

平成 27 (2015) 年度 研究成果  
学位論文の要旨

## 学位論文のリスト

松田 貴大

「*Nostoc* sp. PCC 7120 におけるV型ニトロゲナーゼ遺伝子発現の試み」

花本 光

「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」

鈴木 智也

「水圏生物由来の生物活性物質の探索」

小林 里美

「海洋生物由来の生理活性物質の探索」

太田 健太郎

「チミンダイマーを有する高分子の合成とHg(II)イオン結合」

近藤 一彦

「還元条件で脱保護される保護基の開発ープロドラック型核酸医薬を目的としてー」

井上 哲

「シッフ塩基およびノンイノセント型ニッケル錯体を用いた可視光による水素製造」

下平 峰

「ニッケル超酸化物不均化酵素のモデル錯体の合成と触媒作用」

長島 江里

「ポリオキソメタレートをテンプレートとしたホスファン金(I)クラスターの形成とカウンターアニオンの効果」

井上 雄介

「Open-Dawson 型ポリオキソメタレートの開口空間に構築される新しい金属酸化物クラスターの設計と分子構造」

星野 貴弘

「チタン(IV)三置換Dawson型ポリ酸塩単量体の合成とその利用」

新井 秀和

「ポリオキソアニオンで安定化されたホスファン金(I)単核カチオン種を触媒としたアルキンの水和反応」

石川 修平

「担持Ru触媒への第二金属添加によるエタノール変換反応活性の制御」

高村 宏輔

「錯体触媒を指向した多官能基化ポリオキサゾリニルボレート配位子の開発」

西浦 利紀

「コバルト-酸素錯体における酸素親和性及び反応性の支配因子の解明」

羽毛田 知輝

「有機官能基修飾担体を用いた金ナノ粒子固定化触媒の開発と酸素酸化触媒特性」

林 優人

「酸化酵素モデル錯体の炭化水素類に対する酸素酸化触媒活性」

柿澤 拓也

「揮発性メチルシロキサン類の分解・無害化反応の開発」

横田 弘明

「有機カチオンを持つ新規フッ素系表面処理剤の亜臨界水分解」

橋本 真成

「光触媒材料における合金助触媒修飾法の開発と水分解を指向した可視光応答性光触媒に関する研究」

【序論】

多くの生物は、地球大気の約 80%を占める分子状窒素 (N<sub>2</sub>) を利用することはできない。しかし、一部の細菌はニトロゲナーゼを持ち、式 1 で示されるように窒素固定を行う。式 1 :  $8H^+ + 8e^- + N_2 + 16ATP \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16ADP + 16P_i$ 。明らかにされた結晶構造からニトロゲナーゼは、鉄モリブド蛋白質と、鉄蛋白質の二つの蛋白質から構成される (Seefeldt et al., 2009) (図 1)。鉄モリブド蛋白質は NifD と NifK からなるヘテロ四量体で、P-クラスターと FeMo コファクターと呼ばれる金属クラスターを持つ。このうち FeMo コファクターは鉄、硫黄、モリブデンから構成され窒素固定反応の活性中心となる (Barney et al., 2004)。鉄蛋白質は ATP 結合部位を含む NifH のホモ二量体であり、4Fe-4S 型の鉄硫黄クラスターを結合していて、還元反応の為に電子を供給する。NifD、NifK、NifH をコードする遺伝子はゲノム DNA 中の *nif* オペロン中にコードされているが、*nif* オペロンには FeMo コファクターの生合成に関わる *nifE*、*nifN* や、*nif* 遺伝子群の発現に関わる *nifA* なども存在している。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ているものや (V 型酵素)、鉄のみの金属で構成されるもの (Fe-only 型酵素) を併せ持つ種が存在する。ゲノム解析から、V 型酵素関連の遺伝子は *vnf* オペロン (Thiel, T. et al., 1995) に、Fe-only 型酵素関連の遺伝子は *anf* オペロンにコードされている (Schneider, K., 1997)。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、更にバナジウムの濃度が欠乏すると Fe-only 型酵素を発現すると考えられている (Schneider, K., 1997)。糸状性シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 は窒素欠乏条件下でヘテロシストを分化させ、その内部でニトロゲナーゼを発現し、*nif* (Mo 型) と *vnf* (V 型) の二つのタイプのニトロゲナーゼを持つ株である。ニトロゲナーゼの反応では H<sup>+</sup>還元と比較した時の N<sub>2</sub>還元への電子配分率は、Mo 型酵素が最も高く、次は V 型酵素で、Fe-only 型酵素は最も低いと考えられている (Heiniger, E. K., 2015)。換言すれば、H<sup>+</sup>還元配分される電子の割合に関しては、この逆の順序となる。本研究室の佐藤は (平成 25 年度修士論文)、V 型酵素を利用した水素発生の活性を調べるために、*Nostoc* sp. PCC 7422 の *nifH* を破壊して Mo 型の発現を抑制した株を作成した。しかし、Mo 型の発現を抑制しただけでは V 型は発現せず、Mo を極力除いた培地で数世代継代培養することでようやく V 型が発現する結果を得た。本研究は *nif* (Mo 型) のみを持つ *Nostoc* sp. PCC 7120 において *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製を目指した。

