

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

神奈川大学

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

平成 26 年度 研究成果報告書

2015 年 5 月

神奈川大学

# 太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ イノベーション創出技術研究拠点の形成 平成 26 年度報告

研究代表者 川本達也

本報告書は、研究プロジェクト「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成」の3年目の活動をまとめたものです。この研究プロジェクトは、文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業による支援のもと、平成24年に神奈川大学大学院理学研究科と工学研究科を中心として5ヵ年計画で発足しました。

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

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

このような研究目的を達成するために大学院理学研究科の化学専攻と生物科学専攻及び大学院工学研究科の応用化学専攻の3専攻にまたがる9名の学内研究者と北海道大学、九州大学、静岡大学、東京工業大学の各大学1名、計4名の学外研究者からなる総勢13名の研究者を中心として、研究支援メンバー、ポスドクター(PD)、大学院博士後期課程学生によるリサーチアシスタント(RA)からなる15名余りの研究支援スタッフとともに研究組織を構成しています。なお、昨年度、このプロジェクト発足時からのメンバーである応用化学専攻の

内藤周弼教授がご定年退職されたこともあり、今年度より同じ応用化学専攻の上田渉教授を新メンバーとしてお迎えしました。

3年目にあたる今年度は、文科省の中間評価もある節目の年として、9月には、世界の第一線でご活躍の6名の研究者（S. Ted Oyama (The University of Tokyo / Virginia Tech)、Wonwoo Nam (Ewha Womans University, Korea)、Jian-Ren Shen (Okayama University)、Ken Sakai (Kyusyu University)、Stefan Bernhard (Carnegie Mellon University, USA)、Héctor D. Abruña (Cornell University, USA))をお招きして国際シンポジウム (The First International Symposium on Green/Life Innovation) を開催しました。また、12月には、日本を代表する3名の先生方 (川合眞紀東京大学教授、堂免一成東京大学教授、塩谷光彦東京大学教授) にプロジェクトの評価をしていただくための審査会を開催しました。この審査会では、プロジェクトメンバーの研究を高く評価していただくとともに、科学的なアドバイスだけに止まらず、今後プロジェクトを推進していく上で心がけるべき貴重なご意見を数多くいただきました。すべてのプロジェクトメンバーが審査結果を前向きに受け止め、今後の研究の発展につなげられるものになったと確信しております。これらの甲斐ありまして、本年1月にはプロジェクトの継続が文部科学省により承認されました。これに安心することなく、革新的イノベーションの創出を目指して4年目、最終年度へと成果を積み上げ、グリーン/ライフイノベーション創出のための幅広く厚みのある研究拠点の形成に全力を尽くす所存です。

このプロジェクトのもうひとつの意義として、最先端の優れた教育研究環境の実現による学生の教育研究の充実と若手研究者の育成を上げることができず。そのためにRAなどの研究支援スタッフを含めたプロジェクト関係者による研究発表会と第一線で活躍されている学外の研究者による特別講演会を組み合わせた公開発表会を毎年開催してきました。今年度は、研究支援スタッフによる公開発表会を、第25回神奈川大学平塚シンポジウムとして2015年3月14日に開催しました。その中で本プロジェクトの学外研究者でもある九州大学大学院総合理工学研究院の永長久寛先生と東京工業大学資源化学研究所の久堀徹先生を特別講演会の講演者としてお招きし、それぞれ「低温触媒酸化プロセスを基盤とした空気質向上技術の開発」と「光合成によるエネルギー変換の機能と制御を理解するために」という題目でご講演いただきました。

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

## 平成 26 (2014) 年度研究組織

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

「バイオマスをアルコールに化学変換する酸性複合酸化物触媒の開発」  
(工学研究科応用化学専攻) 上田 渉

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

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

「水の酸化・還元システムの開発」  
(理学研究科化学専攻) 川本達也

「ポリ酸塩 (POM) の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築」  
(理学研究科化学専攻) 野宮健司

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

「有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の低エネルギー分解・再資源  
化反応の開発」  
(理学研究科化学専攻) 堀 久男

「合金微粒子/光触媒を用いた光エネルギーによる物質変換反応の開発」  
(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業  
神奈川大学「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ  
イノベーション創出技術研究拠点の形成」平成 26 年度報告書

目 次

平成 26 (2014) 年度研究成果報告	・ ・ ・ ・ 1
平成 26 (2014) 年度研究成果	
著書・総説・発表論文等	・ ・ ・ ・ 29
口頭発表論文等	・ ・ ・ ・ 386
学位論文の要旨	・ ・ ・ ・ 579
特許	・ ・ ・ ・ 654
平成 26 (2014) 年度活動記録	・ ・ ・ ・ 674

# 平成 26 (2014) 年度 研究成果報告

# 光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究

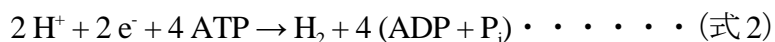
(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

## 1. はじめに

藍藻（シアノバクテリア）は、葉緑体を持つ高等植物や真核藻類と同様に水を電子供与体として、酸素発生型の光合成を行う原核生物である。藍藻の仲間には数十個の細胞が繋がった糸状性のものがある。糸状性藍藻のなかには栄養分として窒素が欠乏するとヘテロシストと呼ばれる異型細胞を分化させ、その内部で窒素固定酵素であるニトロゲナーゼを発現させるものがある。ヘテロシストは厚い細胞壁に囲まれ、酸素感受性のニトロゲナーゼを保護している。また、ヘテロシストは酸素発生を行う光化学系 II を欠いており、光化学系 I による循環的電子伝達により高エネルギー物質である ATP と還元物質である NADPH を生産する。ヘテロシストに隣接する栄養細胞からは光合成産物が細胞間連絡で輸送され、循環的電子伝達系の電子供給源や従属栄養的な ATP や NADPH の生産に利用される。ニトロゲナーゼは、空気中の窒素ガスをアンモニアへと固定する酵素であるが次式のように窒素 ( $N_2$ ) 固定反応では、アンモニア生成に伴う必然的な副産物として水素が発生する<sup>1,2)</sup>。



上式では、電子の約 3/4 が窒素固定 ( $N_2$ 還元) に、残りの約 1/4 が水素発生 ( $H^+$ 還元) に使われる。窒素ガスが存在しないアルゴン (Ar) 気相下などでは、投入された全ての電子が水素生産に向かう。



ニトロゲナーゼは、上記反応式に示されるように大量の ATP を消費するが、ヒドロゲナーゼと異なり酸素存在下でも不可逆的に水素を生産できるので、大規模生産時の省力化の点で有利である<sup>3,4)</sup>。

本研究はヘテロシスト形成型シアノバクテリアを利用した大規模な水素製造技術の基盤技術を開発することを目的とし、今年度は次のような研究を実施した。

- ①水素バリアー性柔軟プラスチック材を用いた水素生産用バイオリアクターの開発
- ②シアノバクテリアと紅色光合成細菌を組み合わせた水素生産方式の検討

## 2. 結果と考察

### 2-1 水素バリアー性柔軟プラスチック材を用いた水素生産用バイオリアクターの開発

Fig1. にヘテロシスト形成型シアノバクテリアを用いた水素製造の概念図を示す。水素低透過性のプラスチック素材を用いてバッグを作り、内部にシアノバクテリアを入れて光照射下におき、シアノバクテリアの生育とプラスチックバッグ内の気相に含まれる水素および酸素を調べた (Fig2)

**ラン色細菌(別名:シアノバクテリア、藍藻類)の光合成系を利用して、光エネルギーを水素エネルギーに変換**

- 生産に必要なものは、水、栄養塩類、培養容器(プラスチックバッグ等)で、環境に対する負荷が極めて小さい。原料はH<sub>2</sub>O、産物はH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>

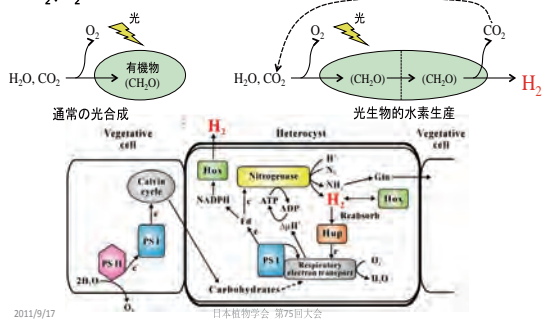


Fig1. ヘテロシスト形成型シアノバクテリアを利用した水素製造法(概念図)

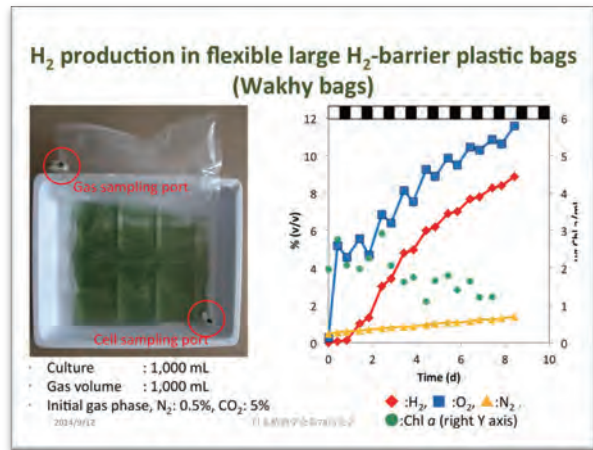


Fig2. 水素低透過性プラスチックバッグ内で培養したシアノバクテリアによる水素生産

柔軟性プラスチックを素材としたバッグ内で、実際にシアノバクテリアおよび光合成細菌を培養し、水素生産性をガラス密閉容器で培養した場合と比較した。ヘテロシスト形成型シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 の取り込み型ヒドロゲナーゼを破壊した  $\Delta$ HupL 株は、好氣的暗条件でも水素の再吸収を行わないため、親株に比べて窒素栄養飢餓状態でのニトロゲナーゼ由来の水素生産速度が 4-10 倍速かった。この株を窒素栄養飢餓状態でガラス製密閉容器に封入し、培養気相中の窒素ガスおよび二酸化炭素ガス濃度を調節した場合には、窒素濃度が低いほど水素生産持続性が良く、二酸化炭素濃度約 5% の添加で最終的な水素蓄積濃度が高かった。窒素ガスを含まない培養気相では、気体体積濃度約 30% まで水素を蓄積した。培養気相の窒素ガス濃度 1%、二酸化炭素ガス濃度 5% では、培養液の更新なしで、一週間ごとに 10-15% の水素を含む気相の収穫が 60 日以上にわたって可能であった。水素低透過性のプラスチックバッグとガラス製密閉容器で水素生産性を比較したところ、10 日間での水素蓄積量はプラスチックバッグの場合が多かった。また、プラスチックバッグにおいても培養液の更新なしに 3 週間にわたって 10% 程度の水素を含む気相の収穫が可能であった。このプラスチックバッグに培養液試料の採取ポートを取り付け、長期培養時の細胞の変化と水素の蓄積量を調べた (Fig.2)。以上の結果より、水素低透過性のプラスチックバッグを用いたバイオリクターがコスト面だけでなく、培養および水素蓄積の両面でガラス製の密閉容器にはない利点があることが確認された。

**2-2 シアノバクテリアと紅色光合成細菌を組み合わせた水素生産方式の検討**

クロロフィル a を持つシアノバクテリアは可視光を利用して光合成を行う。また、バクテリアクロロフィル a/b を持つ紅色光合成細菌は波長 800 nm~900 nm の近赤外領域の光を利用して光合成を行う。プラスチック素材を利用したバイオリクターを多層化して、



藍藻の培養層と紅色光合成細菌の培養層を重ねることで水素生産に利用できる光の波長領域を大きく拡大することが可能である。本年度は紅色光合成細菌の水素生産性を遺伝子工学的に高めるための基礎研究として、 $\beta$ プロテオバクテリアに属する紅色光合成細菌 *Rubrivivax gelatinous* の光合成反応中心の L, M, シトクロムサブユニットを除去した変異株を作成した。この株に別の5種の紅色光合成細菌由来の L, M, シトクロムサブユニット遺伝子を導入し、その電荷分離反応と電子伝達反応を閃光分光法により速度論的に解析した。その結果、一次構造の相同性が70%以上であれば L, M サブユニットとシトクロム C の交換が可能であることが判った(文献5)。また、紅色光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* を用いて取り込み型ヒドロゲナーゼ活性を不活化した株を新たに作成した。この株は親株に比して水素生産性が高まることを確認した。

