

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

神奈川大学

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

平成 27 年度 研究成果報告書

2016 年 5 月

神奈川大学

# 太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ イノベーション創出技術研究拠点の形成 平成 27 年度報告

研究代表者 川本達也

本報告書は、研究プロジェクト「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成」の4年目の活動をまとめたものです。この研究プロジェクトは、文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業による支援のもと、平成24年に神奈川大学大学院理学研究科と工学研究科を中心として5ヵ年計画で発足しました。

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

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

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

プロジェクト4年目にあたる今年度は、昨年度の12月に開催しました審査

会における3名の審査員の先生方のご意見やご提案、および1月に文部科学省から通知を受けました中間評価の結果をしっかりと受け止めることで、当初計画に準じた多くの研究成果を挙げる事ができたものと自負しております。しかし、これに満足することなく、プロジェクト最終年度となる来年度は、革新的イノベーションの創出を目指してさらに成果を積み上げることにより、グリーン/ライフイノベーション創出のための幅広く厚みのある研究拠点の形成を達成する所存です。

このプロジェクトのもうひとつの意義として、最先端の優れた教育研究環境の実現による学生の教育研究の充実と若手研究者の育成を上げることができます。そのためにRAなどの研究支援スタッフを含めたプロジェクト関係者による研究発表会と第一線で活躍されている学外の研究者による特別講演会を組み合わせ合わせた公開発表会を毎年開催してきました。今年度は、プロジェクトメンバーによる発表会を7月と11月にそれぞれ第5回および第6回公開発表会として開催しました。第5回公開発表会では、北海道大学触媒化学研究センターの福岡淳先生と東京大学生産技術研究所の立間徹先生を特別講演会の講演者としてお招きし、それぞれ「固体触媒によるセルロース系バイオマスの化学変換」と「ナノ粒子による光エネルギーの捕捉と機能発現」という題目でご講演いただきました。また、研究支援スタッフによるポスターセッションも同時に開催しました。そして、第6回公開発表会における特別講演会では、北里大学北里生命科学研究所の池田治生先生と立命館大学大学院生命科学研究所の民秋均先生にそれぞれ「物質生産のための異種生合成遺伝子発現系の構築－休眠遺伝子覚醒による物質生産へー」と「人工光合成アンテナの創製」という題目でご講演いただきました。また、プロジェクトメンバーでもある理学研究科化学専攻の上村大輔先生にも特別講演として「海洋生物に医薬リードを求めて」という題目でご講演いただきました。

最後になりましたが、本プロジェクトを継続して遂行するにあたり多大なご支援をいただいた文部科学省、神奈川大学をはじめとする関係者各位に改めて厚く御礼申し上げます。プロジェクトメンバーをはじめとする参画者全員のさらなる鋭意努力による本プロジェクトの推進は無論のことではありますが、プロジェクト最終年度となる来年度は、関係者各位のより一層のご支援をお願い申し上げます。

## 平成 27 (2015) 年度研究組織

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

「バイオマスを化学変換する複合酸化物触媒の開発」  
(工学研究科応用化学専攻) 上田 渉

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

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

「水の酸化・還元システムの開発」  
(理学研究科化学専攻) 川本達也

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

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

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

「金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発」  
(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業  
神奈川大学「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ  
イノベーション創出技術研究拠点の形成」平成 27 年度報告書

目 次

平成 27 (2015) 年度研究成果報告	・ ・ ・ ・ 1
平成 27 (2015) 年度研究成果	
著書・総説・発表論文等	・ ・ ・ ・ 30
口頭発表論文等	・ ・ ・ ・ 423
学位論文の要旨	・ ・ ・ ・ 668
特許	・ ・ ・ ・ 750
平成 27 (2015) 年度活動記録	・ ・ ・ ・ 765

# 平成 27 (2015) 年度 研究成果報告

# 光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究

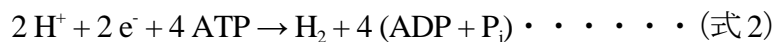
(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

## 1. はじめに

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



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



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

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

- ① 模擬太陽光照射装置と水素低透過性プラスチックバックを用いた糸状性シアノバクテリアによる水素発生システムに及ぼす各種要因
- ② *Nostoc* sp. PCC 7120 における V 型ニトロゲナーゼ遺伝子発現株の作成

## 2. 結果と考察

### 2-1 模擬太陽光照射装置と水素低透過性プラスチックバックを用いた糸状性シアノバクテリアによる水素発生システムに及ぼす各種要因

取り込み型ヒドロゲナーゼ *hupL* を挿入破壊し、水素発生能を向上させた *Nostoc* sp PCC 7422  $\Delta HupL$  株<sup>5)</sup>を材料に、培地は、非窒素固定培養時には淡水性藻類用培地の BG11 を、窒素固定培養時には BG11 から硝酸塩類を取り除いた BG11<sub>0</sub>をそれぞれ用いた。Kitashima

et al<sup>6)</sup> を参考として、気体交換及び採取を行うためのガスサンプリングポート (GL サイエンス : S-S-002A) を装着した水素低透過性プラスチックバッグ (以下:培養バッグ) (Fig. 1) を用いて作成した培養バッグに BG11<sub>0</sub> に懸濁した *Nostoc* sp PCC 7422  $\Delta$ HupL 株を 250 ml 注ぎ入れ導入部を溶着した。模擬太陽光照射装置 (コイト電工) は、主光源として 400 W のグローセラランプ (植物育成用セラミックメタルハイドランプ) を 20 灯と補助光源として 7 W の赤色 LED (660 nm) を 6 灯設置し、ランプの点灯パターンと無段階調節が可能なシャッターの開度を設定することで、光強度を調節した。光源の下部に置いた水槽 (横 200 cm×奥 100 cm×深 35.5 cm) に 380 L の水を満たし循環型の温度調節器により水温を一定に保ち、シアノバクテリアを入れたプラスチックバッグ (初期 Chl *a* 濃度 2.5  $\mu$ g/ml) としてを浮かべた。光照射パターンの違いによる水素発生への影響を検討するために模擬太陽光照射装置を、約 12 時間を明暗の日周期として、光強度を一時間単位で変動させ一日当たりの積算光量が同等になるように光強度を設定し、バッグの気相成分を分析したところ、培養 5 日目の水素濃度は、弱光 12 時間明暗が 1.1%、弱光の日周期再現が 3.1% となった。照射パターンが矩形波では 3 日目、正弦波では 2 日目に水素生産期に入ることが判った。この結果より、日周的变化をつけた方が一日当たりの積算光量が同じであるにも関わらず、12 時間矩形波型の明暗よりも水素発生の活性が高く、5 日目で水素濃度が約 3 倍になることが判った。このことから矩形波による明暗の光照射よりも屋外を再現した正弦波に近いパターンが *Nostoc* sp PCC 7422  $\Delta$ Hup の水素発生に有利であると考えられる。

## 2-2 *Nostoc* sp. PCC 7120 における V 型ニトロゲナーゼ遺伝子発現株の作成

全ての窒素固定生物は FeMo コファクターを結合した鉄モリブド蛋白質 (Mo 型酵素) を持つが、それに加えてモリブデンの部分がバナジウムに置き換わった (V 型酵素) を併せ持つ種が存在する。複数種のニトロゲナーゼ遺伝子を持つ場合、優先的に発現するのは Mo 型酵素で、モリブデンが欠乏するとは V 型酵素を発現すると考えられている。*Nostoc* sp. PCC 7120 は *nif* (Mo 型) のみを持つ株であるが、ゲノム中の *nifHDK* を欠失させてニトロゲナーゼ活性を持たない株に *Anabaena variabilis* 由来の *vnf* (V 型) を導入して V 型酵素を発現する株の作成を目指した。*A. variabilis* 由来のゲノム DNA を鋳型にして PCR 増幅反応を行い、*vnfDGKEN* 領域の断片を増幅した。また、*Nostoc* sp. PCC 7120 由来のゲノム DNA を鋳型とし、*nifUH* 及び *nifKEN* 領域の PCR 増幅をした。これらの DNA 断片と pRL271 プラスミド *Xho*I 及び *Pst*I 処理して線状化したものを In-Fusion (TaKaRa) を用いて一つのプラスミドへと結合させ、pRL271 をベースとした導入ベクターを作製し、これを Tri parental mating 法により *Nostoc* sp. PCC 7120  $\Delta$ Hup  $\Delta$ Nif 株に導入した。エリスロマイシン (Em) を 5 $\mu$ g/ml 含む BG11 寒天培地でスクリーニングを行い、得られた株のゲノム DNA を鋳型にして *nif* オペロン中に *vnfDGKEN* が導入されているか確認したところ、得られた株は一点組み換えによって *vnfDGKEN* がゲノム中に挿入されていることが判った。この株を V を培地中に添加した BG11 寒天培地に上げたところ、約 1 週間程度で濃い緑色の菌体が出現した。*vnf* 導入株の親株に用いた *Nostoc* sp. PCC 7120  $\Delta$ Hup  $\Delta$ Nif 株はニトロゲナーゼの構造遺伝子 *nifDHK* の大部分を削除しておりニトロゲナーゼ活性を完全に失っており、窒素欠



乏条件下では生育できない。挿入された *vnfDGKEN* が発現しニトロゲナーゼ活性が相補されれば、失われていた親株の窒素固定活性が回復すると考えられ、得られた株は V 型のニトロゲナーゼを発現した株である可能性が高い。

### 3. 今後の課題

模擬太陽光照射装置と水素低透過性プラスチックバックを用いたシステムでシアノバクテリアによる水素発生効率を検討できる目処がついた。今後は、日本近海の南鳥島付近の気象データをシミュレートして水素生産効率を検討する予定である。また、水素生産性を向上させたシアノバクテリアの改良株を十数種類有しているのので、これらの株の水素生産性を評価することも課題である。V 型のニトロゲナーゼ導入株を得ることができたので、今後、この株の水素生産性を評価することと、形質を安定して保持できる二点組み換え株のスクリーニングを継続して行っていくことが今後の課題である。

### 文献

- 1) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *微細藻類によるエネルギー生産と事業展開* (竹山春子監修), **2012**, CMC 出版, pp.80-87.
- 2) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *光合成研究と産業応用最前線*, **2014**, エヌ・ティー・エス pp.273-279.
- 3) Masukawa, H., Sakurai, H., Hausinger R. P. and Inoue, K., *International journal of hydrogen energy*, **2014**, 39, 19444-19451
- 4) Sakurai, H., Masukawa, H., Kitashima, H. and Inoue, K., *Life*, **2015**, 5, 997-1018
- 5) Yoshino, F., Ikeda, H, Masukawa, H. and Sakurai, H., *Marine Biotechnology*, **2007**, 9, 101-112.
- 6) Kitashima, M., Masukawa, H., Sakurai, H. and Inoue, K., *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, **2012**, 76 , 831-833.

# バイオマスを化学変換する複合酸化物触媒の開発

(工学研究科応用化学専攻) 上田 渉

## 1. はじめに

近年、化石資源の枯渇やCO<sub>2</sub>排出量増大への懸念から、再生可能かつカーボンニュートラルなバイオマス資源からの化成品製造法が開発が進められている。多様なバイオマス資源の中でも、セルロースは最も存在量が多くかつ食料と競合しないバイオマス資源であることから、化成品の原料として特に注目されている。セルロースをはじめとするバイオマス原料の多くは高分子量体であり、これを有用化合物へ転換反応するには酸触媒による加水分解を行う必要がある。しかし、バイオマス自身が高い含水率を持っていることや、バイオマス転換の各種中間生成物が高度に酸素化された親水性の高い化合物であることから、水中で高い酸触媒活性を示す高機能な固体触媒の開発が求められている。

我々の研究グループでは、シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液の水熱合成により得られる高次の結晶構造を持った酸化ニオブが<sup>1)</sup>、結晶構造を持たない含水ニオブ酸に比べて高い酸触媒能を示すことを明らかとしている。さらに、水中で1,3-ジヒドロキシアセトンを経由して乳酸へと転換することから、水中機能性のルイス酸触媒となることも明らかとなっている。本研究では、これらの高次構造酸化ニオブおよび酸化タンタルの水中酸触媒活性に着目し、これらの触媒を用いたセルロースの転換反応について検討した。

合成ゴムの原料として重要な化合物である1,3-ブタジエン(以下BD)は、その大半が石油を原料として生産されているため、資源的制約のない代替原料からの製造法が求められている。その一つとして有力視されているのがバイオマス由来のエタノール(以下EtOH)からBDを生成する触媒プロセスである。この反応にはこれまで多くの触媒が提案されているが、中でも高い性能を与えるものがMgO-SiO<sub>2</sub>複合酸化物触媒である。塩基性質と酸性質を併せ持ち、EtOHの脱水素、アルドール反応、脱水等の素反応を連続的に進行させてBDを一段で与えるとされている。しかし、依然選択率や触媒寿命といった課題が克服できていない。本研究では、MgO-SiO<sub>2</sub>に脱水素能を付与する目的でNiを添加したNi-MgO-SiO<sub>2</sub>触媒およびこれにさらに酸性質を制御する目的でNaを添加したNi-Na-MgO-SiO<sub>2</sub>触媒を調製し、活性や選択性の向上を図った。

