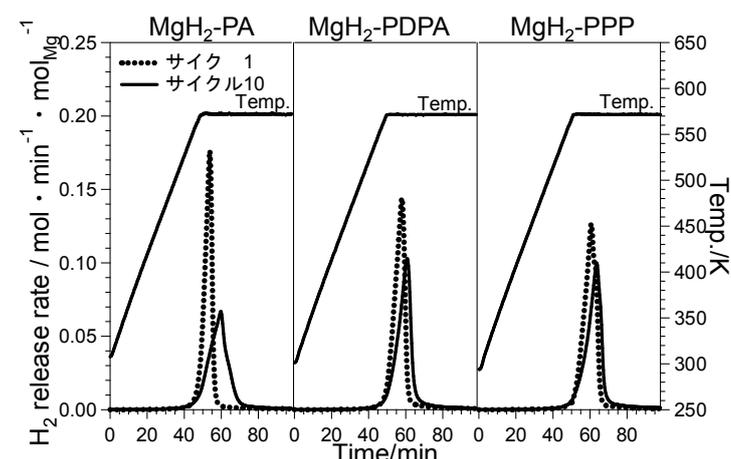


Fig. 5 MgH<sub>2</sub>-共役系炭化水素複合体の 573 K 保持 TPD プロファイル。

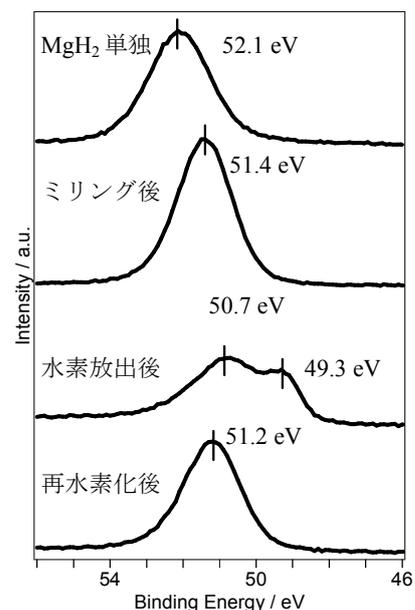


Fig. 6 MgH<sub>2</sub>-PA の各過程における Mg2p の XPS スペクトル。

初回の水素放出時に粒子径が増大するもののその後の水素吸放出では大きく変化しないことが明らかとなった。Fig. 6 に各状態における XPS 測定結果を示す。Mg2p の結合エネルギーは、ミリングした MgH<sub>2</sub> では 52.1 eV なのに対し、PA とミリングした試料では 51.4 eV にシフトした。これは、PA が MgH<sub>2</sub> の Mg<sup>2+</sup> に電子を供与しているためと推測された。また、水素放出後には 50.7 eV 及び 49.3 eV にピークが観測された。49.3 eV のピークは 0 価の金属 Mg で、50.7 eV のピークは PA と界面で相互作用し、金属 Mg が電子を供与した状態、すなわち Mg-ドープ PA に由来するものと推測された。水素化後では、ピーク位置は調製後とほぼ一致した。このことから、水素貯蔵時は MgH<sub>2</sub>、水素放出時は Mg のサイクルにより水素を吸放出することが明らかとなった。これらのスペクトルから水素吸放出機構を推測する。まず、界面で PA と MgH<sub>2</sub> が相互作用し、水素を放出して Mg-ドープ体(n/2Mg<sup>2+</sup>・[PA]<sup>n</sup>)を形成する。Mg-ドープ体は不安定であると考えられ、PA 上の電子が Mg<sup>2+</sup> に移動することにより Mg と PA が再生する。PA に比べて多量に存在する MgH<sub>2</sub> は再生した PA と反応し、再度水素を放出しドープ体を形成することで触媒サイクルが成立していると考えられる。このようなサイクルの結果、触媒量の共役系高分子の存在により水素放出が促進されると推測した。

### 3-3. まとめ

本研究より、PPP、PDPA を LiH と複合化した場合、PA を複合化した場合と同様に、水素放出温度が低下することが明らかになった。したがって、共役系炭化水素高分子が一般的に LiH からの水素放出を促進することが伺われた。LiH-PPP においては、LiH の H から共役系高分子に電子が移動することで、Li-ドープ共役系高分子を生成し、水素を放出することが明らかとなった。この点についても LiH-PA と同様であった。可逆的な水素放出時(573 K 保持条件)には、いずれの複合体も Li の約 50 % が水素放出に寄与した。本研究で用いた複合体は Li:C=1:1 であることから、Li:C=1:2 の割合、つまり炭素原子 2 個で 1 個の電子を受容する量論関係が存在するものと推測された。共役系高分子が電子を受容して生成する Li-ドープ体は安定であるため、水素放出促進には化学量論的に共役系高分子を添加する必要があると考えられる。

一方で MgH<sub>2</sub> 系においても、共役系高分子を Mg:C=5:1 のモル比で添加した場合いずれの高分子も水素放出を促進することが明らかとなった。可逆的な水素放出条件(573 K 保持)では、Mg の約 90 % 以上が水素放出に関与した。少量の高分子の添加が多量の MgH<sub>2</sub> の水素放出を促進したことから、LiH

系とは異なりいずれの共役系高分子も触媒的に作用することが明らかとなった。MgH<sub>2</sub>-共役系高分子複合体では Li より Mg のイオン化ポテンシャルが低いため、Mg ドープ体が不安定となり、共役系高分子上の電子が Mg<sup>2+</sup> と結合することで、Mg と共役系高分子が再生するものと推測された。

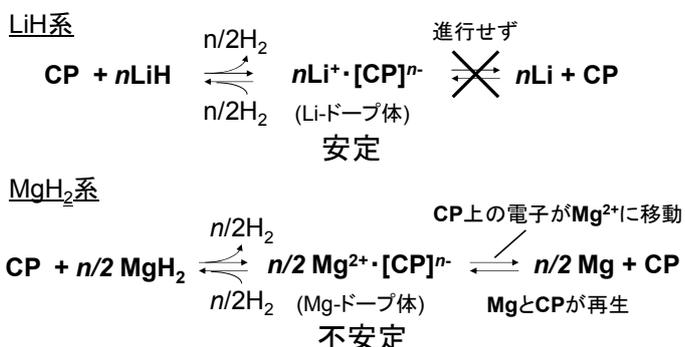


Fig. 7 LiH 系及び MgH<sub>2</sub> 系の反応機構。

### 4. 参考文献

1) 奥山高志 神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻 2011 年度修士論文

### 5. 学会発表

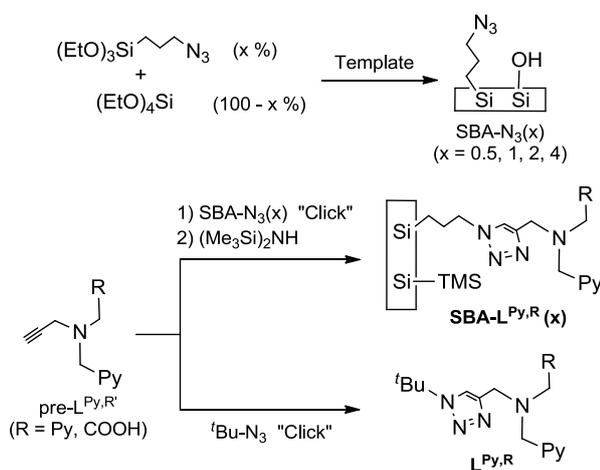
1) 「ポリパラフェニレンと水素化リチウムの複合化による新規水素貯蔵材料の開発とその反応機構の検討」、森吉永・大野直道・古屋圭・吉田暁弘・内藤周式、第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 (福岡) 2) 「様々な共役系高分子と MgH<sub>2</sub> による水素吸蔵材料の調製とその水素吸放出特性」、森吉永・渡辺剛人・吉原由美子・古屋圭・吉田暁弘・内藤周式、第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 (秋田)

【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、担体上において反応活性点近傍の環境を巧みに制御することで、これまでにない機能の発現が期待できる。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用いて、多孔性シリカ担体表面に TPA[= tris(2-pyridylmethyl)amine]類似錯体を固定化した SBA-L<sup>Py2</sup>(Scheme 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> ところで、非ヘム鉄中心を有する酸化酵素のいくつかは、酸素分子を酸化剤とした、炭化水素類への酸素添加反応を高効率・高選択的に触媒することが知られている。本研究では、非ヘム鉄酵素の構造と機能を参考にして Fe/SBA-L<sup>Py2</sup> を合成し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤とした種々の炭化水素の酸化触媒能について比較検討した。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 L<sup>Py2</sup> を用いてモデル錯体を合成し、その構造や反応性を検討した。さらに中心金属の電子的環境の変化および、キレート効果と静電効果の相乗作用による錯体の安定化を期待して L<sup>Py2</sup> および SBA-L<sup>Py2</sup> における一つのピリジル基をカルボキシ基に置換したアニオン性配位子 L<sup>Py,COOH</sup>、SBA-L<sup>Py,COOH</sup> を調製し、これらの錯形成能および触媒特性を検討した。

【実験】

既報<sup>[1]</sup>に倣い鑄型となるポリマーミセル存在下でのアジドプロピルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの加水分解および縮合により、アジド基量をそれぞれ全体の x % (x = 0.5, 1, 2, 4) に制御したメソ多孔性シリカ担体 SBA-N<sub>3</sub>(x) を調製した。それらにエチニル基含有配位子前駆体を作用させることで配位子固定化担体 SBA-L<sup>Py,R</sup>(x) を得た。また tert-butylazide を用いたクリック反応によってモデル配位子 L<sup>Py,R</sup> を合成した。次に SBA-L<sup>Py,R</sup>(x) に Fe(OTf)<sub>2</sub>、L<sup>Py,R</sup> に FeCl<sub>3</sub> を作用させることで固定化錯体触媒 Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup>(x) およびモデル錯体 Fe/L<sup>Py,R</sup> を調製した。



Scheme 1 配位子調製

【結果と考察】

(1) モデル配位子を用いた錯形成能の検討: 調製した配位子の錯形成能を検討するため、まずモデル配位子 L<sup>Py2</sup> を用いて、FeCl<sub>3</sub> との反応によりモデル錯体の合成を行った。BPh<sub>4</sub> の塩として得られた錯体の単結晶 X 線構造解析に成功し、配位子と金属が 1:1 の組成からな

る単核錯体{ $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$ }であることが明らかとなった。また固体担体上において二核錯体の形成も考えられることから、反応後に塩基を添加することで二核モデル錯体の合成を検討したところ、CSI-TOF-MS 測定により

モノ ( $\mu$ -オキソ) 二核錯体 { $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^{\text{Py}2})_2]^{4+}$ } の形成が確認された。

次にカルボキシ基を含む配位子  $\text{L}^{\text{Py,COOH}}$  を用いて同様の操作によりモデル錯体を合成し、CSI-TOF-MS 測定により同定を行った。塩基存在下で合成した錯体に関しては、モノ ( $\mu$ -

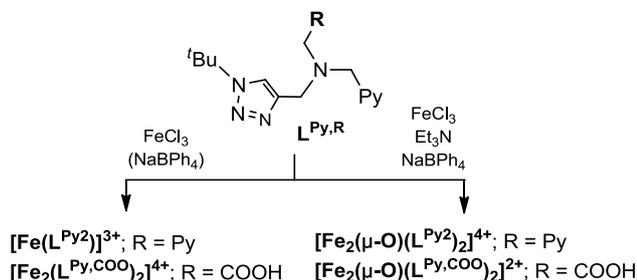
オキソ) 二核錯体  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L}^{\text{Py,COO}})_2]^{2+}$  に対応するピークが観測された一方で、塩基を加えずに合成した場合には、配位子に含まれるカルボキシ基が架橋した二核錯体  $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Py,COO}})_2]^{4+}$  に対応するピークが確認された。以上の結果より固定化錯体において、類似の配位子であってもその分子構造が異なることで担体表面に形成される触媒活性点の構造に大きな差異をもたらすことが示唆される。

**(2) モデル錯体  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$  による  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性化能:** 合成したモデル錯体の  $\text{H}_2\text{O}_2$  に対する反応性を検証するため、低温下において  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応により生じる不安定中間体について、UV-vis スペクトルにより検出を試みた。 $-40^\circ\text{C}$ 、 $\text{Et}_3\text{N}$  存在下で  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$  の THF 溶液に 10 当量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えたところ、溶液は濃い青色を呈し、575 および 700 nm 付近に新たな吸収帯の発生が確認された。この溶液に易酸化性物質であるトリフェニルホスフィンを過剰量添加したところ、吸収帯の消失が確認されたことから、調製した錯体と酸化剤との反応により活性酸素を含む中間体を形成することが明らかとなった。

さらにモデル錯体  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$  の触媒活性を検討した。酸化剤である  $\text{H}_2\text{O}_2$  の逐次滴下することにより、シクロヘキセンの酸化反応を行ったところ、アリル酸化が優先であるものの、エポキシ化やジオール化も進行することが判明した (Table 1)。しかし本均一系反応では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加量に応じて沈殿物を生じ反応が途中で停止してしまった。これは溶液中での触媒分子間の反応による酸化的分解によるものと考えられる。

**(3) 固定化錯体における表面錯体種の推定:** これまでの研究により、配位子 ( $\text{L}$ ) の固定密度に応じて担体表面に形成される錯体種の構造および触媒活性が変化することを見出してきた。

[1] 本研究でもアジド基含有量を制御した  $\text{Fe/SBA-N}_3(\text{x})$  に対し、配位子前駆体を作用させ



Scheme 2 均一系モデル錯体の合成

Table 1  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$  によるシクロヘキセンの酸化反応

Cat.	TON <sup>a</sup>	$(\text{E}+\text{D})/(\text{A}+\text{K})$	
		[E/D]	
$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Py}2})]^{3+}$	81.8	0.49 [4.6]	

$$\text{TON} = (\text{E} + \text{A} + \text{K} \times 2) / \text{Fe}$$

てクリック反応を行うことで **L** の固定量の異なる **Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup>(x)** を調製した (Table 2)。これらに Fe(OTf)<sub>2</sub> の導入を行ったところ、**L** の固定量の少ない **SBA-L<sup>Py,R</sup>(0.5)** では **L** と Fe が 1.0 のモル比で固定されていたのに対し、**L** の固定量が多い **SBA-L<sup>Py,R</sup>(4)** では Fe に対する **L** の固定量が、R = Py のものでは 1.6 倍、R = COOH の場合には 1.3 倍と、やや配位子が過剰であった。これは **SBA-L<sup>Py,R</sup>(4)** のような配位子固定量が多い担体を用いた固定化

錯体では配位子同士が近接しているため、一つの金属に配位子が二つ配位した配位飽和な錯体種 [Fe(L)<sub>2</sub>] が一部形成されていることが考えられる。

**(4) 置換基(R)および L/Fe 比率に応じた触媒活性の差異:** 調製した固定化錯体触媒を用いてモデル錯体と同様の条件下でシクロヘキセンの酸化反応を行った (Table 3)。全ての固定化錯体においてアリル位酸化が優先的に進行していた。またモデル反応において確認されていたジオール(D)の生成が確認されなかったことから、錯体の固定化により担体表面に形成される錯体種もしくは反応場に変化が生じることが示唆された。