### 3. 今後の課題

柔軟プラスチックバッグを利用したバイオリアクターの開発では経時的なバッグの老朽化、特に紫外線による水素バリアー性のコート層の劣化による水素のリーク等を詳細に評価する必要がある。本プロジェクトで2013年度末に神奈川大学に設置された模擬太陽光照射システムの下に模擬海水(硫酸マグネシウムで比重を調整)を入れた大型水槽(水温制御装置付き)を設置し、その上にフロート型バイオリアクターを浮かべる。模擬太陽光照射システムは亜熱帯の真夏の日中の光強度に相当する光量を照射でき、24時間の光強度を任意に制御できる。今後、南鳥島付近の気候データを再現して自然条件下での光エネルギー変換効率を評価することが課題となる。

### 文献

- 1) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *微細藻類によるエネルギー生産と事業展開* (竹山春子監修), **2012**, CMC 出版, pp.80-87.
- 2) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *光合成研究と産業応用最前線*, **2014**, エヌ・ティー・エス pp.273-279.
- 3) Masukawa, H., Sakurai, H., Hausinger R. P. and Inoue, K., *International journal of hydrogen energy*, **2014**, 39, 19444-19451
- 4) Sakurai, H., Masukawa, H., Kitashima, H. and Inoue, K., *Life*, **2015**, 5, 997-1018
- 5) Nagashima, K. V. P., Vermé' glio A., Fusada N., Nagashima, S., Shimada, K. and Inoue, K., *J. Mol. Evol.*, **2014**, 79, 52-62

# バイオマスをアルコールに化学変換する酸性複合酸化物触媒の開発

(工学研究科応用化学専攻) 上田 渉

## 1. はじめに

太陽光エネルギーの利用は今や欠かせない技術になろうとしている。光触媒や人工光合成システムの構築は避けて通れないようにみられているが、より自然との共生を考えると太陽光で成長するバイオマスの利用が最もふさわしい。ただ、単純にバイオマスを燃料や化学品にするだけでは到底現状の化石資源ベースの消費量に見合うことはなく、よりスマートなバイオマス利用が必要である。スマートな利用とは、植物成長を人工的にアシストしてバイオマス大量生産し、これをエネルギーミニマムで効率的に有用物へ変換する、フィールド+プラントのバイオマス化学コンプレックスで行うものである。実現の可能性は現時点では確かではないが、本研究ではその必須要件である触媒的セルロース変換反応の確立を目指す。

## 2. 結果と考察

### 2-1. 高次構造ニオブ酸、タンタル酸の合成

ニオブ酸、特に含水ニオブ酸やタンタル酸は古くから知られる固体酸触媒であるが、近年では水中での Lewis 酸触媒能を示すことから注目されている。これら従来の触媒は、明確な構造を与えない非晶質の物質で、必ずしも高い触媒活性を示す訳ではない。研究では、層状構造のニオブ酸、タンタル酸の合成を試みた。シュウ酸ニオブウムアンモニウムを前駆体とし、水溶液を 175 °C で水熱処理すると、得られるニオブ酸はナノ粒子で、表面積は 200 m<sup>2</sup> と高い。このものは XRD において 001 面と 002 面に由来する 23° と 47° にピークを与え、層状構造を形成していた。既報の Mo<sub>3</sub>V<sub>10</sub>O<sub>38</sub> との類似性から、構造は、図 1 に示したような a-b 面に酸素 6 員環と 7 員環を持つ単位格子が集まり、それが c 軸方向に積層した高次の結晶構造を持つと推定している。

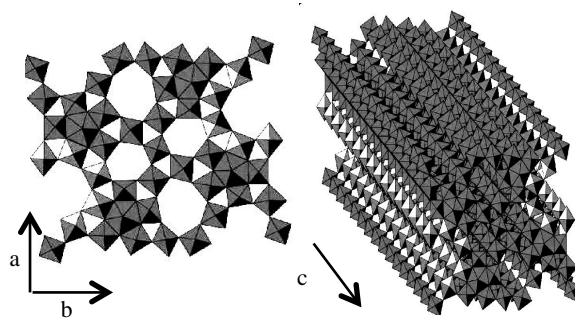


図 1 高次構造ニオブ酸の推定構造

一方タンタル酸合成では、ニオブのように可溶性の前駆体がないことから、新たな方法を開発した。すなわち、水にタンタル酸(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・nH<sub>2</sub>O)を懸濁させた後、シュウ酸及びアンモニア水を様々なモル比で添加し、24 h 加熱還流すると、タンタル酸が溶解することを見だし、これを 175 °C で水熱合成したところ、上述のニオブ酸と全く同一の XRD パターンを与える物質を得ることができた。

## 2-2. 高次構造ニオブ酸の固体酸性能

2-1で合成したニオブ酸触媒の酸触媒能をシトロネラルからイソプレゴールへの carbonyl-ene 反応により比較した。結果を図2に示す。市販ニオブ酸や水和ニオブ酸は前処理条件の違いによらず低活性であったのに対し、高次構造ニオブ酸は 400 °C での真空排気後に高い活性を示すことが明らかとなった。高次構造ニオブ酸は合成時に前駆体由来の  $\text{NH}_4^+$  イオンを構造中に取り込む。また 300 ~ 400 °C 程度の加熱により  $\text{NH}_3$  が脱離する。従って、400 °C で真空排気後の高次構造ニオブ酸では、 $\text{NH}_3$  脱離に伴うブレンステッド酸点が発現しているものと推測され、これにより carbonyl-ene 反応に高い活性を示したものと考えられる。

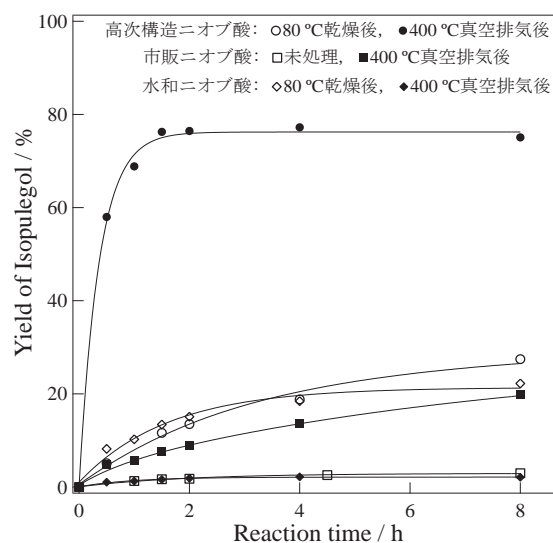


図2 各種ニオブ酸触媒によるシトロネラルの carbonyl-ene 反応

## 2-3. 高次構造ニオブ酸触媒によるセルロース分解反応

木質系バイオマス資源であるセルロースを転換するために、水中で作用する固体酸触媒が求められている。本研究では、現在までに検討例のない高次構造ニオブ酸を用いたセルロースの転換反応を行った。触媒が存在しない場合、セルロースの転化率は低く、主生成物は 5-HMF とグルコースであった。ミリング処理したセルロースは水熱条件下で加水分解されることが知られており、175 °C で 24 時間の反応条件では触媒非存在下でも加水分解の進行が確認された。一方、高次構造ニオブ酸を触媒として添加した場合、セルロースの転化率は明確に向上した。明らかに、ニオブ酸触媒はセルロースの加水分解を促進している。さらに、生成物には、5-HMF、グルコースの他に触媒非存在下では観測されなかったレブリン酸や乳酸が比較的多量に検出された。レブリン酸はブレンステッド酸の存在下で 5-HMF のフラン環が開環することにより生成し、乳酸はグルコースの異性化で生成するフルクトースが逆アルドール反応により C3 化合物となり、さらにそれらがルイス酸の寄与による分子内水素移行反応を起こして生成する機構が提唱されている (Fig. 2)。したがって、高次構造触媒は単にセルロースの加水分解に寄与するだけでなく、水中で酸触媒能を発現して、グルコースから逐次的に様々な生成物を与えることが明らかとなった。

## 2-4. W-Ti-O 複合酸化物の水熱合成

高次構造 W-Ti-O 複合酸化物の合成を目的に、その調製条件を検討した。前駆体溶液に添加する還元剤の種類の検討から、シュウ酸二水和物およびクエン酸一水和物を添加して水熱合成することで目的物ではない六方晶 (*h*-W-Ti-O) の結晶形成が大幅に抑えられ、高次構造 W-Ti-O 複合酸化物が生成した。溶液中の W が還元される条件とすることが重要と

示唆された。また、前駆体溶液の濃度の検討などから、シュウ酸二水和物およびクエン酸一水和物を添加し、前駆体溶液の濃度を高くして水熱合成することで純粋な高次構造 W-Ti-O 複合酸化物を得ることに成功した。

*h*-W-Ti-O 触媒と高次構造 W-Ti-O 複合酸化物触媒のアルキル化活性を比較すると、W-Ti-O 複合酸化物触媒の方が高い触媒活性を示し、*h*-W-Ti-O 触媒は表面積が小さく、酸量が小さいことに加え、酸強度が W-Ti-O 複合酸化物触媒よりも弱いことが分った。W-Ti-O 複合酸化物の高次構造が形成されたことで強い酸点が発現したことが明らかとなった。

トルエンのアルキル化反応から、W-Ti-O 触媒は触媒表面に基質を強く吸着するサイトが存在することが明らかとなった。また、アルキル化による重合が進行し、ベンゼン環を 3 個以上有する生成物が生成されていることが明らかとなり、W-Ti-O 触媒が極めて強い酸点を有していることが明らかとなった。水を添加してアルキル化反応を行うことでアルキル化の失活を抑えることが分った。水の添加により、酸強度が弱められるか、またはベンジルアルコールとジベンジルエーテルの平衡関係が変化したことが示唆された。

酢酸エチル加水分解反応を、高次構造 W-Ti-O および高次構造 W-Nb-O 触媒で検討した。これらの触媒は水中で機能する強酸点を有することが確認された。触媒の疎水性は W-Ti-O > W-Nb-O であり、疎水性が大きい程、酢酸エチルの加水分解に活性であることが明らかとなった。また、W-Ti-O 触媒を用いてピルブアルデヒドからの乳酸合成反応を行ったところ、乳酸が生成され、水中でルイス酸触媒として機能することが確認された。

ピリジン吸着 IR 測定および CO 吸着 IR 測定から、高次構造 W-Ti-O 触媒は異なる少なくとも 2 種類の強度のルイス酸を有することが明らかとなった。また、強いルイス酸点は水存在下ではブレンステッド酸点へ変化し、弱いルイス酸点は水中でもルイス酸点として機能することが明らかとなった。

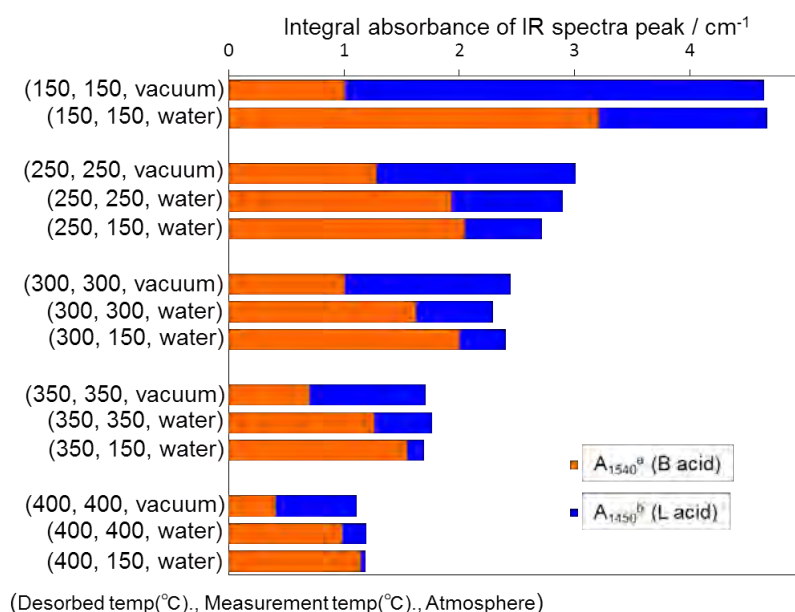


図3 高次構造 W-Ti-O 触媒の水による酸性質変化

### 3. 今後の課題

複合酸化物触媒を人工酵素へと進化させる上で、より明確な結晶構造化は必須であり、今後の研究によりこれを達成する。さらには構造ベースで元素複合などにより高機能化する。