## 2. 結果と考察

### 2-1. 高次構造酸化ニオブ及び酸化タンタルの合成とその水中Lewis酸触媒能

シュウ酸ニオブウムアンモニウムの水溶液、あるいは水和タンタル酸の水懸濁液にシュウ酸とアンモニア水を添加して還流後に得た溶液を175 °Cで72 h水熱合成することで、高次構造の酸化ニオブと酸化タンタルを得た。高次構造酸化ニオブ及び酸化タンタルのXRDパターンをFigure 1に示す。いずれも27°と47°に鋭い回折を与えることから、どちらの酸化物も周期的な積層構造を有していることが分かる。一方、積層面内に対応する

回折はいずれもブロードであった。これは、TEM の観測結果から両酸化物とも短辺 2 nm 程度、長辺 40 nm 程度のロッド状微結晶であることに対応する。

これら高次構造酸化物を触媒

としたセルロース転換反応の結果を Table 1 に示す。反応は、Nb、Ta 当り 0.8 mmol に相当する量の高次構造酸化物を 400 °C で真空排気した後、セルロース 0.5 g (グルコース 1 ユニット当り 2.8 mmol) と共に蒸留水 40 mL に分散させ、テフロン内筒オートクレーブ中 175 °C で 24 h 加熱して行った。本実験で適用した水熱条件下ではセルロースは触媒無添加でも分解し 34 % の添加率となったのに対し、高次構造酸化ニオブ及び酸化タンタルの存在下では 50 % 以上の値となった。高次構造酸化物触媒の存在下でセルロースの添加率が向上したのは、これらの触媒が水中でブレンステッド酸触媒として機能した結果、セルロースの加水分解を促進したためと考えられる。さらに生成物に着目すると、触媒無添加ではセルロースの加水分解により生成するグルコースと、グルコースの異性化、脱水により生成する 5-ヒドロキシメチルフルフラールが主生成物となるのに対し、触媒添加時にはレブリン酸及び乳酸の生成が観測された。乳酸は一般的にフルクトースを経由して生成したピルブアルデヒドのヒドリド移行反応によって生成し、この過程はルイス酸触媒によって促進されることが知られている。従って、高次構造の酸化ニオブ、酸化タンタルは単にブレンステッド酸触媒としてセルロースの加水分解を促進するだけでなく、当初期待された通り、水中でのルイス酸触媒能を発現しセルロースから乳酸を生成することが明らかとなった。

Table 1.セルロース転換反応の結果

触媒	転化率[%]	乳酸収率[%]
Without catalyst	34	trace
高次構造酸化ニオブ	51	9.1
高次構造酸化タンタル	51	6.6

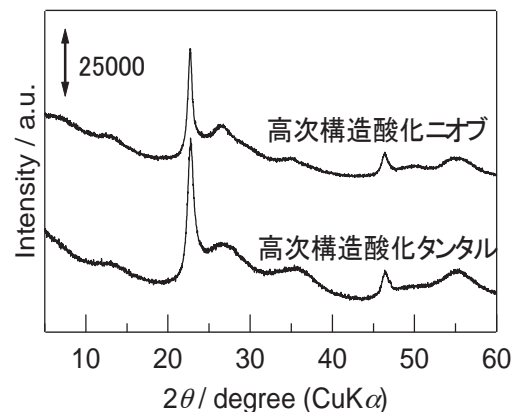


Figure 1. 高次構造酸化ニオブ・タンタルの XRD パターン

## 2-2. Ni-Na-MgO-SiO<sub>2</sub>触媒によるエタノールからの直接ブタジエン合成

触媒合成は次のように行った。Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の混合水溶液に NaOHaq を滴下させ Mg-Si の複合水酸化物を得た。これを EtOH に分散させ Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> を加えてから NH<sub>3</sub>aq を滴下し、ゾル-ゲル法により Mg-Si-Ni の複合水酸化物を得た。Na 添加では、EtOH に溶解した NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> を加えることで行った。得られた複合水酸化物を窒素気流中で 500 °C 焼成した。このように調整された触媒は、Figure 2 の TEM 像から分かるように、微結晶化した板状 MgO の複数がシリカベシクルに内包された構造を取っている。添加された Ni は合成の手順から判断して板状 MgO の結晶格子に取り込まれていると推定され、一方 Na は SiO<sub>2</sub> 膜内や MgO と SiO<sub>2</sub> の境界領域に位置していると考えられる。

触媒反応は固定床気相流通式反応装置で、ペレット状に成形した触媒 1.0 g に N<sub>2</sub> と EtOH の混合ガス 20.68 mL/min (N<sub>2</sub>: 18.97 mL/min, EtOH: 1.71 mL/min) を 400 °C で流通させて行った。Figure 3 に反応 12 時間の EtOH 転化率及び各生成物の選択率の平均値を示す。MgO-SiO<sub>2</sub> 触媒に Ni などの元素を添加すると活性が増加することは以前報告している。そこで、Na 無添加の触媒(Mg:Si:Ni=64:35:1)と Na を添加した Mg:Si:Ni:Na=64:35:1:1 の結果

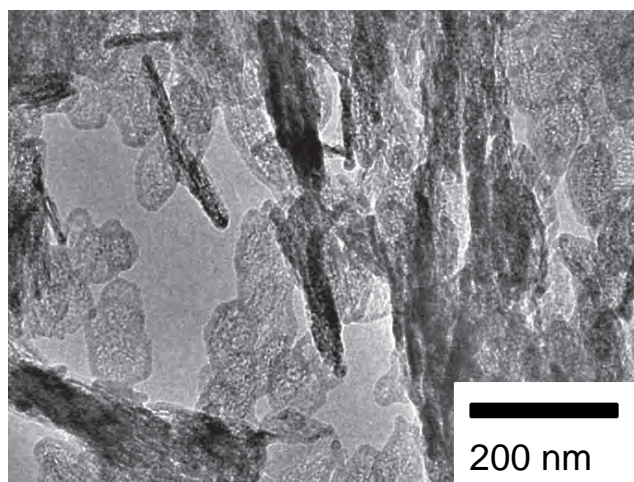


Figure 2. MgO-SiO<sub>2</sub> 触媒のマイクロ構造 (TEM)

を比較すると、Na 添加によりわずかに転化率が低下するものの、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 選択率が 10 % 程度減少し BD 選択率は 10 % 程度上昇した。これは Na の添加により、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 生成を引き起こす酸点が抑制されたためと推測される。そこで、Na の添加量を 2, 3 倍量にした触媒を用いたところ、転化率、BD 選択性が共に減少した。BD の生成過程にはアセトアルデヒドの二量化により生成したクロトンアルデヒドと EtOH の間の水素移項反応が含まれており、この反応は触媒中のルイス酸点により促進される。Na の過剰添加によるルイス酸点の被毒が活性低下の原因と考えられる。次に Ni 添加量を変更

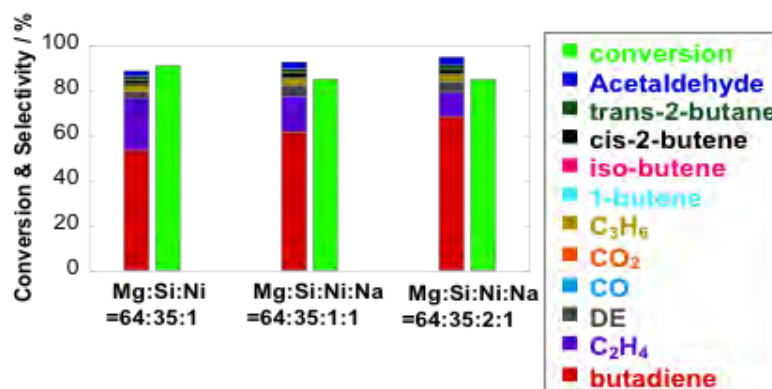


Figure 3. MgO-SiO<sub>2</sub> 触媒への Na、Ni 添加効果

した触媒 (Mg:Si:Ni:Na=64:35:1:1, 64:35:2:1, 64:35:3:1) を比較する。BD 選択率は、Ni 2 倍量で 61.5 % から 68.2 % へ上昇したが、Ni 3 倍量では再度 61.0 % へ低下した。結果として、組成 Mg:Si:Ni:Na=64:35:2:1 の組成を持つ Ni-Na-MgO-SiO<sub>2</sub> 触媒が最も優れた活性と選択性を示した。これは、MgO-SiO<sub>2</sub> 触媒において Ni 添加が脱水素に寄与し、Na 添加が無用の酸を抑えた結果と考えられる。

## 文献

- 1) T. Murayama, J. Chen, J. Hirata., K. Matsumoto, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 4250-4257.



## 1. はじめに

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

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

また、食の欧米化など様々な要因で日本において肥満である人の人口が増加していることは良く知られている。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。そこで当研究室では、有効な治療薬となるリード化合物を提供する目的で、沖縄県の石垣島産の海洋藍藻*Leptolyngbya* sp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、2014年にyoshinone A, B1, B2を単離した<sup>3)</sup>。yoshinone Aはγピロール構造を持つ化合物で、マウス胎仔由来線維細胞3T3-L1に対して脂肪分化阻害活性を示している(EC<sub>50</sub>=420 nM)。しかし、yoshinone Aは海洋藍藻*Leptolyngbya* sp 600 kgからわずか数mgしか得られない。そこで本研究では、yoshinone Aの合成経路の確立し安定供給することを目指しており、今回そのことについても報告する。



## 2. 結果と考察

### 2-1 藻類由来の生物活性物質の探索

本「太陽光活用を基盤とするグリーンライフイノベーション創出技術研究拠点（文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業）」の支援を受けて神奈川県湘南ひらつかキャンパスに新設された藻類培養施設（Fig. 1）において、渦鞭毛層の大量培養を実施している。数種類の渦鞭毛藻について同時に大量培養を行い、生理活性天然有機化合物の探索を試みているが、本稿ではそのうちの一つについて概説する。



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

渦鞭毛藻由来の GSK-3 $\beta$ 阻害活性を有する新規化合物の探索を行った。当研究室で培養されている渦鞭毛藻ライブラリーより過去に行った GSK-3 $\beta$ の阻害活性スクリーニングと藻体の繁殖力を指標に、沖縄産カイメンより分離した渦鞭毛藻を用いて本研究を行った(Fig. 2)。渦鞭毛藻は、ES タイプの海水栄養補助剤を 2% 添加した滅菌海水 500 mL を培地として、計 20 L の培地を使用して大量培養を行った。大量培養は室温 28 $^{\circ}$ C、日の当たる窓際で 40-60 日間培地を静置して行った(Fig. 3)。大量培養した渦鞭毛藻を 80% EtOH aq. に懸濁し、5 日間抽出を行った後、さらに熱抽出、超音波処理によって抽出を行った。抽出物を水と酢酸エチルで分配し、両画分に対して GSK-3 $\beta$ 阻害活性試験を実施したところ、酢酸エチル層に活性が確認されたため以降は活性を指標に精製を行った。GSK-3 $\beta$ 阻害活性を指標に G3000S ゲルカラムクロマトグラフィー、ODS オープンカラムクロマトグラフィーを用いて精製を行った。活性画分の  $^1$ H-NMR を測定したところ、0.55 ppm に高磁場にシフトしたメチル基由来のものと思われるシグナル、0.9~1.3 ppm に長鎖メチレン由来のものと思われるシグナル、2.25 ppm 付近にカルボニル基に隣接するメチレンプロトン由来と思われるシグナルが顕著に観測されたことなどから、現段階で本活性化合物はリン脂質骨格またはステロイド骨格を有する化合物である可能性を推定した。活性画