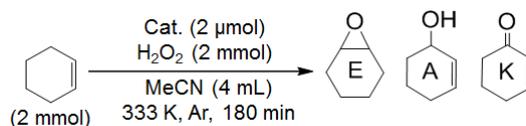
**Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup>(0.5)** について置換基 R に応じた Fe 原子一個当たりの触媒活性 (TON) の差異に注目したところ、R = COOH (15.9) に比べて、R = Py (25.5) の方が高活性を示した (Entry 1, 5)。次に **L** の

固定密度に応じた反応性の変化に注目した。R = Py では配位子固定密度の増加に伴い活性が低下していた (Entry 1-4)。これは前述したとおり、**Fe/SBA-L<sup>Py2</sup>(4)** では配位飽和な錯体種 [Fe(L)<sub>2</sub>] が一部形成しており、それが置換不活性のため触媒活性を示さないことが考えられる。その一方で、R = COOH では **Fe/SBA-L<sup>Py,COOH</sup>(1)** が最も高い活性を示し、**Fe/SBA-L<sup>Py,COOH</sup>(2)** が最も高いエポキシド選択性 (E/(A+K)) を示した (Entry 5-9)。これは表面上で配位子同士が近接している担体では、空気中の酸素に由来するオキシ架橋や配位子に

Table 2 配位子および金属固定量の相関

R	x(%)	L 固定量 (mmol/g)	Fe 固定量 (mmol/g)	L/Fe
Py	0.5	0.083	0.078	1.0
	1	0.10	0.10	1.0
	2	0.18	0.15	1.2
	4	0.37	0.23	1.6
COOH	0.5	0.053	0.053	1.0
	1	0.10	0.11	0.9
	2	0.18	0.16	1.1
	4	0.32	0.25	1.3

Table 3 **Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup>(x)** によるシクロヘキセンの酸化反応



Entry	R	x(%)	L/Fe	TON	E/(A+K)
1	Py	0.5	1.0	25.5	0.45
2		1	1.0	13.2	0.70
3		2	1.2	12.4	0.68
4		4	1.6	13.9	0.71
5	COOH	0.5	1.0	15.9	0.29
6		1	0.9	20.8	0.29
7		2	1.1	19.2	0.60
8		4	1.3	14.4	0.48

$$\text{TON} = (\text{E} + \text{A} + \text{K} \times 2) / \text{Fe}$$

含まれるカルボキシ基が架橋した二核錯体が形成され、そのような活性点構造の変化が反応性に影響を与えていることが考えられる。次にこの反応における固定化錯体の触媒反応後の回収・再利用を行った(Figure 1)。**Fe/SBA-L<sup>Py2</sup>(x)**では  $x = 0.5$  の触媒のみが再利用することで活性が低下していた。これは錯体活性点からの金属流出や、酸化生成物の配位による配位飽和種の形成による失活が原因と考えられる。また **Fe/SBA-L<sup>Py,COOH</sup>(x)**では再利用において  $x = 0.5$  の触媒を除いて再利用時に活性が向上し、エポキシド選択性が低下していた。これはカルボキシ基の状態変化による活性点構造の変化によるものと考えられる。

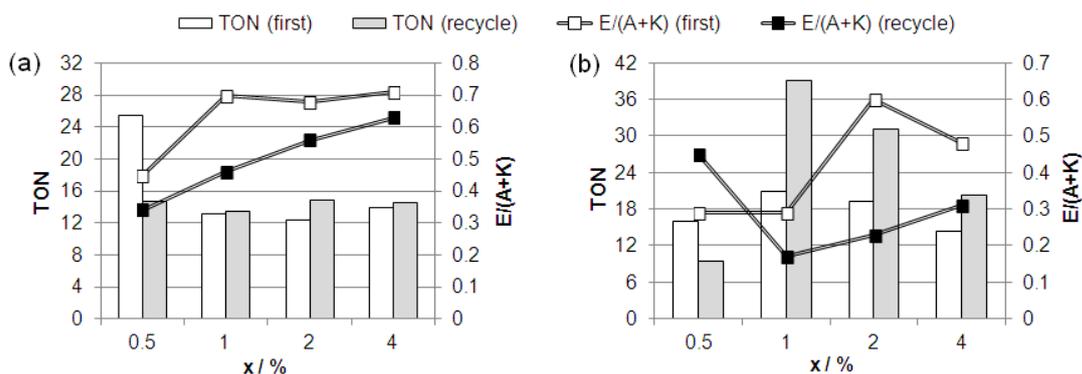


Figure 1 固定化錯体触媒の回収再利用性; (a) **Fe/SBA-L<sup>Py2</sup>(x)** (b) **Fe/SBA-L<sup>Py,COOH</sup>(x)**

**(5) Fe/SBA-L<sup>Py2</sup>(0.5)を用いた基質適用性の検討:** 初回利用時において最も活性の高かった **Fe/SBA-L<sup>Py2</sup>(0.5)**について、様々な基質に対する触媒酸化能を検討した(Table 4)。用いた全ての基質において酸化反応が触媒的に進行する様子が確認された。エチルベンゼン(EB)の酸化では二級炭素の酸化生成物のみが確認され、ラジカル性を持つ活性種により反応が進行していた。しかしスチレン(S)の酸化において主生成物はラジカル的な反応により生成されるベンズアルデヒドであったものの、スチレンオキシドの生成も確認され、さらにチオアニソール(TA)の酸化も進行していたことから親電子的な活性種の生成も示唆された。TPAを支持配位子とした非ヘム鉄モデル錯体と  $H_2O_2$ との反応により形成される  $Fe^{IV}=O$ などのような高原子価オキソ種は親電子的な反応性を示すことが報告されており、本研究で用いた固定化錯体においても同様の活性種が生成していることが考えられる。

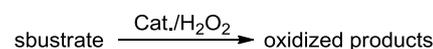
【参考文献】

[1] J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 1191-1199.

【学会発表】

- 「多座ピリジルアミン配位子を用いた均一および不均一系錯体触媒の酸化特性」、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 (富山)
- 「多座ピリジルアミン配位子を用いた均一および不均一系錯体触媒の酸化特性」、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 (滋賀)
- 「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」、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 (沖縄)

Table 4 基質適用性の検討



sbustrate	oxidized products	
	major	miner
		
		
		

# アリル基含有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

引地研究室

中水 彩可 (工学研究科応用化学専攻 201270067)

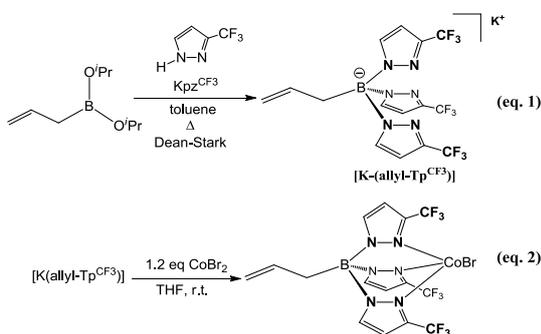
## 1. 緒言

4配位ホウ素アニオン中心に1つのヒドリド基および金属配位基である3個のピラゾリル基が結合したヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(=  $\text{Tp}^{\text{R}}$ ;  $[\text{HB}(\text{pz}^{\text{R}})_3]^-$ 、 $\text{R}$ はピラゾリル基上の置換基)は、(i)アニオン性キレート配位子と金属カチオンとの静電的相互作用に基づく安定な錯体形成、(ii)ピラゾリル基上への置換基導入による金属中心の立体および電子構造の制御が可能、という利点を有していることから、均一系錯体触媒反応に関する研究において多用されている。また  $\text{Tp}^{\text{R}}$  を配位子とする錯体を固体担体に担持することにより不均一系触媒反応に適用した系も報告されているが、これらの固体触媒において、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子錯体はシリカゲル表面のシラノール( $\text{Si-OH}$ )基との相互作用(= 吸着)を介して固定されている。<sup>1</sup>しかし吸着による担持では反応中に錯体分子が溶出してしまうため、固定化錯体触媒としては  $\text{Tp}^{\text{R}}$  自体が担体上に共有結合により固定化されていることが望ましい。ところで当研究室では、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  類縁体と見なせるイミダゾリルボレート配位子のホウ素にアリル基( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ )を導入することで、有機チオール基で修飾したシリカゲル担体に共有結合により固定化し、これを用いた固定化錯体触媒の開発に成功している。<sup>2</sup>そして本研究の前任者はこの手法を適用し、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  のヒドリド基をアリル基に置換した  $\text{allyl-Tp}^{\text{R}}$  の合成およびそのシリカゲル担体への固定化に成功した。<sup>3</sup>しかし開発した固定化錯体触媒における活性点構造と触媒特性の相関等、解明すべき問題が多く残されている。そこで本研究では固定化錯体触媒における活性点構造や反応特性について考察する上で欠かせない  $\text{allyl-Tp}^{\text{R}}$  の錯体化学的特性の解明を目的として、 $\text{allyl-Tp}^{\text{R}}$  を配位子とする  $\text{Co(II)}$  錯体を合成し、その構造や反応性を検討した。さらに固定化錯体触媒における活性点構造の制御要因について検討した。

## 2. 実験

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  $\text{pz}^{\text{CF}_3}$  と  $\text{KOH}$  の脱水縮合により得た1等量の  $\text{pz}^{\text{CF}_3}\text{K}$  を添加し、トルエン中で加熱還流を行うことにより  $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  を合成した(eq. 1)。合成した配位子の錯形成能を確認するため、 $\text{Co(II)-Br}$  錯体を合成した(eq. 2)。

$\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  の THF 溶液に 1.2 当量の  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の THF 溶液を室温で滴下しながら加え、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で抽出した後、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  と hexane の混合溶媒により再結晶を行った。さらに得られた



Coordination chemistry of an allyl group containing tris(pyrazoryl)borate ligand and application for immobilized metallocomplex catalysts : Nakamizu Ayaka (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,

[Co<sup>II</sup>(Br)(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)]に 0.1 M NaOH 水溶液を作用させることでCo(II)-OH錯体の合成も試みた。

配位子固定化担体は以下のように合成した。鋳型となるポリマーミセル存在下でテトラエトキシシランとチオール基リンカーの前駆体である MPTMS を混合することによりチオール基修飾メソポーラスシリカを合成した。TEOS と

MPTMS の仕込み比を調節(TEOS : MPTMS = (100 - X) : X; X= 0.5, 1.0)することで、細孔壁表面のチオール基修飾量を制御し、その後担体表面の残留シラノール基をトリメチルシリル基によりエンドキャップを施すことで **SBA<sup>SH</sup>(X)** を合成した。allyl-Tp<sup>CF3</sup> 配位子を AIBN を開始剤とするチオール-ene カップリング反応を適用することで **SBA<sup>SH</sup>(X)** に allyl-Tp<sup>CF3</sup> 配位子を固定した担体 **SBA<sup>SH-TpCF3</sup>(X)** を調製した。さらに残留チオール基についてはアシル化することで、金属の配位を抑えることも検討した。調製した担体に嫌気下で Co(OAc)<sub>2</sub> および CoBr<sub>2</sub> の有機溶媒溶液を作用させ、対応する固定化金属錯体触媒を得た(Figure 1)。

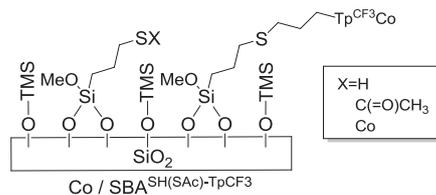


Figure 1. Co / SBA<sup>SH</sup>(SAc)-TpCF<sub>3</sub>

### 3 結果と考察

#### (1). allyl-Tp<sup>CF3</sup> 配位子の合成と錯形成能の検討

allyl-Tp<sup>CF3</sup> 配位子の合成：Dean-Stark 装置を用いてトルエン中で原料化合物を加熱還流することで、目的とする allyl-Tp<sup>CF3</sup> がほぼ定量的に得られた。しかし、Dean-Stark 装置を用いずに加熱還流のみでの反応では、生成物におけるアリル基とピラゾリル基の組成比が目的の allyl-Tp<sup>CF3</sup> に期待される 1 : 3 ではなく、ホウ素上に未反応のイソプロポキシが残留しているビスピラゾリルボレート(= [B(allyl)(O<sup>i</sup>Pr)(pz<sup>CF3</sup>)<sub>2</sub>])が一部生成していることが考えられた。本反応は脱アルコール縮合で進行することから、Dean-Stark 装置を用たことで、反応系が濃縮されて平衡が偏り、allyl-Tp<sup>CF3</sup> 配位子の生成が促進されたのではないかと考えられる。

Co(II)- Br 錯体の合成と同定：合成した Co(II)錯体は青色を呈しており、この錯体の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の UV-vis スペクトルを測定したところ、4 配位四面体型 Co(II)種に典型的な吸収帯 (nm(ε / M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>); 669(329), 629(207), 596(122))を与えた。さらに X 線結晶構造解析を行ったところ、Figure 2 に示すような分子構造であることが明らかとなった。以上の結果より allyl-Tp<sup>CF3</sup> 配位子は、錯体形成時に分解することなく、通常の Tp<sup>R</sup> 配位子と同様に三脚型三座配位子として機能することが判明した。

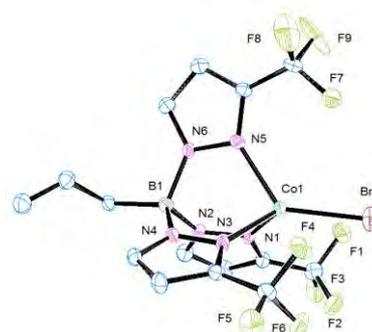


Figure 2. [Co<sup>II</sup>(Br)(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)]の構造

#### (2). [Co<sup>II</sup>(Br)(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)]と NaOH 水溶液との反応

Tp<sup>R</sup> を配位子とする錯体のうちヒドロキソ錯体(Tp<sup>R</sup>M-OH)は、その塩基性に基づき過酸化水素をはじめとする弱酸性物質 HX との脱水縮合反応により様々な錯体への変換が容易に行

える。従って本研究においても、有用な前駆体となりえるM-OH 錯体の合成を検討した。得られた  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Br})(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})]$  錯体の toluene 溶液に 0.1 M NaOH 水溶液を反応させたところ、溶液は青色から赤紫色

に変化した(eq. 3)。溶媒を留去することにより得た赤紫色固体は IR スペクトルにて  $3711\text{ cm}^{-1}$  に O-H 伸縮振動に由来するピークを与えたことから、期待通り  $\text{Co}(\text{II})\text{-OH}$  錯体が生成しているものと推測した。しかし、この赤紫色固体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、貧溶媒である hexane を添加して再結晶化を試みたところ、淡黄色を呈する結晶が得られた。X 線結晶構造解析の結果、淡黄色錯体は  $\text{Co}(\text{II})$  中心を 2 分子の  $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  が配位した錯体であることが判明した(Figure 3)。従って、 $\text{Co}(\text{II})\text{-Br}$  錯体と NaOH 水溶液の反応に際しては、 $\text{Br}^-$

と  $\text{OH}^-$  の交換だけでなく  $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  の脱離とその後の再構成による  $[\text{Co}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})_2]$  の生成も併発していることが判明した。粗精製により得た  $\text{Co}(\text{II})\text{-OH}$  錯体(ただし  $[\text{Co}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})_2]$  も含む)の THF 溶液に室温で  $\text{H}_2\text{O}_2$  あるいは *tert*-BuOOH を作用させ、UV-vis スペクトルの変化を 3 時間追跡したところ、いずれの酸化剤においても、溶液は褐色に変化し、反応の進行が認められた。一方、単離した  $[\text{Co}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})_2]$  錯体についても同様の操作を行ったところ、UV-vis スペクトルは全く変化しなかった。従って  $\text{Co}(\text{II})\text{-OH}$  錯体は  $\text{OH}^-$  の塩基性のために過酸化剤との反応が進行しやすいのに対し、配位飽和な  $[\text{Co}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})_2]$  において、 $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  は置換不活性であると考えられる。

