

平成 26 (2014) 年度 研究成果
口頭発表論文等

口頭発表論文等リスト

国際学会（招待講演、全9件）

International Conference Photosynthesis Research for sustainability, Pushchino, Russia (2014)

Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Photobiological Hydrogen Production by *Anabaena* PCC 7120 mutants with increased heterocyst frequency

UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, British Embassy Tokyo, Japan (2014)

Hajime Masukawa, Masaharu Kitashima, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Genetic Engineering of the Heterocystous Cyanobacteria to Enhance Nitrogenase-Based Photobiological H₂ Production

2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, Hyogo, Japan (2014)

Kazuhito Inoue, Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai

Genetic Engineering of the heterocyst-forming Cyanobacteria Enhance Hydrogen production From Sunlight and Water

Tokyo Tech-HHU Dusseldorf Joint Symposium on photosynthesis as a New Chemical Resource

Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Photobiological Hydrogen Production Using Nitrogenase of Filamentous Cyanobacteria

Natural products and chemical, China (2014)

Daisuke Uemura

Chemical Biology Fantasia

10th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture & ITbM-IGER Nagoya Symposium on Transformative Synthesis, Nagoya (2014)

Daisuke Uemura

Chemical Biology Fantasia

12th European Biological Inorganic Chemistry Conference, Zurich, Switzerland

(2014)

Akira Ono, Itaru Okamoto, Hidehito Urata, Hidetake Torigoe, Hisao Saneyoshi, Jiro Kondo, Yoshiyuki Tanaka

Syntheses of DNA duplexes containing metal ion mediated base pairs

16th Symposium on Chemistry of Nucleic Acid Components, Český Krumlov, Czech Republic (2014)

Akira Ono, Itaru Okamoto, Hidehito Urata, Hidetake Torigoe, Hisao Saneyoshi, Jiro Kondo, Yoshiyuki Tanaka

Syntheses and characterizations of DNA duplexes having metal ion mediated base pairs

41th International Conference on Coordination Chemistry, Singapore (2014)

Shiro Hikichi

Catalytic alkane hydroxylation by nickel complexes through peroxides activation

国際学会（一般講演、全34件）

2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, Hyogo, Japan (2014)

Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Ken Sakai, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue
Hydrogen Accumulation in Plastic Bags by Heterocystous Cyanobacteria

Kenji V. P. Nagashima, Andre Vermeglio, Naoki Fusada, Sakiko Nagashima, Keizo Shimada, Kazuhito Inoue

Interspecies Exchange of Genes coding For Subunits Of Photosynthetic Reaction Centers In Purple Bacteria: Much Production Of Rare Photosynthetic Pigment Protein Founds In Atypical environments

Tokyo Tech-HHU Dusseldorf Joint Symposium on photosynthesis as a New Chemical Resource

Takeshi Sato, Hajime Masukawa, Masaharu Kitashima, Kenji Nagashima, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Photobiological Hydrogen Production Using Nitrogen-Fixing Cyanobacteria and Purple Photosynthetic Bacteria

Takahiro Matsuda, Takeshi Sato, Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue
Trial of Various Nitrogenase Gene Expression of Different Metal Center in *Nostoc* PCC 7120

Hikaru Hanamoto, Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai,
Kazuhito Inoue
Some Characteristics of Photobiological Hydrogen Production by Hydrogenase Mutants
of Cyanobacteria and Purple Bacteria Under Simulated Outdoor Conditions

NOVACAM, Kyoto (2014)

T. Murayama, W. Ueda
Synthesis of W and Mo based complex metal oxide catalysts by hydrothermal method
and their catalytic activity

CAT&P4BIO, Kyoto (2014)

T. Murayama, W. Ueda
Bioproducts conversion over the crystalline complex metal oxides -allyl alcohol and
lactic acid conversion-

**The 4th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on
Chemical Synthesis, Kyoto (2014)**

T. Murayama, W. Ueda
Hydrothermal synthesis of crystalline niobium oxides and their catalytic activity

CRC 国際シンポジウム, 北海道大学 (2014)

"T. Murayama, W. Ueda
Hydrothermal synthesis of niobium oxide and their catalytic activity as solid acid

**The 41th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC2014),
Kitakyushu International Conference Center, Kitakyushu (2014)**

Yuki Ando, Shion Tanisaki, Hisao Saneyoshi, Akira Ono
Metal ion binding by modified pyrimidine pairs arrayed in DNA duplexes
Kentarō Ota, Tetsuhiro Chiba, Hisao Saneyoshi, Akira Ono
Mercury ion binding properties of polymers carrying thymine dimer residues
Kazuhiko Kondo, Akira Ono, Hisao Saneyoshi
Development of the benzyl type protecting groups for phosphodiester moieties in
oligodeoxyribonucleotides
Shion Tanisaki, Akane Kumagai, Hikari Endo, Yuki Ando, Hisao Saneyoshi, Akira Ono
Metal ion binding properties of modified pyrimidine pairs in duplexes
Hisao Saneyoshi, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Yuki Hiyoshi, Akira Ono
Reduction -activatable protecting groups for the synthesis of pro-oligonucleotides

Takenori Dairaku, Itaru Okamoto, Kyoko Furuita, Shuji Oda, Daichi Yamanaka, Yoshinori Kondo, Akira Ono, Chojiri Kijima, Valdimier Sychovsky, Yoshiyuki Tanaka
Multinuclear NMR spectroscopic studies of metal-ion-mediated DNA base pairs

2nd International Conference on Clean Energy Science, Qingdao, China (2014)

Yusuke Kataoka, Konomi Kataoka, Wasuke Mori, Tatsuya Kawamoto
Photochemical hydrogen evolution from water using microporous porphyrin coordination polymers

Kota Goto, Yusuke Kataoka, Yoshinori Hirata, Tatsuya Kawamoto
A new series of heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes coordinated with 2-(2-pyridyl)benzothiazol ligand

Takuma Kitamura, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto
Dinuclear palladium(II) complexes for the photocatalytic hydrogen production from water

41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapore (2014)

Satoshi Inoue, Manabu Mitsuhashi, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto
Visible light-induced hydrogen production from water by nickel complexes with non-innocent ligands

Tatsuya Kawamoto, Wataru Takahashi, Masaharu Kitashima, Kazuhito Inoue
A model complex of Cu_A center: A dicopper complex composed of the Cu₂S₂ core with a short Cu···Cu distance

Takashi Shimodaira, Takeshi Ono, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto
Synthetic model for nickel superoxide dismutase having the ability to convert superoxide into dioxygen

Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
Alkane Oxidation by Immobilized Metal Complex Catalysts: Effect of Surface Density of Ligands

XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, Japan (2014)

Shiro Hikichi, Jun Nakazawa
Catalytic Alkane Hydroxylation by Nickel Complexes with *m*CPBA

International Conference on Fluorine Chemistry 2014 Tokyo, Yokohama, Japan (2014)

Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, Hisao Hori

Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2014), Madrid, Spain (2014)

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Takshi Tanabe, Miu Kasuya, Asako Chino, Qian Wu, Kurunthachalam Kannan

Iron-Induced Efficient Decomposition of Perchlorate Using Pressurized Hot Water

7th Green Solvents Conference, Dresden, Germany (2014)

Hisao Hori, Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto

Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions in Subcritical and Supercritical Water

International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, Bangkok, Thailand (2014)

Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, Hisao Hori

Efficient Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

Hisao Hori, Hiroki Saito, Hidenori Sakai, Toshiyuki Kitahara, Takeshi Sakamoto

Efficient Decomposition of a New Fluorochemical Surfactant: Perfluoroalkane Disulfonate to Fluoride ions in Subcritical and Supercritical Water

225nd Meeting of ECS, Orlando, USA

Arockiam John Jeevagan, Takashi Tsuda, Govindachetty Saravanan, Takao Gunji, Masanari Hasimoto, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi, Futoshi Matsumoto

Visible Light Driven Decomposition of Organic Compounds by Two Different CoCatalysts

Masanari Hasimoto, Arockiam John Jeevagan, Takashi Tsuda, Govindachetty Saravanan, Takao, Gunji, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi, Futoshi Matsumoto

Photocatalytic Activity of Pt₃Ti/WO₃ Photocatalyst Under Visible-Light Irradiation

226nd Meeting of ECS, Cancun, Mexico

A. J. Jeevagan, T. Gunji, M. Hashimoto, S. Kaneko, F. Matsumoto

Synthesis of Pd-Based Nanoparticles and Its Photocatalytic Activity for Organic Compounds Decomposition

A. J. Jeevagan, T. Gunji, M. Hashimoto, S. Kaneko, M. Tanaka, F. Matsumoto

Synthesis of Reduced Graphene Oxides-Supported Binary Catalysts and Its Electrocatalytic Activity

T. Tanabe, T. Gunji, K. Sasaki, A. J. Jeevagan, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, M. Tanaka, F. Matsumoto

Enhancement of Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction on TiO₂-Supported Pt-Based Intermetallic Compound Catalysts

8th International Crustacean Congress, Frankfurt, Germany (2014)

H. Sugioka, T. Ohira

Establishment of a rapid and easy method for isolating of the androgenic gland from the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

国内学会（招待講演、全15件）

日本化学会第95春季年会（2015）、船橋

井上和仁、増川一、北島正治、佐藤剛、櫻井英博

ヘテロシスト形成型シアノバクテリアを利用した光生物学的な水素製造

第16回マリンバイオテクノロジー学会大会（2014）、三重

増川一、北島正治、井上和仁、櫻井英博

窒素固定糸状シアノバクテリアの水素生産経費削減のための遺伝子工学的改良：ニトロゲナーゼ部位特異的変異導入とヘテロシスト頻度の変更

佐藤剛、増川一、北島正治、櫻井英博、井上和仁

Nostoc sp. strain PCC 7422 ΔHupL の Mo 型ニトロゲナーゼ遺伝子破壊株作成と V 型ニトロゲナーゼ活性発現の条件

日本植物学会第78回大会（2014）、川崎

北島正治、増川一、櫻井英博、井上和仁

プラスチックバッグを用いた *Nostoc* sp. strain PCC 7422 ΔHupL 株による水素生産

第56回日本植物生理学会年会（2015）、東京

増川一、櫻井英博、井上和仁

ランダム変異によるラン藻のヘテロシスト頻度増加株の作成と水素生産性の向上

野亦次郎、前田真希、井須敦子、井上和仁、久堀徹

Anabaena sp. strain PCC 7120 の鉄硫黄クラスター生合成はTrxと相互作用する

Takeshi Sato, Hajime Masukawa, Masaharu Kitashima, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Effects of Inactivation of Mo-type Nitrogenase Activity on Photobiological H₂ Production by *Nostoc* sp. PCC7422

第34回水素エネルギー協会大会 (2014)、東京

櫻井英博、増川一、佐藤剛、北島正治、永島咲子、永島賢治、井上和仁

シアノバクテリアのヘテロシスト頻度の改変と紅色細菌の培養前歴の光生物学的水素生産に及ぼす影響

ハラヴェン発売3周年記念講演会「ハラヴェン開発物語」主催：エーザイ(株) (2014)、横浜

上村大輔

海洋天然物ファンタジア

第41回 BMS コンファレンス (The 41st Biological Mass Spectrometry Conference) ライフサイエンスを牽引する日本の質量分析～天然物化学・バイオ医薬～ (2014)、石川

上村大輔

医薬リードとして天然物を考える

文科省新学術領域研究・がん支援「化学療法基盤支援活動」第3回シンポジウム アカデミアからの抗がん剤創薬に向けて 天然物の有効利用 (2014)、名護

上村大輔

海洋天然物ファンタジア

分子科学のパイオニアをめざす君に—有機化学高校生講座— (2014)、福島

上村大輔

医薬リードを海に求めて

第82回「産学フロンティアサロン」 (2015)、横浜

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

神奈川県 全国高校生理科・科学論文大賞—講演会・授賞式— (2015)、横浜

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

第114回触媒討論会 (2014)、広島

引地史郎

Bio-inspired酸化触媒の分子設計

国内学会（一般講演、全100件）

第114回触媒討論会 (2014)、東広島

村山徹、平田純、上田渉

4,5族元素とWからなる複合酸化物の水熱合成と酸触媒機能

野澤寿章、吉田暁弘、中澤順、引地史郎、内藤周式

担持Ru触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応における担体及びRu粒子径が及ぼす効果

石川修平、吉田暁弘、中澤順、引地史郎、内藤周式

Ru/Al₂O₃触媒を用いたエタノールのC₄化合物への転換反応におけるSnの添加効果

第44回石油・石油化学討論会 (2014)、旭川

村山 徹、小俣香織、B. Katryniok、P. Sebastien、上田渉

水熱合成法により調製したW-Nb(-V)-O複合酸化物触媒による乳酸酸化反応

第5回統合物質シンポジウム (2014)、名古屋

Toru Murayama, Wataru Ueda

Hydrothermal synthesis of solid acid catalysts based on W and group 4 elements

元素戦略/希少金属代替材料開発 第9回合同シンポジウム (2015)、東京

上田渉

バイオマス変換のための普遍元素触媒

NOVACAM 国内シンポジウム (2015)、千葉

村山徹、上田渉

水熱合成法により調製したナノ結晶触媒を用いたプロパン酸類の転換反応
吉田曉弘

層状構造ニオブ酸・タンタル酸の合成と酸触媒特性

第 115 回触媒討論会 (2015)、東京

村山徹

水熱合成法により調製した W-M-O 触媒による加水分解および脱水反応

野澤寿章、吉田曉弘、中澤順、引地史郎、内藤周弐

種々の担持Ru金属触媒上での酢酸水溶液からの低温改質反応による水素生成

新規素材探索研究会第13回セミナー (2014)、横浜

小林里美、山本啓太、川添嘉徳、上村大輔

近海産海洋生物由来の生物活性物質探索

鈴木佑太郎、阿部孝宏、川添嘉徳、渡部多恵子、山田薫、上村大輔

剛直にデザインされた天然分子の合成研究

鈴木智也、大島貴則、戸倉優二、上村大輔

藻類由来の生物活性物質の探索

堀越美帆、後藤紘美、増田駿、丸範人、上村大輔

Lyngbyacyclamide A および B の全合成研究

第56回天然有機化合物討論会 (2014)、高知

高村浩由、和田寛子、荻野真生、門田功、上村大輔

シンビオジノライド C1-C13 フラグメントの立体発散的合成と相対立体構造

川添嘉徳、田中陽子、山本啓太、岩崎有紘、大野修、大村幸和、末永聖武、上村大輔

脂質代謝を調整する天然有機化合物群

日本化学会第95春季年会 (2015)、船橋

鈴木佑太郎、阿部孝宏、川添嘉徳、渡部多恵子、山田薫、上村大輔

Halichrome A の合成研究

堀越美帆、後藤紘美、増田駿、丸範人、上村大輔

環状ドデカペプチド lyngbyacyclamide A および B の合成研究

阿部孝宏、宮本憲二、榊原康文、内藤隆之、上村大輔

クロイソカイメン共生微生物由来メタゲノムライブラリーの解析

川添嘉徳、上村大輔、末永聖武、大野修、岩崎有紘

脂質代謝を制御する天然物 yoshinone A

鈴木智也、矢部丈登、川添嘉徳、上村大輔

タンパク質リン酸化酵素 GSK-3 β の阻害活性を有する渦鞭毛藻由来天然物探索
小林里美、川添嘉徳、上村大輔

海洋生物由来の生物活性物質探索
實吉尚郎、池谷浩一、近藤一彦、日吉祐貴、岡本到、小野晶

生体内還元環境下で脱保護される保護基の開発とプロオリゴヌクレオチドへの展開
巖寅男、川本達也

オルトメタル化四核パラジウム(II)錯体を利用した水の光還元反応
井上哲、片岡祐介、半田真、川本 達也

ノンイノセント型およびシッフ塩基ニッケル錯体を用いた可視光による水からの水素製造
下平峰、片岡祐介、川本達也

超酸化物を分子状酸素へと変換するニッケル(III)錯体
井上雄介、大滝卓也、松永諭、野宮健司

インジウム(III)₁₀ 核クラスターを含有する open-Dawson 型ポリオキソメタレート二量体の合成と分子構造
新井秀和、畑山亮史、吉田拓也、野宮健司

ポリオキソアニオンで安定化されたホスファン金(I)カチオン種を触媒としたジフェニルアセチレンの水和反応
原大地、野宮健司、松永 諭、井上雄介

シランカップリング剤を用いた open-Dawson 型ポリオキソメタレートへの有機官能基の導入
松永諭、井上雄介、野宮健司

Mn を導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートの構造と性質
松木悠介、星野貴弘、高久祥子、野宮健司

二つの Cp^{*}Rh 基で架橋されたチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩二量体の合成と分子構造
西浦利紀、千葉洋輔、中澤順、引地史郎

N5 ドナーセットに保持された単核コバルト(III)酸素錯体の同定と反応性
高村宏輔、中澤順、引地史郎

多官能基化ポリオキサゾリニルボレート配位子の開発とそのニッケル錯体形成能
林優人、中澤順、引地史郎

非ヘム金属酵素モデル錯体の酸素酸化触媒活性の検討
羽毛田知輝、中澤順、引地史郎

チオール基修飾担体へのAuナノ粒子の固定化と酸化触媒活性の検討
中澤順、大原萌瑛、吉野豪、西真奈美、引地史郎

トリス(オキサゾリニル)ボレートを配位子とするニッケルおよびコバルト錯体の合成と酸化触媒特性

石川修平、吉田暁弘、中澤順、引地史郎、内藤周弐

Ru/Al₂O₃触媒によるエタノールのC4化合物への転換反応におけるSnの添加効果

Hisao Hori, Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto

Efficient Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

横田弘明、堀久男

有機カチオンを持つ新規フッ素系界面活性剤の亜臨界水分解反応

第 67 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (2014)、慶應義塾大学理工学部矢上キャンパス

太田健太郎、高崎俊一、岡本到、實吉尚郎、小野晶

チミンダイマーの合成と水銀イオンの結合

近藤一彦、實吉尚郎、小野晶

還元環境下で脱保護されるリン酸ジエステル部位の保護基の開発

錯体化学会第64回討論会 (2014)、東京

阿部実咲、瀬戸郁哉、片岡祐介、川本達也

2-アミノチオフェノールを配位子とするルテニウム錯体の合成

後藤幸太、片岡祐介、川本達也

新規シクロメタレート型イリジウム錯体の発光特性と光増感作用

北村匠磨、片岡祐介、川本達也

カルボン酸架橋パラジウム(II)錯体の性質と水の光還元反応への適用

松本悠介、坂井善隆、星野貴弘、野宮健司

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成および中心空間にアニオンをカプセル化した架橋なし四量体の誘導

松井敬祐、青戸宏樹、野宮健司

ヘテロ原子 P, Si, Ge の Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化反応

新井秀和、長島理絵、保田裕太、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩存在下のホスファン金(I)錯体触媒によるジフェニルアセチレンの水和反応

井上雄介、長田宏紀、松永諭、野宮健司

Al(III) 16核クラスター構造を有する Keggin 型ポリ酸塩 (POM)4 量体及び Al(III) を4つ置換した open-Dawson 型 POM の合成および分子構造

坂元亮介、外山瑞季、高山晃彦、力石紀子、野宮健司

環状構造を有するN-複素環カルベン(NHC)銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性
井上ちさと、力石紀子、高木由貴、高山晃彦、柳田貢助、野宮健司

pH 11の水溶液からのアニオン性L-ヒスチジン三核銀(I)錯体の合成及び抗菌活性
西浦利紀、千葉洋輔、中澤順、引地史郎

N5ドナーセットからなる単核コバルト混合配位子錯体の酸素及び過酸化物に対する反応性の検討

高村宏輔、中澤順、引地史郎

固定化錯体触媒を志向したアニオン性三脚型窒素三座配位子およびニッケル錯体の合成

Frédéric Odon, Yosuke Chiba, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Characterization of Ferric Superoxo and Hydroperoxo Complexes Formed by Reaction of a Mononuclear Nonheme Ferrous Complex with O₂

林優人、千葉洋輔、渡辺和輝、中澤順、引地史郎

非ヘム金属酵素モデル錯体の酸化触媒活性の検討

日本防菌防黴学会第41回年次大会 (2014)、きゅりあん

坂元亮介、外山瑞季、高山晃彦、力石紀子、野宮健司

N-複素環カルベン(NHC)銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性

井上ちさと、力石紀子、高木由貴、柳田貢助、高山晃彦、野宮健司

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

第4回CSJ化学フェスタ2014 (2014)、タワーホール船堀

井上ちさと、力石紀子、高山晃彦、野宮健司

塩基性アミノ酸L-リシンを配位子とした銀(I)錯体の合成及び抗菌活性

坂元亮介、外山瑞季、高山晃彦、力石紀子、野宮健司

N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性の相関

松木悠介、星野貴弘、野宮健司

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体から中心空間に Br⁻イオンを内包した架橋なし

松井敬祐、青戸宏樹、長田宏紀、野宮健司

ヘテロ原子 P, Si, Ge の Zr 二核稜共有種および面共有種を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化反応

新井秀和、長島江里、保田裕太、吉田拓也、野宮健司

ホスファン金(I)錯体触媒によるジフェニルアセチレンの水和反応に対する Keggin型ポリ酸塩の添加効果

井上雄介、長田宏紀、松永諭、野宮健司

Keggin型シリコタンゲステート三欠損種を出発錯体とした種々のAl^{III}置換型POMの合成と分子構造

長島江里、新井秀和、保田裕太、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩をテンプレートとした *p*-F 置換ホスファン金(I)クラスターカチオン種の形成とポリ酸アニオンの効果

星野貴弘、松木悠介、野宮健司

チタン(IV)三置換Dawson型ポリ酸塩単量体とCp^{*}Rh²⁺種の反応生成物の構造

大滝卓也、井上雄介、長田宏紀、松永諭、野宮健司

ガリウム(III)を組み込んだ open-Dawson 型シリコタンゲストポリ酸塩の合成と構造解析

郡司貴雄、田邊 豊和、金子信悟、松本太

Pt 系金属間化合物を用いた固体高分子形燃料電池用高性能電極触媒の開発,

第47回酸化反応討論会 (2014)、熊本

Frédéric Odon, 千葉洋輔、中澤順、引地史郎

単核非ヘム Fe(III)-スーパーオキシ錯体の同定

中澤順、大原萌瑛、吉野豪、西真奈美、引地史郎

トリス(オキサゾリニル)ボレート配位子とするニッケル錯体の合成と酸化触媒特性

第23回環境化学討論会 (2014)、京都

堀久男、真仁田遼、山口諒之助、忽那周三、加藤昌明

電解硫酸の光励起を利用した水中のトリフルオロ酢酸の分解反応

横田弘明、石田恭子、堀久男

有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解処理の検討

柿澤拓也、堀久男、堀井勇一

環状メチルシロキサンの亜臨界水分解

2014年光化学討論会 (2014)、札幌

堀久男、真仁田遼、山口諒之助、忽那周三、加藤昌明

電解硫酸の光励起に基づく水中の有機フッ素化合物の分解反応

第37回フッ素化学討論会 (2014)、大阪

清田倫央、堀久男、Abdellatif Mansei、Bruno Ameduri

超臨界水を用いたフッ素ポリマー-EFPの酸化分解処理の検討

田中浩貴、堀久男

過酸化水素と亜臨界水を用いたPVDF関連物質の高効率分解

第49回日本水環境学会年会 (2015)、金沢

柿澤拓也、倉田柚花、堀久男、堀井勇一
揮発性メチルシロキサン類の亜臨界水分解
堀久男、上條順絵、知野亜沙子、井上美紀
製鋼スラグを用いた過塩素酸イオンの熱水分解

2014年電気化学秋季大会 (2014)、北海道大学.

田邊豊和、Manikandan Maidhily、梅澤直人、松本太、阿部英樹
可視光水分解反応を指向した混合価数 Sn_3O_4 光触媒の開発
Arockiam John Jeevagan, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi
Matsumoto
 Pd_3Pb Ordered Intermetallic Catalyst for Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction
Reaction in Alkaline Environment
郡司貴雄、坂井啓介、鈴木優季子、田邊豊和、金子信悟、松本太
種々の金属酸化物に担持した白金系金属間化合物ナノ粒子の電極触媒活性

表面技術協会第130回講演大会、京都大学

郡司貴雄、臼井 将、金子信悟、田邊豊和、松本太
 Pt_3Pb コア-PtPb シェル構造を有するナノ粒子の合成と触媒表面構造と燃料電池
用電極触媒活性の関係.
松本太、葛岡拓也、小山朋大、金子信悟、田邊豊和
電気化学反応・酵素反応を用いたマイクロ自律移動体の開発.

第24回日本MRS年次大会、横浜開港記念会館

T. Gunji, K. Sasaki, A. J. Jeevagan, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto
Enhanced Oxygen Reduction Reaction and Stable Long-Term Activity on
 TiO_2 -supported Dealloyed PtCu Nanoparticles in Acidic Aqueous Solutions.
A. J. Jeevagan, T. Gunji, M. Hashimoto, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto
Synthesis of Pt and Pd Based Intermetallic and Bimetallic Nanoparticles on
Semiconductors and Their Photocatalytic Activity.

平成26年度神奈川県ものづくり技術交流会、神奈川県産業技術センター

郡司貴雄、大場匠悟、田邊豊和、金子信悟、松本太
マイクロ波ポリオール2段階法を用いた Pt_3Pb コア-PtPb シェル構造を有するナ
ノ粒子の合成と電極触媒活性の向上

**第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、東京大学生産技術研究所
コンベンションホール**

橋本真成、田邊豊和、宮内雅浩、阿部英樹、郡司貴雄、松本太
金属間化合物を助触媒とした光触媒による CO₂ 還元反応

表面技術協会第 131 回講演大会、関東学院大学

葛岡拓也、小山朋大、金子信悟、田邊豊和、南齋勉、松本太
酵素反応を用いたマイクロ自立移動体の開発(2)

電気化学会第 82 回大会、横浜国立大学

田邊豊和、宮澤亘、ジョン ディーバガン アロキン、郡司貴雄、金子信悟、宮内雅浩、松本太

Pt-Pb 合金微粒子担持ルチル型 TiO₂ ナノロッド光触媒の合成及び助触媒担持法の違いによる酢酸の光酸化分解活性への影響

ジョン ディーバガン アキロン、田邊豊和、郡司貴雄、金子信吾、梅澤直人、阿部英樹、松本太

可視光応答型 Sn₃O₄ 光触媒粉末における助触媒担持効果と犠牲剤水溶液からの水素生成

郡司貴雄、田邊豊和、金子信悟、松本太

種々の金属酸化物に担持した白金系金属間化合物ナノ粒子の ORR 触媒活性

第 8 回分子科学討論会 (2014)、東広島

松原世明

量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせた化学反応の理論研究

伊藤知慶、笹島瑛梨、松原世明

メタルフリーのクロスカップリング反応に関する理論研究

第 16 回マリンバイオテクノロジー学会大会 (2014)、三重

杉岡浩行、鶴岡慎哉、大平剛

クルマエビ造雄腺の移植技術の確立

甲高彩華、大平剛

クルマエビの甲殻類雌性ホルモン (CFSH) の cDNA クローニング

平成 26 年度日本水産学会秋季大会 (2014)、福岡

杉岡浩行、鶴岡慎哉、大平剛

クルマエビ造雄腺ホルモン様分子の遺伝子発現の周年変動

甲高彩華、大平剛

クルマエビの甲殻類雌性ホルモン（CFSH）の cDNA クローニングと組換え蛋白質の作製

第 39 回日本比較内分泌学会大会 (2014)、愛知

大平剛、岡田安由美、甲高彩華、筒井直昭、窪田のぞみ、片山秀和

An in vitro bioassay for an androgenic gland hormone activity using the ovarian culture of the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

片山秀和、窪田のぞみ、北條裕信、岡田安由美、甲高彩華、筒井直昭、大平剛

Chemical synthesis and function of insulin-like androgenic gland factor from the prawn, *Marsupenaeus japonicus*

平成 26 年度日本水産学会春季大会 (2015)、東京

甲高彩華、筒井直昭、大平剛

クルマエビの卵巢で発現する甲殻類雌性ホルモン（CFSH）の cDNA クローニング

渡邊正弥、山根史裕、細谷悠貴、水藤勝喜、大平剛

生殖腺刺激ホルモン放出ホルモン（GnRH）投与によるクルマエビの人為催熟

生物発光化学発光研究会第31回学術講演会 (2014)、上田

伊集院久子、渡邊信子、浅見崇比呂、松本正勝

コハクオナジマイマイのライフサイクルにおける黄色蛍光物質の変遷

LECTURE S8.4

**PHOTOBIOLOGICAL HYDROGEN PRODUCTION
BY *ANABAENA* PCC 7120 MUTANTS WITH
INCREASED HETEROCYST FREQUENCY**

Hajime MASUKAWA^{1*}, Hidehiro SAKURAI¹, Kazuhito INOUE²

1 – Research Institute for Photobiological Hydrogen Production

2 – Department of Biological Sciences, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka,
Kanagawa, Japan

* Fax: +81-463-58-9684, e-mail: wtk-0488gg@kanagawa-u.ac.jp

We are proposing large-scale photobiological hydrogen production by mariculture raised cyanobacteria where the microbes convert solar energy into hydrogen with water as the source of electrons to reduce protons. The hydrogen gas is produced as the inevitable by-product of nitrogen fixation by nitrogenase, an oxygen-labile enzyme. In the absence of N₂, the enzyme directs all electrons to hydrogen production.

Heterocyst-forming cyanobacteria reconcile two incompatible processes, oxygenic photosynthesis and O₂-sensitive nitrogenase reaction, by spatially separating them. In response to combined-nitrogen deprivation, approximately one cell of 10–20 vegetative cells develops into differentiated cells called heterocysts, the site of nitrogen fixation, that provide a microaerobic environment, allowing the O₂-labile nitrogenase to function in aerobic environments. Among several genes involved in differentiation and patterning of heterocysts, *hetR* is considered the master regulator of heterocyst differentiation. Since it can be expected that higher frequency of heterocysts would increase the rates of H₂ production, we have constructed several *HetR* mutants of *Anabaena* PCC 7120 by random mutagenesis and shown that some mutants formed heterocysts at frequencies significantly higher than those for the parental strain. The effects of increased heterocysts on photobiological H₂ production will be presented.

UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, British Embassy Tokyo, Japan (2014)

GENETIC ENGINEERING OF THE HETEROCYSTOUS CYANOBACTERIA TO ENHANCE NITROGENASE-BASED PHOTOBIOLOGICAL H₂ PRODUCTION

HAJIME MASUKAWA (1,3), MASAHARU KITASHIMA(2), HIDEHIRO SAKURAI(3) AND KAZUHITO INOUE(2,3)

(1): PRESTO, JST, Kawaguchi, Japan

(2): Depart. Biological Sciences, Fac. Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka Japan

(3): Res. Inst Photobiological hydrogen Production, Kanagawa Univ., Hiratsuka, Japan

ABSTRACT

In our system, the enzyme of H₂ production is nitrogenase (N₂ase), and the presence of hydrogenase (H₂ase) activity should be eliminated because it re-absorbs the produced H₂. We have created several H₂ase mutants (Δ Hup) from the heterocystous *Nostoc* sp. PCC 7120 and sp. PCC 7422. The *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ Hup mutant accumulated H₂ to 20-30% (v/v) in 3 to 8 days, and the efficiency of light energy conversion into H₂ was 3.7% vs visible light (calculated to be about 1.7% vs. total solar radiation). When *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ Hup mutant cells were transferred to a combined N-free medium under 80% N₂, H₂ production activity declined in a few days by the sufficiency of the combined nitrogens due to active N₂ fixation by N₂ase. By decreasing N₂ concentration to 0.5-1% in Ar + 5% CO₂, the H₂ production activity was maintained at high levels for more than several weeks.

We have created 49 site-directed N₂ase mutants from *Nostoc* sp. 7120 Δ Hup by replacing the amino acid residues assumed to be located near the FeMoco [1]. H₂ production activities of some of the mutants were not decreased by 80% N₂ [2], indicating the possibility of the cost reduction of gas (Ar) in practical application in the future.

W. A. Amos concluded that if the product cost of the bioreactor exceeds US \$ 100 per m², photobiological H₂ production by the green alga *Chlamydomonas* will not be economically viable. As inexpensive bioreactors, we have proposed the use of the ones composed of several layers of plastic film [3]. We found that some of commercially available films had low H₂ permeability, which can be the candidate materials for inexpensive bioreactors [4].

REFERENCES

- [1] Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, Hausinger RP. *Appl. Env. Microbiol.*, **2010**. 76: 6741-6750.
- [2] Masukawa H, et al. (submitted) .
- [3] Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K. **2010**. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 675: 291-303.
- [4] Kitashima M, Masukawa H, Sakurai H, Inoue K. **2012**. *Biosch. Biochem. Biotechnol.*, 76: 831-833.

GENETIC ENGINEERING OF THE HETEROCYST-FORMING CYANOBACTERIA TO ENHANCE HYDROGEN PRODUCTION FROM SUNLIGHT AND WATER

^{1,2}Kazuhito Inoue, ¹Masaharu Kitashima, ²Hajime Masukawa and ²Hidehiro Sakurai

¹Dept. Biological Sciences, Fac. Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka Japan,

²Res. Inst Photobiological H₂ Production, Kanagawa Univ., Hiratsuka, Japan,

(inoue-bio@kanagawa-u.ac.jp)

Photobiological production of hydrogen by phototrophic organisms is considered to be a strong candidate for renewable energy production [1]. Cyanobacteria are prokaryotes that have oxygenic photosynthesis likely green plant. Some cyanobacteria have uptake hydrogenase (Hup), [NiFe]-type bi-directional hydrogenase (Hox), and nitrogenase. Nitrogenase catalyzes the uni-directional production of H₂ as the inevitable by-product of N₂ fixation. The merit of using nitrogenase in photobiological H₂ production is that it catalyzes an essentially unidirectional production of H₂, and furthermore that the cells lacking hydrogenase activity can accumulate H₂ for a long time even in the presence of O₂. Although nitrogenase is O₂-sensitive and photosynthesis produces O₂, heterocystous cyanobacteria reconcile the two incompatible reactions by adopting a division of labor: Vegetative cells assimilate carbon and deliver saccharides to heterocyst. Heterocyst use saccharides as e⁻ donors for nitrogenase reaction, and the fixed nitrogen is delivered to the the formers (Fig.1).

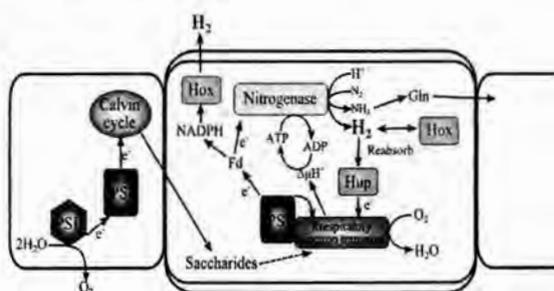


Fig.1 Photobiological H₂ production by heterocystous cyanobacteria

In our system, the enzyme of H₂ production is nitrogenase, and the presence of hydrogenase activity should be eliminated because it re-absorbs the produced H₂. We have created several hydrogenase mutants (Δ Hup) from the heterocystous *Nostoc* sp. PCC 7120 and sp. PCC 7422. The *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ Hup mutant accumulated H₂ to 20-30% (v/v) in 3 to 8 days. When *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ Hup mutant cells

were transferred to a combined N-free medium under 80% N₂, H₂ production activity declined in a few days by the sufficiency of the combined nitrogens due to active N₂ fixation by nitrogenase. By decreasing N₂ concentration to 0.5-1% in Ar + 5% CO₂, the H₂ production activity was maintained at high levels for more than several weeks.

Six nitrogenase amino acid residues predicted to reside within 5Å of the FeMo-co were mutated in an attempt to direct e⁻ flow selectively toward H⁺ reduction in the presence of N₂ (Fig.2). We have created 49 mutants [2], and several of them (e.g. R284H, Q193S) showed increased H₂ production under N₂ compared with the parent strain (Δ Hup) [2, 3](Fig. 3).

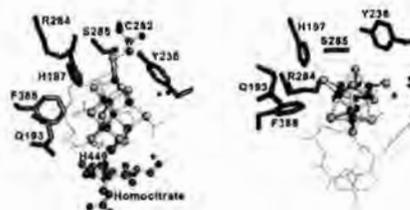


Fig.2 Predicted active site for nitrogenase of *Anabaena* sp. strain PCC7120.

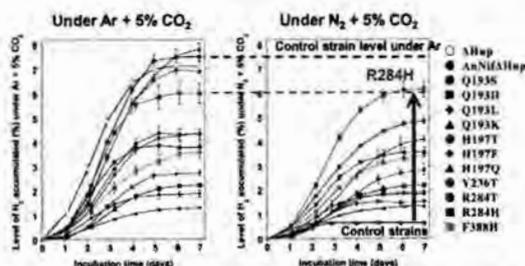


Fig.3 H₂ accumulation by NifD mutants under Ar + 5% CO₂ and N₂+5% CO₂.

REFERENCES

- [1] Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K. *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, **2013**, 17:1-25.
- [2] Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, Hausinger RP. *Appl. Env. Microbiol.*, **2010**. 76: 6741-6750.
- [3] Masukawa H, Sakurai H, Hausinger RP, Inoue K. (submitted).

Tokyo Tech-HHU Dusseldorf Joint Symposium on photosynthesis as a New Chemical Resource

Session IV (March 4. 16:40-18:10)

Photobiological hydrogen production using nitrogenase of filamentous cyanobacteria

○Kazuhito Inoue¹, Hajime Masukawa², Masaharu Kitashima¹ and Hidehiro Sakurai¹

¹Department of Biological Sciences, Kanagawa University

²OCARINA, Osaka City University

Photobiological hydrogen production by phototrophic organisms is considered to be a strong candidate for renewable energy production [1]. Nitrogenase is O₂-sensitive and photosynthesis produces O₂. Heterocystous cyanobacteria reconcile the two incompatible reactions by adopting a division of labor: Vegetative cells assimilate carbon and deliver saccharides to heterocysts. Heterocysts use saccharides as e⁻ donors for nitrogenase reaction, and the fixed nitrogen is delivered to the formers. We have created mutants of cyanobacteria whose hydrogenase activities are eliminated through genetic engineering. In our system, the enzyme of H₂ production is nitrogenase, and the presence of hydrogenase activity should be eliminated because it re-absorbs the produced H₂. We have created several hydrogenase mutants (Δ Hup) from *Nostoc* sp. The Δ Hup mutants accumulated H₂ to 20-30% (v/v) in 3 to 8 days, and the H₂ production activity was maintained at high levels for more than several weeks. We also created site-directed variants whose amino-acid presumed to be located in the vicinity of the FeMo-cofactor of nitrogenase were substituted [2,3]. Several of them showed increased H₂ production under N₂ compared with the parent strain (Δ Hup).

[1] Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K. *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, 2013, 17:1-25.

[2] Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, Hausinger RP. *Appl. Env. Microbiol.*, 2010, 76: 6741-6750.

[3] Masukawa H, Sakurai H, Hausinger RP, Inoue K. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 39:19444-19451.

1989 Dr. of Sci. Waseda Univ.

1989-1997 Research Associate at Kanagawa Univ.

1993-1994 Visiting scientist at Indiana Univ., Bloomington

1997-1999 Lecturer at Kanagawa Univ.

1999-2005 Associate Professor at Kanagawa Univ.

2002-2006 Adjunct Associate Professor at The Univ. of Tokyo

2005- Professor at Kanagawa Univ.

2006-2008 Adjunct Professor at The Univ. of Tokyo



Prof. Kazuhito Inoue

Chemical Biology Fantasia

Daisuke Uemura

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293 Japan

uemurad@kanagawa-u.ac.jp

Abstract body

Obesity is a growing health problem in modern society because it is a risk factor for many lifestyle-related diseases, including diabetes and cardiovascular disorders. Thus, studies on anti-obesity are expected to contribute to the prevention and treatment of various diseases. In this field, we previously identified (-)-ternatin, which inhibits fat accumulation in 3T3-L1 adipocytes, and studied its derivatives to elucidate its mechanism of action.

Against this background, we sought to identify novel compounds that could affect the differentiation of 3T3-L1 cells. As a result, we found three novel compounds, yoshinones A (**1**), B1 (**2**), and B3 (**3**) (**Figure 1**). These three yoshinones were composed of a γ -pyrone ring and a linear side chain. Tests on the ability of these three yoshinones to inhibit the differentiation of 3T3-L1 cells revealed that conjugation between γ -pyrone and olefin in the side chain reduced their activities. Details of the isolation, structural analysis, and biological effects of

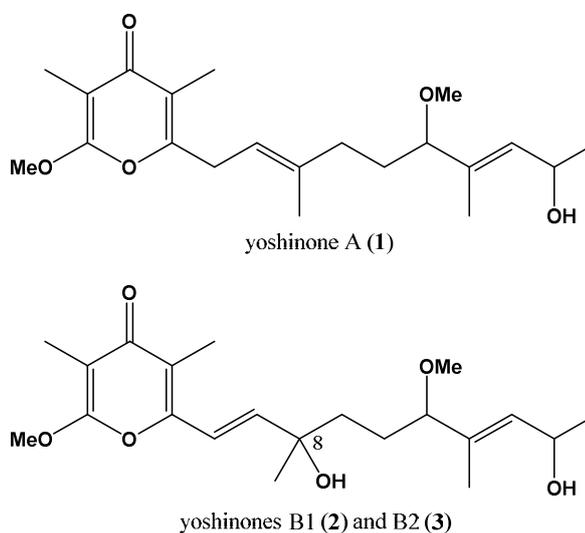


Figure 1. Structures of yoshinones A (**1**), B1 (**2**) and B2 (**3**). The structures of **2** and **3** differ with respect to the configuration of C8.

yoshinones are described below.

A cyanobacterium, *Leptolyngbya* sp., (600 g) collected at Ishigaki Island, Okinawa, Japan, was crushed in aqueous methanol and an aqueous methanol extract was prepared. The extract was partitioned between water and ethyl acetate, and the ethyl acetate layer was further partitioned between hexane and the 80% aqueous methanol. The aqueous methanol layer was subjected to continuous HPLC purifications, and three compounds, yoshinone A (**1**) (1.0 mg), B1 (**2**) (0.1 mg), and B2 (**3**) (0.1 mg), were isolated.

Based on an HRESIMS analysis, the molecular formula of yoshinone A (**1**) was determined to be $C_{21}H_{32}O_5$ (m/z 387.2163 for $[M+Na]^+$, calcd 387.2147). Spectroscopic analysis of 1H -NMR (Table 1), ^{13}C -NMR, COSY correlations, HMBC correlations, HMQC correlations, and NOE correlations revealed that yoshinone A had a planar structure as shown in **Figure 2**.

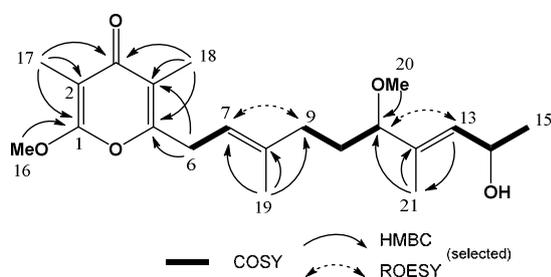


Figure 2. 2D-NMR correlations of yoshinone A (**1**)

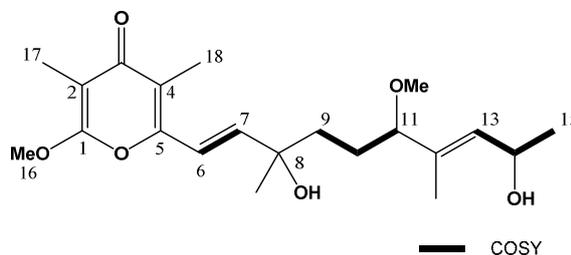


Figure 3. COSY correlations of yoshinones B1 (**2**) and B2 (**3**)

Yoshinones B1 (**2**) and B2 (**3**) were considered to have the same chemical formula $C_{21}H_{32}O_6$ based on HRESIMS data (**2**: m/z 403.2085 for $[M+Na]^+$, calcd 403.2096. **3**: m/z 403.2067 for $[M+Na]^+$, calcd 403.2096). The 1H -NMR spectra of yoshinones B1 and B2 were almost the same except for 1 singlet methyl (**2**: δ 1.21. **3**: δ 1.17). Furthermore, the 1H -NMR spectra of yoshinones B1 (**2**) and B2 (**3**) appeared to be similar to those of yoshinone A (Table 1), and therefore yoshinones B1 (**2**) and B2 (**3**) were predicted to be analogs of yoshinone A (**1**).

Table 1. NMR data of yoshinones A (**1**), B1 (**2**) and B2 (**3**)^a

position	yoshinone A			yoshinone B1		yoshinone B2	
	δ_C^b	δ_H^c	multiplicity (<i>J</i> in Hz)	δ_H^c	multiplicity (<i>J</i> in Hz)	δ_H^c	multiplicity (<i>J</i> in Hz)
1	161.7						
2	100.1						
3	179.9						
4	119.9						
5	156.7						
6	32.3	2.86	d (7.0)	6.24	d (15.8)	6.24	d (15.8)
7	118.0	5.16	t (7.0)	6.66	d (15.8)	6.66	d (15.8)
8	138.2						
9	35.9	2.10	m	1.62	m	1.62	m
		2.03	m				
10	32.1	1.79	m	1.72	m	1.72	m
		1.58	m	1.58	m	1.58	m
11	86.4	3.29	dd (7.5, 5.5)	3.29	dd (7.5, 5.5)	3.29	dd (7.5, 5.5)
12	135.0						
13	134.0	5.36	d (8.5)	5.36	d (8.5)	5.36	d (8.5)
14	64.0	4.38	dq (8.5, 6.5)	4.32	dq (8.5, 6.5)	4.32	dq (8.5, 6.5)
15	23.8	1.13	d (6.5)	1.10	d (6.5)	1.10	d (6.5)
16	51.8	3.23	s	3.16	s	3.16	s
17	7.1	2.13	s	2.14	s	2.14	s
18	10.0	2.01	s	2.10	s	2.10	s
19	15.9	1.48	s	1.21	s	1.17	s
20	52.8	3.03	s	2.99	s	2.99	s
21	10.5	1.48	s	1.48	s	1.48	s

^aSolvent: C₆D₆

^bRecorded at 150 MHz

^cRecorded at 600 MHz

Based on the results of ¹H-NMR, COSY correlation, and comparison to those with yoshinone A, yoshinones B1 (**2**) and B2 (**3**) were considered to have planar structures as shown in Figure 3. In addition, they were diastereomers at the C8 position based on the differences of in their ¹H-NMR chemical shifts.

The effects of these three yoshinones on the adipogenic differentiation of 3T3-L1 cells were examined. The cells were induced to undergo differentiation by insulin in the absence or presence of various concentrations of the yoshinones.

After 7 days of induction, the cellular triglyceride level was measured as an indicator of differentiation (Figure 4). The

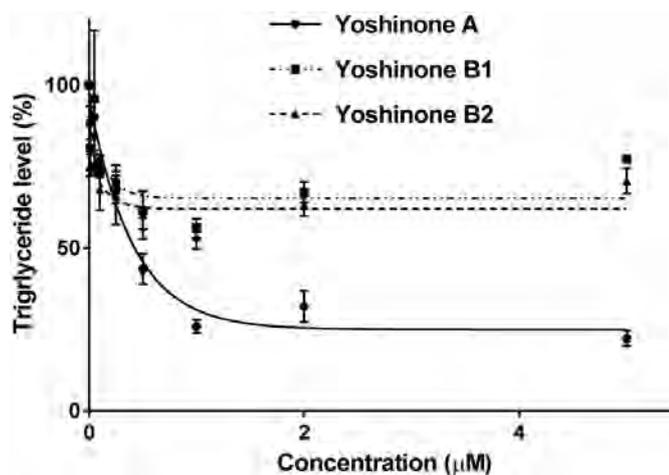


Figure 4. Dose-effect curve for yoshinones on the differentiation of 3T3-L1 cells. After 7 days of induction of adipogenesis by insulin with various concentrations of yoshinones, cellular triglyceride levels were measured. Each value is the mean \pm SEM determined by three independent experiments.

concentration of yoshinone A (**1**) required to achieve a 50% inhibition of differentiation (EC_{50}) was 420 nM. On the other hand, the inhibition rates with yoshinones B1 (**2**) or B2 (**3**) were less than 50% even at a concentration of 5 μ M. The structures of yoshinones A (**1**) and B (**2** and **3**) differ with respect to the number of hydroxyl groups and the position of one olefin in the side chain. In particular, yoshinones B1 (**2**) and B2 (**3**) have an olefin conjugated with γ -pyrone, while olefins in the side chain of yoshinone A (**1**) are not conjugated. Thus, a γ -pyrone and an olefin should not be conjugated with each other for the inhibition of adipogenic differentiation. Yoshinone A (**1**) did not have cytotoxic effects on 3T3-L1 or HeLa cells at a concentration of 50 μ M.

In conclusion, we isolated three novel compounds, yoshinones A (**1**), B1 (**2**) and B2 (**3**), from the cyanobacterium *Leptolyngbya* sp., and determined their structures by NMR spectral analyses. Yoshinone A (**1**) was not cytotoxic and inhibited the adipose differentiation of 3T3-L1 cells. Therefore, yoshinone A may be a novel lead compound for the treatment of obesity.

CURRICULUM VITAE

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



EDUCATION:

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

PROFESSIONAL CAREER:

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

AWARDS:

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

REPRESENTATIVE PUBLICATIONS:

Chemical Biology Fantasia

Daisuke Uemura

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

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

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

We were able to synthesize both derivatives. The synthesized probes were covalently bound to Sepharose beads to prepare a ternatin-affinity column. We are now trying to identify

ternatin-associated component in 3T3-L1 cells.

I also discuss the latest data from marine genome projects.

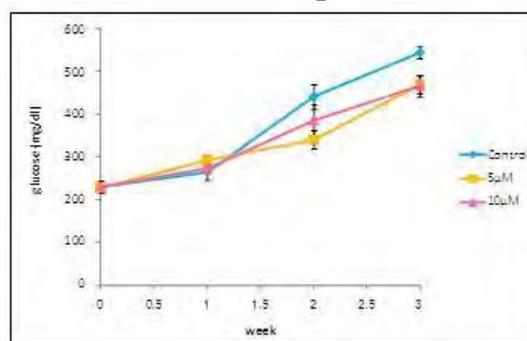
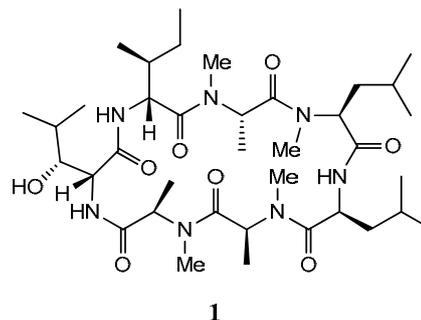
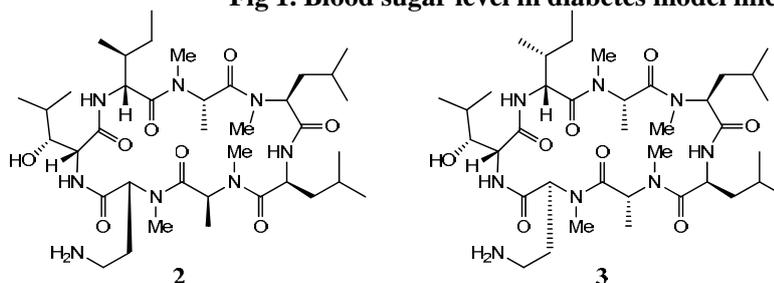


Fig 1. Blood sugar level in diabetes model mice



References

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

Syntheses of DNA duplexes containing metal ion mediated base pairs.

Akira Ono¹, Itaru Okamoto¹, Hidehito Urata², Hidetake Torigoe³, Hisao Saneyoshi¹, Jiro Kondo⁴, Yoshiyuki Tanaka⁵

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

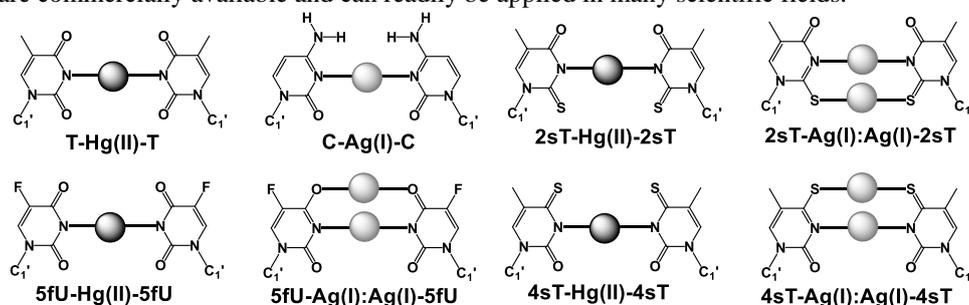
²Osaka University of Pharmaceutical Sciences, 4-20-1 Nasahara, Takatsuki, Osaka 569-1094 Japan,

³Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan,

⁴Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, 102-8554 Tokyo, Japan,

⁵Laboratory of Molecular Transformation, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, 6-3 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan.

Pyrimidine base pairs in DNA duplexes selectively capture metal ions to form metal ion-mediated base pairs, which can be evaluated by thermal denaturation, isothermal titration calorimetry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and crystallography [1, 2]. In this paper, we discuss the metal ion binding of pyrimidine bases (thymine, cytosine, 4-thiopyrimidine, 2-thiopyrimidine, 5-fluorouracil) in DNA duplexes. Thymine–thymine (T–T) and cytosine–cytosine (C–C) base pairs selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions, respectively, and the metallo-base pairs, T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C, are formed in DNA duplexes. The metal ion binding properties of the pyrimidine–pyrimidine pairs can be changed by small chemical modifications. The binding selectivity of a metal ion to a 5-fluorouracil–5-fluorouracil pair in a DNA duplex can be switched by changing the pH of the solution. Two silver ions bind to each thiopyrimidine–thiopyrimidine pair in the duplexes, and the duplexes are largely stabilized. Oligonucleotides containing these bases are commercially available and can readily be applied in many scientific fields.



Metal ion mediated base pairs

This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (No. 24245037)

References [TNR, 10 pt, bold]

1. A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, (2011) *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5855-5866.
2. J. Kondo, *et al.*, (2014) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 2385–2388.

Syntheses and characterizations of DNA duplexes having metal ion mediated base pairs

Akira Ono^{a*}, Itaru Okamoto^a, Hidhito Urata^b, Hidetake Torigoe^c, Hisao Saneyoshi^a, Jiro Kondo^d, Yoshiyuki Tanaka^e

^aDepartment of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa-ken 221-8686 Japan, akiraono@kanagawa-u.ac.jp. ^bOsaka University of Pharmaceutical Sciences, 4-20-1 Nasahara, Takatsuki, Osaka 569-1094 Japan, urata@gly.oups.ac.jp. ^cDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan, horigoe@rs.kagu.tus.ac.jp. ^dDepartment of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, 102-8554 Tokyo, Japan, j.kondo@sophia.ac.jp. ^eLaboratory of Molecular Transformation, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, 6-3 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan, tanakay@m.tohoku.ac.jp.

Pyrimidine base pairs in DNA duplexes selectively capture metal ions to form metal ion-mediated base pairs, which can be evaluated by thermal denaturation, isothermal titration calorimetry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and crystallography. In this paper, we discuss the metal ion binding of pyrimidine bases (thymine, cytosine, 4-thiothymine, 2-thiothymine, 5-fluorouracil) in DNA duplexes. Thymine–thymine (T–T) and cytosine–cytosine (C–C) base pairs selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions, respectively, and the metallo-base pairs, T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C, are formed in DNA duplexes. The metal ion binding properties of the pyrimidine–pyrimidine pairs can be changed by small chemical modifications. The binding selectivity of a metal ion to a 5-fluorouracil–5-fluorouracil pair in a DNA duplex can be switched by changing the pH of the solution. Two silver ions bind to each thiopyrimidine–thiopyrimidine pair in the duplexes, and the duplexes are largely stabilized. Oligonucleotides containing these bases are commercially available and can readily be applied in many scientific fields.

Pyrimidine base pairs in DNA duplexes selectively capture metal ions to form metal ion-mediated base pairs, which can be evaluated by thermal denaturation, isothermal titration calorimetry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and crystallography. In this paper, we discuss the metal ion binding of pyrimidine bases (thymine, cytosine, 4-thiothymine, 2-thiothymine, 5-fluorouracil) in DNA duplexes^[1]. Thymine–thymine (T–T) and cytosine–cytosine (C–C) base pairs selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions, respectively, and the metallo-base pairs, T-Hg(II)-T^[2] and C-Ag(I)-C^[3], are formed in DNA duplexes. Three dimensional structures of duplexes containing T-Hg(II)-T pairs have been reported^[4,5].

The metal ion binding properties of the pyrimidine–pyrimidine pairs can be changed by small chemical modifications. The binding selectivity of a metal ion to a 5-fluorouracil–5-fluorouracil

pair^[6] in a DNA duplex can be switched by changing the pH of the solution. Two silver ions bind to each thiopyrimidine–thiopyrimidine pair in the duplexes, and the duplexes are largely stabilized^[7]. Oligonucleotides containing these bases are commercially available and can readily be applied in many scientific fields.

INTRODUCTION

Much research directed towards extending the functionality of base pairs in DNA duplexes with respect to artificial gene control, as well as the development of DNA structure-based functionalized biopolymers, has been performed¹. Synthetic oligodeoxyribonucleotides (ODNs) containing artificial bases have been used to form metal-mediated base pairs (metallo-base pairs), in which the hydrogen bonds in Watson–Crick (W–C)-type base pairs, as found in natural DNA, are replaced by metal–base bonds. Alternative methods for generating metal-mediated base pairs in DNA duplexes using only naturally occurring pyrimidine bases have also been reported². Thymine–thymine (T–T) and cytosine–cytosine (C–C) pairs selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions, respectively, and the metallo-base pairs, T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C, are formed in DNA duplexes. As mercury–(T–T) and silver–(C–C) binding is highly selective, novel DNA structure-based sensors capable of selectively detecting Hg(II) and Ag(I) ions in aqueous solutions have been developed³. Attempts to enzymatically incorporate the metal ion-mediated base pairs have been reported⁴.

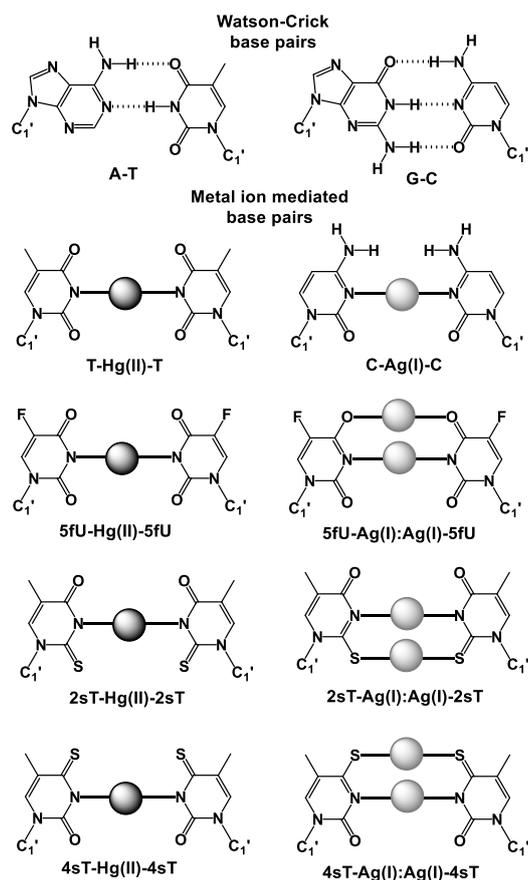


FIG. 1

Watson-Crick base pairs (top) and expected structures of metallo-base pairs.

One advantage of using natural pyrimidine bases to capture the metal ions is that these studies can be carried out using only commercially available oligonucleotides, and such experiments can be reproduced in any laboratory. Many of the oligonucleotides introduced in this article can be purchased or synthesized using commercially available monomer units. From synthesized ODNs, of which the sequences are precisely controlled, DNA duplexes containing pyrimidine–pyrimidine pairs at desired sites can be prepared.

Because pyrimidine bases are smaller than purine bases, and positions of the bases are fixed to the sugar-phosphate backbones, there should be some regions between bases in pyrimidine–pyrimidine pairs into which metal ions can be incorporated (Fig. 1). Hg(II) and Ag(I) ions can be incorporated between T–T and C–C pairs, respectively, and form T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C pairs. Oligonucleotides containing 2-thiopyrimidine (2sT), 4-thiopyrimidine (4sT), and 5-fluorouracil (5fU) can be purchased or readily synthesized using commercially available amidite units. In this article, structures and properties of duplexes containing the metallo-base pairs studies by NMR, crystallography, isothermal titration calorimetry (ITC) are reported.

RESULTS AND DISCUSSION

Structure of duplexes containing T-Hg(II)-T pairs.

A solution structure⁵ and a crystal structure⁶ of duplexes containing T-Hg(II)-T pairs, both structures show similar features, have been reported. Two Hg(II) ions bridge the T bases of the T-T mispairs, thereby forming consecutive T-Hg(II)-T base pairs with very similar geometries to that of Watson-Crick pairs, and the duplex adopts the standard B-form conformation. The distance between the two Hg(II) cations indicates that the duplex may be stabilized by mercury-mercury metallophilic attraction, which is consistent with previous computational^{7, 8} studies.

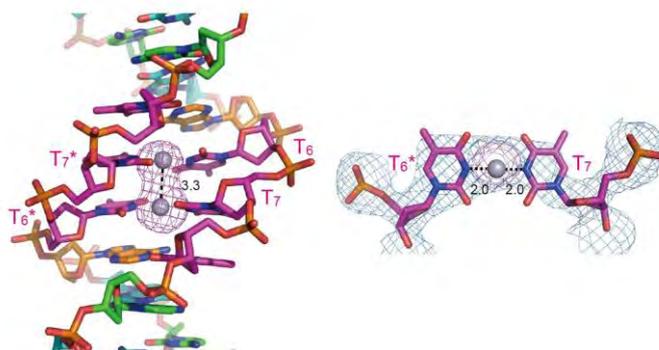


FIG. 2

Parts of a crystal structure of a duplex containing consecutive T-Hg(II)-T pairs (Reference 6).

The three dimensional structure supports the results of the previous studies. On the basis of ^{15}N NMR studies in which novel ^{15}N - ^{15}N J -coupling across Hg(II) ($^2J_{\text{NN}}$) was observed for the T-Hg(II)-T pair (Fig. 3)⁹. The J -coupling ($^2J_{\text{NN}}$) was a direct evidence for the formation of a linear 3N-Hg(II)-3N bonds. The expected structure was confirmed by the crystal structure.

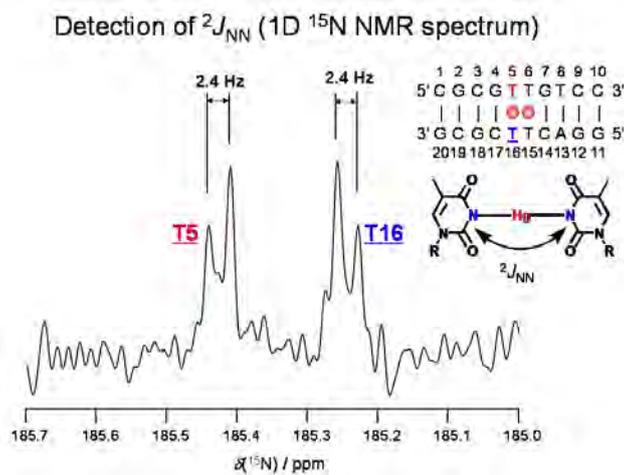


FIG. 3

$^2J_{\text{NN}}$ and chemical shifts of T-Hg(II)-T pairs (reference 9).

The normal structural appearance of DNA containing the T-Hg(II)-T base pairs probably explains the fact that DNA polymerase incorporated dTTP against T residues of the template DNA strand in the presence of Hg(II)^{4a}.

The positive ΔS recorded for T-Hg(II)-T base pair formation with ITC¹⁰ indicated its peculiarity. In the crystals, Hg(II) ions are aligned along the helical axis, wrapped with nucleobases, thus the Hg(II) ions are isolated from water molecules. Upon the Hg(II)-binding to the T-T mismatch, number of water molecules initially coordinated to Hg(II) ion were released to bulk. Accordingly, the dehydration of Hg(II) ion should yield the entropy increase following the thermo dynamic assumption.

C-Ag(I)-C

C-Ag(I)-C formation has been studied by thermal denaturation¹¹ and ITC¹², however, the precise structure has not determined. Recently, by ¹⁵N-NMR spectroscopy, Dr. Dairaku and co-workers proposed the structure (a) shown in Fig. 4¹³, in neutral solutions.

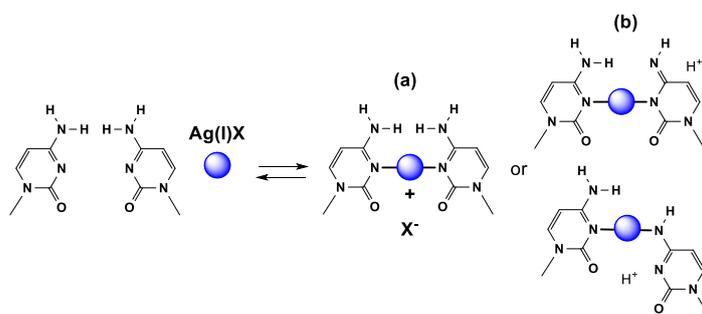


FIG. 4

Possible structures for the C-Ag(I)-C pair.

Other Pyrimidine-Pyrimidine Base pairs

Besides its bioactivity as an anticancer drug, we have been interested in the chemical behavior of 5-fluorouracil in DNA strands. DNA strands containing 5-fluorouracil residues can be readily synthesized using the general protocol for preparing unmodified DNA strands with a commercially available 5-fluoro-2'-deoxyuridine-3'-*O*-phosphoramidite.

In acidic solutions, a Hg(II) ion binds to a fluorouracil-fluorouracil (5fU–5fU) pair in a duplex and the duplex was thermally stabilized(Fig. 5)¹⁴. In neutral solution, the duplex was stabilized moderately in the presence of Ag(I) ions. In basic solution, the duplex containing the 5fU–5fU pair was highly stable in the presence of Ag(I) ions. Two Ag(I) ions were placed between 5fU bases. In the 5fU-Ag(I):Ag(I)-5fU, the silver ions are neutral.

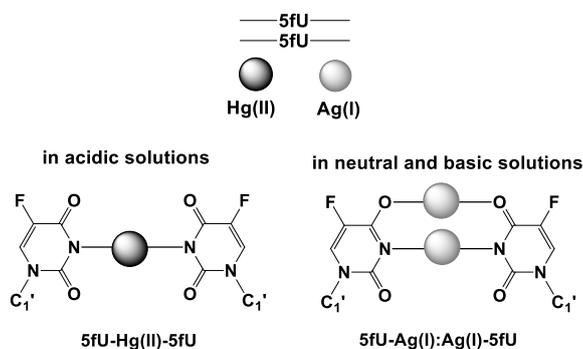


FIG. 5

Proposed metal ion binding structures of a 5fU-5fU pair in a duplex.

Metal ion binding of thiopyrimidine bases, such as 2-thiothymine and 4-thiothymine (Fig.6), are worthy of investigation. In terms of the “hard and soft acids and bases”

(HSAB) rule, it is anticipated that base pairs having sulfur atom(s) may be able to incorporate various heavy metal ions. In thermal denaturation experiments, duplexes containing a 2-thiothymine–2-thiothymine (2sT–2sT) pair or a 4-thiothymine–4-thiothymine (4sT–4sT) pair were stabilized in the presence of both Hg(II) ions and Ag(I) ions, demonstrating that both metal ions bound tightly to the base pairs¹⁵.

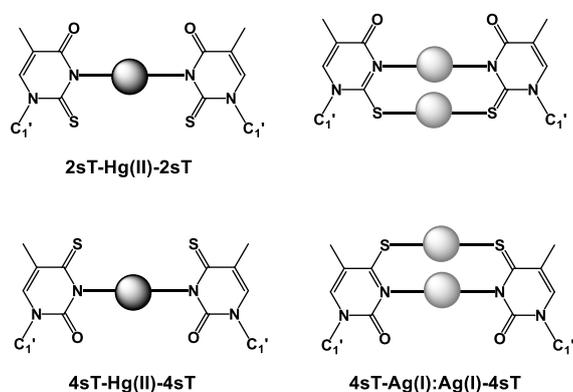


FIG. 6

Proposed metal ion binding structures of the thiopyrimidine pairs.

Interestingly, the duplexes were fully stabilized in the presence of two equivalents of Ag(I) ions, even in a neutral solution. Predicted binding schemes are shown in Figure 6. The pK_a values of the thiothymines are smaller than that of thymine. The thiocarbonyl group, a soft donor atom, tends to bind to a soft metal ion. Both effects may accelerate and stabilize 2sT-Ag(I):Ag(I)-2sT and 4sT-Ag(I):Ag(I)-4sT pairs. Signals corresponding to 2:1 complexes of Ag(I) ions and duplexes were detected in ESI-MS measurements. In the metallo-base pairs, the silver ions are neutral and metallophilic attraction between silver ions will be observed.

The phenomenon that the naturally occurring pyrimidine base pairs, such as T–T and C–C, can selectively capture heavy metal ions has been applied to various scientific fields, ranging from basic theoretical studies to the applications discussed above. Metal ion binding motifs can be prepared from commercially available synthetic DNA fragments and can be readily used in many laboratories. Methods for detecting metal ion–duplex interactions, structures, and thermodynamic properties of metallo-base pairs were outlined. We hope that this information is useful for laboratories in various scientific fields.