【材料と方法】

*vnf* 導入株作製のための親株としては増川によって作製されたシアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7120 Δ Hup Δ Nif 株を用いた (Masukawa, H et al., 2010)。及び *vnf* 供与体として *A. variabilis* を用いた。シアノバクテリア株の培養には、*Nostoc* 属には BG11 (硝酸入り) または BG11<sub>0</sub> (硝酸なし) 培地を、*Anabaena* 属には Allen and Arnon 培地 (Allen and Arnon, 1955) を用いた。株の継代培養や選抜には、上記の培地に寒天を最終濃度 1.5% となるように添加した寒天培地を用いた。抗生物質を加える場合は、エリスロマイシン (Em) を 5

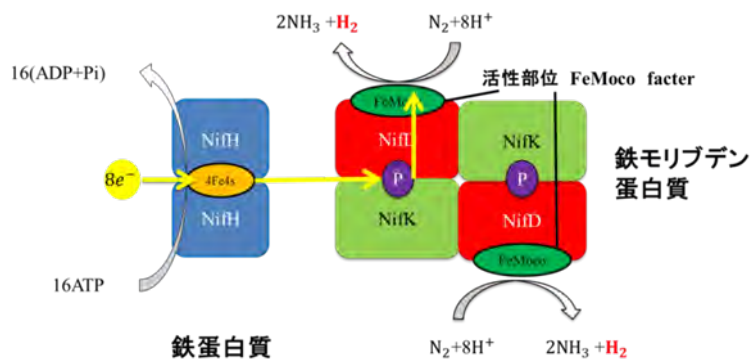


図 1. ニトロゲナーゼの構造

μg/ml になるよう加えた。生育温度は  $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  とし、白色光の蛍光灯照射下（光強度  $40 \sim 100 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）に置いた。大腸菌には LB 培地を用い、抗生物質による選抜の際には Ager 1.5% を加え、エリスロマイシン (Em) は  $20 \sim 250 \mu\text{g/ml}$ 、クロラムフェニコール (Cm) は  $20 \sim 50 \mu\text{g/ml}$ 、ストレプトマイシン (Sm) は  $50 \mu\text{g/ml}$ 、アンピシリン (Ap) は  $100 \mu\text{g/ml}$ 、カナマイシン (Km) は  $50 \mu\text{g/ml}$ 、にそれぞれなるように加えてからシャーレに分注して固化させた。大腸菌からプラスミド DNA を抽出する際には、液体 LB 培地を用いて上記のような抗生物質濃度で行った。*Nostoc sp.* PCC 7120 の *vnf* 導入株の作成には、接合プラスミドを含む大腸菌による接合法を用いた。DNA 断片の連結は In-fusion (TaKaRa) 法により行った。*vnf* 導入のためのベクターは次のような手順で作製した。まず *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プラスミドを *XhoI* 及び *pstI* 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*vnf*<sub>vari</sub>を得た (図 2)。pRL271*vnf*<sub>vari</sub>に挿入されている *vnfDGKEN* (約 8kbp)を確認するためにプライマーを十数種類設計した。また、Veriti96Well Thermal Cycler (Applied Biosystem) を用いたサイクルシーケンス法で上記のプライマーと pRL271*vnf*<sub>vari</sub>を用いて増幅された産物の塩基配列を DNA シークエンサー 3130Genetic Analyzers (Applied Biosystem) を用いて解析した。*vnf* 導入株のゲノム領域の組み換え確認には PCR により増幅された DNA 断片のサイズから確認した。*Nostoc sp.* PCC 7120 の形質転換には、Tri parental mating 法 (Wolk C P et al., 1990) を用いた。