### 3. 固定化 $\text{Co}(\text{II})$ 錯体触媒の調製

調製した固定化  $\text{Co}$  錯体触媒の金属固定量を Table 1 にまとめた。金属塩の MeOH 溶液を用いた触媒では金属固定量が少なく、この理由としては、固定されている  $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  配位子の一部が加水分解していることが考えられる。また、金属塩の MeCN 溶液を用いた触媒では、ほぼ配位子と金属の比率が 1 : 1 となった。また、 $\text{Co}(\text{OAc})$  の MeCN 溶液を使用した場合に金属固定量が若干多くなっており、これは酢酸イオンが架橋配位子となり配位子以外に保持されている  $\text{Co}$  が存在するためと考えられる。さらに、 $\text{CoBr}_2$  /  $\text{SBA}^{\text{SAC-TpCF}_3}$  について UV-vis-NIR スペクトルを測定したところ、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Br})(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})]$  の UV-vis スペ

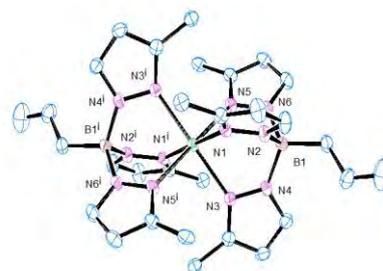
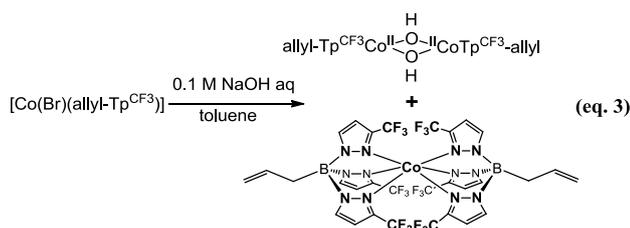


Figure 3.  $[\text{Co}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})_2]$  の構造  
( $\text{CF}_3$  基の F は省略)

調製 溶媒	金属源	Co 固定量 (mmol/g)	L / M
	MeOH	$\text{Co}(\text{OAc})_2$	
	$\text{CoBr}_2$	0.029	1.8
MeCN	$\text{Co}(\text{OAc})_2$	0.065	0.8
	$\text{CoBr}_2$	0.042	1.2

SH 固定量=0.052 mmol/g,  $\text{Tp}^{\text{CF}_3}$  固定量=0.051 mmol

クトルと同様に500~700 nm間に収帯が見られたことから、固定化錯体触媒上におけるCo(II)活性点構造は[Co<sup>II</sup>(Br)(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)]に類似した4配位四面体型構造であることが考えられる。

#### 4. シクロヘキサンの酸化活性試験

調製した固定化Co錯体触媒およびallyl-Tp<sup>CF3</sup>を配位子とするCo(II)錯体触媒について、*tert*-BuOOHを酸化剤としたシクロヘキサンの酸化活性を検討した。固定化錯体触媒を用いた不均一系反応では金属量を1 μmol、Co(II)錯体による均一系反応では触媒金属量を4 μmolとして反応を行った。[Co<sup>II</sup>(Br)(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)]による反応では、ケトンの生成量が多いことからCo中心での酸化剤の活性化によって発生したラジカル種(=Co-O•)が寄与している度合いが高いものと考えられる。しかし、[Co(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)<sub>2</sub>]錯体ではペルオキシドの生成量が多く、外圈的な電子移動による過酸化物の分解と、それにより生じたフリーラジカルによる自動酸化が進行したと考えられる。さらに、均一系反応に比べ不均一系反応における活性が高くなっていることから、担体に固定することで触媒の分解が抑制されていることが明らかとなった。反応後、すべての固定化錯体触媒において金属及び配位子の流出は見られなかった。

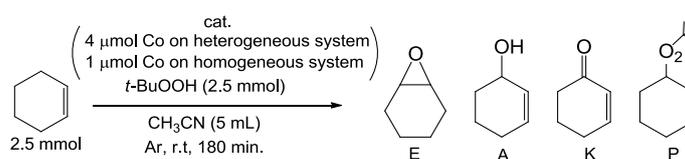


Table 2. シクロヘキサンの酸化活性試験

Catalyst	生成物量 (μmol)				<sup>a</sup> TON	
	E	A	K	P		
[Co(Br)(allyl-Tp <sup>CF3</sup> )]	5.59	6.45	41.93	33.57	32.18	
[Co(allyl-Tp <sup>CF3</sup> ) <sub>2</sub> ]	12.00	3.66	22.49	58.49	29.73	
Co(OAc) / SBA <sup>SAC</sup> -Tp <sup>CF3</sup>	MeOH	3.32	12.18	30.23	40.65	122.31
	MeCN	4.03	13.46	60.45	39.05	117.92
CoBr / SBA <sup>SAC</sup> -Tp <sup>CF3</sup>	MeOH	1.53	8.94	23.36	25.39	114.22
	MeCN	2.23	9.12	26.44	31.63	95.42

SH= 0.052 mmol/g, Tp<sup>CF3</sup>= 0.051 mmol/g

<sup>a</sup> TON = (epoxide + alcohol + 2 × ketone + peroxide) / Co

[参考文献]

1. M. M. Díaz-Requejo, T. R. Belderrain, *Organometallics*, **19**, 285 (2000).
2. S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **52**, 845 (2009).
3. 葛西健志 平成 23 年度神奈川大学大学院修士論文
4. J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Dalton Trans.* 5287 (2006).
5. S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Ohzu, Y. Moro-oka, M. Akita, *Chem. Eur. J.*, **7**, 5011(2001)

[学会発表]

1. “ホウ素含有アニオン性ポレート配位子を有する固定化錯体触媒の開発”, 第 62 回錯体化学討論会, 2012 年 9 月(富山).
2. “Tp 配位子のシリカゲルへの固定とその応用”, 第 93 春季年会, 2013 年 3 月(滋賀).
3. “アリル基含有トリスピラズリルポレート配位子の錯体学的特性の解明と固定化錯体触媒への展開”, 第 62 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月(沖縄)

## 1. 緒言

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( $\text{WO}_3$ )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、 $\text{WO}_3$ 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。光触媒活性はアセトアルデヒド及び酢酸の酸化分解反応を用いて評価した。

## 2. 実験

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/ $\text{WO}_3$ の場合、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PtPb NPs/ $\text{WO}_3$ 、PtAu NPs/ $\text{WO}_3$ の場合、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用い、 $\text{NaBH}_4$ を還元剤として用いた。PtPbの $\text{WO}_3$ の酸化サイト、還元サイトへの選択的な担持方法として、Ptを光析出法により還元担持させたPt/ $\text{WO}_3$ を光触媒の前駆体とした。酸化サイトへの担持では $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を前駆体とし光析出法の酸化反応を利用して酸化サイトへ $\text{PbO}_2$ をPt/ $\text{WO}_3$ 上へ酸化析出させた後、不活性雰囲気下でPtを $\text{NaBH}_4$ により担持させた

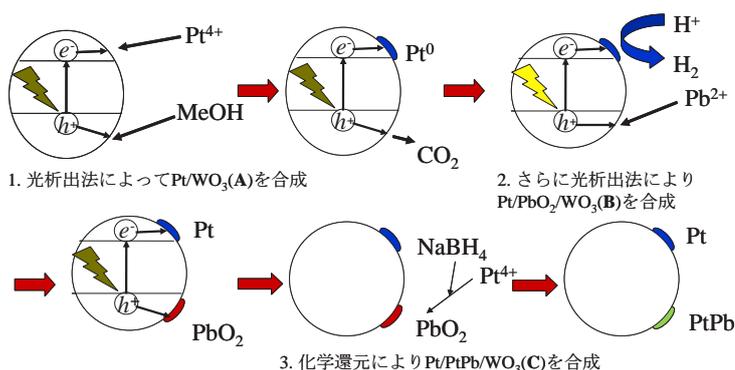


Fig.1 光触媒反応を用いて酸化サイトへ選択的にPtPbの助触媒担持を行うための合成スキーム

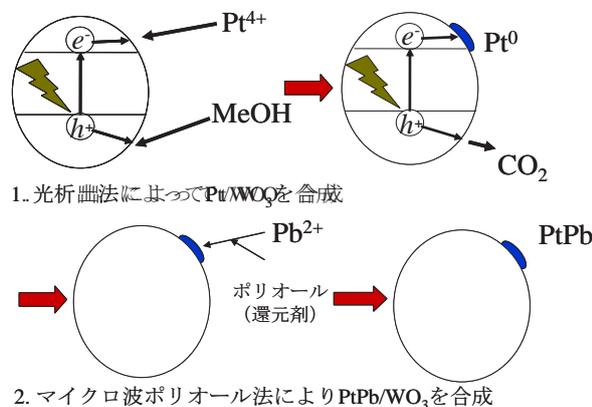


Fig.2 光触媒反応を用いて還元サイトへ選択的にPtPbの助触媒担持を行うための合成スキーム

(Fig.1)。還元サイトの担持では、光析出法の還元反応を利用して  $\text{WO}_3$  の還元サイトに担持した Pt を用いて、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を前駆体としマイクロ波ポリオール法により  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  上へ PtPb を担持させた(Fig.2)。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 ( $1.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 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、閉鎖循環装置を用いて、波長 420 nm 以上の光を照射することにより行い、気相成分の分析はガスクロマトグラフィー(GC-8A, Shimadzu)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### (1) $\text{PtPb}/\text{WO}_3$ の合成及び光触媒活性評価

Fig.3 に  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を触媒合成の出発物質とし、還元剤として  $\text{NaBH}_4$  を用いて合成した  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  および  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  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、 $\text{WO}_3$  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。 $\text{WO}_3$  上での PtPb, Pt の合成過程において、 $\text{WO}_3$  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  $\text{WO}_3$  に起因すると推察されたため、大気下、 $100^\circ\text{C}$  で処理を行ったところ、助触媒担持  $\text{WO}_3$  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、Fig.4 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、 $100^\circ\text{C}$  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  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  を得られることを確認した。

Fig.5 に 0.1 wt% 担持  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  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( $\text{CO}_2$ )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。 $\text{WO}_3$  においては、 $\text{CO}_2$  の生成量は 100 min 後付近から定常値に達

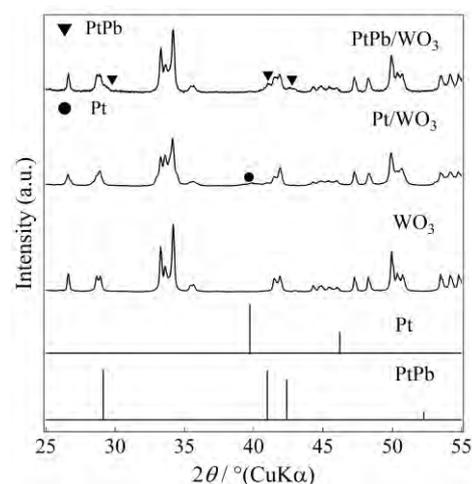


Fig.3 合成した  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  および合成に用いた  $\text{WO}_3$  の  $p$ XRD 測定結果.

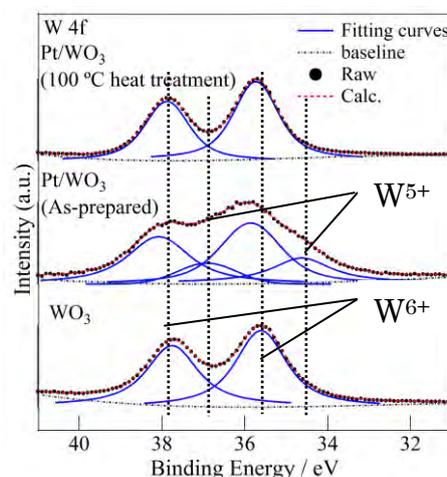


Fig.4 XPS 測定による  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  上のタングステンの熱処理に伴う酸化数の変化の検討.

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）

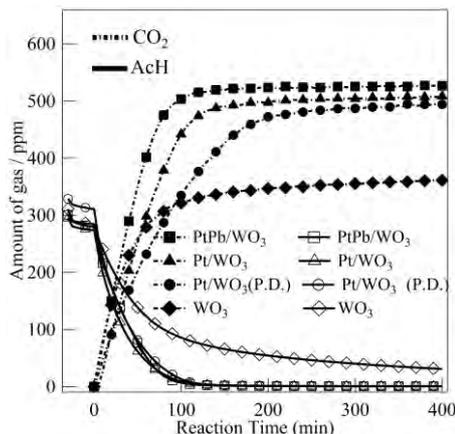


Fig.5 種々の光触媒サンプルの酢アルデヒド分解における二酸化炭素生成量およびアセトアルデヒドの減少量の経時変化

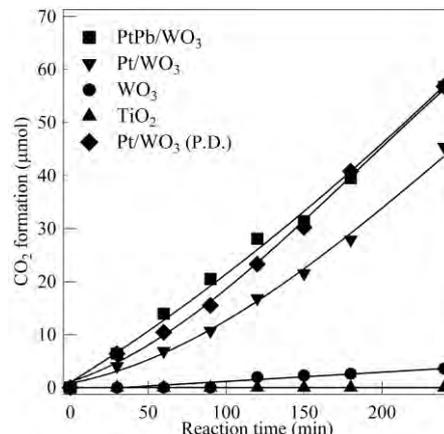


Fig.6 種々の光触媒サンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

においては、1 wt%Pt/WO<sub>3</sub> の経時変化

wt%PtPb/WO<sub>3</sub> が 1 wt%Pt/WO<sub>3</sub> と同等の活性を示す結果が得られた(Fig.6)。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と考察した。

## (2) PtPb ナノ粒子の酸化または還元反应用助触媒としての選択的担持方法の検討及び光触媒活性評価

(1)においては化学還元法を用いて WO<sub>3</sub> 表面に助触媒をランダムに固定したが、ここでは反応サイトに選択的に助触媒を固定することを検討した。Fig.1 に示した合成スキーム中のサンプル A, B, C を用いて酢酸の酸化分解反応を検討した結果を示す(Fig.7)。0.5 wt%の PbO<sub>2</sub> の光析出による担持を行った試料(B)の光触媒活性は前駆体の Pt/WO<sub>3</sub>(A)よりも高く、さらに Pt<sup>4+</sup>イオンと還元剤を用いて PbO<sub>2</sub> を PtPb に変化させた場合(C)は CO<sub>2</sub> 生成速度が 20 μmol/h とより高い触媒活性が得られた。比較として、PbO<sub>2</sub> に Pt を反応させた場合のサンプルにおける Pt 元素の担持量の増加と同量の Pt を Pt/WO<sub>3</sub> に担持させた場合(D)においては、光触媒活性は Pt/PtPb/WO<sub>3</sub> よりも下回った。このことから、サンプル C が高い活性を示したのは、単純な Pt の担持量の増加でなく、PtPb の形成によるものと考えられる。