# 渦鞭毛層の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成

(理学研究科化学専攻) 上村大輔

## 1. はじめに

本研究は、ライフイノベーションを強力に推進するための生物資源の活用、ならびに新規な生物資源の開拓を目的とする。日本は国土面積としては世界で第 60 位に位置し、資源に乏しい国であると言われている。しかし海洋に目を転じてみれば、排他的経済水域は広大で世界第 6 位、その保有体積は世界でも第 4 位に位置する。さらに、水深 5,000 m 以深の保有体積では世界第 1 位となる。これは、海洋における潜在的資源がいかに豊富であるかを物語るものである。このような地理的背景に立脚して、天然有機化合物、特に海洋性生物由来の天然有機化合物とそれらを利用した生理活性低分子化合物探索の分野においては、長年にわたり日本が世界をリードしてきた。これまでに日本が関与した生理活性を持つ海洋性天然物としては、フグ毒テトロドトキシン、腔腸動物イワシナギンチャクから見出された世界一強い猛毒であるパリトキシン<sup>1)</sup>、近年上市された乳癌治療薬ハラヴェンのリードとして利用されたクロイソカイメンから単離されたハリコンドリニン B<sup>2)</sup> 等が列記される。

生理活性を持つ海洋性天然有機化合物の研究や産業利用を推進する上で問題となるのは、これらが分離源である海洋生物中にごく微量しか含まれていない点である。環境への配慮の観点から海洋生物を大量に捕獲する事は難しく、サンプルの量的な確保を可能にする方法論が必要となる。そのような方法論の一つは、有機化学的全合成である。例えば、藍藻の一種である *Lyngbya* 属は強力な生物活性を示す二次代謝産物を生み出すことで知られている。lyngbyacyclamide A (**1**) および B (**2**) は 2010 年に我々がラン藻 *Lyngbya* sp. から単離した環状ドデカペプチドである<sup>3)</sup>。しかしながら単離によって得られる天然物は微量であった。そこで我々は lyngbyacyclamide A および B の全合成を達成し、量的供給を可能にすることを目指しており、今回そのことについて報告する。

また、サンゴやイソギンチャクなどと共生する渦鞭毛藻は、光合成を行うことで二次代謝産物を生産している。多くの渦鞭毛藻は異様に長い炭素鎖が高度に酸素官能基化された特徴的なポリオール・ポリエーテル化合物を産生する。これらは陸上生物由来の化合物には見られない構造であり、非常に強い生物活性を示すことがある。これらの二次代謝が宿主に供給されていることは広く知られている。このことは渦鞭毛藻や細菌が目的とする天然有機化合物のソースとして利用できることを意味する。大型の海洋生物を大量に捕獲する事は困難でも、渦鞭毛藻や細菌を採取し大量に培養する事は可能な場合が多い。本研究では渦鞭毛藻の大量培養を基盤として、新しい生理活性を有する新規海洋性天然物の探索を行ったので、そのことについても報告する。

## 2. 結果と考察

### 2-1 藻類由来の生物活性物質の探索

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



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

サンゴやイソギンチャクなどと共生する渦鞭毛藻は、糖などの光合成産物および二次代謝産物を宿主に供給する単細胞藻類である。渦鞭毛藻は、異様に長い炭素鎖が高度に酸素官能基化された特徴的なポリオール・ポリエーテル化合物を産生する。これらは陸上生物由来の化合物には見られない構造であり、非常に強い生物活性を示すことがある。これまでも  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPase 阻害活性を示す Palytoxin<sup>4)</sup> や抗 HIV 活性を有する Symbiodinolide<sup>5)</sup> などが単離報告されている。一方、GSK-3 $\beta$  (glycogen synthase kinase-3 $\beta$ ) はプロリン指向性セリン/スレオニンキナーゼのひとつであり、この酵素を阻害する化合物はタウなどの基質タンパク質の過剰なリン酸化を阻害し、神経細胞死を防ぐと考えられる。

本研究では渦鞭毛藻由来の GSK-3 $\beta$  阻害活性を示す新規有機化合物の探索および生物活性評価を目的とする。

GSK-3 $\beta$  阻害活性試験の結果を指標とし、研究室内で継代培養されている渦鞭毛藻の中からヒラムシ由来の渦鞭毛藻を ES タイプの海水栄養補助剤を 2% 添加した滅菌海水を培地として 60 日間かけて大量培養を行った。培養した渦鞭毛藻を吸引ろ

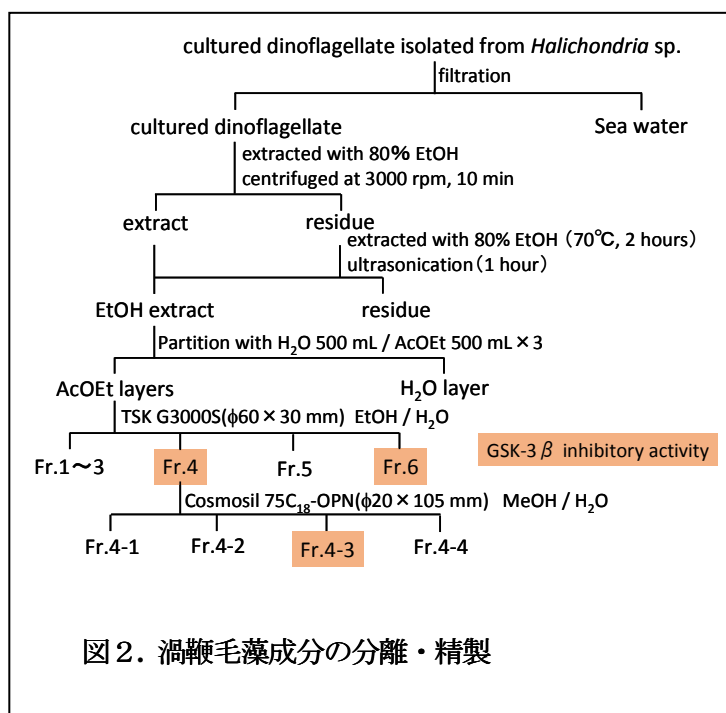
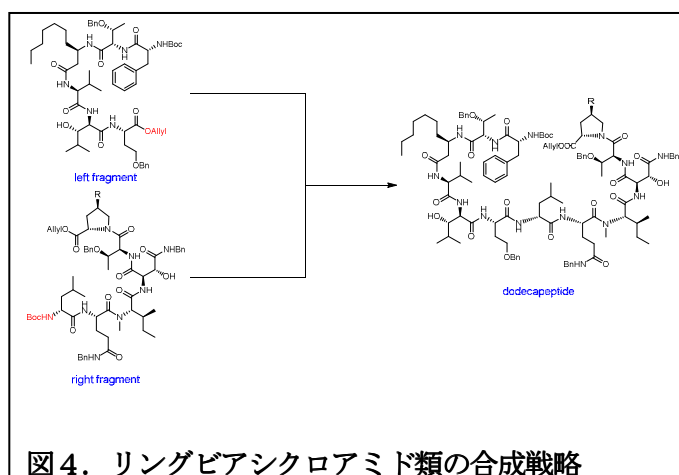
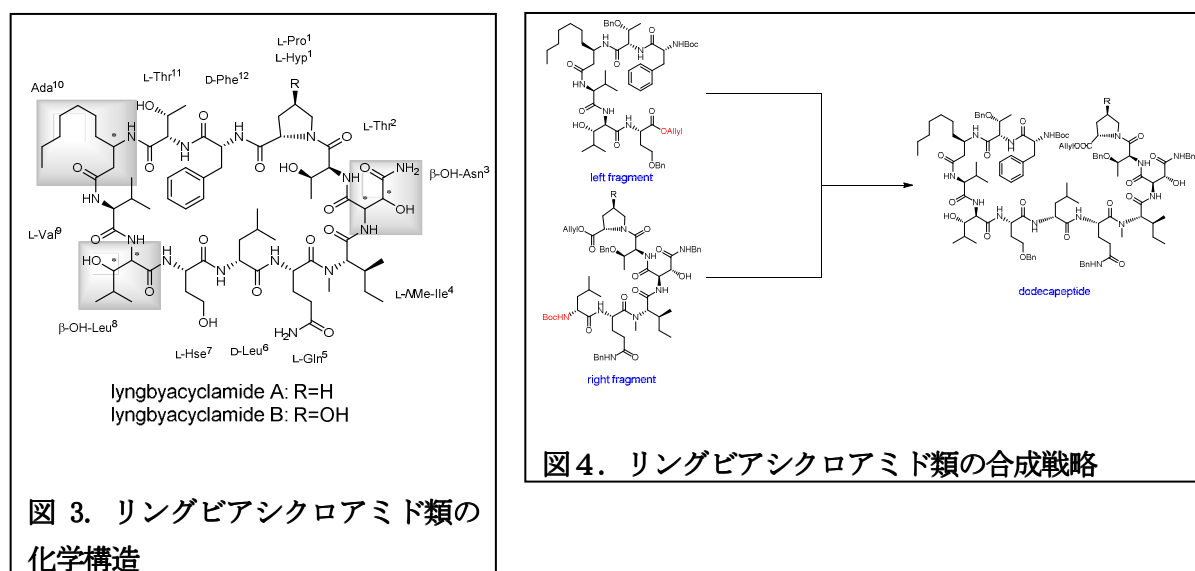


図 2. 渦鞭毛藻成分の分離・精製

過し、80%含水エタノールを用いて各種抽出法により 80%含水エタノール抽出物と残渣に分けた。これにより得られた抽出物を酢酸エチルと水で分配し、得られた酢酸エチル層を TSK-G3000S ゲルカラムクロマトグラフィーにより 5 つに分画した (図 2)。結果、酢酸エチル層に活性を認めた。そこでこの酢酸エチル層を C18 ODS 樹脂を充填したオープンカラムを用いて 40%~100%メタノールにて順次溶出させて、各々の画分について再び活性試験を行っている。

## 2-2 リングビアシクロアミド類の全合成

私達はリングビアシクロアミド類 (図 3) の全合成研究に着手した。私たちの採用した合成ルートを図 4 に示す。すなわち、この化合物を右フラグメントと左フラグメントに分割し、各々を合成した後に縮合、環化、脱保護によって目的物を得るというものである。すでに両フラグメントの構築は成功しており、現在ドデカペプチドへの縮合の条件検討を行っている。



## 文献

- 1) J. K. Cha, W. J. Christ, J. M. Finan, H. Fujioka, Y. Kishi, L. L. Klein, S. S. Ko, J. Leder, W. W. McWhorter, Jr., K. -P. Pfaff, M. Yonaga, D. Uemura, Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7369-7371.
- 2) Y. Hirata, D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 701-707.
- 3) Maru, N.; Ohno, O.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6384-6387.
- 4a) D. Uemura, K. Ueda, Y. Hirata, H. Naoki, T. Iwashita, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2781.
- 4b) R. E. Moore, G. Bartolini, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2491.
- 4c) Y. Kan, D. Uemura, Y. Hirata, M. Ishiguro, T. Iwashita, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3197.
- 5) M. Kita, N. Ohishi, K. Konishi, M. Kondo, T. Koyama, M. Kitamura, K. Yamada, D. Uemura, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 6241.