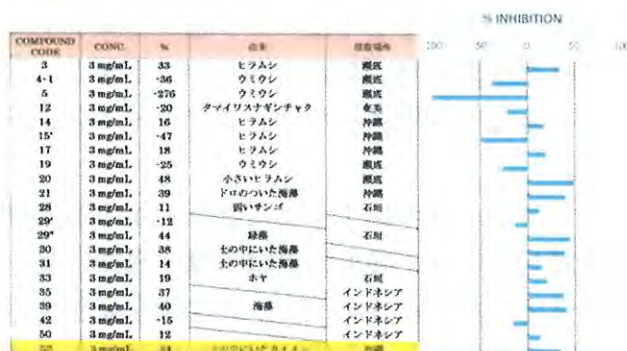


Fig. 2 GSK-3 $\beta$ 阻害活性のスクリーニング表



Fig. 3 大量培養の様子

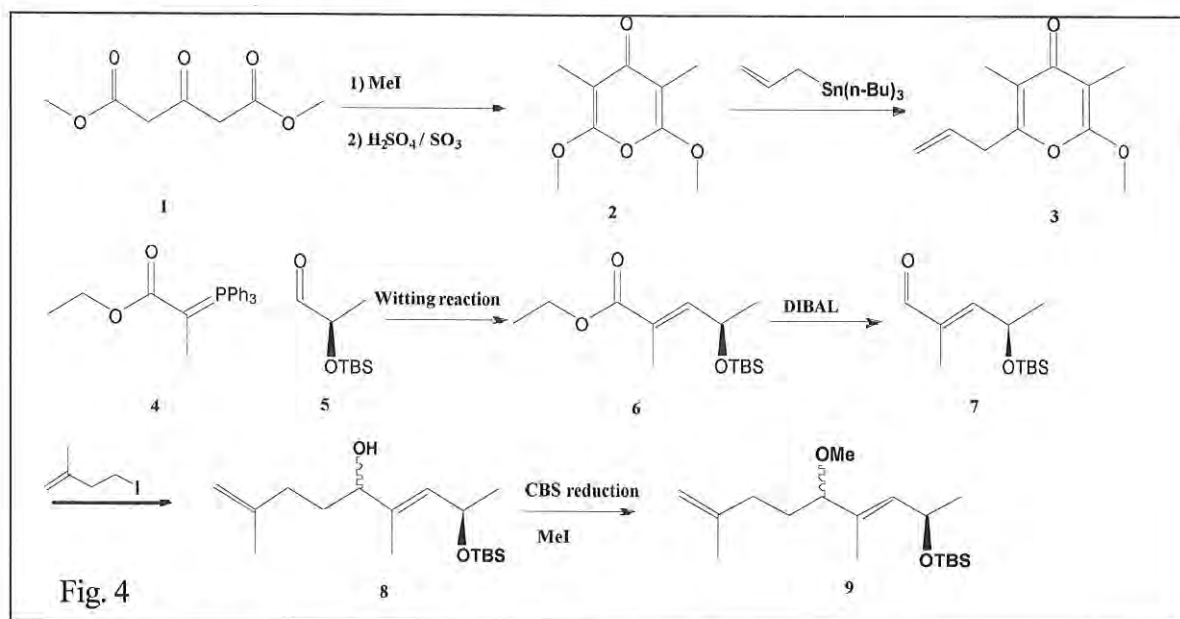


分の更なる精製を試みたが得られた量が微量であったため、今後は再び同じ渦鞭毛藻を大量培養し、本画分の量の底上げをすることによって更なる精製および活性化合物の単離・構造決定を目指していく。

## 2-2 Yoshinone A の全合成

2013年、当研究室で石垣島米原産の未同定藍藻から、yoshinone A を単離することに成功した。yoshinone A は $\gamma$ ピロール構造を持つ化合物で、マウス胎仔由来線維細胞 3T3-L1 に対して脂肪分化阻害活性を示している( $EC_{50} = 420$  nM)。そこで我々は yoshinone A の合成経路の確立を目的とし、本研究をスタートした。

具体的には(Fig. 4)、1,3-アセトンジカルボン酸から発煙硫酸を用いた $\gamma$ ピロール骨格の形成しトリブチルアリルスタナンを作用させ(3)を得た。また、D-乳酸メチルをTBS保護、DIBAL還元を行い(5)を得た。(4)と(5)をWittig反応させ(6)を合成し、再びDIBAL還元を行い(7)を得た。(7)と4-iodo-2-methylbuteneをn-BuLiを用いて反応させることで(8)を得た。(8)をMeIと酸化銀を用いてメチル化することで(9)を得た。今後は、3と9をGrubbs試薬を用いてオレフィンメタセシス反応を行い、TBSを



脱保護することで yoshinone A を合成する予定である。

## 文献

- 1) J. K. Cha, W. J. Christ, J. M. Finan, H. Fujioka, Y. Kishi, L. L. Klein, S. S. Ko, J. Leder, W. W. McWhorter, Jr., K. -P. Pfaff, M. Yonaga, D. Uemura, Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7369-7371.
- 2) Y. Hirata, D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 701-707.
- 3) T. Inuzuka, K. Yamamoto, A. Iwasaki, O. Ohno, K. Suenaga, Y. Kawazoe, D. Uemura *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 6711-6714

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

(工学部物質生命化学科) 小野晶

## 1. はじめに

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

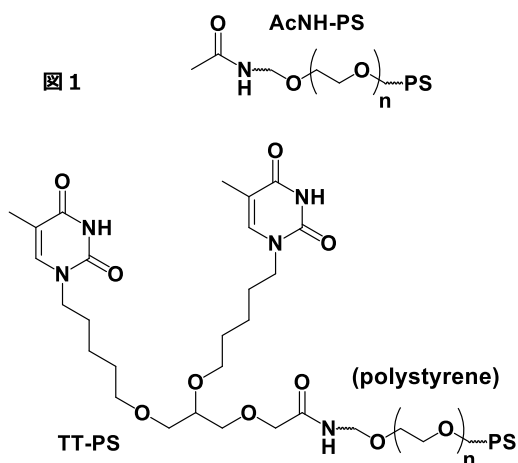
また、核酸は医薬品開発のターゲットであり、リードである。鎖長の短い合成核酸 (DNA、RNA、および修飾体) を医薬品 (核酸医薬) に開発する試みが注目されている。生体内での反応性を考慮して開発された保護基で核酸医薬を保護すると、体内では安定で、作用部位に運ばれたのち、保護基が除去されて活性を示す。このプロオラッグ型核酸医薬 (プロオリゴ法と称される) の方法論が注目されている。

## 2. 結果と考察

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

DNA 二重鎖中のチミン-チミン塩基対に Hg(II)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対、T-Hg(II)-T が形成されることが知られている<sup>1)</sup>。2 残基のチミンをリンカーで結合したチミンダイマー (1) を合成し、親水性リンカーを介してポリスチレンに結合した (TT-PS)

(図 1)。TT-PS をカラムにして、金属イオンの混合溶液を流した。カラムに通す前の金属イオン溶液の金属イオン濃度 (conc. A)、カラム溶出液の金属イオン濃度 (conc. B) を ICP-MS で測定した。図 2 に (conc. B)/(conc. A) 値を示した。チミンダイマーの結合していない高分子 (AcNH-PS) をコントロールとした。多くの金属イオンに対して AcNH-PS と TT-PS は、同様の (conc. B)/(conc. A) 値を示した。しかし、TT-PS が Hg(II)イオンを結合したことである。多様な金属イオンの混液中の Hg(II)イオンを選択的に結合したことは注目に値する。





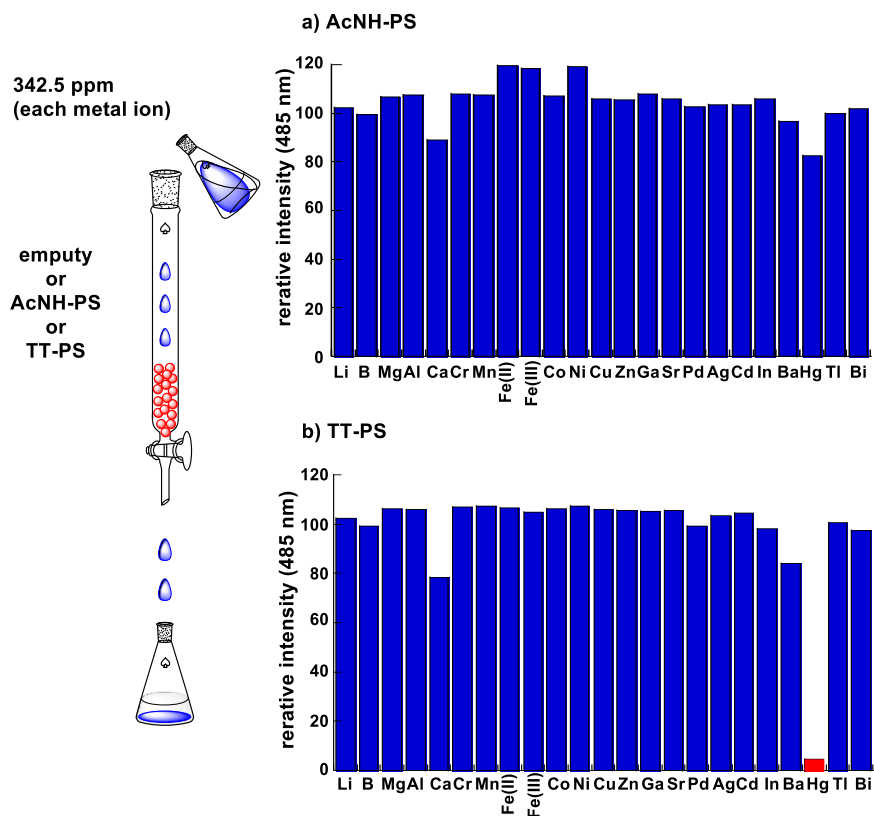


図2 チミジンダイマー結合 PS による Hg(II)イオンの選択的除去

## 2-2. 還元条件下で除去される保護基の開発研究

序論に、生体内除去保護基を開発することが核酸医薬の開発に繋がることを記した。核酸 (DNA や RNA) は、そのホスホジエステル部位に負電荷を有するため、細胞膜と透過することが出来ない。即ち、作用部位に到達できないので、核酸そのものを医薬品とすることは困難である。それゆえ、核酸医薬 (短鎖の DNA または RNA) のホスホジエステル部位に結合し、その負電荷を消去する保護基が必要とされる<sup>2)</sup>。本研究では、細胞内に取り込まれた後、還元条件下で脱保護される保護基を開発し、オリゴヌクレオチドのホスホジエステル部位に結合した。

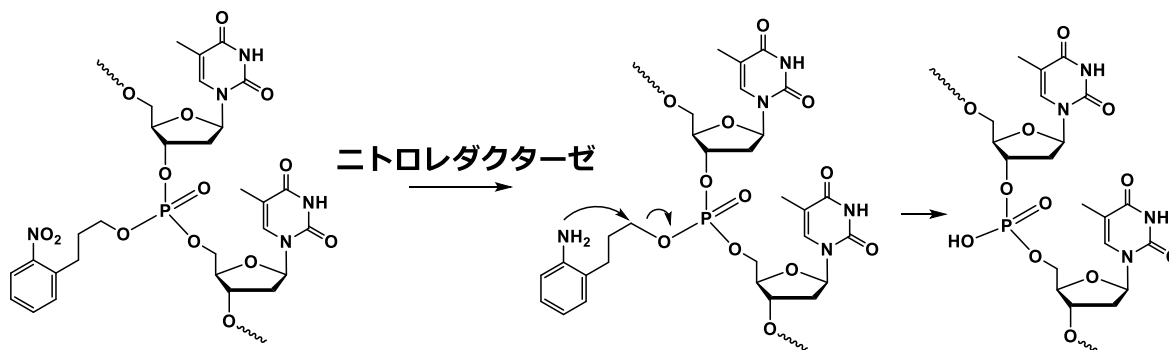


図3 還元条件下で除去されるリン酸ジエステル部の保護基

図3に、ホスホジエステル部位が新規保護基で保護されたチミジルチミジンを示した。ニトロレダクターゼで処理すると、ニトロ基が還元されてアミノ基に変換される。アミノ基が保護基側鎖γ位の炭素を求核攻撃することで保護基が除去され、リン酸ジエステルが再生する。

さらに、臓器選択的に核酸医薬を誘導することが期待される機能性基（ビタミン、ホルモン、アミノ糖、等）を結合する方法を開発した（図4）。

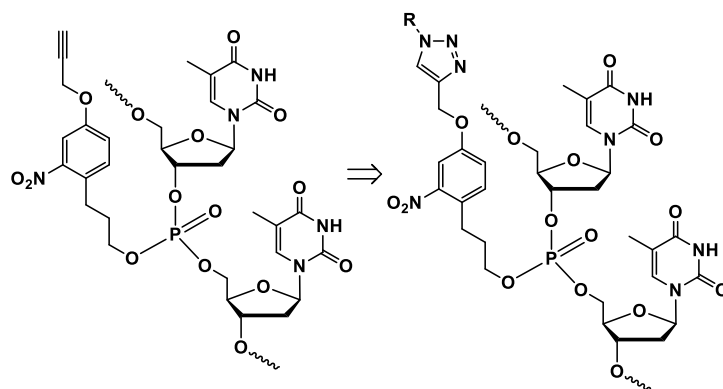


図4 臓器選択性が期待される機能基の結合法

### 2-3. 5 置換ウラシルの光二量化

光照射により、2 残基のチミンがシクロブタン型二量体を形成することが知られている<sup>3)</sup>。DNA 二重鎖構造中、隣接する5 位置換2'-デオキシウリジン残基に光照射すると、極めて効率よく二量化が進むことを見出した。