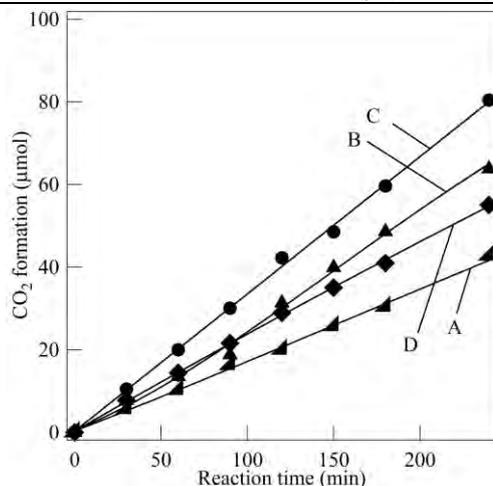


Fig.7 酸化反応サイトに助触媒担持を行った光触媒サンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化 (A) Pt/WO<sub>3</sub>, (B) Pt/PbO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, (C) Pt/PtPb/WO<sub>3</sub>, (D) Pt/Pt/WO<sub>3</sub>

Fig.8 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。

### (3) PtAu/WO<sub>3</sub> の合成及び光触媒活性評価

Fig.9 に PtAu/WO<sub>3</sub> 試料による酢酸の酸化分解反応測定の結果を示す。PtAu/WO<sub>3</sub> は化学還元法により合成された Pt/WO<sub>3</sub> を上回る酢酸の酸化分解活性を示した。

これらの結果から、金属間化合物ナノ粒子は助触媒として担持させた場合、Pt と同等、または Pt を上回る酢酸の酸化分解反応活性を示すことが観測され、電気化学反応で示されていた金属間化合物が持つ ORR の触媒活性は光触媒における ORR においても有効であることを見出した。また金属間化合物の担持方法を制御することによって、さらに光触媒活性を向上させることができることが観測できた。

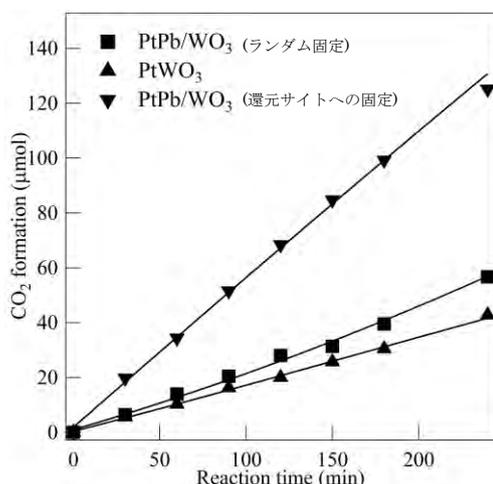


Fig.8 還元反応サイトに助触媒担持を行ったサンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

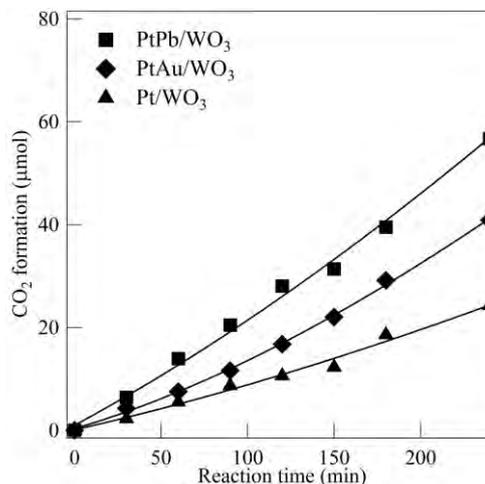


Fig.9 PtAu/WO<sub>3</sub> の酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

#### [参考文献]

- (1) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780, (2008).
- (2) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo and H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B148 (2008).
- (3) H. Abe, F. Matsumoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5452 (2008).

#### [学会発表]

- (1) 津田喬史, Govindachetty Saravanan, 郡司貴雄, 田邊豊和, 阿部英樹, 小林玄器, 松本太 「白金系金属間化合物の合成」電気化学会第 80 回大会, 宮城, 3/29-31 (2013).
- (2) 津田喬史, Govindachetty Saravanan, 橋本真成, Arockiam 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/光触媒の合成と光触媒活性の評価」電気化学会秋季大会, 東京, 9/27-28 (2013).
- (3) T. Tsuda, G. Saravanan, A. J. Jeevagan, M. Hashimoto, S. Kaneko, G. Kobayashi, F. Matsumoto, “Synthesis of Intermetallic Nanoparticles as co-catalyst on Anatase TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity”, ECS 224<sup>th</sup> Meeting, San Francisco, USA, Oct. 27-Nov. 1 (2013).
- (4) 津田喬史, Govindachetty Saravanan, 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/WO<sub>3</sub> 光触媒の合成と触媒特性」光機能材料研究会第 20 回シンポジウム, 東京, 12/13 (2013).

## 緒言

固体高分子型燃料電池の電極触媒として Pt が使用されているが、空気極、燃料極ともに十分な触媒特性が得られず、一酸化炭素などによる被毒が原因で触媒活性が低下するなどの問題が残っている。我々は電極触媒として従来の Pt 触媒に第二元素を導入することによって形成される合金を適用し、従来の電極触媒活性が大幅に向上したことを見出している<sup>1-2)</sup>。本研究では、電極触媒に着目し、触媒の結晶構造、電子状態を変化させることによって、電極触媒活性がどのように変化するかについて検討した。

## 実験

カソード触媒(Pt<sub>3</sub>Ti/carbon black)のナ粒子(NPs)の合成は、Schlenk line を用いて、ノ室温、不活性雰囲気下で行った。前駆体として Pt(COD)Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Ti (THF)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を用いた。それぞれの前駆体を溶媒中で担持体のカーボンブラック(CB)及び金属前駆体と同時還元することによって、CB 担持 NPs 触媒を得た。Pt<sub>3</sub>Ti NPs においては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 Pt<sub>3</sub>Ti NPs を得た。またアノード触媒(PtPb/CB)は Ethylene Glycol (EG)を溶媒と還元剤として使用し、CB と Pt の前駆体 Dichloro(cycloocta-1,5-diene)platinum(II)と Pb の前駆体 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O を混合させ、マイクロ波を照射することによって 1 段階合成法による PtPb/CB を得た。同様に EG を使用し、Pt/CB 触媒と Pb の前駆体を混合させ、マイクロ波を照射することによって、2 段階合成法により PtPb/CB を得た。電極触媒活性の評価は、直径 5 mm のグラッシーカーボン電極上に Nafion を用いて NPs/CB あるいは NPs/TiO<sub>2</sub> を固定し、電気化学的処理を行った後、酸素飽和 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中において、2000 rpm, 10 mVs<sup>-1</sup> の条件を用いて回転電極ボルタンメトリーを行った。

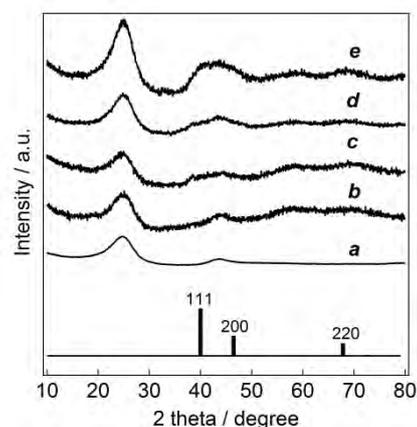


Figure 1 XRD 測定結果(a)カーボン(b) Pt<sub>3</sub>Ti/CB および各温度(c)300 (d)500 及び(e) 900 °C でアニール処理を施した Pt<sub>3</sub>Ti/CB

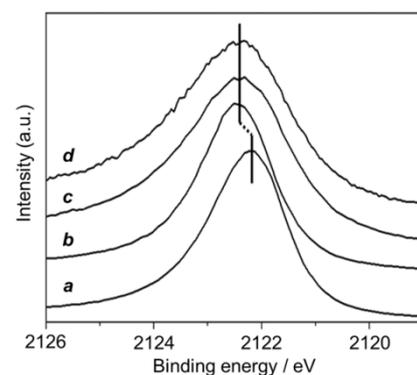


Figure 2 (a) Pt (バルク), (b) Pt<sub>3</sub>Ti 金属間化合物(バルク), (c)未処理 Pt<sub>3</sub>Ti/CB 及び(d) 900 °C でアニール処理を行った XPS 測定結果(Pt 3d)

## 結果および考察

### 1. Pt-Ti NPs の結晶構造と ORR 活性の関係

Fig. 1 に合成した Pt<sub>3</sub>Ti/CB および各温度でアニール処理を施した触媒の XRD 測定結果を示す。Pt<sub>3</sub>Ti において fcc 構造に起因するピークが観察され、40°付近においてアニール温度の上昇に伴いそれらのピークの強度が大きくなっていることが観察された。この(111)面のピークは Pt の fcc タイプの結晶形においても観察されるが、XPS の結果から(Fig. 2) Pt<sub>3</sub>Ti 及び Pt のバルク材料の 3d ピークを比較すると、ピークシフトが生じており、合成したアニール前後の Pt<sub>3</sub>Ti/CB は Pt<sub>3</sub>Ti のバルク材料と完全に一致していることが観察され

たことにより、Pt と Ti のナノ粒子は合金状態であることが考えられる。また Fig. 3 に得られた Pt<sub>3</sub>Ti/CB のアニール前後の TEM 像を示す。Pt<sub>3</sub>Ti NPs はカーボン上で高分散しておりアニール処理を施していない触媒と 900 °C アニール処理を施した触媒において粒子径の変化がほとんど観察されなかった(Fig. 3-(A, C) 挿入図)。この結果は粒子径や分散度が変化することなく Pt と Ti の結晶化度合いのみが向上したことが示唆している。また HR-TEM 像から、900 °C における Pt<sub>3</sub>Ti NPs においてはアニール前では観察されなかったファセット構造が観察され (Fig. 3D), それらの粒子に関する Fast-Fourier transformation (FFT) により得られた逆格子像においても Pt<sub>3</sub>Ti における fcc 構造特有のスポットが観察された(Fig. 3-(B, D) 挿入図)。さらに 900 °C における Pt<sub>3</sub>Ti ではスポットがより鮮明に観察されることからアニール処理を施した Pt<sub>3</sub>Ti NPs は結晶化度合いが進行していると考えられることができる。Fig. 4 に各温度における Pt<sub>3</sub>Ti /CB 触媒の ORR 活性測定結果を示す。ORR 活性において各温度でアニールされた Pt<sub>3</sub>Ti/CB は Pt/CB よりも Onset Potential(還元反応が開始電圧)が高い結果が観測された。また原子の秩序性が低い Pt<sub>3</sub>Ti/CB において ORR 活性が高く、結晶化の度合いが高くなると活性が低下する挙動が観察された。この理由は

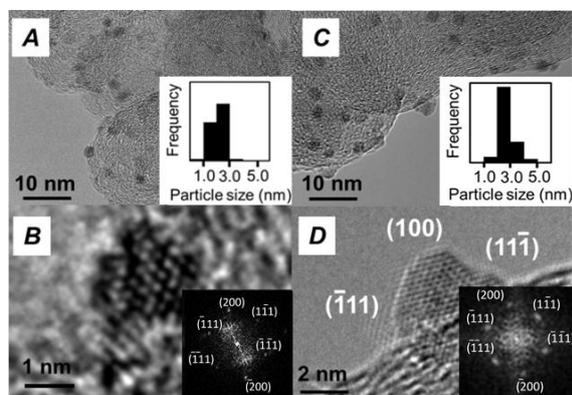


Figure 3 (A, B)合成した Pt<sub>3</sub>Ti/CB 及び(C, D)900 °C でアニール処理した Pt<sub>3</sub>Ti/CB の TEM 像  
挿入図 : (A, C) 粒子径分布及び (B, D)ナノ粒子の FFT パターン

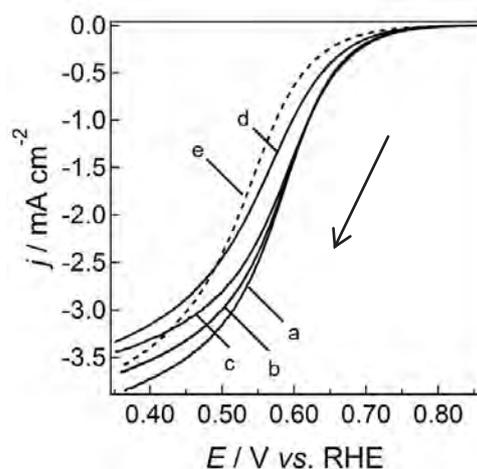


Figure 4, 合成した (a) Pt<sub>3</sub>Ti/CB, 各温度 (b) 300, (c) 500, 及び (d) 900 °C でアニール処理した Pt<sub>3</sub>Ti/CB 及び (e)Pt/CB の ORR 活性に関するボルタモグラム

れた逆格子像においても Pt<sub>3</sub>Ti における fcc 構造特有のスポットが観察された(Fig. 3-(B, D) 挿入図)。さらに 900 °C における Pt<sub>3</sub>Ti ではスポットがより鮮明に観察されることからアニール処理を施した Pt<sub>3</sub>Ti NPs は結晶化度合いが進行していると考えられることができる。Fig. 4 に各温度における Pt<sub>3</sub>Ti /CB 触媒の ORR 活性測定結果を示す。ORR 活性において各温度でアニールされた Pt<sub>3</sub>Ti/CB は Pt/CB よりも Onset Potential(還元反応が開始電圧)が高い結果が観測された。また原子の秩序性が低い Pt<sub>3</sub>Ti/CB において ORR 活性が高く、結晶化の度合いが高くなると活性が低下する挙動が観察された。この理由は

HR-TEM 像から結晶化の度合いが大きくなるに従って、(111)と(001)面が NPs 表面に露出し、この面の触媒活性が低いことによると考察した<sup>3)</sup>。

## 2. 2段階合成による PtPb 触媒の構造解析と触媒活性

Fig. 5 に合成した各触媒の XRD 測定結果を示す。1段階及び2段階で合成したサンプルの結果において、主生成物は PtPb であり、また2段階合成の PtPb においては Pt のピークは観察されず、PtPb と帰属されるピークと一致することが確認できた。しかし、38°付近において Pt<sub>3</sub>Pb(111)に特徴づけられるピークがわずかに観察され、Pt<sub>3</sub>Pb も存在していることがわかり、その影響で PtPb に起因するピークが低角度側にピークシフトしていることが観察された(Fig. 5-B 破線部分)。

この結果から2段階合成によって一つの粒子に PtPb 及び Pt<sub>3</sub>Pb 層が共存した状態を形成することができたといえる。Fig. 6 に合成した各触媒の XPS 結果を示す。XPS を用い表面分析を行ったところ、合成した PtPb は Pt のピークからケミカルシフトが生じておりそのシフト度合いは純粋な PtPb バルク材料のシフト値と一致することから表面層では完全に Pt と Pb は 1 : 1 の組成比であり、内部において Pt<sub>3</sub>Pb 層が形成されていると考えた。

STEM-EDS から得られた一つの粒子中の元素分布からもこれらの考察を支持する結果が得られている。HR-TEM 像からは1段階合成法で得られたサンプル(Fig. 7A)では PtPb の均一なパ