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

(工学部物質生命化学科) 小野晶

## 1. はじめに

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

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

## 2. 結果と考察

### 2-1. チミンダイマー結合ポリスチレンによる Hg(II)イオンの除去

DNA 二重鎖中のチミン-チミン塩基対に Hg(II)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対、T-Hg(II)-T が形成されることが知られている<sup>1)</sup>。2 残基のチミンをリンカーで結合したチミンダイマー (1) を合成し、その Hg(II)イオン結合に伴う熱力学的パラメータを ITC (isothermal titration calorimetry、等温滴定カロリメトリー) で調べた。(次ページ、図 1)。チミンダイマーに 1 当量の Hg(II)イオンが結合したことを示す結果である。DNA 二重鎖中の T-T ペアと Hg(II)イオンの結合にともなう熱力学的パラメータが、同じく ITC で測定されており<sup>2)</sup>、チミンダイマーの結果と比較することは興味深い。DNA 二重鎖中の T-T ペアと Hg(II)イオンの結合はエントロピー項により推進されるが、チミンダイマーと Hg(II)イオンの結合におけるエントロピー項の貢献は小さく、エンタルピー項の役割が大きいことが分かった。

現在、チミンダイマーを結合した高分子の合成を行っている。高選択的 Hg(II)イオン結合剤としたい。



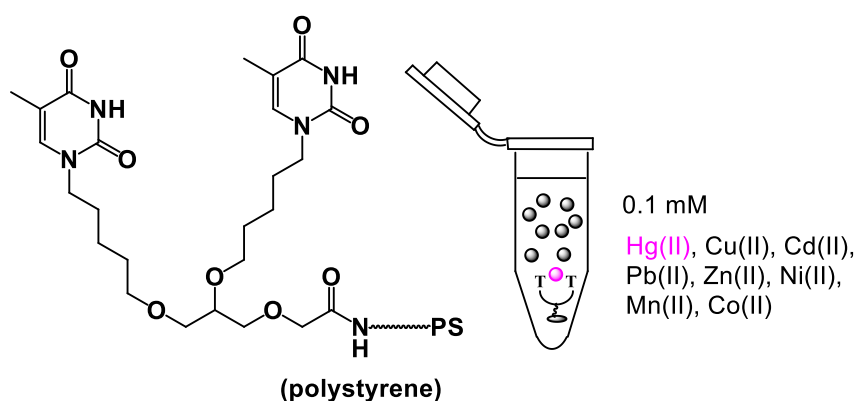


図1 チミンダイマー結合 PS による Hg(II)イオンの除去

## 2-2. 還元条件下で除去される保護基の開発研究

序論に、生体内除去保護基を開発することが核酸医薬の開発に繋がることを記した。核酸 (DNA や RNA) は、そのホスホジエステル部位に負電荷を有するため、細胞膜と透過することが出来ない。即ち、作用部位に到達できないので、核酸そのものを医薬品とすることは困難である。それゆえ、核酸医薬 (短鎖の DNA または RNA) のホスホジエステル部位に結合し、その負電荷を消去する保護基が必要とされる<sup>3)</sup>。本研究では、細胞内に取り込まれた後、還元条件下で脱保護される保護基を開発し、オリゴヌクレオチドのホスホジエステル部位に結合した。

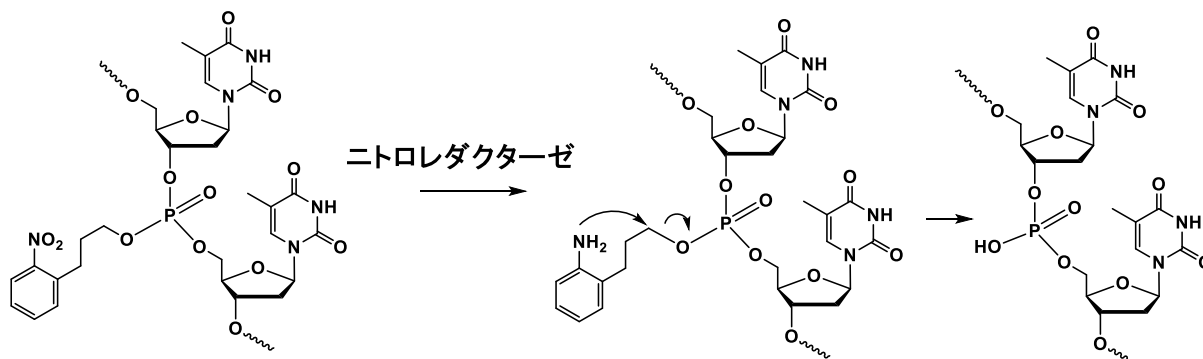


図2 還元条件下で除去されるリン酸ジエステル部の保護基

図2に、ホスホジエステル部位が新規保護基で保護されたチミジルチミンを示した。ニトロレダクターゼで処理すると、ニトロ基が還元されてアミノ基に変換される。アミノ基が保護基側鎖γ位の炭素を求核攻撃することで保護基が除去され、リン酸ジエステルが再生する。

また、塩基部 (チミン残基) に結合する保護基も検討した (図3)。保護基の構造は単純であり、ニトロベンジル基である。ニトロ基がアミノ基に変換されることで保護基が除去され、チミン残基が生成する。

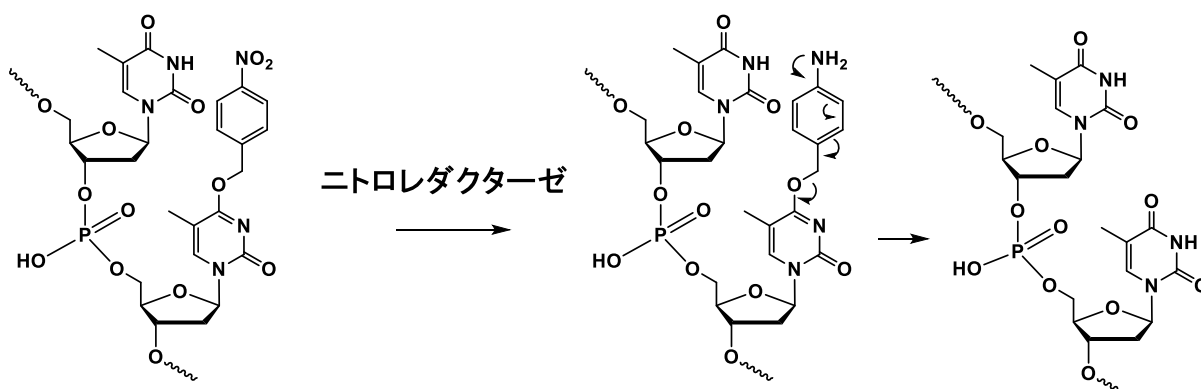


図3 還元条件下で除去される塩基部の保護基

### 3. 今後の課題

光照射により、2 残基のチミンがシクロブタン型二量体を形成することが知られている<sup>4)</sup>。細胞内の DNA 中でシクロブタン型二量体が形成されると、癌化の原因になることが知られている。2013 年度の研究で、上記のチミンダイマー (1) に光照射することで、分子内の 2 残基のチミンが結合し、シクロブタン型二量体が形成されることが分かっていた。2014 年度は、5 位置換 2'-デオキシウリジン (図 4) に光照射し、効率よく二量化が進むことを見出した。

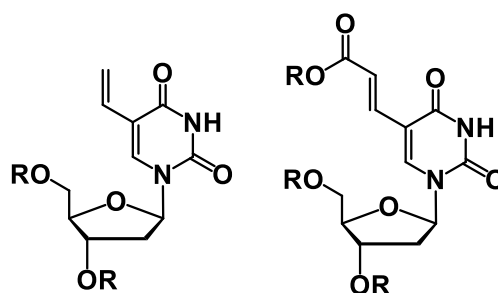


図4 5位置換ヌクレオシド

2015 年度は、5 位置換ウラシルダイマーを合成し、その光二量化を検討する。また、上記のように 2014 年度は、還元条件下で除去される核酸医薬の保護基を開発した。次年度は、保護基が結合した長鎖オリゴヌクレオチドを合成し細胞取り込みを検討したい。

さらに、チミンダイマー結合高分子 (ポリスチレン) を大量に合成し、カラムとして、水溶液中の Hg(II)イオンの除去を検討する。

### 文献 (太字)

- 1) Y. Miyake *et al.*, *J. Am. Soc. Chem.*, **2006**, 128, 2172-2173.
- 2) H. Torigoe *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 13218-13225.
- 3) C. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1081-1102.
- 4) W. Sanger, "Principles of Nucleic Acid Structure", Springer-Verlag, New York, **1984**.

## 水の酸化・還元システムの開発

(理学研究科化学専攻) 川本達也

### 1. はじめに

太陽光を活用した水の分解システムの開発は、光エネルギーを化学エネルギーに変換することで持続可能な社会の構築に貢献できることから、近年、特に注目されている研究課題のひとつである。そして、1972年の二酸化チタンを用いた本多・藤嶋効果の発見以来、数多くの半導体光触媒が開発され、水の光分解反応(図1)に適用されてきた。半導体光触媒においては主に紫外光が利用されてきたのに対して、1980年頃から犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、および水素生成触媒からなる水素製造システムにおける可視光を利用した水の光還元反応が研究されるようになった。そして、最近では、光増感剤と水素生成触媒をひとつにした金属錯体の開発、あるいは電子伝達剤を必要としない光増感剤の開発が積極的に行われるようになってきた。私たちのグループでは、これまでの錯体合成における研究成果に基づいてノンイノセントな配位子を有する酸化還元活性な錯体<sup>1)</sup>が水素生成触媒として適用可能かどうかを調べるところから本研究をスタートさせた。そして、イリジウム錯体を光増感剤として用いた電子伝達剤を必要としない水素製造システム(図2)における水素生成触媒について研究を進め、ニッケル錯体が高い触媒作用を示すことを明らかにした。

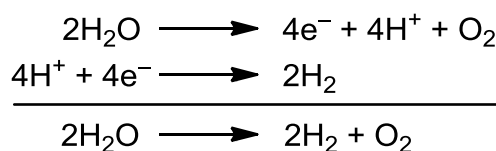


図1. 水の分解反応

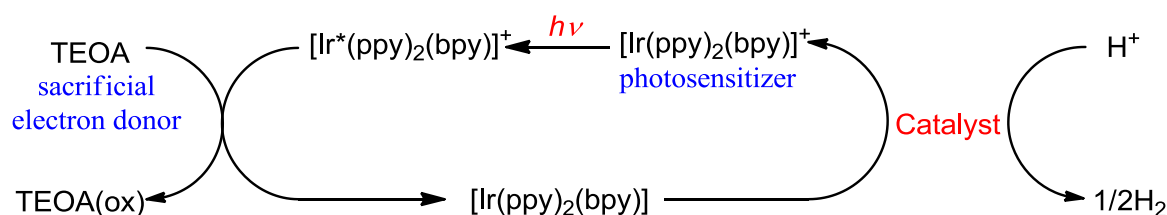


図2. イリジウム錯体を光増感剤とする水素製造システム

### 2. 結果と考察

#### 2-1. ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を触媒とする水素製造

これまでの研究成果をふまえて、図2のような犠牲剤としてトリエタノールアミン (TEOA)、光増感剤としてイリジウム錯体 ( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ ) を用いた水素製造システム (40  $\mu\text{M}$  触媒; 2.5 mM 光増感剤; THF :  $\text{H}_2\text{O}$  : TEOA = 9 : 3 : 1 (10 mL)) において、図3のニッケル錯体を水素生成触媒として水の光還元反応を行った。その結果、側鎖ベンゼン環の3,5

位にメチル基をもつノンイノセントな配位子を有する錯体 (NI-Me) が最も大きな TON を示し、3,5 位に塩素原子をもつノンイノセントな配位子を有する錯体 (NI-Cl) が小さな TON を示した。これは、酢酸をプロトン源とする CV の測定結果において、あるひとつの電位で触媒電流を示す NI-Me や 3,5 位に塩素原子をもつ Schiff 塩基錯体 SB-Cl とは対照的に NI-Cl の場合にはいくつかの電位で触媒電流が観測され、複数の反応経路の存在が示唆された。このことが活性の低下につながったと考えられる。

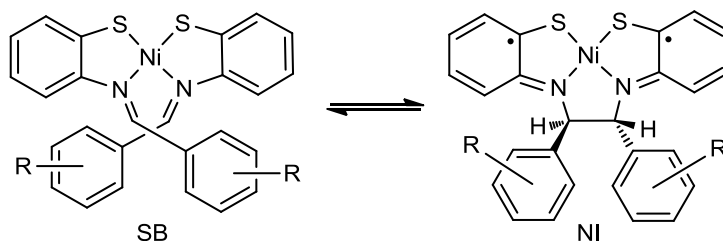


図 3. Schiff 塩基錯体 (SB) とノンイノセントな配位子を有する錯体 (NI)