This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (No. 24245037)

REFERENCES

1. G. H. Clever, C. Kaul and T. Carell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6226–6236.
2. A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, (2011) *40*, 5855–5866.
3. A. Ono & H. Togashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4300–4302. D-L. Ma, *et al.*, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 986–1003.
4. (a) H. Urata, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6516–6519. (b) T. Funai, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6454–6466. (c) T. Funai, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, in press.
5. H. Yamaguchi, *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, **2013**, on the web. doi:10.1093/nar/gkt1344.
6. J. Kondo, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2385–2388.
7. L. Benda, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 100–103.
8. L. Benda, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 8313–8320.
9. Y. Tanaka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 244–245.
10. H. Torigoe, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13218–13225.
11. A. Ono, *et al.*, *Chem. Comm.*, **2008**, 4825–4827.
12. (a) H. Torigoe, *et al.*, *Nucleosides, Nucleotides, Nucleic Acids*, **2011**, *30*, 149–167. (b) H. Torigoe, *et al.*, *Biochimie*, **2012**, *94*, 2431–2440.
13. T. Dairaku, *et al.*, “Structure of Ag(I)-mediated C-C base pair determined by hetero-nuclear NMR spectroscopy” *The 40th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC2013)*, (Kanagawa University, Yokohama) (Nov. 13–15, 2013), 112–113pp.
14. I. Okamoto, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1648–1651.
15. I. Okamoto, *et al.*, *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, 4347–4349.

CATALYTIC ALKANE HYDROXYLATION BY NICKEL COMPLEXES THROUGH PEROXIDES ACTIVATION

SHIRO HIKICHI

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Japan

ABSTRACT

Recent development of the nickel-dioxygen complexes chemistry sheds light on the applicability of nickel species as oxidizing agent. We have explored active oxygen complexes of nickel with a series of Tp^{R} ligands. These dioxygen complexes are formed through the reaction with peroxides XOOH where $\text{X} = \text{H}$ (H_2O_2), *tert*-Bu (TBHP), and *meta*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})$ (*m*CPBA).

All active oxygen complexes exhibit H-abstraction capability from aliphatic C-H bonds of the R^3 groups of Tp^{R} . However, the dinuclear Ni(III)-bis(μ -oxo) species, $[(\text{Ni}^{\text{III}}\text{Tp}^{\text{R}})_2(\mu\text{-O})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}_2, \text{X}$ and *i*Pr₂), are inactive toward external substrate oxidation [1]. The alkylperoxo complex, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OO}t\text{Bu})\text{Tp}^{\text{iPr}_2}]$, behaves as a precursor of radical species which contribute the aliphatic C-H oxidation. Oxidation of cyclohexane (without solvent) with TBHP in the presence of catalytic amount of the alkylperoxonickel(II) complex resulted in the formation of the mixture of the cyclohexanol and cyclohexanone with low A/K ratio [2]. The acylperoxo complexes, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OOC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Tp}^{\text{R}}]$ ($\text{R} = \text{Me}_2, \text{X}$ and CF_3, Me), are involved as an intermediate of the catalytic process of the cyclohexane hydroxylation with *m*CPBA. Performances of the catalysts such as reaction rate and products selectivity depend on the electronic property of Tp^{R} . Higher selectivity for secondary over tertiary alcohols upon the oxidation of methylcyclohexane indicates that the oxygen atom transfer reaction proceeds within the coordination sphere of the nickel centers. Kinetic and product analyses of the decomposition of the nickel(II)-*m*CPBA complexes suggest that the nickel(II)-acylperoxo complex is an alternative oxidant. However, hydrogen atom abstracting potential of the nickel(II)-*m*CPBA species is not so high and a putative O-O bond cleaved species (i.e. $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$ or $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$) may be a major active oxidant for the catalytic cyclohexane oxygenation (Fig. 1) [3, 4].

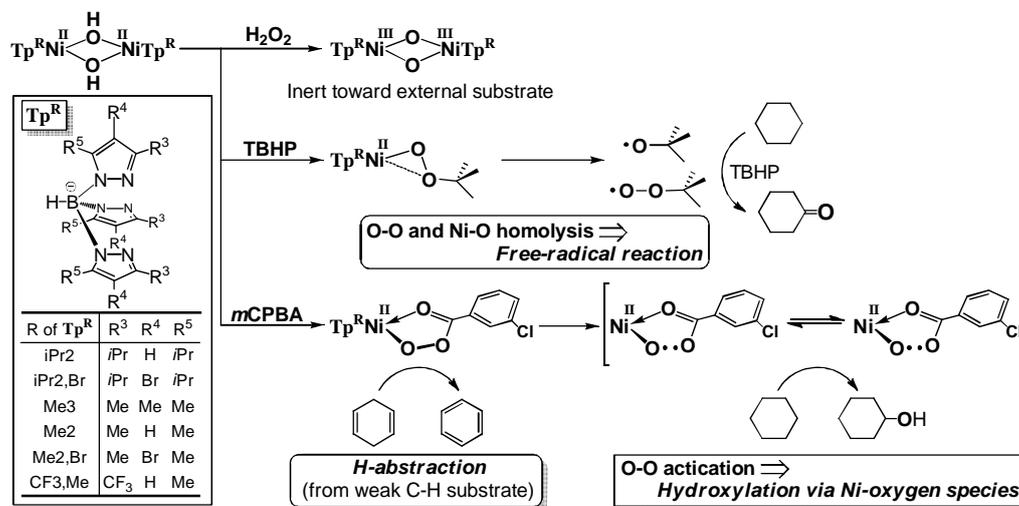


Fig. 1 Reactivity of the nickel-active oxygen complexes

REFERENCES

- [1] Hikichi S., Yoshizawa M., Sasakura Y., Ohzu, Y., Moro-oka Y., Akita M., "Structural Characterization and Intramolecular Aliphatic C-H Oxidation Ability of $\text{M}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{M}^{\text{III}}$ Complexes of Ni and Co with the Hydrotris(3,5-dialkyl-4-X-pyrazolyl)borate Ligands $\text{Tp}^{\text{Me}_2, \text{X}}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{H}, \text{Br}$) and Tp^{iPr_2} ", *Chem. -Eur. J.*, 7, (2001), 5011-5028.
- [2] Hikichi S., Okuda H., Ohzu, Y., Akita M., "Structural Characterization and Oxidation Activity of a Nickel(II) Alkylperoxo Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, (2009), 188-191.
- [3] Hikichi S., Hanaue K., Fujimura T., Okuda H., Nakazawa J., Ohzu, Y., Kobayashi C., Akita M., "Characterization of Nickel(II)-Acylperoxo Species Relevant to Catalytic Alkane Hydroxylation by Nickel Complex with *m*CPBA", *Dalton Trans.*, 42, (2013), 3346-3356.
- [4] Nakazawa J., Terada S., Yamada M., Hikichi S., "Structural Characterization and Oxidation Reactivity of a Nickel(II) Acylperoxo Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, (2013), 6010-6013.

HYDROGEN ACCUMULATION IN PLASTIC BAGS BY HETEROCYSTOUS CYANOBACTERIA

¹Masaharu Kitashima, ²Hajime Masukawa, ³Ken Sakai, ²Hidehiro Sakurai, and ^{1,2}Kazuhiro Inoue

¹ *Depart. Biological Sciences, Fac. Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka Japan,*

² *Res. Inst Photobiological H₂ Production, Kanagawa Univ., Hiratsuka, Japan,*

³ *Department of Chemistry, Fac. Sciences, Kyushu Univ., Fukuoka, Japan*

(inoue-bio@kanagawa-u.ac.jp)

Photobiological production of hydrogen by phototrophic organisms is considered to be a strong candidate for renewable energy production [1]. We have created mutants of cyanobacteria whose hydrogenase activities are eliminated through genetic engineering. We have studied the effects of the compositions of the culture media and of the gases on the nitrogenase-based hydrogen production by these mutants. We propose flexible plastic bags, one of the layers of which is composed of hydrogen barrier plastics, as inexpensive bioreactors floating on the sea surface.

In our system, the enzyme of H₂ production is nitrogenase (N₂ase), and the presence of hydrogenase (H₂ase) activity should be eliminated because it re-absorbs the produced H₂. We have created several H₂ase mutants (Δ Hup) from the heterocystous *Nostoc* sp. PCC 7120 and sp. PCC 7422. The *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ Hup mutant accumulated H₂ to 20-30% (v/v) in 3 to 8 days, and the efficiency of light energy conversion into H₂ was 3.7% vs visible light (calculated to be about 1.7% vs. total solar radiation). When *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ Hup mutant cells were transferred to a combined N-free medium under 80% N₂, H₂ production activity declined in a few days by the sufficiency of the combined nitrogens due to active N₂ fixation by N₂ase. By decreasing N₂ concentration to 0.5-1% in Ar + 5% CO₂, the H₂ production activity was maintained at high levels for more than several weeks.

We have created 49 site-directed N₂ase mutants from *Nostoc* sp. 7120 Δ Hup by replacing the amino acid residues assumed to be located near the FeMoco [2]. H₂ production activities of some of the mutants were not decreased by 80% N₂ [3], indicating the possibility of the cost reduction of gas (Ar) in practical application in the future.

W. A. Amos concluded that if the product cost of the bioreactor exceeds US \$ 100 per m², photobiological H₂ production by the green alga *Chlamydomonas* will not be economically viable. As inexpensive bioreactors, we have proposed the

use of the ones composed of several layers of plastic film [4]. We found that some of commercially available films had low H₂ permeability, which can be the candidate materials for inexpensive bioreactors [5]. Bags manufactured from two types of gas barrier films were used: Besela film (Kureha Co., Ltd, Tokyo) composed of a poly-acrylate gas-barrier layer, and GL film (Toppan Co., Ltd, Tokyo) composed of an Al₂O₃-deposited gas-barrier layer. These films were laminated with a layer of biaxially oriented nylon (ONy) (15-25 μ m), followed by either cast polypropylene (CPP) or low density polyethylene (LDPE) (45-65 μ m) on the inner surface yielding four types of bags: Be-P and Be-E (Besela), and GI-P and GI-E (GL), with CPP and LDPE, respectively (some of them will be available from GL Science, Co., Ltd, Tokyo). LDPE and CPP films withstand vapor heat treatment at 100 and 120°C, respectively. The permeation of H₂ in variously treated bags to the outside air was determined for several days under ambient atmosphere (1 atm, about 25°C) with the initial H₂ concentration of about 5-10% in Ar. In order to evaluate hydrogen leak in detail, we designed hydrogen gas-barrier-property evaluation equipment.

REFERENCES

- [1] Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K. *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, **2013**, 17:1-25.
- [2] Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, Hausinger RP. *Appl. Env. Microbiol.*, **2010**. 76: 6741-6750.
- [3] Masukawa H, Sakurai H, Hausinger RP, Inoue K. *Int. J. Hydrogen Energy*, (submitted).
- [4] Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K. **2010**. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 675: 291-303.
- [5] Kitashima M, Masukawa H, Sakurai H, Inoue K. **2012**. *Biosch. Biochem. Biotechnol.*, 76: 831-833.

Tokyo Tech-HHU Dusseldorf Joint Symposium on photosynthesis as a New Chemical Resource

P3 Photobiological hydrogen production using nitrogen-fixing cyanobacteria and purple photosynthetic bacteria

○ Takeshi Sato¹, Hajime Masukawa², Masaharu Kitashima¹, Kenji Nagashima¹, Hidehiro Sakurai¹ and Kazuhito Inoue¹

¹Dept. Biol.Sci., Kanagawa Univ., ²OCARINA, Osaka City Univ.

Nitrogenase produces H₂ as an inevitable by-product of the reaction and can be used as the enzyme of photobiological H₂ production. Another H₂ producing enzyme is a hydrogenase, however, it absorbs H₂ produced by nitrogenase under physiological conditions. We have created uptake hydrogenase mutants to increase hydrogen production activity from the cyanobacterium *Nostoc* sp. and the purple photosynthetic bacterium *Rubrivivax gelatinosus*.

P4 Trial of various nitrogenase gene expression of different metal center in *Nostoc* PCC 7120

○ Takahiro Matsuda¹, Takeshi Sato¹, Hajime Masukawa², Hidehiro Sakurai¹ and Kazuhito Inoue¹

¹Dept. Biol.Sci., Kanagawa Univ., ²OCARINA, Osaka City Univ.

From the catalytic metal center of nitrogenase, three types can be distinguished: Mo, V and Fe-only. It is presumed that with respect to the efficiency of nitrogen fixation, Mo-type is the highest followed by V-type and Fe-only-type in this order (the reverse order in terms of H₂ production). Cyanobacterium *Nostoc* PCC 7120 has only Mo-nitrogenase, and we are trying to create strains expressing different types of nitrogenase genes from other organisms.

P5 Some characteristics of photobiological hydrogen production by hydrogenase mutants of cyanobacteria and purple bacteria under simulated outdoor conditions

○ Hikaru Hanamoto¹, Masaharu Kitashima¹, Hajime Masukawa², Hidehiro Sakurai¹ and Kazuhito Inoue¹

¹Dept. Biol.Sci., Kanagawa Univ., ²OCARINA, Osaka City Univ.

Photobiological production of H₂ by phototrophic organisms is considered to be a strong candidate for renewable energy production. We propose flexible plastic bags composed of hydrogen barrier plastics, as inexpensive bioreactors floating on the sea surface for large-scale photobiological H₂ production. We are estimating the outdoor H₂ production activities of several phototrophic organisms in plastic bags using a solar simulator.

Metal ion binding by modified pyrimidine pairs arrayed in DNA duplexes

Yuki Ando, Shion Tanisaki, Hisao Saneyoshi and Akira Ono*

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

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

ABSTRACT

We report the synthesis and metal ion-binding properties of DNA duplexes containing modified pyrimidine pairs. DNA duplexes containing 4*N*-carboxymethylcytosine base pairs were stabilized in the presence of Cu (II) ions. In addition, thio-pyrimidine pairs were stabilized by adding Ag (I) ions. We examined the binding of metal ions and the modified pyrimidine pairs by thermal denaturation study and isothermal titration calorimetry.

INTRODUCTION

Thymine-thymine (T-T) and cytosine-cytosine (C-C) mismatches in duplexes selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions to form the corresponding metallo-base pairs (T-Hg-T and C-Ag-C) [1,2] as shown in Fig 1a and b. It has been known that modifications of pyrimidine bases largely alter their metal ion binding properties. For example, A 5-fluorouracil pair in a DNA duplex changes binding metal ions corresponding to solution pH, such as Hg(II) ions in slightly acidic solutions and Ag(I) ions in slightly basic solution.[3] As shown in Fig. 1c, two Ag(I) ions are bound to a 2-thiothymine (S) pair and form a highly stable metallo-base pair.[4] 4*N*-carboxycytosine (X) pairs arrayed in DNA duplex selectively capture Cu(II) ions and form stable metallo-base pairs of which structure has not been elucidated (Fig. 1d) [5].

In this study, we synthesized DNA duplexes containing 4*N*-substituted cytosine and thio-pyrimidine base pairs and their metal ion binding properties were studied by thermal denaturation method and ITC.

RESULTS AND DISCUSSION

Oligodeoxynucleotides (ODNs) containing 4*N*-carboxymethylcytosine X were chemically synthesized

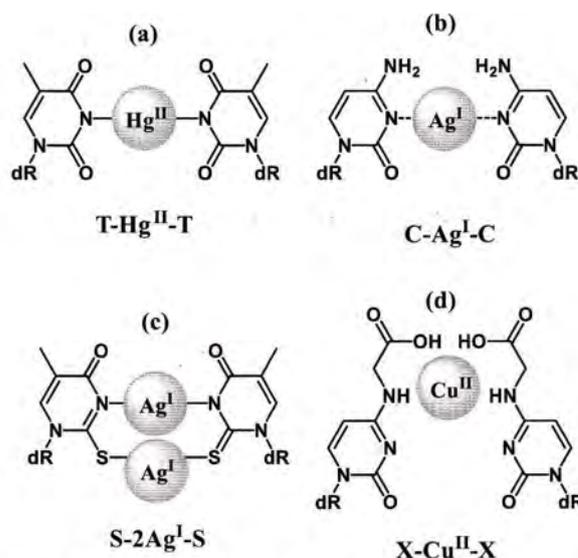


Figure 1. Expected structures of metal ion mediated pyrimidine base pairs.

according to the reported method.^[5] Using a commercially available monomer unit, ODNs containing 2-thiothymine S were synthesized and purified by the procedures recommended by a manufacture. All of the oligonucleotides were purified by HPLC with a reverse-phase silica gel column and their structures were confirmed by MALDI-TOF mass spectroscopy. Sequences of the duplexes which form hair pin structures, with thermal denaturation profiles are shown in Fig. 2. Both of duplexes containing, one X-X base pair and the other containing two X-X pairs (Fig. 2a and b), were stabilized in the presence of Cu(II) ions. ΔT_m values (T_m with metal ions – T_m with no metal ion) are indexes which show how stable the

metallo-base pairs are. The duplexes containing consecutive X-X pairs were largely stabilized by Cu(II) ions. By adding Ag(I) ions, duplexes containing 2-thiothymidine pairs (S-S) were largely stabilized (Fig. 2c and d). Because the duplex, in the presence of Ag(I) ions, were very stable, denaturation did not complete at 100 °C, thus a T_m value was not determined.

CONCLUSION

DNA duplexes containing a 4*N*-carboxymethylcytosine and 2-thiothymidine pair were synthesized and used for thermal denaturation experiments. The duplexes were stabilized in the presence of metal ions.

REFERENCES

1. Y. Miyake, H. Togashi, H. Yamaguchi, S. Oda, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kondo, R. Sawa, T. Fujimoto, A. Ono, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2172-2173.
2. A. Ono, S. Cas, H. Togashi, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Comm.*, **2008**, 4825-4827.
3. I. Okamoto, K. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Miyake, A. Ono, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1648-1651.
4. I. Okamoto, T. Ono, R. Sameshima, A. Ono, *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, 4347-4349.
5. K. Sugiyama & A. Ono, *Nucleic Acids Symposium Series*, 2006, *50*, 23-24.

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

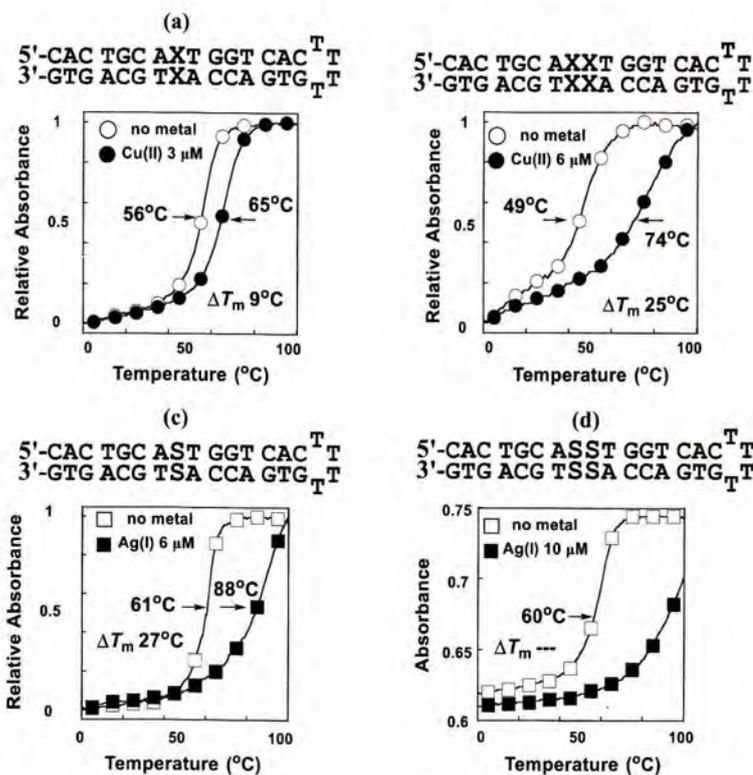


Figure 2. Sequence and thermal denaturation profiles of the DNA duplexes in the presence or absence of metal ions in 10 mM MOPS (pH 6.86).

Mercury ion binding properties of polymers carrying thymine dimer residues

Kentaro Ota, Tetsuhiro Chiba, Hisao Saneyoshi, Akira Ono*

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

ABSTRACT

We synthesized a thymine dimer in which two thymine residues are linked by an alkyl chain. Thymine dimer-Hg(II) ion binding was studied by UV-Vis spectroscopy and ESI-MS. Polymers carrying the thymine dimer residues were synthesized and their Hg(II) ion binding was investigated.

INTRODUCTION

A Hg(II) ion highly specifically binds to a thymine-thymine (T-T) pair in a DNA duplex and a stable mercury ion mediated base pair, thymine-Hg(II)-thymine, is formed (Fig.1)^[1]. A goal of this study is development of Hg(II) ion scavengers consisting of thymine residues. We synthesized polymers carrying thymine dimer residues and their Hg(II) ion binding properties were investigated.

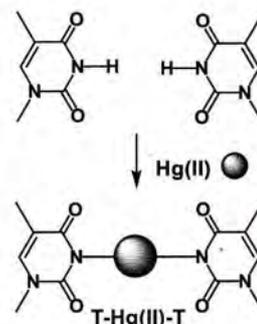
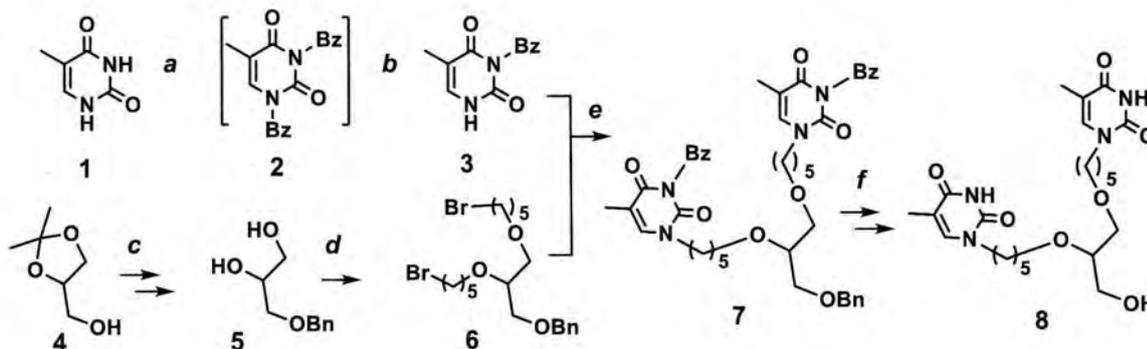


Figure 1. T-Hg(II)-T formation

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of a thymine dimer: 3*N*-benzoylthymine **3** was synthesized from thymine^[2]. From commercially available **4**, a linker precursor **6** which having two bromoalkyl chains was synthesized. In the presence of a base, reaction of **3** and **6** gave a protected thymine dimer **7**, which was deprotected to give a free thymine dimer **8**.



Scheme 1. Reagents: a; Benzoyl chloride / acetonitrile-pyridine. b; K₂CO₃ / 1,4-dioxane. c; (1) benzyl bromide, NaH / DMF, (2) 60% AcOHaq. d; 1,5-dibromopentane, NaH / DMF. e; DBU / CH₃CN. f; (1) 10% Pd/C, H₂ / MeOH, (2) NH₄OH / MeOH.

Next, absorption spectra of a solution containing **8** was monitored as Hg(II) ions were added (Fig. 2). As Hg(II) concentration increased, absorption at around 260 nm decreased (Fig. 2a). A graph, optical densities at 265 nm vs Hg(II) concentrations, is shown in Fig. 2b. A transition point was observed near [Hg(II)]/[**8**] = 1, which suggested that Hg(II) ion was captured between thymine residues.

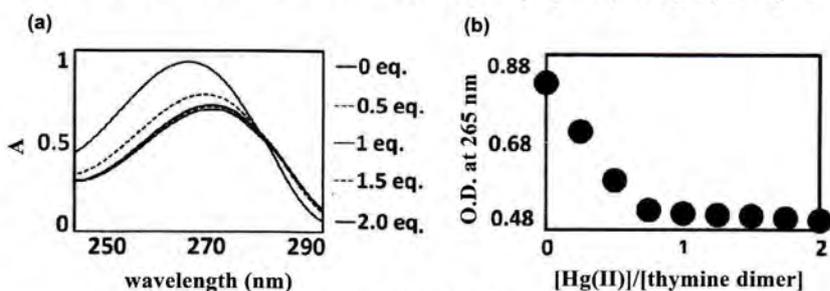
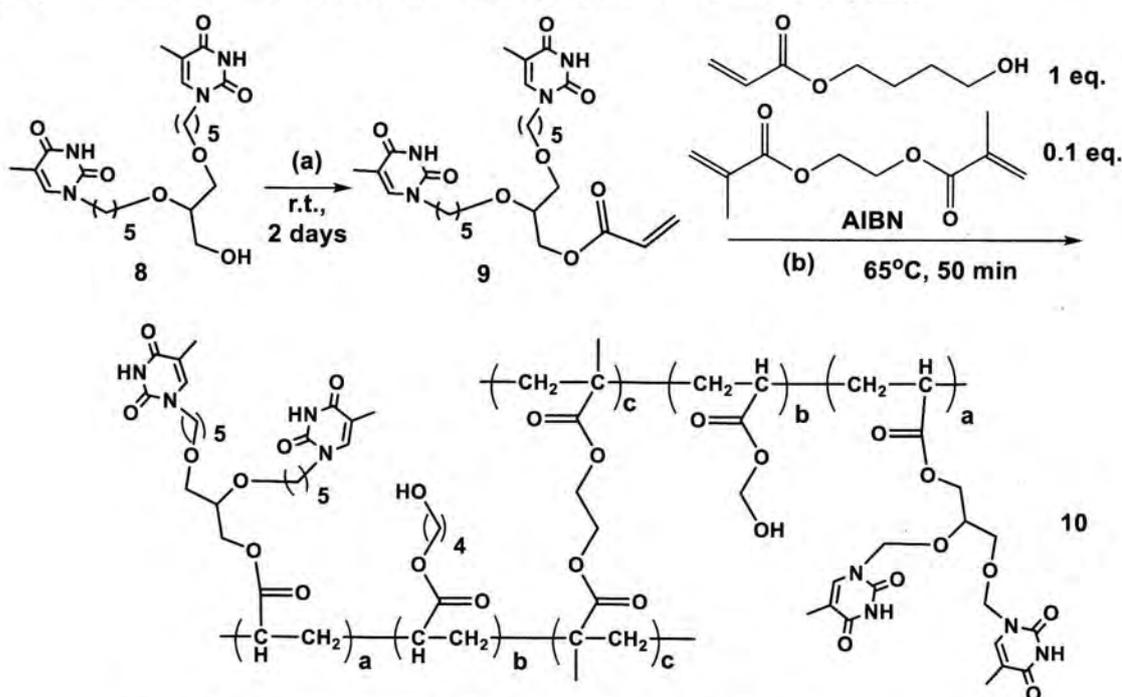


Figure 2

Compound **8** was converted to an acrylate derivative which was used for copolymerization reaction with 4-hydroxybutyl acrylate and ethylene glycol dimethacrylate in the presence of AIBN to give a polymer **10** carrying thymine dimer residues. Hg(II) ion binding properties of **10** will be reported.



Scheme 2. Reagents: a; Acryloyl chloride, TEA / DMF.

b; 4-Hydroxybutyl acrylate, Ethylene Glycol Dimethacrylate, AIBN / DMF.

CONCLUSION

We synthesized a thymine dimer in which two thymine residues are linked by an alkyl chain. The thymine dimer captured a Hg(II) ion in aqueous solutions. A polymer carrying the thymine dimer residues was synthesized.

REFERENCES

- [1] A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5855-5866.
- [2] M. Frieden, M. Giraud, C. B. Reese, Q. Song, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2827-2832.

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

Development of the benzyl type protecting groups for phosphodiester moieties in oligodeoxyribonucleotides

Kazuhiko Kondo, Akira Ono,* Hisao Saneyoshi*

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

ABSTRACT

We have developed substituted benzyl type protecting groups for phosphodiester in oligodeoxyribonucleotides. The protecting groups were deprotected by glutathione (GSH) and its stability in aqueous solutions and deprotection rates with GSH were strongly influenced on the substituents of the benzene ring.

INTRODUCTION

Antisense oligonucleotides have been recognized as potential chemotherapeutic agents that could inhibit gene expression in a highly sequence selective manner.

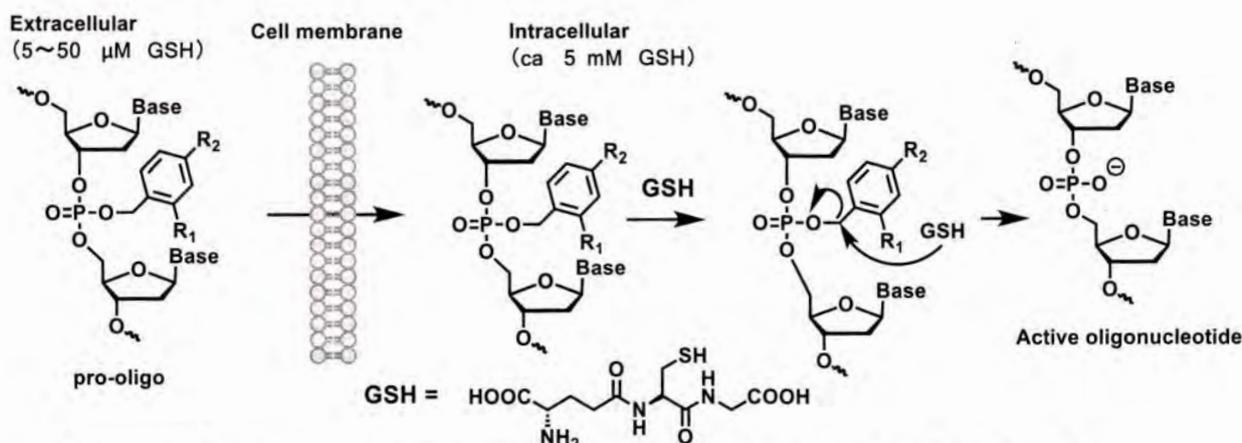


Figure 1. A schematic representation of cellular uptake and deprotection of protected oligonucleotides

However a main problem to use of oligonucleotides is poor cellular uptake due to the polyanion nature of phosphodiester backbone. One possible strategy is the masking of negatively charged phosphodiester moieties by using biodegradable protecting groups. In this study, we focused on the methods to remove the protecting groups by GSH.¹ Thymidine dimers carrying various substituted benzyl groups were synthesized and tested their substituent effects for stabilities in a buffer and deprotection efficacies by GSH (Figure 1).

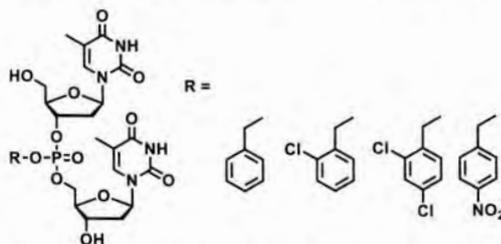


Figure 2. Thymidine dimer carrying various benzyl groups

Metal ion binding properties of modified pyrimidine pairs in duplexes.

Shion Tanisaki, Akane Kumagai, Hikari Endo, Yuki Ando, Hisao Saneyoshi, Akira Ono*

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

ABSTRACT

DNA duplexes containing modified pyrimidine pairs (4-thiouracil, 2-thiouracil, 5-bromouracil) were prepared from synthesized oligonucleotides. Metal ion binding of the duplexes were studied by thermal denaturation experiments and ESI-MS spectroscopy.

INTRODUCTION

Thymine-Thymine (T-T) and cytosine-cytosine (C-C) mismatches in duplexes selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions to form the corresponding metallo-base pairs, T-Hg-T and C-Ag-C (Fig. 1).^[1,2] It has been known that slight modification of pyrimidine bases largely alter their metal ion binding properties. For example, A 5-fluorouracil pair in a DNA duplex changes binding metal ions corresponding to solution pHs. On the other hand, two Ag(I) ions are bound to 4-thiothymine pair and 2-thiothymine pair to form highly stable metallo-base pairs (Fig. 1). We synthesized duplexes

containing the modified pyrimidine base pairs and metal ion binding properties of the duplexes were determine by thermal denaturation method and ESI-MS spectroscopy.

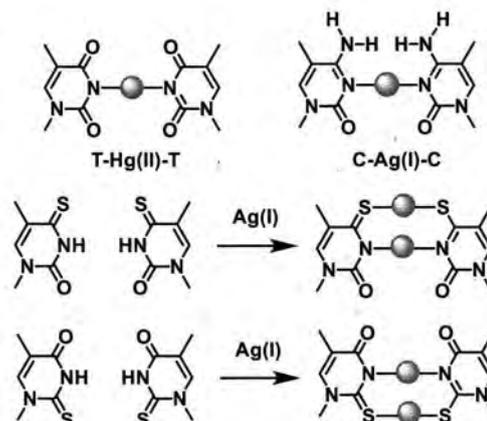


Figure 1. structures of metallo-base pairs.

RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 2, a rough synthetic route for oligonucleotides containing 4-thiothymine residues is shown. Using an amidite unit of 4-triazole-thymidine **1**, oligo-nucleotides (ODN1 ~ ODN4) having 4-triazole-thymine residues. Before treating with conc. NH₄OH solution, protected oligonucleo

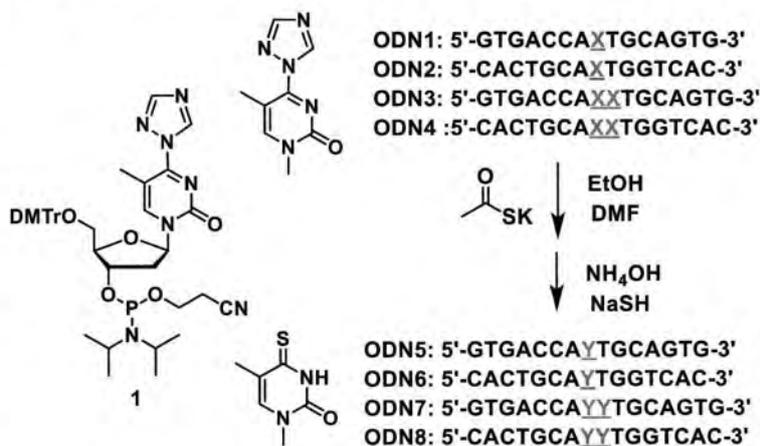


Figure 2. A synthetic scheme for oligonucleotides containing 4-thiothymine residues

Reduction-activatable protecting groups for the synthesis of pro-oligonucleotides

Hisao Saneyoshi,* Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Yuki Hiyoshi, Akira Ono*

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

ABSTRACT

Reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides have been designed and synthesized. The protecting groups were introduced onto amino group and phosphodiester in nucleoside and oligonucleotide derivatives. Protecting groups were deprotected in reductive conditions and also act as useful modulator of hybridization property.

INTRODUCTION

Antisense oligonucleotides (AOs) have gained a lot of attention as potential chemotherapeutic agents. Their highly specific hybridization to mRNA can selectively inhibit gene expression. However naked AOs do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester backbone. One possible strategy to improve cellular uptake is pro-drug concept that is the use of masking of negatively charged phosphodiester moieties by biodegradable protecting groups.¹ On the other hand, Watson Crick base pairing is also very critical for target recognition process. In our study, reduction-activatable

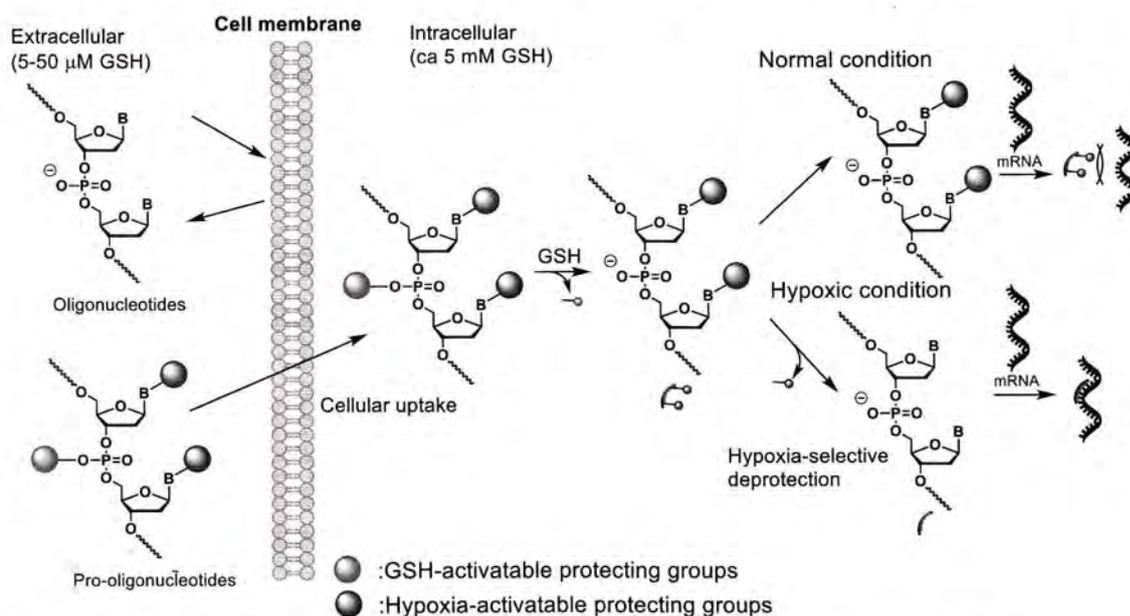


Figure 1. A schematic representation of mechanism of action of pro-oligonucleotides

protecting groups were designed for improvement of cellular uptake and control of base-pairing property (Figure 1). Cellular environment is generally kept ca 5 mM GSH concentration; on the other hand, the

concentration of GSH outside of cells is ca 1/100-1/1000.² In addition, cellular environment of cancer cell is known as hypoxia. These specific environments can act as deprotection triggers for protecting groups. In this paper, we focused on the development of reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides and assessed deprotection and hybridization properties of pro-oligonucleotides.

RESULTS AND DISCUSSION

<Protecting group for phosphodiester>

In 1983, Reese and Christodoulou reported benzyl type protecting groups on the phosphotriester deprotected by thiol in organic solvent.³ Their study inspired us to study on the reactivity against GSH and stability of benzyl type protecting group in aqueous solution. We synthesized thymidine dimers having various benzyl type protecting groups at the phosphodiester function. Stability in the buffer and its deprotection rates by GSH were strongly influenced on the substituents of the benzene ring.

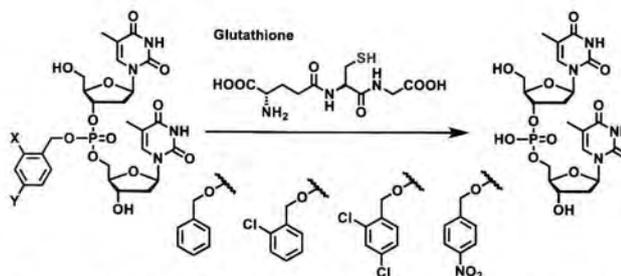


Figure 2. GSH triggered deprotection of benzyl type protecting groups

<Protecting group for nucleobases>

For nucleobase protection, nitroaromatic group is one of good candidates for reduction-responsive protecting group.⁴ Base protected ODNs were expected to be less hybridization affinity against target due to the steric hindrance. Nitroaromatic protecting groups were incorporated onto the pyrimidine bases and deprotected by chemical and enzymatic reduction. Base protected ODNs showed less hybridization affinity compared to the naked ODNs as we expected.

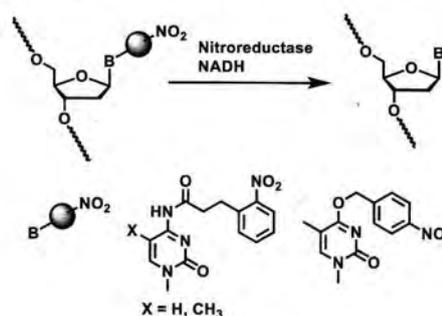


Figure 3. Nitroreductase triggered deprotection in base protected ODNs

CONCLUSION

In summary, we developed reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides. The protecting group for phosphodiester and base protecting group were deprotected by GSH and nitroreductase-NADH respectively and also act as useful modulator of hybridization property.

REFERENCES

1. J. C. Bologna, E. Vives, J. L. Imbach, F. Morvan, *Antisense Nucleic Acid Drug Dev.*, **2002**, *12*, 33-41.
2. M. Alton., E. A. Mary, *Ann. Rev. Biochem.*, **1983**, *52*, 711-760.
3. C. Christodoulou., C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 951-954.
4. R. Zhu, M-C. Liu, M-Z Luo, P. G. Penketh, R. P. Baumann, K. Shyam, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 7720-7728.

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

Multinuclear NMR spectroscopic studies of metal-ion-mediated DNA base pairs

Takenori Dairaku,^{1*} Itaru Okamoto,² Kyoko Furuita,³ Shuji Oda,¹ Daichi Yamanaka,¹ Yoshinori Kondo,¹ Akira Ono,² Chojiro Kojima,³ Vladimir Sychrovsky,⁴ Yoshiyuki Tanaka^{1*}

¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, ²Faculty of Engineering, Kanagawa University, ³Institute for Protein Reserch, Osaka University, ⁴Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i.

ABSTRACT

Base-pairing modes of metal-mediated base-pairs (metallo-base-pairs) for T-Hg^{II}-T and C-Ag^I-C were determined with ¹⁵N/¹⁹⁹Hg/¹⁰⁹Ag NMR spectroscopy. Here we have observed novel 1-bond ¹⁵N-¹⁹⁹Hg *J*-coupling (¹*J*_{NHg} = 1050 Hz) for the T-Hg^{II}-T base-pair. In the C-Ag^I-C base-pair, we observed 1-bond ¹⁵N-¹⁰⁹Ag *J*-coupling (¹*J*_{NAg} = ~80 Hz). Since these metallo-base-pairs include N-metal linkages, the observed N-metal ¹*J*-couplings are direct evidences for N-metal linkages and the resulting chemical structures of T-Hg^{II}-T and C-Ag^I-C base-pairs.

INTRODUCTION

Metallo-base-pairs have been studied in the light of metal-sensors, SNP-detections and nano-devices.¹ To design and fine-tune these devices, we have been studied structures of Ag^I-mediated cytosine-cytosine base pair (C-Ag^I-C) and Hg^{II}-mediated thymine-thymine base pair (T-Hg^{II}-T). For the T-Hg^{II}-T base-pair, we observed Hg^{II}-mediated 2-bond ¹⁵N-¹⁵N *J*-coupling (²*J*_{NN}: 2.4 Hz),² and determined 3-dimensional structure of DNA duplex containing T-Hg^{II}-T base pairs.³ Therefore, to obtain more direct evidence for the T-Hg^{II}-T base-pairing mode, we tried to observe 1-bond ¹⁵N-¹⁹⁹Hg *J*-coupling (¹*J*_{NHg}). We, further, tried to observe 1-bond ¹⁵N-¹⁰⁹Ag *J*-coupling (¹*J*_{NAg}) to determine the C-Ag^I-C base-pairing mode.

RESULTS AND DISCUSSION

To measure ¹*J*_{NHg}, we prepared ¹⁵N-labeled thymidine-Hg^{II}-thymidine complexes (Thy-Hg^{II}-Thy) and measured 1-dimensional (1D) ¹⁹⁹Hg NMR spectrum (Figure 1a). In the 1D ¹⁹⁹Hg NMR spectrum, the ¹⁹⁹Hg NMR signal was observed at -1784 ppm as a triplet resonance due to the *J*-coupling from a ¹⁵N-Hg^{II}-¹⁵N linkage (Figure 1a). Surprisingly, the observed ¹*J*_{NHg} value was huge (¹*J*_{NHg} = 1050 Hz), and the largest of all ¹*J*_{NHg} values (Figure 1a).

Next, to measure ¹*J*_{NAg}, we synthesized a DNA duplex with a single cytidine residue ¹⁵N-labeled and recorded its 1D ¹⁵N NMR spectrum in complex with isotopically pure ¹⁰⁹Ag⁺ cation (Figure 1b). In the

^{15}N NMR spectrum, the ^{15}N NMR signal was observed at 168 ppm as a doublet resonance due to the J -coupling with ^{109}Ag ($^1J_{\text{NAg}} = 82$ Hz) (Figure 1b). These 1-bond J -couplings between hetero-nuclei provide a direct and indispensable evidence for the chemical structure of metallo-base-pairs in solution. In addition, structures of naphthyridine derivative-cytidine pair⁴ and non-Watson-Crick base-pair⁵ were determined with ^{15}N NMR chemical shifts. Thus, multinuclear NMR spectroscopy provides a powerful method to solidly determine chemical structures of non-standard base-pairs. Then, we theoretically calculated $^{15}\text{N}/^{199}\text{Hg}/^{109}\text{Ag}$ NMR parameters, and demonstrated that the observed N-metal J -couplings were surely originated from the direct N-metal bonds in the respective structures shown in Figure 1.

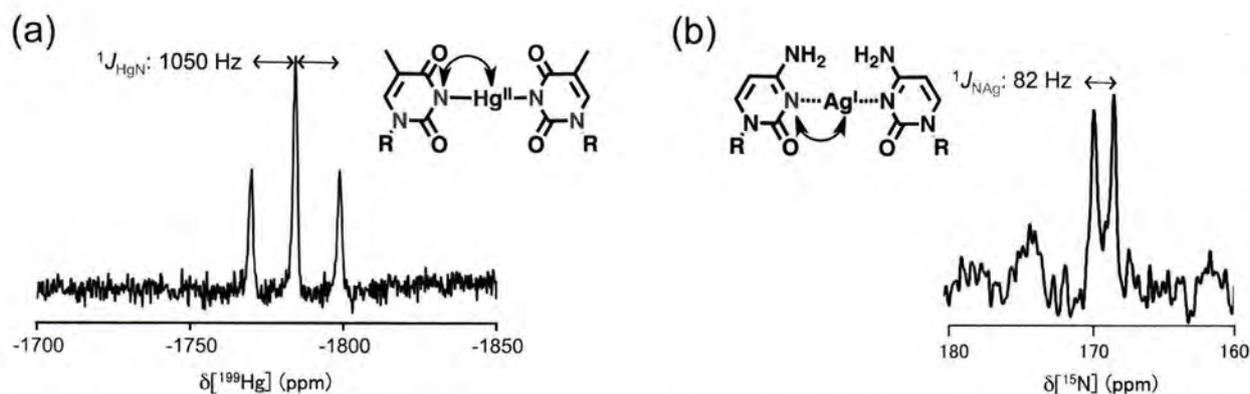


Figure 1. (a) ^{199}Hg NMR spectrum of Thy- Hg^{II} -Thy. (b) 1D ^{15}N NMR spectrum of C- Ag^{I} -C in DNA duplex.

CONCLUSION

We have solidly determined base-pairing modes of T- Hg^{II} -T and C- Ag^{I} -C, with $^1J_{\text{NHg}}$ and $^1J_{\text{NAg}}$. Thus, multinuclear NMR spectroscopic parameters are indispensable data for the structure determinations of non-standard base-pairs in solution.

REFERENCES

1. Ono, A.; Torigoe, H.; Tanaka, Y.; Okamoto, I. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5855-5866.
2. Tanaka, Y.; Oda, S.; Yamaguchi, H.; Kondo, Y.; Kojima, C.; Ono, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 244.
3. Yamaguchi, H.; Šebera, J.; Kondo, J.; Oda, S.; Komuro, T.; Kawamura, T.; Dairaku, T.; Kondo, Y.; Okamoto, I.; Ono, A.; Burda, V. J.; Sychrovský, V.; Tanaka, Y. *Nucleic Acids Res.* **2014**, *42*, 4094-4099.
4. Yoshimoto, K.; Nishizawa, S.; Koshino, H.; Sato, Y.; Teramae, N.; Maeda M. *Nucleic Acids Symp. Ser.* **2005**, *49*, 255-256.
5. Tanaka, Y.; Kojima, C.; Yamazaki, T.; Kodama, T. S.; Yasuno, K.; Miyashita, S.; Ono, A.; Ono, A. Kainosho M.; Kyogoku, Y. *Biochemistry*, **2000**, *39*, 7074-7080.

*Corresponding author(s): tanakay@m.tohoku.ac.jp; b2yd1024@s.tohoku.ac.jp

P-160: Photochemical hydrogen evolution from water using microporous porphyrin coordination polymers

Yusuke Kataoka*, Konomi Kataoka, Wasuke Mori, Tatsuya Kawamoto

Kanagawa University

kataoka@kanagawa-u.ac.jp

Photocatalytic hydrogen evolution from water is one of the most essential reactions in artificial photosynthetic systems, and it has been studied extensively with multicomponent systems containing a photo-sensitizer (PS), an electron relay (ER), a sacrificial donor (SD), and a hydrogen evolution catalyst. Nowadays, various attempts have been made to develop suitable molecular catalysts based on Pt, Pd, Co and Rh complexes as well as the hydrogenase active site. In this presentation, we report the results of photochemical hydrogen evolution from water using bio-inspired heterogeneous microporous porphyrin coordination polymer (mPCPs), [Ru₂(MTCPP)BF₄]_n (See Fig. 1, M = H (mPCP-1), Zn (mPCP-2), TCPP = Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin), under visible (380 nm) EDTA and MV²⁺, mPCPs exhibits photocatalytic activity for hydrogen evolution; the maximum amounts of turnover numbers (TONs) of mPCL-1 and mPCL-2 at 24 h irradiation were 20.8 and 29.9, respectively.

P-161: A new series of heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes coordinated with 2-(2-pyridyl)benzothiazol ligand

Kota Goto*, Yusuke Kataoka, Yoshinori Hirata, Tatsuya Kawamoto

Kanagawa University
kotanopage@yahoo.co.jp

Luminescent heteroleptic iridium(III) complexes with cyclometalated ligands, $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$, are attracting increased attention because of their intriguing photophysical properties and potential applications in the area of solar energy conversions, chemo-sensors and emissive dopants in organic light emitting diodes. Especially, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (ppy = 2-phenylpyridinato, bpy = 2,2'-bipyridine) has attracted tremendous attention because of its high emission quantum yield and long-lived triplet excited state. The general strategy on tuning of excited states and emission energies for their iridium(III) complexes are relied on (1) the adjustment of energy level of molecular orbitals of ancillary $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligand and (2) the substitution of H atoms in the cyclometalated ligands and/or the ancillary $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ligand with either electron-withdrawing or -donating groups.

In this presentation, we report synthesis and characterization of a new series of heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes with 2-(2-pyridyl)benzothiazol (pbt), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pbt})](\text{PF}_6)$, $[\text{Ir}(\text{F-ppy})_2(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ (Fppy = 2-(4-fluorophenyl)pyridinato), and $[\text{Ir}(\text{dF-ppy})_2(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ (dF-ppy = 2-(2,4-difluorophenyl)pyridinato). Their electronic structures and photophysical properties were also investigated by experimental spectroscopic analyses and theoretical calculation techniques, i.e. density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TDDFT) calculations. Moreover, we applied these iridium(III) complexes as a photosensitizer for photochemical hydrogen evolution from water.

P-162: Dinuclear palladium(II) complexes for the photocatalytic hydrogen production from water

Takuma Kitamura*, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto
Kanagawa University
r201370190ut@kanagawa-u.ac.jp

The conversion of solar energy into molecular hydrogen by photolysis of water has attracted considerable attention in recent years because hydrogen is an ideal energy source in the replacement of fossil fuels. Photocatalytic system for the production of hydrogen typically consists of a catalyst, photosensitizer(PS), and sacrificial reductant(SR). There are a number of systems employing colloidal platinum and platinum complexes^[1] as the catalyst under visible light, and recently nickel complexes have been also shown to be catalytically active^[2]. Thus, in regard to platinum and its congener nickel complexes, the development of an active catalyst using palladium complex is a great challenge. We report herein a homogeneous system for photocatalytic hydrogen production that uses palladium complex catalysts (1-3) in combination with $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ as the PS and triethylamine as the SR.

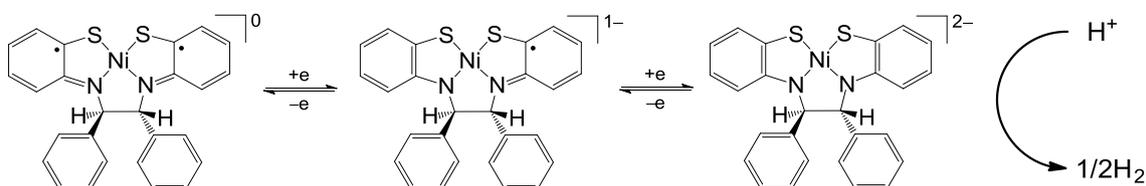
VISIBLE LIGHT-INDUCED HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER BY NICKEL COMPLEXES WITH NON-INNOCENT LIGANDS

SATOSHI INOUE (1), MANABU MITSUHASHI (1), YUSUKE KATAOKA (1), TATSUYA KAWAMOTO (1)

(1): Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

ABSTRACT

The production of molecular hydrogen from water using solar energy is a really challenging task because hydrogen could become an important alternative fuel in the future. The reduction of protons to hydrogen using electrons from an external source has been achieved with complexes, based on inexpensive and common metals such as iron or nickel, inspired by the hydrogenase enzymes as electrocatalysts. Furthermore, Eisenberg and co-workers recently described that a cobalt-dithiolene complex, which is a representative non-innocent type complex, shows high catalytic activity in the photoreduction of aqueous protons [1]. Such catalytic behavior of the dithiolene complex confirms high potential of non-innocent type metal complexes as catalysts in photoreduction of water. Herein we report on the photoinduced hydrogen production that uses a non-innocent type nickel complex as a catalyst in new photocatalytic system employing $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ photosensitizer pioneered by Bernhard et al. [2] and triethanolamine (TEOA) as the sacrificial electron donor.



REFERENCES

- [1] McNamara W.R., Han Z., Alperin P. J., Brennessel W. W., Holland P. L., Eisenberg R., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (2011), 15368-15371.
- [2] Tinker L. L., McDaniel N. D., Curtin P. N., Smith C. K., Ireland M. J., Bernhard S., *Chem. Eur. J.*, 13, (2007), 8726-8732.

A MODEL COMPLEX OF Cu_A CENTER: A DICOPPER COMPLEX COMPOSED OF THE Cu_2S_2 CORE WITH A SHORT $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ DISTANCE

TATSUYA KAWAMOTO (1), WATARU TAKAHASHI (1), MASAHARU KITASHIMA (2), KAZUHITO INOUE (2)

(1): Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

(2): Department of Biological Sciences, Kanagawa University, Japan

ABSTRACT

The Cu_A sites of cytochrome *c* oxidases and nitrous oxide reductases serve as electron-transfer intermediaries and can perform rapid long-range electron transfer [1]. In the Cu_A center, the copper ions are bridged by two thiolate sulfur atoms of cysteine residues and form a Cu_2S_2 diamond core with a direct $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ interaction (at approximately 2.5 Å). In the oxidized state, the Cu_A center is described as a completely delocalized mixed-valence $\text{Cu}^{1.5}\text{Cu}^{1.5}$ with $S = 1/2$.

To understand the structure and electronic properties, considerable efforts have been directed towards the investigation of small-molecule models together with biosynthetic models bearing proteins and theoretical studies, and some models reproduced several important features of Cu_A , such as a fully delocalized mixed-valence nature and a highly reversible $\text{Cu}^{1.5}\text{Cu}^{1.5}/\text{Cu}^1\text{Cu}^1$ couple. In fact, the amido-bridged model complexes have realized the fully delocalized mixed-valence state with short $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distances [2]. In spite of the tendency for the thiolate sulfur atom to form a disulfide bond in the presence of copper(II) ions or to oxygenate in the presence of dioxygen, Tolman and Duboc have successfully synthesized the thiolate-bridged model complexes with the fully delocalized mixed-valence state [3,4]. However, even these complexes do not reproduce such $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distance and absorption spectral feature as observed in Cu_A maintaining the mixed-valence delocalized $\text{Cu}^{1.5}\text{Cu}^{1.5}$ state. Herein we report the synthesis and characterization of a novel thiolate-bridged dicopper complex that closely mimics the Cu_2S_2 core structure and spectroscopic features of the Cu_A center.

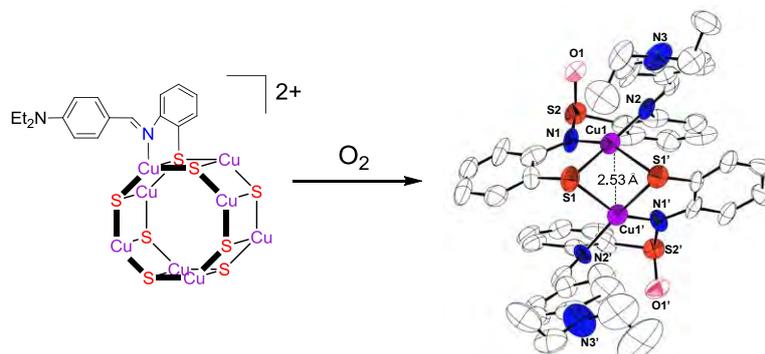


Figure 1 Synthesis and structure of a Cu_A model complex

REFERENCES

- [1] Savelieff M. G., Lu Y., *Biol. Inorg. Chem.*, 15 (2010), 461-483.
- [2] Harkins S. B., Peters J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004), 2885-2893.
- [3] House R. P., Young V. G., Jr., Tolman W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996), 2101-2102.
- [4] Gennari M., Pécaut J., DeBeer S., Neese F., Collomb M.-N., Duboc C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50 (2011), 5662-5666.

SYNTHETIC MODEL FOR NICKEL SUPEROXIDE DISMUTASE HAVING THE ABILITY TO CONVERT SUPEROXIDE INTO DIOXYGEN

TAKASHI SHIMODAIRA (1), TAKESHI ONO (1), YUSUKE KATAOKA (1), TATSUYA KAWAMOTO (1)
(1): *Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan*

ABSTRACT

Nickel superoxide dismutase (NiSOD) is a metalloenzyme that disproportionate superoxide into hydrogen peroxide and dioxygen through a cycle of the reduced Ni^{II} and oxidized Ni^{III} states [1]. Crystallographic characterization for both states reveals that the central metal ion of reduced Ni^{II} state has a square-planar structure ligated by one amino nitrogen of the terminal histidine, one amidato nitrogen of the peptide backbone, and two thiolato sulfurs of cysteine residues and the coordination geometry of oxidized Ni^{III} state is square pyramidal with the imidazole nitrogen of the terminal histidine occupying the apical position. Investigations of the mechanism of action were also carried out using NiSOD mutants. Furthermore, as well as peptide-based model compounds, several nickel complexes with a N₂S₂ square planar geometry as a model compound of NiSOD have been synthesized. However, no synthetic NiN₂S₂ complex has shown SOD activity yet and only a few models are known to mimic SOD activity [2, 3]. Here we present a novel model complex having the nickel center in a square planar N₂S₂ environment that exhibits SOD activity by cycling between the Ni^{II} and Ni^{III} oxidation states. The model complexes are unexpected products by cleavage of a carbon-fluorine bond and a carbon-nitrogen double bond and formation of a carbon-nitrogen bond caused by heating a toluene solution of Schiff base nickel(II) complex.

REFERENCES

- [1] Youn H.-D., Kim E.-J., Roe J.-H., Hah Y. C., Kang S.-O., *Biochem. J.*, 318, (1996), 889-896.
- [2] Shearer J., Long L. M., *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 2358-2360.
- [3] Lee W.-Z., Chiang C.-W., Lin T.-H., Kuo T.-S., *Chem. Eur. J.*, 18, (2012), 50-53.

ALKANE OXIDATION BY IMMOBILIZED METAL COMPLEX CATALYSTS: EFFECT OF SURFACE DENSITY OF LIGANDS

JUN NAKAZAWA (1), SHIRO HIKICHI (1)

(1): Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Japan

ABSTRACT

Our group has been working on development of immobilized complex catalysts on silica support, and interested in unique environment of material surface, especially inter-ligand interaction defined by density of the ligand.[1] Changes in the reactivity by this inter-ligand interaction could be a hint for development of new useful catalysts. By the way, prof. Shinobu Itoh reported that divalent Mn, Fe, Co and Ni complexes with tris(2-pyridylmethyl)amine (= TPA) ligand showed catalytic reactivity for oxidation of hydrocarbons such as cyclohexane with use of *m*-Chloroperbenzoic acid (*m*CPBA).[2] Among these, Co and Ni complexes showed high turnover numbers (= TON) with high selectivity for cyclohexanol. We selected this reaction system as the target of catalyst immobilization. [3]

The immobilized manganese, iron, cobalt and copper complex catalysts with a TPA-type ligand ($M^{II}/SBA-L-x$) have been prepared by synthesis of the mesoporous silicas with various loadings (x) of the ligand and subsequent metal introduction in MeOH. (Figure 1). Homogeneous complexes $[ML]^{2+}$ have been synthesized to clarify the structure and reactivity as the reference. In the case of nickel, the structure of surface nickel complex changes from reactive $[Ni(L)(X)_n]$ to inert $[Ni(L)_2](X)$ (X : anion or co-ligand) upon increase of the ligand density, as well as suppression of the catalytic reactivity. In contrast to the nickel case, immobilized cobalt system showed the inverse trend that the complex-based reactivity is enhanced on the ligand dense material. In other words, the ligand dense surface captures cobalt ion tightly to prevent side-reaction by the bare cobalt ion. Catalytic reactivities of immobilized iron, manganese and copper catalysts with the SBA-L- x will also discuss in this meeting. These immobilized systems clearly demonstrated the importance of density control of the active site on surface adapted to individual applications.

Figure 1 – Reaction scheme of the oxidation catalysis



REFERENCES

- [1] Nakazawa J., Smith B. J. and Stack T. D. P., “Discrete Complexes Immobilized onto Click-SBA-15 Silica: Controllable Loadings and the Impact of Surface Coverage on Catalysis” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134, No.5, (2013), pp2750-2759.
- [2] Nagataki T., Tachi Y. and Itoh S., “Ni-II(TPA) as an Efficient Catalyst for Alkane Hydroxylation with *m*-CPBA” *Chem. Commun.*, No. 38, (2006), pp 4016-4018.
- [3] Nakazawa J., Hori T.; Stack T. D. P. and Hikichi S., “Alkane Oxidation by an Immobilized Nickel Complex Catalyst: Structural and Reactivity Differences Induced by Surface-Ligand Density on Mesoporous Silica” *Chem. Asian J.*, Vol. 8, No. 6, (2013), pp 1191-1199; Nakazawa J., Yata A., Hori T., Stack T. D. P., Naruta Y. and Hikichi S., “Catalytic Alkane Oxidation by Homogeneous and Silica-supported Cobalt(II) Complex Catalysts with a Triazolyl Group-containing Tetradentate Ligand”, *Chem. Lett.* Vol 42, No 10, (2013), pp 1197-1199.

1PC130 Catalytic Alkane Hydroxylation by Nickel Complexes with *m*CPBA

Shiro HIKICHI*, and Jun NAKAZAWA

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,
Yokohama, Japan

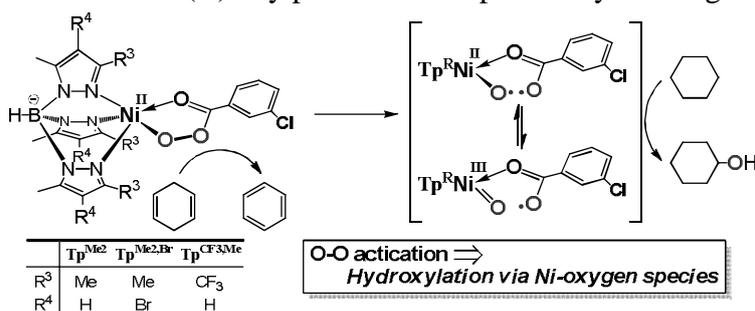
E-mail: hikichi@kanagawa-u.ac.jp

Recent development of the nickel-dioxygen complexes chemistry sheds light on the applicability of nickel species as oxidizing agent. One of the interesting findings is the selective alkane hydroxylation catalyzed by nickel(II) complexes with *meta*-Cl-C₆H₄C(=O)OOH (= *m*CPBA).^[1] We have explored catalyses of nickel(II) complexes with scorpionate ligands, namely hydrotris(3,4,5-substituted-pyrazolyl)borates (Tp^R). In this work, nickel(II)-*m*CPBA adducts, an intermediate of the catalytic alkane hydroxylation process, have been characterized successfully.^[2,3]

The electronic and structural properties of Tp^R affect the catalyses. The complex with an electron-withdrawing group containing a less-hindered ligand, that is Tp^{Me₂,Br}, exhibits higher alcohol selectivity compared to the non-brominated Tp^{Me₂} complex. Higher selectivity for secondary over tertiary alcohols upon the oxidation of methylcyclohexane indicates that the oxygen atom transfer reaction proceeds within the coordination sphere of the nickel centers. Reaction of dinuclear nickel(II)-bis(μ-hydroxo) complexes with Tp^{Me₂,X} and a stoichiometric amount (one equiv. per nickel) of *m*CPBA yields thermally unstable nickel(II)-acylperoxo species, as have been characterized by spectroscopy. The red-shifted νC=O vibrations (observed around 1645 cm⁻¹ in IR spectra) indicate that coordination of the carbonyl moiety of the acylperoxo ligand to the nickel center. Analyses on the first order self-decomposition rate reveal that the brominated ligand (= Tp^{Me₂,Br}) complex is more stable than the non-brominated Tp^{Me₂} derivative. Decomposition of the Tp^{Me₂,X} complexes in CH₂Cl₂ yields the corresponding nickel(II)-chlorido complexes through Cl atom abstraction. Kinetic isotope effects observed on the decay of the nickel(II)-acylperoxo species in CH₂Cl₂/CD₂Cl₂ indicate concerted O–O breaking of the nickel-bound acylperoxide and H-abstraction from the solvent molecule.^[2] Finally, we have succeeded in isolation and structural determination of the nickel(II)-acylperoxo complex by using a

fluoroalkyl-modified ligand Tp^{CF₃,Me}. This thermally robust acylperoxo complex with Tp^{CF₃,Me} works as the oxygen atom transfer reagent toward sulfides and olefins. Moreover it is genuine oxidant toward activated aliphatic C–H bonds.^[3] However, hydrogen atom

abstracting potential of the nickel(II)-*m*CPBA species is not so high and a putative O–O bond cleaved species (i.e. Ni^{II}–O• or Ni^{III}=O) may be a major active oxidant for the catalytic cyclohexane oxygenation (Scheme 1).



Scheme 1. Plausible oxidation mechanism

References

- [1] Nagataki, T.; Tachi, Y.; Itoh, S. *Chem. Commun.*, **2006**, 4016.
 [2] Hikichi, S.; Hanaue, K.; Fujimura, T.; Okuda, H.; Nakazawa, J.; Ohzu, Y.; Kobayashi, C.; Akita, M. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3346.
 [3] Nakazawa, J.; Terada, S.; Yamada, M.; Hikichi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6010.

DECOMPOSITION OF PERFLUORINATED IONIC LIQUID ANIONS USING SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL WATER

Akihiro Takahashi, Yoshinari Noda, Takehiko Sakamoto, Hisao Hori
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya,
Hiratsuka 259-1293, Japan
h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications such as reaction and extraction media. Furthermore, there has been increasing interest in electrochemical applications of ILs, mainly use as safer electrolytes [1]. Among them, perfluorinated ILs, that is, ILs bearing perfluorinated organic anions, are being introduced in many electrochemical devices: lithium-ion batteries, polymer electrolyte membrane fuel cells, dye sensitized solar cells and so forth, owing to their specific characters such as non-flammability, high thermal stability, wide electrochemical windows, high ion conductivity, and low viscosity.

For their wider use, waste treatment techniques will have to be established for them. These chemicals may be decomposed by incineration. This, however, requires high temperatures because they consist of strong C–F bonds, and hydrogen fluoride gas is formed, which can seriously damage the firebrick of an incinerator. In addition, it was demonstrated that perfluorinated IL anions such as $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ and $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$ show non-biodegradability under both aerobic and anaerobic conditions [2], which indicates that conventional microbial process is not applicable. If they could be decomposed to F^- ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of F^- ions could be used: Ca^{2+} is added to the system to form CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such techniques would allow for the recycling of a fluorine resource, the global demand for which is increasing.

We previously demonstrated that environmentally persistent perfluoroalkanesulfonates such as perfluorooctanesulfonate ($C_8F_{17}SO_3^-$) are efficiently decomposed in subcritical and supercritical water with addition of metals [3], and the methodology was successfully applied to the decomposition of a perfluorosulfonic acid membrane polymer for fuel cells [4].

In the present work, we examined the decomposition of typical perfluorinated IL anions, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ and $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$ in subcritical and supercritical water, by use of oxidizing or reducing agents. We detail an effective methodology for the IL anions to F^- ions [5].

References

- 1) Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, H. Ohno, Ed., Wiley (2011).
- 2) J. Neumann, C. W. Cho, S. Steudte, J. Köser, M. Uerdingen, J. Thöming, S. Stolte, Green Chem., **14**, 410-418 (2012).
- 3) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Environ. Sci. Technol., **40**, 1049-1054 (2006)
- 4) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 464-471 (2010).
- 5) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, Ind. Eng. Chem. Res., **52**, 13622-13628 (2013).

METAL-INDUCED DECOMPOSITION OF PERCHLORATE IN PRESSURIZED HOT WATER

Hori H^{1*}, Sakamoto T¹, Tanabe T¹, Kasuya M¹, Chino A¹, Wu Q², Kannan K.²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan; ²Wadsworth Center, New York State Department of Health, and Department of Environmental Health Sciences, School of Public Health, State University of New York at Albany, Empire State Plaza, P. O. Box 509, Albany, New York 12201-0509, USA

Perchlorate (ClO_4^-) has recently received much attention because of its ubiquitous occurrence in the aquatic environment and its potential to disrupt thyroid hormone levels. Perchlorate has been reported to occur in aquatic environments, drinking water and foodstuffs, as well as in humans. The ammonium and potassium salts of ClO_4^- are used as oxidizers in jet and rocket fuels, pyrotechnic devices, explosives, fireworks, vehicle air bag inflators and so forth. Improper treatment of wastes associated with manufacture and use of these products can act as significant stationary sources of ClO_4^- in the environment. Furthermore, sources attributable to industrial effluents, fireworks manufacturing operations, and fireworks displays were recently indicated. Therefore, development of decomposition technologies for ClO_4^- to harmless Cl^- under mild condition is desired as a measure against stationary sources of emission.