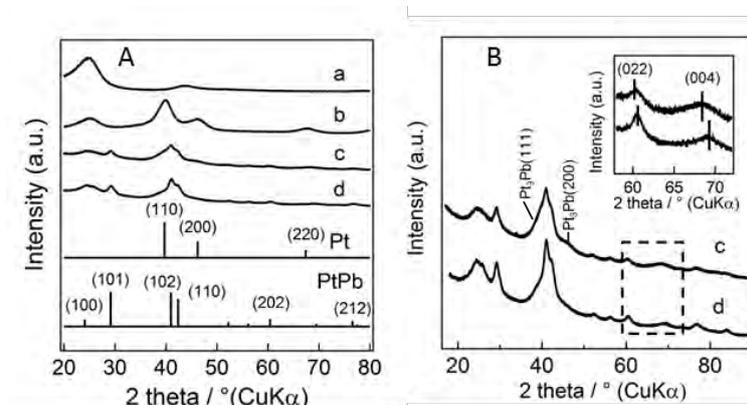


Figure 5 各触媒の X 線回折図形 (A), (B). カーボン(a), 20 wt% Pt/CB (b) 2段階 PtPb/CB (c), 1段階 PtPb/CB (d)

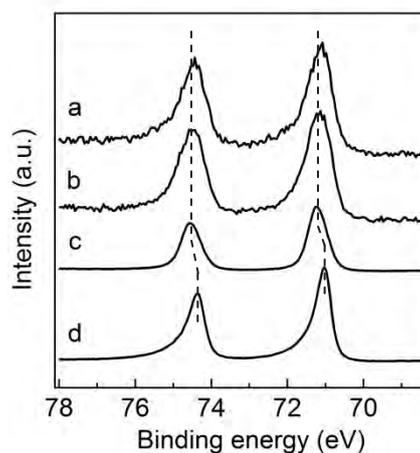


Figure 6 合成した (a) 1段階 PtPb/CB, (b) 2段階 PtPb/CB, (c) PtPb バルク及び(d)Pt バルクの XPS 測定結果

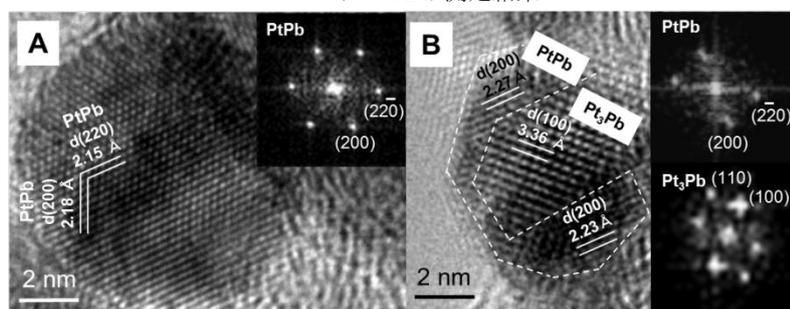


Figure 7 1段階合成 PtPb(A)及び1段階合成 PtPb(B)の HR-TEM 像。挿入図: HR-TEM から得られた FFT パターン

ターンが観察されたが、2段階合成で得られたサンプル(Fig. 7B)では二つの構造が見られ、FFTパターンでも確認でき上述の考察を支持している。さらに2段階合成のサンプル表面のPtPb層の格子間隔は0.1 nm程度膨張していると見積もることができた。Fig. 8にPt/CBとPtPb/CBによるエタノールの

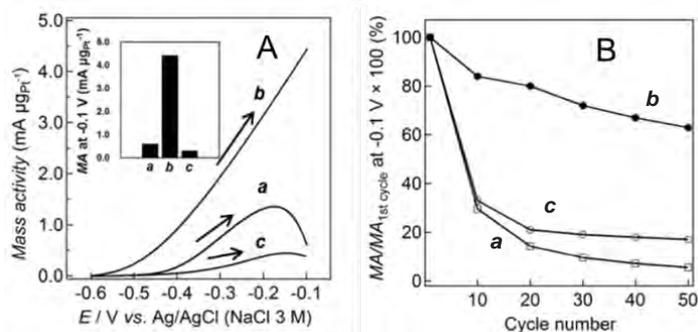


Figure 8 (A)エタノールの酸化反応及びサイクルテスト(B)1段階合成PtPb/CB(a), 2段階合成PtPb/CB(b),市販Pt/CB(c).

酸化反応に関するボルタモグラム(A)及びエタノール電解質中のサイクルテスト結果(B)を示す。酸化反応において2段階合成法によって得られたサンプルが最も高い触媒活性を示した。また、2段階合成のPtPbのサイクルテストにおいても劣化の少ない良好な結果を示した。これらの違いは、異なる合成法によるPtPbナノ粒子の表面構造に起因し、2段階合成サンプルのPtPb層は格子が膨張したことにより、酸化反応の中間体であるCOの触媒表面への被毒が軽減した結果によるものによると考えられる。

#### [参考文献]

- 1) F. Matsumoto, et al, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B148 (2008).
- 2) H. Abe, F. Matsumoto et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5452 (2008).
- 3) P.C. Jennings, B.G. Pollet and R.L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 3134 (2012).

#### [学会発表]

1) 郡司 貴雄, 松本太, “酸化チタン担持白金系合金触媒を用いた酸素還元特性の向上”, 2013年度秋季電気化学講演大会, 東京工業大, 2013/9/29.

2) T. Gunji, F. Matsumoto et al. “Enhanced Catalytic Oxygen Reduction Performance from Titania Supported PtPb Nanoparticles”, ECS 224<sup>th</sup> meeting, San Francisco, 28-Oct.-2013.

#### [発表論文]

- 1) Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reactions (ORRs) by Carbon-supported High-index-facet Pt-Ti Nanoparticles. Takao Gunji et al, (submitted to chem. comm.)
- 2) Long-term Stable Oxygen-Reduction Performance of Titania-supported PtPb Nanoparticles. Takao Gunji et al, (submitted to Catalysis Science & Technology)
- 3) Enhancement of Alkaline Ethanol Oxidation on Ordered Intermetallic Pt<sub>3</sub>Pb-PtPb Core-Shell Nanoparticles Prepared by Converting Nanocrystalline Metals to Ordered Intermetallic Compounds, Takao Gunji et al, (in preparation)

## 1. 緒言

Methyl Cellulose (MC)は生体および環境調和型の水溶性高分子であり、熱可逆性のヒドロゲルを形成する。加熱により MC と水の相分離が生じ MC 鎖がメトキシ基間の疎水性相互作用によって凝集して絡み合い、ネットワークを形成することで白濁しゲル化する<sup>1)</sup>。MC のゲル化温度は約 343 K であるが、polyethylene glycol (PEG)の添加によりゲル化温度が低下する<sup>2)</sup>。MC ヒドロゲルは高温、白色であり、室温では無色透明のゾル状態である。そのため室温でのゲルの分析法は限定される。冷却ゲルであるアガロース、ヒアルロン酸、加熱ゲルであるカルボキシメチルセルロース(CMC)を、PEG-水系に添加した3成分の試料では、一度ゲル化した後ゾル状態にした試料はゲル化前と水の状態が異なり、PEG と相互作用する水分子が減少し水の運動性が高くなることがわかった<sup>3)</sup>。このことから一度ゲル化しゾル状態に戻した試料を室温で測定しても、ゲル中の水の状態分析が可能である<sup>4,5)</sup>。ゲル中の水の状態分析は、示差走査熱量測定法(DSC), 近赤外分光法(NIR), 核磁気共鳴分光法(<sup>17</sup>O NMR)により可能である<sup>6)</sup>。また、粘弾性測定によりゲルの構造やゲル化のメカニズムについて検討されている<sup>7-10)</sup>。これまでに、MC50, 400, 1500 の水溶液に PEG を ethylene oxide (EOX)ユニットのモル分率 0.01, 0.07 添加した試料の水の状態分析を行ってきた<sup>11,12)</sup>。ゲル中の水の状態を維持する期間は MC の分子量, PEG の分子量やモル分率により異なるが、最大 72 時間まで維持することがわかっている<sup>11,12)</sup>。PEG の代わりに塩を添加した場合も同様にゲル中の水の状態を維持し、ゲル中の水の状態を維持する期間は陽イオン半径に伴い長くなる<sup>13)</sup>。本研究では、MC4000 をとりあげ、MC-PEG-水系において PEG の濃度の影響を検討するため、EOX モル分率 0.01~0.07 の MC ヒドロゲル中の水の状態分析を行った。また、DSC-Raman によりゲル化過程のラマンスペクトルを測定し、昇温過程での粘度測定,<sup>17</sup>O NMR 測定の結果と比較した。PEG の水溶液に塩を添加することにより PEG と水の相互作用は弱まり、PEG に束縛される水分子が減少する<sup>14)</sup>ことから、MC-PEG-塩-水の4成分系の水の状態について検討した。

## 2. 実験

MC は、MC4000 (Wako)、PEG は PEG1500, PEG6000, PEG10000 (MERCK)を使用した。塩は LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl (Wako)を使用し、濃度は 0.10 mol/L とした。測定は粘度計(AND SV-10), DSC (SII NT EXSTAR X-DSC7000), NIR (JASCO UV/VIS/NIR V570), <sup>17</sup>O NMR (JEOL JNM-ECA400), DSC-Raman (Perkin Elmer Raman Station 400F, DSC 8500)により行った。4章ではさらに SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC 製の POLYMER Sample Kit-Catalog Number 205 の標準試料である Polyvinyl Alcohol (PVA), High-density Polyethylene (HDPE)を用い、測定は DSC (SII NT EXTAR DSC6220), TGA (SII NT EXTAR TG/DTA7200), EGA-MS (Canon ANELVA Technix TIAS-254)により行った。

### 1章 メチルセルロースヒドロゲルのゲル化過程に対する PEG の影響<sup>d,l,m)</sup>

MC-水系に PEG6000 を添加した試料について、ゲル化温度を粘度測定により検討した。EOX モル分率 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07 添加した試料のゲル化温度はそれぞれ 332 K, 331 K, 331 K, 331 K, 329 K, 325 K であった。EOX モル分率 0.05 と 0.07 でゲル化温度に変化がみられたため、MC4000-水系, MC4000-PEG6000(0.05)-水系, MC4000-PEG6000(0.07)-水系をとりあげ、<sup>17</sup>O NMR 測定, DSC-Raman 測定を行い、ゲル化過程を検討した。MC4000-PEG6000(0.05)-水系の <sup>17</sup>O NMR スペクトルのピーク強度は、昇温に伴

い増加したが、MC4000-水系, MC4000-PEG6000(0.07)-水系は 333 K まで増加し 343 K で減少した。 $T_2$  は 333 K まで増加後、MC4000-PEG6000(0.07)-水系のみ 343 K で大きく増加した。343 K で 3 種類の試料全ての  $T_2$  は同じ値となった。DSC-Raman 測定の結果、MC4000-水系は昇温によりゲル化することで、-OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, C-C のピーク強度が低下した。MC4000-PEG6000(0.05)-水系では、ゲル化によるラマンスペクトルのピーク強度に変化がみられず、MC4000-PEG6000(0.07)-水系はゲル化によりラマンスペクトルのピーク強度が増加した後、333 K 付近で低下した。MC4000-水系と同様の傾向を示した。以上のことから、高感度入力補償型 DSC と高精度レーザーラマン分光の組み合わせによりヒドロゲルのゲル化過程の測定が可能であることがわかった。MC ヒドロゲルは PEG の添加によりゲル化過程が変化し、EOX モル分率 0.05 と 0.07 で異なることがわかった。

## 2 章 メチルセルロースヒドロゲルに対するポリエチレングリコール添加の影響<sup>a,c,e,g)</sup>

1 章では MC4000-PEG6000-水系について、昇温過程での状態分析を行った。その結果、EOX モル分率 0.05 以上でゲル化温度が低下し、0.05 と 0.07 でゲル化過程が異なることがわかった。2 章では EOX モル分率 0.05 以下の試料も含め、EOX モル分率 0.01~0.07 に調製した試料の水の状態分析を行った。粘度測定によるゲル化過程の検討では、PEG のモル分率 0.01 ではゲル化前後でゲル化過程に大きな差異がみられなかったが、PEG のモル分率 0.02~0.04 では一度ゲル化した試料はゲル化温度が低下することがわかった。PEG のモル分率 0.05 ではゲル化温度が上昇し、0.07 では 343 K までは著しい粘度上昇は観測されなかった。ゲル化後の試料は、PEG のモル分率 0.04 と 0.05 の間でゲル化過程が異なることがわかった。DSC 測定により PEG と水の相互作用を検討すると、ゲル化により PEG と水の共晶の融解熱量は減少し、PEG のモル分率 0.02~0.04 の試料では 48 時間後には完全にゲル化前の融解熱量に戻るのに対し、PEG のモル分率 0.05, 0.07 では約 72 時間維持した後、徐々にゲル化前の状態に戻った。DSC 測定の結果は NIR 測定との良い相関がみられ、1200 nm 付近に観測される水素結合に関与する水分子に帰属される吸収は PEG のモル分率 0.01~0.04 でゲル化により減少した後、24 時間後にゲル化前の状態に戻った。PEG のモル分率 0.05 では 48 時間維持した後、ゲル化前の状態に戻った。ゲル化過程において、一度ゲル化した後ゾル状態に戻した試料で、ゲル化温度が低下する試料と上昇する試料は、ゲル中の水の状態を維持する期間が異なることがわかった。EOX モル分率 0.07 では、ゲルの架橋点に存在する PEG がゲルの状態を維持するのに十分な量であり、EOX モル分率 0.04 以下ではゲルの架橋点に存在する PEG が不足しているため、ゲル中の水の状態を維持する期間に違いがみられたと考えられる。また、全ての試料でゲル化後の  $T_2$  がゲル化前より高くなった。ゲル化により MC 鎖と相分離した水が、ゾル状態に戻しても自由水として存在しているためと考えられる。

## 3 章 メチルセルロースヒドロゲルに対する塩及びポリエチレングリコール添加の影響<sup>i,j,n)</sup>

### 3-1 陽イオンの影響

MC4000-PEG6000(0.02)-水系に塩を添加した 4 成分系について、水の状態に対する陽イオンの影響を検討した。塩を添加することで、MC-PEG-水の 3 成分の試料よりゲル化温度が低下した。塩と PEG を添加することによる相乗効果はみられなかった。一度ゲル化した試料は、3 成分の試料と同様に、ゲル化前の試料より低温側でゲル化した。DSC 測定により PEG と水の共晶の融解熱量に着目すると、NaCl を添加した試料で増加し、KCl, RbCl, CsCl を添加した試料で減少した。LiCl を添加した試料ではゲル化前後で差異がみられず、PEG と水の共晶の融解熱量は最も高いことから、PEG と塩の相互作用は LiCl が最も小さいと考えられる。NIR 測定により水素結合に関与する水分子について検討すると、NaCl を添

加した試料でゲル化により増加し、KCl, RbCl, CsCl を添加した試料で減少した。DSC 測定と NIR 測定の結果には相関がみられ、構造形成イオンの Na<sup>+</sup>と、構造破壊イオンの K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>でゲル化後の水の状態が異なる結果となった。PEG を含む水溶液に塩を添加すると、陽イオンを PEG のエーテル酸素が取り囲むようにらせん構造をとるが、陽イオンサイズに伴い PEG のらせんは緩やかになる。PEG のらせんが緩やかになることでゲル中の水の状態を維持する期間は短くなったため、塩の種類により水の状態に差異がみられたと考えられる。