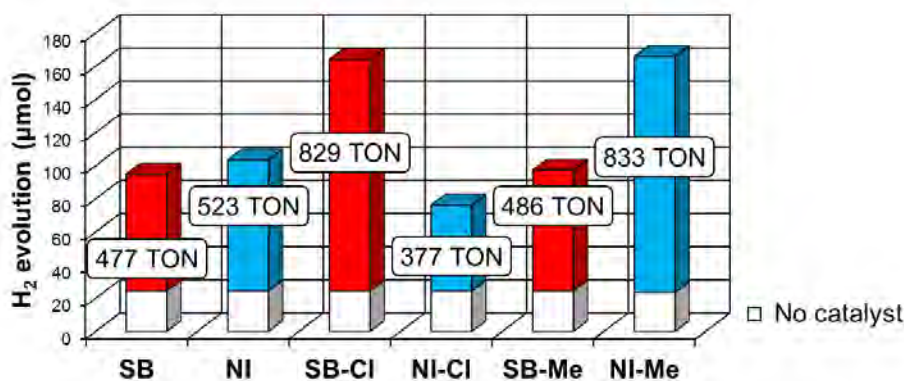


図 4. 各ニッケル錯体を触媒とした場合の水素発生量と TON

## 2-2. ロジウム二核錯体を触媒とする水素製造

片岡らはロジウム二核錯体を骨格とする無機-有機骨格体 (MOF) が  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を光増感剤とする水素製造システムにおいて触媒として機能することを報告した<sup>2)</sup>。このことから、その骨格部位に当たるロジウム二核錯体を水素生成触媒とし、犠牲剤として TEOA の代わりにトリエチルアミン (TEA) を用いる以外は、上記のニッケル錯体と同様な水素製造システム (図 2)

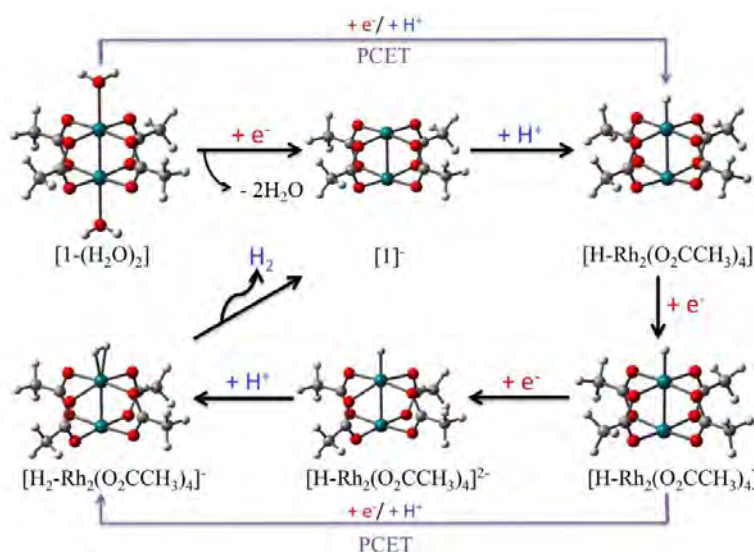


図 5. ロジウム二核錯体を用いた水素製造の反応機構

において可視光による水素生成を試みた。その結果、7,000 を超える TON を観測したことを昨年度報告した。さらに今回、分子軌道計算の結果に基づき反応機構について検討を進めた結果、図5のような反応経路で水素が製造されていることがわかった。

### 2-3. 酸素製造システムの構築

水の酸化による酸素製造はルテニウム錯体を触媒として使用することで達成されていることが多いこと<sup>3)</sup>から、これまでの研究を継続して行い、硫黄原子によって架橋された非対称な構造を有する二核錯体(図6)の合成に成功した。そして、この錯体をセリウム塩を犠牲酸化剤とする反応システム(図7)における酸素生成触媒として適用したところ、少量ではあるが、酸素の発生が認められた。しかしながら、まだ、二核錯体は単一物として得られておらず、今後はこの錯体の単離条件を確立し、より高い触媒作用を有する錯体へと改良を進める予定である。

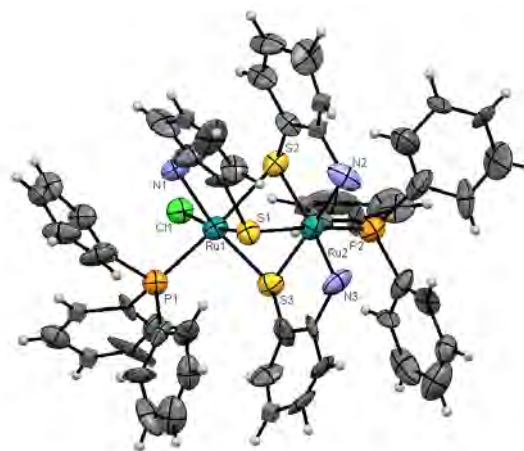


図6. 二核錯体の構造

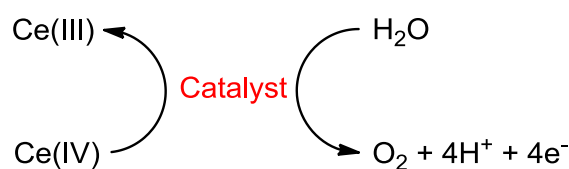


図7. 酸素製造システム

### 3. 今後の課題

水素製造システムの構築においては、水素生成触媒としてシッフ塩基ニッケル錯体およびノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を使用することで比較的高効率な反応システムを構築することができた。しかし、その反応機構は両者で異なっていると推測され、今後はその違いを明確にする必要がある。また、今回、ロジウムの二核錯体を触媒とした場合の反応機構を明らかにすることができたが、さらに高い活性を示したピペリジン類を配位子とする二核錯体についてはまだ不明な点も残されており、今後の検討課題である。さらに、最近、ロジウム錯体と同様な二核構造を有するパラジウム錯体も高い活性を示すことがわかってきており、それについても反応機構を解明する予定である。一方、酸素製造システムの構築においては、新たに合成したルテニウム錯体において触媒活性がみられたため、その錯体を中心に触媒活性の高い錯体へと改良することが検討課題である。

### 文献

- 1) T. Kawamoto, K. Takeda, M. Nishiwaki, T. Aridomi, and T. Konno, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4239.
- 2) Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, Y. Suzuki, H. Tanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, and W. Mori, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 358.
- 3) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, and B. Åkermark, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11863.



# ポリ酸塩 (POM) の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築

(理学研究科化学専攻) 野宮健司

## 1. はじめに

本研究は分子性の酸化物クラスターであるポリ酸塩 (POM: ポリオキシメタレート) の欠損型および飽和型の表面酸素原子の多中心活性部位を活用して、新しい触媒系の構築を目的としている。これまでの進捗状況を以下に示す。

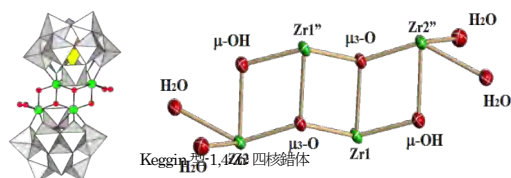
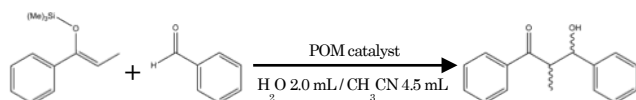
## 2. 第 4 族元素 ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ) 含有ポリ酸塩による物質変換の触媒反応

### 2-1. 欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされたルイス酸点の構築と含水溶媒系での向山アルドール反応<sup>1)</sup>

欠損型ポリ酸塩中に複数のルイス酸点を構築し、含水溶媒の均一系向山アルドール反応に対して、活性の高いポリ酸塩触媒系を完成した。生成物のアルドール体の高い anti-選択性 (anti- : syn- = 80 : 20) に特徴があり、触媒の安定性は高く、5 回再使用を繰り返した後も活性の低下は見られなかった。

(1) ポリ酸塩中に構築されたルイス酸点の構造: Keggin 型ポリ酸塩の 2 種類の三欠損種 (A-site 三欠損種および B-site 三欠損種) を前駆体にして、 $\text{Zr}^{\text{IV}}$  化合物を反応させて、2 つの Keggin 型 1,4-二欠損種または 1,2-二欠損種でサンドイッチされた 2 種類の  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  の四核クラスター錯体を得た。また合成条件により 2 つの Keggin 型ポリ酸塩 A-site 三欠損種でサンドイッチされた  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  三核クラスター錯体を得た。一方、2 つの Keggin 型ポリ酸塩の一欠損種でサンドイッチされた  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  二核錯体を合成した。また Dawson 型ポリ酸塩の一欠損種および三欠損種を前駆体にして  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  の単核錯体、二核錯体、四核錯体のサンドイッチ型ポリ酸塩を合成した。それらに対応する  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  類縁体も合成した。いずれも元素分析、IR、TG/DTA、固体および溶液中の  $^{31}\text{P}$  NMR によりキャラクターゼーションを行い、単結晶 X 線構造解析により構造を決めた。Dawson 型単核錯体を除いて、いずれも 2 つの欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされた  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  のクラスターカチオン錯体である。水分子が配位子した  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  サイトがルイス酸点として作用し、ベンズアルデヒドがその水分子と配位子交換し、そのベンズアルデヒドにシリルエノールエーテルが求核攻撃してアルドール体が形成されると思われる。

(2) 触媒活性と立体選択性: 室温、水 (2 mL)/アセトニトリル (4.5 mL) の溶媒中、ポリ酸塩触媒 (0.025 mmol) を使い、ベンズアルデヒド (0.5 mmol) とシリルエノールエーテル (0.5 mmol) の 24 時間反応後のアルドール体の生成量を HPLC で定量した。Keggin 型 1,4-二欠損種による  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  四核錯体が最も高い活性を示した (収率 88%、TON 18)。また立体選択性は、どのポリ酸塩触媒を用いた場合も anti-選択性が高く (syn- :



anti- = 12 : 88)、同じ反応機構で進行していると考えられる。

(3) 触媒的安定性: Keggin 型 1,4-二欠損種による  $Zr^{4+}$  および  $Hf^{4+}$  の四核錯体を用いて、24 時間反応後に回収した触媒を再使用して 24 時間ごとの反応を調べた。4 回再使用まで各段階でのアルドール体を調べた。収率 (~88%)、TON (18)、syn- : anti-比 (12 : 88) に変化がなく、触媒的安定性が極めて高いことがわかった。

(4) ピリジンおよび 2,6-ジ-tert-ブチルピリジンによる阻害効果 : Keggin 型 1,4-および 1,2-二欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされた  $Zr^{4+}$  の四核錯体および Dawson 型ポリ酸塩一欠損種の  $Zr^{4+}$  単核錯体について、ピリジン添加による反応の阻害が観測され、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン添加では阻害がみられなかった。従って本反応はルイス酸触媒反応である。

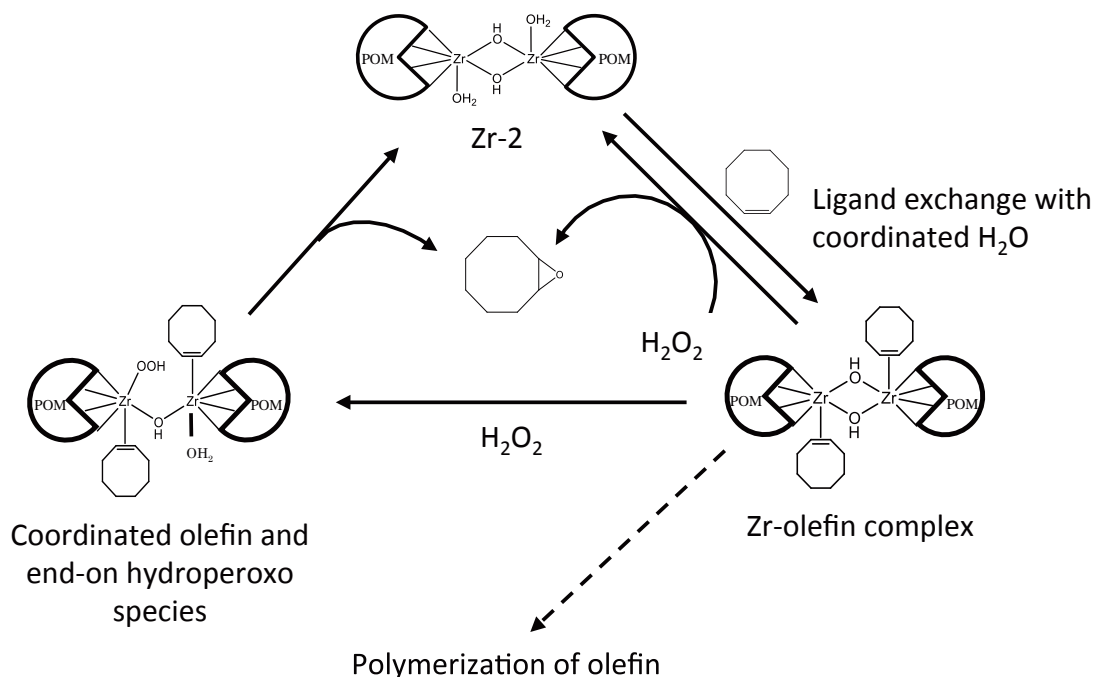
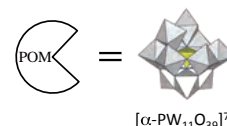
(5) 触媒反応におけるポリ酸アニオンの寄与 : 含水溶媒系ではシリルエノールエーテルの加水分解が起きるため、ポリ酸アニオンなしの化合物 ( $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ 、 $HfCl_2O \cdot 8H_2O$ 、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  など) を用いた反応では、活性は非常に低かった (TON < 1)。同じ  $Zr^{4+}$  の四核クラスター構造を含有するサンドイッチ型の Keggin 型ポリ酸塩による活性 (アルドール体の収率 89% : TON 18) は対応する Dawson 型ポリ酸塩よりもはるかに高かった (アルドール体の収率 18% : TON 3.6)。しかし、どちらも高い anti-選択性を示した (syn- : anti-比 12 : 88 vs 13 : 87)。これらの事実は、中心の  $Zr^{4+}$  四核クラスターのルイス酸点だけでなく、ポリ酸アニオン部分も反応に関与していることを示している。Keggin 型ポリ酸塩および Dawson 型ポリ酸塩の二欠損種は、それぞれ 9-および 12-の負電荷を有しており、10+ の電荷の  $Zr^{4+}$  四核クラスターカチオンをサンドイッチしている。大きな負電荷 (18-と 24-) で囲まれたクラスター中の  $Zr^{4+}$  サイトにベンズアルデヒドが配位する過程に Keggin と Dawson で大きな違いが出ると思われる。配位したベンズアルデヒドへのシリルエノールエーテルの反応は、ポリ酸アニオン部分との反発を避けるために非常に限定された方角から求核攻撃すると考えられ、その結果が anti-体優先になっている。