Recently, reactions with pressurized hot water (PHW) have been recognized as an innovative and environmentally benign technique in water treatment. PHW is defined as hot water at sufficient pressure to maintain the liquid state, below the critical point of water (374 °C, 22.1 MPa). PHW has many characteristics that are favorable for chemical reactions: high diffusivity, low viscosity, and the ability to accelerate acid- and base-catalyzed reactions.

In this study, we examined decomposition of ClO_4^- in PHW up to 300 °C, and examined the effect of several zerovalent metals in the reaction system. Among metals we tested, iron led to the most efficient decomposition of ClO_4^- to Cl^- ion, with no formation of other chlorinated species such as chlorate (ClO_3^-) and chlorite (ClO_2^-). We also applied this method to the decomposition of a ClO_4^- contaminated water sample from a man-made reflecting pond, following fireworks display in Albany, New York.

References:

1. Hoh E, Zhu L, Hites RA. (2006); *Environ Sci Technol.* 40(4): 1184-9 Kannan, K, Praamsma, ML, Oldi, JF, Kunisue, T, Sinha, RK. (2009); *Chemosphere* 76, 22–26.
2. Davis EF, Klosterhaus SL, Stapleton HM. (2012); *Environ Int.* 40: 1-7
3. Chen D, Wang Y, Yu L, Luo X, Mai B, Li S. (2013); *Environ Poll.* 176: 80-6

Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

Hisao Hori, Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto

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

Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications. Furthermore, there has been increasing interest in electrochemical applications of ILs, mainly as electrolytes safer than organic solvents [1]. In particular, perfluorinated IL anions are being introduced in many electrochemical devices owing to their non-flammability, high thermal stability, wide electrochemical windows, high ion conductivity, and low viscosity.

Wider use of ILs will require that waste treatment be established. Incineration is one method for decomposing these chemicals. However, incineration requires high temperatures to break the strong C–F bonds, and hydrogen fluoride gas is formed, which can seriously damage the firebrick of an incinerator. In addition, these anions do not biodegrade under either aerobic or anaerobic conditions [2], which indicates that conventional microbial degradation process is not applicable for treatment of waste ILs. If perfluorinated IL anions could be decomposed to F^- by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of F^- ions could be used, whereby Ca^{2+} is added to the system to form CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow for the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

In the present work, we investigated the decomposition of two typical perfluorinated IL anions, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ and $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$, in subcritical and supercritical water in the presence of oxidizing agent or reducing agent. We detail an effective methodology for the IL anions to F^- ions [3].

References

- [1] H. Ohno, Ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011; [2] J. Neumann, C. W. Cho, S. Steudte, J. Köser, M. Uerdingen, J. Thöming, S. Stolte, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 410-418; [3] H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 13622-13628.

EFFICIENT DECOMPOSITION OF PERFLUORINATED IONIC LIQUID ANIONS IN SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL WATER

Akihiro TAKAHASHI, Yoshinari NODA, Takehiko SAKAMOTO, Hisao HORI*

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

Key word : Waste treatment; Ionic Liquid; Fluorine; Subcritical Water; Supercritical Water

Abstracts : Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications such as reaction and extraction media. Furthermore, there has been increasing interest in electrochemical applications of ILs, mainly use as safer electrolytes¹. Among them, perfluorinated IL anions are being introduced in many electrochemical devices: lithium-ion batteries, polymer electrolyte membrane fuel cells, dye sensitized solar cells and so forth, owing to their specific characters such as non-flammability, high thermal stability, wide electrochemical windows, high ion conductivity, and low viscosity.

However, waste treatment techniques for the ILs have not been established. Although these chemicals can be decomposed by incineration, this requires high temperatures because they consist of strong C–F bonds, and hydrogen fluoride gas is formed, which can seriously damage the firebrick of an incinerator. In addition, perfluorinated IL anions do not biodegrade under either aerobic or anaerobic conditions², which indicates that conventional microbial degradation process is not applicable for treatment of waste ILs.

If perfluorinated IL anions could be decomposed to F⁻ ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of F⁻ ions could be used: Ca²⁺ is added to the system to form CaF₂, which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such techniques would allow the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

In the present work, we examined the decomposition of typical perfluorinated IL anions such as [(CF₃SO₂)₂N]⁻ (**1**) in subcritical and supercritical water, by use of oxidizing or reducing agents.

When **1** was reacted in subcritical water under argon at 344°C for 6 h without any additive, most (98.8%) of the initial substrate remained after the reaction, reflecting the anion's high thermal and chemical stability. In contrast, when **1** was heated in the presence of zerovalent iron at the same condition, the F⁻ yield increased to 69.0%, which is 186 times the yield without iron (Fig. 1). Increasing the temperature and reaction time further increased the F⁻ yield: when the reaction was performed in supercritical water at 375°C for 18 h, the yield reached 76.8%. The decomposition of **1** was also

accelerated by use of FeO, which underwent *in situ* disproportionation at higher temperature to form zerovalent iron that acted as the real reducing agent. When **1** was reacted in the presence of FeO at 378°C for 18 h, the F⁻ yield reached 85.7%: the highest value among tested. This result suggests that the zerovalent iron that formed *in situ* reacted preferentially with **1**, as opposed to water.

LC/MS measurement of the reaction solutions detected CF₃SO₂NH⁻ as a reaction intermediate, indicating that the decomposition of **1** proceeded via N–S bond cleavage.

In the presentation, we also report the effect of other additives and the effect of cation parts corresponding to **1**.

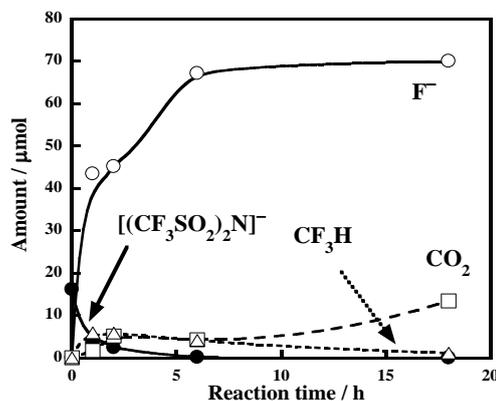


Fig. 1. Reaction-time dependence of [(CF₃SO₂)₂N]⁻ decomposition in the presence of zerovalent iron in subcritical water³.

References

1. H. Ohno, Ed. (2011); *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley.
2. Neumann J, Cho CW, Steudte S, Köser J, Uerdingen M, Thöming J, Stolte S. (2012); *Green Chem.* 14: 410-418.
3. Hori H, Noda Y, Takahashi A, Sakamoto T. (2013); *Ind. Eng. Chem. Res.* 52: 13622-13628.

EFFICIENT DECOMPOSITION OF A NEW FLUOROCHEMICAL SURFACTANT: PERFLUOROALKANE DISULFONATE TO FLUORIDE IONS IN SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL WATER

Hisao HORI*, Hiroki SAITO, Hidenori SAKAI, Toshiyuki KITAHARA, Takehiko SAKAMOTO

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

Key word : Fluorine; Surfactant; Alternative; Iron; PFOS; FeO

Introduction

Perfluoroalkyl surfactants such as perfluoroalkane sulfonates ($C_nF_{2n+1}SO_3^-$) and their derivatives have been used in surface treatment agents, emulsifying agents in polymer synthesis, fire-fighting foams, and so on because of their high surface-active effect, high thermal and chemical stability, and high light transparency. After it became clear that some of them, particularly, perfluorooctane sulfonate ($C_8F_{17}SO_3^-$, PFOS) persists and bioaccumulates in the environment, international legal measures regarding the production, use, and import and export of PFOS were implemented, and efforts to develop greener alternatives are advancing¹.

Perfluoroalkane disulfonates ($^-O_3SC_nF_{2n}SO_3^-$) are among the alternatives developed, and are being introduced in electronics industry. If these new surfactants are to be widely used, waste treatment techniques will have to be established for them. Although they are likely to decompose more easily than corresponding perfluoroalkane sulfonates because the former have two SO_3^- groups, no one has confirmed that they do in fact decompose more easily. If they could be decomposed to F^- ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for treatment of F^- ions could be used, whereby Ca^{2+} is added to the system to form environmentally harmless CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

Reaction in subcritical or supercritical water is recognized as an innovative and environmentally benign waste-treatment technique, owing to the high diffusivity and low viscosity of these media, as well as their ability to hydrolyze many organic compounds. Subcritical water is defined as hot water at sufficient pressure to maintain the liquid state, and supercritical water is defined as water at temperatures and pressures higher than the critical point (374 °C, 22.1 MPa). We previously reported that PFOS is not decomposed in pure subcritical water at around 350 °C, whereas PFOS can be decomposed by the use of zerovalent iron as a reducing agent in the medium².

Herein we report on the decomposition of a typical perfluoroalkane disulfonate, $^-O_3SC_3F_6SO_3^-$, in subcritical and supercritical water, in the presence of an oxidizing agent (O_2) or an iron-based reducing agent (zerovalent iron or FeO), and the results are compared with results for a perfluoroalkane sulfonate, $C_3F_7SO_3^-$, which is also used as a PFOS alternative surfactant. An effective methodology for the decomposition of the perfluoroalkane disulfonate to F^- ions is presented³.

Materials and methods

Dipotassium 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonate $KO_3SC_3F_6SO_3K$ (>99%) and potassium heptafluoropropane sulfonate $C_3F_7SO_3K$ (>99%) were obtained from Mitsubishi Material Electric Chemicals. Reactions were carried out in a stainless steel high-pressure reactor. In a typical run using zerovalent iron, an argon-saturated aqueous solution (10 mL) of $^-O_3SC_3F_6SO_3^-$ (14.7 μ mol; 1.47 mM) and zerovalent iron (9.60 mmol) was introduced into the reactor, and the reactor was pressurized to 0.60 MPa with argon and sealed. The reactor was placed in an oven, and the temperature was raised to the desired value (200–380 °C) and then held constant for a specified time, after which the reactor was quickly cooled to room temperature. We also conducted control experiments in the absence of zerovalent iron, with FeO or Fe_3O_4 , under O_2 instead of argon, and with $C_3F_7SO_3^-$.

Results and discussion

The results for reactions of $^-O_3SC_3F_6SO_3^-$ and $C_3F_7SO_3^-$ in subcritical water at 350 °C and at a constant reaction time of 6 h are summarized in Table 1. We observed F^- and SO_4^{2-} as products in the reaction solutions and CO_2 as a product in the gas phase. When the initial amount of $^-O_3SC_3F_6SO_3^-$ was 14.6 μ mol (i.e., the concentration in the initial aqueous solution was 1.46 mM) and the reaction was carried out under argon without any additive (entry 1), most (99%) of the initial substrate remained after the reaction, and the yield of F^- [(moles of F^- formed)/(moles of fluorine content in initial substrate, i.e., moles of initial $^-O_3SC_3F_6SO_3^- \times 6$)] was 3%.

This observation indicates that $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was stable in pure subcritical water. To facilitate the decomposition of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$, we examined the possibility of using O_2 to induce oxidative decomposition. However, introduction of 0.60 MPa (5.10 mmol) of O_2 did not enhance the decomposition of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (entry 2).

Next, we investigated the decomposition of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron. Addition of the zerovalent iron dramatically accelerated the decomposition of the substrate to F^- ions: when the reaction was carried out in the presence of zerovalent iron (9.60 mmol) under an argon atmosphere, the amount of the substrate completely disappeared from the reaction solution (entry 3). Simultaneously, the F^- yield reached 70% (entry 3), which was 23 times the yield without iron (entry 1). Addition of FeO also enhanced the decomposition of the substrate, although the enhancement was not as great as that observed with zerovalent iron: the proportion of remaining substrate was 38%, and the F^- yield was 54% (entry 4). We also carried out the reaction using $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$. Similar to the results observed for $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ was stable in pure subcritical water: 97% of the initial substrate remained (entry 5), and the reactivity was almost uninfluenced by addition of O_2 (entry 6). The decomposition of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ was enhanced by addition of zerovalent iron: the proportion of remaining substrate decreased to 19%, and the F^- yield increased to 23% (entry 7). Although addition of zerovalent iron accelerated the decomposition of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ to F^- ions, the F^- yield was considerably lower than the F^- yield from the reaction of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (70%, entry 3). Addition of FeO also enhanced the decomposition of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ somewhat: the proportion of remaining substrate was 89% and the F^- yield was 14% (entry 8).

Table 1. Decomposition of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in subcritical water^a

Entry	Substrate (initial amount, μmol)	Gas	Reducing agent	Reactionpre ssure (MPa)	Remaining substrate (μmol) [%] ^b	F^- (μmol) [yield, %] ^c	CO_2 (μmol)	SO_4^{2-} (μmol)
1	$\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.6)	Ar	none	17.8	14.5 [99]	2.63 [3]	1.62	1.10
2	$\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.9)	O_2	none	17.2	14.2 [95]	2.23 [2]	3.74	1.49
3	$\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.7)	Ar	Fe	17.4	n.d. ^d [0]	61.9±2.4 [70±3]	4.58±0.16	trace
4	$\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.9)	Ar	FeO	17.5	5.68±0.08 [38±1]	48.2±2.8 [54±3]	1.35±0.33	1.71±0.06
5	$\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ (14.9)	Ar	none	17.5	14.5 [97]	0.42 [0]	1.46	0.37
6	$\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ (14.9)	O_2	none	16.9	14.5 [97]	0.52 [0]	4.62	0.31
7	$\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ (14.7)	Ar	Fe	16.8	2.79 [19]	23.9 [23]	n.d.	1.12
8	$\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ (14.9)	Ar	FeO	17.4	13.2 [89]	14.9 [14]	0.32	1.31

^a An aqueous solution (10 mL) of the substrate and additive (Fe or FeO; 9.60 mmol) were introduced to the reactor, which was pressurized with argon or oxygen (0.60 MPa) and then heated at 350 °C for 6 h.

^b Remaining substrate (%) = [(moles of remaining substrate)/(moles of initial substrate)] × 100.

^c F^- yield (%) = [(moles of F^- formed)/(moles of fluorine content in initial substrate)] × 100.

^d n.d. = not detected.

Because zerovalent iron gave the highest F^- yields among tested, we further investigated the decomposition of these substrates with zerovalent iron in detail by varying other reaction conditions. The reaction-time dependences of the decomposition of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron at 350 °C are shown in Fig. 1a and Fig. 1b, respectively. The $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ substrate disappeared from the reaction solution within 1 h, and the decrease in the amount of substrate was accompanied by an increase in the amount of F^- and CO_2 (Fig. 1a). After 18 h, the amount of F^- reached 71.7 μmol (81% yield), which indicates that the fluorine content in $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was successfully decomposed to F^- ions.

The decomposition of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ proceeded much slower than the decomposition of $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$: 52% of the initial amount of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ remained after 1 h (Fig. 1b) (the corresponding value for $\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was 0%), and 12% of the initial amount still remained after prolonged reaction (18 h). The amount of F^- increased to 39.7

μmol (39% yield) after 18 h. However, the yield was almost half of that from the reaction of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (81%). We also investigated the temperature dependences of the reactions of these substrates at a constant reaction time of 6 h (Fig. 1c and Fig. 1d). At 200 °C, almost no decomposition of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was observed (Fig. 1c). Substrate decomposition was observed above 200 °C and the substrate completely disappeared from the reaction solution at 300 °C, while F^- formation increased with increasing temperature. At 380 °C, the temperature at which the water reached the supercritical state, the amount of F^- reached 67.5 μmol (77% yield). We further prolonged the reaction time to 18 h at 380 °C, expecting that F^- formation further increased. However, contrary to our expectation, the amount of F^- (64.3 μmol ; 73% yield) did not increase, suggesting that part of F^- ions were strongly bound on the iron surface after prolonged reaction time. Consistently, the XPS spectrum for the F(1s) region of the recovered iron powder after the reaction for 18 h showed a dominant peak around 684 eV, which can be assigned to negatively charged monovalent fluorine, F^- . This observation clearly indicates that F^- ions are present not only in the reaction solution but also on the iron surface. The temperature dependence of the reaction of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ is shown in Fig. 1d. This substrate was less reactive than ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$: almost no decomposition was observed at 250 °C. When the reaction was carried out at 380 °C, the amount of remaining substrate was 0.84 μmol (6%) and the amount of F^- was 34.6 μmol (34% yield): the yield was 0.44 times the F^- yield of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$.

To detect reaction intermediates, we analyzed reaction solutions by LC-MS. When ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was decomposed in the presence of zerovalent iron, the total-ion mass chromatograms of several reaction solutions showed two peaks: one peak that yielded signals at m/z 231, which corresponds to $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$, and one peak that yielded signals at m/z 181, which corresponds to $\text{HC}_2\text{F}_4\text{SO}_3^-$. The presence of $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ indicates that the decomposition of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ proceeded through cleavage of the S-C bond. When the reaction was carried out at 350 °C, the peak intensity of $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ increased during the initial stage of the reaction and then decreased, indicating that the formed $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ decomposed under these reaction conditions. While the peak intensity of $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was decreased, the peak intensity of $\text{HC}_2\text{F}_4\text{SO}_3^-$ increased up to 6 h and then slightly decreased. When the reaction temperature was elevated to 380 °C, the reaction solution after 6 h or 18 h did not show these peaks. These observations indicate that one pathway of the decomposition of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron proceeded via formation of $\text{HC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and $\text{HC}_2\text{F}_4\text{SO}_3^-$.

As described above, zerovalent iron induced efficient decomposition of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ in subcritical and supercritical water. However, the iron reacted not only with the substrate but also with subcritical and supercritical water to form H_2 and Fe_3O_4 (Eq. 1).



Consistently, when the reaction of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron was carried out at 350 °C for 6 h, H_2 made up 42.4% of the total gas after the reaction (corresponding to 3.21 mmol of H_2), and the XRD pattern of the recovered iron powder showed peaks that were assigned to Fe_3O_4 (Fig. 2b). According to Eq. 1, the amount of H_2 indicates that 2.41 mmol of the zerovalent iron was consumed by the reaction with H_2O . This value was much

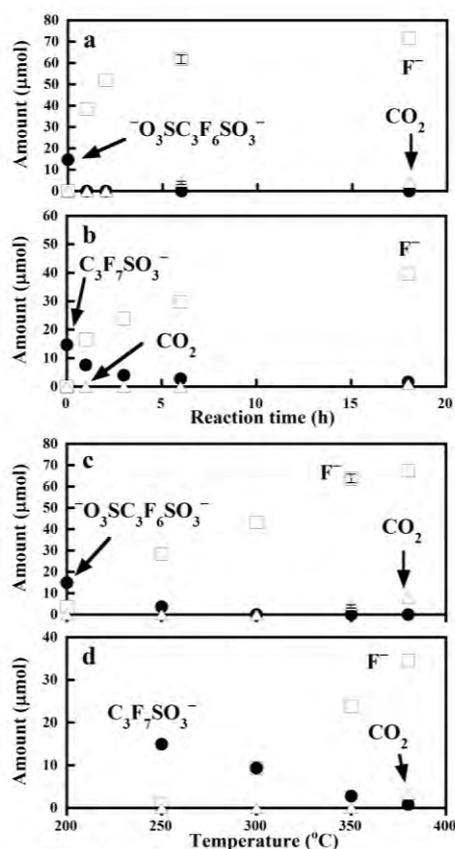


Fig. 1. Reaction-time dependences of the decomposition of (a) ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and (b) $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron at 350 °C and temperature dependences of the decomposition of (c) ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and (d) $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron. For the measurements of (a) and (b), an aqueous solution (10 mL) of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ or $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ (14.7 μmol ; 1.47 mM) and zerovalent iron powder (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon (0.60 MPa) and heated at 350 °C for 1–18 h. For the measurements of (c) and (d), an aqueous solution (10 mL) of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ or $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ (14.7 μmol ; 1.47 mM) and zerovalent iron powder (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon (0.60 MPa) and (c) heated at 200 °C–380 °C or (d) heated at 250–380 °C for 6 h.

larger than the initial amount of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.7 μmol). In addition, the reactivity of Fe_3O_4 toward the substrate was low: for example, when we carried out the reaction of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.9 μmol) in the presence of Fe_3O_4 (9.60 mmol) at 350 $^\circ\text{C}$ for 18 h, the proportion of remaining substrate was 74% and the yield of F^- was 20%.

Iron(II) oxide undergoes disproportionation to zerovalent iron and Fe_3O_4 at higher temperatures (Eq. 2).



If the disproportionation did occur in subcritical or supercritical water, zerovalent iron would form *in situ*, and the formed iron might be preferentially consumed by reaction with the substrate than with water. To test this possibility, we carried out the reactions of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in the presence of FeO , despite the facts that their reactivity at 350 $^\circ\text{C}$ for 6 h was lower than those of zerovalent iron. As expected, the advantage of FeO over zerovalent iron was observed when the reaction temperature was elevated to supercritical state. When ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ was reacted in the presence of FeO at 380 $^\circ\text{C}$, ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ completely disappeared from the reaction solution and the amount of F^- reached 79.5 μmol (89% yield). This yield was higher than the F^- yield when zerovalent iron was used (77%). After 18 h, the F^- amount reached 82.0 μmol (92% yield). This yield was much higher than the F^- yield that zerovalent iron was used (73%), and was the highest F^- yield among tested, while the substrate was completely disappeared from the reaction solution. The XRD patterns of the FeO powder before and after reaction of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ at 380 $^\circ\text{C}$ are shown in Fig. 2c and Fig. 2d, respectively. After the reaction for 6 h, the recovered FeO powder from the reaction mixture showed only peaks assignable to zerovalent iron and Fe_3O_4 (Fig. 2d), indicating that the disproportionation of FeO to zerovalent iron and Fe_3O_4 did occur, and the zerovalent iron that formed *in situ* acted as the real reducing agent for the decomposition of the substrate, because Fe_3O_4 showed low reactivity toward the substrate.

On the other hand, when the reaction of $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ was carried out at 380 $^\circ\text{C}$ for 6 h in the presence of FeO , the amount of the substrate was 8.42 μmol (the proportion of remaining substrate was 57%) and the amount of F^- was 32.7 μmol (31% yield): the remaining substrate was higher than that of zerovalent iron (6%), whereas the F^- yield was almost the same as that when zerovalent iron was used (34%). After 18 h, the amount of the substrate decreased to 4.46 μmol (the proportion of remaining substrate was 30%) and the F^- amount reached 60.4 μmol (58% yield). This F^- yield was 0.63 times that of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ in the presence of FeO at 380 $^\circ\text{C}$ for 18 h.

In conclusion, we investigated decomposition of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in subcritical and supercritical water. Addition of zerovalent iron accelerated the decomposition of these substrates to F^- . Although the reactivity of FeO was lower than zerovalent iron in subcritical water, the reactivity was dramatically enhanced when the reaction temperature was elevated to supercritical state, at which temperature *in situ* disproportionation of FeO to zerovalent iron and Fe_3O_4 did occur. The perfluoroalkane disulfonate ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ decomposed more efficiently than $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ in the presence of zerovalent iron or FeO .

References:

1. UNEP. (2011); Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives, Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the Work of its Sixth Meeting
2. Hori H, Nagaoka Y, Yamamoto A, Sano T, Yamashita N, Taniyasu S, Kutsuna S, Osaka I, Arakawa, R. (2006); *Environ Sci Technol.* 40(3): 1049-1054

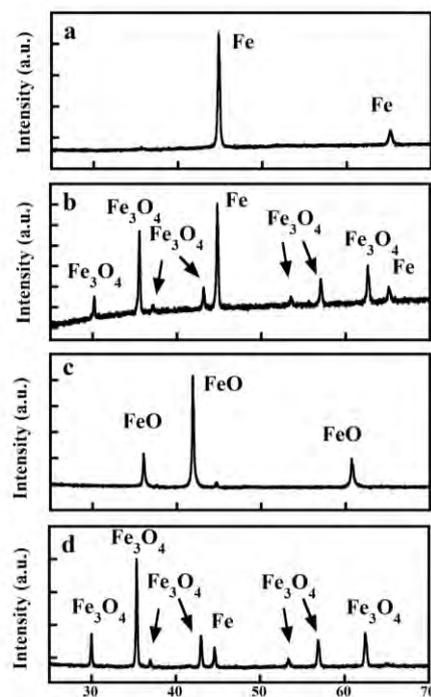


Fig. 2. XRD patterns of the zerovalent iron powder (a) before and (b) after reaction at 350 $^\circ\text{C}$ and of the FeO powder (c) before and (d) after reaction at 380 $^\circ\text{C}$. For the measurement of pattern (b), an aqueous solution (10 mL) of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.7 μmol ; 1.47 mM) and zerovalent iron powder (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon (0.60 MPa) and heated at 350 $^\circ\text{C}$ for 6 h, after which the solid was recovered. For the measurement of pattern (d), an aqueous solution (10 mL) of ${}^-\text{O}_3\text{SC}_3\text{F}_6\text{SO}_3^-$ (14.9 μmol ; 1.49 mM) and FeO powder (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon (0.60 MPa) and heated at 380 $^\circ\text{C}$ for 6 h, after which the solid was recovered.

**International Conference of Asian Environmental Chemistry 2014, Bangkok, Thailand
(2014)**

3. Hori H, Saito H, Sakai H, Kitahara T, Sakamoto T. (2014); *Chemosphere* in press (doi:10.1016/j.chemosphere.2014.06.052)

Visible Light Driven Decomposition of Organic Compounds by Two Different CoCatalysts

Arockiam John Jeevagan¹, Takashi Tsuda¹
Govindachetty Saravanan², Takao Gunji¹,
Masanari Hasimoto¹, Shingo Kaneko³,
Masahiro Miyauchi⁴, Futoshi Matsumoto¹

¹Department of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi,
Kanagawa, Yokohama 221-8686, Japan

²CSIR-National Environmental Engineering Research
Institute, Nehru Marg, Nagpur-440020, India.

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

⁴Department of Metallurgy and Ceramic Science,
Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama,
Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

1. Introduction

Photocatalytic decomposition of organic pollutants is one of the promising method for environmental purification. Most of the researchers focused on efficient decomposition of environmental organic contaminants under visible light irradiation or indoor fluorescent light.¹ Oxide-supported metal catalysts are widely acknowledged as important catalysts that are related to versatile key in photochromism, chemical sensing and photocatalytic activity. Tungsten oxide (WO₃) acts as a ideal visible light photocatalyst owing to its small band gap energy (2.4 eV-2.8 eV) and high oxidation power of valence band holes. But, WO₃ exhibits low photocatalytic activity due its high recombination rate of photoexcited electrons and holes. In order to suppress the recombination of photoexcited carriers and significantly increase the photocatalytic efficiency, most research has focused to prepare WO₃ doping constituent or WO₃ composites.^{2,3} In the present study, we have synthesized PtPb/WO₃ and PtAu/WO₃ alloy catalysts, demonstrated to exhibit the efficiency for the decomposition of organic pollutants under visible light irradiation.

2. Experimental

A simple one-pot synthesis approach to obtain WO₃ supported PtAu catalyst is as follows. In the synthesis, 0.5 g of WO₃ was suspended in 15 mL of anhydrous methanol for 15 min in a two neck round bottom flask. Pt (0.0075 g) and Au (0.0045 g) precursors were dissolved in 15 mL anhydrous methanol in the shielded vial under Ar atmosphere and transferred to the suspensions. Then, the solution was stirred for 30 min to yield homogeneous color solution. Required amount of NaBH₄ in methanol was

injected into the suspensions. The product were washed and centrifuged with anhydrous methanol for three times and dried under vacuum. Similar procedure was followed to synthesis the PtPb/WO₃ catalyst.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the TEM images of (a) Pt/WO₃ (b) PtPb/WO₃ and (c) PtAu/WO₃ photocatalysts. Pt and PtPb and PtAu NPs are showed monodispersity and homogeneity on the WO₃ supports. The average particle size of the three catalysts can be ranked as PtPb/WO₃ ~ PtAu/WO₃ > Pt/WO₃. The TEM results show that the addition of Pb and Au increases the size of NPs. Figure 2 depicts that the CO₂ formation profile over different photocatalysts under visible light irradiation time. PtPb/WO₃ photocatalyst (1 wt %) shows the higher rate of CO₂ formation over other photocatalysts. The details about the characterization and photocatalytic activity of catalysts would be discussed in the presentation.

4. References

1. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69, (1995).
2. R. Abe, H. Takami, N. Murakami and B. Otani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780, (2008).
3. M. Miyauchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6258, (2008).

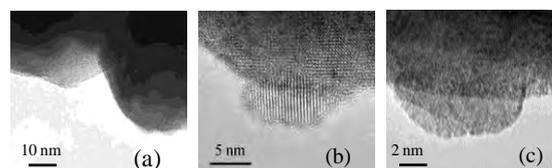


Fig. 1 TEM images of (a) Pt/WO₃, (b) PtPb/WO₃ and (c) PtAu/WO₃ (1 wt % catalyst).

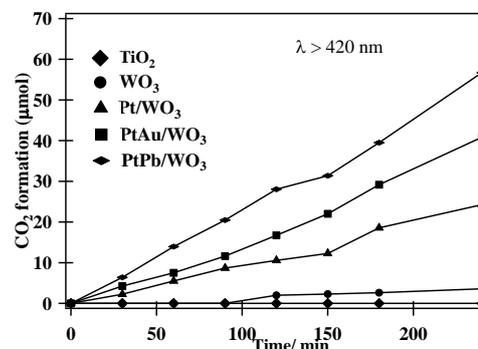


Fig. 2 Time dependent profile of CO₂ evolution over TiO₂, pure WO₃, Pt/WO₃, PtPb/WO₃ and PtAu/WO₃ (1wt %) photocatalysts suspended in aqueous acetic acid solution under visible light irradiation (λ > 420 nm).

**Photocatalytic Activity of Pt₃Ti/WO₃
Photocatalyst Under Visible-Light
Irradiation**

Masanari Hasimoto¹, Arockiam John Jeevagan¹,
Takashi Tsuda¹, Govindachetty Saravanan²,
Takao Gunji¹, Shingo Kaneko³,
Masahiro Miyauchi⁴, Futoshi Matsumoto¹

¹Department of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi,
Kanagawa, Yokohama 221-8686, Japan

²CSIR-National Environmental Engineering Research
Institute, Nehru Marg, Nagpur-440020, India.

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

⁴Department of Metallurgy and Ceramic Science,
Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama,
Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

3. G. Saravanan, T. Hara, H. Yoshikawa, Y. Yamashita,
S. Ueda, K. Kobayashi, and H. Abe, *Chem. Commun.*,
48, 7441 (2012).

In the past decades, enormous attention has been focused on semiconductor photocatalysis for environmental remediation because it can utilize solar energy to decompose various organic compounds in air and aqueous systems. Titanium dioxide (TiO₂) is most widely studied photocatalysts because of its low cost, high reactivity and stability. However, only 5 % of solar energy can be use by TiO₂ on account of its wide band gap energy. On the other hand, tungsten trioxide (WO₃) is a visible-light responsive photocatalyst with a narrow band gap energy and similar valence band potential like that of TiO₂. Hence, a much effort has been made to prepare WO₃ based photocatalyst for decomposition of organic compounds.

In the present study, we have prepared photocatalysts (Pt, Pt₃Ti) by thoroughly mixed with WO₃ powder and precursor in a mortar. We have already reported that Pt₃Ti ordered intermetallic compound is a promising catalyst for electrochemical oxygen reduction and methanol, ethanol oxidations.^{1,2} WO₃ loaded photocatalysts were characterized by *p*XRD, UV, TEM and XPS. Further, we examine organic compounds decomposition under visible light irradiation over cocatalysts loaded WO₃. The details about the synthesis, characterization and photocatalytic activity of catalysts would be discussed in the presentation.

References

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



579

Synthesis of Pd-Based Nanoparticles and Its Photocatalytic Activity for Organic Compounds Decomposition

Tuesday, 7 October 2014

Expo Center, 1st Floor, Center and Right Foyers (Moon Palace Resort)

A. J. Jeevagan, T. Gunji, M. Hashimoto (Kanagawa University), S. Kaneko (Research Institute for Engineering, Kanagawa University), and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Oxide supported metal catalysts are widely recognized as an important photocatalyst because of its peculiar chemical and physical behaviors. Owing to its high reactivity, low cost and stability, TiO_2 is one of the most extensively studied photocatalysts.¹ However, for indoor applications, the fraction of UV light available is very low. Hence, visible light photocatalysts are needed as an alternative of UV light photocatalysts. Recently, it has been reported that Pt loaded WO_3 exhibits high photocatalytic activity for the degradation of organic compounds under visible light.² However, the high cost of Pt has been the primary impediment for the use of Pt loaded WO_3 in indoor applications. The loading of other noble metals, such as Au, Pd, and Ag can also be used as cocatalysts to enhance the photocatalytic activity of WO_3 . Among them Pd is one of the most effective cocatalyst because of the cost of the Pd is approximately one-fifth that of Pt and also shows enhanced charge separation leading to effective photocatalytic activity towards volatile organic compounds. In this study, Pd and Pd based binary cocatalysts were prepared and subsequently characterized and we have demonstrated the enhancement of visible light photocatalytic activity of WO_3 in the decomposition of organic compounds. The details about the synthesis, characterization and photocatalytic activity of catalysts would be discussed in the presentation.

References

1. M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69, (1995).
2. R. Abe, H. Takami, N. Murakami and B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 7780, (2008)



1116

Synthesis of Reduced Graphene Oxides-Supported Binary Catalysts and Its Electrocatalytic Activity

Tuesday, 7 October 2014: 17:00

Sunrise, 2nd Floor, Galactic Ballroom 7 (Moon Palace Resort)

A. J. Jeevagan, T. Gunji, M. Hashimoto (Kanagawa University), S. Kaneko (Research Institute for Engineering, Kanagawa University), M. Tanaka (Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University), and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted wide attention because of their high energy efficiency and environmental friendliness.¹ Noble nanoparticles (Pt, Pd) based binary alloys nanoparticles supported on carbon black were widely used in PEMFCs. Highly dispersed Pt based nanoparticles on Vulcan carbon (VC), carbon nanotubes (CNTs), carbon fibres exhibit enhanced electrocatalytic activities in PEMFCs. Recently, graphene nanosheets have been studied extensively as catalyst supports for PEMFCs owing to its high surface area, electrical conductivity and specific thermal/chemical stability.² Graphene exhibit a unique structure of two-dimensional sp²-bonded carbon atoms with one-atom thickness and possess large surface area and higher electrical conductivity when compared to CNTs.³ But, the efficient immobilization of Pt nanoparticles on graphene surface remains a big challenge. Additionally, It has been reported that chemical reduction of exfoliated graphene oxide (GO) could act as effective catalyst supporter because of their oxygen-containing functional groups which act as the binding sites for Pt nanoparticles on GO surfaces.⁴ Herein, we demonstrate that, a one-pot synthesis of binary alloy catalyst under alkaline conditions.

Figure 1 shows the *p*XRD pattern (A) and TEM image (B) of Pt/RGO catalyst. The peaks between 30 and 90 can be indexed to Pt crystals of face-centered cubic structure (fcc). In TEM image, the Pt NPs are showed monodispersity and homogeneity on the RGO support catalyst. The details about the synthesis, characterization and catalytic activity of catalysts would be discussed in the presentation.

References

1. R. Wang, C. Xu, X. Bi and Y. Ding, *Energy Environ. Sci.*, 5, 5281, (2012).
2. R.H. Baughman, A.A. Zakhidov and W.A. de Heer, *Science*, 297, 787, (2002).
3. Y.B. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer and P. Kim, *Nature*, 438, 197, (2005).
4. B. Seger and P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7990, (2009).



1129

Enhancement of Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction on TiO₂-Supported Pt-Based Intermetallic Compound Catalysts

Tuesday, 7 October 2014

Expo Center, 1st Floor, Center and Right Foyers (Moon Palace Resort)

T. Tanabe, T. Gunji, K. Sasaki, A. J. Jeevagan, T. Tsuda (Kanagawa University), S. Kaneko (Research Institute for Engineering, Kanagawa University), G. Saravanan (CSIR-National Environmental Engineering Research Institute (CSIR-NEERI)), H. Abe (National Institute for Materials Science (NIMS)), M. Tanaka (Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University), and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Stable and long-term electrocatalytic performance towards cathodic oxygen reduction reaction (ORR) was achieved by impregnation of Pt-based nanoparticles (NPs) on anatase titania (TiO₂) support. For example, organometallic precursors PtCODCl₂ and C₁₀H₁₄CuO₄ and TiO₂ or carbon black (CB) supports were co-reduced using lithium triethylborohydride to achieve intermetallic phase between Pt and Cu on TiO₂(or CB) under ambient temperature. Finely dispersed PtCu NPs with an average particle size of 3 nm were achieved through wet-chemical synthetic route.

Potential cycle with PtCu/CB in 0.1 M HClO₄ aqueous solution between 0.4-1.1 V (vs. RHE) accelerates ORR (Fig. 1) because of the formation of dealloyed surface of PtCu NPs caused by dissolution of Cu from the surface of PtCu NPs. The dealloyed PtCu/CB showed the highest electrocatalytic activity both in terms of onset potential as well as cathodic current density compared to Pt/CB as well as PtPb/CB and PtNi/CB towards ORR (Fig. 2). The onset potential of PtCu/TiO₂ is shifted to higher electric potential by 180 mV compared to Pt/CB (Fig. 3).

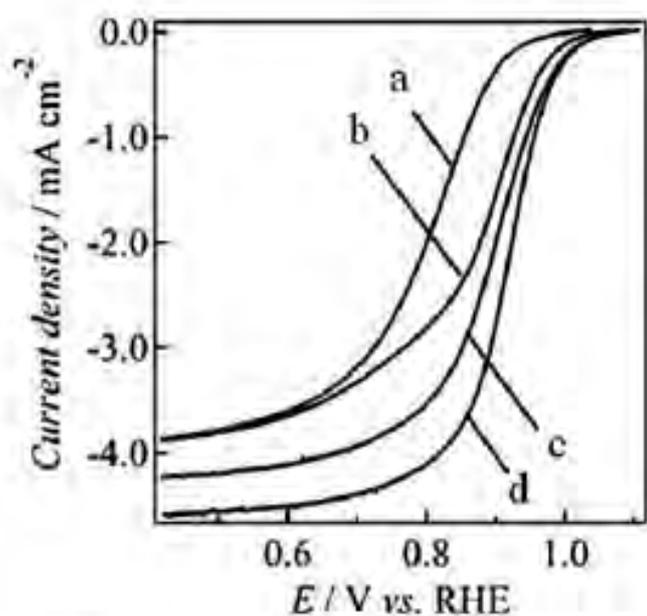


Fig. 1 ORR voltammograms (in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution) obtained with as-prepared PtCu/CB (a) and dealloyed PtCu/CB with 25 (b), 50(c) and 100 (d) potential cycles

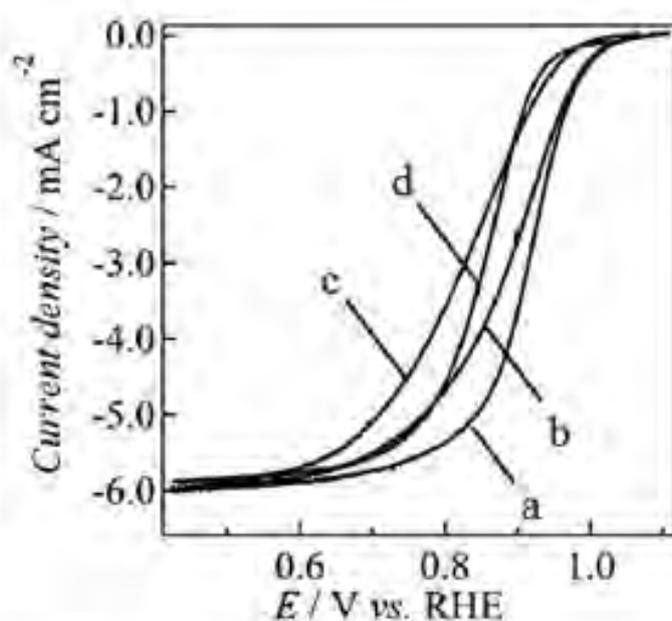


Fig. 2 ORR voltammograms (in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution) obtained with dealloyed PtCu/CB (a), PtPb/CB (b), PtNi/CB (c) and Pt/CB (d).

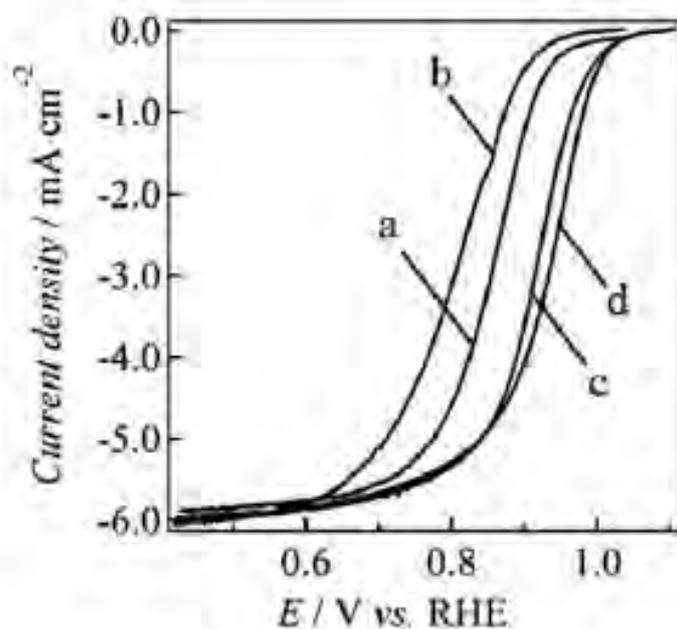


Fig. 3 ORR voltammograms (in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution) obtained with Pt/CB (a), Pt/TiO₂ (b), dealloyed PtCu/CB (c) and PtCu/TiO₂ (d).

第16回マリンバイオテクノロジー学会大会(2014)、三重

1-B-13

窒素固定系状シアノバクテリアの水素生産経費削減のための遺伝子工学的改良：ニトロゲナーゼ部位特異的変異導入とヘテロシスト頻度の変更

増川 一¹、北島正治²、井上和仁³、○櫻井英博⁴ (1 神奈川大・光合成水生産研、2 神奈川大・総理研、3 神奈川大・理、4 神奈川大・光合成水生産研)

【目的】系状シアノバクテリアは、一般の細胞(栄養細胞)が酸素発生型光合成をおこない、窒素欠乏下では一部の細胞が窒素固定に特化したヘテロシスト(異型細胞)を形成し、ニトロゲナーゼにより窒素固定を行う。このニトロゲナーゼ反応の必然的副産物として水素が発生する。われわれは、窒素固定シアノバクテリアを利用して水素を光生物学的に海面で大規模生産することを目標に、経済性向上のための研究を行った。改良A)ニトロゲナーゼおよびH₂生産の活性持続にはArを添加し、N₂濃度を下げる必要があるが、その経費削減。改良B)ヘテロシスト/栄養細胞の比は通常5-10%であるが、この比を変更した株の作成。

【方法】親株は*Anabaena* sp. PCC7120の取り込み型ヒドロゲナーゼ不活性株(ΔHup)。改良A)昨年、ニトロゲナーゼに部位特異的変異を導入した一部の株では、窒素固定活性がほとんどないため、N₂気相下でもニトロゲナーゼによるH₂生産活性が持続することを報告した。変異株はsingle crossover (sc)株であったが、これらからdouble crossover (dc)株、dcQ193S、scR284H株を作成した。改良B)ヘテロシスト比が増大すると報告されている*patN*遺伝子破壊株(ΔPatN)を作成した。

【結果】A)dc株はN₂存在下でもH₂生産活性が持続したが、その一部はsc株と比べて窒素固定活性がやや上昇していた。B)ΔPatNは親株と比較して、ヘテロシスト/栄養細胞の比が増大した。H₂生産活性は、培養条件により変動し、親株よりも高い条件、低い条件があった。

【考察】A)充填ガス中のN₂は、細胞の窒素栄養充足によりニトロゲナーゼによるH₂生産活性を低下させるが、変異株ではガス経費削減の可能性が示された。B)窒素栄養欠乏時のヘテロシスト/栄養細胞の比は、株により生育する環境下での増殖のために最適化されていると考えられ、この比を遺伝子工学的に改変することにより、H₂生産性向上の可能性が示された。

P-B-6

Nostoc sp. strain PCC 7422 ΔHupのMo型ニトロゲナーゼ遺伝子破壊株作成と、V型ニトロゲナーゼ活性発現の条件

○佐藤 剛¹、増川 一²、北島正治¹、櫻井英博²、井上和仁^{1,2} (1 神奈川大学・理、2 神奈川大学・光合成水素生産研)

【目的】われわれは、海面を利用したシアノバクテリアによる光生物学的な水素生産の将来的な実用化を目標に研究を行っている。ニトロゲナーゼを保有するシアノバクテリアは、窒素欠乏下でニトロゲナーゼによる窒素固定反応の必然的副産物として水素を発生する。窒素固定シアノバクテリアが持つ一般的なニトロゲナーゼは、金属クラスターにモリブデン(Mo)を含むが、Moの代わりにバナジウム(V)を含むものもある。通常はMo型酵素が優先的に発現するが、Moが欠乏しVが存在する条件ではV型酵素が発現する。V型はMo型に比べ、水素生産に配分される電子の割合が高いため、水素生産に適していると考えられる。そこで、V型ニトロゲナーゼを優先的に発現させる株を遺伝子工学的に作製し、変異株の水素生産活性とニトロゲナーゼ活性について調べた。

【方法】*Nostoc* sp. PCC 7422株はMo型及びV型の両方の遺伝子(*nif*及び*vnf*)を保有している。取込み型ヒドロゲナーゼ(Hup)を破壊した株*Nostoc* sp. PCC 7422 ΔHupを親株とし、Mo型ニトロゲナーゼの鉄蛋白質をコードする*nifH*遺伝子を分断破壊した変異株*Nostoc* sp. PCC 7422 ΔHup/ΔNifを作製した。培地中に加える元素(Mo, V, W)を変えて、変異株のニトロゲナーゼ活性および水素蓄積量を分析した。

【結果・考察】窒素栄養欠乏でMoを含む培地において、*Nostoc* sp. PCC 7422 ΔHup/ΔNif株の有意な窒素固定成長は確認できず、水素発生も見られなかったことから、*nifH*の分断破壊によってMo型ニトロゲナーゼは不活性化されたが、Mo型破壊だけではV型酵素活性が発現しないことが判った。活性炭処理によりMoを可能な限り除去した培地で繰り返し継代培養したのち、VまたはVとWを両方加えて培養することによりV型ニトロゲナーゼの活性が発現し、水素も生産されることがわかった。

1aJ07

プラスチックバッグを用いた *Nostoc* sp. PCC 7422 Δ HupL 株による水素生産

北島正治¹, 増川一², 櫻井英博², 井上和仁^{1,2} (¹神奈川大・理・生物, ²神奈川大・水素生産研)

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 Δ 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を調べた。強度を変えた人工光下での水素生産活性、水素生産時における振盪の効果についても報告する。

1pC05 (0120)

ランダム変異によるラン藻のヘテロシスト頻度増加株の作成と水素生産性の向上

増川一^{1,2}, 櫻井英博², 井上和仁^{2,3}, 大阪市大・複合先端研,
²神奈川大・光合成水素生産研, ³神奈川大・理

酵素ニトロゲナーゼは窒素固定反応の必然的副産物として水素を発生する。ニトロゲナーゼは酸感受性だが、糸状性ラン藻の一部は、窒素固定に特化したヘテロシストと呼ばれる異型細胞を10-20細胞間隔で形成し、ヘテロシスト内部の酸素濃度を低く保つことにより、酸素発生型光合成とニトロゲナーゼによる窒素固定/水素生産との両立が可能である。ヘテロシストの形成頻度を増加させることにより、ラン藻のニトロゲナーゼによる水素生産性が増大する可能性が考えられる。これまでの研究で、ヘテロシスト頻度増加変異株が複数報告されているが、ヘテロシストが2つ以上連続して形成され、窒素固定成長は著しく低下するという問題があった。ニトロゲナーゼに必要な還元力は、栄養細胞からヘテロシストへ供給される糖質に依存しているため、ヘテロシストの両隣には栄養細胞が位置するパターンで、かつ高頻度に形成される multiple singular heterocyst (MSH) 型が望ましい。そこで本研究は、細胞分化が規則的なパターンで起こる機構として提案されている activator-repressor モデルを基に、ヘテロシスト形成の活性化因子 HeIR にランダム変異を導入し、選抜を進めた。Anabaena PCC 7120 の取込み型ヒドロゲナーゼ破壊株 ΔHup 株を親株として、数多くの MSH 型の変異株を作成できた。そのうちのいくつかの株では、水素生産の最大活性および約1週間に亘る持続的な水素生産性を向上させることに成功した。

1U50 (0713)

Anabaena sp. strain PCC 7120 の鉄硫黄クラスター生成蛋白質は Trx と相互作用する

野亦次郎^{1,2}, 前田真希¹, 井須敦子², 井上和仁³, 久堀徹^{1,2}, 東工大・資源, ²JST・CREST, ³神奈川大・理・生物

チオレドキシニン(Trx)は生物界に普遍的に存在する酸化還元タンパク質で、触媒モチーフの WCGPC にある2つのシステイン残基によって標的とする酵素の活性制御や酸化ストレスタンパク質への還元力の供給など、重要な生理的役割を担っている。私たちは、窒素固定能を有するシアノバクテリア Anabaena sp. strain PCC 7120 (A.7120)において、鉄硫黄クラスター(FeS)生成の足場(ヌカフオールド)蛋白質 NiU が Trx と相互作用するという興味深い結果を得た。A7120 には他に2つのヌカフオールド蛋白質、SuFA および NifU が知られているが、これまで、NiU も含めこれら3つの蛋白質による FeS 生成に Trx が関与するのかわからなかった。本研究では、組み換え蛋白質を用いた解析により、NiU、SuFA、および、NifU に形成されたジスルフィド結合が Trx 依存的に還元されること、さらに、NiU によるヌカフオールド活性は Trx 依存的に上昇することを報告する。すでに、大腸菌の IscU スカフオールド蛋白質による FeS 生成では、Trx が関与する可能性が示唆されている(Ding et al. (2005) J. Biol. Chem. 280 30432-30437)。本研究は、他の FeS 生成系にも Trx が関与することを示唆する初めての結果である。

2R01 (0797)

Effects of Inactivation of Mo-type Nitrogenase and Expression of V-type Nitrogenase Activity on Photobiological H₂ Production by *Nostoc* sp. PCC 7422

Takeshi Sato¹, Hajime Masukawa², Masaharu Kitashima³, Hidehiro Sakurai⁴, Kazuhito Inoue^{1,3,4}; ¹Grad. Sch. Sci., Kanagawa Univ., ²OCU Adv. Res. Inst. Natural Sci. and Tech., ³Dept. Biol. Sci., Fac. Sci., Kanagawa Univ., ⁴Res. Inst. Photobiol. H₂ Prod., Kanagawa Univ.

Nitrogenase produces H₂ as an inevitable by-product of the reaction and can be used as the enzyme of photobiological H₂ production: $N_2 + (6 + 2n)H^+ + (6 + 2n)e^- + 2(6 + 2n)ATP \rightarrow 2NH_3 + nH_2 + 2(6 + 2n)(ADP + P_i)$ ([Eq 1]). With respect to the catalytic metal cluster, three types of nitrogenase can be distinguished: Mo-type (gene cluster: *nif*), V-type (*vnf*), and Fe-only-type (*anf*). Mo-type nitrogenase is considered to be the most efficient (generally $n = 1$, in [Eq 1]) of them in nitrogen fixation (with the other two, $n > 1$, and the reverse is true with respect to H₂ production) and preferentially expressed in organisms that also have the other type(s). All of nitrogen-fixing cyanobacteria have the Mo-type, but some of them the V-type in addition. The occurrence of Fe-only-type in cyanobacteria has not been reported. A heterocyst-forming *Nostoc* sp. strain PCC 7422 has both *nif* and *vnf* genes, and we have sequenced a part of the two gene clusters. In order to preferentially express V-type nitrogenase, we knocked out *nifH* by insertional gene inactivation over the hydrogenase mutant (ΔHup) as the parent. Some conditions necessary for expressing the V-type activity will be reported.

シアノバクテリアのヘテロシスト頻度の改変と紅色細菌の培養 前歴の光生物学的水素生産に及ぼす影響

櫻井英博^{†*1}、増川一¹、佐藤剛²、北島正治³、永島咲子³、永島賢治¹、井上和仁^{1,2,3}
¹神奈川学大光合成水素生産研究所、²神奈川大学大学院理学系研究科、³神奈川大学理学部
 *E-mail: sakurai@waseda.jp

Effects of Modification of Cyanobacterial Heterocyst Frequency and of Preculture Conditions of Purple Bacteria on Photobiological Hydrogen Production

Hidehiro Sakurai^{†*1}, Hajime Masukawa¹, Takeshi Satoh², Masaharu Kitashima³, Sakiko Nagashima³, Kenji VP Nagashima¹, Kazukito Inoue^{1,2,3}

¹Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, ²Graduated School of Integrated Science, and ³Faculty of Science, Kanagawa University,

Abstract

For the improvement of photobiological H₂ production efficiency, we have studied the effects of increasing heterocyst frequency on H₂ production by cyanobacteria. We have created *hetR* overexpressing two mutants from *Nostoc* sp. PCC 7120 Hup, and found that the ratios of heterocyst/vegetative cell increased in the mutants. Many of the heterocysts occur as multi-contiguous heterocyst and the photobiological H₂ production activities of the mutants were not significantly improved over the parent. We have created a hydrogenase mutant of the purple bacterium *Rubrivivax gelatinosus* RL2, and the mutant cells accumulated H₂ without reabsorbing it. The H₂ production activity of the mutant cells was significantly affected by the composition of C/N ratio of the medium as well as the prehistory of the growth stage of the culture prior to transferring to N-deficient culture media.

Keywords: Photobiological hydrogen production, Cyanobacteria, Purple bacteria, Nitrogenase, Heterocyst

1. まえがき

地球表面が受ける太陽光エネルギーの総量は人類社会が消費する化石燃料エネルギーの約 6,000 倍に達する。われわれは、光合成微生物を利用し太陽光エネルギーを水素に変換する研究を行っている。今回はシアノバクテリア(別名：ラン色細菌、藍藻類)*Nostoc* sp. PCC7120 と紅色細菌 *Rubrivivax gelatinosus* の光生物学的水素生産性の向上に向けた研究について報告する(表 1)。

表 1 今回利用した光合成微生物と水素生産の特色¹⁾

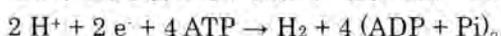
光合成微生物	電子供与体と産物	特色
シアノバクテリア	H ₂ O→H ₂ + O ₂	H ₂ O を電子供与体として利用できるため、潜在的資源量が極めて大きい。大規模実施の可能性
紅色細菌	有機酸等→H ₂ + CO ₂	有機物から生産される H ₂ のモル数が暗発酵に比べて大きい。廃液中の BOD 削減と H ₂ 生産、地域産業に貢献

両者とも、水素生産に利用する酵素はニトロゲナーゼである。ヒドロゲナーゼと比較した場合、ニトロゲナーゼはエネルギー変換効率が低い、反応が H_2 生産の方向に不可逆的に向いており、酵素自体は H_2 吸収を触媒しないという利点がある。今回実験に用いた株は、いずれもヒドロゲナーゼを遺伝子工学的に不活性化した変異株で、 H_2 の再吸収が起こらないため、 H_2 を長期にわたり蓄積できる。

2. 研究目的と方法

2.1. シアノバクテリア *hetR* 過剰発現株の作出とその性質

シアノバクテリアは真核藻類のクロレラやクラミドモナスと同様に、 H_2O を電子供与体として O_2 発生型の光合成を行う原核生物である。ニトロゲナーゼを持つものは原核生物の一部に限られ、根粒菌、*Azotobacter*、一部のシアノバクテリア、紅色細菌などがあげられる。シアノバクテリアの親株 *Nostoc* sp. PCC 7120 はニトロゲナーゼ遺伝子を持ち、 ΔHup 株はその取込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子 (*hup*) を遺伝子工学的に分断破壊したものである²⁾。シアノバクテリアは窒素栄養欠乏条件下で、通常の光合成を行う栄養細胞の一部が窒素固定に特化したヘテロシストに分化し、窒素固定をおこなう(図1)。窒素固定の酵素ニトロゲナーゼは N_2 を NH_3 に固定し、反応の必然的副産物として H_2 を生産するが、 N_2 を含まない気相下(例: Ar) では水素生産のみが起こる^{1,3)}：



ニトロゲナーゼは酸素感受性であり、ヘテロシストは O_2 発生型光合成を行わず、反応に必要な電子は栄養細胞が O_2 発生型光合成によって合成した糖質に依存している(図1)。このような両者の分業によって、 O_2 発生型光合成と O_2 感受性のニトロゲナーゼ反応が全体として両立可能となる。窒素栄養欠乏条件下での栄養細胞(原料供給者)とヘテロシスト細胞(加工者)の比は株ごとに遺伝学的に決まっており、ヘテロシスト形成型シアノバクテリアでは約 10-20 である。この比を遺伝子工学的に改変した株を作出し、その生産活性を調べた。

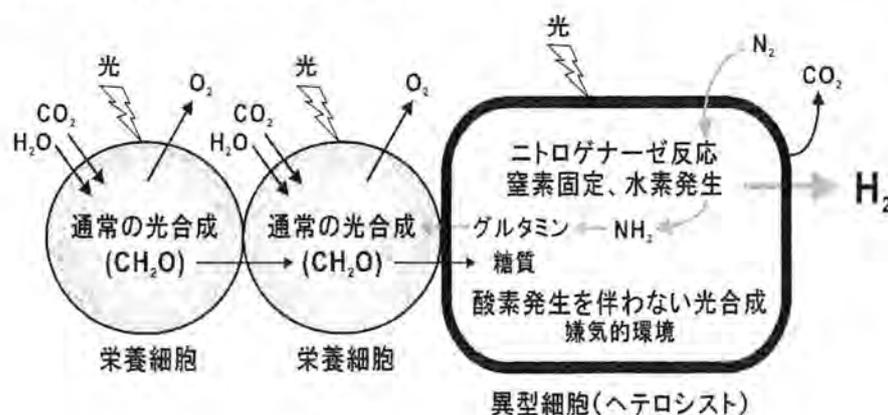


図1 シアノバクテリアの栄養細胞とヘテロシストの共同による水素生産

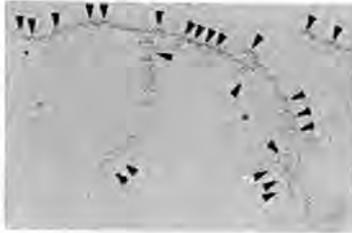
[方法]

栄養細胞のヘテロシストへの分化誘導制御には多数の遺伝子がかかわっているが⁴⁾、HetR タンパク質はその分化を促進するタンパク質である。1) *hetR* 遺伝子欠損株: $\Delta hetR \Delta Hup$ は、取込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子の破壊株 ΔHup を元に、全 *hetR* 遺伝子を含む配列を 1.3-kb の KmNm 耐性遺伝子カセットで完全置換することにより作成した。2) 過剰発現株作成: *hetR* 遺伝子とその上流に native promoter を含む 2.4-kb の DNA 断片をクローニングし、この断片を *Nostoc* のシャトルベクター pRL25c⁵⁾ に CmEm 耐性遺伝子カセットを付加したプラスミド pRL25CmEm 内に挿入した。このプラスミドを接合法により $\Delta hetR / \Delta Hup$ へ導入し、Em を含む寒天培地上で形質転換株(HR-4-1)を選抜した。pRL25c 由来のシャトルベクターは、*Anabaena* 内で多コピープラスミドとして存在するので、ベクター上の遺伝子は過剰発現になる。3) 同様に、*hetR* 遺伝子とその上流に *nirA*(HR-4-2) promoter を連結した株(HR-4-2)を作成した。

【結果と考察】

図 2 のように $\Delta hetR$ 過剰発現株ではヘテロシストの割合が親株に比べて顕著に高くなった。しかし、 H_2 生産活性は、図 3 に示すように、標準的実験条件下では改善が認められなかった。光強度等の実験条件を変えたときの活性について、研究を行っているところである。なお、増加したヘテロシストの分布パターンについては、図 2A のように複数のヘテロシストがつながった multi-contiguous タイプと、それぞれのヘテロシストが栄養細胞によって囲まれた multi-singular タイプがある⁹⁾。ヘテロシスト分化に関する遺伝子は *hetR* の他に *ntcA*, *nrrA*, *hetF*, *hetN*, *hgl*, *hep*, *ccbP*, *patS* 等多数が知られているので³⁾、現在 multi-singular タイプのヘテロシストの割合が増加するような遺伝子工学的改良を試みている。

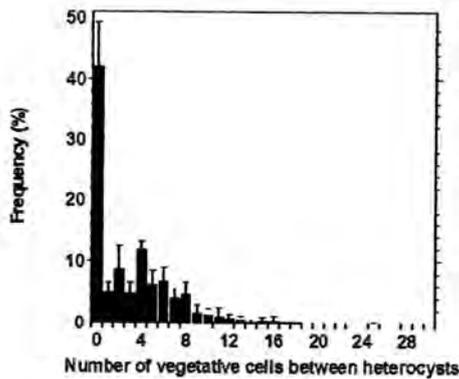
A1



B1



A2



B2

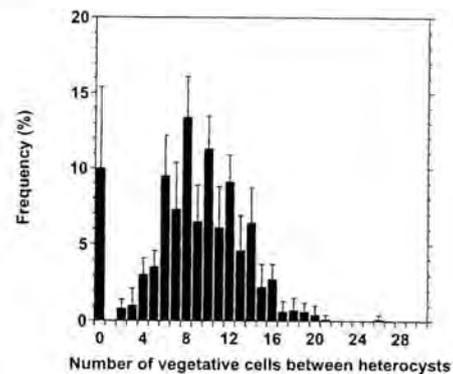


図 2 A1:過剰発現株 HR4-1 (*PhetR-hetR*)、B1:親株(ΔHup)の写真矢印 (▶はヘテロシスト)、A2,B2:それぞれの株の隣接するヘテロシスト間の栄養細胞数の分布

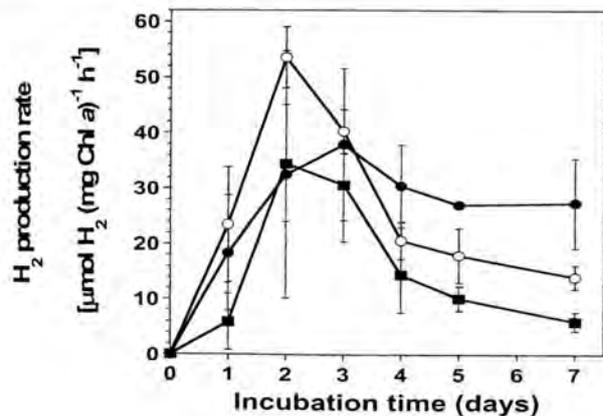


図 3 窒素源を含む BG11 培地から、含まない BG11₀ 培地に移して以降の H_2 生産活性。光強度: $90-100 \mu mol PAR m^{-2} s^{-1}$ 。○: 親株(ΔHup)、●: HR4-1 (*PhetR-hetR*)、■: HR4-2 (*PnirA-hetR*)

2.2. 紅色細菌 *Rubrivivax gelatinosus* ヒドロゲナーゼ欠損株 (Δ Hup) の水素生産

紅色細菌は各種の有機酸等を電子供給源としてニトロゲナーゼを利用して H_2 を光生物学的に生産し、有機廃液の BOD にも利用できる。グルコース 1 モル当たり生産される H_2 のモル数は、暗発酵菌の *Clostridium* では最大 4 モル、大腸菌等では最大 2 モル程度であるのに対し、紅色細菌では最高約 9 モルという高い値が報告されている⁷⁾。*R. gelatinosus* は Nagashima ら⁸⁾により全ゲノム配列が明らかにされ、特徴としては β -proteobacteria に属する(研究されている多くの紅色細菌は α -proteobacteria)。*R. gelatinosus* の野生株から、 O_2 存在下でも反応中心、光化学系アンテナの合成が可能で RL29 が分離されたが⁹⁾、そのヒドロゲナーゼ遺伝子欠損株 (Δ Hup) を作成し、培地の炭素/窒素 (C/N) 比、培養前歴がその後の水素生産に及ぼす影響について研究した。

野生株と比較して、 Δ Hup 株の光生物学的 H_2 生産活性は 2 倍以上に上昇した。培養 1 週間後の H_2 生産活性は乳酸-グルタミン酸(LG)、乳酸-アスパラギン酸(LA)を含む培地で高く、N 濃度が高いポリペプトン含む培地 PYS ではほとんど検出されないほど低かった(図 4)。N 化合物を全く添加しない乳酸培地(L-N)では活性が低かったが、その活性は前培養により大きく影響され、指数関数増殖期のものを植え継いだ場合は活性の発現が早い、定常期後期のものを植え継いだ場合は最初は低く、その後、活性が徐々に増加していく傾向を示した。シアノバクテリアと比較して、紅色細菌のこの株はニトロゲナーゼの発現にはある程度の N の細胞内への蓄積が必要なこと、しかし培地中の N の過剰は H_2 生産を低下させるということが考えられる。バイオリクターとして、水素バリアー性の柔軟プラスチックバッグ¹⁰⁾を用いた結果についても報告する。

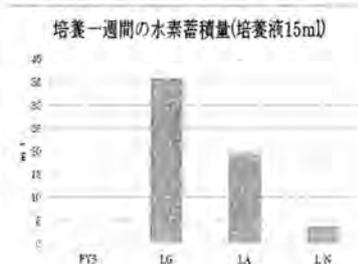


図 4 培地、気相と H_2 生産(培地の略号については本文参照)

なお、本研究費の一部は、文部科学省科学研究費補助金、新学術領域研究「人工光合成」(領域番号 2406) 計画班(分担者: 井上和仁)、文部科学省私立大学戦略的研究基盤支援事業「太陽光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」(分担者: 井上和仁)による。

参考文献

- 1) H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue: J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev. 17 (2013) 1-25.
- 2) H. Masukawa, M. Mochimaru, H. Sakurai: Appl. Microbiol. Biotechnol., 58 (2002) 618-624.
- 3) H. Sakurai, H. Masukawa: Mar. Biotechnol., 9 (2007) 128-145.
- 4) K. Kumar, R.A. Mella-Herrera, J.W. Golden: Cold Spring Harb. Perspect Biol., 2010;2:a000315
- 5) C.P. Wolk, Y. Cai, L. Cardemil, E. Flores, B. Hohn, M. Murry, G. Schmetterer, B. Schrautemeier: J Bacteriol., 170 (1988):1239-1244.
- 6) D.D. Risser, F.C. Wong, J.C. Meeks: Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 109 (2012)15342-15347.
- 7) M. Abo-Hashesh, N. Desauay, P.C. Hallenbeck: Bioresource Technol., 128 (2013) 513-517.
- 8) S. Nagashima, A. Kamimura, T. Shimizu, S. Nakamura, E. Aono, K. Sakamoto, N. Ichikawa, Nakazawa H, Sekine M, Yamazaki S, Fujita N, Shimada K, Hanada S and Nagashima K.V.P.: J. Bacteriol. 194 (2012) 3541-3542.
- 9) H. Maki, K. Matsuura, K. Shimada, KVP Nagashima: J. Biol. Chem. 278 (2003) 3921-3928.
- 10) M. Kitashima, H. Masukawa, H. Sakurai, K. Inoue: Biosci. Biotechnol. Biochem. 76 (2012) 831-833.