### 3-2 PEG の分子量の影響

K<sup>+</sup>は PEG のらせん構造にフィットするイオンサイズであり、PEG と塩の相互作用は KCl を添加した試料が最も強い。MC4000-KCl-水系に対し、PEG1500, 6000, 10000 を添加した 4 成分系について、水の状態に対する PEG の分子量の影響を検討した。PEG1500, 6000 を添加した試料では、MC4000-KCl-水の 3 成分の試料と同じ傾向を示し、ゲル化により PEG と水の共晶の融解熱量は減少し、水素結合に関与する水分子は減少した。PEG10000 を添加した試料は、ゲル化により PEG1500, 6000 とは逆の傾向を示し、PEG と水の共晶の融解熱量は増加し、水素結合に関与する水分子は増加した。MC-PEG-塩-水の 3 成分の試料について PEG の分子量の影響を検討すると、分子量 6000 と 10000 の間でゲル中の水の状態が異なることが分かった。

## 4 章 水溶性高分子の熱特性に対する紫外線照射の影響<sup>h,k)</sup>

水溶性高分子である MC, Polyvinyl Alcohol (PVA)について、紫外線照射の影響を検討した。波長 270 nm (5.4~6.7 W/m<sup>2</sup>), 290 nm (10~12 W/m<sup>2</sup>)の紫外線を用い、照射エネルギーがほぼ同じになるよう、270 nm で 38 時間、290 nm で 19 時間の照射を行った。DSC 測定により、融解過程、融解温度を検討した。TGA 測定により熱分解過程と熱分解の活性化エネルギーを求め、熱分解時の発生気体の分析に発生気体分析-質量分析法(EGA-MS)を用いた。比較として汎用ポリマーである High-density Polyethylene (HDPE)について同様に検討した。

MC4000 は紫外線照射により熱分解開始温度が上昇した。EGA-MS 測定からも、*m/z* =80 のピークが未照射よりも高温側に観測され、TGA 測定と傾向が一致した。熱分解の活性化エネルギーは紫外線照射により低下した。紫外線の照射エネルギー量が同じ場合、波長 270 nm と 290 nm では影響はほとんど無いことがわかった。

PVA は紫外線照射により融解温度、融解熱量、熱分解開始温度が低下した。EGA-MS 測定でも、*m/z* =77 のピークは照射後の試料は低温側に現れた。熱分解の活性化エネルギーは紫外線の波長による影響を受け、270 nm 照射により減少し、290 nm 照射により増加した。

HDPE は紫外線照射後の融解熱量が増加した。熱分解開始温度と、熱分解の活性化エネルギーは低下した。紫外線の照射エネルギーが同じ場合、波長の影響はみられなかった。光学観察熱分析法で得られた試料画像では、紫外線照射試料の方が変色が進行していることが確認された。以上のことから、MC, PVA, HDPE への紫外線照射の影響は DSC, TGA, EGA-MS により評価できることがわかった。

謝辞

DSC-Raman 測定をして頂きました、(株)パーキンエルマー ジャパン 鈴木俊之 氏に深謝いたします。また、光学観察熱分析をして頂きました、(株)日立ハイテクサイエンス 柴田健一 氏に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 長田義仁, 梶原莞爾; 普及版 ゲルハンドブック, (1997), (エヌ・ティー・エス)
- 2) Masanobu Takeuchi, Shinji Kageyama, Hidekazu Suzuki, Takahiro Wada, Yoshihiro Toyoda, Touru Oguma, Yohji Ezure, Yoshihiro Tsuriya, Tadayo Kato and Fumiyoshi Ishii; “*Material Technology*”, **17**, 10, 445-452, (1999)
- 3) 佐藤勝太; 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2007)
- 4) 西本右子, 飯高佑一, 柴田健一, 相川徹; 分析化学(*BUNSEKIKAGAKU*), **60**, 3, 223-228 (2011)
- 5) Yuzuru Uehara, Eita Shimoda, Yuichi Iitaka, Yuko Nishimoto; “*Trans. Mat. Res. Soc. Japan*”, **38**, 4, 589-592 (2013)
- 6) 田邊伸哉; 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2005)
- 7) L. Li, P. M. Thangamathesvaran, C. Y. Yue, K. C. Tam, X. Hu, and Y. C. Lam; “*Langmuir*”, **17**, 26, 8062-8068, (2001)
- 8) S. A. Arvidson, J. R. Lott, J. W. McAllister, J. Zhang, F. S. Bates, and T. P. Lodge; “*Macromolecules*”, **46**, 300-309, (2013)
- 9) Joseph R. Lott, John W. McAllister, Sara A. Arvidson, Frank S. Bates, and Timothy P. Lodge; “*Biomacromolecules*”, **14**, 2484-2488, (2013)
- 10) L. Li; “*Macromolecules*”, **35**, 15, 5990-5998, (2002)
- 11) 柴田健一; 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2008)
- 12) 飯高祐一; 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2010)
- 13) 上原弓弦; 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2012)
- 14) 熱田和美; 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2009)

### 【論文】

- a) Yuzuru Uehara, Eita Shimoda, Yuichi Iitaka, Yuko Nishimoto; *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **38**, 4, 589-592 (2013)

### 【国際学会】

- b) Y. Uehara, E. Shimoda, K. Shibata, Y. Nishimoto: “*15th International Congress Thermal Analysis and Calorimetry-ICTAC*”, (2012)
- c) Y. Uehara, E. Shimoda, Y. Nishimoto: “*IUMRS-International Conference on Electronic Materials-IUMRS-ICEM*”, (2012)
- d) E. Shimoda, Y. Uehara, T. Suzuki, Y. Nishimoto: “*ASIANALYSYS XIII*”, (2013)

### 【国内学会】

- e) 上原弓弦, 下田瑛太, 西本右子: 日本化学会第 92 春季年会, (2012)
- f) 上原弓弦, 下田瑛太, 西本右子: 第 72 回分析化学討論会, (2012)
- g) 下田瑛太, 上原弓弦, 西本右子: 第 17 回高分子分析討論会, (2012)
- h) 西本右子, 山田早季, 下田瑛太, 上原弓弦: 第 17 回高分子分析討論会, (2012)
- i) 下田瑛太, 柴田健一, 西本右子: 第 73 回分析化学討論会, (2013)
- j) 下田瑛太, 柴田健一, 西本右子: 第 18 回高分子分析討論会, (2013)
- k) 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)
- l) 下田瑛太, 鈴木俊之, 西本右子: 第 49 回熱測定討論会, (2013)
- m) E. Shimoda, T. Suzuki, Y. Nishimoto: 第 23 回日本 MRS 学術シンポジウム, (2013)
- n) 江口浩晃, 下田瑛太, 西本右子: 第 74 回分析化学討論会, (2014. 5 報告予定)

### 【共同研究】

- o) 上原弓弦, 下田瑛太, 西本右子: 日本化学会第 92 春季年会, (2012)
- p) Y. Nishimoto, E. Shimoda, Y. Uehara, T. Suzuki: “*41 st Annual conference of NATAS*”, (2013)
- q) 柴田健一, 下田瑛太, 西本右子, 市村裕, 岩佐真行: 第 49 回熱測定討論会, (2013)
- r) K. Shibata, M. Iwasa, Y. Ichimura, T. Tsugoshi, E. Shimoda, Y. Nishimoto: 第 23 回日本 MRS 学術シンポジウム, (2013)

トランススチルベンを含むジフェニルアセチレン固体のエネルギー移動過程—結晶系による違い

平田善則研究室

小嶋慎也(KOJIMA Shinya)

(201270145)

## 1. 緒言

市販のジフェニルアセチレン(DPA)には不純物としてトランススチルベン(*tS*)が含まれており、溶液ではDPAの蛍光が観測されるのに対し、固体では高効率のエネルギー移動によって完全に消光され、*tS*の蛍光が観測される。これはDPAの高効率なエネルギーマイグレーションに起因する<sup>1</sup>。高純度のDPA微結晶の蛍光スペクトルの振動構造はDPAの希薄溶液のものと大きな差が観測されなかったことと、*tS*をドープしたDPA微結晶の液体窒素温度における蛍光スペクトルおよびエネルギー移動速度の測定から、DPAのマイグレーションはFörster機構に基づいており、励起エネルギーが走り回っているhopping modelであることが当研究室の田代によって報告されている<sup>1</sup>。Förster機構は双極子-双極子相互作用に基づいていることから、その速度は双極子の配向が重要となってくる。隣り合う分子同士が直交した構造をとるベンゼン結晶中ではマイグレーションは観測されない。一方、thiacyanineをdonor、thiacarbocyanineをacceptorとし、層状のPoly(dimethyldiallylammonium chloride)の間にdonorとacceptorが平行になるように会合した系では、 $2.1 \times 10^{13} \text{ nm}^2 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に速いエネルギー移動速度定数が報告されている<sup>2</sup>。このことから、固体のエネルギーマイグレーションは結晶系に依存すると考えられる。

Förster機構によるエネルギー移動は分子の直径と比較しても大きい分子間距離(~20-60 Å)でも起こる<sup>3</sup>。DPAの結晶系は単斜晶であり2つの平行な分子の距離は5.716 Åであるが、隣り合う分子はherringbone patternとなっており、完全に重なってはいない<sup>4</sup>。また、当研究室では高純度のDPAを得るためにゾーンメルト法による精製を行ってきたが<sup>1</sup>、その精製途中で白色であるDPA微結晶が透明な状態へと変化することが確認された。この状態が本来のDPAとは異なる結晶系を持つものであれば、エネルギーマイグレーションの及ぶ範囲およびエネルギー移動速度が変化することが期待できる。また、D.R.MacFarlaneらは、クロロベンゼンといった通常ではガラス状態になりにくい有機化合物をプロピレングリコール(PG)水溶液中で小さな油滴に分散させ急冷することでガラス状態を作り出す方法(エマルジョン法)を報告した<sup>5</sup>。DPAの融点は約60°Cであることから、この方法を適用することが可能である。

本研究では、DPA微結晶およびZM法、エマルジョン法で調製した本来の結晶系とは異なると思われるDPAの*tS*へのエネルギー移動メカニズムについて蛍光スペクトルを測定することで比較した。また、それらの粉末X線回折(XRPD)およびペリレンをドープした系の蛍光スペクトルの測定により結晶系の違いについても検討を行った。

## 2. 実験

アルミナカラムによる精製を2回繰り返して得られたDPAの*tS*含有量を0%とし、そこに*tS*を加えることで種々の純度のDPAを調製した。ZM法では、DPAを詰めた内径0.3 mmの石英キャピラリーを、リング状のニクロム線ヒーターの中を時速10 mmの速度で通した。このとき、DPAの融解帯幅が約10 mmとなるようにヒーターの温度を約60°Cに調整した。ここで得られた試料をZMDPAとする。エマルジョン法では、10 mol %、20 mol % PG水溶液10 mLに対しDPA  $5.5 \times 10^{-2}$  mmolを投入し、65~70°Cの温度条件下で超音波を1時間あててDPAを分散させ、液体窒素(77 K)あるいは液体窒素で凝固させたエタノール(160 K)で急冷し、溶液が室温になるまで静置した後、濾過することで調製した。ここで得られた試料をDPA粒子とする。微結晶DPAおよびそれぞれの試料の蛍光スペクトルおよび粉末X線回折を測定した。

## 3. 結果と考察

DPAと*tS*の反応機構(1)から*tS*の蛍光強度 $I_f^S$ の濃度依存の式(2)を導いた。ここで $I_{ex}$ はDPAの励起強度、 $k_r^D \cdot k_{nr}^D$ はDPAの放射・無放射速度定数、 $k_r^S \cdot k_{nr}^S$ は*tS*の放射・無放射速度定数、 $k_{ET}$ はエネルギー移動速度

定数。 $\tau_D \cdot \tau_S$ はDPA・tSの蛍光寿命である。(2)に従ったプロットの切片と傾きの比から $k_{ET}\tau_D$ が求まる。以下、 $k_{ET}\tau_D$ をエネルギー移動定数 $K_{ET}$ とする。

ZMを行うことで白色である微結晶DPAが透明な状態に変化することが確認できた。このことから微結晶とZMDPAで結晶系が異なると考え、それぞれの状態のXRPDを測定した。図1にa)微結晶とb)ZMDPAのXRPDスペクトルを示す。ZMDPAと微結晶で回折ピークの位置に大きな変化は見られなかったが、ZMDPAでは若干シャープ

$$(I_f^S)^{-1} = \frac{1}{k_r^S \tau_S I_{ex} [DPA]} k_{ET}^{-1} \tau_D^{-1} [tS]^{-1} + \frac{1}{k_r^S \tau_S I_{ex} [DPA]} \quad (2)$$

プになっている。これからZMを行うてもDPAは結晶状態にあり、粉末微結晶のものより結晶性が強くなっていると考えられる。ただし、XRPDを測定したZMDPAは内径5mmのガラス管中で調製したものであり、ガラス管から取り出す際に加熱し壁面から剥がして取り出したため、微結晶状態に戻ってしまった可能性も考えられる。

図2にペリレンを3%ドープしたDPAの蛍光スペクトルを示す。実線が微結晶DPA、点線がZMDPAである。励起波長はペリレンの吸収帯のある400nmであり、スペクトルはそれぞれの最大蛍光強度で規格化した。DPA微結晶中では440から490nmにかけて観測されるペリレンのモノマー蛍光のほかに、580nmで最大となるブロードなピークが観測された。このブロードなピークはペリレンの $\alpha$ 結晶から放出されるE-typeエキシマー蛍光のものと一致することから<sup>6</sup>、DPA微結晶中でペリレンはモノマーおよび結晶状態で存在していることがわかる。ZMでも微結晶と同様にモノマーおよびE-typeエキシマーが観測され、それらの相対強度もほぼ一致することからZMDPAは結晶状態で存在していることが示唆され、XRPDの結果とも一致する。

DPAに種々の濃度のtSをドープしたZMDPAの蛍光スペクトルを測定した。励起波長は280nmである。スペクトルの形状は微結晶のものと同じであった。tSの濃度はDPAの密度 $1.13 \text{ g mol}^{-1}$ として求め、 $I_f^S$ は374nmの値を読み取り、式(2)に従ったプロットを行った。図3にZMDPA(O)および微結晶DPA(●)のプロットを示す。なお、直線の切片が1となるように規格化した。その結果、ZMDPAの $K_{ET}$ は $79 \pm 5 \text{ M}^{-1}$ となり、これは微結晶の $K_{ET}$ に対して約1.6倍の値となった。外観および $K_{ET}$ の変化は生じたものの、XRPDおよびDPA中のペリレンの蛍光スペクトルの測定では結晶系の変化は確認されなかった。

次にエマルジョン法による試料の調整を行った。調整したDPA粒子の外観を光学顕微鏡により観測したところ、結晶および球状粒子が確認できた。この結晶系およびPG濃度依存性を

調べるため、PG-H<sub>2</sub>O 20 mol %、PG-H<sub>2</sub>O 10 mol %で調製したDPA粒子のXRPDを測定した。その結果を図4に示す。a)が微結晶、b)がPG-H<sub>2</sub>O 20 mol %、c)がPG-H<sub>2</sub>O 10 mol %で調製したDPA粒子である。微結晶と比