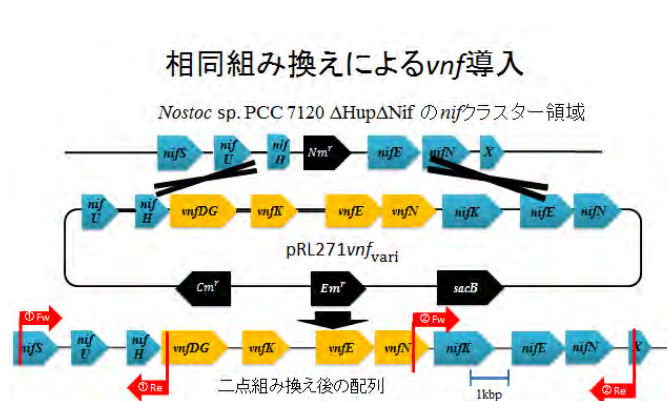


図 2. *Nostoc sp.* PCC 7120 の *nif* 領域への *vnf* の挿入

$\Delta\text{Hup} \Delta\text{Nif}$                        $\Delta\text{Hup} \Delta\text{Nif} \text{Vnf}^+$

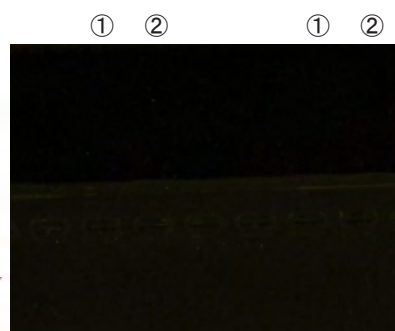


図 3. PCR 法による *vnf* 導入株の挿入確認

## 【結果と考察】

作製した pRL271*vnf*<sub>vari</sub> プラスミドを *XhoI* 及び *PstI* で処理し、アガロースゲル電気泳動を行った所、図 2 のような配列に結合していることが確認された。pRL271*vnf*<sub>vari</sub> に挿入されている *vnfDGKEN* の塩基配列の解析は、DNA シークエンサーを用いて行った。*vnfDGKEN* 領域に結合するプライマーを用いてシーケンス反応を行ったところ、pRL271*vnf*<sub>vari</sub> に挿入されている DNA 断片は *A. variabilis* の *vnfDGKEN* に由来するものと確認された。このプラスミドを用いた *Nostoc sp.* PCC 7120 の形質転換には、まず pRL271*vnf*<sub>vari</sub> を大腸菌 HB101 のコンピテントセルに形質転換した。この株と大腸菌 J53/RP4 と *Nostoc sp.* PCC 7120 の三株をそれぞれ液体培養し、成長曲線を作成して指数増殖期に入った菌体を得た。これらの菌体を混合し、三十分ほど室温に静置した後、Em  $5 \mu\text{g/ml}$  の BG11 寒天培地にガラスビーズを用いて均等に広げた。生えてきたコロニーをピックアップし、これを一点組み換え株 (pRL271*vnf*<sub>vari</sub> が *nif* クラスターに挿入された株) とした。*vnf* 導入株の継代培養は多数の寒天プレートで並行的に行い、多数のカルチャーコレクションを作成することで進めている。その中の一株のゲノム DNA を PCR 法で確認したのが、図 3 である。挿入確認に用いたプライマーセットは、図 2 の下部に赤矢印で示した。レーン 1 とレーン 2 は *vnf* 導入株の親株のゲノム DNA を、レーン 3 とレーン 4 は *vnf* 導入株のゲノム DNA を鋳型としたサンプルを泳動したものである。奇数レーンは上流の組み換え領域を増幅するプライマーセットを、偶数レーンは下流の組み換え領域を増幅するプライマーセットを用いた PCR 反応の産物である。レーン 3 に約 4kbp のバンドが確認された。しかしレーン 3 とテンプレート DNA を同じくするレーン