第41回 The 41st Biological Mass Spectrometry Conference

BMSコンファレンス

会期 2014年
7月7日月～9日水 [2泊3日]

場所 能登ロイヤルホテル

石川県羽咋郡志賀町矢蔵谷ラ-1
<http://www.daiwaresort.jp/ното/>

ライフサイエンスを牽引する 日本の質量分析 ～天然物化学・バイオ医薬～

基調講演

医薬リードとして天然物を考える

上村 大輔 神奈川大学 理学部 天然医薬リード探索研究所

ハリコンドリンを起源とする新規抗がん剤エリブリンの開発研究 (仮題)

田上 克也 エーザイ株式会社

特別講演

創薬を加速する産学連携・日本版NIH：研究者・経営者としての経験と挑戦 (仮題)

竹中 登一 ヒューマンサイエンス振興財団会長・アステラス製薬 前代表取締役会長

プログラム (予定)

●天然物創薬 ●バイオ医薬 ●医療・診断とMS ●プロテオミクス ●メタボロミクス

●イメージングMS ●薬物動態 ●質量分析基礎講座

※本コンファレンスではポスター発表を公募いたします。

- 募集人員：200名
- 参加申し込み方法：事前登録制（締切後の受付はできません）
- 参加登録費（宿泊費、食費を含む）：
 - 正会員：36,000円(税別) ■非会員：46,000円(税別)
 - 学生会員：28,500円(税別) ■学生非会員：33,500円(税別)

プログラム・申込要領など、詳細は日本質量分析学会ホームページに順次掲載いたします。

●問い合わせ先：bms2014ec@mssj.jp

実行委員長：澤 竜一 公益財団法人 微生物化学研究会
事務局：土屋 耕一 日本化薬株式会社

参加登録期間

2014年3月19日▶5月23日

公募ポスター発表

Biological Mass Spectrometry
に関する話題を募集します。

主催

日本質量分析学会 BMS研究会

HP

<http://www.mssj.jp/>

Bio-inspired 酸化触媒の分子設計

(神奈川大) ひきち しろ 史郎

酵素反応と同様な温和な条件での炭化水素類への触媒の酸素添加反応の実現を目指して、液相均一系で機能する錯体分子触媒および液-固不均一系反応に供される固定化錯体触媒を開発した。有機過酸を酸化剤とするアルカン水酸化に活性な Ni 触媒の開発を通じ、金属支持配位子や担体の分子設計に応じた反応性制御が可能であることを明らかにした。

酸素添加反応・活性酸素錯体・固定化錯体触媒
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地史郎)

1. 緒言

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、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)からなる触媒活性点と、その周囲を取り巻く三次元反応場空間によりもたらされる。演者らは、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。本講演では、均一系および不均一系ニッケル錯体触媒によるアルカン水酸化反応に関する成果に基づき、触媒活性点の礎となる金属支持配位子および固定化錯体触媒に供する担体の“分子設計”について述べる。

2. Ni 錯体触媒によるアルカン酸化機構の解明

近年ニッケル錯体触媒による過安息香酸 (= *m*CPBA) を酸化剤とするアルカンの水酸化反応が、温和な条件で高選択的に進行することが報告されている。¹しかし既報のニッケル錯体触媒による反応において、反応中間体は検出されておらず、反応機構に関する提案は推測の域を出ない。本研究では立体および電子的特性を制御することが可能なキレート配位子を有する Ni(II)錯体を用いて、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、ならびに反応中間体の検出・同定に基づく反応機構の考察を行なった。

メチルシクロヘキサンを基質としたところ、3 級炭素よりも C-H 結合解離エネルギーが高い 2 級炭素での酸化が優先したことから、立体的に込み合った Ni 中心上に発生した活性種により反応が進行していることが確認された。また低温での UV-vis や *in situ* IR スペクトルの観測により、触媒反応の過程で生じる Ni(II)-アシルペルオキシ中間体の検出に成功した。²さらに配位子上に適度なかさ高さ電子吸引力を備えた CF₃ 置換基を導入することで、アシルペ

ルオキシ錯体の単離・分子構造決定に成功した。単離したアシルペルオキシ錯体と様々な基質との反応について生成物分析及び速度論的解析を行い、基質の C-H 結合解離エネルギーの大きさに応じて反応活性種が異なることが明らかになった (図 1)。³

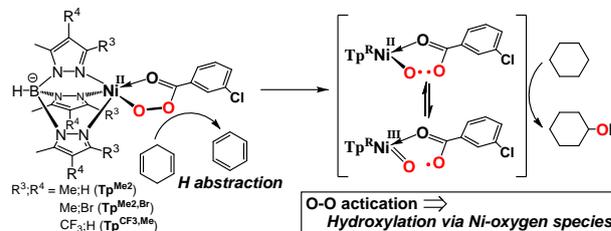


図 1. Ni(II)-アシルペルオキシ種の反応性

3. 固定化錯体触媒の設計

有機アジド基修飾メソ多孔体シリカゲル(SBA-N₃)に対して、プロパルギル基を有するビス(ピリジルメチル)アミンをクリック反応により固定した後、Ni(II)イオンを導入することで固定化錯体触媒を合成し、*m*CPBA を酸化剤とするシクロヘキサン酸化反応に適用した。ここで担体に用いた SBA-N₃ は、Si(OEt)₄ に対して任意の量(ケイ素モル比, x% ; x = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0)の N₃CH₂CH₂CH₂Si(OEt)₃ を添加し、鑄型となるポリマーミセルの存在下で加水分解・脱水縮合することにより構築したものであり、ランダムに分布した有機アジド基の修飾量が原料シラノールエステルの仕込み比 *x* により規定される。これにより担体上の配位子固定密度が制御されるが、最終的に得られた固定化錯体触媒の Ni 原子当たりのアルカン酸化活性は配位子固定密度が高いと低下してしまうことが明らかとなった。配位飽和な [Ni(L)₂]²⁺ 種であっても、液相均一系では L の解離平衡によって触媒活性が発現したのに対し、液-固不均一系では、担体に固定された L の運動性低下に伴って不活性な [Ni(L)₂]²⁺ 状態へと平衡が傾いてしまうことが活性低下の理由であると考えられる。⁴

- 1) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.*, 1120 (2007); M. Balamurugan, R. Mayilmurugan, E. Sureshb, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.*, **40**, 9413 (2011).
- 2) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.*, **42**, 3346 (2013)
- 3) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6010 (2013)
- 4) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **8**, 1191 (2013)

担持 Ru 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応 における担体及び Ru 粒子径が及ぼす効果

(神奈川大) 野澤 寿章・吉田 暁弘・中澤 順・引地 史郎・内藤 周次

担持 Ru 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応における、担体の種類や Ru 粒子径及び電子状態が反応に及ぼす効果について検討した。NaY ゼオライトにイオン交換法で Ru を担持した触媒では、酸化物に担持した Ru とは異なり、カチオン性を帯びた Ru 微粒子を生じ、水素生成の選択性が向上した。
ルテニウム・ゼオライト・担体効果・酢酸・水素
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地史郎)

1. 緒言

我々は Ru 触媒上での AcOH の H₂O による低温液相改質について報告してきた。^{1,2)} イオン交換法により調製した Ru/NaY 触媒上での AcOH-H₂O 反応では、未還元のまま触媒を用いることで H₂, CO₂ 選択性が向上した。本研究ではゼオライトの特性が触媒活性に及ぼす効果を解明するため、SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ (= SA) を担体とする Ru 触媒を調製し、各触媒の反応性と活性点構造の相関を比較検討した。

2. 実験

Ru/NaY 触媒はイオン交換法(exc)及び含浸法(imp), Ru/SiO₂, Al₂O₃, SA は含浸法により調製した(以下各触媒を担体名で略記する)。前駆体には[Ru(NH₃)₆]Cl₃ を用い、Ru 担持量は前駆体仕込み量で 5 wt%とした。反応には未処理と水素還元後の触媒を使用した。1 vol% AcOHaq 80 mL (28 mmol g_{cat}⁻¹)を反応溶液として、ステンレス製オートクレーブ中、473 K で反応を行い、気相および液相成分はそれぞれ TCD あるいは FID-GC で分析した、触媒のキャラクタリゼーションのため、化学吸着量(H₂ および CO)測定, XRD, TEM, XPS, XAFS, CO 吸着 FT-IR 観測を行った。

3. 結果と考察

種々の Ru 触媒上での液相反応における各生成物の生成初速度、反応 10 時間後の酢酸転化率及び CO 吸着量(室温)から見積もった Ru 分散度を Table 1 に示す。未還元(as prepared)の NaY(exc)を触媒とした場合には H₂, CO₂ が選択的に生成し、CH₄ の副生量は少なかった。この時、反応初期に Ru の還元由来すると考えられる誘導期が観測された。一方反応前に 623 K で水素還元処理を施した NaY(exc)や NaY(imp) は未還元 NaY(exc)よりも Ru の分散度が低く、これらの触媒反応では転化率が高いものの多量の CH₄ が副生した。以上より Ru 粒子径及び還元状態が反応選択性に影響を及ぼしていることが考えられた。また SiO₂, Al₂O₃, SA では NaY よりも Ru 分散度は低

く、CH₄ の生成は抑制されているものの、いずれも低活性であった。

各触媒における Ru の電子状態を XPS により評価した(Fig. 1)。すべての触媒について、調製後(as prepared)のものと、触媒反応条件と同じ 473 K での水素還元後のものを比較した。調製後の SiO₂, Al₂O₃, SA では、Ru 3d_{5/2} 遷移において前駆体由来のピークが 282.4 eV に観測されたが、NaY(exc)では 280.9 eV にピークが観測されたことから、イオン交換により NaY 担体に担持された Ru 種は、他の担体上に含浸担持されたものとは異なる電子状態をとることが示唆された。さらに 473 K での還元後の SiO₂, Al₂O₃, SA では 280.0 eV に Ru(0)に帰属されるピークが観測されたのに対し、NaY(exc)では 280.6 eV にピークが観測されたことから、Ru が正に帯電していることが明らかとなった。なお NaY(exc)の場合にも 623 K にて水素還元を施すと、Ru 3d_{5/2} 遷移は 279.9 eV にシフトし、Ru(0)種となっていた。よって NaY(exc)の優れた触媒特性は、高分散化されたカチオン性 Ru 微粒子活性点がゼオライト骨格により安定化されているためと考えられる。

Table 1. Ru 分散度と反応生成物の生成初速度及び転化率。

触媒	分散度 / %	初速度 / mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹			転化率 / % (10 h)
		H ₂	CO ₂	CH ₄	
NaY(exc) ^a	84.1	2.2	1.4	0.3	28.7
NaY(exc) ^b	60.7	4.7	3.5	1.3	55.3
NaY(imp) ^b	24.5	3.7	4.0	2.4	85.3
SiO ₂ ^b	13.7	2.6	1.4	0.1	8.9
Al ₂ O ₃ ^b	5.1	2.3	1.0	0.3	10.1
SA ^b	7.9	1.9	1.2	0.2	15.9

a: 未還元(反応前処理なし), b: 623 K にて水素還元。

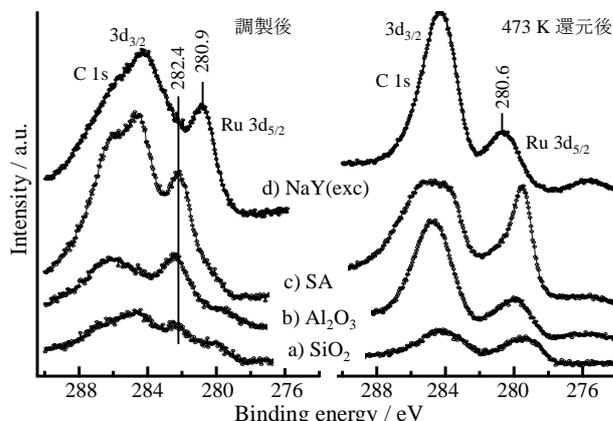


Fig. 1. Ru 触媒の XPS スペクトル。

- 1) 水越, 野澤, 鈴木, 吉田, 内藤, 第 112 回触媒討論会 A, 1E04 (2013).
- 2) 野澤, 水越, 吉田, 内藤, 第 113 回触媒討論会 A, 2P12 (2014).

Ru/Al₂O₃ 触媒を用いたエタノールの C4 化合物への転換反応における Sn の添加効果

(神奈川大) 石川 修平・吉田 暁弘・中澤 順・引地 史郎・内藤 周次

Ru/Al₂O₃ 触媒上でのエタノールから C4 化合物への転換反応を検討した。5wt% Ru/Al₂O₃ では、エタノールからの脱水反応およびアセトアルデヒドの分解反応によりメタンが主生成物となるのに対し、第二金属として Re, Mo, Sn を添加した触媒では酢酸エチルの選択性が向上した。特に Sn を添加した場合に、メタンの副生が大幅に抑制され、酢酸エチル選択性が最も向上した。

エタノール転換反応・Ru 触媒・Sn 添加効果
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地 史郎)

1. 緒言

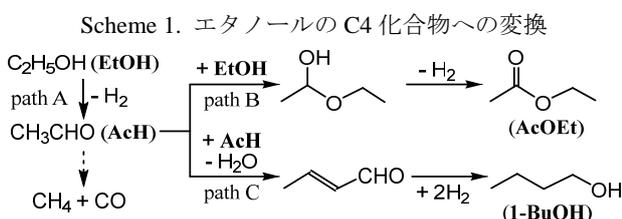
近年、石油資源の枯渇が懸念されており、資源的な制約を受けないバイオマス由来物質を原料とした化学品の合成プロセスが注目されている。その一例として、EtOH を原料とした高付加価値化学品の製造が挙げられる。本研究では、担持 Ru 触媒上での EtOH から AcOEt や 1-BuOH への変換反応に対する、第二金属の添加効果を検討した。

2. 実験

Ru/Al₂O₃ は前駆体である RuCl₃ を Al₂O₃ 担体に含浸担持することにより調製した。第二金属添加触媒 (Ru-M/Al₂O₃) は、先に添加金属のみを Al₂O₃ に含浸、焼成後に Ru を逐次含浸することにより調製した。Ru の担持量は 5wt%，Ru と添加金属のモル比は 1 とした。ステンレス製オートクレーブに触媒 0.15 g を導入し、523 K で 2 h の水素還元処理後に無水 EtOH 10 mL および内部標準物質であるドデカン 200 μL を添加し、473 K で反応を行った。気相及び液相生成物は定期的にオートクレーブ内から分取し、それぞれ TCD-あるいは FID-GC により分析した。

3. 結果と考察

エタノールの転換反応は Scheme 1 に示す経路で進行し、目的とする C4 化合物はアセトアルデヒドのアセタール化 (path A) やアルドール反応によるアセトアルデヒドの二量化 (path B) を経て生成すると考えられる。これらの反応は酸あるいは塩基の存在下で促進されることから、Ru/Al₂O₃ に酸塩基性



の向上が期待される第二金属を添加した。Ru/Al₂O₃ および Ru-M/Al₂O₃ (M = Re, Mo, Sn) の触媒活性を比較したところ、反応生成物量および含炭素生成物における炭素原子の選択性は Table 1 に示す通りであった。Ru/Al₂O₃ による触媒反応では CH₄ および AcH が主生成物であった。目的とする C4 化合物は 1-BuOH が主体で AcOEt の生成量は少なかったが、これら C4 化合物の炭素原子全体に占める割合は半分程度にとどまっていた。よって Ru/Al₂O₃ 触媒上では EtOH から AcH への脱水素反応が進行した後、AcH の CH₄ と CO への分解反応や CO のメタン化反応が主に進行するものと考えられる。

一方 Ru-M/Al₂O₃ による触媒反応では、M の種類によらず AcOEt が主生成物となり、CH₄ の生成量は大幅に減少した。特に Sn を添加した触媒では含炭素生成物に占める AcOEt の炭素原子選択性が 97 % に達していた。我々は既に Ir 触媒への第二金属の添加によりルイス酸点が付与されることで AcH のアセタール化が促進されることを明らかにしているが¹⁾、アルミナ担持 Ru 触媒においても同様に M がルイス酸触媒として機能することで AcH と EtOH のカップリングによるアセタール化が促進され、AcOEt の選択性の向上に繋がったものと推測される。とりわけ Ru-Sn/Al₂O₃ による反応では H₂ の生成量も多く、副反応がほぼ完全に抑制されてアセタール化が優先的に進行していた。

Table 1. 各種 Ru 触媒によるエタノールの転換反応

触媒	上段：各種生成物量 / mmol					
	下段：炭素原子選択性 / %*					
	H ₂	CH ₄	CO	AcH	AcOEt	1-BuOH
Ru/Al ₂ O ₃	2.7	5.3	1.6	3.9	0.8	2.8
	—	17.7	5.6	26.1	12.4	38.0
Ru-Sn/Al ₂ O ₃	14.2	0.0	0.0	0.5	15.1	0.2
	—	—	—	1.6	97.1	1.1
Ru-Re/Al ₂ O ₃	1.8	1.8	0.2	2.0	6.7	0.4
	—	5.4	0.6	11.7	77.1	4.9
Ru-Mo/Al ₂ O ₃	5.0	2.7	0.5	0.9	6.6	0.5
	—	8.1	1.5	5.4	78.9	5.0

* 炭素原子選択性

$$= \frac{\text{生成物の物質量 (mmol)} \times \text{炭素数}}{\text{定量可能な全生成物中の炭素数 (mmol)}} \times 100$$

1) 鈴木, 三橋, 吉田, 内藤, 第 110 回触媒討論会 A 2D14 (2012)

近海産海洋生物由来の生物活性物質探索

（神奈川県）山本啓太・○小林里美・川添嘉徳・上村大輔

目的

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、クロイツカイメンより単離された Halichondrin B^[1] を元として、乳がんの特効薬である Eriblin^[2] が開発され上市された。このように、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。

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。私達は有効な治療薬となるリード化合物を提供する目的で、石垣島産藍藻から脂肪細胞分化を阻害する生物活性を指標に化合物の探索を試みた。

方法、結果

石垣島吉原海岸にて採集した未同定藍藻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て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 1 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、Yoshinone A と命名した。また、残る二種の化合物は Yoshinone A の類縁体と推測され、各種スペクトルの比較からその平面構造を図 2 のように推定した。これらは C8 位において立体異性体の関係にあり、Yoshinone B1、B2 と命名した。

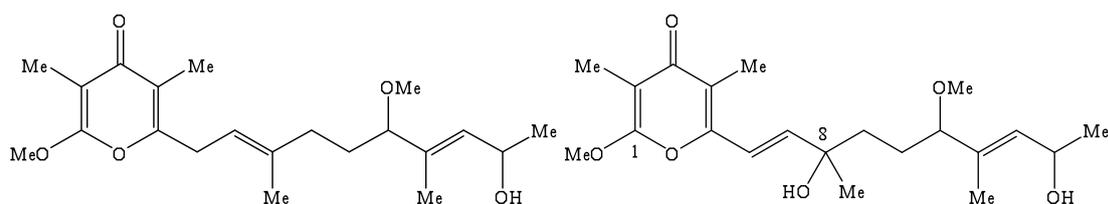


図 1 単離し

図 2 単離し

また、Yoshinone A については慶應義塾大学末永研究室でもほぼ同時に単離されており、生物活性を含め、協同していく予定である。

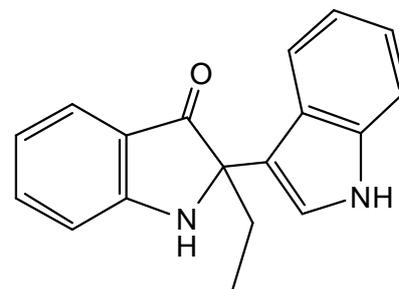
[1] Y. Hirata and D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 701.

[2] S. Newman, *Curr. Opin. Investig. Drugs*, **2007**, 8, 1057.

(神奈川大理) ○鈴木 佑太郎・阿部孝宏・川添嘉徳・渡部多恵子・山田薫・上村大輔

1. 背景と目的

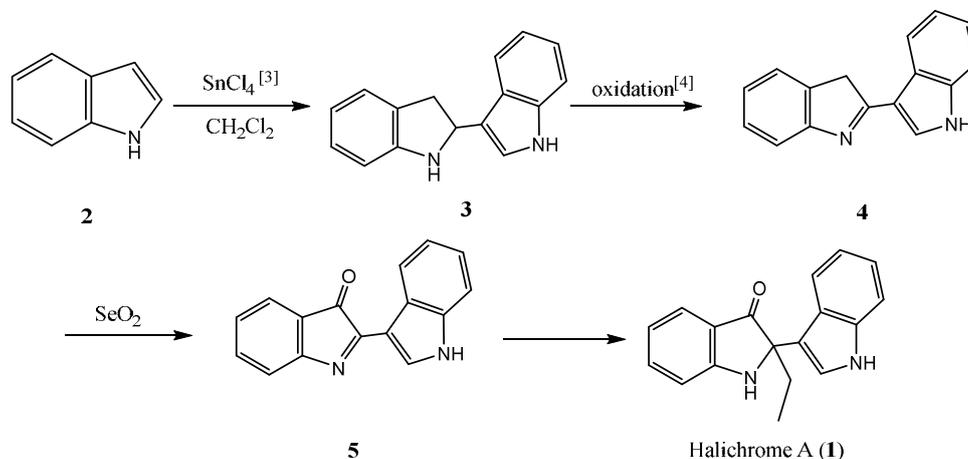
房総半島以南の海岸で生息するクロイソカイメン (*Halichondria okadai*) からは、過去に強力な抗腫瘍物質である Halichondrin B の単離が報告されている。近年、環境中の微生物を未知の遺伝子資源としてそのまま研究の対象とするメタゲノムライブラリを用いた手法が注目されている^[1]。当研究室ではクロイソカイメンから環境中の微生物にアクセスする手段として、メタゲノム法を用いて Halichrome A を単離することに成功した^[2]。ビスインドール構造を持つ新規化合物 Halichrome A (1) は黄色の色素で、B16メラノーマ細胞に対して増殖阻害活性を示している ($IC_{50} = 30.9 \mu\text{g/ml}$)。本研究では、この新規化合物の効率的な合成法を確立することを目的とする。また、インドールを基本骨格とした特異な骨格の合成方法の確立によって物質を十分に量的確保し、広く生物活性に供給することで、新たな医薬リードとしての可能性を探ることも目的としている。



Halichrome A (1)

2. 方法・結果

インドール 2 よりカップリング、2 段階の酸化を経て、インドリン環の 3 位にカルボニルを導入する。その後、1,2 シフトを伴うグリニャール反応^[5]を用いてエチル基を導入する予定である。現段階では、カップリングまで行った。



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

[2] T. Abe, A. Kukita, K. Akiyama, T. Naito, D. Uemura, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 728-729

[3] Gregory. D, Pascale. L, Nabila. A, Sylvie. M, and Xavier. C, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 7780-7790

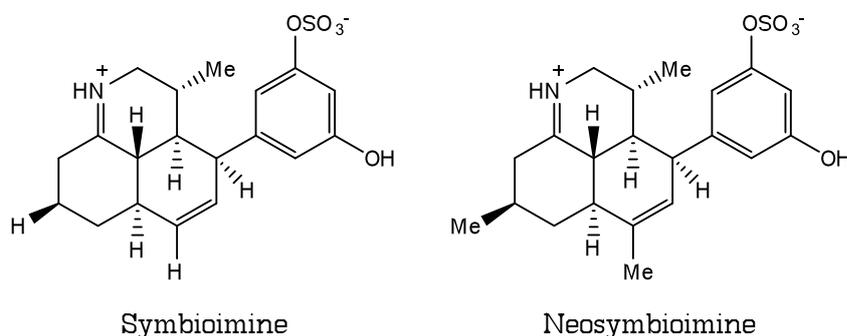
[4] J. C. Qiu., P. P. Pradhan, N. B. Blanck., J. M. Bobbit, W. F. Bailey *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 350

[5] Yahua. L, William. W. McWhorter. Jr, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2618-2622

1. 背景と目的

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酵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。また巨大分子ではないが、Symbioimine¹⁾、Neosymbioimine²⁾などの興味深い活性を示す化合物も単離報告されている。一方、GSK-3 β (glycogen synthase kinase-3 β) 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 β 阻害活性を示す新規有機分子の探索および生物活性評価を目的とする。



2. 方法・結果

過去のGSK-3 β 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数種類の渦鞭毛藻を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大量培養を行った。得られた藻体を80%含水エタノールで抽出し、酢酸エチルと水で分配した。分配後の各層に対してGSK-3 β 阻害活性試験を行った結果、大ヒラムシ由来の渦鞭毛藻の酢酸エチル層に阻害活性が見られた。この酢酸エチル層をG3000Sゲルカラムクロマトグラフィーにより5つに分画し、各画分に対してGSK-3 β 阻害活性試験を行ったところ、エタノール画分に阻害活性が見られた。エタノール画分をPLCによってさらに5つに分画した。この5画分はそれぞれがGSK-3 β 阻害活性を示した。ここで、エタノール画分について別の精製方法として含水メタノールとヘキサンによって脱脂を行った。得られた含水メタノール層およびヘキサン層についてもGSK-3 β 阻害活性試験を行い、この活性試験を指標に逆相のHPLCによるさらなる精製を検討中である。

1) M. Kita, T. Koyama, K. Yamada, T. Matsumoto, K. H. Lee, J. T. Woo, D. Uemura, *J. AM. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4794.

2) M. Kita, N. Onishi, K. Washida, M. Kondo, T. Koyama, K. Yamada, D. Uemura, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5235.

講演番号 脂質代謝を調節する天然有機化合物群
(記入不要)

(^a神奈川大学理、^b慶應義塾大学理工)

○川添嘉徳^a、田中陽子^a、山本啓太^a、岩崎有絃^b、大野修^b、大村幸和^a、
末永聖武^b、上村大輔^a

肥満とは、BMI (Body Mass Index) 値が 25 以上であると定義されており、平成 24 年度の厚生労働省による国民健康・栄養調査によると、日本人の肥満人口の割合は男性で 29.1%、女性で 19.4%と集計されている。また、ワシントン大学健康指標評価研究所の調査によれば、肥満は世界中で増加し続けており、2013 年では 21 億人、実に世界人口の 3 分の 1 が肥満、或いは過体重である¹。肥満は、糖尿病、心臓病、脳血管疾患といった生活習慣病の重大なリスク因子でもあるため、その解決に向けては世界的にも大きな関心が寄せられている。さらに、これらの生活習慣病の中でも糖尿病に関しては、日本の患者数は平成 19 年度の調査で 2,210 万人、また世界的に見ても 2013 年で 3 億 8,200 万人と推定されており、数年来増加の一途を辿っている。日本では年間 1 万 4,000 人が糖尿病で亡くなっており、また網膜症、腎障害、神経障害などの合併症を引き起こすことも大きな特徴の一つであり、このことから日常生活に不便を強いられる結果となる。

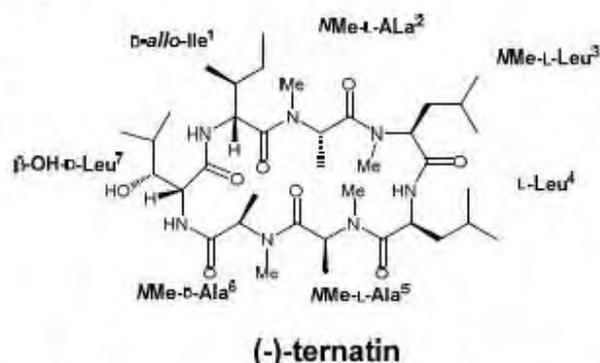
このような状況を鑑み、私達はこれまでに肥満や糖尿病に対する医薬リードを提供することを目的として、脂質代謝を調節するような天然有機化合物の探索、及びそれらの作用機構の解明に関して研究を展開してきた。本発表では、二種類の天然物、即ちカワラタケより単離された ternatin、及び最近同定した yoshinone 類に関するトピックスを紹介したい。

Ternatin 細胞内標的タンパク質の同定

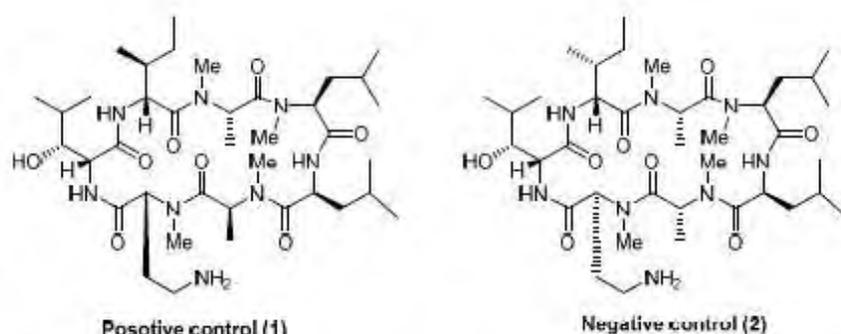
Ternatin は、当研究室においてカワラタケ *Coriolus versicolor* より脂肪蓄積を阻害する活性を指標に単離・構造決定された化合物である²。Ternatin は異常アミノ酸を含む環状ヘプタペプチドであり、EC₅₀=0.16 mg/mL の濃度で脂肪の蓄積を抑える強い活性を示す。さらに、2 型糖尿病モデルマウスを用いた動物実験から、本化合物には血糖値を低下させる顕著な作用もあることが明らかとなった³。従ってこの天然物は、肥満や糖尿病に対する効果的な予防・治療薬として期待されるが、作用機構の詳細は明らかになっていない。

そこで本研究では、開発研究への端緒を開く事を目的として、アフィニティーカラムを利用した ternatin の細胞内標的タンパク質の同定を試みた。

Ternatin アフィニティーカラム作成の戦略として私たちは、N-hydroxy succinimide (NHS)-ビーズに化合物を縮合させる方法を採用した。そのためには、遊離のアミノ基を有する ternatin 誘導体の作成が必要である。Ternatin に関する

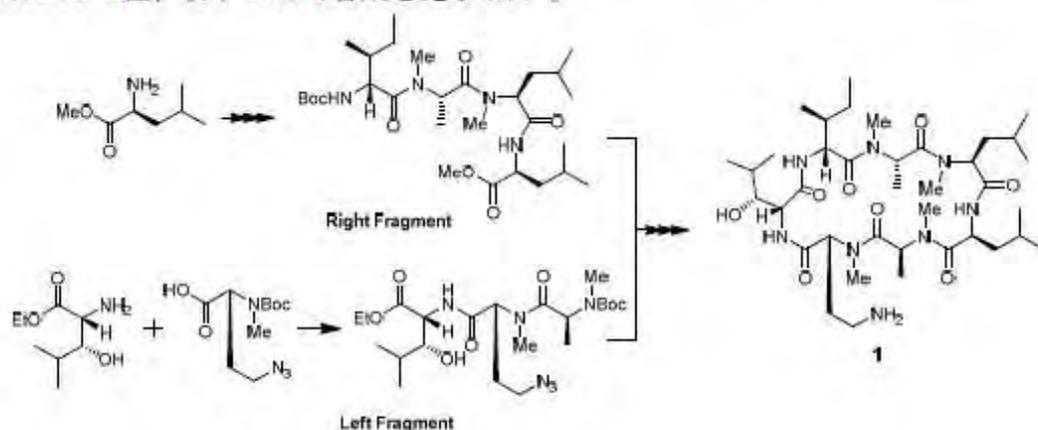


これまでの構造活性相関研究から、6位の *Me-D-Ala* 残基は、他の残基に置換可能であることが示されている。そこで、この位置の側鎖から末端



に一級アミンを有するリンカーを伸ばした化合物(1)を設計した。また、*D-allo-Ile*¹、*Me-L-Ala*⁵、*Me-D-Ala*⁶ 残基をそれぞれ、*D-Ile*¹、*Me-D-Ala*⁵、*Me-L-Ala*⁶ 残基に置換した立体異性体は、活性が大幅に低下することが明らかとなっている⁴。この知見をもとに、化合物1の立体異性体を negative control(2)として設計した。

化合物1及び2は、既に確立されている ternatin 合成にのっとり合成した。即ち、各々対応するアミノ酸を液相法で縮合して右フラグメント、左フラグメントを構築し、それらの縮合と環化を経て作成するものである。また、一級アミンはシュタウディンガー反応によってアジドから得ることとし、アジド誘導体はホモセリンを出発原料として合成した (Scheme 1; 化合物1のみ示す)。最終的に、化合物1、2共に14工程、収率2.3%で合成を完了した⁵。



Scheme 1

これら作成した誘導体の活性を評価したところ、化合物1はオリジナルの ternatin と比較して約35倍の活性低下がみられた ($EC_{50}=5.57$ mg/mL)。しかしながら、negative control2との間には活性に大きな開きが確認されたため、これらは分子プローブとして利用できるかと判断した (Figure 1)。Ternatin 誘導体1、2を用いてアフィニティーカラムを作成し、細胞抽出液から ternatin 結合タンパク質の精製を試みた結果、positive control1を結合させたカラムにのみ見られるバンドを確認した。現在、ペプチドシーケンスによるタンパク質の同定を行っている。

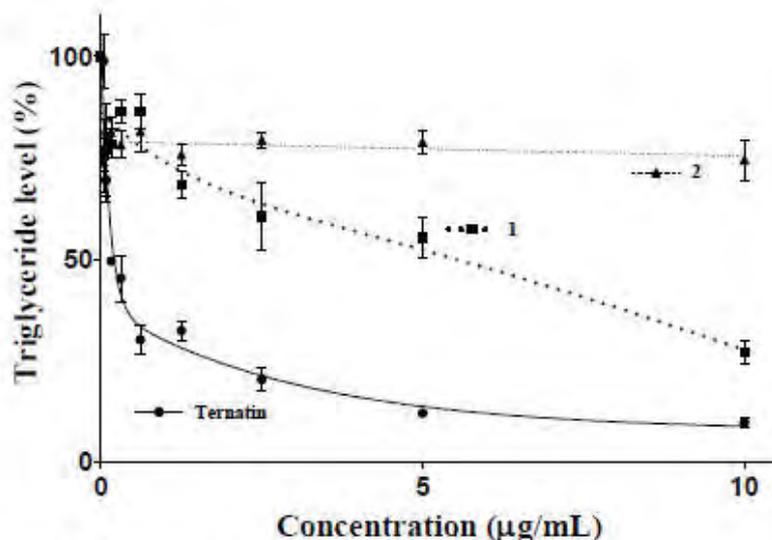


Figure 1. Ternatin 及びその誘導体の脂肪蓄積阻害効果

脂肪細胞への分化阻害活性を示す天然有機化合物、yoshinone

肥満は、脂肪細胞の数の増加と肥大化という二つの事象の相乗効果によって形成される。従って肥満防止には、これらの事象が忌避されることが肝心である。生体内においては、脂肪細胞は脂肪前駆細胞から分化して生じるため、この分化過程を抑制することによって、肥満の直接の原因を断つことが出来るかもしれない。

ところで、マウス線維芽細胞である 3T3-L1 細胞は、インスリン刺激によって脂肪細胞へと分化するという特性を持つため、脂肪細胞分化のモデルとして汎用されている。私達は、この 3T3-L1 細胞を用いて、脂肪細胞分化を阻害する活性を示す天然有機化合物の探索を行った。

沖縄県石垣島で採集した藍藻 *Leptolyngbia* sp. 600 g を含水メタノールにて抽出した。この抽出物について、3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害を指標にして HPLC による精製をすすめ、yoshinon A、yoshinone B1、yoshinone B2 と名付けた化合物をそれぞれ、1.0 mg、0.1 mg、0.1 mg 単離することに成功した。さらに、これら yoshinone 類について各種分光学的解析 (NMR データを Table 1 に示す) から、その平面構造を決定した (Figure 2)。これら化合物は、 γ -ピロン環を有した、互いに類似した構造をしており、特に B1 と B2 に関しては、8 位の不斉炭素における立体が異なるものと推定された。

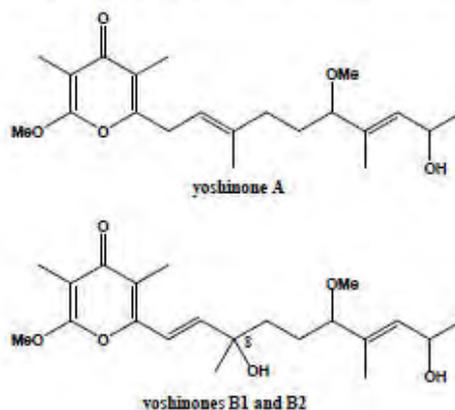


Figure 2. Yoshinone 類の化学構造

Table 1. NMR data of yoshinones A, B1, and B2^a

position	yoshinone A			yoshinone B1		yoshinone B2	
	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{c}}$	multiplicity (J in Hz)	$\delta_{\text{H}}^{\text{c}}$	multiplicity (J in Hz)	$\delta_{\text{H}}^{\text{c}}$	multiplicity (J in Hz)
1	161.7						
2	100.1						
3	179.9						
4	138.2						
5	156.7						
6	32.3	2.86	d (7.0)	6.24	d (15.8)	6.24	d (15.8)
7	118.0	5.16	t (7.0)	6.66	d (15.8)	6.66	d (15.8)
8	119.9						
9	35.9	2.10	m	1.62	m	1.62	m
		2.03	m				
10	32.1	1.79	m	1.72	m	1.72	m
		1.58	m	1.58	m	1.58	m
11	86.4	3.29	dd (7.5, 5.5)	3.29	dd (7.5, 5.5)	3.29	dd (7.5, 5.5)
12	135.0						
13	134.0	5.36	d (8.5)	5.36	d (8.5)	5.36	d (8.5)
14	64.0	4.38	dq (8.5, 6.5)	4.32	dq (8.5, 6.5)	4.32	dq (8.5, 6.5)
15	23.8	1.13	d (6.5)	1.10	d (6.5)	1.10	d (6.5)
16	51.8	3.23	s	3.16	s	3.16	s
17	7.1	2.13	s	2.14	s	2.14	s

続いて、yoshinone 類の活性を評価した。Yoshinone 類の存在下で 3T3-L1 細胞を分化させ、その分化率は、細胞内のトリグリセリドレベルを定量することで代替した (Figure 3)。その結果 yoshinone A は、 $EC_{50}=420$ nM という比較的強い活性を示す一方で、 $50 \mu\text{M}$ の濃度でも顕著な毒性を示さない事が明らかとなった。このことは、yoshinone A が肥満防止に対して、潜在的な能力を秘めている事を示唆する。興味

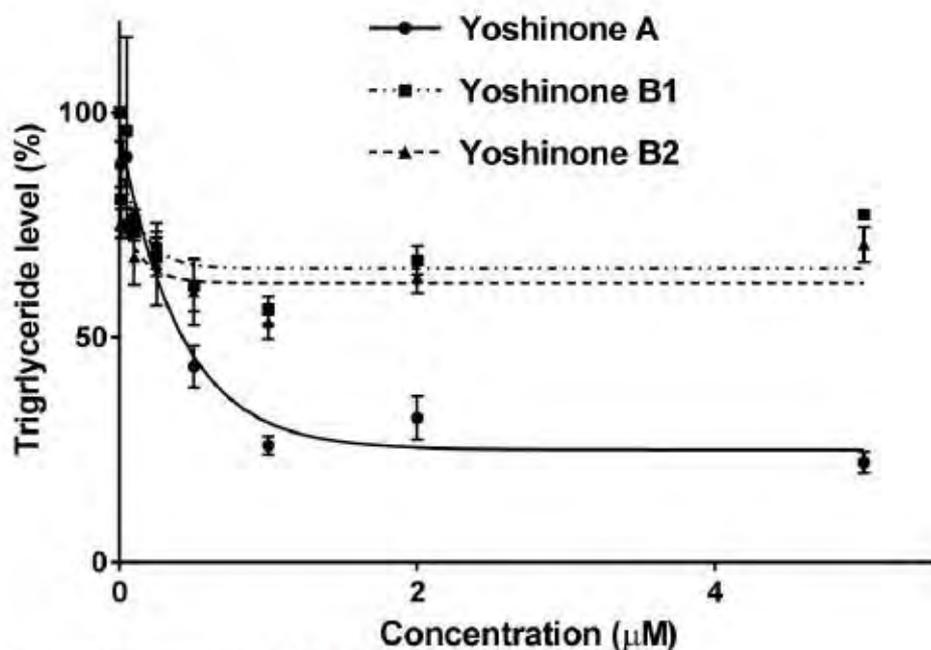


Figure 3 Yoshinone 類の活性評価

深いことに yoshinone B1 と B2 は、脂肪細胞への分化阻害活性を殆ど示さなかった。Yoshinone A と B 類を比較してみると、 γ -ピロン環と側鎖部分の共役の有無が構造的な違いとして挙げられることから、この共役が活性に影響を及ぼしている可能性がある。そこで現在、yoshinone A の作用機構について詳細な解析をすすめている。

1. Ng, N. et al. *The Lancet* in press
2. Shimokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4445-4446
3. Kobayashi, M.; Kawashima, H.; Takemori, K.; Ito, H.; Murai, A., Masuda, S.; Yamada, K.; Uemura, D.; Horio, F. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, 427, 299-304
4. Shimokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 438-446
5. Kawazoe, Y.; Tanaka, Y.; Omura, S.; Uemura D. *Tetrahedron Lett.* in press

Natural Products That Modulate Lipid Metabolism

Yoshinori Kawazoe^a, Yoko Tanaka^a, Keita Yamamoto^a, Arihiro Iwasaki^b, Osamu Ohno^b,
Sachikazu Omura^a, Kiyotake Suenaga^b, Daisuke Uemura^a

(^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, ^bDepartment
of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University)

Obesity is a problem of great urgency all over the world. According to the investigation in 2013, 1/3 of the total population on the earth is obese or overweight. In addition, it is one of the highest risk factors for life style-related diseases including diabetes, heart diseases, and cerebral vascular disorders. Thus, the demand for effective treatments for obesity has been increasing. In view of such circumstance, we have been studied on the isolation, structure determination, and elucidation of mechanism of action of natural products that modulate lipid metabolism to propose them as promising drug leads to treat obesity and diabetes. In this presentation, we will illustrate our recent achievements about two natural products we identified, ternatin and yoshinones.

Ternatin is an unusual amino acids-containing cyclic heptapeptide derived from mushroom, *Coriolus versicolor*. The natural product has been shown to inhibit the fat accumulation. However, the mechanism of action of ternatin remains unclear. In this study, we tried to identify the intracellular ternatin-binding protein to solve the mechanism of action. To this end, we synthesized two ternatin derivatives, positive and negative controls, conjugated them to sepharose resin, and prepared ternatin affinity column. A whole cell extract was loaded onto the affinity column, extensively washed, then binding proteins were eluted and subjected to SDS-PAGE. We observed a protein band which was detected only in the positive control column. The amino acid sequencing of the protein is now on going.

An obese is a mixed-up result both the number and mass of adipocytes. Thus, it is important to inhibit one of these, or both, for the prevention of obese. In this project, we looked for the natural products that block adipose cell differentiation. Our efforts successfully isolated novel natural products, yoshinones A, B1, and B2 we called. Yoshinones are similar structure each other, essentially, share γ -pyrone moiety. An activity evaluation test revealed that yoshinone A inhibits fat cell differentiation with EC_{50} value of 420 nM. On the other hand, the compound did not show remarkable cytotoxicity, suggesting that yoshinone A might be a potent candidate to treat obesity.

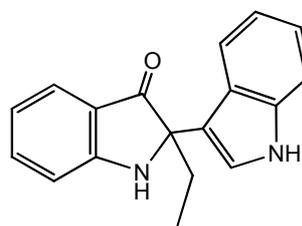
Synthetic study of halichrome A

(Grad. Sch. Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○SUZUKI, Yutaro ;
ABE, Takahiro ; KAWAZOE, Yoshinori ; WATABE, Taeko ; YAMADA,
Kaoru ; UEMURA Daisuke

Keywords: natural products, marine cyanobacteria, HeLa cell

Abstract: Halichrome A which has the bis-indole structure was isolated through metagenomic research project from *Halichondria okadai*.

It is a yellow pigment and shows significant cytotoxicity against B16 mouse melanoma cells. To make biosynthesis clear, we have carried out synthetic study of halichrome A. Moreover, we will report significant cytotoxicity of the synthetic intermediates.



Halichrome A (1)

Halichrome A の合成研究

(神奈川大院理) ○鈴木 佑太郎・阿部 孝宏・川添 嘉徳・渡部 多恵子
・山田薫・上村 大輔

Halichrome A (1)は当研究室でクロイソカイメンから、メタゲノム法を用いて単離されたビスインドール構造を持つ新規化合物である。詳細な機能を解明するために、この新規化合物の効率的な合成法を確立することを、本研究の目的とする。また、Halichrome A を合成する過程で得た合成中間体の B16 マウスメラノーマ細胞に対する活性を調べた結果、活性が認められた。このことから、合成中間体の類縁体を合成することで、新たな医薬リード化合物を模索している。現在は、2 量体を得るための原料を合成している。あらかじめ、インドール環 3 位に酸素を含む物質を用いることで、Halichrome A のインドリン環のカルボニルを構築できると考えている。

Synthetic study of lyngbyacyclamides A and B, cyclic dodecapeptides

(Dept. Chem., Kanagawa Univ.) ○ HORIKOSHI, Miho; GOTO, Hiromi; MASUDA, Shun; MARU, Norihito; UEMURA, Daisuke

Keywords: natural products; total synthesis; cyclic peptide

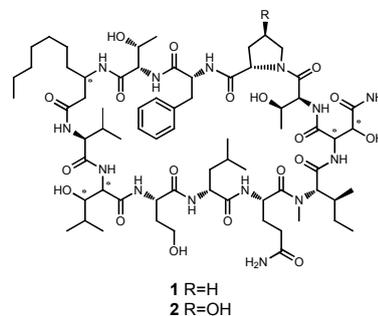
Abstract: Lyngbyacyclamides A and B are cyclic dodecapeptides that were isolated from the marine cyanobacteria *Lyngbya* sp. These natural products contain many uncommon amino acids and show significant cytotoxicity toward B16 cells but not toward brine shrimp. In the current study, we carried out to achieve the total synthesis of lyngbyacyclamides A and B that are cyclized from linear dodecapeptides.

環状ドデカペプチド lyngbyacyclamide A および B の合成研究

(神奈川大理) ○堀越 美帆・後藤 紘美・増田

駿・丸 範人・上村 大輔

藍藻の一種である *Lyngbya* 属は強力な生物活性を示す二次代謝産物を生み出すことで知られている。lyngbyacyclamide A (**1**) および B (**2**) は 2010 年に海洋藍藻 *Lyngbya* sp. から単離された環状ドデカペプチドである。これらは多数の異常アミノ酸を含み、マウスメラノーマ細胞(B16)に対して強力な細胞毒性を示す一方で、ブラインシュリンプに対してはほとんど毒性を示さないことが明らかとなっている¹⁾。しかしながら、単離によって得られる天然物は微量であり、さらなる機能の解明には合成による供給が必要である。本研究では lyngbyacyclamide A および B の全合成を達成し、量的供給を可能にすることを目指した。当研究室では左右の 2 つのフラグメントに分けて合成し、直鎖ドデカペプチドの合成を試みたところ得られた生成物はわずかであった。そこで、アミノ酸のヒドロキシ基の Bn 保護をおこない条件検討を行っている。



- 1) Maru, N.; Ohno, O.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6384-6387

2 J5-01 A

Analysis of metagenomic library from bacteria in marine sponge *Halichondria okadai*.

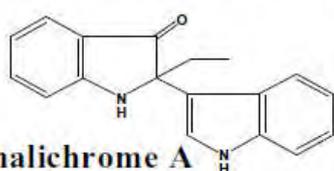
(Faculty of Science, Kanagawa University; Faculty of science and Technology, Keio University) ○ABE, Takahiro; MIYAMOTO, Kenji; SAKAKIBARA, Yasubumi; NAITO, Takayuki; UEMURA, Daisuke

Keywords: metagenome; sponge; *Halichondria okadai*; natural product

Abstract: We isolated a pigment production clone from Fosmid library derived from marine sponge *Halichondria okadai*, and succeed in elucidation of new compounds, halichrome A. Then, we sequencing and analyzing this pigments biosynthesis gene cluster.

クロイソカイメン共生微生物由来メタゲノムライブラリーの解析
(神奈川大学理・慶應大学理工) ○阿部孝宏・宮本憲二・榊原康文・内藤隆之・上村大輔

カイメンには多数の微生物が共生しており、メタゲノム法はこれら共生微生物に関する知見を得るのに有効である。既に演者らはハリコンドリン B¹⁾などの生物活性物質を輩出してきたクロイソカイメン *Halichondria okadai* よりメタゲノムライブラリーを構築することに成功している。さらに新規化合物生産株の単離に成功し、93 回化学会年会において報告した(左図)。



halichrome A

そこで本研究では、本クローンのシーケンス解析を試みた。解析の結果、本クローンは全長 30kb 以上であり、本クローン上に 20 以上の ORF を確認した。現在、さらなる解析を進めている。

1) D. Uemura, K. Takahashi, T. Yamamoto, C. Katayama, J. Tanaka, Y. Okumura, and Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4796-4798 (1985).

3 J7-08 A

Yoshinone A, a potent modulator of fat metabolism.

(Depts. Chem., Kanagawa Univ.^a and Keio Univ.^b) ○KAWAZOE, Yoshinori^a;
OHNO Osamu^b; IWASAKI Arihiro^b; SUENAGA Kiyotake^b; UEMURA, Daisuke^a

Keywords: Yoshinone A; γ -pyrone; Fat Cells; Triglyceride

Abstract: Yoshinone A, a γ -pyrone containing-natural product derived from a cyanobacterium *Leptolyngbya* sp. collected in Ishigaki Island, was first identified as an inhibitor of fat cell differentiation of 3T3-L1 cells. In this study, we examined the effect of yoshinone A to adipocytes and found that the compound decreased the triglyceride level in the cells. Furthermore, administration of yoshinone A derivative to mice with high fat-diet clearly demonstrated that the compound inhibited weight increase *in vivo*. These findings suggested that yoshinone A might be a potent drug lead to treat obesity.

脂質代謝を制御する天然物 yoshinone A

(神奈川大学理、慶應大学理工) ○川添 嘉徳^a・大野 修^b・岩崎 有紘^b・
末永聖武^b・上村 大輔^a

Yoshinone A は、石垣島で採集した藍藻から細胞の脂肪細胞への分化を阻害する物質として同定した天然物である。本化合物は $EC_{50}=420$ nM という比較的低濃度で分化を阻害する。本研究ではまず、yoshinone A の脂肪細胞自身に対する効果を調べた。その結果この化合物は、脂肪細胞内のトリグリセリドレベルを減少させる事が明らかとなった。その効果は強力であり ($IC_{50}=52$ nM)、6 日間の処理で元の 35%にまで低減させる。さらに yoshinone A 誘導体はマウスを用いた動物実験から、高脂肪食投与による体重増加を完全に阻害する事が示された。以上の結果は、本化合物が有力な抗肥満薬リードの候補になりうることを示唆している。

4 J1-15 A

A study on the search for natural products from dinoflagellate which inhibit protein kinase GSK-3 β .

Univ. of Kanagawa Chemical ○SUZUKI, Tomoya; YABE, Joto; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke.

Keywords: Dinoflagellate; GSK-3 β ; Alzheimer disease; large scale culturing

Abstract: GSK-3 β , a protein serine/threonine kinase, is associated with a lot of diseases including Alzheimer disease, cancer, and diabetes. Thus, small molecule compounds modulating an activity of this enzyme might be helpful to treat the diseases stated above. In this study, we are trying to look for novel compounds from large scale cultured dinoflagellate which show an inhibitory effect against GSK-3 β . In this presentation, we will discuss in detail.

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

(神奈川大理) ○鈴木 智也・矢部 丈登・川添 嘉徳・上村 大輔

GSK-3 β はタンパク質セリン・スレオニンリン酸化酵素であり、アルツハイマー病、ガン、糖尿病などの様々な疾患に関連する因子である事が知られている。従って、この酵素の活性を変調させるような化合物は、ここに挙げた疾患に対する治療薬として機能すると考えられる。本研究では大量培養した渦鞭毛藻から、GSK-3 β 阻害の活性を指標として新規天然物の探索を行っている。本発表では、その詳細について議論したい。

4 J1-16 A

Studies on the search for bioactive substances from marine organisms.

(Grad. Sch. Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○KOBAYASHI, Satomi ; KAWAZOE, Yoshinori ; UEMURA Daisuke

Keywords: natural products, marine cyanobacteria, HeLa cell

Abstract: Marine cyanobacteria are known to produce biologically active compounds with extraordinary structures. Therefore, cyanobacteria are expected to be rich sources for medicinal lead compounds. To propose promising drug candidates for the treatment of cancer, we tried to identify the substances that inhibit HeLa cell growth from marine cyanobacteria collected in Ishigaki Island. Our efforts successfully isolated a novel compound with green color. $^1\text{H-NMR}$ study demonstrated that the compound contained porphyrin ring or several hetero cycles and that it was similar structure with chlorophyll.

海洋生物由来の生物活性物質探索

(神奈川大院理) ○小林 里美・川添 嘉徳・上村 大輔

ラン藻は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いる。このことからラン藻は医薬リード化合物の探索源として期待される。

今回私達は、医薬リード化合物を提供することを目的として、石垣島産ラン藻（右図）から HeLa 細胞増殖阻害活性を指標に化合物の探索を試みた。その結果、色素性化合物を精製した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、この化合物はポルフィン環または複数のヘテロ環構造を有する化合物であり、クロロフィルのような色素化合物と類似した構造をもつと考えられる。また、この化合物は強力な HeLa 細胞増殖阻害活性を示すことが明らかとなっている。



Reduction-activatable protecting groups for the synthesis of pro-oligonucleotides

(Fac. Eng., Kanagawa Univ.) ○SANEYOSHI, Hisao; IKETANI, Koichi; KONDO, Kazuhiko; HIYOSHI, Yuki; OKAMOTO Itaru; ONO Akira

Keywords: Reductive condition; Protecting group; Pro-oligonucleotides

Abstract: Oligonucleotide derivatives such as antisense oligonucleotides and siRNAs have gained a lot of attention as potential chemotherapeutic agents. Their highly specific hybridization to mRNA can selectively inhibit gene expression. However naked oligonucleotides do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester back bones. One possible strategy to improve cellular uptake is a pro-drug concept that is the use of masking of negatively charged phosphodiester moieties by biodegradable protecting groups. In this study, we focused on the development of reduction activated protecting group and assessed deprotection properties in oligonucleotides.

細胞内還元条件で脱保護可能な保護基の開発とプロオリゴヌクレオチドへの展開

(神奈川大工)○實吉 尚郎・池谷 浩一・近藤 一彦・日吉 祐貴・岡本 到・小野 晶

核酸医薬は、オリゴヌクレオチドを基本骨格とする医薬品の総称である。しかしながら、オリゴヌクレオチド（合成核酸）は、糖-リン酸バックボーン上に多数の負電荷を有しており、細胞膜透過性が極めて低い問題点を抱えている。その解決策の一つにプロドラック型オリゴヌクレオチド(プロオリゴ)が知られている。プロオリゴは、リン酸ジエステル部位が保護されているため、核酸分解酵素に抵抗性があり血中で安定である。また、負電荷を持たないため非極性の細胞膜を透過する。本研究では、リン酸ジエステル部位の保護基を設計、合成しその有用性を検討したことを報告する。

Photocatalytic Hydrogen Production from Water using Ortho-Metalated Tetranuclear Palladium(II) Complexes

(Kanagawa Univ.) ○YAN, Yin-Nan; KAWAMOTO, Tatsuya

Keywords: Palladium Complex; Ortho-Metalation; Hydrogen Production; Complex Catalyst

Abstract: In order to develop new water reduction catalyst, tetrakis[2-(1-naphthyl-methyleneamino)benzenethiolato-*C,N,S*]tetrapalladium(II) ($[\text{Pd}_4(1\text{-nabt})_4]$) and tetrakis[2-(phenylmethyleneamino)benzenethiolato-*C,N,S*]tetrapalladium(II) ($[\text{Pd}_4(\text{phbt})_4]$) with ortho-metalated tetranuclear structure were prepared.^[1, 2] It was found that the catalytic system composed of a photosensitizer, a complex catalyst, $[\text{Pd}_4(1\text{-nabt})_4]$, and a sacrificial reagent shows high activity for hydrogen production. The catalytic activity of the palladium(II) complexes for water reduction will be discussed.

オルトメタル化四核パラジウム(II)錯体を利用した水の光還元反応

(神奈川大理) ○巖 寅男・川本 達也

水の光還元反応による水素製造を目的とした金属錯体の開発のためにオルトメタル化四核パラジウム(II)錯体である $[\text{Pd}_4(1\text{-nabt})_4]$ および $[\text{Pd}_4(\text{phbt})_4]$ を製作した^[1, 2]。 $[\text{Pd}_4(1\text{-nabt})_4]$ を触媒として光増感剤と犠牲剤を含むマルチコンポーネントシステムを利用した水の光還元反応による水素発生を試みたところ、高い触媒活性が観測された。当日は、 $[\text{Pd}_4(\text{phbt})_4]$ も含めたパラジウム(II)錯体の触媒作用について討論する。

[1] T. Kawamoto, *et. al.*, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2427.

[2] T. Kawamoto, *et. al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348, 217.

Visible Light-Driven Hydrogen Production from Water by Non-Innocent-Type and Schiff Base Nickel Complexes

(Fac. Sci., Kanagawa Univ.; Fac. Sci. Eng., Shimane Univ.) ○INOUE, Satoshi; KATAOKA, Yusuke; HANDA, Makoto; KAWAMOTO, Tatsuya

Keywords: Hydrogen Production; Nickel Complex; Non-Innocent; Schiff Base

Abstract: Non-innocent-type nickel complexes obtained from Schiff base nickel complexes with N, S donor atoms are redox-active species which are able to transfer two electrons, and it has been found that such non-innocent-type complexes exhibit high catalytic activity for visible light-driven reduction reaction of water. Herein, we report equilibrium relations between the non-innocent-type and Schiff base nickel complexes with different substituents and effect of these substituents on the water reduction of nickel complexes as catalysts.

ノンイノセント型およびシッフ塩基ニッケル錯体を用いた可視光による水からの水素製造

(神奈川大理・島根大総合理工) ○井上 哲・片岡 祐介・半田 真・川本 達也

N, S ドナー原子を有するシッフ塩基ニッケル錯体より得られるノンイノセント型ニッケル錯体は、2 電子移動が可能な酸化還元活性種であり、そのようなノンイノセント型錯体は水の可視光による還元反応において高い触媒活性を示すことが見出された。ここで私たちは異なる置換基を有するノンイノセント型とシッフ塩基ニッケル錯体間での平衡関係と触媒としてのニッケル錯体の水の還元反応におけるそれら置換基の効果について報告する。

Nickel(III) Complex for the Conversion of Superoxide into Molecular Oxygen

(Kanagawa Univ., Shimane Univ.) ○ SHIMODAIRA, Takashi; KATAOKA, Yusuke; KAWAMOTO, Tatsuya

Keywords: Nickel Complex; Sulfur-Containing Schiff Base; Dinuclear Structure; Ni-SOD Model

Abstract: Several nickel complexes obtained by heating a sulfur-containing Schiff base complex with fluorine atoms at the ortho positions of the pendant phenyl groups have significantly different properties from one another. Especially, a sulfur-bridged nickel(III) complex composed of N_2S_2 square-planar units exhibits similar features to nickel-containing superoxide dismutase (Ni-SOD). Then, we have expected that it catalyzes the conversion of superoxide to molecular oxygen. In this presentation, we will report the catalytic behavior of the nickel(III) complex in the oxidation reaction of superoxide ion using potassium superoxide as substrate.

超酸化物を分子状酸素へと変換するニッケル (III) 錯体

(神奈川大理・島根大総理工) ○下平 峰・片岡 祐介・川本 達也

側鎖フェニル基のオルト位にフッ素原子を有する含硫シッフ塩基ニッケル錯体を加熱することにより、性質が著しく異なる数種の錯体が得られた。その中で N_2S_2 平面正方形構造を有する硫黄架橋ニッケル (III) 錯体は、ニッケルを含む超酸化物不均化酵素 (Ni-SOD) と類似の性質を示すため、超酸化物から分子状酸素への変換に触媒作用を示すことが期待された。本会では、超酸化カリウムを基質として用いた超酸化物イオンの酸化反応におけるニッケル (III) 錯体の触媒作用について発表する。

Synthesis and molecular structure of open-Dawson POM dimer containing ten indium cluster

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ○ INOUE, Yusuke; OHTAKI, Takuya; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

Keywords: Polyoxometalate; Indium; X-ray crystallography; Open-Dawson type POM

Abstract: The open-Dawson polyoxometalate (POM) is dimerized species of the tri-lacunary Keggin POM, $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ linked by only two W-O-W bonds. The open pocket of the open-Dawson POMs can accommodate multiple metals, and therefore, this class of POMs constitute a promising platform for the development of metal-substituted-POM-based materials and catalysis. In this study, indium-containing open-Dawson POM was synthesized by the reaction of $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ with indium chloride. Single-crystal X-ray analysis revealed that two open-Dawson type POMs containing two Indium(III) atoms are bridged by hexa indium(III) cluster, forming a dimer structure.

インジウム(III)10核クラスターを含有する open-Dawson 型ポリオキソメタレート二量体の合成と分子構造

(神奈川大理) ○井上雄介、大滝卓也、松永諭、野宮健司

2つの Keggin 型三欠損種 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ が2本の W-O-W 結合のみで連結した open-Dawson 型 POM が報告されている。この POM の開口部には複数の金属を導入できる。

本研究では、 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ と InCl_3 を反応させることで

インジウム(III)含有 open-Dawson 型 POM (Fig.1) を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、2つのインジウム(III)を内包した open-Dawson 型 POM 同士をインジウム (III) 6核クラスターで架橋した二量体であることが明らかとなった。

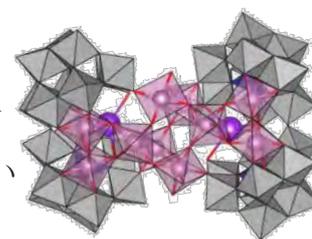


Fig.1 Indium-containing open-Dawson POM

Hydration of Diphenylacetylene Catalyzed by Phosphanegold(I) Cationic Species Stabilized with Polyoxoanion

(Kanagawa Univ. Faculty of Science) ○ARAI, Hidekazu; HATAYAMA, Akifumi; YOSHIDA, Takuya; NOMIYA, Kenji

Keywords: Phosphanegold(I) cationic species; Keggin-type polyoxometalate; Catalyst precursor; Hydration; Diphenylacetylene

Abstract: A mixture of phosphanegold(I) complex and Keggin-type polyoxometalate (POM) was used as the catalyst precursor for hydration of diphenylacetylene. Monomeric phosphanegold(I) cationic species stabilized with Keggin-type POM was catalytically active species. Reaction mechanism of this reaction was discussed.

ポリオキソアニオンで安定化されたホスファン金(I)カチオン種を触媒としたジフェニルアセチレンの水和反応

(神奈川大理) ○新井 秀和・畑山 亮史・吉田 拓也・野宮 健司

ホスファン金(I)錯体と Keggin 型ポリオキソメタレート (POM) の混合物を触媒前駆体としたジフェニルアセチレンの水和反応の触媒活性を検討した。Keggin 型 POM で安定化された単核のホスファン金(I)カチオン種 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ が触媒活性種であることを明らかにした。この反応の反応機構を考察した。

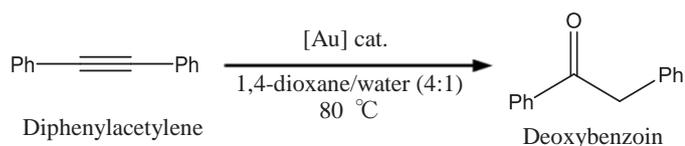


Table 1. Results of catalytic reaction

Catalyst	Conversion (= Yield) (%)
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ (1)	93.7
$[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3(\mu_3\text{-O})\}\}[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (2)	89.0
2 + HBF_4	59.4
2 + NaBF_4	8.4
$[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ (3)	0.5

Reaction conditions : Catalysts 0.01 mmol (0.7 mol%), Additives 0.01 mmol (0.7 mol%), Diphenylacetylene 1.50 mmol, 1,4-dioxane/water = 4:1 mixed solvent (6 mL), N_2 1 atm, temperature 80 °C, reaction time 24 h.

Introduction of the organic functional groups to open-Dawson POM using silane coupling reagent

(Dept. Chem., Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○HARA, Daichi; NOMIYA, Kenji;
MATSUNAGA, Satoshi; INOUE, Yusuke

Keywords: Open-Dawson type POM; Carboxy Group; Phenyl Group;
Organosilyl Group; Inorganic-Organic Hybrid Compound

Abstract: An organic components can be introduced into the lacunary site of the lacunary POMs by silane coupling reagent, resulting in the formation of inorganic-organic hybrid compounds. However, no example of inorganic-organic hybrid compounds based on the open-Dawson POM has been reported. In this study, the open-Dawson POM-based inorganic-organic hybrid compound was synthesized by incorporating organic components having phenyl groups into the open pocket of open-Dawson POM. The molecular structure was determined by X-ray crystallography.

シランカップリング剤を用いた open-Dawson 型ポリオキソメタレートへの有機官能基の導入

(神奈川大理) ○原 大地・野宮 健司・松永 諭・井上 雄介

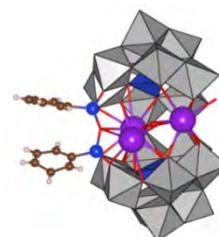


Fig.1
[K{K(H₂O)₃}₂ α,α-Si₂W₁₈O₆₆{O(SiPh)₂}]²⁻

欠損型ポリ酸塩 (POM) は種々のシランカップリング剤を用いることで、欠損部位にシロキサン結合を介して有機鎖を導入し無機-有機ハイブリッド POM を合成することが出来る。近年報告された open-Dawson 型 POM にもその開口部に有機鎖を導入可能と考えられるが、これまでに報告例はない。本研究では、K⁺を内包した open-Dawson 型 POM とフェニル基を有するシランカップリング剤の反応から、開口部にシロキサン結合を介してフェニル基を導入することに成功した。X 線構造解析から分子構造を決定した。

Mn-containing Open-Dawson polyoxometalate

(Dept. Chem., Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○MATSUNAGA, Satoshi; INOUE, Yusuke; NOMIYA, Kenji

Keywords: Polyoxometalate; Mn; Open-Dawson structure; X-ray crystallography

Abstract: Mn-containing open-Dawson POM was synthesized by a reaction of the open-Dawson POM containing K^+ ions with $Mn(OAc)_2$ and $KMnO_4$. Single-crystal X-ray analysis revealed that three Mn ions and one K ion were included in the cavity of the open-Dawson moiety.

Mn を導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートの構造と性質

(神奈川大理) ○松永 諭・井上 雄介・野宮 健司

近年、二つの Keggin 型三欠損種が縮合した open-Dawson 型ポリ酸塩 (POM) が報告された。Open-Dawson 型 POM は大きな開口部を有し、そこへ最大 6 個までの金属イオンを配列することができる。本研究では、3 つの Mn イオンを開口部に導入した open-Dawson 型 POM $[KMn^{III}_2Mn^{II}(OH_2)_2(\mu-OH)_3(Si_2W_{18}O_{66})]^{10-}$ (**1**) の合成に成功し、その構造と物性について調べた。 K^+ イオンを内包した open-Dawson 型 POM と $Mn(OAc)_2$ と $KMnO_4$ を反応させることで、Mn イオンを含む open-Dawson POM (**1**) を合成した。X 線構造解析の結果、open-Dawson 型 POM の開口部に Mn イオンが 3 つと K イオンが 1 つ導入された構造であることが明らかとなった。BVS 計算の結果、3 つの Mn の価数はそれぞれ 3+, 3+, 2+ の混合原子価状態であることが示唆された。

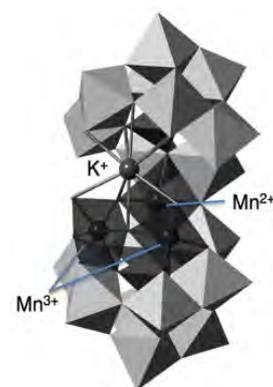


Fig. 1 The structure of **1**

Synthesis and molecular structure of dimeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate bridged by two Cp*Rh groups

(Fac. of Sci., Kanagawa Univ.) ○MATSUKI, Yuhsuke; HOSHINO, Takahiro; TAKAKU, Shouko; NOMIYA, Kenji

Keywords: Monomeric, tri-titanium(IV)-substituted species; Dawson type polyoxometalate; Cationic organometallic species; X-ray crystallography; Cp*Rh group

Abstract: Dimeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate bridged by two Cp*Rh groups was synthesized by a reaction of monomeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate and [Cp*RhCl₂]₂. The product was characterized by X-ray crystallography, elemental analysis, FT-IR, TG/DTA and (¹H, ³¹P, ¹³C) NMR.