(6) 含水溶媒での均一系触媒作用 : 本研究は、含水溶媒系で進行する均一系の安定な触媒系が構築されているのが特徴である。

## 2-2. Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた $Zr^{4+}$ 二核錯体のルイス酸触媒作用による 30%過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化<sup>2)</sup>

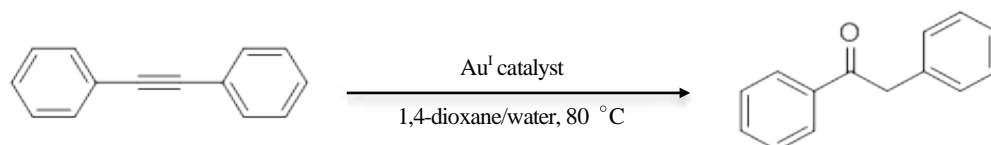
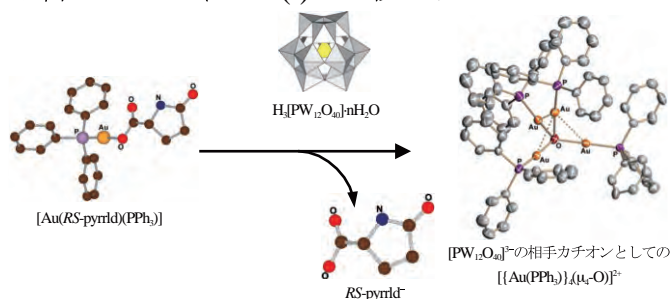
Keggin 型ポリ酸塩欠損種でサンドイッチした第 4 族元素 ( $Zr^{IV}$ 、 $Hf^{IV}$ ) の単核錯体、二核錯体、四核錯体を触媒前駆体とした 30%過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化を調べた。Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた単核錯体や Keggin 型二欠損種でサンドイッチされた四核錯体は、分子中にペルオキシ基 8 個を含む非常に活性の高い Venturello 錯体 [ $(PO_4)\{WO(O_2)_2\}_4\}^{3-}$ ] に変わり、配位ペルオキシ基から生成するラジカル種 ( $O \cdot$ ) によるエポキシ化反応である。また  $Ti^{IV}$  含有 Keggin 型ポリ酸塩 (チタン(IV)三置換体二量体 (Ti-3)、二置換体二量体、単核錯体) もチタン(IV)サイトに配位したペルオキシ基またはヒドロペルオキシ基の O-O 結合のホモリティックな解裂によって生成するラジカル種 ( $O \cdot$ ) のオレフィンへの攻撃による反応である。一方、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた  $Zr^{4+}$  の二核錯体 (Zr-2) による反応では、反応後もその二核構造を保持しており、

反応は二核錯体中の  $Zr^{4+}$  サイト上で進行する。この反応は  $Zr^{4+}$  とオレフィンとの相互作用の後で過酸化水素が反応する。すなわちオレフィン配位種を介したエポキシ化反応であり、Zr-2 のルイス酸触媒反応である。



### 3. 飽和型ポリ酸塩をテンプレートとした超分子性ホスフィン金(I)クラスターの形成とジフェニルアセチレンの触媒的水和反応

Keggin 飽和型ポリ酸塩フリーアシッド型  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  存在下で、金(I)/カルボン酸/ホスフィン錯体  $[Au(R,S\text{-pyrild})(PPh_3)]$  ( $R,S\text{-Hpyrild} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$ ) からカルボン酸配位子を脱離させると、 $\mu_4\text{-O}$  原子を含むホスフィン金(I)の4核クラスターカチオン種  $[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$  がポリ酸塩の相手カチオンとして形成される。 $\mu_4\text{-O}$  を含むホスフィン金(I)の4核クラスターはポリ酸塩存在下でジフェニルアセチレンの水和反応に対して高い触媒活性を示すことを見いだした。ポリ酸塩なしではこの反応は進行しなかった。



### References

- 1) K. Nomiya et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, 86, 800. 2) H. Aoto et al., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **394**, 224 (2014).



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

(工学研究科応用化学専攻) 引地 史郎

## 1. はじめに

生体内における炭化水素への酸素添加反応は、主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酸素添加酵素により触媒されている。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子的特性が制御された金属配位場(金属錯体)と、その周囲を取り巻く三次元空間反応場によりもたらされる。本研究では、これら酵素の特徴を取り入れて設計された高機能触媒、すなわち人工酵素の開発を目指している。具体的には、精密分子設計に基づく配位空間の制御を軸とした錯体分子触媒の開発と、無機材料と錯体触媒分子の複合化による新規固体触媒の開発を推進している<sup>1)</sup>。

本年度の研究では、酸化酵素の触媒活性点に倣った鉄錯体触媒を無機酸化物担体上に構築した固定化錯体触媒を開発し、その過酸化水素を酸化剤とした炭化水素(アルケン・アルカン)に対する酸素添加活性を検証した<sup>2)</sup>。

## 2. 研究内容 —固定化鉄錯体触媒の開発と過酸化水素を酸化剤とする炭化水素酸化—

多くの酸化酵素において、その金属錯体触媒活性点における配位基にはタンパク鎖中のヒスチジンに由来するイミダゾリル基が見出される。そこで我々は、触媒への展開を念頭において、共有結合性が高く加水分解耐性に優れた B-C 結合を基本骨格とし、かつイミダゾリル基を金属配位基とするアニオン性キレート配位子  $L^X (= [B(Im^{N-Me})_2MeX]^-)$  を開発してきた<sup>3)</sup>。 $L^X$  はアニオン電荷を担っているホウ素中心上に様々な官能基 X の導入が可能であり、この特性を活かしてチオール基をリンカーとした固定化鉄錯体触媒の開発にも既に成功している<sup>4)</sup>。そこで本研究では、 $L^X$  における X としてアセトキシ基の導入が可能であることを踏まえ<sup>5)</sup>、非ヘム鉄酸化酵素と同様なイミダゾリル基とカルボキシ基が共存する触媒活性金属配位場の構築や、水素結合形成に基づく触媒特性の向上を期待し、カルボキシ基修飾担体に  $L$  を固定することによって酵素模倣型固定化錯体触媒を開発した(図 1)<sup>2)</sup>。

担体となるカルボキシ基修飾メソ多孔性シリカゲルは、昨年度の研究でニッケル錯体触媒の固定化担体として活用してきた SBA-N<sub>3</sub> と同様の手法<sup>6)</sup>によりカルボキシ基固定量を制御したも

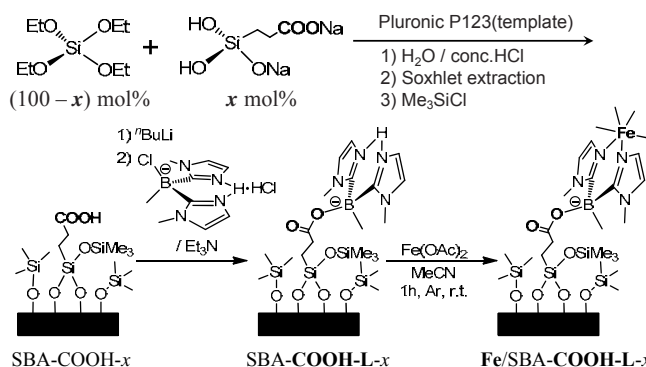
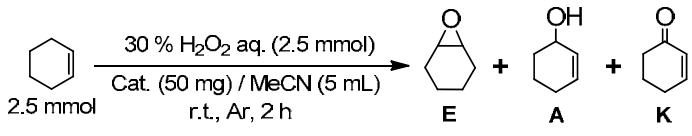


図 1. 配位子固定化担体および触媒の調製

のを調製した。シリカ源である TEOS とカルボキシ基含有シランカップリング剤 CES (=  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{SiO}(\text{OH})_2$ ) の仕込み比を調節することで、カルボキシ基修飾量を変化させたメソポーラスシリカ担体 (=  $\text{SBA-COOH-}x$ ;  $x$  は CES の仕込み比:  $x = 0.5, 1.0, 2.0$  mol% of Si) を調製した。調製した  $\text{SBA-COOH-}x$  をアルカリ分解し、その分解物の  $^1\text{H NMR}$  による分析の結果、担体のカルボキシ基修飾量は、 $\text{SBA-N}_3$  や  $\text{SBA-SH}$  の場合と同様に、導入する官能基前駆体 (= CES) の仕込み比に対応していることを確認した。 $\text{SBA-COOH-}x$  に  $n\text{BuLi}$  を作用させてカルボキシ基をリチウム塩化した後に  $\text{L}^{\text{Cl}}$  を作用させることで、配位子固定化担体  $\text{SBA-COOH-L-}x$  に誘導した (図 1)。担体上のカルボキシ基と  $\text{L}$  の固定量の相関を検討したところ、 $x = 0.5$  および  $1.0$  の配位子固定化担体ではほぼ全てのカルボキシ基に  $\text{L}$  が連結していたのに対し、担体調製時のカルボキシ基導入量が多い  $\text{SBA-COOH-L-}2.0$  では  $\text{L}$  が連結していないカルボキシ基が残留していた。そしてこれらの配位子固定化担体に酢酸鉄(II) (=  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ) を反応させることで、固定化鉄錯体触媒  $\text{Fe/SBA-COOH-L-}x$  を得た。 $x = 0.5$  および  $1.0$  の触媒では  $\text{L}$  と鉄の導入量がほぼ等しかったのに対し、 $x = 2.0$  の触媒では  $\text{L}$  の固定量を上回る鉄が導入されており、残留カルボキシ基も金属配位サイトとなっているものと推定した (表 1)。

調製した固定化鉄錯体触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性試験を実施した (表 1)。 $\text{L}$  を固定していない  $\text{SBA-COOH-}x$  に  $\text{Fe}(\text{II})$  を導入した、カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒 ( $\text{Fe/SBA-COOH-}x$ ;  $x = 1.0, 2.0$ ) に比べ、 $\text{L}$  を固定した担体に鉄を導入した触媒のほうが鉄原子 1 個当たりの触媒回転数が高かった。ところで担体に固定していない  $\text{L}^{\text{Ph}}$  (=  $[\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MePh}]$ ) を配位子とする  $\text{Fe}(\text{II})$  錯体  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$  による液相均一系での過酸化水素によるシクロヘキセンの酸化はほとんど進行しなかった。よって  $\text{L}$  を担体に固定することで配位不飽和な  $\text{Fe}$  錯体  $[\text{Fe}(\text{L})]$  が形成されるようになり、これが本質的に触媒活性であると推測される。一連の  $\text{Fe}$  触媒  $\text{Fe/SBA-COOH-L-}x$  の過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキセンおよびシクロヘキサンに対する酸化活性は  $x = 0.5 > 2.0 > 1.0$  の序列であった。特に  $x = 0.5$  と  $1.0$  の触媒では、固定されている  $\text{L}$  と鉄原子の量がともにほぼ等しい ( $\text{L}/\text{Fe} = 1$ ) ことから、この触媒活性の差異は担体上のカルボキシ基および  $\text{L}$  の固定密度に応じた  $[\text{Fe}(\text{L})]$  サイトの疎密 (サイト間の距離の違い) によるものと推測される。すなわち  $x = 0.5$  の触媒では多くの  $[\text{Fe}(\text{L})]$  サイトが孤立した単核錯体種として存在するのに対し、これよりも  $[\text{Fe}(\text{L})]$  サイトが密に存在する  $x = 1.0$  の触媒では何らかの配位子が鉄中心間を架橋して複核錯体化が進んでいるも