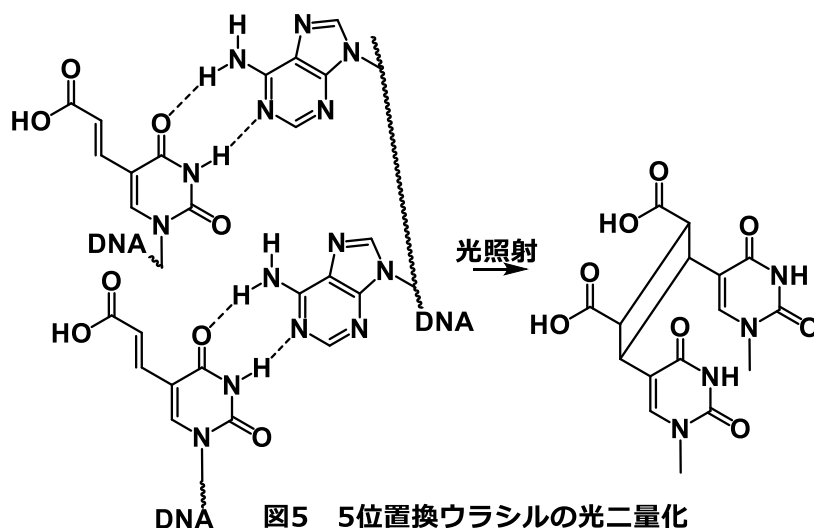


図5 5位置換ウラシルの光二量化

### 3. 今後の課題

2016 年度はチミンダイマー結合ポリスチレン (TT-PS) に加えて、チミンダイマー結合アクリルアミドを合成し、Hg(II)イオン除去能を調べる。癌細胞を用いてプロドラッグ型核酸医薬の細胞内取り込みを調べ、医薬品へ開発するための基礎データを蓄積する。また、5 位置換ウラシルの光二量化に加えて、光開裂反応を調べる。さらに、光二量化反応を利用して、長鎖の金属イオン含有 DNA ナノワイヤーを合成する。

### 文献

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

## 水の酸化・還元システムの開発

(理学研究科化学専攻) 川本達也

### 1. はじめに

太陽光を活用した水の分解システムの開発は、光エネルギーの化学エネルギーへの変換を可能とし、それによって持続可能な社会の構築に大きく貢献できるだけでなく、人工光合成を達成する上からも鍵となる研究である。1972年の二酸化チタンを用いた本多・藤嶋効果の発見以来、数多くの半導体光触媒が開発され、水の光分解反応に適用されてきた。しかし、生成した酸素と水素を分ける分離技術の問題や可視光の効率的な利用など、まだまだ解決すべき課題が残されている。一方、水の分解反応における2つの素反応(図1)についてそれぞれ個別に研究を進めた結果、1980年頃から犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、および水素生成触媒からなる水素製造システムにおける可視光を利用した水の光還元反応が注目され始めた。最近では、光増感剤部分と水素生成触媒部分をひとつの分子内に組み込んだ金属錯体の開発、あるいは電子伝達剤を必要としない光増感剤の開発が積極的に行われるようになってきた。私たちのグループでは、これまでの錯体合成における研究成果に基づいて Schiff 塩基錯体から導かれるノンイノセントな配位子を有する酸化還元活性な錯体(図2)が水素生成触媒として適用可能かどうかを調べるところから本研究をスタートさせた。そして、イリジウム錯体を光増感剤として用いた電子伝達剤を必要としない水素製造システムについて研究を進め、それらニッケル錯体が高い触媒作用を示すことを明らかにした(図3)。

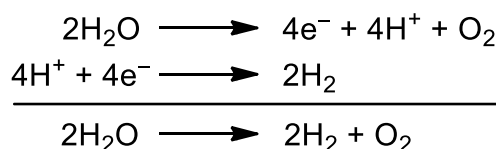


図1. 水の分解反応

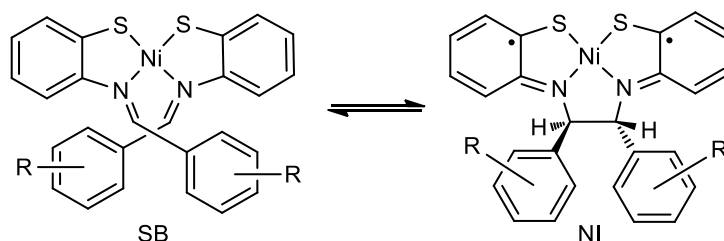


図2. Schiff 塩基錯体 (R = H, SB; R = 3,5-Cl, SB-Cl; R = 3,5-Me, SB-Me) とノンイノセントな配位子を有する錯体 (R = H, NI; R = 3,5-Cl, NI-Cl; R = 3,5-Me, NI-Me)

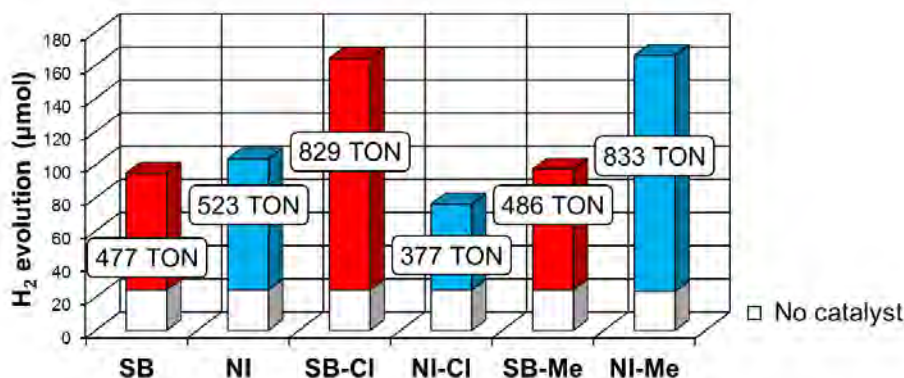


図3. ニッケル錯体を触媒とした水素発生量と TON

## 2. 結果と考察

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

当初の予想に反してシッフ塩基錯体へと異性化しやすいノンイノセントな配位子を有する錯体 (NI-Me) が最も高い触媒活性を示し、むしろ異性化しにくい錯体 (NI-Cl) の活性は低かった。この原因を考察するために電気化学的測定と還元体を別途合成することにより反応機構について検討した。その結果、図4のような機構であると推定した。Me 基の電子供与性が反応中間体であるヒドリド錯体の形成に有利に働いた結果、NI-Me が高い活性を示したと考えられる。

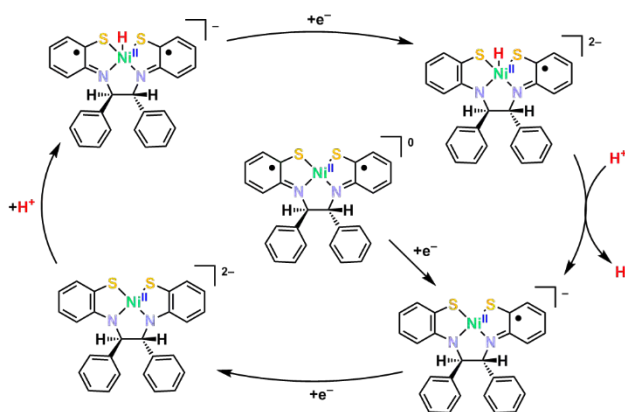
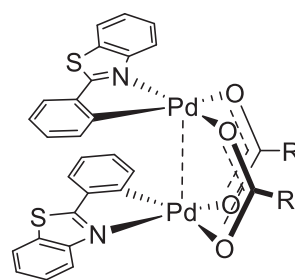


図4. 水素製造の反応機構

### 2-2. パラジウム二核錯体を触媒とする水素製造

これまでの研究により、犠牲剤としてトリエタノールアミン (TEOA) の代わりにトリエチルアミン (TEA) を用いる以外はニッケル錯体の場合と同様な反応システムにおいて、金属同士が向かい合った二核構造を有するロジウム錯体が水素生成触媒として極めて高い活性 (TON > 7,000) を示すことがわかった。そこで、今回、ロジウム錯体と同様な二核構造を有するパラジウム錯体を合成し、その触媒作用について調べた。その結果、合成した錯体はいずれも図5のような構造を有し、それらの金属間距離は約 2.85 Å であり金属間相互作用の存在を示唆した。これらの錯体を水素生成触媒として水素製造を試みたところ、いずれの錯体も TON 5,000 を超える高い触媒活性を示した。また、水とともに加える反応溶媒の違いは触媒作用に影響を及ぼし、特に R = CF<sub>3</sub> の場合、配位性の溶媒を用いることで触媒活性の低下がみられた。NMR スペクトルの測定結果などから配位性の溶媒中では二核構造から単



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CF<sub>3</sub>

図5. パラジウム錯体の構造

核構造へと変換されることがわかっており、そのことが活性の低下をもたらしたものと推測される。したがって、二核構造の保持が高い触媒活性を維持する上で重要であると考えられる。

### 2-3. 酸素製造システムの構築

水の酸化による酸素製造はルテニウム錯体を触媒として使用することで達成されていることが多いこと<sup>2)</sup>から、これまでルテニウム錯体触媒の開発を続けてきた。その結果、硫黄原子によって架橋された非対称な構造を有

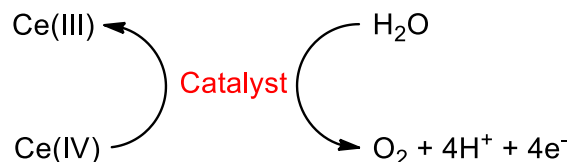


図6. 酸素製造システム

する二核錯体を触媒とし、セリウム塩を犠牲酸化剤とする図6のような反応システムにおいて酸素の発生が認められた。しかし、酸素発生量が少ないため再現性を十分に取ることができなかった。そこで、まだ報告例はあまりないが<sup>3)</sup>、イリジウム錯体も水の酸化反応の触媒になりうることから、クマリン6を配位子とする塩素架橋イリジウム二核錯体を合成し、同様なシステム(図6)にて触媒反応を試みた。その結果、イリジウム錯体は比較的高い触媒活性を示し、再現性も確認できた。さらに、二核錯体から架橋塩素原子を銀イオンにて引き抜き、代わりに水が配位した単核錯体を合成し、その触媒作用を調べたところ、二核錯体とほぼ同様な酸素発生量を示した。加えて、いずれの触媒反応も同じくらいの誘導期間を要しており、これらのことから二核錯体と単核錯体を用いた場合の触媒活性種は同一物であると推測される。

### 3. 今後の課題

水素製造システムの構築においては、水素生成触媒としてパラジウム二核錯体を使用することで高効率な反応システムを新たに構築することができた。昨年度報告したロジウム錯体の場合と同様、二核構造を有する錯体が高い触媒活性を示したことから、今後は二核構造を有するニッケル錯体などの安価な金属からなる水素生成触媒を開発する。それに加えて二核構造を有する錯体がなぜ高い触媒活性を示すのか、その原因を明らかにすることも今後の課題である。一方、酸素製造システムの構築においては、今回、イリジウム錯体がこれまで研究を続けてきたルテニウム錯体よりも優れた酸素生成触媒になることがわかったことから、今後はイリジウム錯体を中心に検討を進める。その際、まず、今回の研究において反応誘導期に生成していると推測される触媒活性種を明らかにする。

### 文献

- 1) T. Kawamoto, K. Takeda, M. Nishiwaki, T. Aridomi, and T. Konno, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4239.
- 2) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, and B. Åkermark, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11863.
- 3) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 210.