二つの Cp*Rh 基で架橋されたチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩二量体の合成と分子構造

(神奈川大理) ○松木 悠介・星野 貴弘・高久 祥子・野宮 健司

我々は Dawson 型ポリ酸塩三欠損種[P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻に Ti^{IV}を三つ組み込んだ Ti^{IV}三置換単量体[P₂W₁₅Ti₃O₅₉(OH)₃]⁹⁻ (1)を合成している。この単量体は未置換体[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻よりも置換表面の負電荷密度が高く、カチオン性有機金属種が直接作用して有機金属種担持ポリ酸塩が形成される。従来 M (Nb^V, V^V)の三置換単量体よりも負電荷がさらにも高いため、新たな構造の有機金属種担持ポリ酸塩の形成が期待できる。本研究では Ti^{IV}三置換単量体(1)と [Cp*RhCl₂]₂の反応から二つの Cp*Rh 基で架橋された Ti^{IV}三置換 Dawson 型ポリ酸塩二量体[{P₂W₁₅Ti₃O₆₀(OH)₂]₂(Cp*Rh)₂]¹⁶⁻ (2)を合成し、X線構造解析を行った。

単結晶 X線構造解析の結果、二つの Dawson unit [P₂W₁₅Ti₃O₆₀(OH)₂]¹⁰⁻を二つの Cp*Rh 基で架橋した構造であった。

BVS 計算から unit 内の Ti-O-Ti 結合の二つの稜共有酸素がプロト

ネーションしていた。このような二量体構造は従来有機金属種担持 M (Nb^{IV}, V^V)三置換 Dawson 型ポリ酸塩には見られない非常に珍しい構造であった。

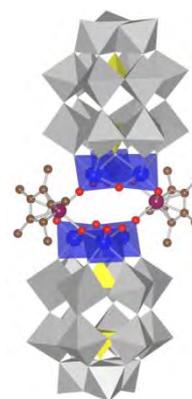


Fig.1 Complex 2

1PC-004

N5 ドナーセットからなる単核コバルト混合配位子錯体の酸素及び過酸化物に対する反応性の検討

(神奈川大工) ○西浦 利紀・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

Investigation on the reactivity of mixed ligand mononuclear cobalt(II) complexes bearing N5 donor sets toward dioxygen and peroxides

(Kanagawa Univ.) Toshiki NISHIURA, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

【緒言】生体内の酸化酵素は、配位不飽和な遷移金属中心への酸素分子の酸化的付加により酸素付加錯体を形成する。よって遷移金属-酸素錯体の研究は、酵素反応機構の解明や、触媒を含む機能性物質の開発を行う上での基礎研究と位置づけられる。本研究では、2 座窒素配位子であるビス(イミダゾリル)ボレート ($[B(Im^{N-Me})_2Me(X)]^-$; $L^X: X = OiPr, Me, nBu, Ph$) と 3 座窒素配位子であるヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート ($[HB(Pz^{Me2,4R})_3]^-$; $Tp^{Me2,4R}: R = Me, H, Br$) あるいはフェニルトリス(オキサゾリニル)ボレート ($[PhB(Ox^{Me2})_3]^-$; To^{Me2}) の組み合わせからなる N5 ドナーセットに保持された単核 Co(II)錯体(図 1)を合成し、それらの酸素及び過酸化物に対する反応性を検討した。

【実験】 $Co(OAc)_2$ に $Tp^{Me2,4R}$ あるいは To^{Me2} を作用させることで $[Co^{II}(OAc)(Tp^{Me2,4R})]$ 、 $[Co^{II}(OAc)(To^{Me2})]$ を得た。各々の錯体に L^X を反応させることで、 $[Co^{II}(L^X)(Tp^{Me2,4R})]$ ($CoTp^{R,X}$)、 $[Co^{II}(L^X)(To^{Me2})]$ ($CoTo^{Ph}$) を得た。

【結果と考察】 $CoTp^{R,X}$ は R 及び X がいずれの組み合わせにおいても可逆的な酸素吸脱着能を有していた。このうち $CoTp^{H,OiPr}$ の酸素付加体について単結晶 X 線解析による分子構造決定に成功し、単核 Co(III)スーペルオキソ錯体 $[Co^{III}(O_2)(L^{OiPr})(Tp^{Me2,4H})]$ ($Co(O_2)Tp^{H,OiPr}$) であることを確認した。一連の $Co(O_2)Tp^{H,X}$ において、 L^X の置換基 X に応じ

た酸素親和性の序列は $Ph > OiPr > Me > nBu$ の順であったが、これは X の立体的特性に基づく金属中心近傍の構造上の差異に起因すると考えられる。また L^{Ph} 錯体 $CoTp^{R,Ph}$ における酸素親和性の序列は、 $Tp^{Me2,4R}$ における R の電子供与能の序列 ($Me > H > Br$) と一致した。よって配位子の置換基の立体及び電子的特性に応じて $CoTp^{R,X}$ の酸素親和性が制御されることが明らかになった。

$CoTp^{R,X}$ と同様

な合成条件により得た錯体種は、ESI-MS スペクトルにおいて目的の $To^{Me2}-L^{Ph}$ 混合配位子錯体 $CoTo^{Ph}$ に由来する分子イオンピークが観測された。この錯体は酸素や過酸化水素 (Et_3N 存在下) とは反応しなかった。

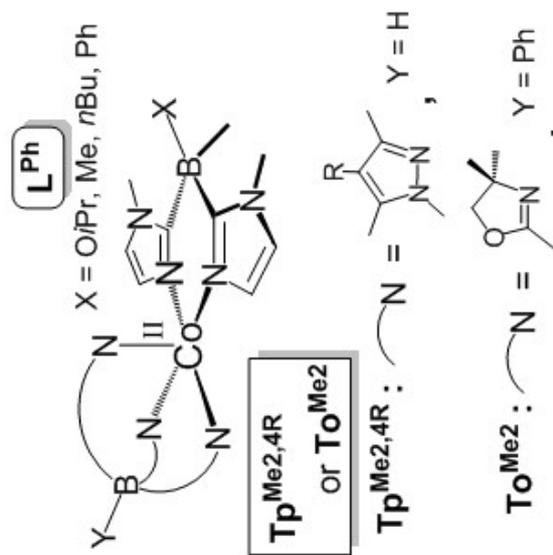


図 1. 単核 Co(II)混合配位子錯体

固定化錯体触媒を志向したアニオン性三脚型窒素三座配位子 およびニッケル錯体の合成

(神奈川大工) ○高村 宏輔・中澤 順・引地 史郎

Synthesis of novel N3 anionic ligands for immobilized metallocomplex catalysts and characterization of their nickel complexes

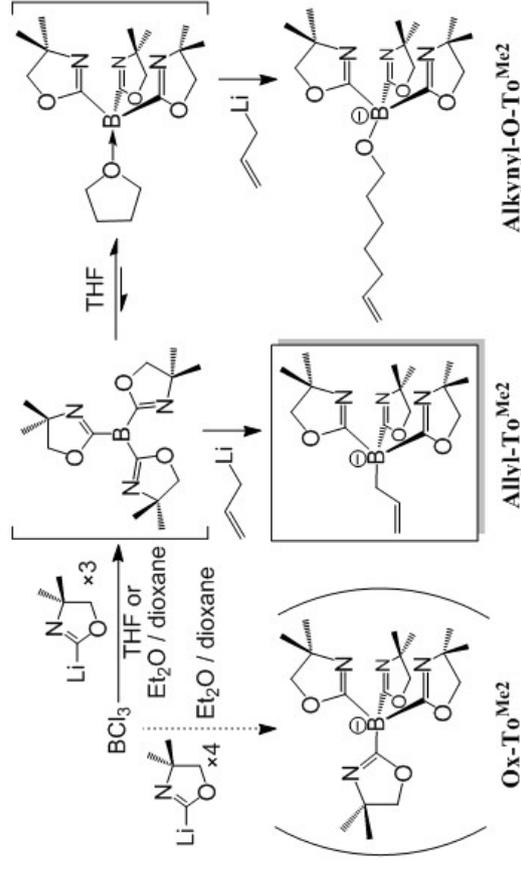
(Kanagawa Univ.) Kosuke TAKAMURA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

【緒言】触媒活性を有する金属錯体を種々の固体担体上に固定化した“固定化錯体触媒”の開発が近年活発に展開されている。本研究では、いくつかの錯体触媒への適用例が報告されている三脚型アニオン性窒素三座配位子トリス(オキサゾリニル)ボレート (=To^{Me2})に着目し、そのホウ素中心に担体への固定化に際してリンカーとなるアリル基の導入を検討した。

【実験・結果】BCl₃に3当量のリチオ化したオキサゾリンを作用させたのちにアリルリチウムを反応させることで、アリル基含有配位子 **Allyl-To^{Me2}** の合成を試みた(Scheme 1)。THF 中での反応により得られた生成物を ¹H-NMR および ESI-MS スペクトルにより解析したところ、**Allyl-To^{Me2}** およびその THF 付加体に帰属される2種類の生成物の存在が確認された。そこでこの混合物に NiCl₂•6H₂O を作用させた後に *m*-クロロ安息香酸カリウム塩を反応させることにより得られた緑色固体は、ESI-MS スペクトルにおいて目的とした配位子由来の錯体{[Ni(O₂CC₆H₄Cl)(**Allyl-To^{Me2}**)] + H}⁺およびその THF 付加体{[Ni(O₂CC₆H₄Cl)(**Allyl-To^{Me2}**)] + C₄H₈O + H}⁺に帰属されるイオンピークが観測された。この緑色混合物のアセトニトリル溶液から X 線解析が可能な単結晶が得られ、その分子構造は[Ni^{II}(O₂CC₆H₄Cl)(**Alkynyl-O-To^{Me2}**)]で

あることが判明した。これは Scheme 1 に示すように、THF が付加したボラン中間体とアリルリチウムが反応したためであると推察される。

そこで配位子合成時の反応溶媒を Et₂O と 1,4-dioxane の混合溶媒としたところ、目的とした **Allyl-To^{Me2}** の生成が確認されたが、テトラキス(オキサゾリニル)ボレート (=Ox-To^{Me2})も副生していることが明らかとなった。



2PE-007 Characterization of Ferric Superoxo and Hydroperoxo Complexes Formed by Reaction of a Mononuclear Nonheme Ferrous Complex with O₂

(Kanagawa Univ.) Frédéric ODDON, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

It has been demonstrated that high-valent iron-oxo species are strong and versatile oxidants. But, over the past two decades, increasing interest has been paid to the iron-dioxygen intermediates since they have been proposed to be active oxidants and not only precursors of the high-valent iron-oxo intermediates.

The tris(pyrazolyl)borato iron(II) complexes have been found to be capable of stabilizing mononuclear end-on iron-dioxygen adducts only in the presence of another bidentate scorpionate ligand containing two imidazolyl groups. The present work focuses on the spectroscopic characterization and reactivity studies of the iron(III)-superoxo and -hydroperoxo species supported by a tridentate hydrotris(pyrazolyl)borate and bidentate imidazolyl-based ligands.

The reaction of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ (**1**, $\text{Tp}^{\text{Me}_2} = \text{hydrotris}((3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borate})$ and $\text{L}^{\text{Ph}} = \text{methylphenyl-bis}(\text{imidazolyl})\text{borate}$) with O₂ at -60 °C, leads to the formation of an end-on iron(III)-superoxo adduct as evidenced by UV-visible and resonance Raman spectroscopies.

Investigation in H-atom abstraction revealed that **2** reacts only with substrates having a weak X-H bond (where X = O or N; BDE of X-H < 72.6 kcal mol⁻¹) such as 2-hydroxy-2-azaadamantane (AZADOL) and phenylhydrazine.

The reaction of **2** with these substrates affords a new species assigned to an iron(III)-hydroperoxo adduct (**3**) characterized by an absorption band in the 542-547 nm range, and resonance Raman features at 598 and 778 cm⁻¹ corresponding to the vibration of the Fe-O and O-O bonds, respectively. However, **2** is unable to abstract an hydrogen atom from BNAH (1-benzyl-1,4-dihydropyridinamide) of which the C-H BDE is 67.9 kcal mol⁻¹. Furthermore, **2** reacts with pentamethylferrocene in the presence of trifluoroacetic acid. In contrast, the 1 e⁻ reduction of **2** by pentamethylferrocene does not occur without any additive. These observations suggest that the conversion from **2** to **3** might proceed through PCET or PT/ET rather than direct H-atom abstraction by the superoxide moiety of **2**.

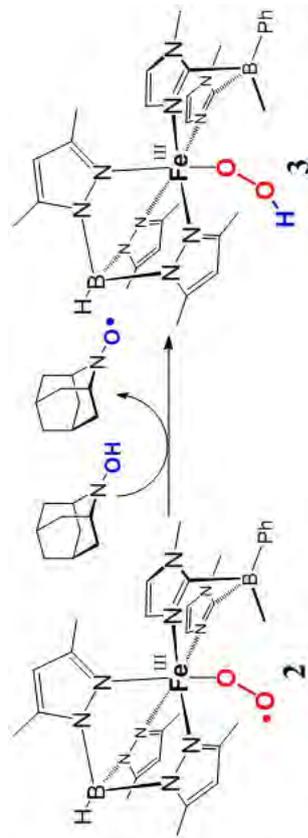


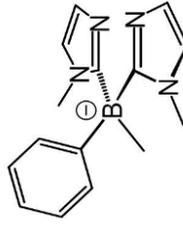
Fig. 1. Reaction of **2** with AZADOL

(神奈川大工) 〇林 優人・千葉 洋輔・渡辺 和輝・中澤 順・引地 史郎

Aerobic Oxidation Catalyses of Nonheme Metalloenzyme Model Complexes

(Kanagawa Univ.) Yuto HAYASHI, Yosuke CHIBA, Kazuki WATANABE, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

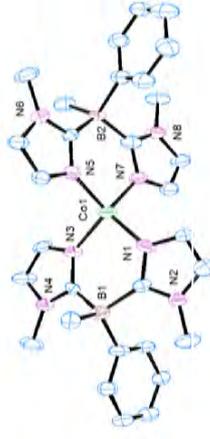
【緒言】酸素分子を酸化剤とする有機化合物の触媒的酸化反応は、有害な副生成物を生じない低環境負荷型プロセスである。最近、非ヘム鉄酸化酵素のモデル錯体がアルコールや炭化水素の酸素酸化を触媒することが見出されている。^[1]本研究では、非ヘム金属酵素の活性点構造を模したイミダゾリル基含有二座アニオン性キレート配位子 $[B(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MePh}]^- (= \text{L}^{\text{Ph}}; \text{図} 1)$ を用いて鉄錯体を合成し、それらの分子状酸素を酸化剤とする炭化水素類に対する酸化触媒活性を検討した。さらに鉄錯体の類縁体であるコバルト錯体にも併せ、 H_2O_2 や *tert*-BuOOH (= TBHP) などの過酸化物を酸化剤とした炭化水素類に対する酸化触媒活性を検討した。

図 1. L^{Ph} の構造

【実験】金属塩 FeCl_2 および CoCl_2 に対して、リチオ化した配位子 LiL^{Ph} を作用させることで、鉄(II)およびコバルト(II)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2] (\mathbf{1})$ 、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2] (\mathbf{2})$ を合成した。これら鉄およびコバルト(II)錯体の酸化触媒活性を検討した。酸素酸化反応については、THF や ethylbenzene を基質とし、さらに 2-hydroxy-2-azaadamantane (= AZADOL) の添加効果についても検討した。また過酸化物を酸化剤とした場合には cyclohexene を基質とした。

【結果と考察】錯体 $\mathbf{1}$ および $\mathbf{2}$ は ^1H NMR、IR、元素分析により合成を確認した。また Co(II)錯体 $\mathbf{2}$ については単結晶 X

線解析により分子構造を決定した(図 2)。同じ組成からなる Ni(II)錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ において Ni(II) 中心は平面 4 配位構造であること^[2]とは異なり、 $\mathbf{2}$ において Co(II) 中心は四面体型であった。

図 2. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ の分子構造

酸素酸化触媒活性を検討したところ、鉄錯体 $\mathbf{1}$ は THF の α 位の酸化を触媒することが明らかとなった。また ethylbenzene を基質とした場合、acetophenone の生成が認められたが高温でなければ反応は進行しなかった。ここで AZADOL を添加することにより acetophenone の収率が向上した。以上の結果より、鉄錯体 $\mathbf{1}$ は酸素分子を活性化するのではなく、ラジカル自動酸化の過程で生じるペルオキシドと反応していることが考えられる。

また錯体 $\mathbf{1}$ 、 $\mathbf{2}$ のいずれにおいても H_2O_2 を酸化剤とした cyclohexene の酸化は進行しなかった。一方 TBHP を酸化剤とした場合、アリル酸化が進行し、その活性は $\mathbf{2} > \mathbf{1}$ であった。

[1] Y. Morimoto, Y. M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2500–2502.

[2] S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529–5537.

Efficient Decomposition of Perfluorinated Ionic Liquid Anions Using Subcritical and Supercritical Water

(Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○HORI, Hisao; TAKAHASHI, Akihiro; NODA, Yoshinari; SAKAMOTO, Takehiko

Keywords: Ionic Liquid; Subcritical Water; Supercritical Water; Fluorine; Recycle

Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications. In particular, perfluorinated ILs, which have perfluoroalkyl moiety in their anion parts, are being introduced in many electrochemical devices owing to their non-flammability, high thermal stability, and so forth.

Wider use of ILs will require that waste treatment be established. Incineration is one method for decomposing these chemicals. However, incineration requires high temperatures to break the C–F bonds, and formed HF gas can seriously damage the firebrick of an incinerator. If perfluorinated IL anions could be decomposed to F⁻ by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of F⁻ ions could be used, whereby Ca²⁺ is added to the system to form CaF₂, which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow for the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

In the present work, we investigated the decomposition of typical perfluorinated IL anions, [(CF₃SO₂)₂N]⁻ and [(C₄F₉SO₂)₂N]⁻, in subcritical and supercritical water with oxidizing agent or reducing agent. We detail an effective methodology for the IL anions to F⁻ ions.¹⁾

¹⁾ H. Hori *et al*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 13622-13628.

Decomposition of new fluorochemical surfactants bearing organic cations in subcritical water

(Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○YOKOTA, Hiroaki; HORI, Hisao

Keywords: Fluorine; Decomposition; Subcritical water; Supercritical water; Surfactant

Abstract: Decomposition of typical fluorochemical surfactants bearing organic cations, that is, $[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$), which are mainly used as photo-acid generators in the electronics industry, in subcritical and supercritical water in the presence of oxidizing agent or reducing agent, was investigated. The results were compared with the results for the corresponding potassium salts, and an effective methodology for these surfactants to fluoride ions is detailed.

有機カチオンを持つ新規フッ素系界面活性剤の亜臨界水分解反応
(神奈川大理) ○横田 弘明・堀 久男

フッ素系界面活性剤は耐熱性や耐薬品性に優れているため様々な産業で使用されてきた。しかしながら 2000 年以降、一部の物質について環境影響が懸念されたため、分解・無害化方法の研究が盛んに行われている。しかし、これまでに研究対象となった物質は、ペルフルオロアルキル基を持つアニオンと無機カチオン（金属イオンもしくはプロトン）から構成されるもので、有機カチオンを持つ場合についての報告例は、実際に使用されているのもかわらず皆無であった。そこで本研究では電子産業プロセスで光酸発生剤等として使用されつつある新しい界面活性剤 $[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$)について、種々の還元剤（Fe、FeO）あるいは酸化剤（O₂）を添加した亜臨界水または超臨界水反応でフッ化物イオンまで分解することを検討したので報告する。

1PA-081

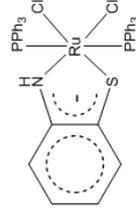
2-アミノチオフェノールを配位子とするルテニウム錯体の合成

(神奈川県)○阿部実咲・瀬戸都哉・片岡祐介・川本達也

Synthesis of ruthenium complexes coordinated with 2-aminothiophenol

(Kanagawa Univ.) Misaki ABE, Fumiya SETO, Yusuke KATAOKA, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】水からの酸素生成反応における触媒としてルテニウム錯体が有効であることに加えてノインノセントな配位子の寄与が指摘された¹⁾。一方、



錯体 1

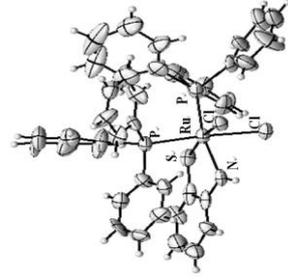
2-アミノチオフェノールと[RuCl₂(PPh₃)₃]の反応からノインノセントな配位子を有するルテニウム錯体(錯体 1)が生成することが報告されている²⁾。そこで、酸素生成触媒開発のために錯体 1 の合成を試みたところ、数種のルテニウム錯体の形成を X 線結晶解析により確認できたので報告する。

【実験】空气中、2-アミノチオフェノールと[RuCl₂(PPh₃)₃]との反応により得られたジクロロメタン溶液にヘキサミンを加えることで錯体 1(赤色)を得た。また、窒素雰囲気下、同様の操作にて錯体 1(赤色)、錯体 2(緑色)、錯体 3(黄色)、錯体 4(黄橙色)、錯体 5(薄緑色)を得た。

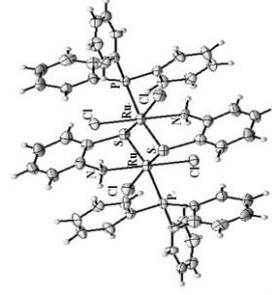
【結果と考察】空气中で得られた錯体 1 は、X 線結晶解析などの結果、文献²⁾で報告されたものであることを確認した。また、窒素雰囲気下で得られた緑色溶液は、空气中では容易に赤色へと変化し、吸収スペクトルでも大きな変化が観測された。

緑色溶液からは錯体 1 を含めて 5 種類の錯体の形成を確

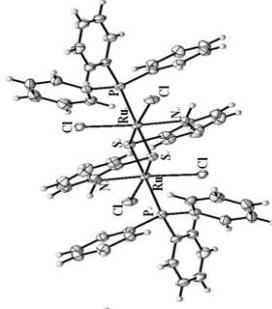
認し、そのうちの 4 種類の錯体について構造を決定することができた。まず、緑色錯体 2 は、アミノ窒素(NH₂)でルテニウムに配位した *cis*-PPH₃ 体であることがわかった。また、黄色錯体 3 と黄橙色錯体 4 はいずれもアミノ窒素でルテニウムに配位した硫黄架橋二核錯体であることもわかった。両者は互いに異性体の関係にある。さらに今現在、薄い緑色錯体 5 の構造解析を進めている。



錯体 2



錯体 3



錯体 4

【参考文献】

- 1) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1479-1482.
- 2) S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5810-5816.

2PF-043

新規シクロメタレート型イリジウム錯体の発光特性と光増感作用

(神奈川県立理工学研究所) 片岡祐介・川本達也

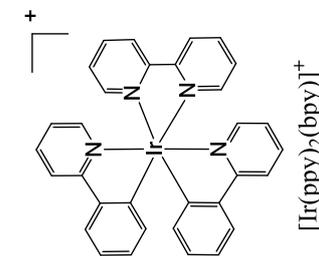
Emission and photosensitizing properties of novel cyclometalated iridium complexes

(Kanagawa Univ.) Kota GOTO, Yusuke KATAOKA, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】シクロメタレート結合を有するイリジウム錯体は優れた発光特性を示すため、有機EL素子の発光ドープメントとして期待されている。また、イリジウム錯体の配位子を変化させることで様々な発光色を示すことが明らかになっており、

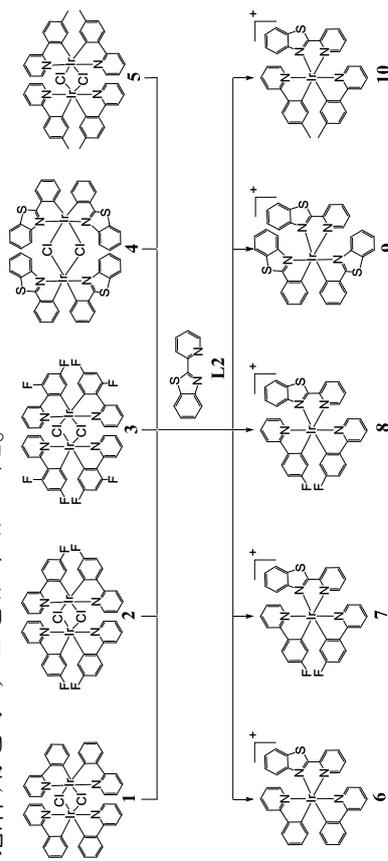
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ が優れた発光特性を有し、更には光増感剤として高い活性を示すことも報告されている⁽¹⁾。このように配位子にヘテロ原子として窒素原子や酸素原子を含む錯体に関する発光特性の報告例は数多くある。一方で、自然界には硫黄原子を含む発光物質の存在が広く知られているにもかかわらず、配位子に硫黄原子を含むイリジウム錯体の発光特性の報告例は少ない。

【実験】本研究では、まず、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と L1 ($\text{L1} = 2\text{-phenylpyridine}$, $4\text{-fluorophenylpyridine}$, $2,4\text{-difluorophenylpyridine}$, $2\text{-phenylbenzothiazole}$, $2\text{-}(p\text{-tolyl})\text{pyridine}$)の反応により、塩素架橋イリジウム二核錯体 $[\text{Ir}(\text{L1})_2\text{Cl}]_2$ (Complex 1-5)をそれぞれ合成した⁽²⁾。次に、Complex 1-5と硫黄原子を含む L2 ($\text{L2} = 2\text{-}(2\text{-pyridyl})\text{benzothiazole}$)を反応させ、二種類の配位子からなるシクロメタレート型イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L2})]^+$ (Complex 6-10)の合成を試みた。



$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$

【結果と考察】 $^1\text{H NMR}$ および IR スペクトル、元素分析、 ESI-MS 、単結晶 X 線構造解析によって、これらの錯体が目的とするシクロメタレート型イリジウム錯体であることを明らかにした。各錯体の発光スペクトルから、室温においても THF 溶液は強い発光を示すこと、さらに、その発光は少量のトリエチルアミンを加えることで効率的に消光することも確認できた。そこで、これら錯体の光増感剤としての特性を調査した結果、水の光還元触媒反応において光増感作用を示すことがわかった。



【参考文献】

- (1) L. L. Tinker and S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10507-10511.
- (2) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210-217.

1PC-022

カルボン酸架橋パラジウム(II)錯体の性質と水の光還元反応への適用

(神奈川県大法院)○北村匠磨・片岡祐介・川本達也

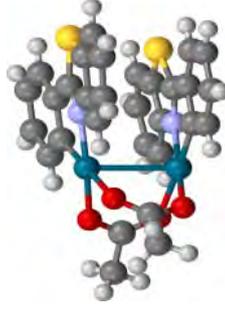
Property and catalytic activity for photoreduction of water of carboxylate-bridged palladium(II) complexes

(Kanagawa Univ.) Takuma KITAMURA, Yusuke KATAOKA, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】シクロメタル化したパラジウム(II)錯体はこれまで数多く合成されており、2-フェニルベンゾオキシゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、*N*-メチル-2-フェニルベンゾイミダゾールをシクロメタル化配位子とした酢酸架橋パラジウム(II)二核錯体の合成例も報告されている¹⁾。一方、触媒を利用した水の光還元反応は、環境やエネルギー問題の観点から水素分子を得るための有効な手段として注目されており、特に分子触媒を用いた研究がこれまで精力的に行なわれてきた。そこで私たちは、2-フェニルベンゾチアゾールをシクロメタル化配位子として用いてカルボン酸架橋パラジウム(II)二核錯体を合成し、それらの性質とともに水の光還元反応における触媒作用について研究を進めてきた。そんな中、最近になって類似の二核錯体において配位性溶媒中では単核化することが報告された²⁾。このことから、様々な溶媒を用いて各種スペクトルを測定し、各溶媒中におけるパラジウム(II)錯体の挙動を明らかにするとともに水の光還元反応への影響についても検討した。

【結果と考察】まず、2-フェニルベンゾチアゾールを配位子として用いて、酢酸中で酢酸パラジウム(II)と反応させることで酢酸架橋パラジウム(II)錯体(錯体1)を合成した。また、THFに錯体1を溶解し、そこにトリフルオロ酢酸を加えることでトリフルオロ酢酸架橋パラジウム(II)錯体(錯

体2)を合成した。これらの錯体は¹H NMR、IR、吸収スペクトル、元素分析、X線結晶解析により同定した(下図)。次に、水の光還元反応は、水とTHFの混合溶媒中、合成したパラジウム(II)錯体を触媒として用いて、[Ir(ppy)₂(bpy)]⁺(光増感剤)、トリエチルアミン(犠牲剤)の存在下、400 nmより長波長の可視光を照射することで行った。水素発生量は閉鎖系循環装置に取り付けたGCにて調べた。これらの結果、錯体2は溶媒に依存して単核化し、それにより触媒活性は大きく低下することがわかった。



錯体1の構造



錯体2の構造

【参考文献】

- 1) C. Navarro-Ranninger, et al., *J. Organomet. Chem.*, **518**, 29 (1996).
- 2) Y. H. Budnikova, et al., *Organometallics*, **32**, 4785 (2013).

1PA-15

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成および中心空間にアニオンをカプセル化した架橋なし四量体の誘導

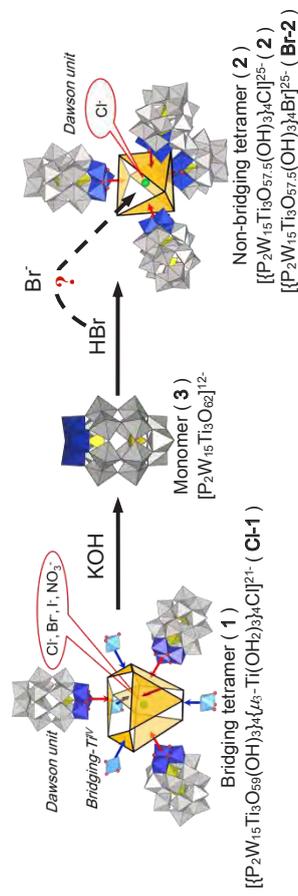
(神奈川大理) ○松本悠介、坂井善隆、星野貴弘、野宮健司

Synthesis of monomeric trititanium-substituted Dawson polyoxometalate and derivation of the non-bridging Dawson tetramer with anion encapsulated in the central cavity

(Kanagawa Univ., Fac. of Scie.) ○MATSUMI, Yuhsuke ; SAKAI, Yoshitaka ; HOSHINO, Takahiro ; NOMIYA, Kenji

緒言 チタン置換ポリ酸塩は特異な oligomer を形成する点や pH に依存した monomer-oligomer 平衡状態が存在する点において、大変興味を持たれている。そのなかでチタン三置換 Dawson 型ポリ酸塩は二種類のテトラポッド型四量体 (架橋あり、架橋なし) を形成することが報告されている。架橋あり四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3\}_4\{Ti(OH_2)_3\}_4Cl]^{2-}$ (1) では中心空間に種々のアニオン (Cl, Br, I, NO₃) をカプセル化したものが得られている。1, 2) 一方架橋なし四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{57.5}(OH)_3\}_4Cl]^{2-}$ (Cl-2) では中心空間に Cl⁻ をカプセル化したものが得られているが、それ以外のアニオンがカプセル化されるかは不明である。3) 最近、架橋あり四量体の加水分解によって単量体 $[P_2W_{15}Ti_3O_{62}]^{12-}$ (3) が形成されることが見出された。4) 本研究ではこの単量体を用いて Br⁻ をカプセル化した新規アニオンカプセル化架橋なし四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{57.5}(OH)_3\}_4Br]^{2-}$ (Br-2) の誘導を行った。キヤラクタリゼーションは単結晶 X 線構造解析、TG/DTA、FT-IR、³¹P

NMR で行った。
 実験・結果・考察 Cl⁻ カプセル化架橋あり四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3\}_4\{Ti(OH_2)_3\}_4Cl]^{2-}$ (1) を純水中で KOH を用いて加水分解し、過剰量の KCl を加えることで単量体 (3) の白色粉末を得た (収率 23.7%)。 (3) の FT-IR には分子間の Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測されず、単量体構造と考えられる。D₂O 中の ³¹P NMR は一对の 2 本線ピーク (-5.05, -14.55 ppm) として観測された。単量体 (3) を純水中で HBr を用いて縮小させ、slow evaporation することで Br⁻ をカプセル化した架橋なし四量体 (Br-2) を無色透明ブロック状結晶として得た (収率 42.8%)。単結晶 X 線構造解析の結果、(Br-2) は架橋なし四量体構造であり、中心空間には Br⁻ をカプセル化していた。FT-IR の結果、分子間の Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測された。D₂O 中の ³¹P NMR は一对の 2 本線ピーク (-7.67, -13.90 ppm) として観測され、Cl⁻ カプセル化架橋なし四量体 (-7.59, -13.97 ppm) のピークとは若干異なっていた。



1. Y.Sakai et al, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4077-4083.
2. Y.Sakai et al, *Bll. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 1965-1974.
3. Y.Sakai et al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 3581-3586.
4. Y. Sakai et al, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6575-6583.

1PF-049

ヘテロ原子 P, Si, Ge の Zr(IV) 含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした
オレフィンのエポキシ化反応

(神奈川大理) 〇松井敬祐・青戸宏樹・野宮健司

Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Zirconium(IV)-Containing Polyoxometalates with
Heteroatoms P, Si and Ge.

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Keisuke MATSUI, Hiroki AOTO, Kenji NOMIYA

【緒言】当研究室ではこれまでに第 4 族元素 (Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}) を含有する種々のポリ酸塩を触媒前駆体とした 30% H_2O_2 aq. によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。^{1,2)} 特に、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた M ($M = Zr^{IV}/Hf^{IV}$) 二核錯体 $[\{\alpha-PW_{11}O_{39}M(\mu-OH)(H_2O)\}_2]^{8-}$ (**Zr-2**) は触媒反応後もその構造を保持して



Fig 1. α -X-Edge
 $[(\alpha-XW_{11}O_{39}Zr)_2(\mu-OH)_2]^{10-}$



Fig 2. α -X-Face
 $[(\alpha-XW_{11}O_{39}Zr)_2(\mu-OH)_3]^{11-}$

おり、触媒反応は二核錯体中の M 上で進行していると思われ。2,3) また、M 二核錯体から二核構造を保持したまま side-on 配位のペルオキシ種に誘導し、cis-シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったが活性は見られなかった。Zr 二核錯体について基質と酸化剤の添加順序や反応時間を変えて cis-シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったところ、触媒と基質の混合攪拌時間が長くなる程、TON は減少していった。このことから Zr 二核錯体とオレフィンの間には相互作用があり、触媒活性種はオレフィン配位種であると考えた。本研究では、ヘテロ原子 X (X = Si, Ge) の Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr 二核錯共有種 (**X-Edge**: Fig 1) および面共有種 (**X-Face**: Fig 2) を用い、

Zr サイトに配位している水分子の有無、ポリ酸骨格やヘテロ原子の違いによる触媒活性への影響を調べた。

【実験・結果・考察】ヘテロ原子 X の Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr 二核錯共有種および面共有種を触媒前駆体を用い、cis-シクロオクテンのエポキシ化反応を行った (表 1)。いずれの触媒前駆体も **Zr-2** と比べると活性は非常に低かった。ペルオキシ種の形成は **Zr-2** も、ヘテロ原子が Si, Ge のポリ酸塩も変わらないので、後者の活性が低いのはオレフィン配位種が形成しにくいためと考えた。また、ヘテロ原子 Si, Ge ともに **Edge** よりも **Face** の方が活性は低かった。**Edge** は $\mu-OH$ が 2 つで Zr の配位数が 6 なのに対し、**Face** は $\mu-OH$ が 3 つで Zr の配位数が 7

表 1. エポキシ化触媒活性^{a)}
触媒前駆体 TON

α -Ge-Edge	19.1
α -Ge-Face	7.8
α -Si-Edge	22.3
α -Si-Face	8.4
β -Si-Edge	19.1
β -Si-Face	9.6
Zr-2	156.6

a) Reaction condition: catalyst 0.02 mmol, substrate 7.70 mmol, 30% H_2O_2 aq. 12.72 mmol, solvent 30:3 (v/v) CH_3CN/H_2O 33 mL, under air., at 25 °C, after 24 hr.

1) C. N. Kato, S. Negishi, K. Yoshida, K. Hayashi and K. Nomiyama, *Appl. Catal. A: General*, **292**, 97-104 (2005).

2) 青戸宏樹, 野宮健司, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 **P4-24** (2012).

3) H. Aoto, K. Matsui, Y. Sakai, T. Kuchizaki, H. Sekiya, H. Osada, T. Yoshida, S. Matsumaga, K. Nomiyama, under submission.

2PF-010

ポリ酸塩存在下のホスファーン金(I)錯体触媒による
ジフェニルアセチレンの水和反応

(神奈川大理)○新井 秀和・長島 江里・保田 裕太・吉田 拓也・野宮 健司

Hydration of Diphenylacetylene Catalyzed by Phosphane-gold(I) Species in the Presence of Polyoxometalate

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Hidekazu ARAI, Eri NAGASHIMA, Yuta YASUDA, Takuya YOSHIDA, Kenji NOMIYA

【緒言】 これまでに我々は、金(I)/カルボン酸/ PPh_3 系錯体と Keggin型ポリ酸塩の反応からカルボン酸配位子を脱離させることで架橋酸素原子を含む金(I)四核クラスタ-カーチオンとポリ酸アニオンから成るクラスタ-間化合物 $[Au(PPh_3)_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2$ (1) の形成を明らかにしている。

1,2) 一方最近、ホスファーン金(I)錯体を触媒に用いた有機合成反応において触媒活性種は *in situ* で誘導された単核の金(I)カーチオン種 $[Au(PR_3)]_4(\mu_4-O)^{2+}$ といわれている。³⁾ 本研究では、ポリ酸塩存在下でホスファーン金(I)錯体を触媒前駆体としたジフェニルアセチレンの水和反応を行い、⁴⁾ その触媒活性を調べた。ホスファーン金(I)錯体と Keggin 飽和型ポリ酸塩 (フリア-シッド型及びナトリウム塩) の組み合わせによる触媒活性を比較した。またポリ酸塩の

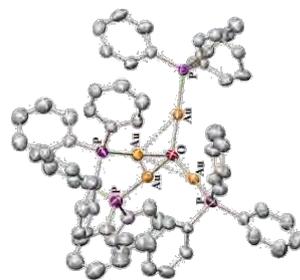
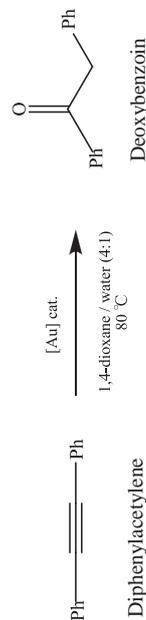


Fig.1 金(I)四核クラスタ-カーチオン $[Au(PPh_3)]_4(\mu_4-O)^{2+}$



代わりに $HBF_4aq.$ の添加効果も調べた。

【実験・結果・考察】 触媒前駆体として別途合成した(1)を、基質にジフェニルアセチレンを用い、1,4-dioxane/water = 4 : 1 混合溶媒中 (80 °C) で水和反応を行い、定量は HPLC で行った。

Conversion が 93.7 % で高い活性を示した。触媒前駆体 $[Au(PPh_3)]_4(\mu_4-O)(BF_4)_2$ (2) を用いた同様の反応では活性はみられなかった。しかし、ポリ酸塩を添加することによって活性の上

昇がみられた。フリア-シッド型添加の方がナトリウム塩添加よりも大きな活性がみられた。 $HBF_4aq.$ を添加した場合も活性の上昇がみられたが、反応は短時間で停止した。これらことから、 H^+ が活性を増大させ、ポリ酸塩が活性種 (単核の $[Au(PR_3)]^+$) を安定化させていると思われる。

Reaction conditions : Catalysts 0.01 mmol, Diphenylacetylene 1.50 mmol, N_2 , 1 atm, temperature 80, 24 h, 1,4-dioxane/water = 4:1 mixed solvent 6 mL.

1) K. Nomiyama, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Namba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.

2) T. Yoshida, K. Nomiyama, S. Matsumaga, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 10085.

3) H. Schmidbauer, A. Schier, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 329.

4) S. Gaillard, J. Bosson, R. S. Ramon, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13729.

2PA-069

Al(III) 16核クラスター構造を有する Keggin 型ポリ酸塩 (POM) 4量体及び Al(III) を4つ置換した open-Dawson 型 POM の合成および分子構造

(神奈川大理) 〇井上雄介・長田宏紀・松永諭・野宮健司

Syntheses and molecular structures of Keggin type tetrameric POM containing 16 - nuclear Al(III) cluster and open-Dawson type POM containing four Al(III) atoms

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) OYUSUKE INOUE, HIRONORI OSADA, SATOSHI MATSUNAGA, KENJI NOMIYA

【緒言】 α -Keggin 型シリコタングステート三欠損種 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ は反応条件に応じて様々な金属イオンを導入した集合体が合成できる。例えば $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を出発物として2本の W-O-W のみで連結した open-Dawson 型 POM $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})]^{13-}$ が報告されている。¹⁾ さらに最近我々は $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を用いて Al 三置換単量体 $[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\{\text{Al}(\text{OH})_2\}_3(\mu\text{-OH})_3]^{4-}$ (Al-monomer) の合成に成功した。²⁾

本研究では $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を用いて、Al (III) を4つ導入した open-Dawson 型 POM (Al-open POM) (Fig. 1) および Al(III) 16核クラスターを4つの $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ で取り囲んだ POM 四量体 (Al₁₆ tetramer) を合成した (Fig. 2)。一方で Al-monomer を出発物質とすることでも Al₁₆ tetramer が得られることを確認し、さらに2つの Al-monomer 同士が連結した $[(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{Al}_6(\mu\text{-OH})_9\}]^{11-}$ (Al₆-dimer) の合成にも成功した (Fig. 3)。

【実験】 別途合成した $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解し、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をモル比 1:2 になるように一気に加え 1 M KOH で pH 6.5 に調整することで Al-open POM を得た (収率 ca. 12%)。一方 $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解し、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1 M KOH aq. で pH 6.5 付近に保ちながら 30 分以上かけてモル比 1:4 になるように少量ずつ加えることで Al₁₆ tetramer を得た (収率 ca. 12%)。この Al₁₆ tetramer は別途合成した Al-monomer に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をモル比 1:1 で加え、加熱することでも得ることが出来 (収率 ca. 20%)、また Al-monomer を 1 M KOH で pH 7.5 に調整後一昼夜加

熱することで Al₆-dimer を得た (収率 ca. 45%)。

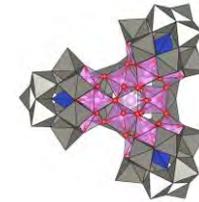
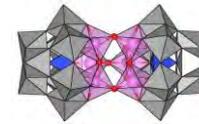
キヤラクタリゼーションは、単結晶 X線構造解析, TG/DTA, FT-IR, ²⁹Si, ¹⁸³W NMR により行った。

【結果・考察】 構造解析の結果、Al-open POM は open-Dawson 型 POM の開口部に4つの Al(III) を導入した $[\text{Al}_4(\text{OH})_6\{\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}\}]^{10-}$ であった。Al₁₆ tetramer は $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 4つと $\{\text{Al}_{16}(\mu\text{-OH})_9\}^{18+}$ が連結した $[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_4\{\text{Al}_{16}(\mu\text{-OH})_9\}]^{22-}$ であり、Al-monomer に Al(III) を別途加えることでも Al₁₆ tetramer を誘導可能であった。一方で Al-dimer は Al-monomer 同士が $\mu\text{-OH}$ を介して連結した $[(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{Al}_6(\mu\text{-OH})_9\}]^{11-}$ であった。

$[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を出発物質として異なる POM を作り分けることに成功した。このことから $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ は、反応の制御によりさまざまな多様性を有する POM へ展開可能であることが明らかとなった。



Fig. 1 Al-open POM

Fig. 2 Al₁₆ tetramerFig. 3 Al₆-dimer

$[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_4\{\text{Al}_{16}(\mu\text{-OH})_9\}]^{22-}$ $[\text{Al}_4(\text{OH})_6\{\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}\}]^{10-}$ $[(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{Al}_6(\mu\text{-OH})_9\}]^{11-}$

1) N. Laronze, J. Manot and G Hervé, *Chem. Commun.* **2003**, 2360-2361.

2) 長田宏紀, 松永諭, 野宮健司, 第3回CSI化学フェスタ2013 **PI-73** (2013).

1PA-054

環状構造を有する N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

(神奈川大理)○坂元 亮介・外山 瑞季・高山 晃彦・カ石 紀子・野宮 健司

Synthesis, molecular structures and antimicrobial activities of ring-shaped N-heterocyclic carbene silver(I) complexes (Kanagawa Univ. Fac of Sci) Ryosuke SAKAMOTO, Mizuki TOYAMA, Akihiko TAKAYAMA, Noriko CHIKARAISHI, Kenji NOMIYA

【緒言】 これまでに当研究室では、Ag-X (X = P, S, N, O) 結合の銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性を調べてきた。これらの銀(I)錯体の抗菌スペクトルの広さには銀と配位供与原子の結合の強さ、即ち配位子交換性が大きな影響を及ぼすことが見出されている。¹⁾ 本研究では、配位供与原子を炭素とした Ag-C 結合を持つ銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験について調べた。配位供与原子が炭素の配位子として、N-複素環カルベン (NHC) を選んだ。NHC は、強い求核剤であることからホスフィンよりも強い結合を有するといわれている。²⁾ これまでに、テトラキスプロモメチルベンゼンとメチルイミダゾリウムベンゼンを 1:2 のモル比で反応させた NHC 前駆体(H₄bbmibb)から NHC 銀(I)錯体 ([Ag₂(bbmibb)](PF₆)₂·2CH₃CN (錯体 1)) を合成した。³⁾ それは配位子交換性から、抗菌活性を示さないと予想した。しかし、MIC による抗菌活性試験の結果、広く良好な抗菌スペクトルが得られた。これは、配位子交換性では説明できない。この錯体は水に不溶であり、光に安定な銀(I)錯体である。この錯体は安定なかご型構造をとっている。NHC 銀(I)錯体の抗菌活性の原因を調べるために本研究では、かご型以外の構造の NHC 銀(I)錯体 (ねじれ型構造 [Ag₂(bmimb)₂](PF₆)₂·H₂O (錯体 2))、直線構造[Ag(IPr)Cl] (錯体 3)) をそれぞれ合成し、それらの抗菌活性と構造との相関を調べた。

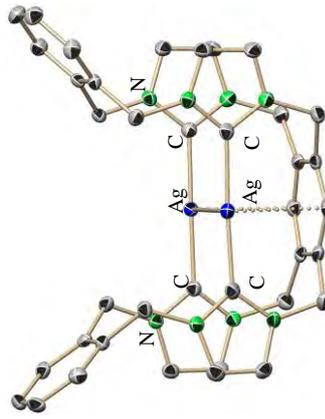
【実験・結果・考察】 配位子として 2,2'-ビス(3-メチルイミダゾリウム-1-イルメチル)-1,1'-ビフェニル ビス(ヘキサフ

ルオロホスフェイト)

(H₂bmimb)(PF₆)₂ を合成し、1:1 の割合で酸化銀と反応させることで錯体 2 を合成した。配位子として 1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウ

ムクロリド (IPr·HCl) を 2:1 の割合で酸化銀と反応させることで錯体 3 を合成した。抗菌活性試験の結果、錯体 2 はバクテリア 3 種類に対して良好な抗菌活性を示した。一方、錯体 3 は全く抗菌活性を示さなかった。即ち NHC 銀

(I)錯体の抗菌活性と抗菌スペクトルの広さは、錯体 1 のように配位子も錯体も環状構造のものが最も活性が高く、スペクトルも広く、錯体 2 のように配位子は非環状であるが錯体は環状構造のものは錯体 1 には劣るが抗菌活性を示し、錯体 3 のように配位子も錯体も非環状のものは全く抗菌活性を示さなかった。従って、NHC 銀(I)錯体の抗菌作用には分子構造が大きく影響していると思われる。



[Ag₂(bmimb)](PF₆)₂·2CH₃CN (錯体 1) の構造

- 1) K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama, A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García (Eds), *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, RSC, Chapter 7, 156 (2014).
- 2) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 35 (1996).
- 3) 坂元 亮介 第 3 回 CSJ 化学フェスタ P1 - 67 (2013).
- 4) 外山 瑞季 第 3 回 CSJ 化学フェスタ P1 - 68 (2013).

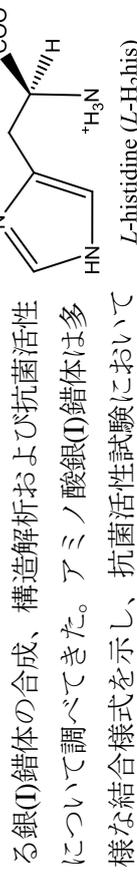
2PA-070

pH 11 の水溶液からのアニオン性 *L*-ヒスチジン三核銀 (I) 錯体の合成及び
抗菌活性

(神奈川大理) ○井上ちさと、カ石紀子、高木由貴、高山晃彦、柳田貢助、野宮健司

Synthesis and antimicrobial activities of trinuclear *L*-histidinatoargentate (I) derived from the pH 11 solution (Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) INOUE Chisato ; CHIARAISHI, Noriko ; TAKAGI Yoshitaka ; TAKAYAMA Akihiko ; YANAGITA Kousuke ; NOMIYA, Kenji

【緒言】我々は、種々のアミノ酸を配位子とす



る銀(I)錯体の合成、構造解析および抗菌活性について調べてきた。アミノ酸銀(I)錯体は多様な結合様式を示し、抗菌活性試験においてバクテリア、酵母、カビに対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示すことが明らかとなっている。¹⁾ これまでに硝酸銀を出発物として塩基性アミノ酸の *L*-アルギニンを配位子とした 2 種類の銀(I)錯体の合成、構造解析、抗菌活性を報告している。²⁾ 同じく塩基性アミノ酸である *L*-ヒスチジンを配位子とした銀(I)錯体では、合成法の違いにより、不溶性結晶 ∞ [Ag(*L*-HHis)] 及び水溶性粉末 “[Ag(*L*-HHis)]²” の 2 種類の存在を報告している。³⁾ これらの錯体はいずれも Ag-N 結合のみからなる銀(I)錯体である。本研究では *L*-ヒスチジンと酸化銀の反応溶液を pH 11.0 にすることで得られた粘性溶液をエタノールで再沈殿することで銀(I)錯体 “Na[Ag₃(*L*-his)₂]” (Complex 1) を得た。⁴⁾ この錯体の抗菌性を最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

〔方法および結果〕 酸化銀と *L*-ヒスチジンを水中でモル比 1 : 2 で反応させ、1M NaOH aq. を用いて pH を 11.0 に調整することで粘性溶液を得た。この溶液をエタノールで再沈殿することで白色粉末の Complex 1 を収率 53.5% で得た。Complex 1 は *L*-ヒスチジンを配位子とする銀(I)錯体の新しいタイプであり、固体状態において光に対して安定であるが、結晶としては得られなかった。固体 ¹³C, ¹⁵N NMR, ESI-MS, XPS, CHN 元素分析により組成を “Na[Ag₃(*L*-his)₂]·nH₂O (n=1~5)” と決めた。Complex 1 は固体 ¹³C NMR 及び XPS により Ag-N 結合のみからなる錯体であった。Complex 1 の水溶液を用いてバクテリア、酵母、カビ類に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度(MIC)で評価した。配位子の *L*-ヒスチジンは抗菌活性を示さなかったが、Complex 1 はバクテリア 4 種類、酵母 2 種類及びカビ類 1 種類に対して活性を示した。

- 1) K. Nomiya, I. Azumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Current Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).
- 2) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyokari, K. Nomiya and N. C. Kasuga, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).
- 3) K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama and M. Oda, *Inorg. Chem.*, **39**, 3301 (2000).
- 4) A. Takayama, Y. Takagi, K. Yanagita, C. Inoue, R. Yoshikawa, and N. C. Kasuga, and K. Nomiya *Polyhedron*, in press (2014).

1PC-004

N5 ドナーセットからなる単核コバルト混合配位子錯体の酸素及び過酸化物に
対する反応性の検討

(神奈川大工) ○西浦 利紀・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

Investigation on the reactivity of mixed ligand mononuclear cobalt(II) complexes
bearing N5 donor sets toward dioxygen and peroxides

(Kanagawa Univ.) Toshiki NISHIURA, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

【緒言】生体内の酸化酵素は、配位不飽和な遷移金属中心への酸素分子の酸化的付加により酸素付加錯体を形成する。よって遷移金属-酸素錯体の研究は、酵素反応機構の解明や、触媒を含む機能性物質の開発を行う上での基礎研究と位置づけられる。本研究では、2 座窒素配位子であるビス(イミダゾリル)ポレート (= $[B(Im^{N-Me})_2Me(X)]^-$; $L^X: X = OiPr, Me, nBu, Ph$) と 3 座窒素配位子であるヒドロトリリス(ピラゾリル)ポレート (= $[HB(Pz^{Me2,4R})_3]^-$; $Tp^{Me2,4R}: R = Me, H, Br$) あるいはフェニルトリス(オキサゾリニル)ポレート (= $[PhB(Ox^{Me2})_3]^-$; To^{Me2}) の組み合わせからなる N5 ドナーセットに保持された単核 Co(II)錯体(図 1)を合成し、それらの酸素及び過酸化物に対する反応性を検討した。

【実験】 $Co(OAc)_2$ に $Tp^{Me2,4R}$ あるいは To^{Me2} を作用させることで $[Co^{II}(OAc)(Tp^{Me2,4R})]$ 、 $[Co^{II}(OAc)(To^{Me2})]$ を得た。各々の錯体に L^X を反応させることで、 $[Co^{II}(L^X)(Tp^{Me2,4R})]$ ($CoTp^{R,X}$)、 $[Co^{II}(L^X)(To^{Me2})]$ ($CoTo^{Ph}$) を得た。

【結果と考察】 $CoTp^{R,X}$ は R 及び X がいずれの組み合わせにおいても可逆的な酸素吸脱着能を有していた。このうち $CoTp^{H,OiPr}$ の酸素付加体について単結晶 X 線解析による分子構造決定に成功し、単核 Co(III)スーペルオキシ錯体 $[Co^{III}(O_2)(L^{OiPr})(Tp^{Me2,4H})]$ ($Co(O_2)Tp^{H,OiPr}$) であることを確認した。一連の $Co(O_2)Tp^{H,X}$ において、 L^X の置換基 X に応じ

た酸素親和性の序列は $Ph > OiPr > Me > nBu$ の順であったが、これは X の立体的特性に基づく金属中心近傍の構造上の差異に起因すると考えられる。また L^{Ph} 錯体 $CoTp^{R,Ph}$ における酸素親和性の序列は、 $Tp^{Me2,4R}$ における R の電子供与能の序列 ($Me > H > Br$) と一致した。よって配位子の置換基の立体及び電子的特性に応じて $CoTp^{R,X}$ の酸素親和性が制御されることが明らかになった。

$CoTp^{R,X}$ と同様

な合成条件により得た錯体種は、ESI-MS スペクトルにおいて目的の To^{Me2} - L^{Ph} 混合配位子錯体 $CoTo^{Ph}$ に由来する分子イオンピ

ークが観測された。この錯体は酸素や過酸化水素 (Et_3N 存在下) とは反応しなかった。

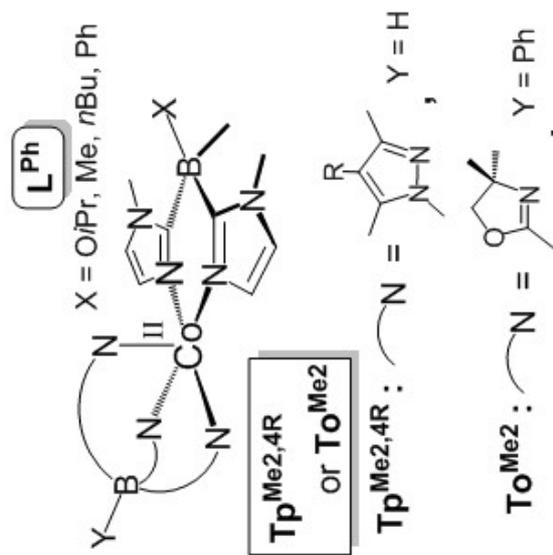


図 1. 単核 Co(II)混合配位子錯体

固定化錯体触媒を志向したアニオン性三脚型窒素三座配位子 およびニッケル錯体の合成

(神奈川大工) ○高村 宏輔・中澤 順・引地 史郎

Synthesis of novel N3 anionic ligands for immobilized metallocomplex catalysts and characterization of their nickel complexes

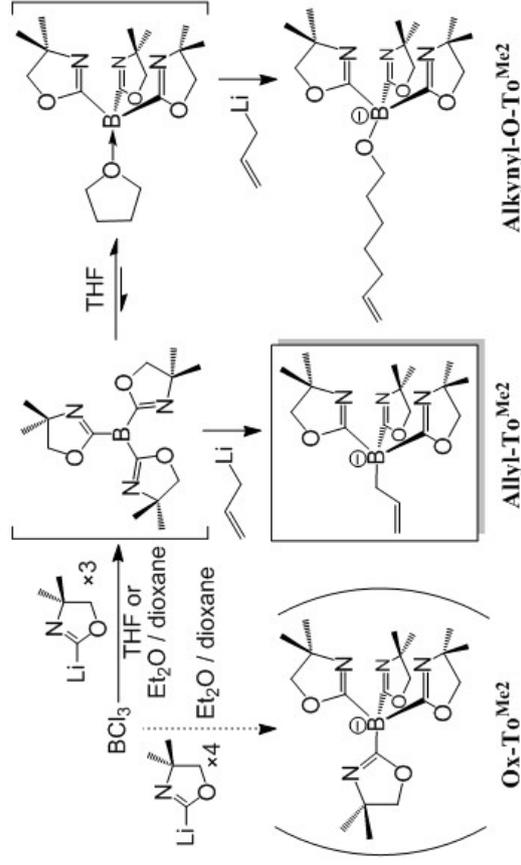
(Kanagawa Univ.) Kosuke TAKAMURA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

【緒言】触媒活性を有する金属錯体を種々の固体担体上に固定化した“固定化錯体触媒”の開発が近年活発に展開されている。本研究では、いくつかの錯体触媒への適用例が報告されている三脚型アニオン性窒素三座配位子トリス(オキサゾリニル)ボレート (= To^{Me_2})に着目し、そのホウ素中心に担体への固定化に際してリンカーとなるアリル基の導入を検討した。

【実験・結果】 BCl_3 に3当量のリチオ化したオキサゾリンを作用させたのちにアリルリチウムを反応させることで、アリル基含有配位子 $\text{Allyl-To}^{\text{Me}_2}$ の合成を試みた(Scheme 1)。THF 中での反応により得られた生成物を $^1\text{H-NMR}$ および ESI-MS スペクトルにより解析したところ、 $\text{Allyl-To}^{\text{Me}_2}$ およびその THF 付加体に帰属される2種類の生成物の存在が確認された。そこでこの混合物に $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を作用させた後に m -クロロ安息香酸カリウム塩を反応させることにより得られた緑色固体は、ESI-MS スペクトルにおいて目的とした配位子由来の錯体 $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{Allyl-To}^{\text{Me}_2})] + \text{H}^+$ およびその THF 付加体 $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{Allyl-To}^{\text{Me}_2})] + \text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}^+$ に帰属されるイオンピークが観測された。この緑色混合物のアセトニトリル溶液から X 線解析が可能な単結晶が得られ、その分子構造は $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{Alkynyl-O-To}^{\text{Me}_2})]$ で

あることが判明した。これは Scheme 1 に示すように、THF が付加したボラン中間体とアリルリチウムが反応したためであると推察される。

そこで配位子合成時の反応溶媒を Et_2O と 1,4-dioxane の混合溶媒としたところ、目的とした $\text{Allyl-To}^{\text{Me}_2}$ の生成が確認されたが、テトラキス(オキサゾリニル)ボレート (= $\text{Ox-To}^{\text{Me}_2}$) も副生していることが明らかとなった。



Scheme 1. Synthesis of novel tris(oxazolynyl)borate ligands

2PE-007 Characterization of Ferric Superoxo and Hydroperoxo Complexes Formed by Reaction of a Mononuclear Nonheme Ferrous Complex with O₂

(Kanagawa Univ.) Frédéric ODDON, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

It has been demonstrated that high-valent iron-oxo species are strong and versatile oxidants. But, over the past two decades, increasing interest has been paid to the iron-dioxygen intermediates since they have been proposed to be active oxidants and not only precursors of the high-valent iron-oxo intermediates.

The tris(pyrazolyl)borato iron(II) complexes have been found to be capable of stabilizing mononuclear end-on iron-dioxygen adducts only in the presence of another bidentate scorpionate ligand containing two imidazolyl groups. The present work focuses on the spectroscopic characterization and reactivity studies of the iron(III)-superoxo and -hydroperoxo species supported by a tridentate hydrotris(pyrazolyl)borate and bidentate imidazolyl-based ligands.

The reaction of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ (**1**, $\text{Tp}^{\text{Me}_2} = \text{hydrotris}((3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borate})$ and $\text{L}^{\text{Ph}} = \text{methylphenyl-bis}(\text{imidazolyl})\text{borate}$) with O₂ at -60 °C, leads to the formation of an end-on iron(III)-superoxo adduct as evidenced by UV-visible and resonance Raman spectroscopies.

Investigation in H-atom abstraction revealed that **2** reacts only with substrates having a weak X-H bond (where X = O or N; BDE of X-H < 72.6 kcal mol⁻¹) such as 2-hydroxy-2-azaadamantane (AZADOL) and phenylhydrazine.

The reaction of **2** with these substrates affords a new species assigned to an iron(III)-hydroperoxo adduct (**3**) characterized by an absorption band in the 542-547 nm range, and resonance Raman features at 598 and 778 cm⁻¹ corresponding to the vibration of the Fe-O and O-O bonds, respectively. However, **2** is unable to abstract an hydrogen atom from BNAH (1-benzyl-1,4-dihydropyridinamide) of which the C-H BDE is 67.9 kcal mol⁻¹. Furthermore, **2** reacts with pentamethylferrocene in the presence of trifluoroacetic acid. In contrast, the 1 e⁻ reduction of **2** by pentamethylferrocene does not occur without any additive. These observations suggest that the conversion from **2** to **3** might proceed through PCET or PT/ET rather than direct H-atom abstraction by the superoxide moiety of **2**.

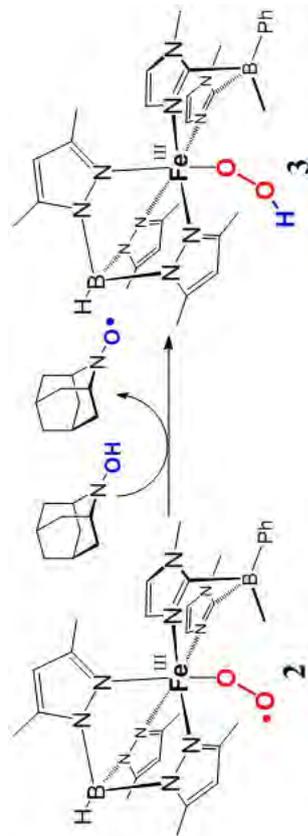


Fig. 1. Reaction of **2** with AZADOL

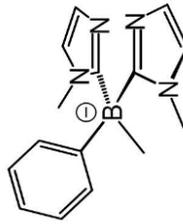
非ヘム金属酵素モデル錯体の酸化触媒活性の検討

(神奈川大工) 〇林 優人・千葉 洋輔・渡辺 和輝・中澤 順・引地 史郎

Aerobic Oxidation Catalyses of Nonheme Metalloenzyme Model Complexes

(Kanagawa Univ.) Yuto HAYASHI, Yosuke CHIBA, Kazuki WATANABE, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

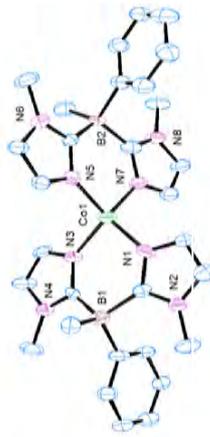
【緒言】酸素分子を酸化剤とする有機化合物の触媒的酸化反応は、有害な副生成物を生じない低環境負荷型プロセスである。最近、非ヘム鉄酸化酵素のモデル錯体がアルコールや炭化水素の酸素酸化を触媒することが見出されている。^[1]本研究では、非ヘム金属酵素の活性点構造を模したイミダゾリル基含有二座アニオン性キレート配位子 $[B(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MePh}]^- (= \text{L}^{\text{Ph}}; \text{図1})$ を用いて鉄錯体を合成し、それらの分子状酸素を酸化剤とする炭化水素類に対する酸化触媒活性を検討した。さらに鉄錯体の類縁体であるコバルト錯体も併せ、 H_2O_2 や *tert*-BuOOH (= TBHP) などの過酸化物を酸化剤とした炭化水素類に対する酸化触媒活性を検討した。

図1. L^{Ph} の構造

【実験】金属塩 FeCl_2 および CoCl_2 に対して、リチオ化した配位子 LiL^{Ph} を作用させることで、鉄(II)およびコバルト(II)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2] (\mathbf{1})$ 、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2] (\mathbf{2})$ を合成した。これら鉄およびコバルト(II)錯体の酸化触媒活性を検討した。酸素酸化反応については、THF や ethylbenzene を基質とし、さらに 2-hydroxy-2-azaadamantane (= AZADOL) の添加効果についても検討した。また過酸化物を酸化剤とした場合には cyclohexene を基質とした。

【結果と考察】錯体 $\mathbf{1}$ および $\mathbf{2}$ は $^1\text{H NMR}$ 、IR、元素分析により合成を確認した。また Co(II)錯体 $\mathbf{2}$ については単結晶 X

線解析により分子構造を決定した(図2)。同じ組成からなる Ni(II)錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ において Ni(II) 中心は平面4配位構造であること^[2]とは異なり、 $\mathbf{2}$ において Co(II) 中心は四面体型であった。

図2. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ の分子構造

酸素酸化触媒活性を検討したところ、鉄錯体 $\mathbf{1}$ は THF のα位の酸化を触媒することが明らかとなった。また ethylbenzene を基質とした場合、acetophenone の生成が認められたが高温でなければ反応は進行しなかった。ここで AZADOL を添加することにより acetophenone の収率が向上した。以上の結果より、鉄錯体 $\mathbf{1}$ は酸素分子を活性化するのではなく、ラジカル自動酸化の過程で生じるペルオキシドと反応していることが考えられる。

また錯体 $\mathbf{1}$ 、 $\mathbf{2}$ のいずれにおいても H_2O_2 を酸化剤とした cyclohexene の酸化は進行しなかった。一方 TBHP を酸化剤とした場合、アリル酸化が進行し、その活性は $\mathbf{2} > \mathbf{1}$ であった。

[1] Y. Morimoto, Y. M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2500–2502.

[2] S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529–5537.

***N*-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性**

さかもと しょうすけ とやまみずき たかやまあきひこ ちからいしのりこ のみやけんじ
 ○坂元 亮介、外山瑞季、高山晃彦、力石紀子、野宮健司

(神奈川県大 理)

〔目的〕

これまでに当研究室では、Ag-X (X = P, S, N, O) 結合の銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性を調べてきた。これらの銀(I)錯体の抗菌スペクトルの広さは銀と配位供与原子の結合の強さ、即ち配位子交換性が大きな影響を及ぼすことが見出されている。¹⁾ 本研究では、配位供与原子を炭素としたAg-C 結合を持つ銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験について調べた。配位供与原子が炭素の配位子として、*N*-複素環カルベン (NHC) を選んだ。NHC は、強い求核剤であることからホスフィンよりも強い結合を有するといわれている。²⁾ これまでに、テトラキスブROMメチルベンゼンとメチルイミダゾリウムベンゼンを1:2のモル比で反応させた NHC 前駆体(H₄bbmibb)から NHC銀(I)錯体 ([Ag₂(bbmibb)](PF₆)₂·2CH₃CN (**錯体 1**)) を合成した。³⁾ それは抗菌活性を示さないと予想した。しかし、抗菌活性試験の結果、広く良好な抗菌スペクトルが得られた。これは、配位子交換性では説明できない。この錯体は水に不溶であり、光に安定な銀(I)錯体である。この錯体は安定なかご型構造をとっていた。NHC銀(I)錯体の抗菌活性の原因を調べるために本研究では、かご型以外の構造のNHC銀(I)錯体 ([Ag₂(bmimb)₂](PF₆)₂·H₂O (**錯体 2**)⁴⁾、[Ag(IPr)Cl] (**錯体 3**) の合成及び構造解析を行った。バクテリア 4 種類 (*E. coli*、*B. subtilis*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*C. albicans*、*S. cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*A. brasiliensis*、*P. citrinum*) に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

〔方法、結果〕

配位子として 2,2'-ビス(3-メチルイミダゾリウム-1-イルメチル)-1,1'-ビフェニル ビス(ヘキサフルオロホスフェイト) (H₂bmimb)(PF₆)₂ を合成し、1:1 の割合で酸化銀とアセトニトリル中で反応させることで(**錯体 2**) を合成した。配位子として 1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウム クロリド (IPr·HCl) を合成し、2:1 の割合で酸化銀とジクロロメタン中で反応させることで(**錯体 3**) を合成した。抗菌活性試験の結果、(**錯体 2**) はバクテリア 3 種類 (*E. coli*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*)、に対して良好な抗菌活性を示した。一方、(**錯体 3**) は全く抗菌活性を示さなかった。合成した NHC 銀(I)錯体の抗菌活性には、構造活性相関が示された。即ち NHC 銀(I)錯体の抗菌活性と抗菌スペクトルの広さは、(**錯体 1**) のように配位子も錯体も環状構造のものが最も活性が高く、スペクトルも広く、(**錯体 2**) のように配位子は非環状であるが錯体は環状構造のものは(**錯体 1**) には劣るが抗菌活性を示し、(**錯体 3**) のように配位子も錯体も非環状のものは全く抗菌活性を示さなかった。従って、銀(I)錯体の分子構造が抗菌作用に大きく影響している可能性が示唆された。

〔文献〕

- 1) K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama, A. Muñoz-Bonilla, M. Cerrada, M. Fernández-García (Eds), *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, RSC, Chapter 7, 156 (2014).
- 2) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 35 (1996).
- 3) 坂元 亮介 第3回 CSJ 化学フェスタ P1-67 (2013).
- 4) 外山 瑞季 第3回 CSJ 化学フェスタ P1-68 (2013).

アニオン性 *L*-ヒスチジン三核銀(I)錯体の合成 及び抗菌活性

(神奈川大・理) ^{いのうえ}○井上ちさと、^{ちからいしのりこ}力石紀子、^{たかぎよしあき}高木由貴、^{やなぎたこうすけ}柳田貢助、
^{たかやまあきひこ}高山晃彦、^{のみやけんじ}野宮健司

〔目的〕

我々は、種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析および抗菌活性について調べてきた。アミノ酸銀(I)錯体は多様な結合様式を示し、抗菌活性試験においてバクテリア、酵母、カビに対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示すことが明らかとなっている。¹⁾ これまでに硝酸銀を出発物とし塩基性アミノ酸である *L*-アルギニンを配位子とした 2 種類の銀(I)錯体の合成、構造解析、抗菌活性を報告している。²⁾ 同じく塩基性アミノ酸である *L*-ヒスチジンを配位子とした銀(I)錯体では、合成法の違いにより、不溶性結晶 $\infty[\text{Ag}(\text{L-Hhis})]$ 及び水溶性粉体 “[$\text{Ag}(\text{L-Hhis})_2$]” の 2 種類の存在を報告している。³⁾ これらの錯体はいずれも Ag-N 結合のみからなる銀(I)錯体である。本研究では *L*-ヒスチジンと酸化銀の反応溶液を pH 11.0 にすることで得られた粘性溶液を再沈殿することで銀(I)錯体 “[$\text{Na}[\text{Ag}_3(\text{L-his})_2]$ ” (Complex1) を得た。⁴⁾ この錯体の抗菌性をバクテリア 4 種類 (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*) に対する最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

〔方法および結果〕

酸化銀と *L*-ヒスチジンを水中でモル比 1 : 2 で反応させ、1M NaOH aq. を用いて pH を 11.0 に調整することで粘性溶液を得た。この溶液をエタノールに再沈殿することで白色粉体の Complex 1 を収率 53.5 % で得た。Complex 1 は固体状態において光に対して安定であるが結晶性に乏しく、固体 (¹³C, ¹⁵N) NMR、ESI-MS、XPS、CHN 元素分析により組成を “[$\text{Na}[\text{Ag}_3(\text{L-his})_2]$ ” と定めた。また Complex 1 は固体 ¹³C NMR 及び XPS により不溶性結晶及び水溶性粉体と同じく Ag-N 結合のみからなる錯体であった。Complex 1 の水溶液を用いてバクテリア、酵母、カビ類に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) で評価した。配位子の *L*-ヒスチジンは抗菌活性を示さなかったが、Complex 1 はバクテリア 4 種類、酵母 2 種類及びカビ類 1 種類 (*Aspergillus brasiliensis* のみ) に対して活性を示した。

〔文献〕

- 1) K. Nomiya, I. Azumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Current Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).
- 2) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, K. Nomiya and N. C. Kasuga, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).
- 3) N. C. Kasuga, Y. Takagi, S. Tsuruta, W. Kuwana, R. Yoshikawa and K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta*, **368**, 44 (2011).
- 4) A. Takayama, Y. Takagi, K. Yanagita, C. Inoue, R. Yoshikawa, and N. C. Kasuga, and K. Nomiya *Polyhedron*, **in press** (2014).