表 1. シクロヘキセンに対する酸化触媒活性



Cat.	$x$	Loading / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$			L / Fe	TON* (E/(A+K))
		COOH	L	Fe		
Fe/SBA-COOH-L	0.5	0.05	0.05	0.05	1.0	11.4 (0.25)
	1.0	0.12	0.12	0.13	1.0	4.4 (0.17)
	2.0	0.18	0.13	0.16	0.81	6.3 (0.23)
Fe/SBA-COOH	1.0	0.10	—	0.10	—	4.3 (0.25)
	2.0	0.19	—	0.17	—	2.9 (0.15)

\*TON = (E + A + 2 × K) / Fe

のと考えられる。なお  $x=2.0$  の触媒では残留カルボキシ基が配位子となった特異な活性点が形成されていることが考えられる(図 2)。なおいずれの触媒による反応でも、シクロヘキセンを基質とした際にはアリル位酸化が優先的に進行し、またシクロヘキサンを基質とした場合にもケトンが主生成物であったことから、これらの触媒と過酸化水素の反応により生じる酸化活性種は、酸素原子添加活性よりも C-H 結合からの水素引き抜きに活性な種であり、Fe(III)-OOH 種の O-O 結合のラジカル的開裂により生じた Fe(IV)=O 種であると推測される<sup>7)</sup>。このような鉄中心上に発生した活性種が基質への酸素添加反応に関与していることは、 $x=1.0$  の触媒についての、シクロヘキセンと過酸化水素の比率や酸化剤の添加方法および反応温度を変化させた条件での触媒特性(図 3)からも支持される。反応液相において基質が酸化剤よりも過剰に存在する場合、すなわちシクロヘキセン：過酸化水素 = 5 : 1 もしくは過酸化水素を逐次滴下した場合には、エポキシドの生成量が増加し、またアリル位酸化生成物におけるアルコールの占める割合が増加した。これはフリーラジカル以外の酸化活性種の寄与を示唆する結果である。

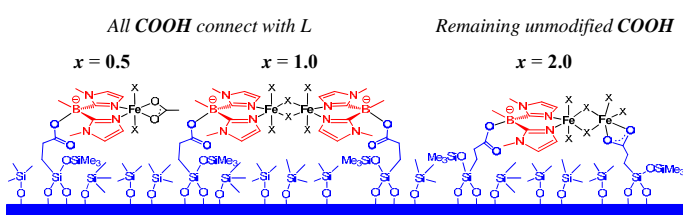


図 2. Fe/SBA-COOH-L- $x$  における鉄錯体活性点の構造

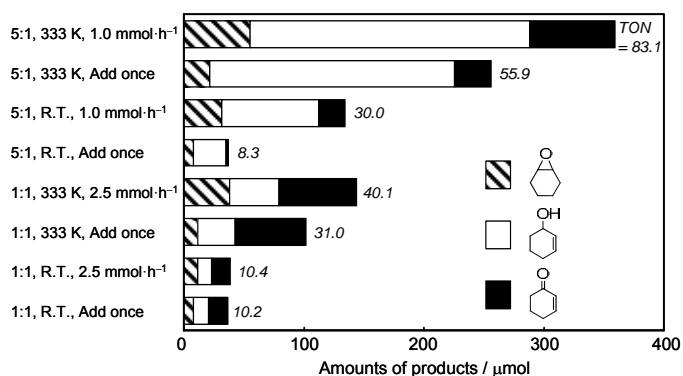


図 3. Fe/SBA-COOH-L-1.0 によるシクロヘキセン酸化触媒特性と反応条件の相関

### 3. 今後の研究計画

今後の研究課題としては、前年度までに報告してきた Ni 錯体触媒<sup>1,6,8)</sup>を発展させることによる立体選択的水酸化の達成が挙げられる。また酸素分子を酸化剤として活用した反応プロセスに資する触媒開発および可視光による光酸化反応系の構築を目指す。

### 文献

- 1) 引地 史郎, 中澤 順, *化学工業*, **2013**, 64, 756.
- 2) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa and S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 144.
- 3) S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa and H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5529.
- 4) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita and M. Akita, *Top. Catal.*, **2009**, 52, 845.
- 5) K. Fujita, M. Akita and S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4472.
- 6) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack and S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1191.
- 7) W. N. Oloo, Y. Feng, S. Iyer, S. Parmelee, G. Xue and L. Que, Jr., *New J. Chem.*, **2013**, 37, 3411.
- 8) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada and S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6010.

# 有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の低エネルギー分解・再資源化反応の開発

(理学研究科化学専攻) 堀 久男

## 1. はじめに

有機フッ素化合物は耐熱性や耐薬品性等の優れた性質を持ち、我々の生活にも欠かすことのできない化学物質である。高い機能性を持つ一方で、環境残留性や廃棄物の分解処理が困難といった負の側面が近年になって顕在化しつつある<sup>1-3)</sup>。

有機フッ素化合物の環境リスクの低減のためには有害性の度合いに応じて排水や廃棄物の無害化を行う必要があるが、炭素・フッ素結合は炭素が形成する共有結合では最強なため容易に分解しない。焼却は可能であるものの、高温が必要であるだけでなく、生成するフッ化水素ガスによる焼却炉材の劣化が著しい。これらの物質をフッ化物イオンまで分解できれば、既存の処理技術により環境無害なフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムの鉱物は蛍石で、硫酸処理により全ての有機フッ素化合物の原料であるフッ化水素酸になるため、入手に制約が多いフッ素資源の循環利用にも寄与できる。

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルシルホン酸類（一般式  $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ）およびペルフルオロカルボン酸類（PFCA 類、 $C_nF_{2n+1}COOH$ ）、さらにはそれらの代替物質について、ヘテロポリ酸光触媒<sup>4-9)</sup>、ペルオキソ二硫酸イオン ( $S_2O_8^{2-}$ ) + 光照射<sup>10-12)</sup>、金属粉 + 亜臨界水<sup>13-15)</sup>、鉄イオン光触媒<sup>16)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 温水<sup>17,18)</sup>、酸素ガス + 亜臨界水<sup>19)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 超音波照射<sup>20)</sup>等の手法により F までの分解、すなわち無機化を達成してきた。近年はフッ素系イオン交換膜<sup>21,22)</sup>、新規フッ素ポリマー<sup>23)</sup>、熱可塑性フッ素樹脂<sup>24)</sup>やフッ素系イオン液体<sup>25)</sup>の分解を行っている。さらには過塩素酸イオン<sup>26,27)</sup>を始めとする新規環境リスク懸念物質の分解・無害化や、水中からの希少金属の回収<sup>28,29)</sup>にも取り組んでいる。26年度は「電解硫酸を用いた有機フッ素化合物の光分解反応」および「高温高圧水を用いた PVDF 関連物質の分解反応」を行った。

## 2. 電解硫酸を用いた有機フッ素化合物の光分解反応

電解硫酸とは硫酸を電気分解して得られる試薬で、2000年代後半から電子産業界において、レジストや金属等の除去工程で用いられている新しい反応剤である。電解硫酸は単一の化学物質ではなく、ペルオキソ二硫酸イオン ( $S_2O_8^{2-}$ ) やペルオキソー硫酸イオン ( $HSO_5^-$ )、さらには過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) といった酸化性化学種から構成されていると言われていたが、その組成は経時変化もあるため不明な点が多い。本研究では電解硫酸の組成を解明すると共に、電解硫酸を光励起させて水中のトリフルオロ酢酸 (TFA,  $CF_3COOH$ ) を F および  $CO_2$  まで分解できるかどうか検討した。その結果、TFA を F および  $CO_2$  まで完全に分解できること、その擬一次反応速度定数は電解硫酸中の  $S_2O_8^{2-}$  と同濃度の  $K_2S_2O_8$  水溶液を用いた場合よりも高いこと、電解硫酸中の  $H_2O_2$  と同濃度の  $H_2O_2$  を用いた場合には TFA は全く分



解しないこと、255 nm 単色光を用いた反応実験よりこの反応における TFA の減少の見かけの量子収率は 0.20 であること等を明らかにした<sup>30)</sup>。

### 3. 高温高压水を用いた PVDF 関連物質の分解反応

我々は先にリチウムイオン電池のバインダー等に使用されているポリフッ化ビニリデン ( $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ , PVDF) について、酸素ガスを共存させた超臨界水中 (>374 °C) で反応させることで F と  $\text{CO}_2$  まで完全に分解できること、そこに水酸化カルシウムを添加すると X 線回折的に純粋な  $\text{CaF}_2$  が得られることを報告した<sup>31)</sup>。しかしながら超臨界水は反応性が高く、リアクタの劣化が懸念される。そこで本研究では、PVDF を超臨界水よりも低温の亜臨界水中で、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を用いて酸化分解することを検討した。図 1 に 300 °C で 6 時間反応させた場合の反応の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度依存性の結果を示す。 $\text{CO}_2$  の生成量は  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の上昇に伴って増加した一方で F の生成量は  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が 0.75 M 以下では  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が高いほど減少し、2.0 M 以上では逆に増加するという特異な傾向が見られた。F と  $\text{CO}_2$  の収率 (反応前のポリマー中のフッ素原子と炭素原子のモル数を基準とした値) は 3.0 M の場合にそれぞれ 102% および 98% となり、PVDF を完全に分解・無機化できることが分かった<sup>32)</sup>。

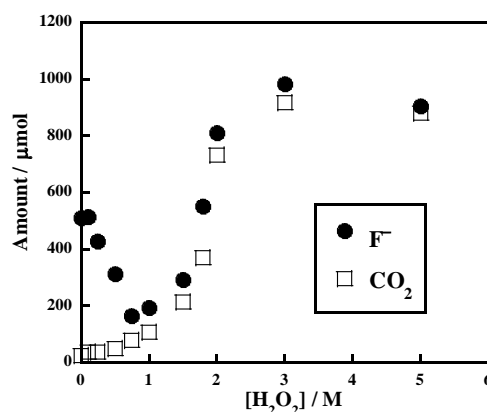


図 1. PVDF 分解反応に及ぼす過酸化水素濃度の効果

### 文献

- 1) 堀 久男ほか “フッ素樹脂の最新動向”、澤田英夫監修、シーエムシー、2013.
- 2) 堀 久男ほか、“国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策”、技術情報協会、2008.
- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発” 水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 4) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 418-422.
- 5) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, S. Kutsuna, H. Einaga, T. Ibusuki, Appl. Catal. B: Environ. 2003, 46, 333-340.
- 6) H. Hori, E. Hayakawa, K. Koike, H. Einaga, T. Ibusuki, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 211, 35-41.
- 7) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, , Environ. Sci. Technol, 2004, 38, 618-6124.
- 8) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, Appl. Catal. B, Environ., 2008, 82, 58-66.

- 9) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
- 11) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
- 12) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
- 13) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1049-1054.
- 14) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
- 15) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
- 16) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
- 17) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
- 18) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
- 19) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
- 20) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
- 21) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
- 22) 堀 久男、“機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発”、高分子、2011, 60, 856-858.
- 23) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, *Chem Commun.*, 2013, 49, 6662-6664.
- 24) 堀 久男、坂本峻彦、吉川 遥、大村健太、藤田智行、森澤義富、第 22 回環境化学討論会（東京）、2013 年 7 月、3-2E-7-1.
- 25) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.
- 26) H. Hori, T. Sakamoto, T. Tanabe, M. Kasuya, A. Chino, Q. Wu, K. Kannan, *Chemosphere*, 2012, 89, 737-742.
- 27) 堀 久男、“過塩素酸イオンの環境残留性と対策技術の研究動向”、ぶんせき、2013, 8, 458-463.
- 28) 堀 久男、吉村裕太、三森由紀、久米琴美、忽那周三、小池和英、2013 年光化学討論会（松山）、2013 年 9 月、2B07.
- 29) 堀 久男、“レニウムの回収方法”、公開特許公報 2013-221171.
- 30) 堀 久男、真仁田 遼、山口諒之助、忽那周三、加藤昌明、第 23 回環境化学討論会（京都）2014 年 5 月、P-064.
- 31) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 6934-6940.
- 32) 田中 浩貴、堀 久男、Abdellatif Mansei, Bruno Ameduri、第 37 回フッ素化学討論会（大阪）2014 年 10 月、P-11.