# ポリ酸塩 (POM) の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築

(理学研究科化学専攻) 野宮健司

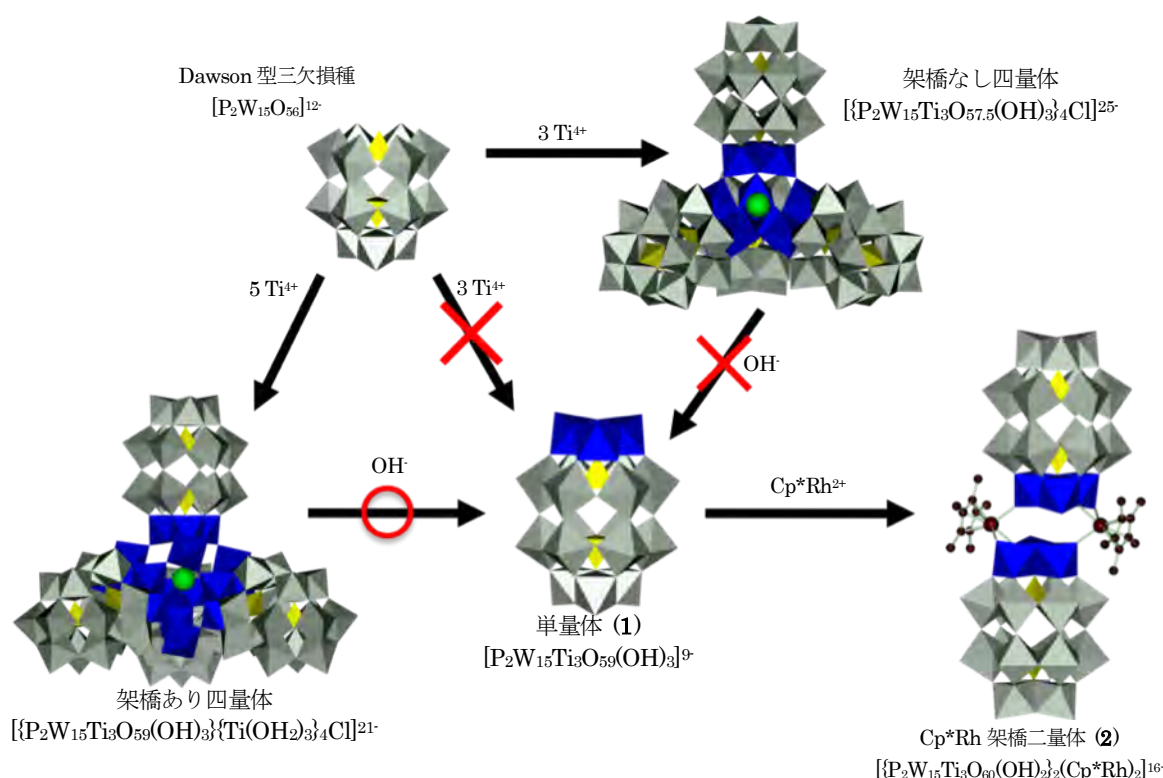
## 1. はじめに

本研究は分子性の酸化物クラスターであるポリ酸塩 (POM: ポリオキシメタレート) の欠損型および飽和型の表面酸素原子の多中心活性部位を活用して、新しい触媒系の構築を目的にしている。2014年度までに第4族元素 (TiIV、ZrIV、HfIV) 含有ポリ酸塩による物質変換の触媒反応として、(1) 欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされたルイス酸点の構築と含水溶媒系での向山アルドール反応、<sup>1)</sup>(2) Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr<sup>4+</sup> 二核錯体のルイス酸触媒作用による 30%過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応<sup>2)</sup>を行ってきた。さらに2015年度は、ポリ酸塩に担持された金属触媒のモデル化合物として、(3) カチオン性有機金属種 Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>2+</sup>基を担持したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩 (2:2 型錯体)の合成、構造解析に成功した。<sup>3)</sup> またホスファン金(I)錯体のルイス酸触媒作用として、(4) 飽和型ポリ酸塩をテンプレートとした超分子性ホスファン金(I)クラスターの形成とジフェニルアセチレンの触媒的水和反応を調べてきた。<sup>4)</sup>ここでは、(3)および(4)の進捗状況を以下に示す。

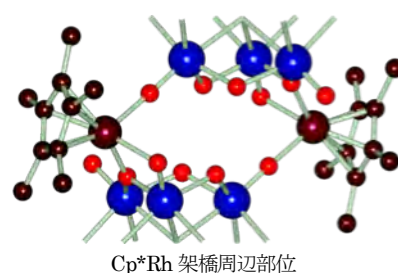
## 2. カチオン性有機金属種 Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>2+</sup>基を担持したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩の二量体構造の単離、構造解析<sup>3)</sup>

これまで Dawson 型ポリ酸塩三欠損種とチタン(IV)との反応から得られるチタン(IV)三置換体は2種類の四量体 (架橋なし四量体[ $\{P_2W_{15}Ti_3O_{57.5}(OH)_3\}_4Cl\}^{25}$ および架橋あり四量体[ $\{P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3\}\{Ti(OH)_3\}_4Cl\}^{21}$ )として安定に存在し、構造解析されてきた。<sup>5,6)</sup>一方、単量体“ $[P_2W_{15}Ti_3O_{59}(OH)_3]^{9-}$ ” (1)を直接得るのは困難とされていた。しかし、架橋あり四量体を水酸化ナトリウムなどの塩基で加水分解することにより、単量体の誘導が可能であることが見いだされた。<sup>7)</sup>この Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換単量体(1)は、(i) 架橋あり四量体からのみ誘導され、三欠損種や架橋なし四量体からは誘導できない、(ii) アルカリ金属塩としてのみ単離可能であり、例えば四級アンモニウム塩などにすることはできない、(iii) Dawson unit 内の cap 部分の Ti-O-Ti 部位の酸素は強固にプロトネーションされており(Ti-OH-Ti)、それを外そうとすると分解してしまう、(iv) 単量体は塩基性条件下でのみ安定であり、中性および酸性では四量体種に戻ってしまう。また(v) 単量体には、架橋あり四量体の加水分解の副生成物であるチタン化合物がいつも混入しており、混入なしの純粋な化合物は単離できなかった。<sup>3)</sup>

これらの性質は、従来の Dawson 型ポリ酸塩バナジウム(V)三置換体やニオブ(V)三置換体の単量体とは全く異なっており、<sup>8,9)</sup>チタン(IV)三置換単量体(1)の合成化学的な利用には、多くの制約が伴うことがわかった。しかし、単量体のチタン(IV)部位の表面は負電荷密度が十分に高いので、新たな多中心活性部位として機能し、チタン(IV)の置換部位に種々のカチオン性有機金属種を担持した新規ポリ酸塩の構築が期待された。



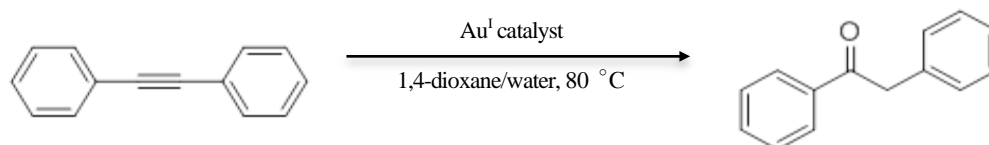
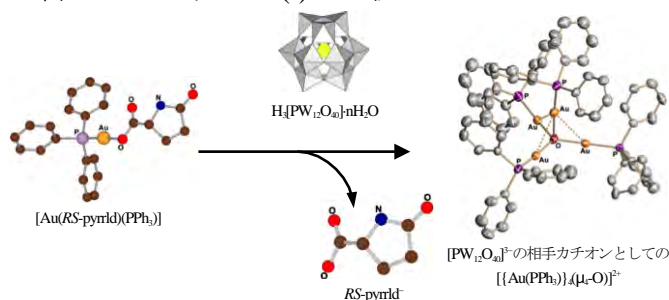
メタノール中で $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ と $\text{AgBF}_4$ の反応から $\text{AgCl}$ を除去して誘導した $[\text{Cp}^*\text{Rh}]^{2+}$ 種を、別途 Dawson 型ポリ酸塩架橋あり四量体を $\text{NaOH}$ で加水分解して得られた単量体(1)(チタン化合物の混入を含む)と1:1モル比で混合し、 $90^\circ\text{C}$ で1時間反応させ、ナトリウムカリウム塩の橙色柱状結晶を得た(収率19.5%)。単結晶X線構造解析の結果、この化合物(2)は2つの単量体ユニットに2つの $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$



基が架橋配位した二量体構造( $C_i$ 対称)であった。バナジウムやニオブの三置換体ポリ酸塩表面にカチオン性有機金属種が担持された化合物は一般に単量体構造であり、このような異常な構造(架橋構造)は見られない。これは、Ti-O-Ti部位の酸素原子がプロトン化しているためと思われる。全元素分析から、前駆体(1)はチタン化合物が混入していたが、ここで得られた化合物は高純度で得られていることがわかった。水溶液中の $^{183}\text{W}$  NMRから、この二量体構造は水溶液中でも保持されているが、 $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基の結合様式が固体状態と少し異なっていた。このような、チタン置換体ポリ酸塩ベースの有機金属錯体として世界初の化合物である。<sup>3)</sup>

### 3. 飽和型ポリ酸塩をテンプレートとした超分子性ホスフィン金(I)クラスターの形成とジフェニルアセチレンの触媒的水和反応<sup>4)</sup>

Keggin 飽和型ポリ酸塩フリーアシッド型  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  存在下で、金(I)/カルボン酸/ホスファン錯体  $[Au(R,S\text{-pyrld})(PPh_3)]$  ( $R,S\text{-Hpyrld} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$ ) からカルボン酸配位子を脱離させると、 $\mu_4\text{-O}$  原子を含むホスファン金(I)の4核クラスターカチオン種  $[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$  と Keggin 型ポリ酸塩からなるクラスター間化合物  $[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}O_{40}]_2$  (**3**) が形成される。<sup>10)</sup> 一方、Keggin 型ポリ酸塩のナトリウム塩との反応からは金(I)の7核クラスターカチオンとポリ酸塩からなるクラスター間化合物



$[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})][Au(PPh_3)]_3(\mu_3\text{-O})[\alpha\text{-PW}_{12}O_{40}]$  (**4**) が形成されるので、ポリ酸塩をテンプレートとしたホスファン金(I)クラスターカチオン種の構造は、ポリ酸塩の acidity に強く依存することが明らかである。<sup>11)</sup> 一方、アルキンへの水の付加によりカルボニル化合物が生成するアルキン水和反応は、有機合成反応の中でも特に重要な反応の一つである。2002年、ホスファン金(I)錯体がプロトン酸の存在下で1-オクチンの水和反応に対して触媒作用を示すことが報告されて以来、ホスファン金(I)錯体の触媒作用が注目された。<sup>12)</sup>

本研究では、ホスファン金(I)クラスター種とポリ酸塩のクラスター間化合物 (**3**) や (**4**) (**precatalyst**) が、ポリ酸塩存在下でのアルキンの水和反応に対して、silver-free, acid-free の良好な触媒作用を示すことを見出した。この反応における触媒前駆体 (**catalyst precursor**) および触媒活性種 (**catalytically active species**) などを考察し、反応機構を提案した。<sup>4)</sup>

**Table 1.** ポリ酸塩存在下のホスファン金(I)クラスターカチオン種(**3**)および(**4**)によるジフェニルアセチレンの水和反応<sup>a</sup>

Entry		Conversion (%)		
		After 4 h	After 6 h	After 24 h
1-1	$[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}O_{40}]_2 \cdot 4EtOH$ ( <b>3</b> )	36.1	55.2	93.7
1-2	$[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})][Au(PPh_3)]_3(\mu_3\text{-O})[\alpha\text{-PW}_{12}O_{40}] \cdot EtOH$ ( <b>4</b> )	2.0	4.2	89.0
1-3	$[[Au(PPh_3)]_4(\mu_4\text{-O})](BF_4)_2$ ( <b>5</b> )	2.1	2.0	1.8
1-4	( <b>5</b> ) + <b>H-POM</b>	72.3	84.7	97.6
1-5	( <b>5</b> ) + $HBF_4$ aq.	6.0	7.0	7.2
1-6	$H_3[\alpha\text{-PW}_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ ( <b>H-POM</b> )	0	0	0

<sup>a</sup> Reaction conditions: catalysts (0.67 mol%), additives (0.67 mol%), substrate; diphenylacetylene 1.5 mmol, solvent; 6 mL of solvent mixture of 1,4-dioxane and water (4:1), temperature 80 °C.

別途合成した **precatalyst** (**3**) または (**4**) と基質ジフェニルアセチレンを用い、1,4-ジオキサ



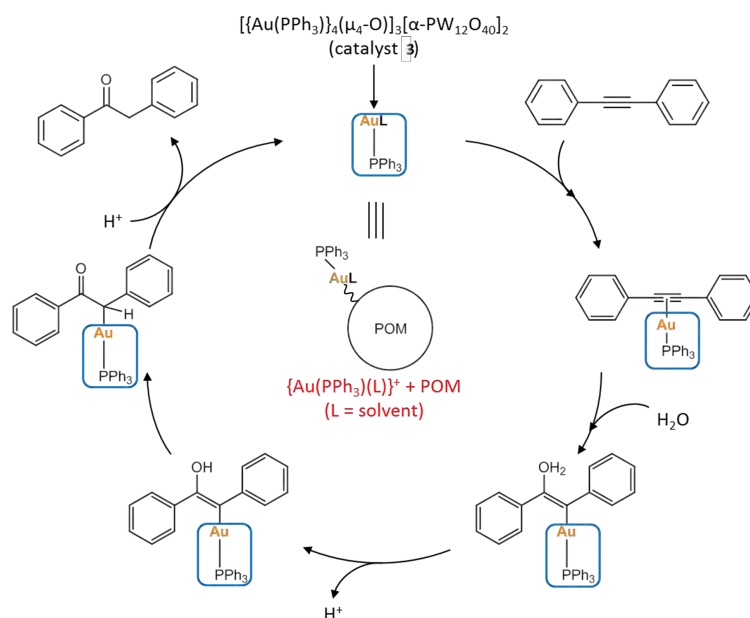
ン/水 = 4 : 1 混合溶媒の分散系 (80 °C) で水和反応を行い、定量を HPLC で行った (Table 1)。ホスファン金(I)4 核クラスターカチオン種とポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物 (3) は単一物で、ジフェニルアセチレンの水和反応に対して acid-free の高い触媒活性を示した (Entry 1-1)。また (4) を precatalyst とした場合、反応の初期段階で顕著な誘導期間が観測された (Entry 1-2)。一方、ポリ酸塩を含まないホスファン金(I)4 核錯体  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_4(\mu_4\text{-O})(\text{BF}_4)_2$  (5) は活性を示さなかったが (Entry 1-3)、Keggin 型ポリ酸塩フリーアシッド型 ( $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (H-POM) を添加すると活性の著しい上昇が見られた (Entry 1-4)。プロトン酸として  $\text{HBF}_4 \text{ aq.}$  を添加した場合は活性の上昇がほとんどみられなかった (Entry 1-5)。従って、ポリ酸アニオンの存在が活性の発現に重要な役割を果たしている。Entry 1-5 の反応では、反応開始 1~2 時間程度で金の析出がみられており、金が還元されていた。ポリ酸塩 (H-POM) 単独でも活性はみられず (Entry 1-6)、クラスター間化合物の構成要素を別々に precatalyst として用いた場合には活性を示さないことが明らかとなった。ポリ酸塩を系中に含む反応では金の析出がみられず、ポリ酸塩が触媒前駆体および触媒活性種を安定化させている。