ン4には増幅が見られなかった。このことから、この株のゲノム領域は上流の一点のみの組み換えを起こしていると考えられる。*vnf* 導入株の窒素欠乏培地での育成についての更なる確認の為、寒天培地での培養の観察を行ったものが図4である。右の写真は *Nostoc* sp. PCC 7120 の今回作成した *vnf* 導入株であり、左の写真は組み換えの親株に用いた *Nif* 活性を持たない株である。後者の株が培養一週間程度で茶色の僅かな菌体しか形成しなかったのに対して、前者の株の方はより濃い緑色の菌体を形成した。

*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る。シアノバクテリアは他コピーゲノム性であり、ゲノム DNA の組換わり時間がかかることを考慮して、長期的な継代培養及び株選抜を行いつつ、*vnf* 導入株の窒素欠乏条件の寒天培地上で出現した株は 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。

今回の遺伝子組み換え実験で得られた *Nostoc* sp. PCC 7120 *vnf* 導入株は、当初の予定である二点組み換え株ではなく、一点組み換え株のみであった。導入ベクターに含まれる致死的遺伝子 *suc* はスクロース存在下で致命的に働く遺伝子であり、これを指標に選抜を何度かおこなったが、二点組み換え株をスクリーニングで得ることはできなかった。*Nostoc* はマルチコピーゲノム性であり、なおかつ疑似的な多細胞体を形成するために、その総体としての糸状体のゲノム DNA の組み換えが完了するには長期間の継代培養が必要であると考えられる。しかし今回置換により除去する予定だった *Nostoc* sp. PCC 7120 の *nifD* 領域は、組み換えにより除去されている株 ( $\Delta$  Hup  $\Delta$  Nif) を親株としているためにその影響は無く、一点組み換え株においても *vnfDGKEN* 領域の挿入はされていると考えられるので、この株を用いて *vnfDGKEN* クラスターを利用した窒素固定活性を検討していくこととした。一点組み換えは上流側の位置で起きており、その証拠は図3に示した。ニトロゲナーゼ活性の評価には、窒素欠乏培地での成長測定、窒素固定反応の副産物である水素の測定、寒天プレート培養のそれぞれで行った。まず成長測定と水素蓄積測定においては、今回の条件では、*vnf* 導入株の窒素固定的な成育を示す証拠は得られなかった(方法と結果は非掲載)。成長測定では *vnf* 導入株の窒素欠乏培地における成育は1週間程度では見られず、同じように水素蓄積の測定においてもニトロゲナーゼ活性に由来する  $H_2$  の蓄積は見られなかった。この二つの測定において、培地に加えたバナジン酸濃度は 1mM としている。この濃度は *A. variabilis* における報告 (Brenda et al., 2005) を参考にしたが、バナジウムには細胞毒性があることが知られておりそして、今回使用した *Nostoc* sp. PCC 7120 は本来ニトロゲナーゼにバナジウムを利用しない生物であり、それに対する耐性が、*A. variabilis* と比較して低い可能性が考えられた。実際、 $\Delta$  Hup 株のバナジン酸の有無による水素蓄積の時間経過には差が見られ、前者に対して後者の水素蓄積が落ちるという傾向が得られた。V 型ニトロゲナーゼの金属クラスターの生合成の為に十分でありなおかつ、細胞の成長に影響を及ぼさないバナジン酸の濃度が存在するとすれば、それを確かめることで、これらの結果は改善される可能性がある。もしくは、現在保有している *vnf* 導入株のカルチャーコレクションの中には、糸状体ゲノム DNA の組み換えが完了し、*vnf* 活性の高まった株が存在している可能性もあるので、今後も確認作業を続ける。次に *vnf* 導入株の寒天培地での培養を観察した。*vnf* 導入株は窒素栄養を含む培地では親株等と同様に成育を示した。次に窒素欠乏培地では、*nif* 活性を持つ  $\Delta$  Hup のみが成育を示し、それ以外の  $\Delta$  Hup  $\Delta$  Nif や  $\Delta$  Hup  $\Delta$  Nif *Vnf*<sup>+</sup> においては一旦少量のコロニーを形成した後、2、3日後にはその菌体が茶色に変色し、正常なものとは言えない状態になった。そしてバナジン酸を様々な濃度で加えた窒素欠乏培地では、バナジン酸の濃度が高くなればなるほど、 $\Delta$  Hup 株の成育が悪くなる傾向が得られた。それに対して  $\Delta$  Hup  $\Delta$  Nif *Vnf*<sup>+</sup> 株のいくつかは、多くの条件で緑色の菌体を形成するようになった(図4)。これは細胞がバナジン酸を利用し、V を含む金属クラスターを生合成して V 型ニトロゲナーゼによる窒素固定をしている可能性が考えられる。また、バナジン酸を加えていない窒素欠乏培地においても、通常の培養時間の3~4倍(一カ月程度)をかけることで、いくつかの緑色のコロニーを形成した株が存在した。これは、培地にバナジウム源を加えていなくとも、滅菌水などに微量に存在するバナジウムを、長い時間をかけることで細胞が利用し、窒素固定を行うことができたことによるものである可能性がある。いずれの *vnf* 導入株においても、窒素欠乏条件における継代培養を重ねること