# 合金微粒子/光触媒を用いた光エネルギーによる物質変換反応の開発

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

## 1. はじめに

太陽光を用いて水を水素に分解し、有害汚染物質を無害物質へと変換できる可視光応答型光触媒が注目されている。光触媒の反応効率は、バンド間遷移によって生成した励起電子と正孔の再結合速度や反応物質への電荷移動速度によって決まる。そのため光触媒の多くは電荷移動をスムーズにするために白金などの金属微粒子を助触媒として用いる。これまでの助触媒の研究を見ると、単一の金属を用いた例がほとんどであり、2つ以上の金属を用いた合金触媒の研究はほとんど無い。合金は単一金属とは異なる結晶構造や電子状態をもつため、熱反応や電気化学反応においては著しく反応効率や反応選択性を向上させることが知られている<sup>(1)</sup>。光触媒においても合金を助触媒として用いることによって電子状態の制御、表面反応場の構築、酸化還元反応の反応選択性の向上など様々な検討を行うことができ、高効率な光触媒反応を実現可能であると考えられる。これまで我々グループでは、白金(Pt)をベースとした Pt 基合金（固溶体合金や金属間化合物）を燃料電池用の電極触媒として用いることで、従来の単一金属触媒に比べ大きく触媒特性が向上することを報告してきた<sup>(2-4)</sup>。本研究ではこの合金触媒の優れた触媒特性を生かし、合金を助触媒に用いた光触媒による物質変換反応を系統的に調べることににより、光触媒反応の高効率化について検討を行うことを目的とした。本年度は、合金微粒子の光触媒上への担持方法の確立およびこれらの触媒を用いた酢酸の光酸化分解反応を検討した。また、可視光による水の分解反応を指向した新規非酸化チタン系光触媒の創製についても検討を行った。

## 2. 金属間化合物微粒子を担持した可視光応答型光触媒合成と反応評価

酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)は可視光を吸収できる光触媒であるが、伝導帯下端が低いために還元力が弱く Pt 等の助触媒を必要とする<sup>(5)</sup>。有機物の酸化分解反応において WO<sub>3</sub> は助触媒の担持による酸素の還元反応を促進する効果が大いことから、合金を助触媒として用いる光触媒として適している。従来の合金粒子は金属イオンを還元剤添加などで同時還元することで合成される。しかし極低濃度担持(1wt%以下)の場合には合金が光触媒上に均一に担持することが困難であった。我々の研究グループでは触媒活性金属と第二成分金属を逐次担持(2段階合成)することによって光触媒表面に均一に金属間化合物粒子を担持する手法を開発した<sup>(6,7)</sup>。金属間化合物は元素が規則的に配列していることにより活性金属と第二成分金属との相互作用が強く特異な触媒特性を有することが特徴である。図1は我々が合成した PtPb 金属間化合物担持 WO<sub>3</sub> 光触

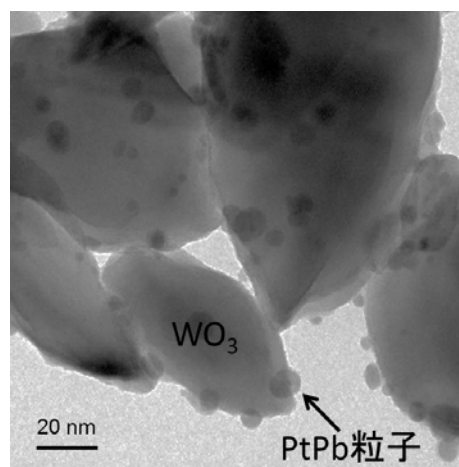


図1 PtPb 金属間化合物担持 WO<sub>3</sub> 光触媒の TEM 像

媒の TEM 像である。WO<sub>3</sub> 表面に均一に数ナノメートルサイズの PtPb ナノ粒子が担持されている様子が確認できる。PtPb/WO<sub>3</sub> を用いて酢酸の光酸化分解を可視光(λ>420nm)照射下で検討したところ従来の Pt/WO<sub>3</sub> 光触媒に比べて3倍以上の速さで酢酸が分解し、二酸化炭素まで完全酸化していることが確認できた(図2)。金属間化合物を助触媒として使用することで有機物の酸化反応を極めて高効率に進行させることがわかった。

### 3. 反応場を分離した酸化チタンナノロッドの合成と合金微粒子の選択的担持による助触媒効果

従来、光触媒は配向性に乏しい球状粒子が用いられる。球状粒子の場合、酸化・還元反応場が隣接しているため電荷の再結合や逆反応を招きやすく、反応効率の低下につながっている。それゆえ、酸化・還元反応が独立して起こるような場を構築することで反応効率が改善される可能性がある。我々グループは結晶配向性の高いナノロッド形状に着目し異なる露出結晶面を持つ酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)ナノロッドを合成した。そして合金触媒をナノロッドへ担持することで酸化チタン光触媒の高活性化を検討した。図3は我々が合成した TiO<sub>2</sub> ナノロッドの TEM 像である。3つの異なる結晶面が露出しており高い配向性が確認できる。白金・酸化鉛の光析出によってロッドの側面が還元反応場、先端部が酸化反応場であることが分かった。紫外光による酢酸の光酸化分解反応を検討したところ球状粒子 TiO<sub>2</sub> に比べ高活性を示した(図4)。また、合成したナノロッドの還元反応面に Pt-Pb 合金微粒子を担持した試料が最も高活性を示した(図3b, 図4)。このことから反応場の分離や合金微粒子助触媒の還元反応への選択的担持が高活性化に有効であることがわかった。

### 4. 太陽光による水分解用光触媒の合成と水素発生反応評価

これまで開発されてきた可視光応答型光触媒の多くは、ドーブした酸化チタン系またはレアースや毒性金属を多量に含む材料系だけであり環境、安全、コスト面で課題が残っている。我々グループは希少属を含まず、人体への毒性の少ない元素のみで構成された可視光応答型光触媒の開発を検討した。そして価数によって価電子帯・伝導帯が大きく変化する

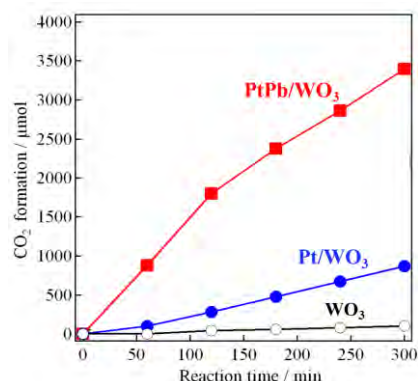


図2 PtPb/WO<sub>3</sub>の酢酸光酸化分解反応(可視光λ>420nm)

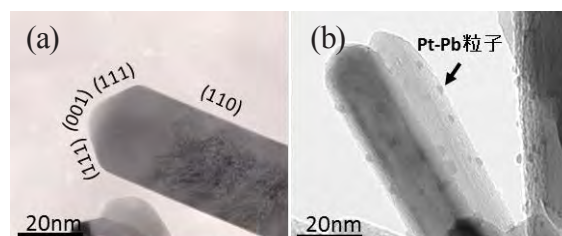


図3 TiO<sub>2</sub>ナノロッドのTEM像: ナノロッドの露出結晶面(a),合金担持ナノロッド(b)

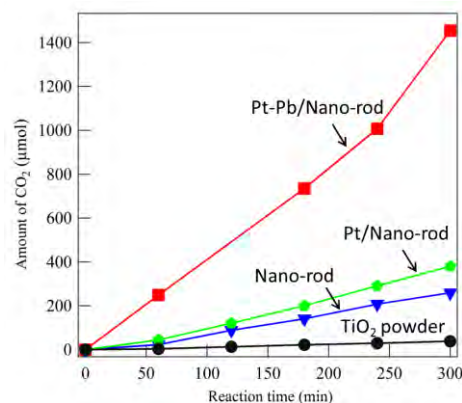


図4 Pt-Pb/TiO<sub>2</sub> ナノロッドの酢酸光酸化分解反応(可視光λ>420nm)



るスズ酸化物に着目し、可視光を利用した水分解による水素生成用光触媒としての検討を行った。図5は合成した $\text{Sn}_3\text{O}_4$ のSEM,TEM像である。シート形状をしており電子線回折及び pXRD 測定より結晶性の高い $\text{Sn}_3\text{O}_4$ の単相であることを確認して

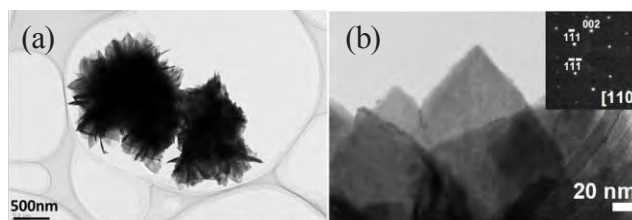


図5 可視光応答型光触媒  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  の SEM 像(a),TEM 像(b)

いる。試料は可視光領域において吸収を示すことを紫外可視反射スペクトル測定において確認し、粉末は黄色を呈した(図6)。可視光照射下( $\lambda > 420\text{nm}$ )での水素発生反応を検討したところ、 $\text{TiO}_2$  が全く活性を示さない可視光領域において、助触媒無しでも  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  は水素発生が可能であることを確認した。また、助触媒として Pt 微粒子を担持することで反応は著しく促進した。また、白金の光析出による反応場の分離を TEM により調べたところ、シートの最大露出面である(110)面上のステップサイトが還元反応場であり  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  は表面構造に敏感な光触媒材であることがわかった。スズ酸化物は安価、安全であり天然に豊富に存在するため、将来の水素社会実現に大きく貢献可能な材料として有望であるといえる。

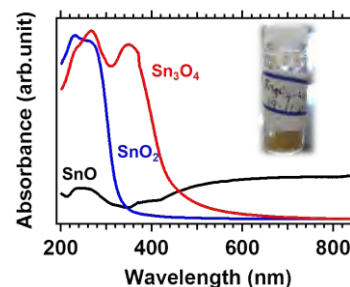


図6 UV-Vis 拡散反射スペクトル

### 3. 研究計画

- (1) 金属間化合物/ $\text{WO}_3$  光触媒の強い酸化力を利用して可視光によるベンゼン等の難酸化性有機物の光酸化分解反応の検討を行う。
- (2) 様々な合金・金属間化合物粒子を  $\text{TiO}_2$  表面に担持することでプラズモン励起による可視応答化と可視光による光触媒反応の検討を行う。
- (3)  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  に種々の助触媒担持、異種金属のドーピング、酸化反応用光触媒と組み合わせにより水素生成能の高い材料を開発する。

### 文献

- 1) A.P. Tsai, S. Kameoka, Y. Ishii, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2004**, 73, 3270. 2) H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S. C. Warren, H. D. Abruna, and F.J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5452. 3) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo and H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155(2), B148. 4) M. C. Orilall, F. Matsumoto, C. Zhou, H. Sai, H. D. Abruna, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(26), 9389. 5) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7780. 6) T. Gunji, T. Tanabe, A. J. Jeevagan, S. Usui, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto, *J. Power Sources*, **2014**, 273, 990-998. 7) T. Gunji, K. Sakai, Y. Suzuki, S. Kaneko, T. Tanabe and F. Matsumoto, *Catal. Commun.*, **2015**, 61, 1-5.

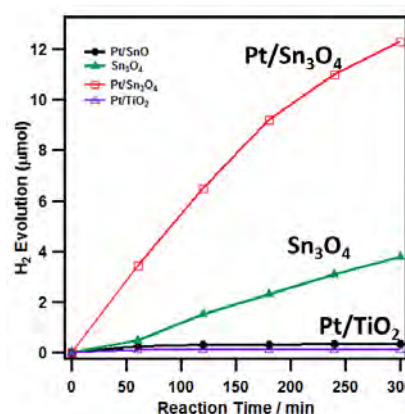


図7  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  のメタノール水溶液からの水素生成反応(可視光  $\lambda > 420\text{nm}$ .)