クラスター間化合物 (3) は EtOH/水の混合溶媒中、金(I)/カルボン酸/ホスファン錯体

$[\text{Au}(\text{R,S-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  と H-POM の反応で形成される。一方、同じ反応をアセトニトリル/水の混合溶媒系で行うと、アセトニトリルが配位した単核ホスファン金(I)カチオン種が相手カチオンとなったポリ酸塩

$[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (6) が形成される。この化合物はプロトン酸の添加なしで、Entry

1-4 と同程度の活性を示した。これらの結果から、触媒前駆体 (catalyst precursor) は  $[\text{Au}(\text{solvent})(\text{PPh}_3)]^+$  であり、触媒活性種は配位子交換によって生成するアルキン配位種  $[\text{Au}(\text{alkyne})(\text{PPh}_3)]^+$  と思われる。化合物 (3) を用いた反応スキームを提案した。



## References

- 1) K. Nomiya et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 800 (2013).
- 2) H. Aoto et al., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **394**, 224 (2014).
- 3) Y. Matsuki et al., *Inorg. Chem.*, **54**, 11105 (2015).
- 4) H. Arai et al., under submission (2016).
- 5) Y. Sakai et al., *Chem. Eur. J.*, **9**, 4077 (2003).
- 6) Y. Sakai et al., *Dalton Trans.*, 3581 (2003).
- 7) Y. Sakai et al., *Inorg. Chem.*, **50**, 6575 (2011).
- 8) M. Pohl et al., *Inorg. Chem.*, **34**, 767 (1995).
- 9) K. Nomiya et al., *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2313 (2007).
- 10) K. Nomiya et al., *Inorg. Chem.*, **49**, 8247 (2010).
- 11) T. Yoshida et al., *Dalton Trans.*, **41**, 10085 (2012).
- 12) E. Mizushima et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4563 (2002).

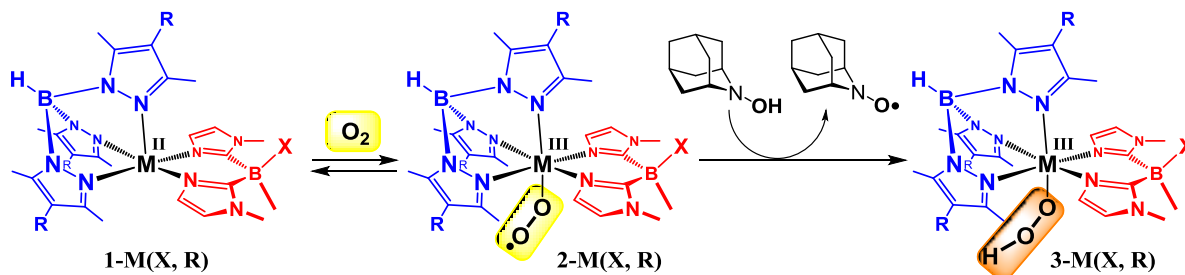
# 有機-無機ハイブリッド触媒の開発とグリーン酸化反応プロセスの構築 —金属配位場の精密制御による酸化活性種の解明と触媒反応への展開—

(工学研究科応用化学専攻) 引地 史郎

## 1. はじめに

生体内における炭化水素への酸素添加反応は、主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酸素添加酵素により触媒されている。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子的特性が制御された金属配位場(金属錯体)と、その周囲を取り巻く三次元空間反応場によりもたらされる。本研究では、これら酵素の特徴を取り入れて設計された高機能触媒、すなわち人工酵素の開発を目指している。具体的には、精密分子設計に基づく配位空間の制御を軸とした錯体分子触媒の開発と、無機材料と錯体触媒分子の複合化による新規固体触媒の開発を推進している<sup>1)</sup>。これまでに、過酸化物を酸化剤とする炭化水素の酸化に活性な錯体分子触媒<sup>1)</sup>およびそれらが無機酸化担体に固定化した固定化錯体触媒<sup>2)</sup>の開発に成功しているが、究極の酸化剤である酸素分子を酸化剤とする反応系の構築<sup>3)</sup>についても検討を進めてきた。

酸素分子は金属種による還元的活性化を経て酸化活性種として機能する親電子種やラジカル種に変換される。そこで本年度の研究において、精密分子設計に基づき配位環境が制御された単核鉄およびコバルト錯体を構築し、それらの酸素捕捉能を検証し、さらに酸化活性種の前駆体であるヒドロペルオキシド種への変換について検討した(Scheme 1)。<sup>4)</sup>



Scheme 1. 単核金属錯体による酸素分子の還元的活性化

## 2. 研究内容 —単核金属錯体による酸素分子の還元的活性化—

酸素を酸化剤として様々な有機化合物の酸化反応を触媒する酸化酵素のうち、触媒活性点が単核鉄中心のものではFe(IV or V)=O種が基質酸化活性種であり、Fe(III)-OOH種がその前駆体であると推測されているが、一連の酸素分子活性化プロセスにおける第1段階は配位不飽和なFe(II)中心とO<sub>2</sub>の反応によるFe(III)-O<sub>2</sub>種の生成である。ポルフィリンが金属支持配位子となってい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O<sub>2</sub>の反応により生じる、酸素分子の1電子還元体であるスーパーオキシドイオンが配位したFe(III)錯体(=Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>)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  $\text{Fe(III)-O}_2^-$ 種が生じることが明らかになっている。しかし化学的の合成された、ポルフィリンを配位子としない単核非ヘム  $\text{Fe(III)-O}_2^-$ 種の同定例は、現在のところ本研究による我々のものを除くと2例のみで、鉄中心の配位環境や電子状態と反応性の相関等、解明すべき事項が数多く残されている。<sup>5)</sup>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、軸配位子であるイミダゾール (Im) からなる5個の窒素原子ドナーに保持されている。そこで本研究ではまず単核鉄中心での酸素捕捉を実現するため、我々が開発したイミダゾールからなるアニオン性2座キレート配位子  $[\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{Me}(\text{X})]^-$  ( $=\text{L}^{\text{X}}$ ;  $\text{X} = \text{O}^i\text{Pr}, ^n\text{Bu}, \text{Me}, \text{Ph}$ )<sup>6)</sup>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  $[\text{HB}(\text{Pz}^{3,5-\text{Me}_2-4\text{R}})_3]^-$  ( $=\text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{R}}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Br}$ )を組み合わせることで、Hemoglobin のヘム鉄中心と同様に、5つのazoleに保持された配位不飽和な単核  $\text{Fe(II)}$ 中心からなる錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{X}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{R}})]$  (**1-Fe(X, R)**)を設計した (Figure 1)。ところで周期表で鉄に隣接するコバルトは、鉄と同様にその酸素付加体が数多く報告されており、ヘム鉄においてはコバルト置換体の研究も盛んに行われている。そこで本研究では  $\text{Fe(II)}$ 錯体と同じ分子構造を持つ  $\text{Co(II)}$ 錯体 (**1-Co(X, R)**)の酸素活性化能の検討についても平行して研究を進めた。

### 2-1. 酸素付加体の同定

$\text{L}^{\text{Ph}}$ および  $\text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{H}}$ を配位子とする  $\text{Fe(II)}$ 錯体 **1-Fe(Ph, H)**の THF 溶液を  $-80^\circ\text{C}$ に冷却して酸素を通気したところ、溶液は黄褐色に変化し、320 nm 及び 350 nm 付近に酸素付加体 **2-Fe(Ph, H)**に帰属される吸収帯が観測された。この **2-Fe(Ph, H)**の共鳴 Raman スペクトルを測定したところ、 $^{16}\text{O}_2$ を用いて調製した錯体では 592 および  $1151\text{ cm}^{-1}$ 、 $^{18}\text{O}_2$ を用いて調製した錯体では 568 および  $1090\text{ cm}^{-1}$ 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。ここで同じ配位子の組み合わせからなる  $\text{Co(II)}$ 錯体 **1-Co(Ph, H)**も同様に低温下で酸素付加体 **2-Co(Ph, H)**を与え、その共鳴 Raman スペクトルは鉄錯体のものとはほぼ同じ 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  $\text{Co(III)-O}_2^-$ 錯体 **2-Co(O<sup>i</sup>Pr, H)** (Figure 3)のものとはほぼ一致していた。従って錯体 **2-Fe(Ph, H)**は end-on 型単核  $\text{Fe(III)-O}_2^-$ 錯体であると推定した。

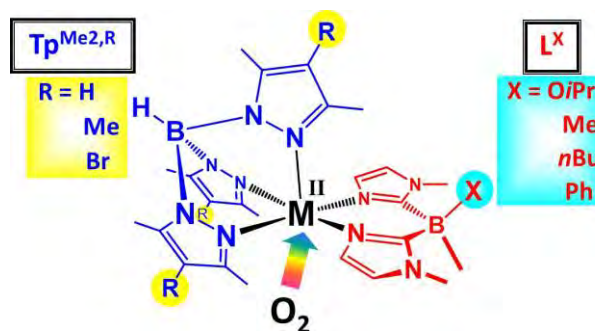


Figure 1. 本研究における単核非ヘム金属錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{X}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{R}})]$  (**1-Fe(X, R)**)の分子構造。ここで周期表で鉄に隣接するコバルトは、鉄と同様にその酸素付加体が数多く報告されており、ヘム鉄においてはコバルト置換体の研究も盛んに行われている。そこで本研究では  $\text{Fe(II)}$ 錯体と同じ分子構造を持つ  $\text{Co(II)}$ 錯体 (**1-Co(X, R)**)の酸素活性化能の検討についても平行して研究を進めた。

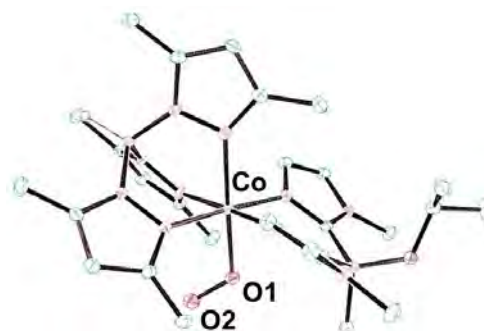


Figure 2. **2-Co(O<sup>i</sup>Pr, H)**の分子構造

## 2-2. ヒドロペルオキシ種の生成

Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>錯体 **2-Fe(Ph, H)**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-Fe(Ph, H)**を与えた。この不安定錯体は(1) UV-vis スペクトルで Figure 3 に示すように新たな吸収帯を与えたこと、(2) 共鳴 Raman スペクトルにおいて 598 cm<sup>-1</sup>および 778 cm<sup>-1</sup>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 付近に低スピン型 Fe(III)種(S = 1/2)に特徴的なシグナルを示したことから、**3-Fe(Ph, H)**はヒドロペルオキシ錯体 Fe(III)-OOH 種であると同定した。ところで Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>錯体 **2-Fe(Ph, H)**は、AZADOL の O-H よりも BDE が低い C-H 結合を含む物質(1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide 等)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-Fe(Ph, H)**と 1 電子還元剤である[Fe(Cp\*)<sub>2</sub>]の反応は酸(CF<sub>3</sub>COOH や HClO<sub>4</sub>)の共存下でのみ進行した。従って Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種から Fe(III)-OOH 種への変換は、スーパーオキシドのラジカル性に基づく水素原子移行(Hydrogen Atom Transfer; HAT)機構ではなく、スーパーオキシドに H<sup>+</sup>と 1 個の電子が付加したプロトン共役電子移動(Proton Coupled Electron Transfer; PCET)機構を経たものであると推察した。

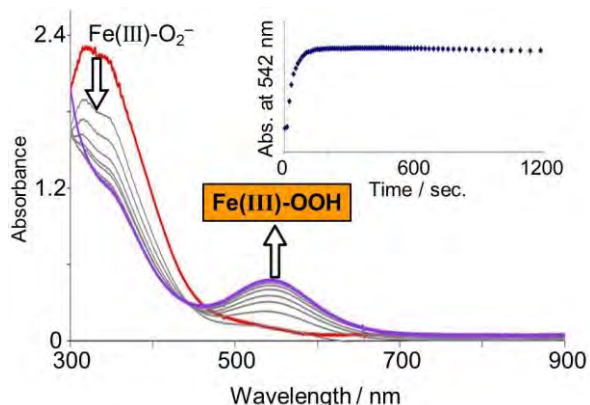


Figure 3. **3-Fe(Ph, H)**の生成(**2-Fe(Ph, H)**と AZADOL の反応による UV-vis スペクトルの変化; in THF at -60°C)

## 3. 今後の研究計画

高酸化活性種である金属-オキシ(またはオキシラジカル)種の発生要件の確立とその同定を目指し、M(III)-OOH 種の酸(Lewis 酸, Brønsted 酸)や光に対する反応性を検証する。そしてこれらの知見をもとに、酸素を酸化剤とする炭化水素酸化触媒系を構築する。

## 文献

- 1) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada and S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6010.
- 2) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack and S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 1191.
- 3) A. Ikeda, K. Hoshino, H. Komatsuzaki, M. Satoh, J. Nakazawa and S. Hikichi, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 2377.
- 4) F. Oddo, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura and S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7336.
- 5) a) C.-W. Chiang, S. T. Kleespies, H. D. Stout, K. K. Meier, P.-Y. Li, E. L. Bominaar, L. Que, Jr., E. Münck and W.-Z. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10846; b) S. Hong, K. D. Sutherlin, J. Park, E. Kwon, M. A. Siegler, E. I. Solomon and W. Nam, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5440.
- 6) S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529.