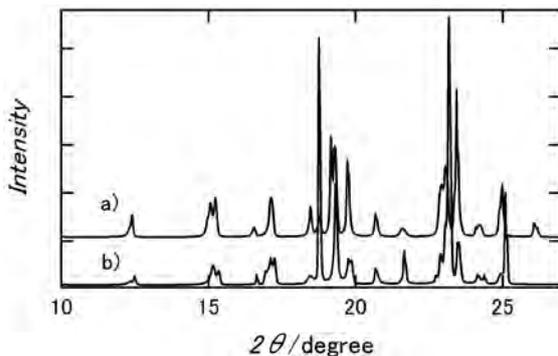
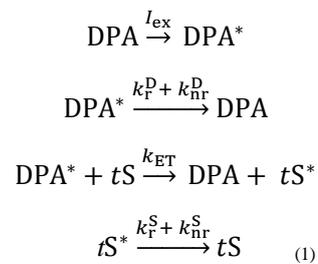


図1 微結晶とZMDPAのXRPDスペクトル

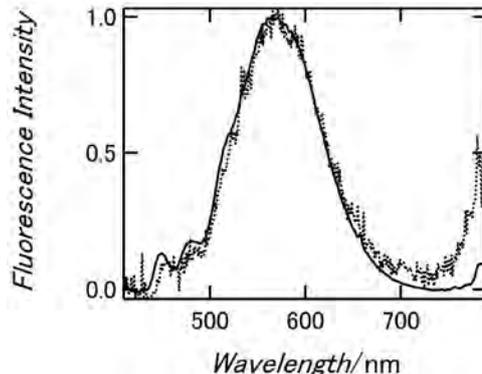


図2 ペリレンをドープしたDPA微結晶とZMの蛍光スペクトル

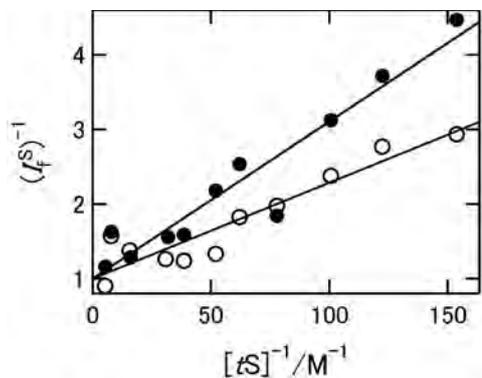


図3 ZMにおける $(I_f^S)^{-1} [S]^{-1}$ に対するプロット

較し、DPA 粒子のスペクトルは若干ブロードになっている。一方で、球状粒子(粒径 0.02  $\mu\text{m}$ )の単結晶 X 線回折を測定したところ、回折スポットが観測されなかった。これらのことから、球状粒子はアモルファスである可能性が高く、また回折ピーク位置が微結晶と同様であることから試料中には i) アモルファスと ii) 本来の結晶の 2 つの状態が混在していると思われる。さらに、XRPD スペクトルに新たな回折ピークの出現や消失が確認できることから i) ii) 以外の新たな結晶系の存在も予想される。

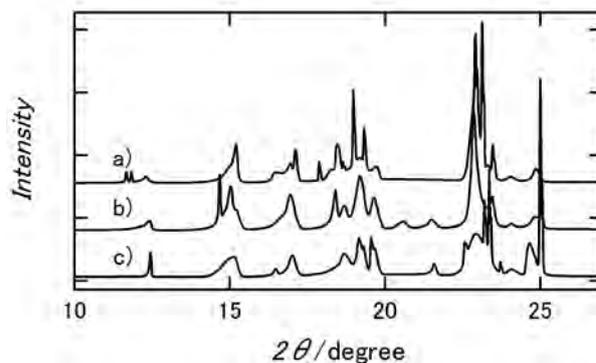


図4 DPA 粒子および微結晶の XRPD スペクトル

図5にペリレンを3%ドープしたDPA粒子を400 nmで励起した蛍光スペクトルを示す。実線が微結晶DPA、破線がPG-H<sub>2</sub>O 20 mol%、点線がPG-H<sub>2</sub>O 10 mol%で調製したDPA微粒子である。スペクトルはそれぞれの最大蛍光強度で規格化した。10 mol%、20 mol%共に520 nmにペリレンモノマーおよびE-typeエキシマー蛍光とは異なるピークが観測された。これはItoらが報告したポリメタクリル酸メチルフィルム中のペリレンの $\beta$ 結晶から放出されるY-typeエキシマー蛍光のもと同様の波長である<sup>7</sup>。ペリレン分子同士が完全に重なった $\alpha$ 結晶と異なり、 $\beta$ 結晶は分子同士が一部のみ重なったものであることから、DPAもまた異なる結晶系を持つと考えられる。また、Itoらが報告したものに比べDPA粒子中のスペクトルは530 nmより超波長の裾が広がっている。これは試料中にDPA微結晶と同様のペリレンの $\alpha$ 結晶が含まれており、E-typeエキシマー蛍光に由来するものであると考えられ、さらに20%のスペクトルの方がより強く出ている。室温でDPAは10 mol%PG水溶液に仕込み量の約 $10^{-2}$ 、20 mol%PG水溶液に仕込み量の約 $10^{-1}$ 倍が溶解し、飽和濃度に差があることから冷却時に微結晶が析出した分だけ20 mol%のアモルファス含有量が減り、E-typeエキシマーが増加したと考えられる。しかしながら、10 mol%、20 mol%共にアモルファスあるいは本来のものとは異なる結晶の含有率の低さから、定量には至らなかった。

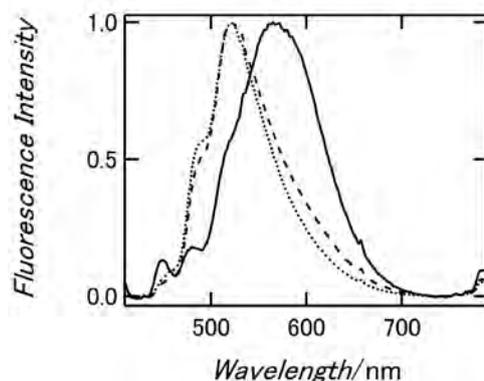


図5 DPA中のペリレンの蛍光スペクトル(EX400 nm)

DPAに種々の濃度の $tS$ をドープしたDPA粒子の蛍光スペクトルを測定した。励起波長は280 nmである。スペクトルの形状は微結晶のものと同様であった。ZMDPAと同様、 $tS$ の濃度はDPAの密度を $1.13 \text{ g mol}^{-1}$ として求めた。 $I_f^0$ は374 nmの値を読み取り、式(2)に従ったプロットを図6に示す。●が微結晶DPAであり、○がPG-H<sub>2</sub>O 10 mol%、□がPG-H<sub>2</sub>O 20 mol%で調製した試料のプロットであり、直線の切片が1となるように規格化した。これから $K_{ET}$ はPG-H<sub>2</sub>O 10 mol%で最も大きくなり、次いでPG-H<sub>2</sub>O 20 mol%、微結晶となった。この順序は上述のペリレンの蛍光スペクトルから予測した微結晶の含有率と対応している。

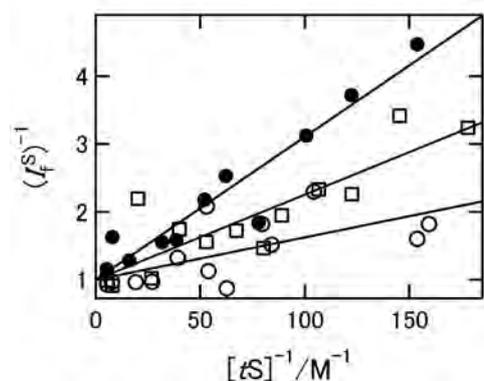


図6 DPA微粒子における $(I_f^0)^{-1} [S]^1$ に対するプロット

図7に冷却温度の異なるDPA微粒子のXRPDスペクトルを示す。a)が微結晶、b)が160 Kで冷却、c)が77 Kで冷却した試料のスペクトルである。冷却温度が下がるに

つれてピークが若干ブロードになり回折強度も弱くなる。PG 濃度はどちらもかわらないことから、これらスペクトルの変化は微結晶の析出によるものではなくアモルファス(あるいはDPA 本来のものとは異なる結晶系)の形成のしやすさによるものであることがわかる。しかしながら、PG 濃度依存と同様アモルファス含有率の低さから定量には至らなかった。

DPA に種々の濃度の  $tS$  をドーブし、160 K で冷却し調製した DPA 粒子の蛍光スペクトルを測定し、式(2)に従ったプロットを行った。図8にそのプロットを示す。●が微結晶 DPA、△が160 K で冷却し調製した試料、○が77 K で冷却し調製した試料であり、直線の切片が1となるように規格化した。その結果、77 K で冷却した試料の  $K_{ET}$  が最も大きな値となり、次いで160 K で冷却した試料、微結晶となった。

表1にエマルジョン法で調製した試料の  $K_{ET}$  をまとめた。本研究で行った条件下では全て微結晶よりも速いエネルギー移動が観測された。特に、PG 濃度 10 mol %、冷却温度 77 K の条件下で調製した試料で  $k_{ET}\tau_D$  の値が最大となり、微結晶の3.6倍であった。これは XRPD および DPA 中のペリレンのエキシマー蛍光から推測される結晶性の崩れ具合とも一致する。したがって、微結晶状態における分子の配向はエネルギーマイグレーションに不利であり、アモルファス(あるいは本来のものとは異なる結晶系)が形成し本来の分子配置が崩れることでエネルギーマイグレーションの範囲が広がり、エネルギー移動速度が速くなることがわかる。しかしながら、DPA 粒子の正確な結晶系の決定および定量には至らなかった。

#### 4. 参考文献

- 1) 田代亮平 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 **2012**
- 2) Noritsugu Kometani, Hiroyoshi Nakajima, Kenji Asami, Yoshiro Yonezawa, Okitsugu Kajimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9630.
- 3) John B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, WILEY SCIENCE, London, **1970**.
- 4) Reji Thomas, S. Lakshmi, Swapan K. Pati, G. U. Kulkarni, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 24674.
- 5) D. R. MacFarlane, C. A. Angel, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 1927.
- 6) B. Walker, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Phys*, **1985**, 92, 177.
- 7) F. Ito, Y. Kobayashi, K. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 177, 3675.

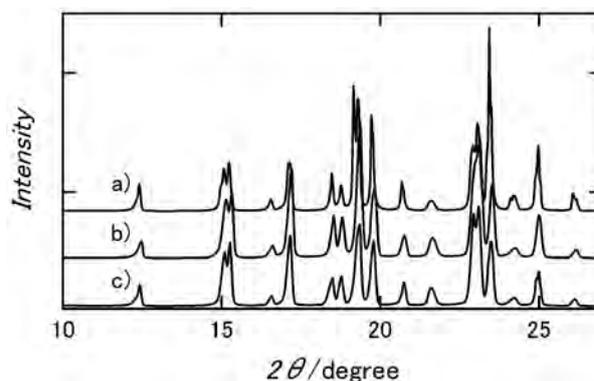


図7 DPA 粒子および微結晶の XRPD スペクトル

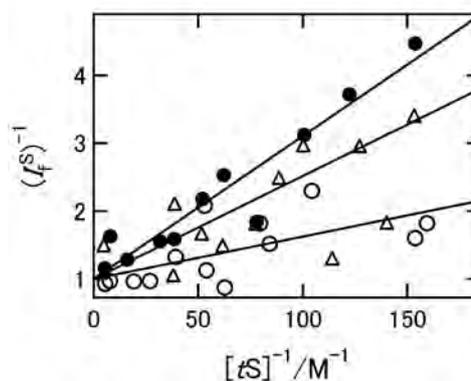


図8 冷却温度の異なる DPA 粒子の

表1 エマルジョン法で調製した試料の  $K_{ET}$

PG 濃度 / mol %	冷却温度 / K	$K_{ET} / M^{-1}$	$K_{ET} / K_{ET}$ (微結晶)
	微結晶	$48 \pm 3$	—
20	77	$81 \pm 8$	1.7
10	77	$170 \pm 40$	3.6
10	160	$67 \pm 7$	1.4

# ω位の官能基化されたリンカーを有するジオキセタン型化学発光化合物の創出

山口和夫研究室

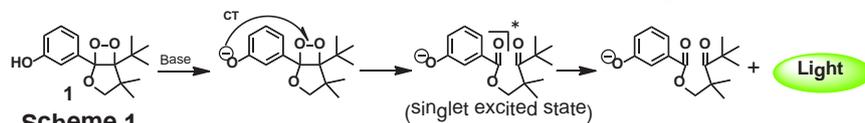
入江花風

(201270139)

## 【背景と目的】

フェノール性置換基を有する 1,2-ジオキセタンは非プロトン性溶媒中、塩基処理することにより生じたオキシフェニルアニオンからの分子内電荷移動(CT)によりジオキセタン環が開裂し一重項励起分子を生成、それが基底状態に戻る際に効率よく発光することが知られている(CTID: Charge-transfer-induced decomposition) (Scheme 1)<sup>[1][2]</sup>。

このような CTID 型ジオキセタンは任意にトリガリング可能な

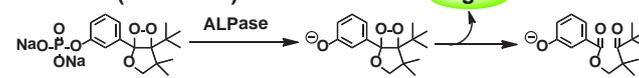


ため様々な分野への応用が期待されているが、その中の一つとして生体微量成分の検出・定量があげられる。旧来、生体内微量物質の検出・定量には放射性同位体を用いる方法が主要な地位を占めていたが、安全性や設備面での制約から非放射性分析の開発が望まれてきた。その中でも発光法の開発はとりわけ盛んであり、発光物質を使用する方法は外部光源装置を必要としないことから検出系の簡素化という点で大きな利点を有する。さらにわれわれが研究している CTID 型ジオキセタンはより超高感度化が期待でき、高感度迅速医療・生化学分析への展開が企てられ、現在では CLEIA (Chemiluminescent enzyme immunoassay) 法が実用化されている(Scheme 2)。この方法ではジオキセタン **1** のフェノール性ヒドロキシ基の保護基としてリン

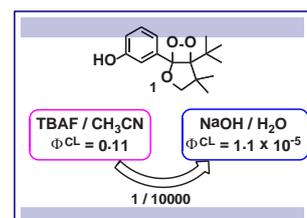
## CLEIA: Chemiluminescent enzyme immunoassay

酸エステル基を導入、弱塩基条件下、酵素であるアルカリフォスファターゼで脱リン酸エ

## DIFURAT® (TOSO AIA)

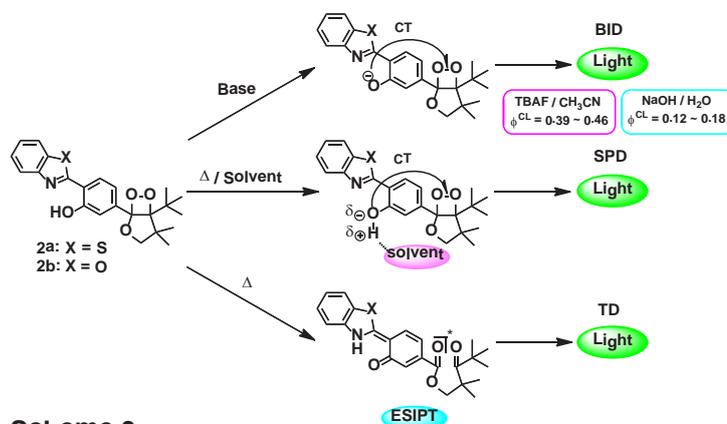


## Scheme 2



ステル化してオキシフェニルアニオンを生成させる。CLEIA 法のような生化学分析では主に水系溶媒中で検出が行われるが、ジオキセタン **1** は有機溶媒中では極めて効率の良い発光を示すものの、水系溶媒中においては、その発光効率が 1 / 10000 と著しく低下してしまう問題があった(Scheme 2)<sup>[3]</sup>。そこでわれわれは様々な分子設計を行ない、ベンゾアゾリル基を有するジオキセタン **2a, 2b** が、塩基誘発分解(BID: Base-induced decomposition)において有機溶媒中だけでなく水系溶媒中でも高い発光効率を示すことを見いだした (Scheme 3)<sup>[4]</sup>。更にこれら