で、糸状体ゲノム DNA の組み換えが進み、*vnf*活性が高まる可能性があるため、今後はそのような株の探索を続けていく。また今回は *vnf*発現の為に導入した遺伝子は *vnfDGKEN* としたが、鉄蛋白質をコードする *vnfH* は V 型ニトロゲナーゼの活性に密接に関与していると考えられ、この遺伝子の更なる導入には検討の価値があると考えられる。

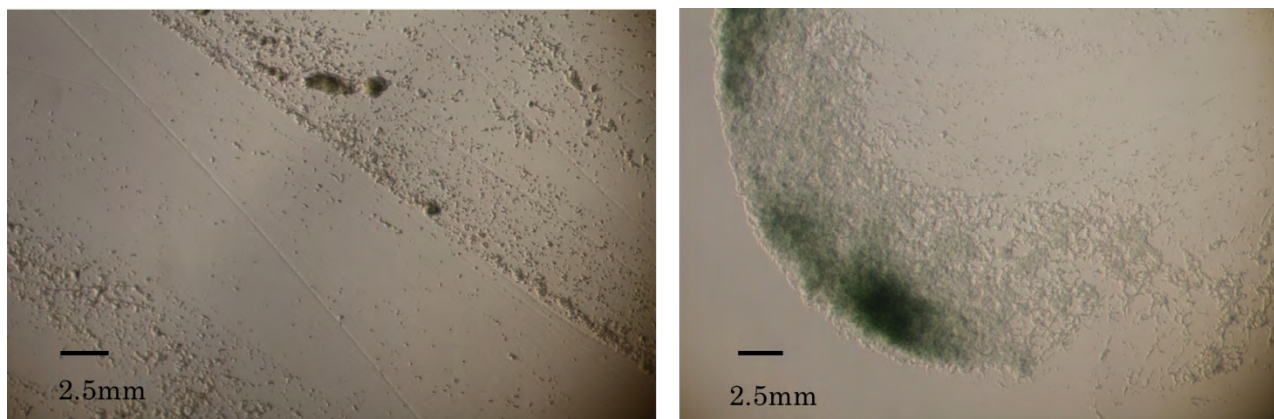


図 4. 窒素欠乏培地における  $\Delta Nif$  株(非窒素固定)(左)及び *vnf* 導入株(右)の菌体

## 引用文献

- Seefeldt, L. C., B. M. Hoffman and D. R. Dean. "Mechanism of Mo-Dependent Nitrogenase." *Annu Rev Biochem* 78, (2009): 701-22.
- Barney, B. M., R. Y. Igarashi, P. C. Dos Santos, D. R. Dean and L. C. Seefeldt. "Substrate Interaction at an Iron-Sulfur Face of the Femo-Cofactor During Nitrogenase Catalysis." *J Biol Chem* 279, no. 51 (2004): 53621-4.
- Masukawa, H., M. Mochimaru and H. Sakurai. "Disruption of the Uptake Hydrogenase Gene, but Not of the Bidirectional Hydrogenase Gene, Leads to Enhanced Photobiological Hydrogen Production by the Nitrogen-Fixing Cyanobacterium *Anabaena* Sp. Pcc 7120." *Appl Microbiol Biotechnol* 58, no. 5 (2002): 618-24.
- Masukawa, H., K. Inoue, H. Sakurai, C. P. Wolk and R. P. Hausinger. "Site-Directed Mutagenesis of the *Anabaena* Sp. Strain Pcc 7120 Nitrogenase Active Site to Increase Photobiological Hydrogen Production." *Appl Environ Microbiol* 76, no. 20 (2010): 6741-50.
- Thiel, T., E. M. Lyons, J. C. Erker and A. Ernst. "A Second Nitrogenase in Vegetative Cells of a Heterocyst-Forming Cyanobacterium." *Proc Natl Acad Sci U S A* 92, no. 20 (1995): 9358-62.
- Schneider, K., U. Gollan, M. Drottboom, S. Selsemeier-Voigt and A. Muller. "Comparative Biochemical Characterization of the Iron-Only Nitrogenase and the Molybdenum Nitrogenase from *Rhodobacter Capsulatus*." *Eur J Biochem* 244, no. 3 (1997): 789-800.
- Heiniger, E. K. and C. S. Harwood. "Posttranslational Modification of a Vanadium Nitrogenase." *Microbiologyopen* 4, no. 4 (2015): 597-603.
- Yoshino, F., H. Ikeda, H. Masukawa and H. Sakurai. "High Photobiological Hydrogen Production Activity of a *Nostoc* Sp. Pcc 7422 Uptake Hydrogenase-Deficient Mutant with High Nitrogenase Activity." *Marine Biotechnology* 9, no. 1 (2007): 101-112.