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

(理学研究科化学専攻) 堀 久男

## 1. はじめに

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

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

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルスルホン酸類 (一般式  $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ) およびペルフルオロカルボン酸類 ( $C_nF_{2n+1}COOH$ )、さらにはそれらの代替物質について、ヘテロポリ酸光触媒<sup>4,9)</sup>、ペルオキシニ硫酸イオン ( $S_2O_8^{2-}$ ) + 光照射<sup>10-12)</sup>、金属粉+亜臨界水<sup>13-15)</sup>、鉄イオン光触媒<sup>16)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$ +温水<sup>17,18)</sup>、酸素ガス+亜臨界水<sup>19)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$ +超音波照射<sup>20)</sup>等の手法により F までの分解、すなわち無機化を達成してきた。近年はフッ素系イオン交換膜<sup>21)</sup>、新規フッ素ポリマー<sup>22)</sup>、熱可塑性フッ素樹脂<sup>23)</sup>やフッ素系イオン液体<sup>24)</sup>の分解を行っている。さらには水中からの希少金属の回収にも取り組んでいる。27年度は主に「有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解」<sup>25)</sup>と「水中からのレニウム成分の光化学回収」<sup>26)</sup>を行った。

## 2. 有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解

フッ素系表面処理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。しかしながらこれまでに研究対象となった物質は、全てアルカリ金属または水素イオンのカチ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もので、有機物のカチオンを持つ場合についての報告例は、現実に使用されているにもか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表面処理剤  $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  (**1**) について、種々の還元剤 (Fe、FeO) あるいは酸化剤 ( $O_2$ ) 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。鉄粉を添加して 6 時間反応させた場合の水中における  $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  のアニオン部分、すなわち  $CF_3SO_3^-$  の残存量と F の生成量の温度依存性を調べたところ、 $CF_3SO_3^-$  の残存量は 250 °C

を超えたあたりから減少し、343 °C 以上で検出限界以下となった (Fig. 1)。これに対応して F<sup>-</sup> が生成し、その収率 (F<sup>-</sup> モル数を反応前の [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>S][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 中のフッ素原子モル数で除した値) は 373 °C で 74.3% に達した。一方ガス相には C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub> および CO<sub>2</sub> が検出された。(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>S<sup>+</sup> の分解に由来する C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> は 76 °C という低温の反応条件においても検出され、その生成量は 373 °C まで温度の上昇と共に単調に増加した。また CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> の分解に由来する CHF<sub>3</sub> は、水中の CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> の残存量の低下に応じて 294 °C ~ 373 °C の範囲で顕著に生成した。345 °C で鉄粉を添加せずに 6 時間反応させた場合、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> の残存率は 88.5% であった。また、鉄粉を添加しないで酸素雰囲気中で反応させた場合、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> の残存率は 67.5% まで低下したものの、F<sup>-</sup> 収率は 23.5% に留まり、鉄粉を用いた場合よりも低かった。

反応温度を臨界点付近まで上昇させたところ (374 °C)、意外なことに鉄粉を添加しないで反応させた場合のほうが高収量の F<sup>-</sup> が得られ、その収率はアルゴン雰囲気の場合で 96.7%、酸素雰囲気の場合で 93.7% となり、この物質の完全無機化は 374 °C の超臨界水中で反応させることで達成できた。

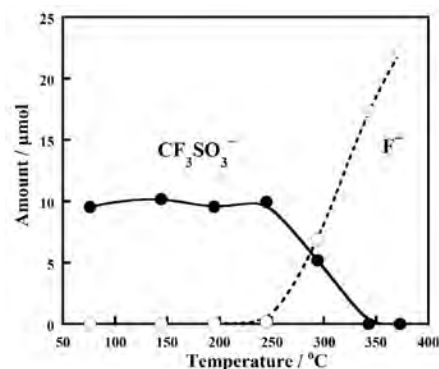
### 3. 水中からのレニウム成分の光化学回収

レアメタルの中で地殻存在量が最も少ないレニウムは高融点、高強度等の優れた性質を持つため、超耐熱合金や石油改質用の触媒等に使用されている。レニウムは主に輝水鉛鉱 (モリブデンの鉱石) の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)を過レニウム酸イオン (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、再結晶やイオン交換樹脂、溶媒抽出等で回収し、水素還元することにより製造されている。しかし従来の方法は回収率が低く (40~60%)、高窒素濃度の排水が発生する等の問題がある。この状況は二次原料 (廃棄物) を用いた場合も変わらない。このため水中から ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> を簡易かつ高効率に回収できる新しい方法の開発が望まれている。

我々は水中の ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして ReO<sub>3</sub> として沈殿分離するスキームを想定して実験を行ってきた。本研究では電子供与剤として 2-プロパノール (2-PrOH) を使い、さらに反応系にあらかじめアセトンを加えた実験を行った。その結果、短時間でかつ高効率 (~95%) に水中のレニウム成分を回収することに成功した。

### 文献

- 1) 堀 久男ほか “フッ素樹脂の最新動向”、澤田英夫監修、シーエムシー、2013.
- 2) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発”



**Fig. 1.** Reaction-temperature dependence of the amounts of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> and F<sup>-</sup> in the reaction solution after the reaction of **1** in the presence of zerovalent iron. An aqueous solution (10 mL) of **1** (9.94 μmol, 0.99 mM) and zerovalent iron powder (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon (0.60 MPa) and heated at 76–373 °C for 6 h.

- 水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物の国際規制動向と分解無害化・再資源化反応の開発”、オレオサイエンス、2016, 16, 111-118.
  - 4) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 418-422.
  - 5) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, S. Kutsuna, H. Einaga, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 46, 333-340.
  - 6) H. Hori, E. Hayakawa, K. Koike, H. Einaga, T. Ibusuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 211, 35-41.
  - 7) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, , *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 618-6124.
  - 8) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B, Environ.*, 2008, 82, 58-66.
  - 9) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna , *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
  - 10) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
  - 11) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
  - 12) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
  - 13) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1049-1054.
  - 14) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
  - 15) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
  - 16) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
  - 17) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna , *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
  - 18) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
  - 19) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
  - 20) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
  - 21) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
  - 22) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, *Chem Commun.*, 2013, 49, 6662-6664.
  - 23) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 6934-6940.
  - 24) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.
  - 25) H. Hori, H. Yokota, Efficient oxygen-induced decomposition of triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate to fluoride ions in subcritical water, *J. Fluorine Chem.*, 2015, 178, 1-5.
  - 26) H. Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, K. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna, K. Koike, *Sep. Pur. Technol.*, 2015, 156, 242-248.

# 金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

## 1. 水分解を指向した可視光応答型 Sn 酸化物光触媒の合成と触媒活性

### 1.1. はじめに

可視光応答性光触媒を用いた水の分解による水素ガス生成は、低環境負荷な水素製造プロセスであり、太陽光を利用できる点から有望視されている。従来の水分解用光触媒の多くは紫外光応答型光触媒に異種元素をドーピングすることでバンド構造を制御し、可視光応答性と水分解活性の両立を図ってきた。しかし、ドーピングサイトは励起電子と正孔の再結合中心となり、光触媒活性を低減してしまう問題がある。近年、層状酸化物  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  がドーピングなしでも可視光照射による色素分解や犠牲剤水溶液からの水素生成反応において光触媒活性を示すことが報告された[1, 2]。ドーピング系光触媒に比べ当該材料は欠陥濃度が低く励起キャリアの再結合を抑制でき、高い光触媒活性が期待できる。しかしながら、合成時に不活性な  $\text{SnO}_2$  が同時に析出することから光触媒反応が阻害され、これまで十分な光触媒活性は得られていない。そこで本研究は水熱反応による  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  の高純度合成条件を確立し、完全水分解に向けたモデル反応であるメタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応を検討した。

### 1.2. 実験

$\text{Sn}_3\text{O}_4$  の合成は水熱反応により行った。前駆体として塩化スズ二水和物( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、錯化剤としてクエン酸三ナトリウム( $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ )を溶解させた水溶液に、 $\text{NaOH}$  水溶液を加えることで pH を調整し、オートクレーブ中  $180^\circ\text{C}$  で反応を行った。試料の洗浄は遠心分離・水洗浄と濾過・アルカリ洗浄を検討した。物性評価として XRD, TEM, SEM, 硬 X 線光電子分光法(HAXPES), UV-Vis 吸収スペクトル測定、Mössbauer 分光法を用いた。メタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応は閉鎖循環装置を用い、可視光(光源 300 W Xe ランプ、波長 420 nm 以上)照射下で行い、水素生成量及び量子効率を評価した。生成ガスは GC-TCD で分析した。また助触媒として  $\text{Pt}(0.5\text{wt}\%)$  を光析出により担持した試料についても同様に活性評価を行った。

### 1.3. 実験結果・考察

水熱合成(12時間)における反応溶液の pH、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$  比を変化させ、最適な合成条件を探索した。各種条件で合成した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。pH は 5.5~6.8 の弱酸性から中性条件、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$  比は 0.75~5.0 の  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  過剰領域で  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  が主生成物として得られた。 $\text{Sn}_3\text{O}_4$  はプレート形状であり (Fig. 2)、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$  比の増加に伴いプレート面内の面積が増大する傾向が観察された。このこ

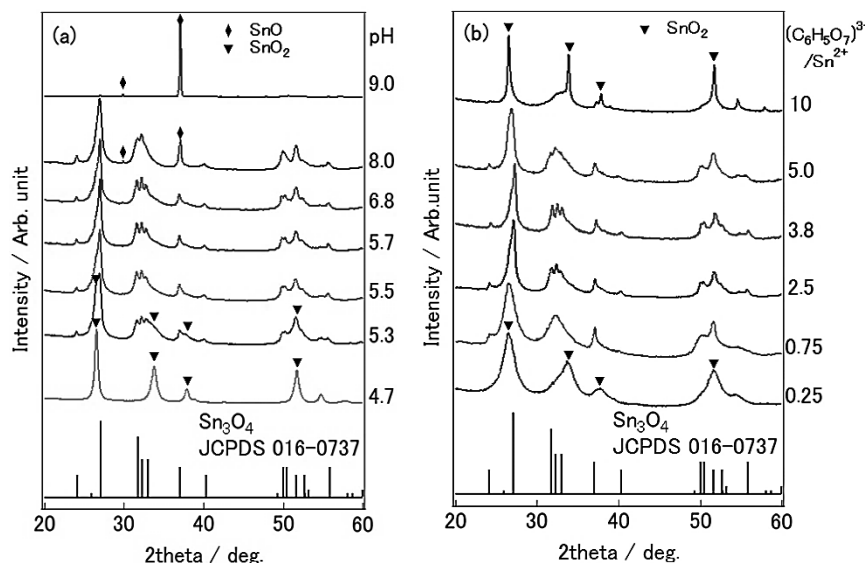


Fig. 1 各種合成条件で得られた試料の粉末 X 線回折図形：反応溶液の pH (a)と  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$  比(b)