塩基性アミノ酸 *L*-リシンを配位子とした銀(I)錯体の合成及び抗菌活性

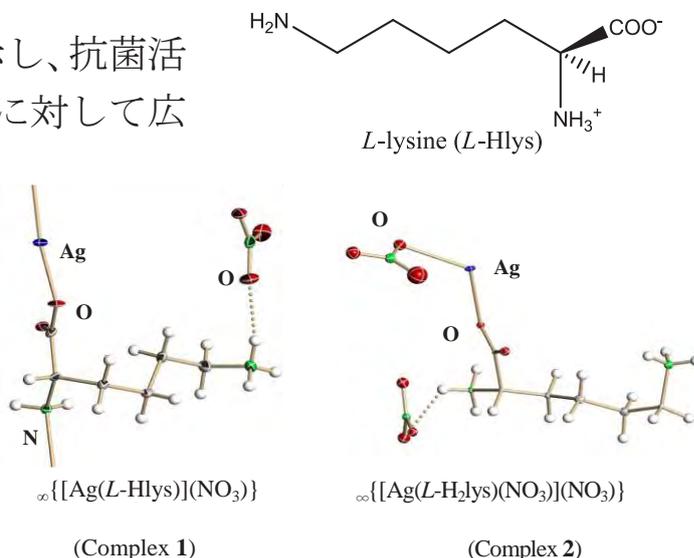
○井上ちさと、カ石紀子、高山晃彦、野宮健司（神奈川大理）

【緒言】

アミノ酸銀(I)錯体は多様な結合様式を示し、抗菌活性試験においてバクテリア、酵母、カビに対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示すことが明らかとなっている。¹⁾ その中で塩基性アミノ酸の *L*-アルギニンではわずかな pH の違いで構造や物性、抗菌活性に大きな違いを与えることが明らかにされている。²⁾ 本研究では *L*-アルギニンと同じ塩基性アミノ酸である *L*-リシンと硝酸銀を反応させ、

pH の違いにより、異なる配位形式を持つ錯体を合成し、FT-IR、¹H、¹³C NMR、TG/DTA、CHN 元素分析、単結晶 X 線構造解析によるキャラクタリゼーションを行った。またこの 2 種類の錯体の抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

〔方法および結果〕硝酸銀と *L*-リシンを水中でモル比 1 : 1 で反応させ、0.5 M HNO₃ aq. を用いて pH 7.3 (未調整) と 6.0 にそれぞれ調整し、その溶液に 4 倍量のメタノールを加えたものを内部溶媒、ジエチルエーテルを外部溶媒にした vapor diffusion により無色透明針状結晶をそれぞれ得た (収率 : 25.3 % (Complex1)、68.5 % (Complex2))。Complex 1 はカルボキシレートと α-炭素側のアミノ基が Ag^I に配位した N-Ag-O 結合をとっていた。一方、Complex 2 ではカルボキシレートが Ag^I に配位した Ag-O 結合をとっていた。Complex 1 及び Complex 2 の配位に関与していないアミノ基はカウンターアニオンの NO₃⁻ と水素結合を形成しポリマー構造を繋ぐ役割をしていた。この 2 種類の錯体の抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。Complex 1 ではバクテリア、酵母、カビの一部に活性が示した対し、Complex 2 ではバクテリア対してのみの選択的な抗菌活性を示した。これは広いスペクトルの抗菌性を示す従来の Ag-O 結合錯体と大きな違いであった。



1) K. Nomiya, I. Azumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Current Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).

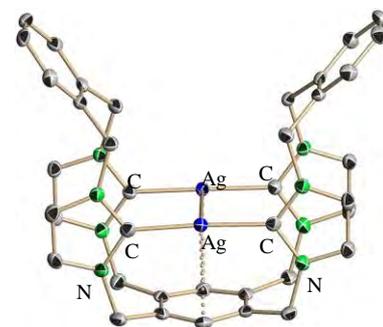
2) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, K. Nomiya and N. C. Kasuga, *Polyhedron*, **52**, 844 (2013).

3) C. Inoue, N. C. Kasuga, N. Ijuin, T. Yoshida, A. Takayama, K. Nomiya, The 63th Japan Society of Coordination Chemistry Symposium, Abstr., **2PA-018** (2013).

N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性の相関

○坂元亮介、外山瑞季、高山晃彦、力石紀子、野宮健司(神奈川大理)

【緒言】これまでに当研究室では、Ag-X (X = P, S, N, O) 結合の銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性を調べてきた。これらの銀(I)錯体の抗菌スペクトルの広さは銀と配位供与原子の結合の強さ、即ち配位子交換性が大きな影響を及ぼすことが見出されている。¹⁾ 本研究では、配位供与原子を炭素とした Ag-C 結合を持つ銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験について調べた。配位供与原子が炭素の配位子として、N-複素環カルベン (NHC) を選んだ。NHC は、強い求核剤であり、ホスフィンよりも強い結合を有するといわれている。²⁾ 昨年度、NHC 前駆体(H₄bbmibb)から NHC 銀(I)錯体 ([Ag₂(bbmibb)](PF₆)₂·2CH₃CN (錯体 1) を合成した。³⁾ それは配位子交換性から、抗菌活性を示さないと予想した。しかし、MIC による抗菌活性試験の結果、広く良好な抗菌スペクトルが得られた。これは、配位子交換性では説明できない。NHC 銀(I)錯体の抗菌活性の原因を調べるために本研究では、かご型以外の構造の NHC 銀(I)錯体 (ねじれ型構造 [Ag₂(bmimb)₂](PF₆)₂·H₂O (錯体 2)⁴⁾、直線構造[Ag(IPr)Cl] (錯体 3)) をそれぞれ合成し、それらの抗菌活性と構造との相関を調べた。



[Ag₂(bbmbb)](PF₆)₂ (錯体 1) の構造

【実験・結果・考察】2,2'-ビス(3-メチルイミダゾリウム-1-イルメチル)-1,1'-ビフェニル ビス(ヘキサフルオロホスフェイト) (H₂bmimb)(PF₆)₂ を配位子として 1 : 1 の割合で酸化銀と反応させ錯体 2 を合成した。1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウム クロリド (IPr·HCl) を配位子とし、2 : 1 の割合で酸化銀と反応させ錯体 3 を合成した。抗菌活性試験の結果、錯体 2 は良好な抗菌活性を示したが、錯体 3 は全く抗菌活性を示さなかった。即ち NHC 銀(I)錯体の抗菌活性と抗菌スペクトルの広さは、錯体 1 の様に配位子も錯体も環状構造のものが最も活性が高く、スペクトルも広く、錯体 2 の様に配位子は非環状であるが錯体は環状構造のものは錯体 1 には劣るが抗菌活性を示し、錯体 3 の様に配位子も錯体も非環状のものは全く抗菌活性を示さなかった。従って、NHC 銀(I)錯体の抗菌作用には分子構造が大きく影響していると思われる。

1) K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama, *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, RSC, Chapter 7, 156-207 (2014).

2) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 35 (1996).

3) 坂元 亮介、高山 晃彦、力石 紀子、野宮 健司 第 3 回 CSJ 化学フェスタ P1 - 67 (2013).

4) 外山 瑞季、坂元 亮介、高山 晃彦、力石 紀子、野宮 健司 第 3 回 CSJ 化学フェスタ P1 - 68 (2013).

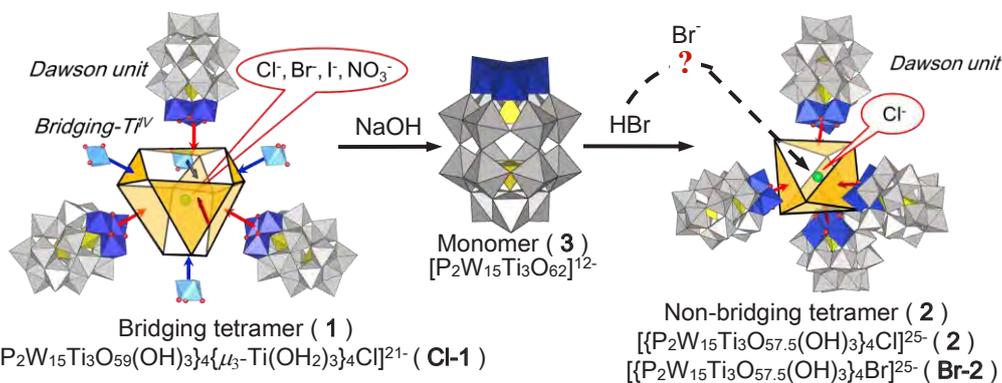
チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体から中心空間に Br⁻イオンを内包した架橋なし四量体の合成

○松木悠介・星野貴弘・野宮健司 (神奈川大学)

緒言 チタン置換ポリ酸塩は特異なオリゴマーを形成する点や pH に依存したモノマー-オリゴマー平衡を有する点で興味深い。そのなかでチタン三置換 Dawson 型ポリ酸塩は二種類のテトラポッド型四量体 (架橋あり、架橋なし) を形成することが報告されている。架橋あり四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3\}_4\{Ti(OH_2)_3\}_4Cl]^{21-}$ (**1**) では中心空間に種々のアニオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻) を内包したものが得られている。^{1, 2)} 一方架橋なし四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{57.5}(OH)_3\}_4Cl]^{25-}$ (**Cl-2**) では中心空間に Cl を内包したものが得られているが、それ以外のアニオンが内包されるかは不明である。³⁾ 最近、架橋あり四量体の加水分解によって単量体 $[P_2W_{15}Ti_3O_{62}]^{12-}$ (**3**) が形成されることが見出された。⁴⁾ 本研究ではこの単量体を用いて新規 Br⁻ を内包した架橋なし四量体 $[\{P_2W_{15}Ti_3O_{57.5}(OH)_3\}_4Br]^{25-}$ (**Br-2**) の誘導を行った。キャラクターゼーションは単結晶 X 線構造解析、TG/DTA、FT-IR、³¹P NMR で行った。

実験・結果・考察
文献 1) に従って合成した架橋あり四量体

$[\{P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3\}_4\{Ti(OH_2)_3\}_4Cl]^{21-}$ (**1**) を純水中で NaOH を用いて加水分解し、KCl を加えることで単量体 (**3**) の白色粉体を得た (収率 23.7%)。 (**3**) の FT-IR には分子間の Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測されず、単量体構造と考えられる。単量体 (**3**) を純水中で HBr を用いて縮合させ、スローエヴァポレーションすることで Br⁻ を内包した架橋なし四量体 (**Br-2**) を無色透明ブロック状結晶として得た (収率 42.8%)。単結晶 X 線構造解析の結果、 (**Br-2**) は架橋なし四量体構造であり、中心空間には Br⁻ を内包していた。D₂O 中の ³¹P NMR は一対の 2 本線ピーク (-7.67, -13.90 ppm) として観測され、Cl⁻ カプセル化種 (-7.59, -13.97 ppm) のピークとは若干異なっていた。

1. Y.Sakai et al, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4077-4083.3. Y.Sakai et al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**,2. Y.Sakai et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 1965-1974.

3581-3586.

4. Y. Sakai et al, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6575-6583.

ヘテロ原子 P, Si, Ge の Zr 二核稜共有種および面共有種を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化反応

○松井敬祐・青戸宏樹・長田宏紀・野宮健司（神奈川大理）

【緒言】当研究室ではこれまでに第4族元素 (Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}) を含有する種々のポリ酸塩を触媒前駆体とした 30% H_2O_2 aq. によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。¹⁾ 特に、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた M ($\text{M} = \text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Hf}^{\text{IV}}$) 二核錯体 $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^8$ (**Zr-2**) は触媒反応後もその構造を保持しており、触媒反応は二核錯体中の M 上で進行していると思われる。^{2,3)} また、M 二核錯体から二核構造を保持したまま side-on 配位のペルオキシ種に誘導し、*cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったが活性は見られなかった。Zr 二核錯体について基質と酸化剤の添加順序や反応時間を変更して *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったところ、触媒と基質の混合攪拌時間が長くなる程、TON は減少していった。このことから Zr 二核錯体とオレフィンの間には相互作用があり、触媒活性種はオレフィン配位種であると考えた。³⁾ 本研究では、ヘテロ原子 X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) の Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr 二核稜共有種 (**X-Edge** : **Fig 1**) および面共有種 (**X-Face** : **Fig 2**) を用い、*cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応を行った (**表 1**)。Zr サイトに配位している水分子の有無、ポリ酸骨格やヘテロ原子の違いによる触媒活性への影響を調べた。

【実験・結果・考察】いずれの触媒前駆体も **Zr-2** と比べると活性は非常に低かった。ペルオキシ種の形成は **Zr-2** も、ヘテロ原子が Si, Ge のポリ酸塩も変わらないので、後者の活性が低いのはオレフィン配位種が形成しにくいためと考えた。また、ヘテロ原子 Si, Ge とともに **Edge** よりも **Face** の方が活性は低くなった。**Edge** は $\mu\text{-OH}$ が 2 つで Zr の配位数が 6 なのに対し、**Face** は $\mu\text{-OH}$ が 3 つで Zr の配位数が 7 である。このことから、**Face** は **Edge** よりもオレフィンが配位しにくく、活性が低下したと考えられる。

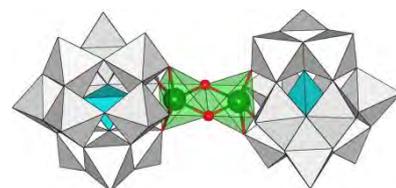


Fig 1. $\alpha\text{-X-Edge}$
 $[(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$

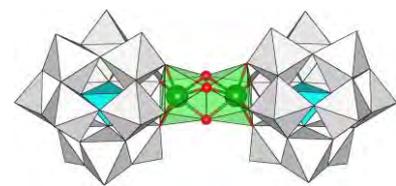


Fig 2. $\alpha\text{-X-Face}$
 $[(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$

表 1. エポキシ化触媒活性^{a)}

触媒前駆体	TON
$\alpha\text{-Ge-Edge}$	19.1
$\alpha\text{-Ge-Face}$	7.8
$\alpha\text{-Si-Edge}$	22.3
$\alpha\text{-Si-Face}$	8.4
$\beta_1\text{-Si-Edge}$	19.1
$\beta_1\text{-Si-Face}$	9.6
Zr-2	156.6

a) Reaction condition: catalyst 0.02 mmol, substrate 7.70 mmol, 30% H_2O_2 aq. 12.72 mmol, solvent 30:3 (v/v) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 33 mL, under air, at 25 °C, after 24 hr.

1) C. N. Kato, S. Negishi, K. Yoshida, K. Hayashi and K. Nomiyama, *Appl. Catal. A: General*, **292**, 97-104 (2005).

2) 青戸宏樹, 野宮健司, 第2回CSJ化学フェスタ2012 **P4-24** (2012).

3) H. Aoto, K. Matsui, Y. Sakai, T. Kuchizi, H. Sekiya, H. Osada, T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiyama, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, in press (2014).

ホスファン金(I)錯体触媒によるジフェニルアセチレンの水和反応に対する Keggin 型ポリ酸塩の添加効果

○新井秀和・長島江里・保田裕太・吉田拓也・野宮健司(神奈川大理)

緒言 これまでに我々は、金(I)/カルボン酸/ PPh_3 系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から架橋酸素原子を含む金(I)四核クラスターカチオン種とポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ (**1**)の形成を明らかにしている。^{1,2)} 一方最近、ホスファン金(I)錯体触媒による有機合成反応において、触媒活性種は *in situ* で誘導された単核の金(I)カチオン種 $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ といわれている。³⁾ 本研究では、ポリ酸塩存在下でホスファン金(I)錯体を触媒前駆体としたジフェニルアセチレンの水和反応を行い、⁴⁾ その触媒活性を調べた。ホスファン金(I)錯体と Keggin 飽和型ポリ酸塩(フリーアシッド型及びナトリウム塩)の組み合わせによる触媒活性を比較した。またポリ酸塩の代わりに $\text{HBF}_4\text{aq.}$ の添加効果も調べた。

実験・結果・考察 触媒前駆体として別途合成した(**1**)を、基質にジフェニルアセチレンを用い、1,4-dioxane/water = 4 : 1 混合溶媒中(80 °C)で水和反応を行い、定量は HPLC で行った。Conversion が 93.7 %で高い活性を示した。触媒前駆体に $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**)を用いた同様の反応では活性はみられなかった。しかし、ポリ酸塩を添加することで活性の上昇がみられた。ポリ酸塩のフリーアシッド型添加の方がナトリウム塩添加よりも大きな活性の誘起がみられた。 $\text{HBF}_4\text{aq.}$ を添加した場合も活性の上昇がみられたが、反応は短時間で停止した。これらのことから、 H^+ が活性を増大させ、ポリ酸塩が活性種(単核の配位不飽和種 $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$)を安定化させていると思われる。

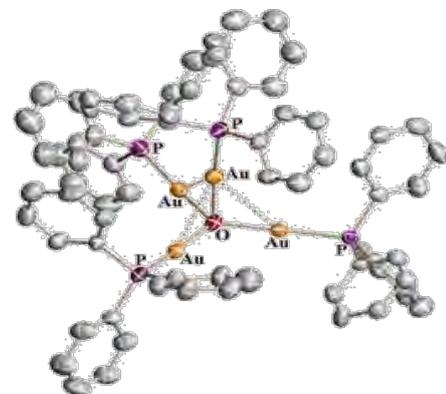


Fig.1 (1)中の金(I)四核クラスターカチオン種 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$

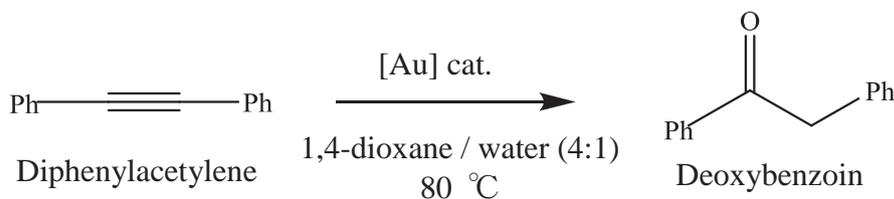


Table 1. 各触媒反応の結果

Catalyst	Conversion (%)
1	93.7
2	1.8
2 + $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$	97.6
2 + $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$	9.7
2 + $\text{HBF}_4\text{aq.}$	7.2

Reaction conditions : Catalysts 0.01 mmol, Diphenylacetylene 1.50 mmol, N_2 1 atm, temperature 80, 24 h, 1,4-dioxane/water = 4:1 mixed solvent 6 mL.

1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.

2) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 10085.

3) H. Schmidbauer, A. Schier, *Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 329.

4) S. Gaillard, J. Bosson, R. S. Ramon, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13729.

Keggin 型シリコタングステート三欠損種を出発錯体とした種々の Al^{III} 置換型 POM の合成と分子構造

○井上雄介・長田宏紀・松永諭・野宮健司(神奈川大理)

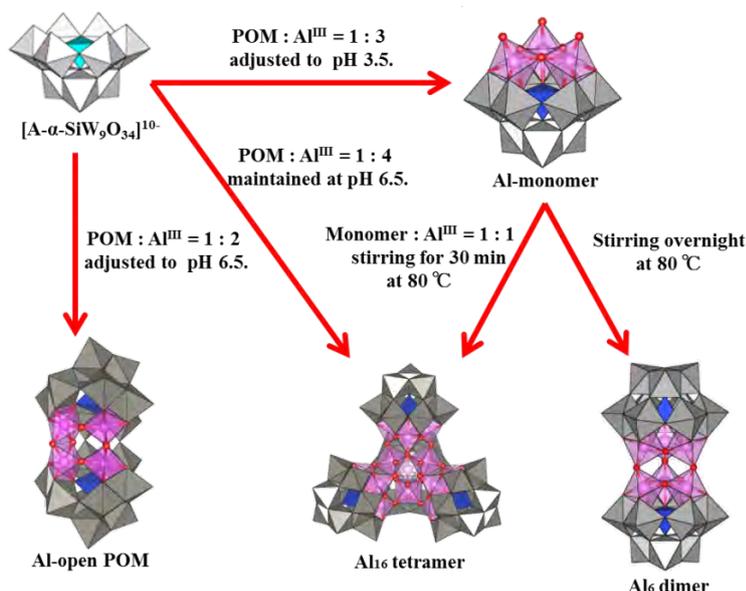
【緒言】 α -Keggin 型シリコタングステート三欠損種 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ は反応条件に応じて様々な金属イオンを導入した集合体が合成できる。

本研究では $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を用いて、Al^{III} の open-Dawson 型 POM $[\text{Al}_4(\text{OH})_6\{\alpha,\alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}\}]^{10-}$ (Al-open POM)、Al^{III} 16 核 POM 四量体 $[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_4\{(\text{Al}_{16}(\mu\text{-OH})_{30})\}]^{22-}$ (Al₁₆ tetramer)、Al^{III} 三置換単量体 $[\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_3(\mu\text{-OH})_3]^{4-}$ (Al-monomer) を合成した。Al₁₆ tetramer は Al-monomer から得ることができ、さらに Al-monomer 二量体 $[(\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{Al}_6(\mu\text{-OH})_9\}]^{11-}$ (Al₆-dimer) の合成にも成功した。

【実験】 Na₁₀[$\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}$]·18H₂O を出発錯体とし、Al(NO₃)₃·9H₂O をモル比 1:3 で加え pH3.5 に調整し Al-monomer を(収率 ca. 62 %)、モル比 1:2 で pH 6.5 に調整し Al-open POM を(収率 ca. 12 %)、AlCl₃·6H₂O をモル比 1:4 で pH 6.5 に保ち加えることで Al₁₆ tetramer を得た(収率 ca. 12 %)。Al₁₆ tetramer は Al^{III} 四核クラスターと Al-monomer 4 つが連結した構造とも考えられ、Al-monomer に Al(NO₃)₃·9H₂O をモル比 1:1 で加えることでも得られた(収率 ca. 20 %)。また Al-monomer を pH7.5 に調整後加熱することで Al₆-dimer を得た(収率 ca.45 %)。

【結果・考察】 構造解析の結果、Al-monomer は $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ に Al^{III} を 3 つ置換した単量体であり、Al-open POM は open-Dawson 型 POM の開口部に Al^{III} 4 つを導入した構造であった。Al₁₆ tetramer は $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 4 つと $\{\text{Al}_{16}(\mu\text{-OH})_{30}\}^{18+}$ が連結した構造であり、Al-monomer に Al^{III} を加えることでも誘導可能であった。一方で Al₆-dimer は Al-monomer 同士が $\mu\text{-OH}$ で連結したものであった。

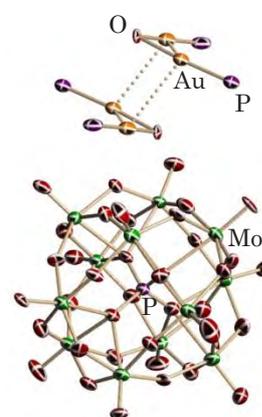
$[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を用いて異なる POM を合成することに成功した。このことから $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ は、反応制御により様々な構造を有する POM へ展開できることが明らかとなった。



ポリ酸塩をテンプレートとした *p*-F 置換ホスファン金(I) クラスタカチオン種の形成とポリ酸アニオンの効果

○長島江里・新井秀和・保田裕太・吉田拓也・野宮健司(神奈川大理)

緒言 これまでに我々は単核の金(I)/カルボン酸/ PPh_3 錯体と Keggin 型ポリ酸塩(POM)との反応からカルボン酸配位子を脱離させると、架橋 O 原子を含む金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする POM が得られることを明らかにした。¹⁾ 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、架橋 $\mu\text{-OH}$ 基 2 つを含む金(I)二核錯体二量体の形成も明らかにしている。²⁾ 本研究では金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(p\text{-FPh})_3$ 系錯体と Keggin 飽和型 POM との反応から、金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする POM[$\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2\}_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ (**1**) を合成した。また、対アニオンを OTf へ交換することでホスファン金(I)クラスターカチオンに対する POM アニオンの効果を明らかにした。

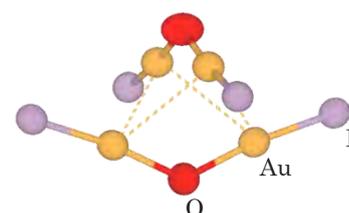


1 の分子構造

方法・結果・考察 単核の金(I)錯体

$[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\}]$ ($\text{Hpyrrld} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$)と Keggin 型モリブド POM $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を反応させ、スローエバポレーションによる結晶化から黄色板状結晶として **1** を得た(収率 16.0 %)。構造解析の結果、金(I)二核錯体二量体(parallel-edge arrangement)カチオン種の構造を確認した。

1 を $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 混合溶媒に分散し、OTf を充填したアニオン交換樹脂でのバッチ法処理によるアニオン交換を行った。得られた粉体を CH_2Cl_2 に溶解し、その溶液に対して Et_2O を外部溶媒とした vapor diffusion により無色透明ブロック状結晶(**2**)を得た(収率 56.0 %)。構造解析の結果、**2** は $\mu\text{-OH}$ を含む金(I)二核錯体二量体(crossed-edge arrangement)の OTf 塩 $\{[\text{Au}(p\text{-FPh})_3\}_2(\mu\text{-OH})_2\}(\text{OTf})_2$ であった。結晶構造中では、金(I)二核錯体 2 つが *aurophilic interaction* により直交するように二量化していた。以上より POM アニオンの有無により金(I)クラスターカチオンの構造が parallel-edge から *crossed-edge* に変化し、POM アニオンとの相互作用が金(I)四核クラスターの構造の安定化に寄与していることを明らかにした。



2 の部分構造

1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.

2) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11418.

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体と Cp^{*}Rh²⁺ 種の反応生成物の構造

○星野貴弘・松木悠介・野宮健司(神奈川大理)

1. 緒言 当研究室では Dawson 型ポリ酸塩のチタン(IV)三置換体の 1 つである架橋あり四量体を加水分解して単量体 “[P₂W₁₅Ti₃O₅₉(OH)₃]⁹⁻” (**Monomer, Fig.1**) が合成されている。^{1,2)} その **Monomer** の分子内の Ti-O-Ti サイトはプロトネーションしていた。この **Monomer** のチタン置換部位の表面は負電荷密度が高くなっており、多中心活性部位として機能する。これを利用して **Monomer** とカチオン性有機金属種を反応させ、カチオン性有機金属種が担持された新規化合物の合成を検討してきた。³⁾ 本研究では、2 つの単量体が 2 つの Cp^{*}Rh²⁺ で架橋された 2 : 2 型の新規化合物を合成したので報告する。⁴⁾ キャラクターゼーションは全元素分析, TG/DTA, 単結晶 X 線構造解析, FT-IR, (¹H, ³¹P) NMR で行った。



Fig.1

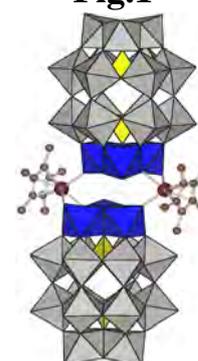


Fig.2

2 : 2 type

2. 実験・結果・考察 別途合成した **Monomer** を H₂O に溶解し、四量体の生成を抑える為に 0.1 M LiOH aq. を **Monomer** : LiOH = 1 : 3 でゆっくり加えた。別途 AgBF₄ を MeOH に溶解し [Cp^{*}RhCl₂]₂ を加えて AgCl をろ別し、[Cp^{*}Rh]²⁺ 種を誘導した。この 2 つの溶液を **Monomer** : Cp^{*}Rh = 1 : 1 となるように混合し、90 °C で 1 hr 攪拌後、EtOH で再沈殿することで黄橙色粉体を得た (収率 85.4 %)。この粉体を H₂O に溶解し、スローエバポレーションすることで橙色柱状結晶を得た (収率 91.5 %)。

単結晶 X 線構造解析の結果、得られた化合物は 2 つの単量体を 2 つの Cp^{*}Rh²⁺ で架橋した 2 : 2 型の二量体構造 [{P₂W₁₅Ti₃O₆₀(OH)₂}(Cp^{*}Rh)₂]¹⁶⁻ (**Fig.2**) であった。カチオン性有機金属種とチタン三置換単量体から合成した新規化合物としては最初の構造解析例である。D₂O 中の ³¹P NMR では、**Monomer** の一対の 2 本線のピーク (-4.97, -14.65 ppm) とは若干異なる位置に 2 本のピーク (-5.20, -14.61 ppm) が観測された。

1) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato and K. Nomiya, *Chem. Eur. J.*, **9**, 4077 (2003).

2) Y. Sakai, et al., *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011).

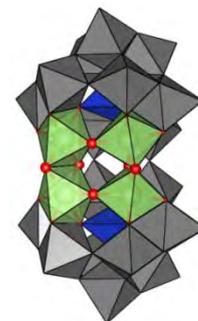
3) 高久祥子, 松木悠介, 松永諭, 野宮健司, 第 62 回錯体化学討論会, **2PA-072**, (2012).

4) 星野貴弘, 松木悠介, 野宮健司, 日本化学会第 94 春季年会, **2PB-009**, (2014).

ガリウム(III)を組み込んだ open-Dawson 型シリコタン グストポリ酸塩の合成と構造解析

○大滝卓也・井上雄介・長田宏紀・松永諭・野宮健司(神奈川大理)

緒言 これまでにヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩 (POM) 三欠損種 $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$ を出発物質とした open-Dawson 型 POM が報告されている。¹⁾ Open-Dawson 型 POM は 2 つの $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$ が 2 本の W-O-W のみで連結した構造をしており、その開口部に種々の金属イオンが導入可能である。最近我々は open-Dawson 型 POM に Al^{III} を組み込んだ open-Dawson 型 POM $[\{Al_4(OH)_6\}(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})]^{10-}$ (**1**) の合成に成功した。²⁾



(2) の分子構造

一方、同族元素である Ga^{III} は、イオン半径が 0.76 \AA と W^{VI} 0.74 \AA とほぼ同等であるため、³⁾ Ga^{III} を用いた open-Dawson 型 POM の合成が可能と考えられる。

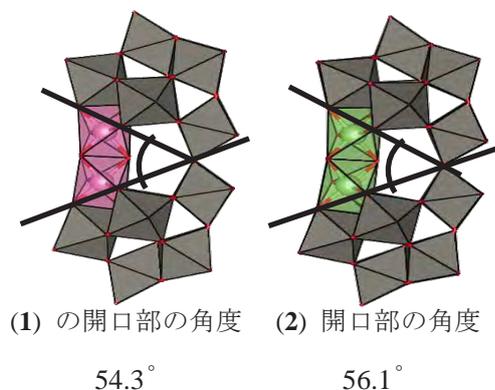
本研究では、 $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$ と Ga^{III} を反応させ open-Dawson 型 POM $K_{10}[\{Ga_4(OH)_6\}(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})] \cdot 25H_2O$ (**2**) の合成を行い、(**1**) との構造の比較を行った。

実験 $K_{10}[A-\alpha-SiW_9O_{34}] \cdot 10H_2O$ と $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ をモル比 1 : 2 で反応させ、加熱後、1 M KOH で pH 6.5 に調整し、飽和 KCl aq. を加えることで (**2**) の無色透明針状結晶 (収率 ca. 26 %) を得た。キャラクタリゼーションは、単結晶 X 線構造解析、(^{29}Si , ^{183}W) NMR, TG/DTA, FT-IR, ICP-AES により行った。

結果・考察 構造解析の結果、(**2**) は open-Dawson 構造の開口部に Ga^{III} が 4 つ組み込まれた構造をしていた。 D_2O 中の ^{29}Si NMR では、 -82.31 ppm に 1 本線でピークが確認され、 ^{183}W NMR でも -64.34 ,

-72.56 , -151.79 , -161.14 , -194.72 ppm (強度比 2 : 2 : 2 : 1 : 2) で観測され、分子構造から予想されるピーク数と一致した。このことから水溶液中でも同じ構造が維持されていると考えられる。

(**1**) と (**2**) の open-Dawson 型 POM の開口部の角度を比較すると (**1**) が 54.3° 、(**2**) が 56.1° とイオン半径の増大に伴い Ga^{III} の方がわずかに開いていた。



(1) の開口部の角度 (2) 開口部の角度

54.3°

56.1°

1) N. Laronze, J. Marrot and G. Hervé, *Chem. Commun.* **2003**, 2360-2361.

2) 長田宏紀、松永諭、野宮健司、日本化学会第 94 春季年会 Abstr. 2PB-012.

3) R D Shannon and C T Prewitt, **1969** *Acta Cryst.* **B25** : 925-946.

Pt系金属間化合物を用いた固体高分子形燃料電池用高性能電極触媒の開発

○郡司貴雄・田邊 豊和・金子 信悟・松本 太(神奈川大工・神奈川大工研)

固体高分子型燃料電池の電極触媒として白金(Pt)が用いられているが、Ptを用いた場合においても、高い過電圧を必要とし、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。我々は金属間化合物を燃料極側の電極触媒として適用することにより、触媒活性とその活性の安定性が大きく向上することを報告してきた。本研究では、酸素還元触媒、およびアルカリ性溶液中におけるメタノール・エタノールの酸化反应用電極触媒に着目し、触媒表面の結晶構造、電子状態を変化させることによって、それらの触媒活性がどのように変化するかについて検討した。その中の一つの検討として、ナノ粒子を二段階で合成することによって金属間化合物の Pt₃Pb(コア)/PtPb(シェル)構造を調製し、その触媒活性を PtPb ナノ粒子と比較した。

マイクロ波ポリオール法を用いて合成した PtPb/CB の HR-TEM 像から PtPb ナノ粒子の格子像を観察し、1段階法による PtPb は PtPb の面間隔と一致しており内部と外部構造について均一な組成であることが観測されたが、2段階法による PtPb 合金の内部構造は Pt₃Pb 特有の面間隔であり、表面構造は PtPb であることが確認できた(Fig.1)。

PtPb/CB はいずれの酸化反応においても Pt/CB を上回る触媒活性を示した。またギ酸の酸化反応は1段階法による PtPb/CB が最も高い電流値を示した。しかし、エタノールの酸化反応では2段階法による PtPb/CB が非常に良好な触媒活性が得られ触媒活性に選択性が生じていることが明らかとなった。これは異なる合成法により PtPb ナノ粒子の構造に変化が起こり、その結果、触媒活性に影響が生じたと考察した。

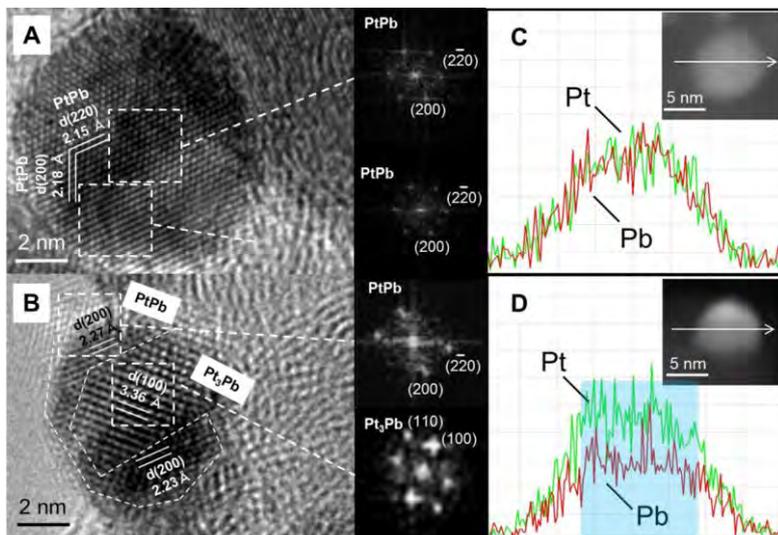


Figure 1 (A, B) HR-TEM images and (C, D) EDS Pt (green line) and Pb (red line) line profiles of the NPs prepared via co-reduction reaction (A, C) and converting reaction (B, D). The FFT images in (A, B) were collected from the selected areas denoted by the dotted square.

(神奈川大工) Frédéric ODDON・千葉 洋輔・中澤 順・○引地 史郎

【要旨】三脚型窒素3座配位子であるトリスピラゾリルボレートと、2つのイミダゾリル基からなる窒素2座キレートであるイミダゾリルボレート配位子により保持された配位不飽和な単核Fe(II)錯体への酸素付加により生成する単核Fe(III)-スーパーオキシ錯体の同定に成功した。またこのスーパーオキシ錯体と水素原子供与体の反応により低スピンFe(III)-ヒドロペルオキシ錯体が生成することが明らかになった。

【キーワード】単核非ヘム鉄錯体・スーパーオキシ錯体・ヒドロペルオキシ錯体

【緒言】生体内における酸素分子の運搬・貯蔵・代謝過程における第一段階は、配位不飽和な遷移金属中心への酸素分子の付加反応による酸素錯体生成である。ヘム鉄タンパク質・酵素においては、単核5配位Fe(II)中心とO₂の反応により生じるFe(III)-O₂⁻種の性質について、モデル錯体による研究成果も併せ多くの知見が得られている。一方単核非ヘム鉄酵素による酸素活性化の過程でもFe(III)-O₂⁻種が生じていることが明らかになっており、またごく最近単核非ヘムFe(III)-O₂⁻種のモデル錯体が同定された。^[1]しかし単核非ヘムFe(III)-O₂⁻種の同定例はごく少数であり、その特性を理解するためには、配位環境や鉄中心の電子状態と反応性の相関など、解明すべき事項が数多く残されている。ところで酸素運搬体であるHemoglobinにおける単核ヘム鉄中心はピロールからなる平面型4座配位子であるポルフィリンと軸配位子であるImからなるN5ドナーセットに保持されている。そこで我々はイミダゾール(Im)からなるアニオン性2座キレート配位子[B(Im^{N-Me})₂Me(X)]⁻(=L^X; X = OⁱPr, ⁿBu, Me, Ph)^[2]と、イミダゾールの構造異性体であるピラゾール(Pz)からなる3座キレート配位子[HB(Pz^{3,5-Me2})₃Me]⁻(=Tp^{Me2})を組み合わせることで、5つのazoleに保持された配位不飽和な単核鉄(II)錯体およびコバルト(II)類縁体を設計した。そして合成した混合配位子錯体[M^{II}(L^X)(Tp^{Me2})](M = Fe, Co)は酸素分子を可逆的に吸脱着すること、そしてL^Xの置換基XがM(II)中心の酸素親和性に影響を及ぼすことを明らかにしてきた。^[3]そこで本研究では最も酸素親和性が高いX = PhのFe(II)錯体[Fe^{II}(L^{Ph})(Tp^{Me2})](1; **Figure 1**)の酸素分子付加体の詳細な同定を行い、その反応性について検討した。

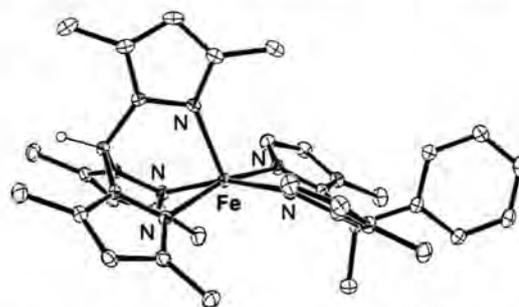


Figure 1. [Fe^{II}(L^{Ph})(Tp^{Me2})]の分子構造

【結果と考察】1. Fe(III)-スーパーオキシ錯体の同定: 錯体1のTHF溶液を-80°Cに冷却して酸素を通気することにより、溶液は黄褐色に変化し、320 nm及び350 nm付近

○ふれでりつく おどん・ちば ようすけ・なかざわ じゅん・ひきち しろろう

に酸素付加体 **2** に由来する吸収帯が観測される。そこで同条件で発生させた錯体 **2** の共鳴 Raman スペクトルを測定したところ、 $^{16}\text{O}_2$ を用いて調製した **2** では 592 および 1151 cm^{-1} 、 $^{18}\text{O}_2$ を用いて調製した **2** では 568 および 1090 cm^{-1} にそれぞれ Fe-O および O-O 伸縮振動に帰属される Raman バンドが観測された。ここで錯体 **1** の中心金属を Co(II) に置換した錯体 **1'** も同様に低温下で酸素付加体 **2'** を与え、その共鳴ラマンスペクトルは **2** のものと同様に O-O 伸縮振動値を示した。さらにこれらの O-O 伸縮振動値は単結晶 X 線構造解析による分子構造決定に成功した $\text{L}^{\text{O}i\text{Pr}}$ を有する end-on 型 Co(III)-スーパーオキシ錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^1\text{-O}_2)(\text{L}^{\text{O}i\text{Pr}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ のものとほぼ一致していた。従って錯体 **2** は end-on 型単核 Fe(III)-スーパーオキシ錯体であると推定した。

2. Fe(III)-スーパーオキシ錯体の反応性と Fe(III)-ヒドロペルオキシ錯体の同定: Fe(III)-スーパーオキシ錯体 **2** は、AZADOL や TEMPO-H、phenylhydrazine などの結合解離エネルギー(BDE)が低い X-H 結合(X = O, N)を含む水素原子供与体と反応して、熱的に不安定な錯体 **3** を与えた。錯体 **3** は(1) UV-vis スペクトルで 320 および 340 nm 付近の吸収帯が減衰するとともに 540 nm 付近に新たな吸収帯が出現したこと(**Figure 2**), (2) 共鳴 Raman スペクトルにおいて 598 cm^{-1} および 778 cm^{-1} にそれぞれ Fe-O および O-O 伸縮振動に帰属される Raman バンドが観測されたこと, (3) EPR スペクトルにおいて $g = 2$ 付近に rhombic なシグナルを示したことから、**3** は低スピン Fe(III)-ヒドロペルオキシ錯体であると同定した。

ところでスーパーオキシ錯体 **2** は AZADOL の O-H よりも BDE が低い C-H 結合を含む BNAH を含め、あらゆる基質の C-H 結合からの水素原子引き抜き活性を示さなかった。また **2** と還元剤($(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}$)の反応は酸(CF_3COOH や HClO_4)の共存下でのみ進行した。

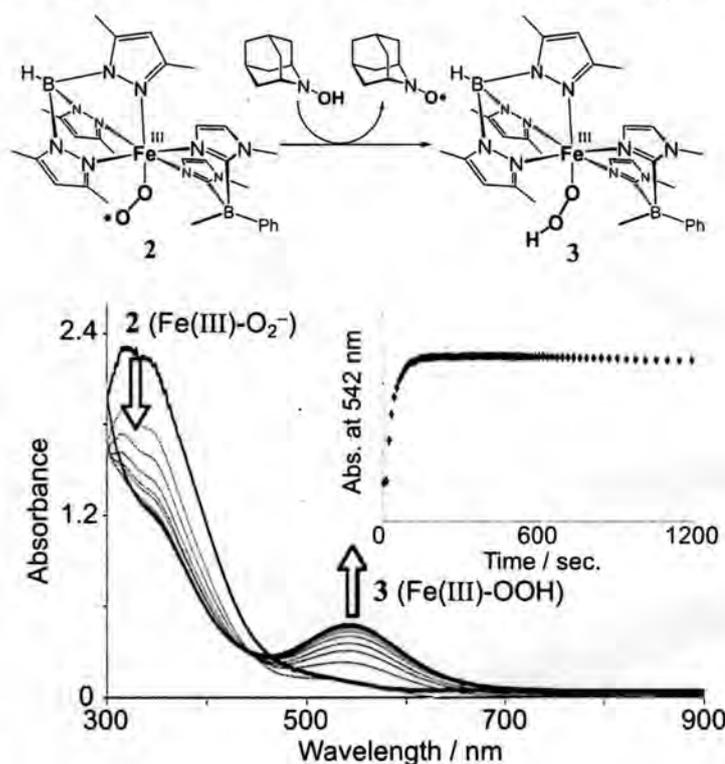


Figure 2. **2** と AZADOL の反応による **3** の生成

【参考文献】

- [1] C-W. Chiang, S. T. Kleespies, H. D. Stout, K. K. Meier, P-Y. Li, E. L. Bominaar, L. Que, Jr., E. Munck, W-Z. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10846.
- [2] S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529.
- [3] 千葉 洋輔, 中澤 順, 引地 史郎, 第 45 回酸化反応討論会 P-14 (2012 年 11 月, 名古屋).

Characterization of Mononuclear Non-heme Iron(III)-Superoxo Complex with Five Azoles Ligands Set

Frédéric Oddon, Yosuke Chiba, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 222-8686

Abstract: Reaction of O₂ with a mononuclear iron(II) complex supported by five-azoles donor sets yields the corresponding iron(III)-superoxo species, which is characterized by UV-vis and resonance Raman. This superoxo species reacts with H-atom donating reagents to give a low-spin iron(III)-hydroperoxo species showing characteristic UV-vis, resonance Raman, and EPR spectra.

Key words: mononuclear non-heme iron complex, superoxo complex, hydroperoxo complex

In biological system, a mononuclear ferrous center of non-heme oxygenases is inferred to activate O₂ through an iron(III)-superoxo intermediate. Therefore, chemical properties of the non-heme iron(III)-superoxo complexes have been attracted much attention. As reported herein, we have successfully characterized superoxo complexes of iron(III) with azole-based ligands. The present work focuses on the spectroscopic characterization and reactivity studies of the iron(III)-superoxo and -hydroperoxo species supported by a tridentate hydrotris(pyrazolyl)borate and bidentate imidazolyl-based ligands.

Reaction of [Fe^{II}(L^{Ph})(Tp^{Me2})] (**1**, Tp^{Me2} = hydrotris((3,5-dimethylpyrazolyl)borate) and L^{Ph} = methylphenyl-bis(imidazolyl)borate) with O₂ at -60 °C, leads to the formation of an end-on iron(III)-superoxo adduct as evidenced by spectroscopic properties of UV-visible and resonance Raman.

Investigation on H-atom abstraction revealed that **2** reacts only with substrates having a weak X-H bond (where X = O or N; BDE of X-H < 72.6 kcal mol⁻¹) such as 2-hydroxy-2-azaadamantane (AZADOL) and phenylhydrazine. The reaction of **2** with these substrates affords a new species assigned to a low-spin iron(III)-hydroperoxo adduct (**3**) characterized by absorption bands around 540 nm region, resonance Raman features at 598 and 778 cm⁻¹ corresponding to the vibration of the Fe-O and O-O bonds, and rhombic EPR signals around g = 2, respectively. However, **2** is unable to abstract an hydrogen atom from BNAH (1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide) of which the C-H BDE is 67.9 kcal mol⁻¹. Furthermore, **2** reacts with pentamethylferrocene in the presence of trifluoroacetic acid. In contrast, the 1 e⁻ reduction of **2** by pentamethylferrocene does not occur without any additive. These observations suggest that the conversion from **2** to **3** might proceed through PCET or PT/ET rather than direct H-atom abstraction by the superoxide moiety of **2**.

P-22 トリス(オキサゾリニル)ボレートを配位子とする ニッケル錯体の合成と酸化触媒特性

(神奈川大工) ○中澤 順・大原 萌瑛・吉野 豪・
西 真奈美・引地 史郎

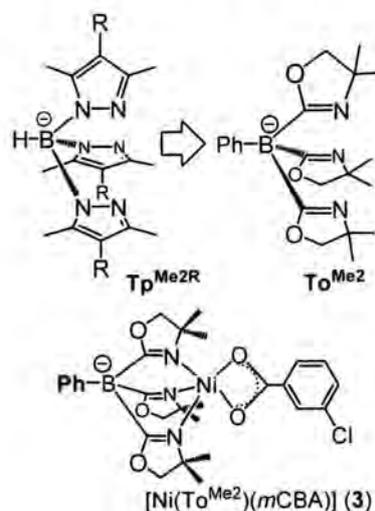
【要旨】 三脚型窒素 3 座配位子であるトリス(オキサゾリニル)ボレートを支持配位子とするニッケル(II)錯体を合成し、H-*m*CPBA を酸化剤とするアルカン酸化に対する触媒活性を検討した。シクロヘキサンを基質とした場合、既報のニッケル錯体触媒と同様に高選択的に水酸化が進行した。また類似した分子構造を持つ Tp 錯体と比べ、反応速度が速いことが明らかとなった。

【キーワード】 錯体触媒・ニッケル・アシルペルオキシド・アルカン酸化

【序論】 メタクロロ過安息香酸 (H-*m*CPBA) はそれ自体が有機分子に対して高い酸素添加活性を示す酸化剤である。伊東らは、この反応にニッケルイオンを添加した場合、通常のニッケル(II)塩では触媒活性を全く示さないのに対して、Ni(II)TPA {TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine} 錯体が室温において高い反応性を示すことを見出している¹⁾。反応中間体として金属-アシルペルオキシ錯体種やこれが分解して生じる金属-オキシ種 (またはその等価体) の寄与が推定されるがその詳細は不明であった。より活性または生成物選択性の高い酸化触媒反応を開発する上で、反応中間体種の同定を含む反応機構の解明は重要であり、我々も含めて様々なグループが研究を進めている。

我々の研究室においても、三脚型三座配位子 *tis*(3,5-dimethyl-4-R-pyrazolyl)borate 配位子 (Tp^{Me2R}, R = Me, H, B, 右図参照) を用いたニッケル(II)錯体が、Ni(II)TPA と比べて反応速度が遅いものの、同様のアルカン酸化反応を触媒することを見出すとともに、ニッケル(II)-アシルペルオキシ錯体種の同定に成功した^{2,3)}。さらに Tp 配位子のピラゾール環 4 位 (置換基 R) に電子供与性のメチル基を導入してニッケル中心の電子密度を上げることで、電子豊富なニッケルから配位酸素原子への電子の押し込みを促進し、律速段階であるニッケル-アシルペルオキシ種の O-O 結合開裂過程が加速することを見出し出している³⁾。

これら知見をもとに本研究では、より速やかな触媒反応を進行させる系の構築を目指して、Tp 配位子の基本骨格である(1)三脚型、(2)ボレートの静電効果、(3)窒素三座配位という性質を維持したまま、ピラゾールをより強い供与が可能なオキサゾリニル基へ変更した phenyltris(4,4-dimethyl-2-oxiazolynyl)borate (To^{Me2}) を配



○なかざわじゅん・おおはらもえ・よしのたけし・にしまなみ・ひきちろう

位子として選択した⁴⁾。この配位子を用いてニッケル(II)錯体を構築するとともに、この錯体の H-*m*CPBA を酸化剤として用いたアルカン酸化活性を評価した。

【結果と考察】Ni($\text{To}^{\text{Me}2}$) 錯体の合成 既報に従い合成した $\text{LiTo}^{\text{Me}2}$ を MeOH/THF 中にて硝酸ニッケルと混合することで $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})\text{NO}_3]$ {**1**, UV-vis: 389 (72), 684 nm ($17 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)} を合成した。錯体 **1** に対して KOH および *m*-クロロ安息香酸カリウム塩 (K-*m*CBA) を作用させることで $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})(\text{OH})]$ {**2**, UV-vis: 555 (47), 592 nm ($40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)} および $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})(\text{mCBA})]$ {**3**, UV-vis: 415 (64), 713 nm ($14 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)} をそれぞれ得た。さらに錯体 **2** に 1 当量の H-*m*CBA を添加することでも **3** へ変換できた。**3** の構造は単結晶 X 線構造解析および元素分析にて確定でき、 $[\text{Ni}(\text{Tp})(\text{carboxylate})]$ 錯体と類似した構造であった。

触媒的シクロヘキサン酸化反応 錯体 **1**~**3** の触媒活性評価は $\text{Tp}^{\text{Me}2\text{R}}$ 配位子系と同条件で実施した (表参照)。 $\text{Tp}^{\text{Me}2\text{R}}$ 系では配位子の供与能増大に伴って、反応速度は早くなり、一方で反応生成物の収量およびシクロヘキサノール選択性が若干の低下傾向を示す。これは O-O 結合開裂の加速、そして生成した真の活性種の酸化力が低下した結果であると考えている。錯体 **1**~**3** の反応は 10 分以内に完結し、生成物収量およびシクロヘキサノール選択性が $\text{Tp}^{\text{Me}3}$ 配位子を有する錯体と類似していた。また共配位子の種類 (NO_3 , OH, *m*CBA)に関わらず、前平衡である *m*CPBA との配位子交換は容易に進行したと考えられる。

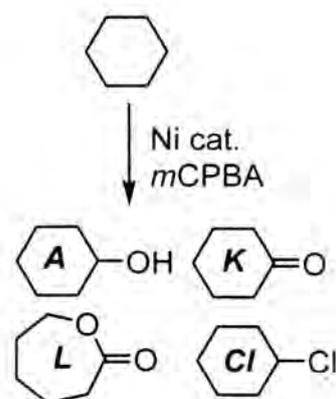
不安定中間体の検出 (**3** + H-*m*CPBA) UV-vis セル内にて錯体 **3** のジクロロメタン (DCM) 溶液に対して -20°C で H-*m*CPBA の DCM 溶液 2 当量を添加したところ、速やかに 396 nm ($182 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に吸収帯が出現し、その後減衰した。この種は $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})(\text{mCPBA})]$ と考えられるが、詳細な同定と速度論的解析を進めている。

【文献】 1) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2007**, 1120-1128. 2) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6010-6013. 3) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 3346-3356; 玉乃井 萌・寺田 昇太・山田 将来・花上 健人・中澤 順・引地 史郎 第 46 回酸化反応討論会要旨集 P157-159 (ポスター P-21 筑波大学). 4) J. F. Dunne, J. Su, A. Ellern, A. D. Sadow, *Organometallics* **2008**, *27*, 2399-2401.

Table 1. Cyclohexane oxidation products catalyzed by $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})\text{X}]$ complexes with H-*m*CPBA oxidant.

Ni Cat.	Products (μmol)				A/ (K+L)	TON
	A	K	L	Cl		
1 (X= NO_3)	102	13	0	13	8.1	27
2 (X=OH)	111	5	0	11	23	25
3 (X= <i>m</i> CBA)	164	10	1	13	15	38
$[\{\text{NiTp}^{\text{Me}3}(\text{OH})\}_2]$	102	5	-	-	22	21

Cat. 5.2 μmol , H-*m*CPBA 260 μmol , C_6H_{12} 13 mmol (1:50:2500) in 2 mL DCM / 2 mL MeCN at 40°C under Ar, 10 min.



Synthesis and Catalytic Oxidation Reactivity of Nickel Complex with Tris(oxazolynyl)borate Ligand

Jun Nakazawa, Moe Ohara, Takeshi Yoshino, Manami Nishi, and Shiro Hikichi

Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

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

Abstract New nickel(II) complexes with tris(oxazolynyl)borate, which is one of the tripodal N3 donor ligand, have been prepared and the catalytic reactivity of the complexes for alkane oxidation has been investigated with use of H-*m*CPBA oxidant. For the oxidation of cyclohexane, this new complexes show high alcohol selectivity in products as well as high production rate in comparison with those of relating Ni complexes with $\text{Tp}^{\text{Me}2\text{R}}$ ligands.

Key words Metal complex catalysts, Nickel, Acylperoxide, Alkane oxidation

Prof. Itoh and co-workers reported that Ni(II)TPA complex efficiently catalyzed alkane oxidation reaction with the use of H-*m*CPBA oxidant.¹⁾ In parallel, we also revealed that nickel(II) complex with $\text{Tp}^{\text{Me}2\text{R}}$ ligand also catalyze the cyclohexane oxidation with H-*m*CPBA as the Ni(II)TPA system.^{2,3)} Introduction of electron-donating methyl group at pyrazole 4th position of pyrazole rings induces acceleration of the O—O bond cleavage process of nickel—acylperoxo species via the pushing from the electron rich nickel center to the coordinating oxygen atom. To develop efficient nickel complex catalysts, we selected $\text{To}^{\text{Me}2}$ ligand system, in which the oxazoline donors provided stronger donation than pyrazoles in Tp ligands, with maintaining basic backbone of the Tp ligand system in this work.

$[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})\text{NO}_3]$ (**1**) was prepared from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and reported $\text{LiTo}^{\text{Me}2}$ ligand. $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})(\text{OH})]$ (**2**) and $[\text{Ni}(\text{To}^{\text{Me}2})(\text{mCBA})]$ (**3**) was obtained from **1** with the treatment of aq. KOH or K-*m*CBA, respectively. Addition of H-*m*CBA (1 eq.) to **2** also yielded **3**. From X-ray crystallography, the molecular structure of **3** is similar to that of $[\text{Ni}(\text{Tp})(\text{carboxylate})]$.

Catalytic reactivity of complexes **1**~**3** for cyclohexane oxidation with H-*m*CPBA oxidant was investigated under the same condition with $\text{NiTp}^{\text{Me}2\text{R}}$ catalyst system. In $\text{Tp}^{\text{Me}2\text{R}}$ system, increase of ligand donation induced rate acceleration as well as slight reductions of products yield and cyclohexanol selectivity. These result might be caused by acceleration of O—O bond cleavage and oxidizability of subsequent real active species. Catalysis with the complexes **1**~**3** terminated within 10 min and the products yield and cyclohexanol selectivity were similar to those of the relating Ni complex having $\text{Tp}^{\text{Me}3}$ ligand. In addition, ligand exchange with *m*CPBA occurs smoothly independent of the type of co-ligand.

In the reaction of complex **3** and H-*m*CPBA at -20°C , UV-vis measurement detected a thermodynamically unstable intermediate $\{396 \text{ nm } (182 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})\}$ which was estimated to $[\text{Ni}(\text{To})(\text{mCPBA})]$ (**4**). Further determination and kinetic study of this species are now under investigation.

P-064

電解硫酸の光励起を利用した水中のトリフルオロ酢酸の分解反応

○堀 久男¹, 真仁田 遼¹, 山口諒之助¹, 忽那周三², 加藤昌明³

(¹ 神奈川大・理, ² 産総研, ³ ペルメレック電極(株))

【はじめに】

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、ペルオキシ二硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) 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¹⁾、その組成は経時変化もあるため不明な点が多い。

一方、 $S_2O_8^{2-}$ は紫外光照射や加熱により高い酸化力を有する硫酸イオンラジカルを生成することが知られている²⁾。我々はこれまで水中のペルフルオロオカルボン酸類 (PFCA 類, $C_nF_{2n+1}COOH$) やそれらの関連物質に $S_2O_8^{2-}$ を添加して光照射³⁾、加熱⁴⁾、または超音波照射⁵⁾ することでフッ化物イオンと二酸化炭素まで効果的に分解できることを報告してきた。本研究では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ので報告する。

【方法】

電解硫酸 (総酸化種濃度 53 mM, 硫酸濃度 1.5 wt %) 中に存在する $S_2O_8^{2-}$, HSO_5^- , および H_2O_2 の定量は ATR-IR 分光法, 顕微レーザーラマン分光法, およびチタン・ポルフィリン法でそれぞれ行った。反応は TFA (107.1 μ mol; 5.35 mM) を含む電解硫酸溶液 (20 mL) を耐フッ素性の光反応リアクターに入れ、酸素雰囲気中で攪拌しながら水銀キセノンランプから紫外・可視光 (220 nm~460 nm) を照射することで行った。反応の量子収率を求める場合には光源とリアクターの間にバンドパスフィルター (254 nm) を介して単色光を照射した。また電解硫酸の代わりに電解硫酸中の $S_2O_8^{2-}$ と同濃度の $K_2S_2O_8$ を用いた反応や、電解硫酸中の H_2O_2 水溶液と同濃度の H_2O_2 を用いた反応も行った。

反応終了後、水中の TFA をイオン排除クロマトグラフィーで、F をイオンクロマトグラフィーで定量した。イオン排除クロマトグラフィーにおいては TFA のピークが反応溶液中に多量に存在する硫酸イオンのピークと近接していたため予め試料から硫酸イオンを除去して測定を行った。また、気相生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。

Photochemical Decomposition of Environmentally Persistent Trifluoroacetic Acid by Use of Electrolyzed Sulfuric Acid

○Hisao HORI¹, Ryo MANITA¹, Ryonosuke YAMAGUCHI¹, Shuzo KUTSUNA², Masaaki KATO³

¹Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp.

²National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST), Tsukuba 305-8569, Japan

³Permelec Electrode Ltd., Fujisawa 252-0816, Japan

【結果と考察】

使用した電解硫酸中には $S_2O_8^{2-}$ 、 HSO_5^- 、 H_2O_2 がそれぞれ 31 mM, 23 mM, 0.58 mM 含まれていることが分かった。Fig. 1 にこの電解硫酸を用いた場合の TFA の分解反応の照射時間依存性を示す。TFA の水中存在量は時間と共に擬一次反応速度式に従って減少し ($k = 0.567 \text{ h}^{-1}$)、6 時間後には検出限界以下となった。同時に水中には F^- が、気相には CO_2 が発生し、6 時間後には F^- および CO_2 の収率 (反応前の TFA 中のフッ素原子および炭素原子数を基準とした値) はそれぞれ 85.1%, 84.1 % に達した。

単色光を用いた反応実験において、TFA の減少速度 (反応初期の、TFA の水中存在量が時間に対して直線的に減少する時間帯より求めた値) は $8.65 \times 10^{-8} \text{ mol/min}$ であった。一方、この時間帯に反応溶液に吸収された光量は $4.30 \times 10^{-7} \text{ einstein/min}$ であったため、この反応における TFA の減少の見かけの量子収率は 0.20 となった。

Fig. 2 に電解硫酸中の $S_2O_8^{2-}$ と同濃度の $K_2S_2O_8$ 水溶液を用いた場合の TFA 分解の照射時間依存性を示す。電解硫酸を用いた場合と同様に、水中の TFA の存在量は擬一次反応速度式に従って減少したが、その速度定数 ($k = 0.292 \text{ h}^{-1}$) は電解硫酸の場合のほぼ半分の値となった。このことは $K_2S_2O_8$ よりも電解硫酸の方が TFA の分解を効果的に起こしていることを意味する。一方、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 は全く分解しなかった。

以上のことから今回見られた TFA に対する電解硫酸の高い光反応性は、系内に存在する HSO_5^- が原因であることが示唆された。講演では HSO_5^- を用いた場合の実験結果についても報告する。

【参考文献】

- 1) C. W. Johns, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, **1999**, Royal Society of Chemistry.
- 2) C. Brandt, R. van Eldik, *Chem Rev.*, **1995**, 95, 119-190.
- 3) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 2383-2388.
- 4) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 7438-7443.
- 5) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, **2012**, 141, 5-10.

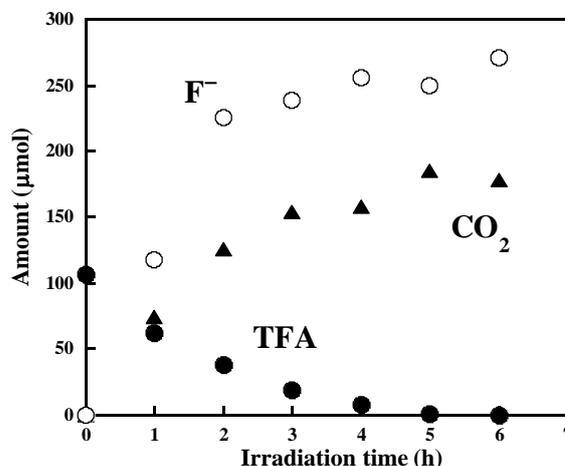


Fig. 1. Irradiation-time dependence of TFA decomposition by use of electrolyzed H_2SO_4 .

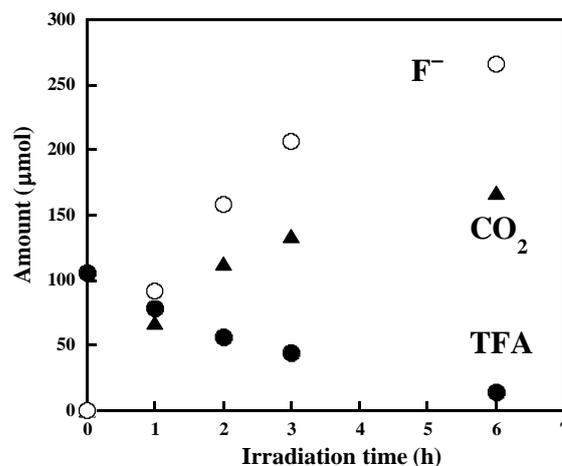


Fig. 2. Irradiation-time dependence of TFA decomposition by use of $K_2S_2O_8$.

P-065

有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解処理の検討

○横田 弘明¹, 石田 恭子², 堀 久男^{1,2}

(¹神奈川大・理, ²産総研)

【はじめに】

有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤とは、アルカリ金属のカチオン（あるいは水素イオン）とペルフルオロアルキル構造 ($C_nF_{2n+1}^-$) を持つスルホン酸もしくはカルボン酸のアニオンから構成される通常のフッ素系界面活性剤とは異なり、カチオン部が紫外光を吸収する有機物から構成されているもので、光酸発生剤等として主に電子産業プロセスで用いられている。我々はこれまでペルフルオロアルキルスルホン酸塩やその関連化合物を、鉄粉のような還元剤を添加して亜臨界水中で反応させることで、フッ化物イオン (F⁻) までの効果的に分解・無機化できることを報告してきたが¹⁻³⁾、有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤については亜臨界水処理を含め分解反応の報告例は皆無であった。そこで本研究ではそれらのうち、最も基本的な構造を有する $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$ (**1**) について、鉄粉もしくは酸素ガスを添加した亜臨界水反応を行い、反応性を解明したので報告する。

【方法】

耐圧リアクターにアルゴンガス雰囲気中で **1** の水溶液 (1.00 mM, 10 mL) と鉄粉 (9.60 mmol) を入れ、アルゴンガスで 0.5 MPa まで加圧後密閉し、所定の温度 (76~373 °C) に加熱した。一定時間経過後、室温まで急冷し、水相をイオンクロマトグラフィー、イオン排除クロマトグラフィーおよび HPLC で、ガス相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で分析した。比較のため鉄粉を添加しない反応や、鉄粉の代わりに酸素ガスを用いた反応を行った。さらには通常のカチオンを有する化学種 (CF_3SO_3K , **2**) についても実験を行い、**1** の場合と比較した。

【結果と考察】

鉄粉を添加して6時間反応させた場合の水における **1** のアニオン部、すなわち $CF_3SO_3^-$ の残存量と F⁻ の生成量の温度依存性を Fig. 1A に示す。 $CF_3SO_3^-$ の残存量は 250 °C を超えたあたりから明白に減少し、343 °C 以上で検出限界以下となった。これに対応して F⁻ が生成し、その収率 (F⁻ モル数を反応前の **1** 中のフッ素原子モル数で除した値) は 374 °C で 74.3% に達した。また水中には微量 (~0.1 μmol) の SO_4^{2-} も検出された。一方 **1** のカチオン部である $(C_6H_5)_3S^+$ は 152 °C で初期量の 1.7% となり、245 °C 以上では検出されなかった。この結果は $(C_6H_5)_3S^+$ の分解は $CF_3SO_3^-$ の分解よりも低温で開始されることを意味する。

Decomposition of fluorochemical surfactant bearing organic cation in subcritical water

○Hiroaki YOKOTA¹, Kyoko ISHIDA², Hisao HORI^{1,2}

¹Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail:

h-hori@kanagawa-u.ac.jp. ²National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST), Tsukuba 305-8569, Japan

第 23 回環境化学討論会 (2014)、京都

一方ガス相には CO_2 , CHF_3 および C_6H_6 が検出された。それらの生成量の温度依存性を Fig. 1B に示す。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ の分解に由来する C_6H_6 は 76°C という低温の反応条件でも検出され、その生成量は 373°C まで単調に増加した。一方 CF_3SO_3^- の分解に由来する CHF_3 は、水中の CF_3SO_3^- の残存量の低下に応じて $294^\circ\text{C} \sim 373^\circ\text{C}$ の範囲で顕著に生成した。また CO_2 は全ての反応温度で検出されたが、その生成量は 343°C 以上で特に高かった。これは CF_3SO_3^- の反応中間体の分解に起因していると考えられる。

345°C で鉄粉を添加しないで反応させた場合、 CF_3SO_3^- の残存率は 88.5% であった (Table 1, No. 2)。また、鉄粉を添加せずに酸素雰囲気で行った場合、 CF_3SO_3^- の残存率は 67.5% まで低下したものの、F 収率は 23.5% となり (No. 3), 鉄粉を用いた場合 (57.4%, No. 1) よりも低かった。

反応温度を臨界温度付近まで上昇させたところ、鉄粉を添加しない場合でも F が顕著に生成し、その収率はアルゴン雰囲気の場合で 96.7%

(No. 5), 酸素雰囲気の場合で 93.7% (No. 6) となり、鉄粉を添加した場合 (74.3%, No. 4) よりも高くなった。

また通常のカチオンを持つ **2** の場合、 CF_3SO_3^- の分解は明らかに **1** の場合よりも遅く、カチオンの違いが CF_3SO_3^- の分解に影響することが分かった。詳細は講演時に報告する。

【参考文献】

H. Hori et al., 1) *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1049-1054; 2) *Catal. Today* **2012**, *196*, 132-136; 3) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 13622-13628.

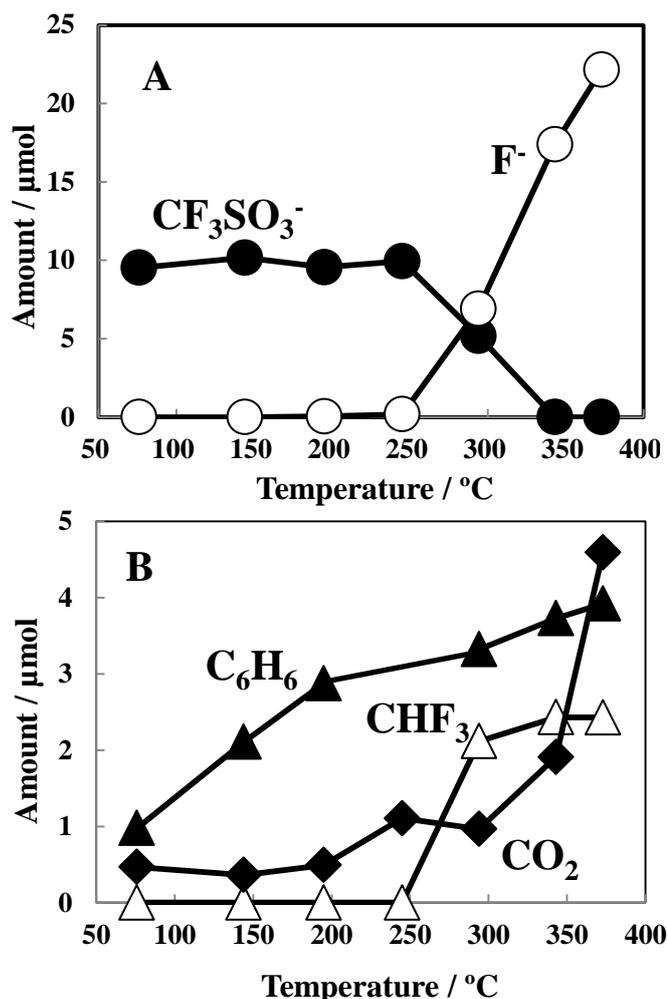


Fig. 1. Temperature dependence of the decomposition of **1**: amounts of (A) remaining CF_3SO_3^- and F^- in the aqueous phase and (B) products in the gas phase. An aqueous solution of **1** (1.00 mM) and iron powder (9.60 mmol) were heated at $76 \sim 373^\circ\text{C}$ for 6 h under argon.