## 学会発表(ポスター発表)

名古屋工業大学の光合成セミナー2015

『*Nostoc* sp. PCC 7120  $\Delta Hup\Delta Nif$  株へのタイプの異なるニトロゲナーゼ遺伝子導入の試み』

東京工業大学資源研国際フォーラム

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

台湾大学-神奈川大学国際交流国際会議 2015

『Trial of alternative nitrogenase gene expression of different metal center in *Nostoc* PCC 7120』

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

井上和仁研究室

花本 光

(201470063)

【序論】

水素は、低環境負荷の燃料として多くの分野で注目を集めている物質である。現在、流通している水素の大半は化石燃料から得られており、水素の生成時に大量に排出される二酸化炭素を考えると、より環境への負荷が少ない方法により水素を発生させる技術開発が必要である。太陽光を利用した水素発生の方法として光合成を利用した光生物学的な水素生産法がある。光生物学的な水素生産は、藻類やシアノバクテリア、光合成細菌などの光合成微生物による太陽光をエネルギー源とする水素生産方式である (Sakurai et al 2012)。これらの光合成微生物は水素発生に関わる酵素としてヒドロゲナーゼまたはニトロゲナーゼを持つ。窒素固定能を持つシアノバクテリアは窒素固定酵素であるニトロゲナーゼを持ち、窒素固定反応の際に副産物として水素を発生する (式:  $N_2 + 8 e^- + 8 H^+ + 16 ATP \rightarrow H_2 + 2 NH_3 + 16 (ADP + Pi)$ )。ニトロゲナーゼの反応では、大量の ATP を消費するので、理論的なエネルギー効率ではヒドロゲナーゼと比較して不利であるが、ヒドロゲナーゼ反応が夜間や曇天に水素を吸収する可逆的な反応に対して、その反応は不可逆的なので水素の再吸収が起こらない。このことを利用し、本研究室ではシアノバクテリアのニトロゲナーゼを利用した光生物学的な水素生産を研究している。Anabaena 属や Nostoc 属などの糸状性シアノバクテリアは、窒素欠乏条件下に置かれると栄養細胞 10 から 20 個の中から一つの細胞が異型細胞 (ヘテロシスト) に分化し、ニトロゲナーゼを発現する。本研究室では、糸状性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生産の改良を進めている。ニトロゲナーゼによって発生した水素を取り込む取り込み型ヒドロゲナーゼ HupL の活性を不活化した株を、容量 50 mL 程度のガラスバイアルを用いた、光強度  $80 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  で培養し、全太陽光放射に換算して約 1.7% の水素-光エネルギー変換効率を得ている。なお、シアノバクテリアによる屋外における水素生産効率ではロシアの研究者により水素-光エネルギー変換効率 0.095% という値が報告されている (Tsygankov et al 2002)。大規模での培養を目指す場合、培養する場所やバイオリアクターなど検討しなければならない点が多い。本研究室では、水素低透過性のプラスチック素材をバイオリアクターとして用い、海洋面に浮遊するフロート型のバイオリアクターを構想している。この株が屋外条件で、どの程度のエネルギー変換効率を示すか実測する必要がある。現状では遺伝子改変した生物を野外に持ち出すことは一律的に禁止されている。そのため模擬太陽光照射装置を用いて屋外条件を再現することで、その水素-光エネルギー変換効率を推定することが可能である。本研究は、湘南ひらつかキャンパス 12 号館に設置された模擬太陽光照射装置の試運転及び性能評価と、水素低透過性のプラスチックバックを製作し、取り込み型ヒドロゲナーゼ (HupL) を不活化させた改変株の Nostoc sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL 株をその内部に入れて模擬太陽光照射装置の下に置き、水素生産や水素発生に影響する各種要因の検討を行った。