これらのジオキセタンは非プロトン性溶媒中での単なる熱分解でも効率の良い発光を示す溶媒促進分解(SPD: Solvent-promoted decomposition)や、非極性溶媒中および固体状態でも目視可能な ESIPT(Excited state intramolecular proton transfer)型の発光を示すというような前例のない特徴を有していることを明らかにした(Scheme 3)<sup>[5]</sup>。そこで本研究では CTID 活性ジオキセ



タン型化学発光化合物のさらなる展開として、様々な有機および無機素材への選択的な担持が可能なジオキセタンをベンゾアゾリル基を有するジオキセタンで設計・合成することにした。他分子への導入が可能な官能基を末端に有する側鎖の導入では、合成経路の後段で簡単に側鎖導入が可能で側鎖の

導入による発光特性の類推が容易なことが望まれる。この考えに合致するベンゾアゾリル基としてベンゾイミダゾリル基を選択し、その *N*-位に置換基を導入することにした (Figure 1)。まず、① *N*-位に末端がカルボキシル基で鎖長が C2, C5, C10 および C15 と異なる長さの側鎖を導入したジオキセタンを合成し、側鎖の長さによる発光への影響を調べることにした。また、基礎データとしてジオキセタンの前駆体ジヒドロフラン、ジオキセタン

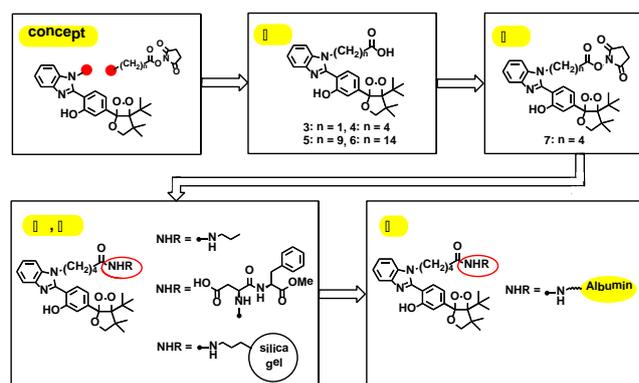


Figure 1.

およびジオキセタンが分解して生成するケトエステルの電子吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。次いで②他分子への導入が可能な官能基として生体分子内のアミノ基との反応に使われる OSu エステルを選択し、末端に OSu エステルを有するジオキセタンの合成を行った。得られたジオキセタンをアミンと反応させジオキセタンの分解が誘発されることなく効率よくアミド体を得られるか検討、さらに得られたアミド体の発光を調べた。③ OSu エステルを有するジオキセタンの無機材料への導入としてアミノプロピル基が導入された NH-シリカゲルへの担持を行い、シリカゲル固体表面での発光を調べた。さらに④アルブミンへのジオキセタンの導入を行い、その発光を調べた。

## 【結果と考察】

### 1. *N*-位に鎖長の異なるリンカーを導入したベンゾイミダゾリル置換ジオキセタンの合成と発光分解

まず鎖長が C2~C15 のジオキセタン 4 種 3~6 (Figure 2) を合成し、発光分解を行った (Table 1)。

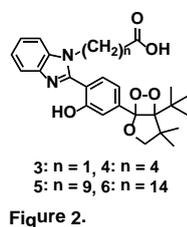


Figure 2.

Table 1. Chemiluminescence properties of dioxetane 3 ~ 6

dioxetane	TBAF / CH <sub>3</sub> CN at 25 °					NaOH / H <sub>2</sub> O at 25 °				
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{cl}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$	$\Phi_{\text{fl}}$	$\Phi_{\text{s}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{cl}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$	$\Phi_{\text{fl}}$	$\Phi_{\text{s}}$
3: n = 1	483	0.14	270	—	—	480	0.019	3300	—	—
4: n = 4	483	0.11	400	0.14	0.80	480	0.021	3800	0.09	0.24
5: n = 9	483	0.13	500	0.14	0.92	480	0.041	4000	0.13	0.32
6: n = 14	483	0.10	550	0.14	0.73	480	0.043	3800	0.15	0.29

TBAF / CH<sub>3</sub>CN 系では最大発光波長  $\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$  となり、発光量子収率は 0.10~0.14 と効率の良い発光を示し、4 種とも大差ない結果となった。一方半減期は鎖長の長さ

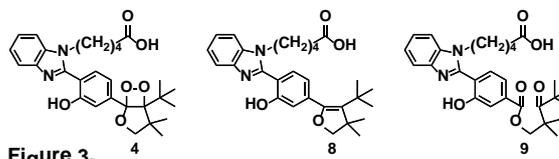


Figure 3.

系では最大発光波長  $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$  となり、半減期は有機溶媒系と異なり鎖長による影響は見られなかった。しかし、発光量子収率は鎖長の長さによりある傾向が見られ、側鎖が C10 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。この原因として、ある長さ以上になると側鎖が界面活性剤としての働きをしていることが示唆された。なお、発光種である分解物の蛍光を測定し、 $\Phi_{\text{fl}}$  と

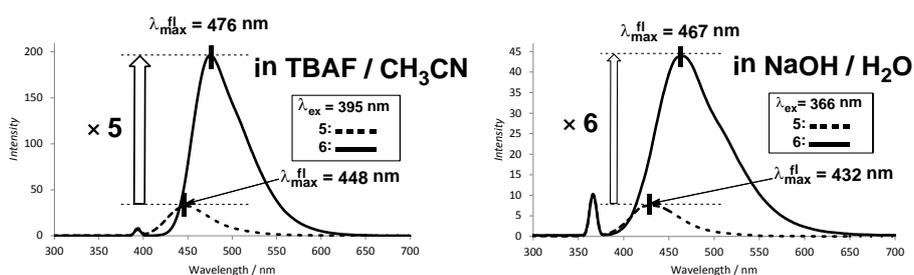


Figure 4.

$\phi$ を求めたところ C10 以上では $\phi^{\text{I}}$ の向上の寄与が大きいことがわかった。基礎データとして側鎖が C5 のジオキセタン前駆体ジヒドロフラン **8**、ジオキセタン **5** およびジオキセタンが分解して生成するケトエステル **9** の電子吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。ジヒドロフラン **8** に比較し、ケトエステル **9** は長波長側のより強い蛍光を示すことがわかった(Figure 3, 4)。

## 2. OSu エステルを有するリンカーで修飾されたジオキセタンの合成とアミン類との反応

まず鎖長 C5 体で OSu エステル体を合成し、プロピルアミンおよびアスパルテームとの反応を行った。どちらもジオキセタンが分解することなく、効率よくアミド体 **10**, **11** が得られた(Figure 5)。得られたジオキセタン **10**, **11** の発光特性についてカルボキシ体 **5** と共に以下に示す(Table 2)。アミド体 **10**, **11** は有機溶媒系および水系どちらもカルボキシ体 **5** と同等の発光特性を示すことがわかった。

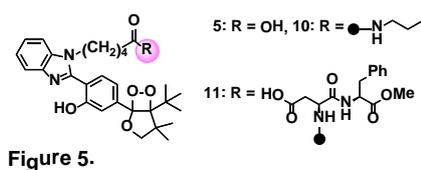


Figure 5.

Table 2. Chemiluminescence properties of dioxetane 5, 10, 11

dioxetane	TBAF / CH <sub>3</sub> CN at 25 °			NaOH / H <sub>2</sub> O at 45 °		
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$
5	483	0.11	400	480	0.024	470
10	483	0.11	1000	480	0.027	510
11	483	0.13	630	480	0.024	450

## 3. NH-シリカゲルへのジオキセタンの導入とその発光

アミン類との反応でジオキセタンが分解することなく効率よくアミド体へ変換できたため、無機材料への担持の基礎検討として、側鎖が C5 の他に、C15 のジオキセタンについても OSu エステル体を合成し、アミノプロピル基を有する NH シリカゲルへの担持実験を行った。富士シリシア製 NH-シリカゲル、NH-DM1020 とジオキセタンを塩化メチレン中 5 分間反応させることで NH シリカゲル 1 g あたり 0.1 mmol (NH シリカ上のアミノ基の約 1/5)のジオキセタンを担持させた(Figure 6)。この担持させたジオキセタン **12**, **13** の発光特性について以下に示す(Table 3)。

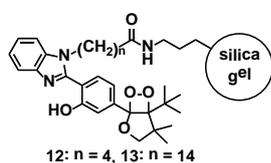


Figure 6.

Table 3. Chemiluminescence properties of dioxetane 12, 13

dioxetane	TBAF / CH <sub>3</sub> CN at 25 °			NaOH / H <sub>2</sub> O at 45 °		
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{CL}}$	$t_{1/2} / \text{s}$
12	483	0.14	1100	480	0.013	600
13	483	0.20	1300	480	0.016	660

担持させたジオキセタンは、カルボキシ体 **5** やアミド体 **10** と同様に効率よく発光することが、また半減期はそれらと比較すると遅くなることがわかった。また NH シリカに担持させたジオキセタンは室温で、シリカ上のアミノ残基により BID が進行することがわかった。NH シリカゲル担持ジオキセタンを *p*-xylene 中懸濁させ、その発光について測定したところ、25°C では TBAF / CH<sub>3</sub>CN 系と同じ $\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$  のスペクトルを示し、測定温度を上昇させると長波長側に広がったスペクトルを示した(Figure 7)。長波長側の発光は、**5** の *p*-xylene 中 100°C での熱分解で観測される $\lambda_{\text{max}} = 501 \text{ nm}$  の ESIPT 型の発光が併発することによるものと考えられた。

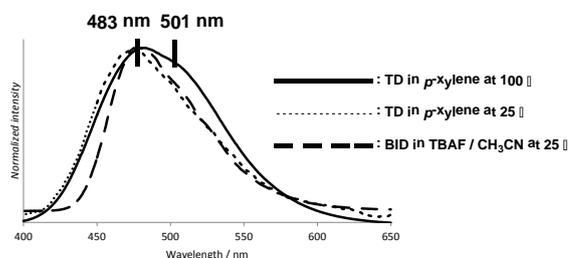


Figure 7.

## 4. アルブミンへのジオキセタンの導入とその発光

設計した OSu エステルを末端に有する側鎖を有したジオキセタンはアミノ基を有するような生体成分や無機材料表面への導入が十分に可能であることが示唆された。そこでさらなる応用を見据えタンパ

クの一つであるウシ血清アルブミン(BSA)を使用し、末端 OSu エステル側鎖を有するジオキセタンタンパク質への導入とその発光について検討することとした。末端カルボキシ基のジオキセタンおよび末端 OSu エステル体のジオキセタンそれぞれ BSA に対して 2 当量、5 当量、10 当量と比率を変えて混合し MALDI-TOF MS および発光測定を行った。結果を以下に示す(Figure 8, 9 and Table 4)。

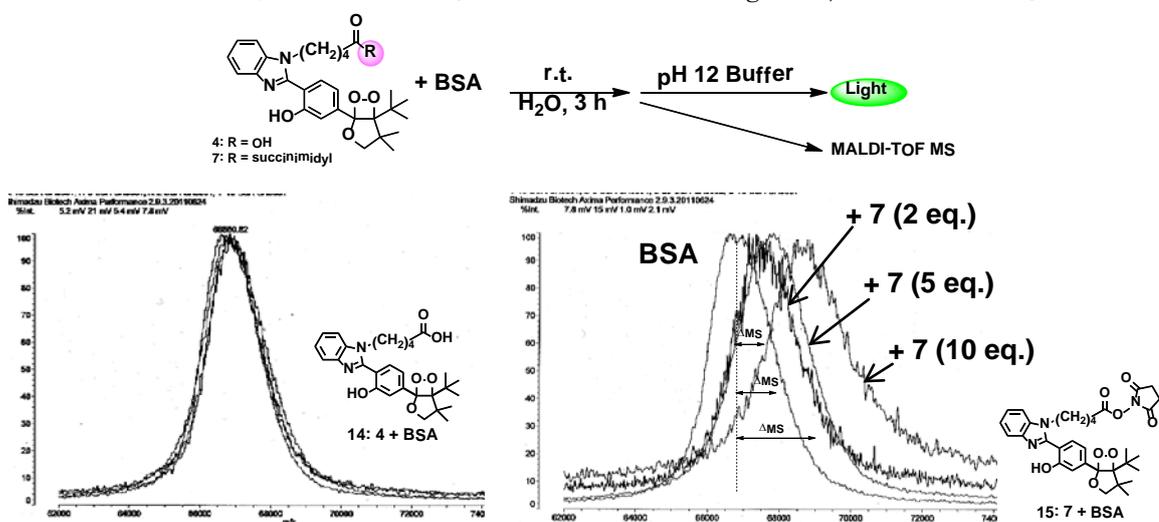


Figure 8. MALDI spectra of 14

Figure 9. MALDI spectra of 15

それぞれの試料を MALDI-TOF MS の結果から末端カルボキシ体のジオキセタン 4 を混合した 14 では BSA のみの質量と変化しなかった

Table 4. Chemiluminescence properties of dioxetanes 14, and 15 in the presence of BSA

dioxetane (dioxetane / BSA)	4	14 (4 + BSA)			15 (7 + BSA)		
	—	2	5	10	2 (1.5)*	5 (2.0)*	10 (4.0)*
$\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}} / \text{nm}$	472	472	472	472	472	472	472
$\phi_{\text{CL}}$	0.009	0.011	0.010	0.011	0.010	0.013	0.012
$t_{1/2} / \text{s}$	410	400	390	410	390	410	440

が、OSu エステル体のジオキセタン 7 を反応した 15 では BSA のみの質量よりも当量ごとにジオキセタンの修飾量が増え、それぞれ Table 4 に示した導入量が見積もられた。この OSu エステル体によりタンパクへの導入が可能になったことがわかった。またそれらの発光測定を行ったところ、化学結合で BSA と担持させた 15 は、末端カルボキシ体のジオキセタン 4 とただ単に BSA とジオキセタン 4 を混合させた 14 とでは発光特性に違いが見られなかった。ここではタンパクへの導入後、生体成分との分離精製を行わず、そのまま発光測定を行った。今後タンパクへの導入条件の検討を含め、分離精製を行ったものについての発光測定を行い、検討する必要がある。

【参考文献および学会発表】

- [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
  - [3] Matsumoto, M.; Mizoguchi, Y.; Motoyama, T.; Watanabe, N. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 8869-8872
  - [4] Matsumoto, M.; Akimoto, T.; Matsumoto, Y.; Watanabe, N. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6075-6078
  - [5] Tanimura, M.; Watanabe, N.; Ijuin, H. K., Matsumoto, M. *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 3678-3684
  - [6] Hagiwara, H.; Watanabe, N.; Ijuin, H. K., Yamada, M.; Matsumoto, M. *Heterocycles*, **2013**, 87, 65-78
- 1) 渡辺・入江・伊集院・山口・松本 日本化学会第 93 春季年会 (2013, 滋賀)  
2) 入江・渡辺・伊集院・山口・松本 光化学討論会 (2013, 愛媛)