とから錯化剤( $C_6H_5O_7^{3-}$ )は  $Sn_3O_4$  の構造規定剤としても作用していると考えられる。pH5.5,  $(C_6H_5O_7)^{3-} / Sn^{2+}$  比 2.5 を条件として固定し、反応時間の検討を行ったところ 6~12 時間で  $Sn_3O_4$  が高純度で得られたが、18 時間以上の合成時間では  $SnO_2$  が主生成物として形成した。このことから  $Sn_3O_4$  は中間相であり、長時間合成においては  $Sn_3O_4$  が  $SnO_2$  に転化すると考えられる。さらに既報の洗浄方法である遠心分離・水洗の過程において、反応後溶液中の残存 Sn イオンが  $SnO_2$  として沈殿することが XRD, TEM 観察により明らかとなった。そこで、吸引濾過により試料を迅速に分取し 0.2M NaOH 水溶液によって洗浄したところ  $SnO_2$  の沈殿を抑制することが可能になった。XRD において、 $Sn_3O_4$  のピーク比率が最も高かった反応溶液条件 (pH5.5,  $(C_6H_5O_7)^{3-} / Sn^{2+}$  比 2.5, 6 時間反応) の試料について各種物性評価を行った。UV-Vis 吸収スペクトル測定 (Fig. 3) 及びそれより算出される吸収係数プロット (Fig. 3 挿入図) と HAXPES 測定による価電子帯の観察の結果からバンドギャップが 2.8 eV, 価電子帯の上端位置が +1.6 eV であり、可視光照射下での水分解に適したバンド構造であることが分かった。また、Mössbauer 分光法により  $Sn_3O_4$  は  $Sn^{2+}$  と  $Sn^{4+}$  が共存している混合価数の酸化物であると評価することが出来た。最適条件による試料において助触媒無しでメタノール水溶液から水素ガスの生成を確認した (Fig. 4(a))。また、表面への Pt 修飾による著しい活性向上を確認した (Fig. 4 (b))。一方、 $SnO_2$ ,  $SnO$  に Pt を修飾した場合には水素の生成は観察されなかった (Fig. 4 (c),(d))。量子効率(QE)の評価では、 $Sn_3O_4$  のみでは  $QE = 0.22\%$  であり、Pt 修飾  $Sn_3O_4$  においては  $QE = 1.3\%$  に達した。これまでに報告されている代表的な光触媒と比較すると、たとえば Pd 修飾  $TiO_2:In/N$  はほぼ同条件で  $QE = 0.40\%$  [3] であることから、 $Sn_3O_4$  光触媒は水素発生に有意な活性があることが示された。

とから錯化剤( $C_6H_5O_7^{3-}$ )は  $Sn_3O_4$  の構造規定剤としても作用していると考えられる。pH5.5,  $(C_6H_5O_7)^{3-} / Sn^{2+}$  比 2.5 を条件として固定し、反応時間の検討を行ったところ 6~12 時間で  $Sn_3O_4$  が高純度で得られたが、18 時間以上の合成時間では  $SnO_2$  が主生成物として形成した。このことから  $Sn_3O_4$  は中間相であり、長時間合成においては  $Sn_3O_4$  が  $SnO_2$  に転化すると考えられる。さらに既報の洗浄方法である遠心分離・水洗の過程において、反応後溶液中の残存 Sn イオンが  $SnO_2$  として沈殿することが XRD, TEM 観察により明らかとなった。そこで、吸引濾過により試料を迅速に分取し 0.2M NaOH 水溶液によって洗浄したところ  $SnO_2$  の沈殿を抑制することが可能になった。XRD において、 $Sn_3O_4$  のピーク比率が最も高かった反応溶液条件 (pH5.5,  $(C_6H_5O_7)^{3-} / Sn^{2+}$  比 2.5, 6 時間反応) の試料について各種物性評価を行った。UV-Vis 吸収スペクトル測定 (Fig. 3) 及びそれより算出される吸収係数プロット (Fig. 3 挿入図) と HAXPES 測定による価電子帯の観察の結果からバンドギャップが 2.8 eV, 価電子帯の上端位置が +1.6 eV であり、可視光照射下での水分解に適したバンド構造であることが分かった。また、Mössbauer 分光法により  $Sn_3O_4$  は  $Sn^{2+}$  と  $Sn^{4+}$  が共存している混合価数の酸化物であると評価することが出来た。最適条件による試料において助触媒無しでメタノール水溶液から水素ガスの生成を確認した (Fig. 4(a))。また、表面への Pt 修飾による著しい活性向上を確認した (Fig. 4 (b))。一方、 $SnO_2$ ,  $SnO$  に Pt を修飾した場合には水素の生成は観察されなかった (Fig. 4 (c),(d))。量子効率(QE)の評価では、 $Sn_3O_4$  のみでは  $QE = 0.22\%$  であり、Pt 修飾  $Sn_3O_4$  においては  $QE = 1.3\%$  に達した。これまでに報告されている代表的な光触媒と比較すると、たとえば Pd 修飾  $TiO_2:In/N$  はほぼ同条件で  $QE = 0.40\%$  [3] であることから、 $Sn_3O_4$  光触媒は水素発生に有意な活性があることが示された。

#### 1.4. まとめと今後の研究計画

本研究では、 $Sn_3O_4$  の高純度合成条件に成功し、可視光照射下における犠牲剤水溶液からの水素生成反応を高効率に進行させることを確認した。今後は構造規定剤として各種錯化剤を検討し、層状構造である  $Sn_3O_4$  の層間距離や積層配列などの結晶構造の最適化によるキャリア伝導性向上を図り、可視光による水の完全分解を目指す。

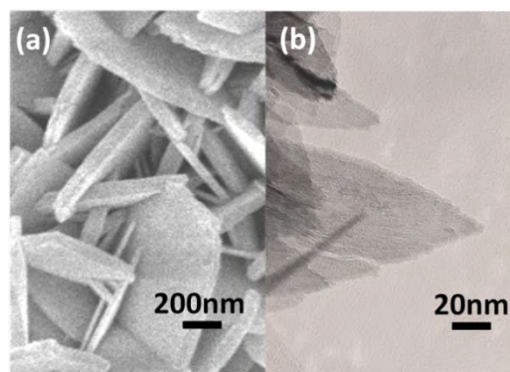


Fig. 2 水熱合成により得られた  $Sn_3O_4$  の板状結晶 SEM(a)および TEM 像(b)

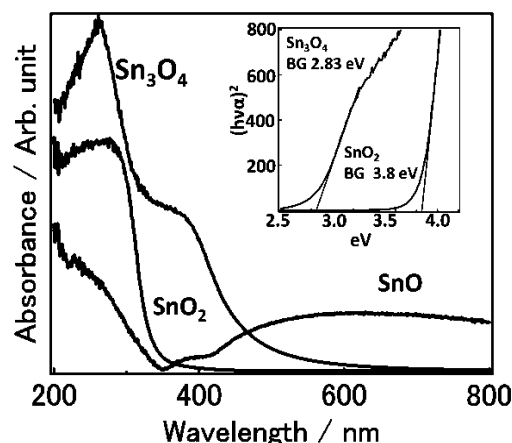


Fig. 3  $Sn_3O_4$  光触媒の UV-Vis 吸収スペクトル及びそれより算出された吸収係数プロット(挿入図)

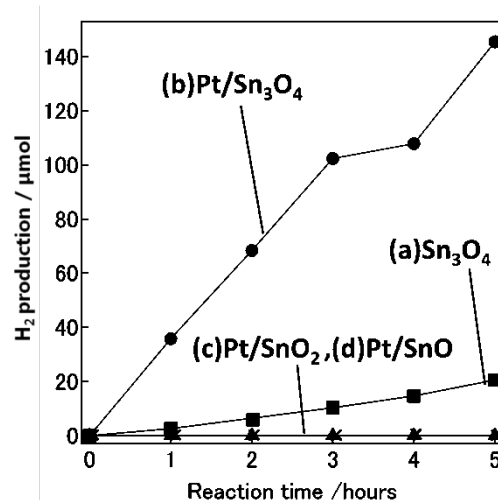


Fig. 4 各 Sn 酸化物による犠牲剤水溶液からの水素生成反応：触媒量 200mg, 助触媒 Pt 担持量 0.5 wt%, 50 vol% メタノール水溶液 300mL, 可視光照射条件  $\lambda > 420nm$

## 2. 混合価数酸化物 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光触媒を用いた各種犠牲剤溶液からの水素発生及び酸素発生への検討

### 2.1. はじめに

可視光応答性光触媒による水分解やアルコール等の犠牲剤水溶液からの水素発生はクリーンな水素製造技術として注目されている。現行の可視光応答性光触媒の多くは希少金属や毒性元素が多く含まれておりコストや環境対応の面で課題を抱えている。混合原子価酸化物 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は安価で環境調和性の高い可視光応答性の Sn 酸化物であり、水素発生に十分な伝導帯位置を有していることから[4,5]、太陽光を利用したクリーンな水素発生に適している。そこで本研究では Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の可視光照射下における各種アルコール犠牲剤水溶液からの水素発生及び水分解反応への応用検討を目的とした還元犠牲剤を用いた酸素発生について検討を行った。

### 2.2. 実験

Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の合成は水熱反応により行った。純水に塩化スズ二水和物(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、クエン酸三ナトリウム(Na<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>))を溶解させ、NaOH で pH を調整した後、オートクレーブ中 180 °C で反応を行った。犠牲剤水溶液からの水素及び酸素発生反応は閉鎖循環装置を用い、可視光(光源 300 W Xe ランプ, Hoya L-42 λ > 420nm) 照射下で行い、気相成分は GC-TCD, 液相成分は IC で分析した。

### 2.3. 実験結果・考察

Fig.5 に可視光照射下における各種アルコールからの水素発生活性を示す。炭素数 1-4 までのアルコール及び多価アルコールである Glycerin から水素発生を確認した。tert-butanol 及び Glycerin からは、犠牲剤として多用されている Methanol よりも多くの水素生成量を確認した。また、Ethanol や Propanol 及び Butanol の各異性体において CO<sub>2</sub> が観察されたことから、これらの一部は完全酸化まで進行していると考えられる。Methanol の酸化反応経路を検討するため Methanol 及びその酸化反応中間体である CH<sub>2</sub>O, HCOOH 各溶液を用いて同条件での反応を行い、気相及び液相における生成物の定量を行った(Table1)。Methanol 及び CH<sub>2</sub>O 溶液では反応後の液相に HCOOH が検出され、気相成分では H<sub>2</sub> のみが検出された。HCOOH 溶液を用いた反応では有意な H<sub>2</sub> が確認されなかったことから Methanol の酸化は HCOOH まで進行していることが分かった。一方、硝酸銀溶液を用いた酸素発生への検討では有意な酸素発生は確認されなかった。Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の価電子帯位置は十分に酸素発生が可能であるため [5]、水分解反応には最適な助触媒担持を検討する必要があると考えられる。

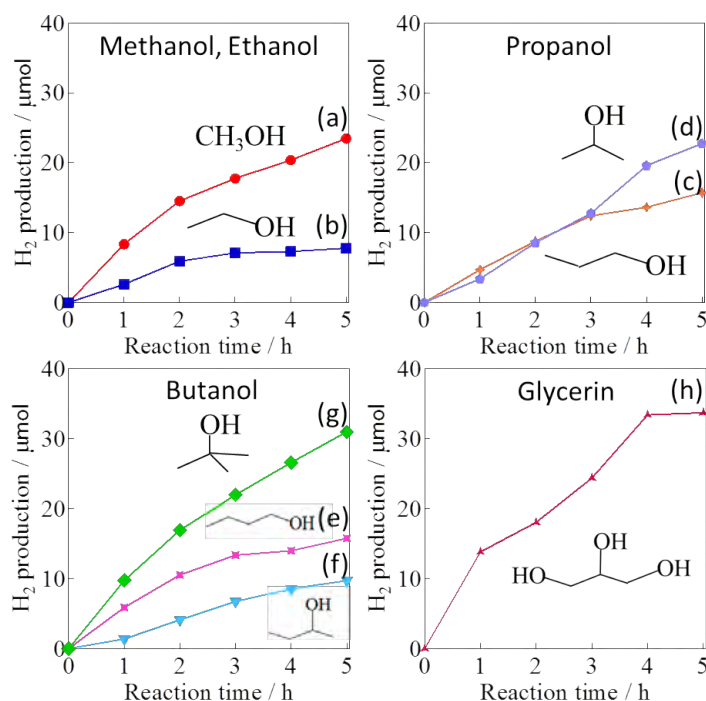


Fig. 5. Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を分散させた様々なアルコール溶液への可視光照射(λ > 420nm)における水素発生量の時間変化, (a) Methanol, (b) Ethanol, (c) 1-propanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol, (f) 2-butanol, (g) tert-butanol, (h) Glycerin

Table 1 2.5 M CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O および HCOOH 水溶液への可視光照射 (λ > 420nm, 5 h) 後の生成物量のまとめ

	H <sub>2</sub> (μmol)	CH <sub>2</sub> O (μmol)	HCOOH (μmol)
Reactant (2.5M)			
CH <sub>3</sub> OH	23.5	<1	15
CH <sub>2</sub> O	25.8	—	45
HCOOH	0.6	No data	—

## 3. 参考文献

- [1] Y. He *et. al*, *RSC, Adv.*, 2014, **4**, 1266.
- [2] M. Manikandan *et. al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 3790.
- [3] R. Sasikala *et. al*, *Appl. Catal., A*, 2010, **377**, 47.
- [4] M. Manikandan *et. al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 3790, (2014).
- [5] M. Hashimoto *et. al*, *J Nanosci. Nanotechnol.* to be submitted.