Table 1. Decomposition of **1** (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	T ($^\circ\text{C}$)	Remaining CF_3SO_3^- (%)	F^- yield (%)
1	Ar	Fe	343	0	57.4
2	Ar	none	345	88.5	10.6
3	O_2	none	343	67.5	23.5
4	Ar	Fe	373	0	74.3
5	Ar	none	374	0	96.7
6	O_2	none	374	0	93.7

P-103

環状メチルシロキサンの亜臨界水分解

○柿澤 拓也¹, 堀 久男¹, 堀井 勇一²

(¹神奈川大・理, ²埼玉県環境科学国際センター)

【はじめに】

シロキサン類とは酸素・ケイ素結合を分子骨格として持つ化合物で、環状メチルシロキサン類はそれらの中で各ケイ素原子にメチル基が 2 つ結合して環状構造となったものである。これらの化合物は熱的および化学的に安定で、撥水性や低粘性等の優れた性質を持つ。このためパーソナルケア用品、潤滑油、溶剤等の成分やケイ素高分子の製造における中間体として広く用いられてきた。しかしながら近年、一部の化合物について環境に残留することが明らかとなり、生体蓄積性の懸念もあるため、世界的にリスク評価が行われつつある¹⁾。このため環境動態の解明や分解・無害化反応の開発が求められているが、これまでのところ分解反応についての報告例は非常に少なく、わずかに Xu らが土壌中での劣化過程を調べた例等があるに過ぎない²⁻³⁾。

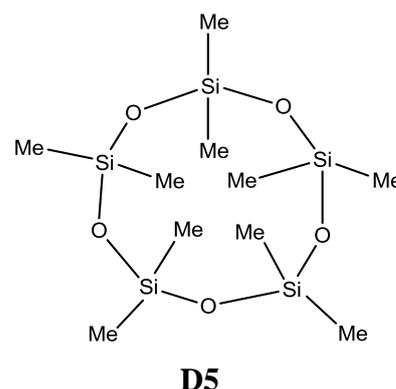
そこで本研究では環境影響が懸念されている代表的な環状メチルシロキサンである Decamethylcyclopentasiloxane (C₁₀H₃₀O₅Si₅, D5) を、亜臨界水を用いて分解することを検討した。亜臨界水には常温常圧の水には溶解しない有機物を溶解したり、有機物を加水分解する作用があり、適当な還元剤もしくは酸化剤を組み合わせることで有機フッ素化合物のような安定な化合物を分解することが知られている⁴⁾。

その結果、アルゴンガスまたは酸素ガス雰囲気下で 200~300°C の亜臨界水状態にすることで D5 を効果的に分解できることを明らかにしたので報告する。

【方法】

反応はステンレス製耐圧リアクター (内容積 11 mL) に D5 と超純水 (Milli-Q 水) を入れ、アルゴンガスあるいは酸素ガスを導入した後密封し、150~300 °C で 0.5~6 時間加熱することで行った。反応後の D5 の定量は既報に基づき⁵⁾、反応混合物をヘキサンで 3 回抽出し、得られたヘキサン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、一定体積まで定容し、FID 検出器を備えたガスクロマトグラフに導入して行った。

反応に先立ち上記の回収操作に関する添加回収試験を行った結果、この操作における



Decomposition of cyclic methylsiloxane using subcritical water

○Takuya KAKIZAWA¹, Hisao HORI¹, Yuichi HORII²

¹Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail:

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

²Center for Environmental Science in Saitama, Kazo 347-0115, Japan

第 23 回環境化学討論会 (2014)、京都

D5 の回収率は $99\pm 2\%$ であり、反応後の回収操作に伴う D5 の消失は無視できることが分かった。また、これにより D5 は室温で超純水と混合しただけでは分解しないことも確認した。

【結果と考察】

Fig. 1 に D5 ($27.0 \mu\text{mol}$) と超純水 (5 mL) をアルゴン雰囲気下、6 時間反応させた場合の D5 の残存量の温度依存性を示す。150 °C の場合、D5 の残存量は反応前と変わらず、分解は見られなかった。D5 の分解は 200 °C 以上で顕著となり、300 °C で消失した。

Fig. 2 に各温度における D5 の残存量の反応時間依存性を示す。D5 の減少は温度の上昇と共に促進され、300 °C では 2 時間程度でほぼ消失していることが分かる。300 °C における D5 の減少は擬一次反応速度式に従い、その速度定数は 1.60 h^{-1} であった。

また、酸素雰囲気中で反応させた場合、300 °C における D5 の減少の擬一次反応速度定数は 2.17 h^{-1} となり、アルゴン雰囲気の場合より高くなった。この結果は酸素雰囲気では D5 の分解が加水分解のみならず O_2 による酸化分解も起きることを示唆する。

現在 GC/MS で分解反応生成物の解明を試みており、詳細は当日報告する。

参考文献

- 1) 例えば Environment Canada, Report of the Board of Review for Decamethylcyclopentasiloxane (Siloxane D5), Date modified 2013.4.24.
- 2) S. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 603-608.
- 3) S. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 4034-4039.
- 4) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1049-1054.
- 5) Y. Horii, K. Kannan, *Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, *55*, 701-710.

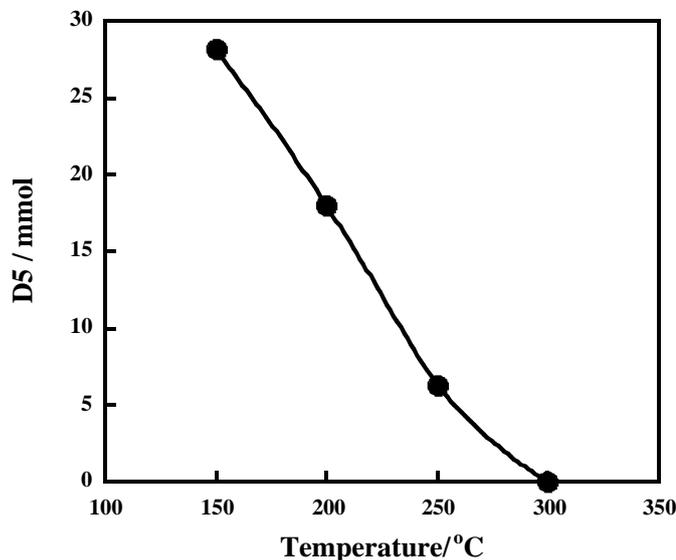


Fig. 1. Temperature dependence of the decomposition of D5 (reaction time: 6 h).

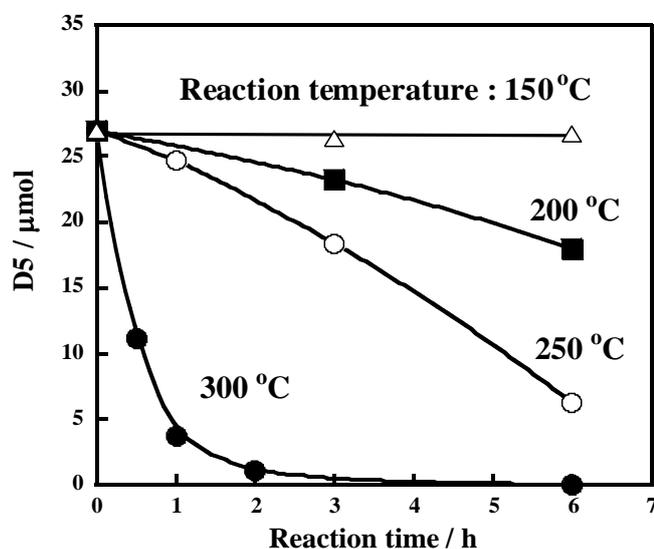


Fig. 2. Reaction time dependence of the decomposition of D5 at various temperatures.

電解硫酸の光励起に基づく水中の有機フッ素化合物の分解反応

(神奈川県立 1・産総研 2・ペルメレック電極(株)³) ○堀 久男¹・真仁田 遼¹・山口諒之助¹・山本健太¹・忽那周三²・加藤昌明³

Photochemical decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid by use of electrolyzed sulfuric acid

(Kanagawa Univ.¹; AIST²; Permelec Electrode Ltd.³) HORI, Hisao¹; MANITA, Ryo¹; YAMAGUCHI, Ryonosuke¹; YAMAMOTO, Kenta¹; KUTSUNA, Shuzo²; KATO, Masaaki³

【序】 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¹⁾。電解硫酸は単一の化学物質ではなく、ペルオキシ二硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) 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²⁾、その組成は経時変化もあるため不明な点が多い。

一方、 $S_2O_8^{2-}$ は紫外光照射や加熱により高い酸化力を有する硫酸イオンラジカル ($SO_4^{\cdot-}$) を生成することが知られている³⁾。我々はこれまで水中の典型的な難分解性有機フッ素化合物であるペルフルオロオカルボン酸類 (PFCA 類、一般式 $C_nF_{2n+1}COOH$) やそれらの関連物質について、 $S_2O_8^{2-}$ を添加して光照射⁴⁾、加熱⁵⁾、または超音波を照射⁶⁾することでフッ化物イオンと二酸化炭素まで効果的に分解できることを報告してきた。本研究では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調べた。さらにはその反応性が通常の $S_2O_8^{2-}$ の供給源である $K_2S_2O_8$ を用いた場合と異なるかどうか検討したので報告する。

【実験】 電解硫酸としては出荷時点での総酸化種濃度 (KI 法から得られる酸化種濃度をペルオキシ二硫酸濃度に換算した値) が 53 mM で、硫酸を 1.5 wt % 含むものを使用した。この中に存在する $S_2O_8^{2-}$ および HSO_5^- については通常のイオンクロマトグラフィーではピークが得られなかったため ATR-IR 分光法および顕微レーザーラマン分光法でそれぞれ定量した。 H_2O_2 の定量はチタン・ポルフィリン法で行った。反応は TFA (107.1 μ mol; 5.35 mM) を含む電解硫酸溶液 (20 mL) を耐フッ素性の光反応リアクターに入れ、酸素雰囲気中で攪拌しながら水銀キセノンランプから紫外・可視光 (220 nm~460 nm) を照射することで行った。反応の量子収率を測定する場合には光源とリアクターの間にバンドパスフィルター (254 nm) を介して単色光を照射した。また電解硫酸の代わりに電解硫酸中の $S_2O_8^{2-}$ と同濃度の $K_2S_2O_8$ を用いた反応や、電解硫酸中の H_2O_2 と同濃度の H_2O_2 を用いた反応も行った。反応終了後、水中の TFA をイオン排除クロマトグラフィーで、F をイオンクロマトグラフィーで定量した。イオン排除クロマトグラフィーにおいては TFA のピークが反応溶液中に多量に存在する硫酸イオンのピークと近接していたため予め試料から硫酸イオンを除去して測定を行った。また、気相生成物は

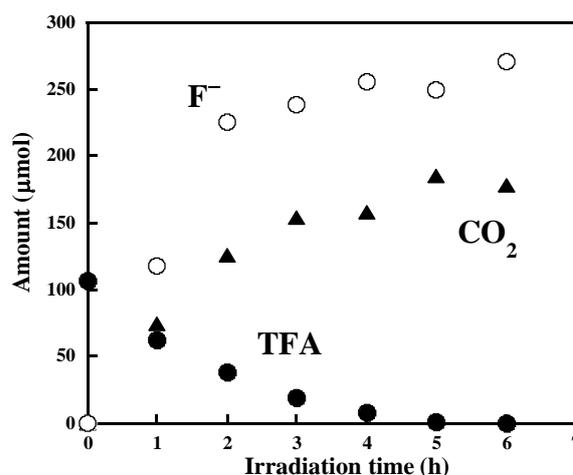


Fig. 1. Irradiation-time dependence of TFA decomposition by use of electrolyzed H_2SO_4 (irradiation wavelength, 220-460 nm; initial TFA, 5.35 mM).

ガスクロマトグラフィーで分析した。

【結果と考察】 使用した電解硫酸中には $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 HSO_5^- 、および H_2O_2 がそれぞれ 31 mM, 23 mM, 0.58 mM 含まれていることが分かった。Fig. 1 にこの電解硫酸を用いた場合の TFA の分解反応の照射時間依存性を示す。TFA の水中存在量は時間と共に擬一次反応速度式に従って減少し ($k = 0.567 \text{ h}^{-1}$)、6 時間後には検出限界以下となった。同時に水中には F^- が、気相には CO_2 が発生し、6 時間後には F および CO_2 の収率 (反応前の TFA 中のフッ素原子および炭素原子数を基準とした値) はそれぞれ 85.1%, 84.1% に達した。単色光を用いた反応実験の結果を Fig. 2 に示す。TFA の減少速度 (反応初期の、TFA の水中存在量が時間に対して直線的に減少する時間帯より求めた値) は $8.65 \times 10^{-8} \text{ mol/min}$ であった。一方、この時間帯に反応溶液に吸収された光量は $4.30 \times 10^{-7} \text{ einstein/min}$ であったため、この反応における TFA の減少の見かけの量子収率は 0.20 となった。Fig. 3 に電解硫酸中の $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ と同濃度の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液を用いた場合の TFA 分解の照射時間依存性を示す。電解硫酸を用いた場合と同様に、水中の TFA の存在量は擬一次反応速度式に従って減少したが、その速度定数 ($k = 0.292 \text{ h}^{-1}$) は電解硫酸の場合のほぼ半分の値となった。このことは $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ よりも電解硫酸の方が TFA の分解を効果的に起こしていることを意味する。一方、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 は全く分解しなかった。これらの結果から今回見られた TFA に対する電解硫酸の高い光反応性は、系内に存在する HSO_5^- が原因であることが示唆された。このため現在、電解硫酸中の HSO_5^- と同濃度の HSO_5^- を用いて TFA の分解実験を行っている。結果については講演の際に報告する。

[1] 速水直哉, 田家真紀子, 東芝レビュー 2009, 64, 38-41.

[2] C. W. Johns, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, 1999, Royal Society of Chemistry.

[3] C. Brandt, R. van Eldik, *Chem Rev.* 1995, 95, 119-190.

[4] H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 2383-2388.

[5] H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 7438-7443.

[6] H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.* 2012, 141, 5-10.

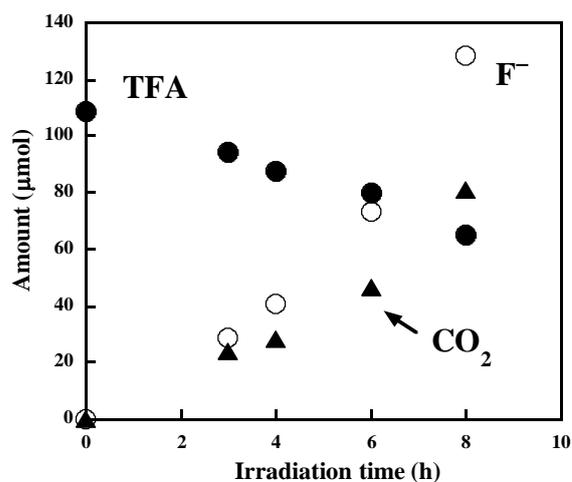


Fig. 2. Irradiation-time dependence of TFA decomposition by use of electrolyzed H_2SO_4 (irradiation wavelength, 254 nm; initial TFA, 5.35 mM).

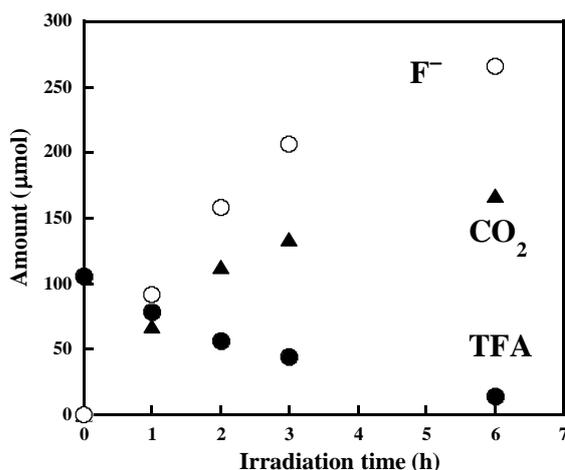


Fig. 3. Irradiation-time dependence of TFA decomposition by use of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (irradiation wavelength, 220-460 nm; initial TFA, 5.35 mM; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 31 mM).

超臨界水を用いたフッ素ポリマー FEP の酸化分解処理の検討

(神奈川大理, Institut Charles Gerhardt) ○清田 倫央, 堀 久男, Abdellatif Mansei, Bruno Ameduri

Oxidative decomposition of fluoropolymer FEP using supercritical water

Tomohisa Seita¹, Hisao Hori¹, Abdellatif Mansei², Bruno Ameduri²

¹Faculty of Science, Kanagawa University, ²Institut Charles Gerhardt

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of typical melt-processable fluoropolymer, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), in subcritical and supercritical water was investigated. Although the polymer showed little decomposition in pure subcritical water below 350 °C, rising temperature increased the decomposition of the FEP, and the decomposition was dramatically accelerated by addition of oxygen gas. When the reaction was performed at 380 °C in the presence of oxygen, at which temperature the water became supercritical state, the yield of F⁻ reached 72.3 %. In contrast, when argon gas was used instead of oxygen, the polymer showed little decomposition, and CHF₃ was formed, which amount was approximately 20 times that under oxygen.

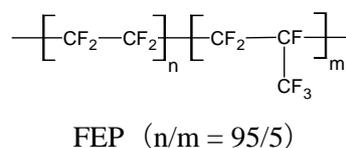
1. 緒言

フッ素ポリマーは耐熱性や耐薬品性、耐候性等の優れた性質を多数有している。このため様々な分野で用いられているが廃棄物の分解処理方法が未だに確立されていない。焼却処分は可能であるが、強固な C-F 結合からなっているため高エネルギーを必要とするだけでなく、焼却時に発生するフッ化水素ガス (HF) に耐えうる特殊な炉材が必要である。このため現状では廃棄物の大半は埋め立て処分されている。また近年フッ素ポリマーの原料であるフッ化カルシウム (CaF₂) の入手が困難になっているが、フッ素ポリマーの廃棄物を穏和な条件でフッ化物イオン (F⁻) まで分解できれば、カルシウム処理により CaF₂ に変換できるのでフッ素資源の循環利用が可能になる。

フッ素ポリマーの一種であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は典型的なフッ素ポリマーの性質を有し、フッ素ポリマー全需要の 60~70 % を占めているが、熔融加工ができないという欠点がある。これを解決するために熔融加工が可能な様々なフッ素ポリマーが開発された。テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) はその一種である。FEP は PTFE に比べると耐熱性では劣るものの、非粘着性は同等の性質を有し、他の性質も PTFE 次いで良いため、電線被覆材や高周波基盤、配管材料等に使用されている。本研究では酸素ガスを用いて亜臨界水や超臨界水状態 (>374 °C、>22.1 MPa) での FEP の酸化分解を検討した。

2. 実験

反応は耐圧リアクタに FEP (30.0 mg、フッ素含有率 74.9 wt%) と超純水 (30 mL) を入れ、酸素またはアルゴンガス (13.3~26.6 mmol) を導入した後密封し、一定時間 (3~24 h)、300~380 °C で加熱することで行った。反応後、室温まで急冷し、気相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー質量分析法で、水相をイオンクロマトグラフィーで分析した。



3. 結果と考察

FEP の分解生成物として気相に CO₂ と微量のトリフルオロメタン (CHF₃) が、水相に F⁻ が検出された。また、多くの場合、黒色の残渣も見られた。

Fig. 1 に酸素ガスを 26.6 mmol 導入して 6 時間反応させた場合の生成物の物質量の温度依存性を示す。温度の上昇と共に F および CO₂ の生成量は増加した。380 °C では F および CO₂ の生成は急激に増加し、F⁻ 収率は 32.8 % (反応前のポリマー中のフッ素原子の物質量を基準とした値) に達した。一方 CHF₃ の生成量は 350 °C で最大となり、380 °C では減少した。

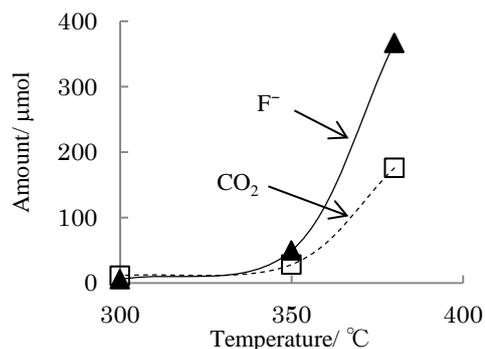


Fig. 1. Temperature dependence of the FEP decomposition: detected amounts of F⁻ and CO₂. FEP and pure water were introduced into the reactor, which was introduced with oxygen (26.6 mmol) and heated at 300–380 °C for 6 h.

Fig. 2 に 380 °C における F および CO₂ の生成量の反応時間依存性を示す。F および CO₂ の生成量は時間と共に増加した。24 時間後の F 収率は 72.3 % となり、18 時間後とあまり変化がないことからこの温度で得られる収率の限界と考えられる。

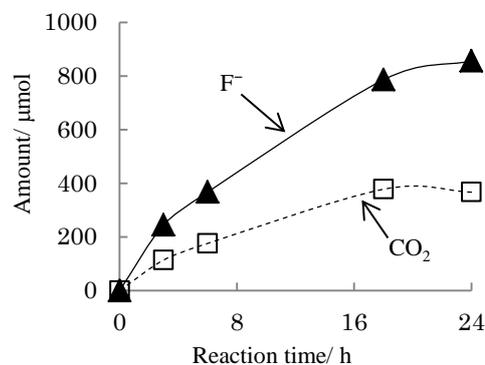


Fig. 2. Reaction time dependence of the FEP decomposition: detected amounts of F⁻ and CO₂. FEP and pure water were introduced into the reactor, which was introduced with oxygen (26.6 mmol) and heated at 380 °C for 3–24 h.

Table 1 に F および CO₂ の生成量に及ぼす導入ガス (物質量: 13.3 mmol) の効果を示す。アルゴンガスを導入して反応を行った場合、F および CO₂ の生成量は酸素ガスの場合よりも大幅に減少する一方で、CHF₃ の生成量は約 20 倍となった。これより酸素ガスの導入が FEP の分解・無機化に効果的であることが明らかとなった。

Table 1. Effect of introduced gas to the amount of reaction products^a

Gas	CO ₂ (μmol)	F ⁻ (μmol)	F ⁻ yield(%)	CHF ₃ (μmol)
O ₂	193	463	39	0.58
Ar	23.9	36.3	3.1	11.3

^a FEP and pure water were introduced into the reactor, which was introduced with gas (13.3 mmol) then heated at 380 °C for 6 h.

4. Reference

- 1) H. Hori et.al, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53 6934-6940.

過酸化水素と亜臨界水を用いた PVDF 関連物質の高効率分解

(神奈川大理) ○田中浩貴, 堀 久男

(Institut Charles Gerhardt) Abdellatif Mansei, Bruno Ameduri

Efficient decomposition of vinylidene fluoride based copolymers in subcritical water using hydrogen peroxide

Hiroataka Tanaka^a, Hisao Hori^a, Abdellatif Mansei^b, Bruno Ameduri^b

^aFaculty of Science, Kanagawa University

^bInstitut Charles Gerhardt

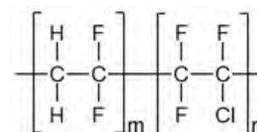
h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of typical vinylidene fluoride(VDF)-based copolymers, that is, poly(VDF-*co*-CTFE) and poly(VDF-*co*-HFP-*co*-TFE), where CTFE, HFP, and TFE are chlorotrifluoroethylene, hexafluoropropylene, and tetrafluoroethylene, respectively, in subcritical water was investigated. These copolymers were successfully mineralized to fluoride ions and carbon dioxide in the presence of hydrogen peroxide.

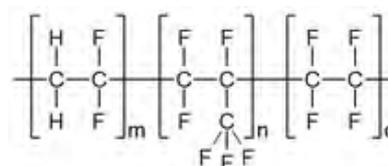
1. 緒言

フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性等の優れた性質を持つため様々な産業用途で利用されているが、難分解性のため廃棄物の分解処理方法が十分に確立されていない。焼却処理は可能であるが、高エネルギーが必要だけでなく、生成するフッ化水素ガスに耐えられる特殊な炉材が必要である。これらの廃棄物をフッ化物イオン(F⁻)まで穏和な条件で分解できれば、カルシウムイオンと反応させることでフッ化カルシウムに変換できるためフッ素資源の循環利用に貢献できる。ポリフッ化ビニリデン([CH₂CF₂]_n、PVDF)はリチウムイオン電池のバインダー等に

使用されているフッ素ポリマーである。我々は以前、PVDF を、酸素ガスを添加した超臨界水(>374 °C)中で反応させることでF⁻まで完全に無機化できること¹⁾、さらに酸素ガスの代わりにH₂O₂を用いると300°Cの亜臨界水中でも完全に無機化すること²⁾を報告した。今回は Poly(VDF-*co*-CTFE) (1)および Poly(VDF-*co*-HFP-*co*-TFE) (2)について、亜臨界水中で H₂O₂を用いた分解反応を検討した。



Poly(VDF-*co*-CTFE) (1)



Poly(VDF-*co*-HFP-*co*-TFE) (2)

2. 実験

反応は、凍結粉碎したポリマー粉末 (30 mg) と超純水 (10 mL) または H₂O₂ 水溶液 (10 mL、1.0~6.0 M) を耐圧リアクタ (内容積: 31 mL) に入れ、Ar ガスで加圧した後、250~350 °C で 2~18 時間反応させることで行った。反応後、室温まで冷却し、気相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析法で、液相をイオンクロマトグラフィーで分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に **1** を 300 °C で 6 時間反応させた場合の生成物の H₂O₂ 初期濃度依存性を示す。F⁻と CO₂、および Cl⁻の生成量は H₂O₂ 濃度の上昇に伴って増加した。F⁻と CO₂、Cl⁻の収率 (反応前のポリマー中のフッ素原子と炭素原子、塩素原子のモル数を基準とした値) は 3.0 M の場合が最も高く、それぞれ 101.9 % および 92.3 %、100.2 % に達した。

Fig. 2 に **2** を 300 °C で 6 時間反応させた場合の結果を示す。F⁻および CO₂ の生成量は H₂O₂ 初期濃度の増加に伴い増加した。6.0 M の場合が最も高く、それぞれの収率は 39.5 % および 37.5 % に達した。H₂O₂ を添加しない場合、F⁻と CO₂ はほとんど生成しなかった。このような生成物の傾向とポリマー中の VDF のフッ素含有量、さらには以前の PVDF に関する実験結果より、**2** においては VDF の部分が優先的に分解されていると考えられる。

討論会当日は、それぞれのポリマーについて反応時間や反応温度を変化させた場合の結果について詳細に報告する。

4. References

- 1) Hori et.al, *Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS)*, **2014**, 53 6934-6940.
- 2) 田中浩貴ほか、日本化学会第 94 回春季年会講演予稿集、**2014**, 1PB-161.

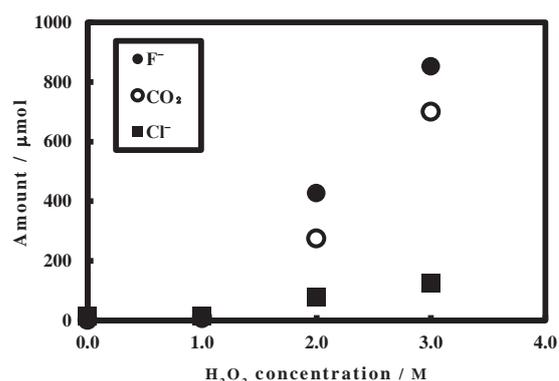


Fig. 1 H₂O₂ concentration dependence of the decomposition of **1**.

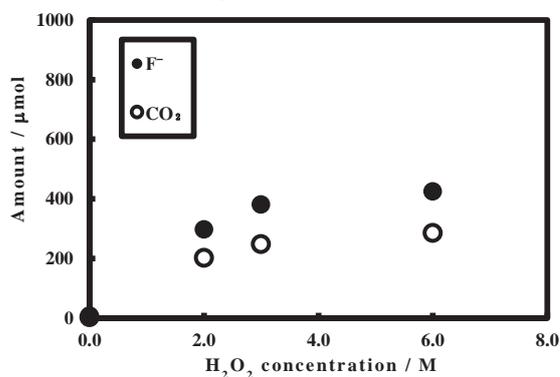


Fig. 2 H₂O₂ concentration dependence of the decomposition of **2**.

揮発性メチルシロキサン類の亜臨界水分解

神奈川大院・理 ○柿澤拓也、倉田柚花、堀 久男、堀井勇一（埼玉県・環科国際セ）

Decomposition of volatile methylsiloxanes using subcritical water, by Takuya KAKIZAWA, Yuzuka KURATA, Hisao HORI (Dept. of Chem., Kanagawa Univ.), Yuichi HORII (CTR for Env. Sci. in Saitama)

1. はじめに

揮発性メチルシロキサン(VMS)類は熱的および化学的に安定で、撥水性や低粘性等の優れた性質を持ったためパーソナルケア用品、潤滑油、溶剤等の成分やケイ素高分子の合成中間体として広く用いられてきた。しかし近年、一部の化合物について環境残留性が明らかとなり、生体蓄積性の懸念もあるため、世界的にリスク評価が行われつつある¹⁾。このためこれらの物質の環境動態の解明や分解・無害化反応の開発が求められているが、今日に至るまでこれらの化合物の分解特性についての報告例は非常に少なく、Xuらが土壌中での劣化過程を調べた例等があるに過ぎない²⁻³⁾。そこで本研究では産業界で広く用いられている一方環境中で検出されている代表的なVMSである Octamethylcyclotetrasiloxane(C₈H₂₄O₄Si₄, D4)及び Decamethylcyclopentasiloxane (C₁₀H₃₀O₅Si₅, D5)を、亜臨界水を用いて分解することを検討した。

2. 実験方法

反応はステンレス製耐圧リアクター(内容積 11 mL)に D4(33.7 μmol)または D5(27.0 μmol)と超純水(5 mL)を入れ、アルゴンまたは酸素ガスを導入した後密封し、200~300 °Cで 0.5~6 時間加熱することで行った。また酸化剤として 2 M H₂O₂を 5 mL 加えた反応も行った。反応後の D5 の定量は既報に基づき⁴⁾、反応混合物をヘキサンで抽出し、得られたヘキサン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、一定体積まで定容し、FID 検出器を備えたガスクロマトグラフに導入して定量した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に酸素雰囲気下で 200~300 °C、0.5~6 時間反応させた場合の D4 と D5 の残存率の反応温度依存性を示す。D4 と D5 の減少は温度の上昇と共に促進され、300 °Cでは共に 2 時間でほぼ消失した。また D5 はアルゴン雰囲気下で反応させた場合も酸素雰囲気下と同様な時間プロファイルが得られた。さらに 2 M H₂O₂を添加した場合は 1 時間でほぼ消失した。

酸素またはアルゴン雰囲気下、300 °Cで 6 時間反応させた場合には D4 と D5 の残存量は検出限界以下となったが、ICP 発光分析により、反応前の D5 に含まれる Si 原子の 91.7%が反応液のヘキサン抽出後

の水層に含まれることが分かった。この生成物については現在 LCMS で構造の解明を行っているが、メチル基の一部が水酸基に置換されたものである。これらはヘキサンに不溶で水に易溶な化合物であるため生体蓄積性は低減していると考えられる。

4. 結論

亜臨界水を用いることにより環境中で検出される代表的な VMS である D4 および D5 を効果的に分解できることが分かった。反応生成物は水に易溶であるため、生体蓄積性は低減していると考えられる。

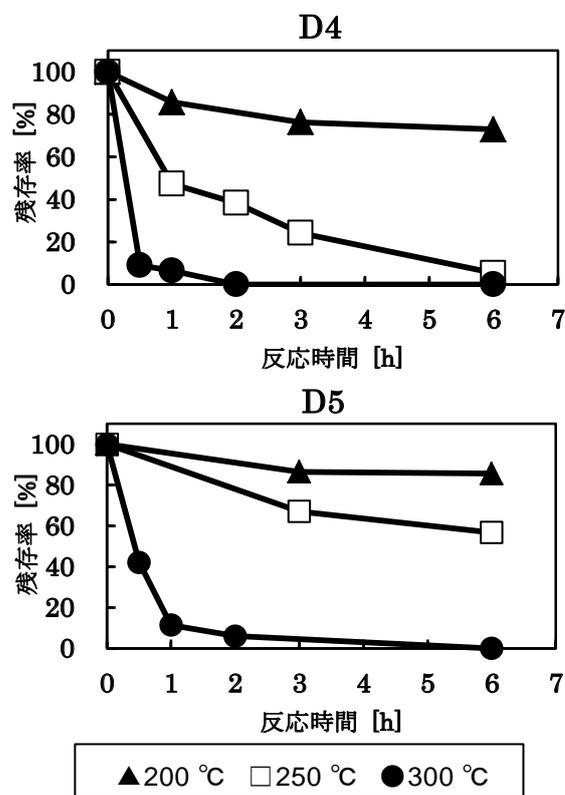


Fig.1. D4(上)および D5(下)の残存率の反応温度依存性

参考文献

- 1) Screening Assessment for the Challenge, Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), Decamethylcyclopentasiloxane (D5), Environment Canada, **2008**.
- 2) S. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 603-608.
- 3) S. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 4034-4039.
- 4) Y. Horii, K. Kannan, *Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, 55, 701-710.

製鋼スラグを用いた過塩素酸イオンの熱水分解

神奈川大理 ○堀 久男、上條順絵、知野亜沙子、井上美紀

Efficient Decomposition of Perchlorate to Chloride Ions Using Steel Slag in Hot Water, by Hisao HORI, Ayae KAMIJO, Asako CHINO, Miki INOUE (Faculty of Science, Kanagawa Univ.)

1. はじめに

近年、火薬等の構成成分である過塩素酸イオン (ClO_4^-) が環境中に残留していることが明らかとなり、その影響が懸念されている。このため水質基準値等が世界的に設定されつつある¹⁾。 ClO_4^- は凝集沈殿や活性炭等の既存の水処理技術の適用が極めて難しい。イオン交換樹脂による回収は可能であるが、回収物が廃棄物となってしまう、発生源が産廃処分場に移るだけになりかねない。水中の ClO_4^- を Cl^- まで分解すれば抜本的な無害化ができるが、 ClO_4^- は塩素のオキソ酸イオンとしては最も安定で加水分解もしない。我々は以前、 ClO_4^- が鉄粉を添加した熱水中で Cl^- まで高効率に還元分解することを明らかにした²⁾。今回は鉄を含有する製鋼スラグを用いた反応を検討したので報告する。

2. 実験方法

使用した製鋼スラグ (<75 μm) については蛍光 X 線分析および Fe 形態別定量分析により組成を解明した。反応は ClO_4^- (K 塩) の水溶液 (3.5 mL) とスラグ (300 mg) を耐圧反応容器に入れ、アルゴン雰囲気下で密封後、一定時間加熱することで行った。反応後の水中の ClO_4^- および Cl^- の濃度はイオンクロマトグラフィーで定量した。

3. 結果および考察

蛍光 X 線分析よりスラグ中の鉄の含有率は 20.1 wt% であること、Fe 形態別定量分析より Fe(0)、FeO、 Fe_2O_3 の含有率はそれぞれ 1.6、4.9、21.4 wt% であることが分かった。図 1 に初期濃度 103 μM の ClO_4^- 水溶液について、(a)スラグを添加しない場合、および(b)スラグを添加した場合の反応後の ClO_4^- および Cl^- 濃度の反応温度依存性を示す (時間: 6 h)。スラグを添加しない場合、 ClO_4^- は 300 $^{\circ}\text{C}$ でも 83% が残存し、 Cl^- の収率 (ClO_4^- の初期濃度を基準とした値) は 11% に留まった。一方スラグを添加した場合には 150 $^{\circ}\text{C}$ でも ClO_4^- 濃度は減少し、250 $^{\circ}\text{C}$ で検出限界以下となった。同時に Cl^- が生成し、その濃度は温度の上昇に伴い増加したが、明らかに ClO_4^- の初期濃度よりも高くなった。このことは Cl^- は ClO_4^- の分解だけでなく、スラグからも生成することを示唆した。図 2(a)にスラグを添加して 200 $^{\circ}\text{C}$ で反応させた場合の ClO_4^- および Cl^- 濃度の時間依存性を示す。 ClO_4^- 濃度は擬一次反応速度式に従って減少し ($k = 0.27 \text{ h}^{-1}$)、18 h 後にはその残存率は 4.5% まで低下した。一方 Cl^- 濃度は時間と共に増加し、その収率は 18 h で 202% に達した。(b)に比較のため純

水にスラグを入れて反応させた場合の結果を示す。予想通り反応液中に Cl^- が検出され、スラグを添加して 18 h 反応させた場合の Cl^- 濃度からこの濃度を引くと Cl^- 収率は 98% となった。従ってスラグを添加した反応で得られた Cl^- 濃度は ClO_4^- の分解とスラグからの溶出量の合量でほぼ説明できた。

講演ではこの方法における ClO_4^- の対カチオンの効果やスラグからの溶出物、さらには米国での花火大会時に採取した環境水試料について適用した結果についても報告する。

参考文献

- 堀 久男、ぶんせき、**2013**, 458–463.
- Hori *et al.*, *Chemosphere*, **2012**, 89, 737–742.

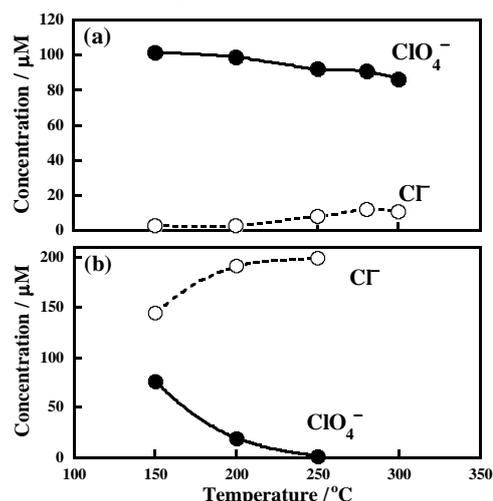


図 1. ClO_4^- の熱水分解反応の温度依存性: (a)スラグを添加しない場合、(b)スラグを添加した場合

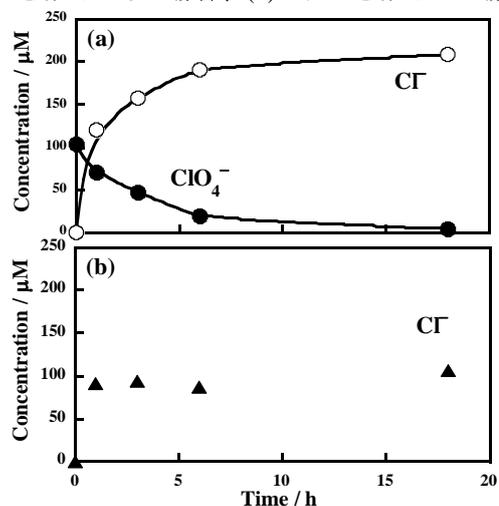


図 2. (a)スラグを用いた ClO_4^- 熱水分解反応の時間依存性 (200 $^{\circ}\text{C}$)、(b)純水の場合のブランク実験

(* 神奈川県立大学, ** 物質材料研究機構) ○ 田邊豊和*, ManikandanMaidhily**, 梅澤直人**, 松本太**, 阿部英樹**

Photocatalytic H₂ evolution under Visible Light by Mixed-Valence Sn₃O₄

T. Tanabe*, M. Manikandan**, N. Umezawa**, F. Matsumoto*, H. Abe** (* Kanagawa Univ., **NIMS)

1. 目的

二価スズ(Sn²⁺)を含む金属酸化物が可視光水分解反応に対して好ましいバンド構造を有するという理論予測に基づき, Sn²⁺含有の混合価数 4 酸化スズ (Sn₃O₄) を水熱合成法により作製した. 可視光照射下における犠牲剤系水溶液からの水素生成反応についての結果を報告し, Sn²⁺を含む混合価数によるバンド構造制御及び可視光下水素生成反応活性への寄与について検討する.

2. 方法

Sn₃O₄ の合成: SnCl₂ · H₂O (0.90g, 4.0mmol) 及び Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O (2.94g, 10mmol) を純水中に溶解し, 0.2M NaOH (10mL) を加えた水溶液を, オートクレーブ容器を用いて 180°C-12h の条件で水熱反応を行った. 沈殿物を純水とアセトンで数回洗浄することにより黄色の Sn₃O₄ 粉末を得た. Pt 助触媒は光析出法にて 0.5wt.% Pt 担持した.

光触媒反応: 閉鎖循環系を用いて, メタノール水溶液 (220mL H₂O + 50mL CH₃OH) からの水素生成反応を測定した. 光源には 300W Xe ランプを用い, 光学ファイバーによって制御した. 生成した気体の定性および定量はオンラインのガスクロ (GC-8A, Shimadzu TCD) にて行った.

3. 結果および検討

水熱合成法により得た Sn₃O₄ 粉末は, ナノシート形状 (約 500×500×10 nm³) を有しており, TEM の電子回折図形から個々のシートは単結晶から成り, {110} 面が最大露出した高い結晶性を有している. また, 粉末 XRD 測定によっても Sn₃O₄ の単相 (P21/c, a=0.821 nm, b=0.493 nm, c=0.585 nm, β=94.7°) であることを確認している. UV-Vis 吸収スペクトル (図 1a) では他のスズ酸化物 SnO, SnO₂ には無い可視光

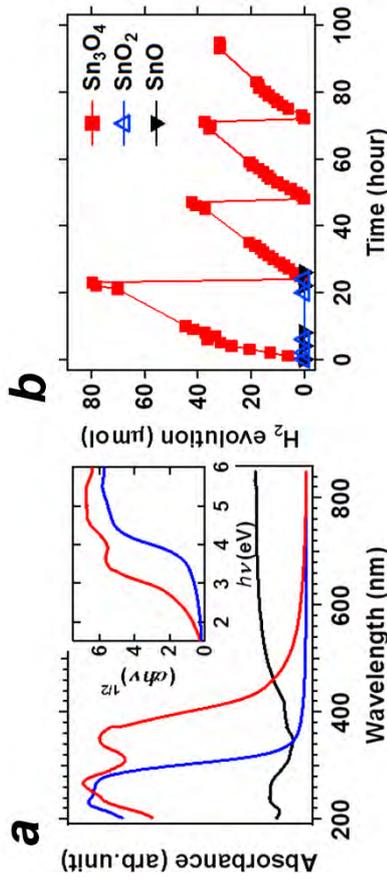


図 1 (a) UV-Vis 吸収スペクトル, (b) 可視光照射下 ($\lambda > 400\text{nm}$) でのメタノール水溶液からの水素発生反応

領域に吸収をもっており, 消光スペクトルから SnO₂ (3.5eV) より狭いバンドギャップ (2.8eV) を有していることが示される. 可視光照射下 ($\lambda > 400\text{nm}$) での水素発生反応 (図 1b) では, SnO, SnO₂ は有意な水素発生量を示さなかったが, Sn₃O₄ は連続的に水素発生し, H₂ 生成速度は 5 μmol/h であった. また, UV-Vis 照射下では 40 μmol/h であった. 助媒である Pt を担持しない場合には水素発生が見られなかったことから Pt 表面または Pt と Sn₃O₄ 界面が水素生成の反応サイトとして推察される. Sn₃O₄ の DFT 理論計算において, Sn₃O₄ の伝導体下端は, H₂ の酸化還元電位よりも上に位置しており, 可視光下による水素発生に十分なポテンシヤルを有していることが説明される. 本発表では水素の発生源や酸素発生についても合わせて報告する.

参考文献

[1] M. Manikandan, T. Tanabe, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 3790-3793

Pd₃Pb Ordered Intermetallic Catalyst for Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Environment

Arockiam John Jeevagan¹, Takao Gunji¹, Toyokazu Tanabe¹, Shingo Kaneko², Futoshi Matsumoto¹
(Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University¹, Research Institute for Engineering, Kanagawa University²)

1. Introduction The direct conversion of chemical energy to electrical energy via fuel cells plays a vital role in the development of sustainable technologies for decreasing consumption of fossil fuels and mitigating climate warming.^{1,2} Recently, significant effect and effort have been put in the design and synthesis of metal based nanostructures for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) catalysts to increase their catalytic activity and stability. Platinum (Pt) serves as most efficient catalyst for the ORR at PEMFC, but the high cost and poor poison resistance of Pt based PEMFC technology is one of the major problems hindering its commercialization. Palladium (Pd) is considered to be a promising substitute to Pt because Pd catalyst poses an intrinsic electrocatalytic performance towards the ORR in alkaline media.³ The catalytic activity and stability of Pd catalysts can be further improved by forming Pd-alloyed bimetallic catalysts. In the present study, we wish to report the synthesis of Pd₃Pb intermetallic catalyst and its catalytic activity towards oxygen reduction in alkaline environment.

2. Experimental Pd₃Pb NPs on TiO₂ supports were synthesized through wet chemical route using the borohydride reduction method. Briefly, 0.5 g TiO₂ was suspended in 15 mL of anhydrous methanol for 15 min in a two neck round bottom flask. 0.13 mmol of Pd and 0.04 mmol Pb precursor were dissolved in 15 mL shielded vial under Ar atmosphere and subsequently transferred to the TiO₂ suspensions. Further, the solution was stirred for 30 min to yield homogeneous reddish yellow color solution. After 30 min, 5.2 mmol of freshly prepared NaBH₄ in methanol was injected into the solution by cannula. After 14 h, the products were washed with anhydrous methanol for three times and dried under vacuum.

3. Results and discussion The catalyst coated GC electrode was used to study the ORR activities and kinetics at the Pd/TiO₂ and Pd₃Pb/TiO₂ electrodes. Figure 1A shows the ORR polarization curves of Pd/TiO₂ (a)

Pd₃Pb/TiO₂ (b) and Pt/TiO₂ (c) catalysts obtained at a rotation speed of 2000 rpm. The observed electrocatalytic ORR activity of Pd₃Pb/TiO₂ is comparable with the reference catalysts. Fig. 1B depicts the dependence of the RRDE experiments for the Pd₃Pb/TiO₂ thin film coated electrode on the different rotation rate. The number of electrons involved in ORR can be determined by using the Koutecky-Levich (K-L) plot. The straight lines shown in the K-L plots (Fig. 1C) suggest the characteristic of first order dependence of O₂ kinetics.

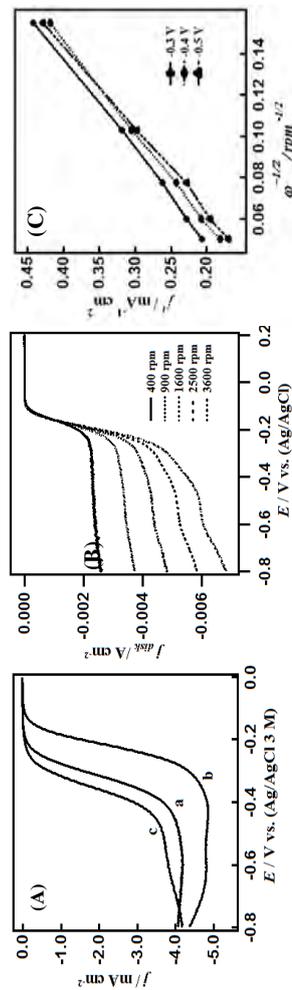


Fig. 1 (A) ORR polarization curves of (a) Pd/TiO₂, (b) Pd₃Pb/TiO₂ and (c) Pt/TiO₂ catalysts and in O₂-saturated 0.1 M KOH solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹ (2000 rpm). (B) RRDE measurements of the ORR obtained with the Pd₃Pb/TiO₂ coated film electrode in a 0.1 M KOH. (C) K-L plots derived from the ORR curves of the Pd₃Pb/TiO₂ at different potentials.

4. References 1. K.S. Alcantara and O.S. Feria, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4981. 2. A. Manthiram, A. Murugan, A. Sarkar and T. Muraliganth, *Energy Environ. Sci.* 2008, **1**, 621. 3. J. H. Shim, J. Kim, C. Lee and Y. Lee, *Chem. Mater.* 2011, **23**, 4694.

白金系金属間化合物ナノ粒子の電極触媒活性

(神奈川県大工¹, 神奈川県大工研²)○郡司 貴雄¹, 坂井 啓介¹, 鈴木 優季子¹, 田邊 豊和¹, 金子 信悟², 松本 太¹

Electrocatalytic Activities of Platinum-Based Intermetallic Nanoparticles Supported on Various Metal Oxides

Takao Gunji, Keisuke Sakai, Yukiko Suzuki, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto (Kanagawa Univ.)

1. 目的 我々は、固体高分子形燃料電池における酸素還元反応用(ORR)電極触媒として、金属間化合物を触媒、金属酸化物を担持体として適用することを提案し、従来利用されているPt触媒より触媒活性やその安定性が大きく向上することを報告している[1]。しかし、担持体として金属酸化物のみを使用すると、電子伝導において大きな抵抗となってしまう、触媒が有している活性をそのまま発揮することができないことが問題として挙げられる。そこで本研究では、カーボンブラック(CB)上に金属酸化物を担持させ、その金属酸化物上に、電極触媒を形成させることによって、電極触媒の活性が金属酸化物との相互作用によってどのように変化するかを、電子伝導の抵抗が小さい系において検討した。

2. 方法 強酸性溶液中で酸化処理を行ったCB(Vulcan XC-72R, E-TEK), Titanium(IV)isopropoxide(Ti(OCH(CH₃)₂)₄)および少量のH₂Oを2-propanolに加え、1h撪拌した後、得られた沈殿物を450 °Cで1h時間焼成することによってTiO₂/CBを得た。さらに、TiO₂/CBとH₂PtCl₆を水溶液に分散させ、メタノールを犠牲試薬として用い、紫外光照射を行うことで光析出反応によりPt/TiO₂/CBを得た。さらにエチレンジグリコールを溶媒/還元剤として使用し、Pt/TiO₂/CBと酢酸鉛

(Pb(CH₃COO)₂)を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより、PtPb/TiO₂/CBを合成した。

3. 結果および考察 Fig. 1 に得られた触媒に関するX線回折図形を示す。CB上にTiO₂を調製する操作を行ったサンプル(a)は、市販TiO₂(b)と同様のピークを示したところからTiO₂/CBの生成を確認した。また、光析出を施したサンプル(c)については40°付近にピークが出現していることからPt/TiO₂/CBが確認でき、さらにPtPbの生成操作を施したサンプル(d)については、Ptのピークは観察されず、新たにPtPbに由来するピークが観察され、TiO₂上にPtPbが生成したことを確認した。Fig. 2に合成したPt/TiO₂/CB及びPtPb/TiO₂/CBのORRに関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO₂/CBの結果はPt/CBよりも0.9 V (RHE)における電流値が大きく、TiO₂上に担持することによって、ORRが促進している結果が観察された。講演では、WO₃やNb₂O₅担持サンプルにおける触媒特性についても報告する。

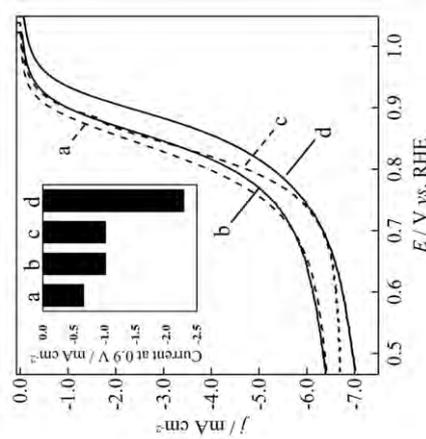


Figure 2 Rotating-disk-electrode voltammograms for ORR in oxygen-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution at 10 mV/s and 2000 rpm on (a) Pt/CB, (b) Pt/TiO₂/CB (c) PtPb/CB and (d) PtPb/TiO₂/CB. Inset: summary of the current density at 0.9 V.

[1] T. Gunji, et al., *Catalysis Science and Technology*, **4**, 1436-1445, (2014).

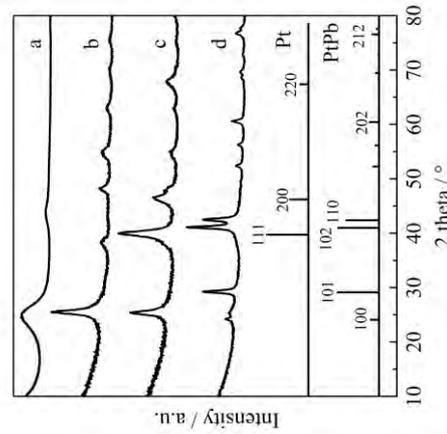


Figure 1 XRD profiles of (a) TiO₂/CB, (b) TiO₂ powder, (c) Pt/TiO₂/CB and (d) PtPb/TiO₂/CB.

Pt₃Pb コア-PtPb シェル構造を有するナノ粒子の合成と触媒表面構造と 燃料電池用電極触媒活性の関係

(¹ 神奈川大院工, ² 神奈川大工, ³ 神奈川大工研) ○郡司貴雄¹, 臼井 将², 金子信悟³, 田邊豊和^{1,2},
松本 太^{1,2}

キーワード [燃料電池, 電極触媒, ナノ粒子, コア・シェル構造]

1. 緒言 我々はこれまでにPtPb, PtBi, Pt₃Tiなどの金属間化合物ナノ粒子表面でギ酸, メタノール, エタノールなどの有機分子の酸化反応を促進することを報告してきている[1,2]。本研究では金属間化合物ナノ粒子表面構造を変化させることによって触媒反応をさらに促進させることを目的とした。合成法としてナノ粒子を二段階で合成する方法を用い, 金属間化合物相で形成されるPt₃Pb(コア)/PtPb(シェル)構造を調製し, その触媒活性をPtPbナノ粒子と比較した。

2. 実験方法 Ethylene Glycol を溶媒と還元剤として使用し, カーボンブラック(CB), Pt の前駆体(PtCODCl₂), Pb の前駆体(Pb(CH₃COO)₂・3H₂O) を混合させ, マイクロ波を照射することによって1段階法によるPtPb/CBを得た。同様にEthylene Glycol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2段階法によりPt₃Pb(コア)/PtPb(シェル)構造を有するナノ粒子を得た。ギ酸, エタノールなどの酸化反応に関する回転電極サイクリックボルタンメトリーにより触媒活性評価を行った。

3. 結果および考察 Fig. 1 に Pt/CB, PtPb/CB, Pt₃Pb/CB, Pt-Ru/CB, Pd/CB における酸化反応の触媒活性を比較したボルタモグラムを示す。ギ酸の酸化反応においては1段階法により調製したPt₃Pb/CBが最も高い電流値を示し, 次に1段階法により調製したPtPb/CBが高い活性を示した。一方, アルカリ性溶液においては, その順番は変化し, 2段階法によって合成したPt₃Pb/PtPbが最も高い活性を示した。特に, エタノールの酸化反応では2段階法によるPt₃Pb/PtPbが非常に良好な触媒活性が得られ触媒活性に選択性が生じていることが明らかとなった。また, これらの活性はサイクルを重ねても比較的低下しないことが明らかとなった。これは異なる合成法によりナノ粒子の表面構造が変化し, その結果, 触媒活性に影響が生じたと考察した。

文献 (1) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, J. Electrochem. Soc. 155(2008) B148-B154, (2) F. Matsumoto, Electrochemistry 80 (2012) 132-138.

○Takao Gunji, Sho Usui, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe, Futoshi Matsumoto

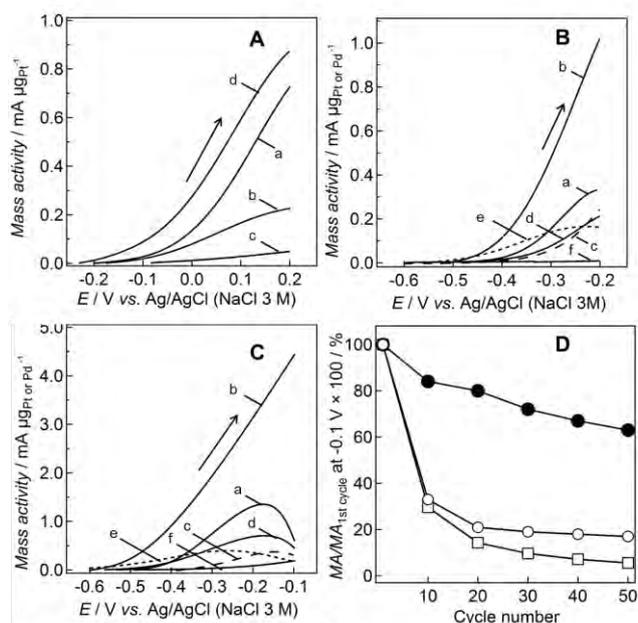


Figure 1 LSVs obtained in 0.5 M FA + 0.1 M H₂SO₄ (A), 0.5 M MeOH + 0.1 M KOH (B) and 0.5 M EtOH + 0.1 M KOH (C) aqueous solutions with (a) one-step reaction synthesized PtPb NPs/CB, (b) two-step reaction synthesized PtPb NPs/CB, (c) Pt NPs/CB, (d) Pt₃Pb NPs/CB, (e) Pt-Ru alloy NPs/CB and (f) Pd NPs/CB-fixed GC electrodes at a scan rate of 10 mV s⁻¹ and an electrode rotation speed of 2000 rpm. Fig. D represents the dependences of the oxidative mass activity (MA) at -0.1 V (vs. Ag/AgCl (3 M NaCl)) on the cycle number with Pt NPs/CB (○), Pt₃Pb-PtPb NPs/CB (●) and pure PtPb NPs/CB (□).

電気化学反応・酵素反応を用いたマイクロ自律移動体の開発

(¹神奈川大工, ²神奈川大工研) ○松本 太¹, 葛岡拓也¹, 小山朋大¹, 金子信悟², 田邊豊和¹

キーワード [マイクロマシン・めっき・移動体・酵素]

1. 緒言 近年, 分子サイズの様々な構造物が作られるようになってきている。しかし, 自動車や飛行機のように自由自在に動き回る自律移動体の研究は少ない。これはマシン自体に移動に要するエネルギーの貯蔵ができないことが問題である。本研究では電気化学反応, 酵素反応を用いて物体が移動する自律移動体の作製を目的とした。本研究で作製した電気化学系の例を図 1 に示す。移動体は円筒形の内壁に Pt, 外壁に Au がコーティングされており, 内壁では過酸化水素の酸化反応によって酸素

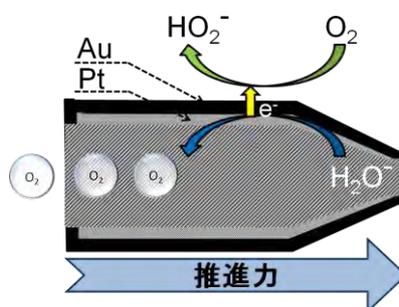


図 1 Au-Pt マイクロ構造体模式図

素ガスが生成し, 円筒形移動体の内部から酸素の泡が噴出する原理を利用することで, 化学エネルギーを力学的エネルギーに変換することによって移動することが可能になると考え, 検討を行った。また, 本研究では, 血液中での移動を考え, グルコースを燃料として移動するために酵素反応を用い, さらに移動体を構成する材料を有機物質にすることについても検討を行った。

2. 方法 マイクロ構造体は始めに銀線に Pt と Au のめっきを施し, その後, 銀線を硝酸溶液で選択的に溶解させることによって, 内壁が白金, 外壁が金で空洞を持つ円筒状の構造体を作製した。めっき液は中性浴である日進化成株式会社製 PTP-6(白金めっき液)とエコゴールド 24(金めっき液)を用い, 定電流電解によって銀線に 2 つの金属を重ねて被膜した。

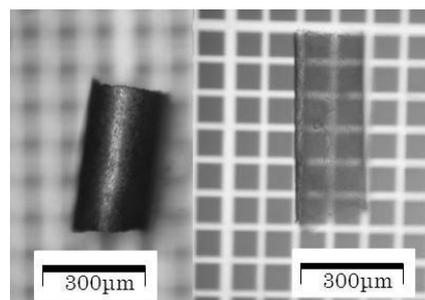


図 2 作製された金属と有機物の移動体の顕微鏡写真

3. 結果および検討 図 2 は本研究で作製されたマイクロマシンの顕微鏡写真である。長さは 30-500 µm であり, 構造体の内部に空洞が出来ていることを確認した。この材料を用いて過酸化水素, 界面活性剤濃度を最適化した条件において移動実験を行った結果を図 3 に示す。図中には過酸化水素が入っていない溶液, 過酸化水素を加えた溶液, および過酸化水素と界面活性剤を加えた溶液における移動体の 1 分間観察した軌跡を示している。水中でも水面の揺れ等によって多少物体が移動しているが, 過酸化水素が入った溶液においては明らかに移動距離が大きくなっていることがわかる。また, 界面活性剤を加えた系では, 酸素の泡が移動体の内壁に滞在しなくなるため, 定常的に泡が噴出されるので移動量が大きくなったと考察した。

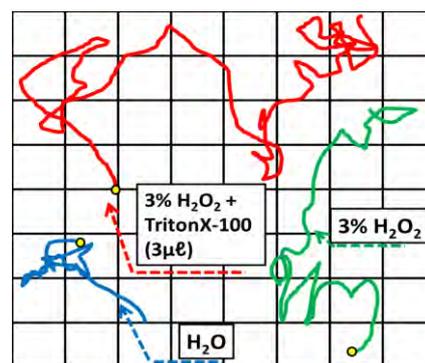


図 3 Au-Pt マイクロ構造体を用いた各溶媒化下での 1 分間の軌跡による比較 (1 つの格子の大きさ 1 mm)

○Futoshi Matsumoto, Takuya Kuzuoka, Tomohiro Koyama, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe

Enhanced Oxygen Reduction Reaction and Stable Long-Term Activity on TiO₂-supported Dealloyed PtCu Nanoparticles in Acidic Aqueous Solutions

T. Gunji¹⁾, K. Sasaki¹⁾, A. J. Jeevagan¹⁾, T. Tanabe¹⁾, S. Kaneko²⁾ and F. Matsumoto^{*1)}

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

²⁾ Research Institute for Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, Japan.

*fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

Recently, there has been an increased interest in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells that use hydrogen gas (H₂) fuels and oxidant of oxygen gas (O₂). However, in the present technologies, the fuel cells require expensive electrocatalysts containing platinum (Pt). In order to develop a promising fuel cells which satisfy the demands from both economical and environmental points of view and to spread the application of PEM to various areas, the oxidation reaction of H₂ and reduction reaction of O₂ (ORR) at anode and cathode have to be accelerated more while at the same time decreasing the amount of Pt used as electrocatalysts. More recently, dealloying, the selective dissolution of elemental components from Pt-based alloys, is currently being used to tailor the morphology and composition gradient of Pt-based alloy nanoparticles (NPs) for catalytic applications. It has been reported that the selective dissolution of the less-noble component from the NPs typically results in enhancement of electrocatalytic reaction. In addition, we have reported that PtPb NPs immobilized titanium oxide (TiO₂) showed substantial electrocatalytic activity for ORR.¹ The nature of the support as well as their interaction with the support, and the electronic structure of catalytic sites all most likely influenced the observed accelerated electrochemical behavior. The synergistic effect of the favorable structural arrangements of Pt atoms by dealloying and the electronic interaction between dealloyed NPs and TiO₂ is expected to produce superior ORR activity. In this study, dealloyed NPs/TiO₂ were prepared with the PtCu ordered intermetallic NPs, followed by dealloying of Cu atoms from the PtCu ordered intermetallic NPs. The electrocatalytic performance of dealloyed NPs/TiO₂ for ORR was examined from the viewpoint of activity and its stability. Dealloyed PtCu NPs/TiO₂ showed a substantial electrocatalytic activity towards ORR compared to conventional carbon black-supported Pt NPs (Pt NPs/CB). The current densities at 0.9 V (vs. RHE) were -4.0 and -2.0 mAcm⁻² on dealloyed PtCu NPs/TiO₂ and Pt NPs/CB, respectively.

References : 1) T. Gunji, G. Saravanan, T. Tanabe, T. Tsuda, M. Miyauchi, G. Kobayashi, H. Abe, F. Matsumoto, *Catalysis Science and Technology*, 4, 1436-1445 (2014).

Synthesis of Pt and Pd Based Intermetallic and Bimetallic Nanoparticles on Semiconductors and Their Photocatalytic Activity

A. J. Jeevagan¹⁾, T. Gunji¹⁾, M. Hashimoto¹⁾, T. Tanabe¹⁾, S. Kaneko²⁾, and F. Matsumoto^{*1)}

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

²⁾ Research Institute for Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, Japan.

*fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

Semiconductor photocatalysis has drawn great attention due to its environmental and energy conversion applications.¹ A number of materials (TiO₂, WO₃, SiO₂, Al₂O₃, ZnO) capable of using organic compounds decompositions and energy conversion. However, their band gap structures are not exclusively appropriate and also the corresponding rapid electron-hole recombination rate consequences in low efficiency. Hence, the photocatalytic efficiency of these materials is not competitive with conventional decomposition methods. In order to improve the efficiency, loading the semiconductor with highly dispersed cocatalyst nanoparticles (NPs) candidate that spatially separate the photogenerated charge carriers is a feasible approach for enhancing the photocatalytic activity. When the semiconductor materials decorated with noble metal NPs as cocatalysts, is an effective way to improve the photocatalytic activity. On account of the high cost of precious metals (Pt, Au, Pd), minimizing the metal cocatalyst loading at the same time as simultaneously improving the photocatalytic activity and reproducibility of these materials is essential in making of these photocatalysts for practical applications. Moreover, tuning the semiconductor materials and the synthesis approach also play vital role for photocatalytic efficiency. The above requirements call for new way to design the photocatalysts. Thus, the photocatalysts designed with intermetallic or bimetallic NPs framework on semiconductor increase the overall efficiency. Recently, we have reported that the WO₃ loaded PtPb intermetallic NPs shows enhanced photocatalytic activity towards organic compounds decomposition (acetic acid and acetaldehyde).² In the present study, we have synthesize the intermetallic (PtPb, Pt₃Ti and Pd₃Pb) and bimetallic (PtAu and PdAu) NPs on semiconductors and examined their photocatalytic activity towards organic compounds decomposition. The intermetallic and bimetallic NPs shows enhanced photocatalytic activity when compared to pure semiconductors and nano sized metal cocatalysts.

References:

1. S. In, D.D. Vaughn, R.E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 3915-3918, 2012.
2. T. Gunji, T. Tsuda, A.J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto, *Catal. Commun.* DOI: 10.1016/j.catcom.2014.07.013

マイクロ波ポリオール2段階法を用いたPt₃Pb コア-PtPb シェル構造を有する

ナノ粒子の合成と電極触媒活性の向上

神奈川大学 工学部 ○郡司 貴雄、大場 匠悟、田邊 豊和、松本 太
 神奈川大学 工学研究所 金子 信悟

1. 目的 我々はギ酸、メタノール、エタノールなどの有機分子の酸化反応を促進する電極触媒として、PtPb, PtBi, Pt₃Tiなどの金属間化合物ナノ粒子を用いることを提案してきている。本研究ではこれらの触媒反応をさらに促進させることを目的に、金属間化合物ナノ粒子表面構造を変化させることを考えた。合成法としてナノ粒子を二段階で合成する方法を用い、金属間化合物のPt₃Pb(コア)/PtPb(シェル)構造を調製し、その触媒活性をPtPbナノ粒子と比較した。

2. 方法 Ethylene Glycol を溶媒と還元剤として使用し、カーボンブラック(CB) と Pt の前駆体(PtCODCl₂)と Pb の前駆体(Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O) を混合させ、マイクロ波を照射することによって1段階法によるPtPb/CBを得た。同様に Ethylene Glycol 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2段階法により PtPb/CB を得た。合成した触媒について、酸・アルカリ水溶液中でのギ酸、エタノールなどの酸化反応に関する回転電極サイクリックボルタンメトリーにより触媒活性評価を行った。

3. 結果および考察 Fig. 1 にマイクロ波ポリオール法を用いて合成した PtPb/CB の X 線回折図形(A)及び HR-TEM 像(B)を示す。PtPb/CB は PtPb 標準ピークと完全に一致していることが観察され、2 段階で合成した PtPb/CB は Pt のピークは観察されず、選択的に Pb イオンが Pt ナノ粒子に添加し合金化していることが観察された。また HR-TEM 像から PtPb ナノ粒子の格子像を観察し、1 段階法による PtPb は PtPb 金属間化合物の面間隔と一致しており内部と外部構造について均一な組成であることが観測されたが、2 段階法による PtPb 合金の内部構造は Pt₃Pb 特有の面間隔であり、表面構造は PtPb であることが確認できた。Fig. 2 に Pt/CB と PtPb/CB における酸化反応の触媒活性を比較したボルタモグラムを示す。PtPb/CB はいずれの酸化反応においても Pt/CB を上回る触媒活性を示した。またギ酸の酸化反応は1段階法による PtPb/CB が最も高い電流値を示した。しかし、エタノールの酸化反応では2段階法による PtPb/CB が非常に良好な触媒活性が得られ触媒活性に選択性が生じていることが明らかとなった。これは異なる合成法により PtPb ナノ粒子の構造に変化が起こり、その結果、触媒活性に影響が生じたと考察した。また、1段階法による PtPb/CB は活性がサイクルを繰り返すに従い、急激に減少するが、2段階法による PtPb/CB はサイクルを繰り返しても高活性を保持する特徴も有することが観察された(Fig. 3)。

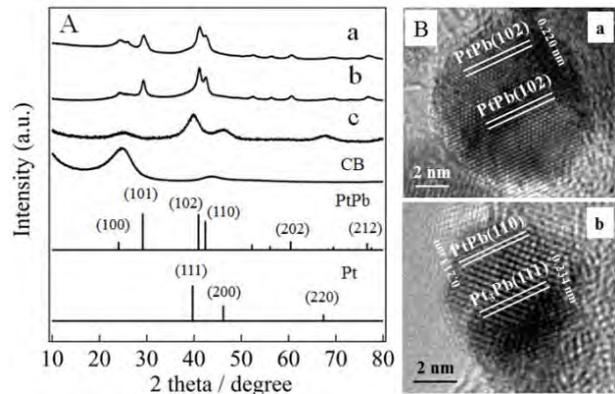


Fig. 1 各触媒の X 線回折図形 (A) 及び HR-TEM 像 (B). 1 段階法を用いて合成した PtPb/CB (a), 2 段階法を用いて合成した PtPb/CB (b)及び 20 wt% Pt/CB (c)

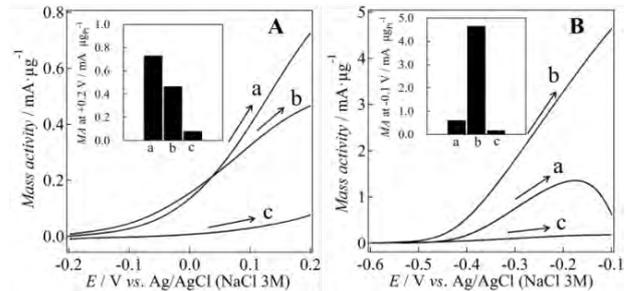


Fig. 2 ギ酸の酸化反応(A)及びエタノールの酸化反応(B). 1 段階 PtPb/CB (a), 2 段階 PtPb/CB (b), 市販 Pt/CB (c). 電極回転数: 2000 rpm, 掃引速度: 10 mVs⁻¹ 挿入図: 各触媒の触媒活性

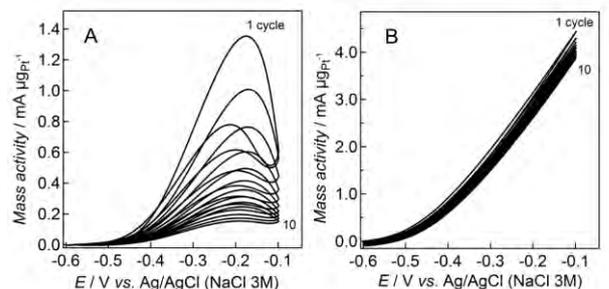


Fig. 3 エタノールの酸化反応に関するサイクリックボルタモグラム. 1 段階 PtPb/CB (A), 2 段階 PtPb/CB (B). 電極回転数: 2000 rpm, 掃引速度: 10 mVs⁻¹.

金属間化合物 PtPb を助触媒とした光触媒の合成と
酢酸の分解反応における触媒活性の評価

Preparation of Intermetallic PtPb Nanoparticles

And Decomposition of Acetic Acid over PtPb/WO₃

○橋本真成¹、郡司貴雄¹、田邊豊和¹、金子信悟²、松本太¹

1)神奈川大工, 2)神奈川大工学研究所

【緒言】

可視光応答性光触媒材料で知られている酸化タングステン(WO₃)は白金(Pt)を助触媒として用いることによって、助触媒を介して酸素の還元反応が促進され、価電子帯のホールで酸化分解反応を効率よく行うことができることが知られている[1]。しかし、これらの光触媒反応は、助触媒の量が反応速度に依存しておらず、助触媒の材料、固定する位置が極めて重要である。一方で、我々は Pt と鉛(Pb)の金属間化合物 PtPb を電極触媒として用いることによって、酸素の還元反応やアルコールの酸化反応を効率よく進行させることに成功している[2,3]。本研究では、金属間化合物 PtPb ナノ粒子(PtPb NPs)を助触媒として適応した場合における WO₃ の光触媒活性を検討した。また光電着法とマイクロ波ポリオール法を組み合わせることで、金属間化合物 PtPb 助触媒を WO₃ 表面の還元反応場へ選択的に固定(選択担持)した触媒を合成し、光触媒活性を WO₃ 表面に助触媒をランダムに担持した場合と比較することで助触媒能の反応場依存性を検討した。

【実験方法】

Pt NPs/WO₃ の合成は、光電着法を用いて行った。WO₃ を含む分散水溶液に塩化白金酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) を加え 1.5 h 可視光照射(λ > 420 nm)を行った。その後、犠牲試薬であるメタノールを加え、さらに同様の光源で 1.5 h 光照射することによって Pt NPs/WO₃ を得た。選択担持 PtPb NPs/WO₃ の合成は、マイクロ波ポリオール法を用いて合成を行った。エチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し、得られた Pt NPs/WO₃ と酢酸鉛 Pb(CH₃COO)₂ を加えた溶媒にマイクロ波を照射することにより、PtPb NPs/WO₃ を合成した。ランダムに担持した PtPb NPs/WO₃ の合成は光電着法の手順を踏まず、H₂PtCl₆·6H₂O 及び Pb(CH₃CO₂)₂ をエチレングリコール中で同時還元することによって得た。得られた触媒について、XPS、TEM、STEM、EDS の物性評価を行った。光触媒活性の測定は閉鎖循環系反応装置に光触媒と脱気処理を施した酢酸水溶液を用い、波長 420 nm 以上の光照射下で反応を行い、CO₂ 生成量を GC(TCD)により測定した。

【結果・考察】

Fig. 1 に合成した PtPb NPs/WO₃ 光触媒の XPS 測定結果を示す。Pt 及び PtPb のバルク材料の Pt4f 軌道のピークを比較すると、金属間化合物化することによりピークシフトが生じており、合成したそれぞれの PtPb NPs/WO₃ は PtPb のバルク材料と電子状態が完全に一致していることが観察された。このことから、Pt と Pb のナノ粒子は WO₃ 上で金属間化合物を形成していると考えられる。

また合成した光触媒の TEM 観察を行ったところ、ランダム担持、選択担持どちらの触媒においても WO₃ 表面に、助触媒である PtPb NPs が 2 nm~6 nm で分散している様子

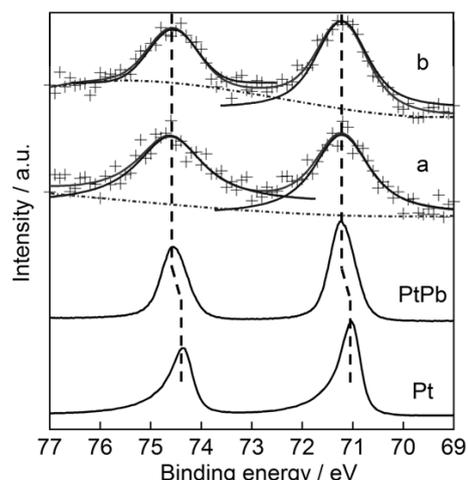


Figure 1 合成したランダム担持(a) 及び選択担持(b)における 1 wt% PtPb NPs/WO₃, PtPb バルク及び Pt バルクの XPS 測定結果

が観察された(Fig. 2 A-B)。さらに HR-TEM によるナノ粒子の結晶構造の観察においては、Pt に Pb が添加し、金属間化合物化したことに起因する結晶構造の変化を捉えることができ、その面間隔はそれぞれ 0.216 nm、0.202 nm であり(Fig. 2C)、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 PtPb の結晶構造に由来されるスポットが観察された(Fig. 2D)。また STEM-EDS から得られた一つのナノ粒子中における元素分布からもこれらの考察をよく支持する結果が得られている。

Fig. 3 に酢酸の分解反応に関するそれぞれの光触媒活性を示す。無担持の WO_3 においては酢酸の分解反応はほとんど進行しなかったのに対し、Pt NPs を WO_3 上に分散した場合、酢酸の分解反応が進行し、二酸化炭素(CO_2)を検出した。これは、伝導帯で酸素の還元反応が助触媒上で進行していることによって酢酸が効率よく酸化分解している。また PtPb 金属間化合物を助触媒として用いた結果、ランダムで WO_3 上に固定した触媒及び選択的に担持した触媒どちらにおいても Pt 単体よりも優れた触媒特性であったことが観察された。このことから金属間化合物は助触媒として適応可能であり、 WO_3 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酢酸の酸化反応に対して優れた触媒能を持つことを示唆している。また、選択的に担持した PtPb NPs/ WO_3 が最も高効率に酢酸を分解した。このことから、金属間化合物は還元サイト側において、酸素の還元反応を促進することによって、酸化側における酸化分解を高効率で進行できたと考えられる。

【結論】

マイクロ波ポリオール法によって WO_3 上に金属間化合物 PtPb を析出することに成功した。合成したそれぞれのサンプルについての光触媒特性について、いずれの PtPb 助触媒は Pt 単体よりも優れた触媒特性を見出し、選択担持による PtPb NPs/ WO_3 が非常に高い触媒特性であった。

【参考文献】

- [1] R. Abe et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7780-7781
- [2] T. Gunji and F. Matsumoto, et al, *Cat. Sci. tech.*, 2014, **4**, 1436-1445
- [3] T. Gunji and F. Matsumoto, et al, *J. Power Sources*, 2015, **273**, 990-998

連絡先

松本 太

神奈川大学工学部物質生命化学科

〒221-8686神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1, TEL 045-481-5661 FAX 045-413-9770

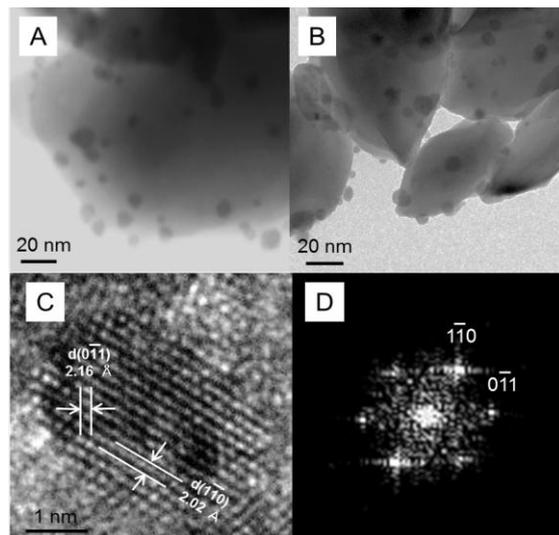


Figure 2 合成したランダム担持(A)及び選択担持(B)における 1 w% PtPb NPs/ WO_3 の TEM 像、HR-TEM 像(C)及びその像に対応する FFT パターン(D)

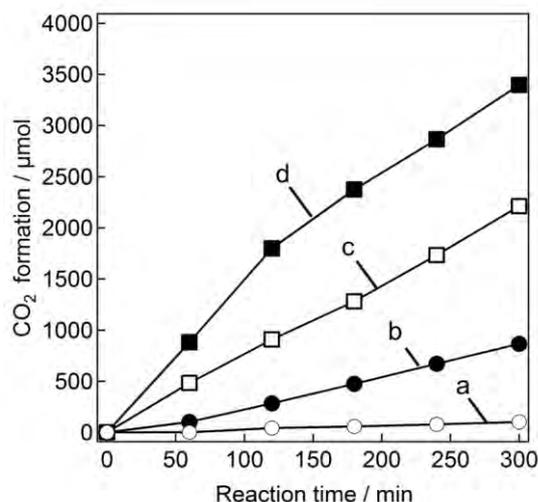


Figure 3 WO_3 (a)、1 w% Pt NPs/ WO_3 (b)、ランダム担持(c)及び選択担持(d)した 1 w% PtPb NPs/ WO_3 の可視光照射下における酢酸の分解反応に関する経時変化

酵素反応を用いたマイクロ自立移動体の開発(2)

(¹ 神奈川大工, ² 神奈川大工研)

○ 葛岡拓也¹, 小山朋大¹, 金子信悟², 田邊豊和¹, 南齋 勉¹, 松本 太¹

キーワード [マイクロマシン, めっき, 移動体, 交互吸着法]

1. 緒言

我々は生体内で患部に薬を届けるドラッグデリバリーシステムの構築を将来的な目的とし、生体内で移動するマイクロ自律移動体の研究を行ってきている。これまで H_2O_2 を燃料として移動する高分子材料で作られたマイクロ移動体の実験等について報告している。しかし、これまでの研究でこの移動体が目的方向に移動するのかについての検討が行われておらず、さらに生体内では高濃度で H_2O_2 は存在しないため、生体内での移動に向けて、いかにして安定した推進力を確保するかが課題となっている。そこで本研究では、めっき法を用いて自律移動体モデルを作製し、指定した方向に移動体移動するかどうかを検討した。さらにこの知見に基づき、血液中に存在するグルコースを燃料とするグルコースオキシダーゼ(GOD)/カタラーゼ系自律移動体(Fig.1)の構築について検討した。

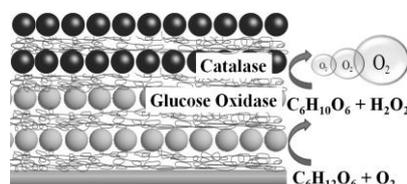


Fig.1 移動体内壁への GOD/カタラーゼ系の構築デザインおよび反応機構

2. 実験方法

銀線に金および白金めっきを施し、約 0.5 mm に切断した。内部の銀線を硝酸により選択的に溶解させて筒状のサンプルを作製し、その内部の金表面にアミノウンデカンチオール(SAM 層)を吸着させた。このサンプルをグルタルアルデヒド溶液、カタラーゼ溶液の順に浸漬させることによりカタラーゼを内壁面に固定した。作製した移動体モデルを純水中に配置し、30% H_2O_2 を液中に注入して試料の挙動を観察した。GOD/カタラーゼ系自律移動体の作製では、まず上記と同様に筒状のサンプルを作製し、次にこのサンプルをカチオン性ポリマーのポリエチレンジアミン(PEI), ポリアリルアミン(PAA)またはポリアクリルアミド(PAM)溶液へ浸漬させ、さらにアニオン層の形成として GOD 溶液(あるいはカタラーゼ溶液)に浸漬させる操作を繰り返すこと(交互吸着法)によって、移動体内部に GOD の固定を行った。カタラーゼ, GOD の活性確認のため、 H_2O_2 の減少量, 生成量をヨウ化カリウムによる呈色反応に基づく吸光度測定の結果から算出した。

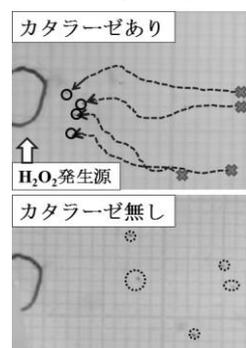


Fig.2 移動体の選択的移動に関する過酸化水素注入後の移動体の移動軌跡

3. 結果および考察

Fig.2 に図左の太線で囲まれる位置から H_2O_2 を滴下した際の移動体モデルの移動確認実験の結果を示す。ブランク実験(下図)では移動距離が極端に短いため移動範囲を点線で囲んでいる。カタラーゼ添加(5分)後の写真を見ると H_2O_2 発生源に向かって移動体移動している様子が観察された。この現象は、燃料となる H_2O_2 濃度が高い方向に移動体移動することを示す結果であると考えられる。

H_2O_2 を燃料として用いた場合の移動実験で消費された H_2O_2 の消費量は 5 分間で 0.9 mmol である。この同程度の量の H_2O_2 を移動体内壁 GOD のグルコースの酸化反応から生成しなければならないと考えた。そこで、グルコースを燃料に用いる移動体の構築のため、移動体内壁に GOD とカタラーゼを固定化する条件を最適化した。交互吸着法の吸着操作の回数と H_2O_2 発生量の関係を Fig.3a に、カタラーゼによる H_2O_2 消費量を Fig.3b に示す。PAM 溶液に 10 回以上浸漬することによって形成された GOD 層は最も H_2O_2 発生量が大きく、PAM を介してカタラーゼを固定した場合にもチオール層によって固定したカタラーゼ量(H_2O_2 溶液中で移動が確認された固定量) に匹敵するカタラーゼを固定できた。

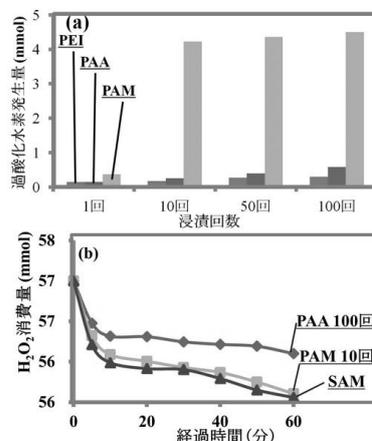


Fig.3 交互吸着法に用いるポリマーの違いによる (a) GOD, (b) カタラーゼ固定量の比較

○ Takuya Kuzuoka, Tomohiro Koyama, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe, Ben Nanzai, Futoshi Matsumoto

3F07

Pt-Pb 合金微粒子担持ルチル型 TiO₂ ナノロッド光触媒の合成
及び助触媒担持法の違いによる酢酸の光酸化分解活性への影響

○田邊 豊和¹, 宮澤 亘¹, ジョン ディーバガン アロキン¹, 郡司 貴雄¹, 金子 信悟¹, 宮内 雅浩², 松本 太¹
(神奈川大¹, 東工大²)

Synthesis of Pt-Pb alloy loaded rutile TiO₂ nano-rod photocatalyst for acetic acid oxidative decomposition under UV irradiation

Toyokazu Tanabe,¹ Wataru Miyazawa,¹ Arockiam John Jeevagan,¹ Takao Gunji,¹ Satoshi Kaneko,¹ Masahiro Miyauchi²
and Futoshi Matsumoto¹ (Kanagawa Univ.,¹ Tokyo Tech.,²)

1. 目的

近年, Pt 担持 WO₃ 光触媒のように助触媒の工夫による光触媒反応の高活性化に関する研究が盛んに行われている¹. これまでの助触媒の研究では, 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. 合金は活性金属(Pt, Pd, Ir 等)と第2成分金属の比率や結晶構造を変化させることで電子状態の制御・表面反応場の構築・酸化還元反応の選択性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にする触媒材として有望である. 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². そこでこの Pt 基合金の優れた触媒特性を助触媒に応用することで, 光触媒反応の高効率化について検討することを目的とした. 本研究では, 光触媒として還元反応場と酸化反応場が空間的に分離しているルチル型 TiO₂ ナノロッド³を用いて, 種々の合金微粒子担持法により Pt-Pb/TiO₂ ナノロッドを合成し, 紫外光下での酢酸の光酸化分解活性を測定した. 助触媒の担持される結晶面の違いや合金化による光触媒反応への影響について検討を行った.

2. 実験

三塩化チタン溶液に塩化ナトリウムを加え, 水熱合成(180°C-6h)によりルチル型 TiO₂ ナノロッドを合成した. Pt-Pb 微粒子/TiO₂ は, Xe ランプを用いた光析出法で Pt をナノロッドに担持させた後にマイクロ波照射によるポリオール法を用いて Pt と Pb を合金化させる 2 段階合成と, ポリオール法 (又は NaBH₄ 還元) のみの 1 段階合成により合成した. 各試料を 5 wt% 酢酸溶液に分散させ Xe ランプを照射し, 紫外光(λ>350nm)照射下による酢酸の光酸化分解により生成する CO₂ 量によって光触媒活性を比較した.

3. 結果および考察

図 1a は合成した TiO₂ ナノロッドの TEM 像である. ナノロッドは 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りロッド側面が還元反応場, 先端部が酸化反応場であることを確認した. 光析出+ポリオール法の 2 段階合成の場合は, 還元反応サイトである {110} 面に Pt-Pb 合金微粒子が選択的に担持されていた(Fig.1b). 一方, ポリオール法などによる金属イオンの同時還元(1 段階合成)の場合は, ロッドの露出結晶面と相関なくランダムに Pt-Pb 微粒子が担持されていた. Fig.2 に紫外光による酢酸の光酸化分解反応活性結果を示す. 2 段階合成は 1 段階合成と比較して著しく高活性であった. これは還元反応面上に Pt-Pb 合金を選択的に担持したことで, 酸素の還元反応が促進され, 励起電子の消費効率が向上したことで, 電荷の再結合による反応効率の低下が抑制されたためと考えられる.

(1) R. Abe, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780 (2008) (2)例えば T. Gunji, et al., *J. Power Sources*, **273**, 990 (2014). (3) E. Bae, et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **380**, 48 (2010).

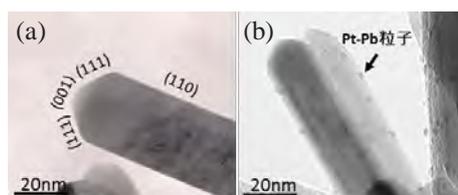


図 3 TiO₂ ナノロッド TEM 像: 露出結晶面 (a), 2 段階合成による Pt-Pb/ナノロッド (b)

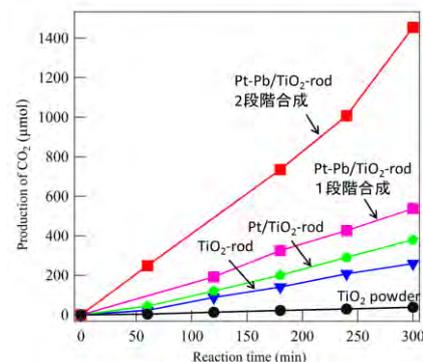


図 4 Pt-Pb/TiO₂ ナノロッドの酢酸光酸化分解反応(紫外光 λ>350nm)

可視光応答型 Sn₃O₄ 光触媒粉末における助触媒担持効果と犠牲剤水溶液からの水素生成

○ジョン ディーバガン アキロン¹, 田邊 豊和¹, 郡司 貴雄¹, 金子 信吾¹, 梅澤 直人², 阿部 英樹², 松本 太¹
(神奈川大学¹, 物材機構²)

Facile Synthesis and Photocatalytic Activity of Visible Light Driven Dual-Cocatalysts Loaded Tin Oxide (Sn₃O₄) Semiconductor

Arockiam John Jeevagan¹, Toyokazu Tanabe¹, Takao Gunji¹, Shingo Kaneko¹, Naoto Umezawa³, Hideki Abe³, Futoshi Matsumoto¹
(Kanagawa Univ., ¹NIMS²)

1. Introduction Nowadays, photocatalytic hydrogen production from water splitting has been attracted much attention in the energy and the environmental concerns. In particular, visible light driven water splitting for hydrogen production could be increase the interest because of the efficient conversion of the solar energy to hydrogen fuels and also minimize the energy shortage issues by replacing fossil fuels. A variety of semiconductors and core/shell structured photocatalysts exhibited good catalytic activity under visible light irradiation in the presence of sacrificial agents.¹ However, the efficiency and toxic nature of materials for visible light driven photocatalysts are still far from practical applications. Hence, a photocatalyst to have eco-friendly and visible light active materials are important in photocatalysis. Moreover, suitable cocatalysts on photocatalyst surface play crucial roles in photocatalytic reactions. In addition, a site selective deposition of cocatalysts on photocatalysts could be minimize the surface charge recombination rate and results the enhanced photocatalytic activity. Recently, it was found that single metal cocatalysts (Pt, Pd and Au) to dual-cocatalysts containing noble metal and metal oxides (IrO₂, CoOx, MnOx, etc...), would enhance the photocatalytic activity.^{2,3} Herein, we report the synthesis of dual cocatalysts loaded non-toxic, tin oxide, (Sn₃O₄) and its photocatalytic activity under the irradiation of visible light.

2. Experimental The Sn₃O₄ material was synthesized by a reported hydrothermal method with slight modification.⁴ The dual cocatalysts loaded Sn₃O₄ photocatalysts (Pt/CoOx/Sn₃O₄) were prepared by first photodeposition of Pt and then metal oxide deposition by impregnation method. The photodeposition of the Pt was achieved with H₂PtCl₆ as the precursor. Typically, Sn₃O₄ (0.2 g) was dispersed in deaerated CH₃OH aqueous solution (220 mL Milli-Q water + 50 mL CH₃OH), then calculated amount of H₂PtCl₆ was added and the suspension was then irradiated by a 300 W Xe lamp (L-42) under Ar gas with continuous stirring for 3 h. After 3h, the suspension was centrifuged and washed with water followed by CH₃OH, and finally dried at 60 °C for 10 h. Pt/CoOx(Imp)/Sn₃O₄ was prepared by impregnation method with 0.3 g as-prepared Pt/Sn₃O₄ and the desired amount of Co(NO₃)₃ solution as precursor were evaporated in water bath (373 K) followed by heat at 473 K for 1 h in static air. Similarly, Pt/MOx(Imp)/Sn₃O₄, (MOx= IrO₂, MnOx, RuO₂, NiOx) was achieved by using corresponding precursors.

3. Results and Discussion Figure 1 shows the absorption spectra of (a) SnO, (b) SnO₂, (c) Sn₃O₄ and (d) Pt/Sn₃O₄. The SnO sample doesn't show any absorption edge in the UV/vis range. SnO₂ sample exhibited the steep photo absorption ability in the UV-region. On the other hand, the Sn₃O₄ and Pt/Sn₃O₄ samples presents the broad range of absorption of visible light, which is confirm the formation of Sn₃O₄ and had narrower band gap. In Pt/Sn₃O₄ sample presents the absorption edge of visible light, even after the photodeposition of Pt. Figure 2 shows the time courses of hydrogen evolution over the (a) Pt/SnO, (b) Pt/SnO₂, (c) Sn₃O₄ and (d) Pt/Sn₃O₄ materials under the irradiation of visible light ($\lambda > 420$ nm). Bare Sn₃O₄ produced smallest amount of hydrogen under visible light irradiation during the test. Hence, loading appropriate cocatalysts (Pt) on Sn₃O₄ sample principally improves photocatalytic activity and we found that Pt/Sn₃O₄ exhibits a relatively high hydrogen evolution activity when compared to other Pt loaded catalysts. The details about the characterization and photocatalytic activity of dual-cocatalysts loaded Sn₃O₄ catalysts would be discussed.

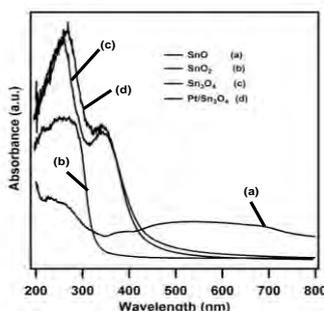


Fig. 1 UV-vis absorption spectra of (a) SnO, (b) SnO₂, (c) Sn₃O₄ and (d) Pt/Sn₃O₄ (0.5 wt % Pt loading).

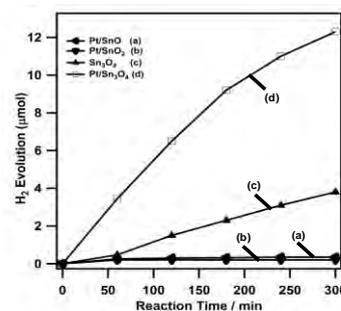


Fig. 2 Photocatalytic hydrogen evolution from the aqueous CH₃OH solution over (a) Pt/SnO, (b) Pt/SnO₂, (c) Sn₃O₄ and (d) Pt/Sn₃O₄ (0.5 wt % Pt loading) under the irradiation of visible light (200 mg catalyst, $\lambda > 420$ nm).

4. References

(1) X. Chen, et al., Rev. **110**, 2503 (2010), (2) S.S.K. Ma, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2**, 8390 (2012), (3) R. Li, et al., *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1369, (2014), (4) M. Maidhily et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 3790 (2014).

種々の金属酸化物に担持した白金系金属間化合物ナノ粒子の ORR 触媒活性

○郡司 貴雄, 田邊 豊和, 金子 信悟, 松本 太
(神奈川大)

ORR activity of platinum-based intermetallic compound nanoparticles supported on various metal oxides
Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, and Futoshi Matsumoto
(Kanagawa Univ.)

1. 目的

我々の研究グループでは酸素還元反応用(ORR)電極触媒として、白金(Pt)と鉛(Pb)の金属間化合物(PtPb)を電極触媒、金属酸化物(TiO_2)を触媒の担持体として適用することを提案し、従来多用されている Pt 単体触媒より ORR で生じる過電圧を低減させ、さらにその安定性を大きく向上させることに成功している[1]。しかし、担持体として金属酸化物のみを使用すると、電子伝導において大きな抵抗となってしまう、本来触媒が有している特性が十分に発揮できないことが問題として挙げられる。そこで本研究では、カーボンブラック(CB)上に金属酸化物を担持させ、独自の手法によりその金属酸化物上のみ、選択的に PtPb 金属間化合物触媒ナノ粒子を析出させることによって、電子伝導性の高い金属酸化物担持体を作製し、電極触媒活性が金属酸化物との相互作用によってどのように変化するかについて検討した。

2. 実験

高濃度の硫酸と硝酸の混酸で酸化処理を施したカーボンブラック粉末 CB(Vulcan XC-72R, E-TEK), TiO_2 を析出させる場合には、Titanium(IV)isopropoxide($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$), WO_3 を析出させる場合には Tungsten(VI)hexaethoxide ($\text{W}\{\text{OCH}_2\text{CH}_3\}_6$)を 2-propanol 中に分散させ、1 h 攪拌した後、少量の H_2O を加え、得られた沈殿物を 450°C で 1 h 時間焼成することによって TiO_2/CB または WO_3/CB を得た。さらに、得られたサンプルと H_2PtCl_6 を水溶液に分散させ、メタノールを犠牲試薬として用い、 TiO_2/CB は紫外光照射、 WO_3/CB の場合には可視光を照射することによって、光析出反応により $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ または $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{CB}$ を得た。さらにエチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し、Pt ナノ粒子と酢酸鉛($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより、 $\text{PtPb}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ 及び $\text{PtPb}/\text{WO}_3/\text{CB}$ を得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 に得られた触媒に関する X 線回折図形を示す。CB 上に WO_3 や TiO_2 を調製する操作を行ったサンプルにおいては、金属酸化物が微粒子化して CB に析出しているため、完全に生成を確認することはできなかったが、これらのサンプルに関する XPS や EDS 結果では WO_3 , TiO_2 に由来するピークが観察されたことから、目的物が得られたと考えられる。また、光析出を施したサンプルについては 40° 付近にピークが新たに出現していることから金属酸化物上に Pt が析出していることを確認した。また、ポリオール法を用いて Pb を添加した結果、Pt のピークは観察されず、新たに PtPb に由来するピークが観察されたことによって Pb が選択的に Pt と反応して TiO_2 及び WO_3 上に PtPb が析出したことを確認した。Fig. 2 に合成した $\text{PtPb}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ 及び $\text{PtPb}/\text{WO}_3/\text{CB}$ の ORR に関するボルタモグラムを示す。 $\text{PtPb}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ 及び $\text{PtPb}/\text{WO}_3/\text{CB}$ の結果は従来法で得られる Pt/CB や金属酸化物なしの PtPb/CB よりも 0.9 V (RHE)における還元電流の値が大きく、ORR の過電圧が軽減していることを確認した。中でも WO_3 上に金属間化合物 PtPb を析出させたサンプルが最も ORR 特性が促進している結果が観察された。

[1] T. Gunji, *et al.*, *Catalysis Science and Technology*, **4**, 1436, (2014).

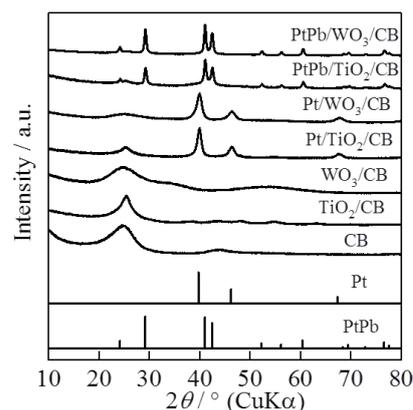


Figure 1 合成したそれぞれの触媒の粉末 X 線回折図形

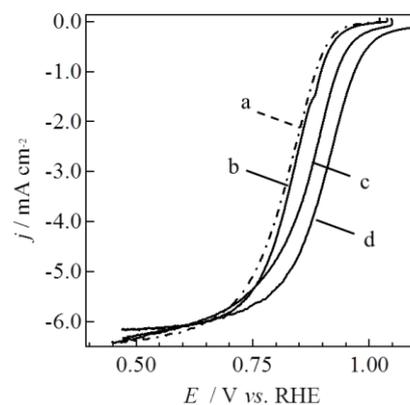


Figure 2 (a) Pt/CB , (b) PtPb/CB , (c) $\text{PtPb}/\text{TiO}_2/\text{CB}$ および (d) $\text{PtPb}/\text{WO}_3/\text{CB}$ の酸素還元反応に関するボルタモグラム
酸素飽和, 電極回転速度: 2000 rpm
掃引速度: 20 mV/s

1P110

量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせた化学反応の理論研究

(神奈川県大学・理) ○松原世明

Theoretical study on the chemical reactions by the combination of the quantum mechanical method and the molecular dynamics method

(Kanagawa Univ.) ○Toshiaki Matsubara

【諸言】 近年、コンピュータの演算速度の急速な向上によって巨大分子や複雑な分子が量子力学的手法で計算されるようになった。そのためのさまざまな計算手法も開発され、多重スケールモデルの ONIOM 法もその一つである。さらに我々は、ONIOM 法と分子動力学法を統合したプログラムを開発し¹⁾、露に熱振動を考慮した化学反応の解析を行っている。これまで新たな環境の効果を指摘し、また反応の描像が従来の固定観念とは異なることを示してきた。熱振動を考慮することで化学反応に関する新たな知見が得られ、化学反応の新境地が開拓される可能性が大きい。Si 原子上での求核置換反応を含むいくつかの反応について、エネルギー障壁を越える過程でエネルギーの集中や散逸がどのように起こり反応の駆動力がどのように得られるのか量子化学計算だけでは得られない情報を得るために解析を行っている。今回は、量子力学的手法と分子動力学法を統合したプログラムを用い Si 原子上での求核置換反応について得られた結果を報告する。

【計算方法】 構造最適化は、B3LYP/cc-pVTZ レベルで行い、反応座標は IRC 計算により確認した。エネルギープロファイルの傾向は、より高い B3LYP/aug-cc-pVQZ や CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルでも変わらないことを確認した。熱振動を考慮した分子動力学計算は、QM-MD プログラムにより行った¹⁾。エネルギーは HF/3-21G*レベルで計算し、温度一定で 1 ステップ 1 fs とし、100 ps 行った。構造やエネルギープロファイルは、HF/3-21G*レベルでも再現されることを確認した。

【結果と考察】 次の Si 原子上での求核置換反応は、同族の C 原子の場合とは異なる反応機構で



進行する。C 原子の場合は、よく知られた S_N2 反応であり、三方両錐 (TBP) 構造の遷移状態 [Cl---CH₃---Cl] を経由し 1 段階で進行する。一方、Si 原子の場合は、反応途中の TBP 構造 [Cl---SiH₃---Cl] は平衡構造として存在し、反応は 2 段階で進行する²⁾。図 1 に示すように、Cl の攻撃には、Facial attack と Edge attack の二つが存在し、立体反転する場合と立体保持する場合が混在する。ただし、2つの Cl が eq 位に配置された構造は存在しないため、Edge attack の内の Back attack

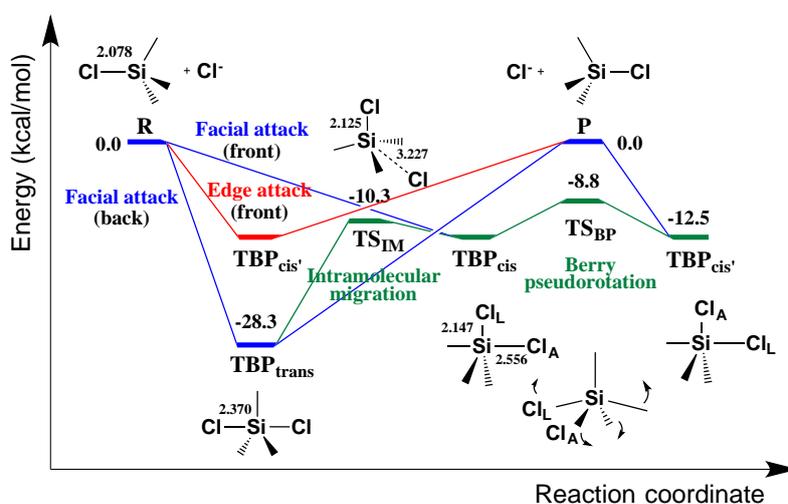


図 1. B3LYP/cc-pVTZ レベルでの Si 原子上での求核置換反応のエネルギープロファイル

は起こらない。五配位中間体生成後は、Intramolecular migration (IM) あるいは Berry pseudorotation (BP) によって異性化が可能である。

図2に示すように、求核攻撃は $\theta=0\sim 180^\circ$ 、 $\phi=0\sim 360^\circ$ の全ての方向から可能であるため、Back attack よりも Front attack の求核攻撃が確率的に優位である。したがって、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ は TBP_{cis} よりも 15.8 kcal/mol 安定であるが、まず TBP_{cis} が生成し、その後、エネルギー障壁が小さい IM を経てエネルギー的に安定な $\text{TBP}_{\text{trans}}$ に異性化すると考えられる。結合距離や結合エネルギーに反映されているように、 TBP_{cis} の Si-Cl_{eq} よりも Si-Cl_{ax} の方が相互作用が弱く、 Cl_{ax} が移動して $\text{TBP}_{\text{trans}}$ に異性化が起こるのは道理的である。入ってきた Cl が ax 位に位置する場合は、置換反応が起こるためには、IM や BP を経由した異性化によって Cl 同士の位置が入れ替わる必要がある。

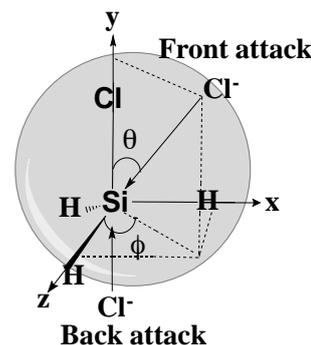


図2. Clの Front attack と Back attack が起こる確率

五配位中間体から Cl が解離する過程において、IM や BP を経由する、もしくは経由しないいく

つかの経路が考えられるが、どの経路を通り解離するのか量子化学計算では判別することはできないので QM-MD 計算を行った。 TBP_{cis} 出発のシミュレーションを行った結果、 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ の間で IM により異性化を繰り返し、最終的には $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こることが分かった (図3A)。分子の運動エネルギーの分布を調べたところ、運動エネルギーは、 TBP_{cis} では H

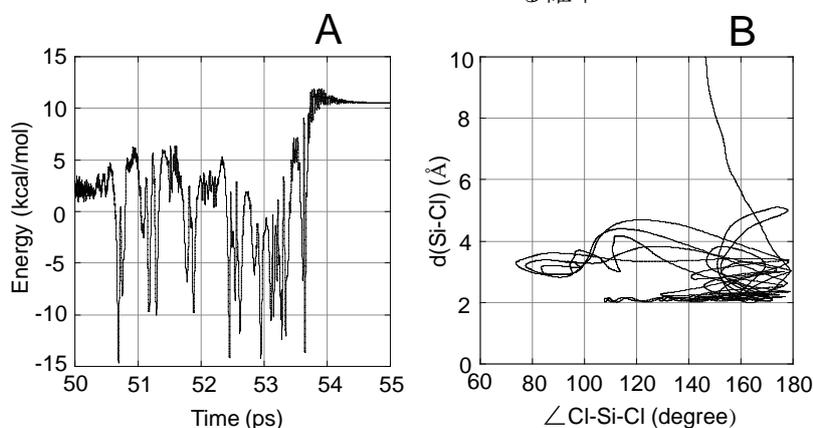


図3. TBP_{cis} 出発の QM-MD シミュレーションのポテンシャルエネルギーの経時変化(A)と $d(\text{Si-Cl})$ vs $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ プロット(B)

原子に集中するが、一方、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ では Cl に集中することが分かった。 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ との間で異性化が起こるとそれにしたがって運動エネルギーの分布も変化した。このことが TBP_{cis} よりも $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こる大きな理由であると考えられる。 TBP_{cis} から $\text{TBP}_{\text{trans}}$ へ異性化する際に発生した熱は Cl 原子上に運動エネルギーとして蓄積されることが分かった。また、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が始まると、角度 $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ は 180° から急激に小さくなることが分かった (図3B)。最小エネルギーの反応座標を辿ろうとするため、 TBP_{cis} のポテンシャルに引っ張られ構造が TBP_{cis} 側に大きく歪むと考えられる。このように熱振動を考慮することで従来の固定観念とは異なる描像は、C 原子の場合の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応についても報告されており^{3,4)} 大変興味深い。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) 渡邊、佐野、松原、第5回分子科学討論会、3P094、2011年9月、札幌。
- 3) M. Sato, H. Yamataka, Y. Komeiji, Y. Mochizuki, T. Ishikawa, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2396-2397 (2008).
- 4) J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, R. Wester, *Science*, **319**, 183-186 (2008).

【緒言】 医薬品や生活用品の原料になる有機化合物は、主に炭素-炭素結合からできている。そのため炭素-炭素結合の効率的な形成法の開発は有機合成分野における最も重要な課題の一つであり、これまでさまざまな反応が報告されてきた。その中のクロスカップリング反応は、世界的に幅広く応用されており大きな成功を収めている。例えば、Mizoroki-Heck 反応では、パラジウム触媒存在下でハロゲン化アリールとアルケンから内部アルケンやスチレン誘導体が生成する。しかし、パラジウムをはじめとする遷移金属は限りある貴重な地球資源であり、永年にわたって使い続けていくのは問題である。そこで、近年、他の有機合成反応でも急速に脚光を浴びている、環境負荷が低いメタルフリーの反応を開発することが今後の課題である。最近、白川らは、塩基性の強い *t*-BuOK を少量のエタノールと組み合わせて DMF 中で反応させるとパラジウム触媒なしで Mizoroki-Heck 反応が進行することを報告した¹⁾。この反応は変則型 $S_{RN}1$ 機構で進行すると考えられている。本研究では、(1)なぜメタルフリーで反応が進行するのか、(2)なぜ通常の $S_{RN}1$ 機構ではなく変則型 $S_{RN}1$ 機構で進行するのかを明らかにすることを目的とし、量子化学計算により解析を行った。

【計算方法】 構造最適化は、B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで行った。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。反応座標は IRC 計算により確認した。さらに M06-2X および CCSD(T) レベルで aug-cc-pVTZ 基底系を用い、エネルギーを計算した。溶媒は誘電体モデルにより考慮した。熱力学的パラメータは、振動数を用い 298.15 K で計算した。電荷は NBO 解析によって求めた。計算は、GAUSSIAN03 および GAUSSIAN09 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】 最初の電子移動過程において、電子は *t*-BuO⁻ の HOMO である酸素の非共有電子対から Ph-I の C-I σ^* 軌道に供給される。溶媒の DMF が *t*-BuO⁻ に溶媒和すると、酸素の電子密度が上昇するため HOMO のエネルギー準位が高くなり電子を放出し易くなることが分かった。また、周囲の溶媒も連続誘電体モデルで考慮すると、さらにその傾向が強まった。最後の電子移動過程においては、スチルベン **8** の C=C 結合の π^* 軌道から電子が放出され、Ph-I の C-I 結合の σ^* 軌道に移動する。どちらの電子移動過程もエネルギー的にダウンヒルであることが分かった。一方、最初

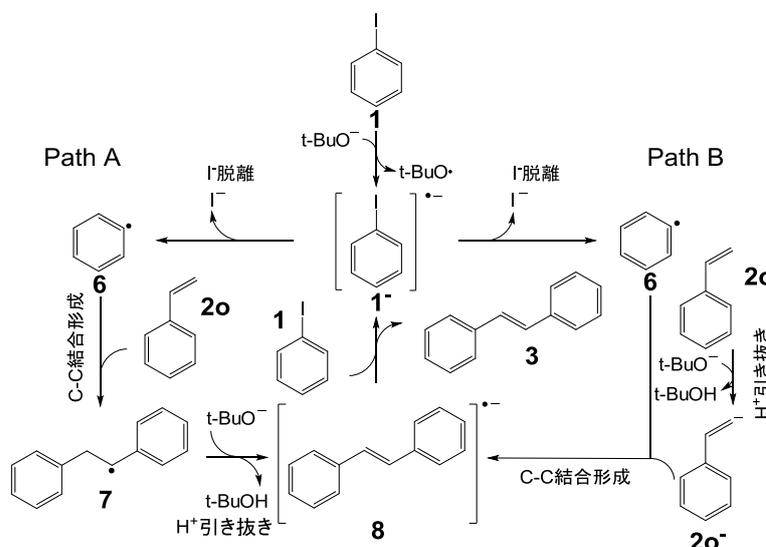


図 1. 基質がスチレンの場合の変則型 $S_{RN}1$ 機構 (Path A) と $S_{RN}1$ 機構 (Path B)

の電子移動過程後に生成した **1**[•] から **I** が脱離して、活性種である **6** を生成するには、7.4 kcal/mol のエネルギーが必要であることが分かった。

その後の変則型 $S_{RN}1$ 機構の C-C 結合生成過程と H^+ 引き抜き過程のエネルギープロフィールを図 2 に示す。両過程ともにエネルギー障壁は数 kcal/mol と Pd 触媒を用いた場合²⁾ よりもかなり小さい。

この類の反応は、 $S_{RN}1$ 機構を考えるのが一般的であるため、比較のため通常の $S_{RN}1$ 機構のエネルギープロフィールも計算した。計算はまだ完了していないが、変則型 $S_{RN}1$ 機構のそれと比べると H^+ 引き抜きのエネルギー障壁が非常に大きくなり、エネルギー的にかなり不利であることが分かった。 $S_{RN}1$ 機構と変則型 $S_{RN}1$ 機構では H^+ 引き抜きと C-C 結合形成の順序が逆転するため、 H^+ 引き抜きの容易さも異なる。そこで、 H^+ 引き抜きのエネルギー障壁が化合物や電子状態によってどのように変化するか体系的に調べた。その結果、化合物にはあまり依存せず、ラジカルの場合の方がそうでない場合よりもエネルギー障壁がかなり小さいことがわかった。基質がスチレンの場合の結果を図 3 に示す。ラジカルの場合には反応物が不安定であり、そうでない場合は生成物が不安定であるため、ラジカルの場合の方がエネルギー的に有利であることが分かる。このように、通常の $S_{RN}1$ 機構の場合の H^+ 引き抜きのエネルギー障壁は非常に大きくこの過程が律速になり、一方、変則型 $S_{RN}1$ 機構の場合の H^+ 引き抜きのエネルギー障壁は非常に小さく **I** 脱離過程が律速になることが分かった。また、反応設計の観点から基質としてスチレンの代わりにエチレンの場合も計算したところ、オレフィンにはスチレンの方がエチレンよりもよいことが分かった (図 2)。

【参考文献】

- 1) E. Shirakawa, X. Zhang, T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 4671-4674 (2011).
- 2) M. T. Lee, H. M. Lee, C. H. Hu, *Organometallics*, **26**, 1317-1324 (2007).

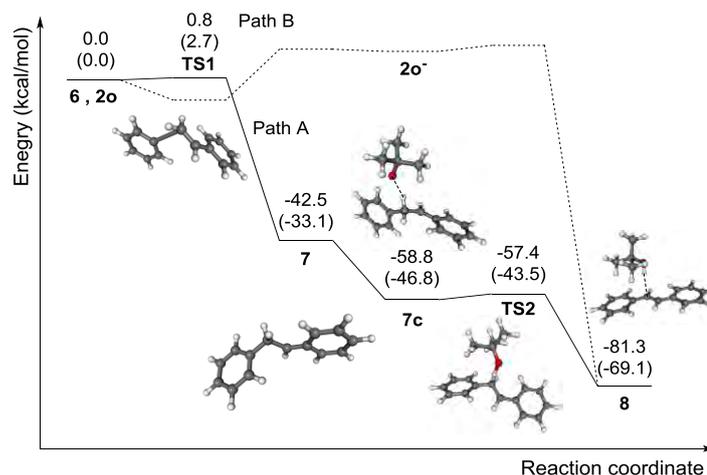


図 2. B3LYP/6-311++G**レベルでの基質がスチレンの場合の **6, 2o**→**8** の変則型 $S_{RN}1$ 機構(Path A)と $S_{RN}1$ 機構(Path B)のエネルギープロフィール. 括弧の数字は基質がエチレンの場合。

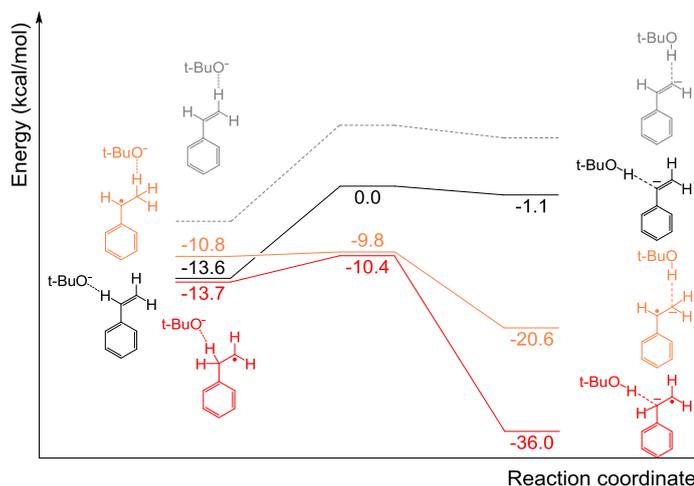


図 3. 基質がスチレンの場合のラジカルとそうでない場合の H^+ 引き抜き過程のエネルギープロフィール. 赤色：ラジカル A、橙色：ラジカル B、黒色：ラジカルでない A、灰色：ラジカルでない B。

クルマエビ造雄腺の移植技術の確立
○杉岡浩行、鶴岡慎哉、大平剛（神奈川大・理）

【目的】

造雄腺は甲殻類の雄性生殖器官に付着する付属腺であり、そこで産生・分泌される造雄腺ホルモンが雄への性分化を制御している。等脚目のオカダンゴムシを用いた研究により、造雄腺を移植することにより性転換を誘導できることが明らかとなっている。性転換個体は人為的な性統御技術の確立に利用可能であることから、十脚類の単性養殖技術の開発に繋がる。本研究では、日本の水産重要種であるクルマエビの造雄腺を移植する技術の確立を試みた。

【方法および結果】

クルマエビの雄性生殖器官をメチレンブルーで生体染色した結果、輸精管の先端に濃く染色される部位が見られた。その部位でのクルマエビ造雄腺ホルモン様分子（Maj-IAG）の遺伝子発現を*in situ* hybridizationで調べた結果、Maj-IAGのmRNAが検出された。このことから、メチレンブルーで濃く染色された部位はクルマエビの造雄腺であると思われた。次に、メチレンブルーで造雄腺を生体染色し、造雄腺のみを摘出した。その造雄腺とカラービーズを成体の雌クルマエビの第5歩脚底節に移植した。移植3日後にカラービーズを目印として移植した造雄腺を摘出した。そして、移植した造雄腺でMaj-IAGの遺伝子が発現しているかどうかをRT-PCRで調べた。その結果、造雄腺を移植した雌8個体のうち6個体でMaj-IAGの遺伝子発現が観察された。Maj-IAGの遺伝子発現は雄の造雄腺に特異的であることから、移植した造雄腺は移植後も雌の体内で生き続けていると考えられた。

【考察】

本研究により、クルマエビの造雄腺移植は技術的に可能であることが分かった。今後、移植した造雄腺が雌の体内に長期にわたり生着し続けることができるのかを明らかにする。また、クルマエビに性転換を誘導させるために、外部形態に性差が観察される時期の雌の稚エビに造雄腺を移植する予定である。

クルマエビの甲殻類雌性ホルモン (CFSH) のcDNAクローニング

○甲高彩華、大平剛 (神奈川大・理)

【目的】甲殻類の雄の二次性徴は、造雄腺ホルモンと呼ばれる雄性ホルモンによって制御されている。ごく最近、アオガニの雌の眼柄で発現している甲殻類雌性ホルモン (Crustacean female sex hormone; CFSH) が発見された。雌アオガニのCFSHの遺伝子発現をノックダウンさせると、抱卵時に観察される雌特異的な外部形態や生殖孔に異常が確認された。このことから、CFSHは甲殻類の雌の二次性徴を制御していると考えられている。本研究では、クルマエビCFSH (Maj-CFSH) をコードする全長cDNAをクローニングし、その遺伝子発現を解析することを目的とした。

【方法】成体雌クルマエビの眼柄からTotal RNAを抽出し、それを用いてfirst strand cDNAを合成した。これを鋳型に用いてRACE法により3'側のcDNA断片と5'側のcDNA断片を増幅し、Maj-CFSHをコードするcDNA全長の塩基配列を明らかにした。この配列から新たにプライマーを設計し、Maj-CFSHの組織別の遺伝子発現をRT-PCRにより調べた。

【結果と考察】Maj-CFSHのcDNAは、1,050 bpからなり、34残基のシグナルペプチド、44残基のCFSH-precursor-related peptide (CPRP) と呼ばれる機能不明のペプチド、2残基のプロセシグシグナル、164残基のMaj-CFSHをコードしていた。Maj-CFSHとアオガニCFSHのアミノ酸配列を比較したところ、相同性は38%と低かったが、分子内に存在した8つのシステイン残基の位置は完全に保存されていた。Maj-CFSHには、アオガニCFSHには観察されなかったアスパラギン結合型糖鎖の付加配列が1ヶ所存在した。Maj-CFSHの組織別の遺伝子発現を調べた結果、Maj-CFSHは雌雄の眼柄で強く発現しており、アオガニCFSHのような雌特異的な発現は観察されなかった。今後、Maj-CFSHがクルマエビの雌性ホルモンであるのかどうかを明らかにするために、外部形態に性差が観察される時期にMaj-CFSHが雌の眼柄で特異的に発現するのかどうかを調べる予定である。

クルマエビ造雄腺ホルモン様分子の遺伝子発現の周年変動

○杉岡浩行・鶴岡慎哉・大平剛（神奈川大理）

【目的】甲殻類の雄の二次性徴は、雄性生殖器官に付着した造雄腺で合成・分泌される造雄腺ホルモンにより支配されている。これまでに、クルマエビの造雄腺ホルモン様分子（Maj-IAG）をコードする cDNA が単離されているが、Maj-IAG の遺伝子発現動態は明らかにされていない。そこで本研究では、2 ヶ月毎の Maj-IAG 遺伝子の発現を定量的 RT-PCR と *in situ hybridization* により明らかにすることを目的とした。

【方法】2 ヶ月毎に愛知県一色漁港で漁獲された天然の雄クルマエビから雄性生殖器官を摘出した。それらから total RNA を抽出し、定量的 RT-PCR を行った。次いで、ブアン氏液を用いて雄性生殖器官を組織固定し、パラフィンに包埋した。そして、連続切片を作製し、それを *in situ hybridization* に供した。

【結果】Maj-IAG は繁殖期の4月から発現量が増加し、6月に最も高くなった。その後、8月と10月もMaj-IAGの発現量は比較的高い値を維持した。非繁殖期の12月からMaj-IAGの発現量は低下し、2月に最も低くなった。6月と12月の雄性生殖器官を *in situ hybridization* に供したところ、繁殖期の6月は造雄腺が大きく、多くの造雄腺細胞でMaj-IAGが発現していた。また、陽性シグナルの紫色の発色もはっきりとしていた。一方、非繁殖期の12月は造雄腺が小さく、Maj-IAGを発現している細胞は6月と比べて少なかった。また、陽性シグナルの紫色の発色も薄かった。これらの結果より、造雄腺で発現しているMaj-IAGはクルマエビの精子形成に関わっていると考えられた。

クルマエビの甲殻類雌性ホルモン (CFSH) の cDNA クローニングと組換え蛋白質の作製

○甲高彩華・大平剛 (神奈川大理)

【目的】ごく最近、アオガニの雌の眼柄で発現している甲殻類雌性ホルモン (Crustacean female sex hormone; CFSH) が発見された。雌アオガニの CFSH の遺伝子発現をノックダウンさせると、抱卵時に観察される雌特異的な外部形態や生殖孔に異常が確認された。このことから、CFSH は甲殻類の雌の二次性徴を制御していると考えられている。本研究では、クルマエビの CFSH (Maj-CFSH) の一次構造を明らかにすることを目的として、Maj-CFSH 前駆体をコードする cDNA をクローニングした。次に、Maj-CFSH の機能を解析するツールとして組換え蛋白質の発現を試みた。

【方法】雌クルマエビの眼柄から Total RNA を抽出し、それを用いて first strand cDNA を合成した。これを鋳型に用いて RACE 法により Maj-CFSH 前駆体をコードする cDNA を増幅した。次に、Maj-CFSH をコードする cDNA 断片を発現ベクターに挿入し、発現コンストラクトを作製した。これを用いて大腸菌を形質転換し、組換え Maj-CFSH の発現を誘導した。

【結果】Maj-CFSH 前駆体をコードする cDNA は 1,050 bp からなり、244 残基のアミノ酸をコードしていた。Maj-CFSH とアオガニ CFSH のアミノ酸配列を比較したところ、相同性は 38% と低かったが、分子内に存在した 8 つのシステイン残基の位置は完全に保存されていた。また、アスパラギン結合型糖鎖の付加配列の位置も完全に保存されていた。Maj-CFSH の組織別の遺伝子発現を調べた結果、Maj-CFSH は雌雄の眼柄で強く発現しており、アオガニ CFSH のような雌特異的な発現は観察されなかった。現在、大腸菌発現系を用いた組換え Maj-CFSH の作製に取り組んでおり、発現の成否を調べている。

An *in vitro* bioassay for an androgenic gland hormone activity using the ovarian culture of the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

Tsuyoshi Ohira¹, Ayumi Okada¹, Sayaka Kotaka¹, Naoaki Tsutsui², Nozomi Kubota³, Hidekazu Katayama³

¹Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan; ²Ushimado Marine Institute, Faculty of Science, Okayama University, Setouchi, Okayama 701-4303, Japan; ³Department of Applied Biochemistry, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan

The male secondary sex characteristics of crustaceans are controlled by an androgenic gland hormone (AGH), which is specifically synthesized in and secreted from the androgenic glands (AGs) attached to the male reproductive organ. Until now, AGH has been purified and structurally determined only from the terrestrial isopod *Armadillidium vulgare*. Because the bioassay system for measuring AGH activity has been developed only in *A. vulgare*, and there is no efficient system in the other isopods and decapods. In the redclaw crayfish *Cherax quadricarinatus*, the removal of the AGs from an intersex crayfish induced vitellogenin gene expression, indicating that the gene is negatively regulated by AGH. Therefore, in this study, an *in vitro* assay system using vitellogenin gene expression as an index, which was developed for measuring vitellogenesis-inhibiting hormone activity, was applied for detecting the AGH activity in the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*. First, *M. japonicus* ovarian fragments were co-cultured with male organs such as the AG, testis and muscle. As a result, only the AG significantly reduced vitellogenin mRNA level in the ovary. Second, an AG extract of *M. japonicus* was prepared and subsequently its AGH activity was assessed using this assay system. The AG extract suppressed vitellogenin gene expression significantly in dose dependent manner. Finally, chemically synthesized *M. japonicus* insulin-like androgenic gland factor (IAG), which is an AGH-like peptide in *M. japonicus*, was subjected to the ovarian culture system. As expected, the synthetic *M. japonicus* IAG decreased vitellogenin mRNA levels significantly. These results indicate that the *in vitro* incubation of *M. japonicus* ovarian fragments is a good method for detecting the AGH activity.

Chemical synthesis and function of insulin-like androgenic gland factor from the prawn, *Marsupenaeus japonicus*

Hidekazu Katayama¹, Nozomi Kubota¹, Hironobu Hojo², Ayumi Okada³, Sayaka Kotaka³, Naoaki Tsutsui⁴ and Tsuyoshi Ohira³

¹Department of Applied Biochemistry, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1292, Japan; ²Institute for Protein Research, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan; ³Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa 259-1293, Japan; ⁴Ushimado Marine Institute, Faculty of Science, Okayama University, Setouchi, Okayama 701-4303, Japan

Sex differentiation in crustacean animals is known to be under hormonal regulation. Androgenic gland hormone (AGH) has been purified as a male sex hormone from the terrestrial isopod *Armadillidium vulgare*, and its chemical structure has been determined to be a heterodimeric glycopeptide with an insulin-like amino acid sequence. The disulfide bond arrangement of *A. vulgare* AGH was different from that of vertebrate insulin, and the correct disulfide pairing has been demonstrated to be essential for the hormonal activity. Recently, insulin-like androgenic gland factor (IAG) was cloned from decapod crustacean. IAG shows the sequence similarity to isopod AGHs, and is presumed to be decapod AGH, although no direct evidence for the function of IAG peptide has been reported. To investigate the function of IAG peptide, we chemically synthesized IAG from the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*. The A and B chains were separately prepared by 9-fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc)-based solid-phase peptide synthesis strategy, and the disulfide bonds were formed regioselectively. Since the disulfide bond arrangement in IAG was unclear, we synthesized two disulfide isomers, AGH-type and insulin-type. In the circular dichroism (CD) spectral analysis, the spectral patterns of these two disulfide isomers were different from each other, indicating that the disulfide bond arrangement affected the peptide folding. The biological activity of the synthetic peptides was assessed by an *in vitro* assay system. As a result, IAG with an insulin-type disulfide bonds showed the activity, whereas AGH-type disulfide isomer did not. These results strongly suggested that IAG was the decapod AGH, and the native IAG peptide might have the insulin-type disulfide bond arrangement.

クルマエビの卵巢で発現する甲殻類雌性ホルモン (CFSH)
の cDNA クローニング

○ 甲高彩華 (神奈川大理) ・ 筒井直昭 (岡山大臨海) ・
大平剛 (神奈川大理)

【目的】 ごく最近、アオガニの雌の眼柄で発現している甲殻類雌性ホルモン (Crustacean female sex hormone; CFSH) が発見された。私達は平成 26 年度日本水産学会秋季大会において、眼柄で発現しているクルマエビの CFSH (Maj-CFSH_ES) をコードする cDNA のクローニングについて報告した。しかし、Maj-CFSH_ES には、アオガニで観察されたような雌特異的な発現は観察されなかった。そこで本研究では、雌性ホルモンとして働いている CFSH 分子を明らかにすることを目的として、新たに卵巢で発現している CFSH (Maj-CFSH_OV) をコードする cDNA をクローニングした。

【方法】 クルマエビ卵巢の mRNA より cDNA ライブラリーを作成し、RNA-Seq 解析を行った。Maj-CFSH_ES と相同性を有するコンティグの塩基配列をもとにプライマーを設計し、それらを用いて RACE 法により、Maj-CFSH_OV をコードする cDNA の塩基配列を決定した。Maj-CFSH_OV の組織別遺伝子発現は RT-PCR 法で調べた。

【結果】 Maj-CFSH_OV の前駆体をコードする cDNA は 942 bp からなり、225 残基のアミノ酸をコードしていた。Maj-CFSH_OV のアミノ酸配列を Maj-CFSH_ES とアオガニ CFSH と比較したところ、相同性はそれぞれ 67%、39% であり、分子内に存在した 8 つのシステイン残基の位置は完全に保存されていた。Maj-CFSH の組織別の遺伝子発現解析の結果、Maj-CFSH_OV は卵巢で発現しており、眼柄などの神経系では発現は観察されなかった。さらに、Maj-CFSH_OV は精巣でも遺伝子発現していたが、卵巢と比べると明らかに弱かった。遺伝子発現に雌雄差が観察されたことから、Maj-CFSH_OV は雌性ホルモンとして働いている可能性が示唆された。

生殖腺刺激ホルモン放出ホルモン (GnRH) 投与によるクルマエビの人為催熟

○渡邊正弥 (愛知水産基金)、山根史裕 (三重栽培セ)、細谷悠貴 (神奈川大理)、水藤勝喜 (愛知水産基金)、大平剛 (神奈川大理)

【目的】脊椎動物の生殖において重要な分子である生殖腺刺激ホルモン放出ホルモン (GnRH) は、動物薬として卵成熟の誘起に使用されている。昨年、甲殻類十脚目のアメリカザリガニから GnRH が単離・構造決定され、その分子はアメリカザリガニの卵成熟を誘導することが示された。本研究では、クルマエビを人為的に催熟させる手法の確立を目的として、化学合成したアメリカザリガニ GnRH をクルマエビに投与した。

【方法】GnRH 投与群は、化学合成アメリカザリガニ GnRH を、平均体重 26 g の雌クルマエビに 1 $\mu\text{g/g}$ BW ずつ注射した。ネガティブコントロール群 (NC 群) は生理食塩水のみを注射した。ポジティブコントロール (眼柄切除) 群は、卵黄形成抑制ホルモンを合成している眼柄を両方切除した (成熟抑制系の除去)。各群のクルマエビは、配合飼料を飽食給餌し、自然水温 (平均 20.1 度) で 7 日間飼育した後に、生殖腺重量比 (GSI ; 生殖腺重量/体重 \times 100) の測定と卵巣の組織観察を行った。

【結果】NC 群、眼柄切除群、GnRH 投与群の GSI は、それぞれ 0.85、3.01※、1.00 (※, $P < 0.05$) であり、GnRH 投与群に有意な上昇は認められなかった。しかし、組織観察では NC 群の卵黄蓄積が皆無であったのに対して、GnRH 投与群 6 個体のうち 1 個体で眼柄切除群と同様の外因性卵黄蓄積が観察され、その卵母細胞群は卵黄球中期に達していた。この結果は、アメリカザリガニ GnRH がクルマエビの卵黄形成を誘起した可能性を示しており、今後、投与法の改良やクルマエビ自身の GnRH が同定され、使用できるようになれば、クルマエビの人為催熟が可能であると考えられた。現在、アメリカザリガニ GnRH の投与法の改良を試みており、この結果についても併せて報告する。

P3

コハクオナジマイマイのライフサイクルにおける黄色蛍光物質の変遷

○伊集院久子¹・渡邊信子^{1,2}・浅見崇比呂³・松本正勝¹

神奈川大光機能性材料研究所¹，神奈川大理²，信州大理³

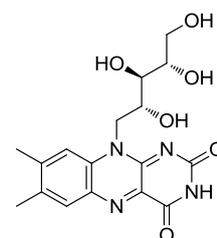
[緒言]

コハクオナジマイマイ (*Bradybaena pellucida*) は直径 1cm 程度の殻を有し、殻の下の外殻膜に黄色の蛍光性色素を蓄積している極めて稀なカタツムリである[1]。元来西日本にのみ分布する日本固有の種類であったが、国内外来種として房総半島や平塚市土屋地区（神奈川大理学部周辺）の他、関東の数ヶ所で生息が近年確認されている。コハクオナジマイマイが何のために蛍光物質を蓄積しているかは今のところ明らかではないが、日中にも行動するという事を考えると、外殻膜の下に存在する内臓を紫外線から守るためではないかと考えられる。そこで、この黄色蛍光物質の単離・同定を試みたところ、コハクオナジマイマイが有する黄色蛍光物質の 1 つが riboflavin (vitamin B₂) であることを明らかにした[2]。またコハクオナジマイマイの成貝は riboflavin (RF) 以外にも riboflavin 関連物質である flavin adenine dinucleotide (FAD) および flavin mononucleotide (FMN) を有していることを HPLC の保持時間から明らかにした[3]。

一方で、コハクオナジマイマイは 1 年周期の生活史を繰り返していることが知られている。コハクオナジマイマイの生息地の地上部では 4 月中旬頃から幼貝が出現し、9 月下旬頃までに成熟し 10 月中旬から 1 か月間で死滅する。このサイクルの中で地上部に出現し始めた頃の幼貝は殻の下の外殻膜には殆ど黄色蛍光を示さないが、成長とともに黄色が増してくることを観察している。Riboflavin 等の黄色蛍光物質がライフサイクルの中でどのような量的変化を示すのかが興味を持たれるところである。そこで、昨年より卵、生まれたての稚貝、幼貝、成貝を採取し、体内の黄色蛍光物質の量について調査したので報告する。



コハクオナジマイマイ
Bradybaena pellucida



riboflavin

[結果]

分析に用いた卵と稚貝に関しては 2013 年 8 月頃から飼育していたコハクオナジマイマイが 9~10 月に産卵した卵を土の中から採取したもの、一部そのまま飼育を続けて 3 週間程度で孵化した稚貝を用いた。また、幼貝と成貝に関しては大学近郊の同一の場所で 5 月末から 8 月にかけて採取したものを試料とした。卵は冷凍保存をした試料、稚貝、幼貝、成貝は凍結乾燥後乳鉢ですり潰した試料に 0.1N 塩酸水溶液を加えて 80°C で 3 時間加熱抽出した。この方法で得た抽出液を遠心分離後、蛍光検出器 ($\lambda_{ex}=460$ nm, $\lambda_{em}=530$ nm) を装備した HPLC を用いて上清を定量した。その結果、コハクオナジマイマイの成貝だけでなく、外殻膜に黄色蛍光を示さない幼貝、稚貝だけでなく極微量ではあるが卵にも黄色蛍光物質の含まれていることが明らかになった。その主成分は各成長段階で異なっており、特に卵と稚貝の体内に含まれる黄色蛍光物質は RF・FAD・FMN とは異なった保持時間を示す物質であった。現在のところ外殻膜に黄色蛍光物質を持たない場合にはそれらがどこに存在するのかが明らかではない。ただ、稚貝、幼貝では少なくとも腹足部分には黄色蛍光物質が認められた。



[参考文献]

- [1] K. Seki, A. Wiwegweaw, T. Asami, *Zool. Sci.* **2008**, 25, 1212-1219.
- [2] 重田、品田、中島、石井、伊集院、渡辺、浅見、松本 生物発光化学発光研究会 第 29 回学術講演会 P2, 東京, 2012.
- [3] 伊集院、重田、品田、中島、渡辺、浅見、松本 生物発光化学発光研究会 第 30 回学術講演会 P2, 東京, 2013.