【材料と方法】

シアノバクテリアの培養方法

本研究で用いたシアノバクテリア株は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 株である (Yoshino et al 2007)。培地は、淡水性藻類用培地の BG11 を非窒素固定培養時に、BG11 から硝酸塩類を取り除いた BG11<sub>0</sub> を窒素固定培養時にそれぞれ用いた。この培地を液体もしくは 1.5% の寒天プレートで培養に用いた。シアノバクテリア株の前培養時には、植物育成灯 (NEC :BioLuxA) 照射下 (光強度  $80 \sim 120 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) で行った。培地は、前培養時では BG11、窒素固定を誘導する場合には BG11<sub>0</sub> を使用した。シアノバクテリアのコロニーを寒天プレートから、BG11 培地を 200 ml 入れた 300 ml のフラスコに植菌し通気培養し、これを前培養とした。



これを 5,000 g×10 min の遠心で集菌し、沈殿物を Chl *a* 濃度が 2.5 µg/ml になるように、BG11 が 300 ml 入った 500 ml のフラスコに分注した。フラスコを模擬太陽光照射装置で 4 日間静置培養後、これを BG11 が 1.5 L 入ったカブラ型瓶 (3 L) に全量に移した。その後、模擬太陽光照射装置下で静置もしくは、植物育成灯を光源としてカブラ型瓶 (3 L) に BG11 を 2 L 入れ通気培養したものも前培養とした。水素蓄積を測定する際には、シアノバクテリア株を 5,000 g×10 min の遠心で集菌し、この沈殿物を窒素栄養源を含まない BG11<sub>0</sub> 培地で再懸濁し、5,000 g×15 min で再度遠心を行い洗浄した。この再懸濁をさらに 2 回行った。Chl *a* 測定は次のように行った。前培養した株を遠心で集菌し、得た沈殿の懸濁液を 194 µl と 100%メタノール 1,100 µl をエッペンドルフチューブ (1.5 ml) に入れ、メタノールの最終濃度 85% (w/v) で 30 分間 Chl *a* 抽出した。その後、15,000×g で 10 分間遠心し上清の吸光度 (664nm と 650nm) を分光光度計 (島津:UV-1800) により測定し、次式 Chl *a* (µg/ml) =16.41×A<sub>664nm</sub>-8.09×A<sub>650nm</sub> で求めた。

#### 水素低透過性プラスチックバッグの作成

水素蓄積測定用の培養容器とし Kitashima et al (2012) 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) を用いた。これを、蒸気滅菌機 (トミー精工:LSX-500) を用いて 100°C で 20 分の加熱処理と 12 時間の冷却期間を置き、計 3 回行い滅菌した。3 回目終了後に培養バッグを乾燥機に入れ、水分を飛ばした。この培養バッグに BG11<sub>0</sub> に懸濁した *Nostoc* sp PCC 7422 ΔHupL 株を 250 ml 注ぎ入れ導入部を溶着した。サンプリングポートから Ar ガス (G3 純度 99.999%以上) を注入した後、アスピレーター (ULVAC:MDA-006) を用いて気相を抜き取りガス交換した。これを計 3 回行ったのち、ガスフローメーター (GL-サイエンス:3001-01685) を用いて培地バッグ内に Ar ガスを 250 ml 注入した。さらに最終濃度 5%になるよう CO<sub>2</sub> を添加した後に培養光の照射を開始した。

#### 模擬太陽光照射装置

模擬太陽光照射装置はコイト電工に製作を依頼した。培養光源は、主光源として 400 W のグロセラランプ (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) が 6 灯設置されている。補助光源の赤色 LED は主光源のグロセラランプの照射光エネルギー分布で不足する赤色域の光を補足するために設置されている。操作盤で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、光強度の調節が可能である。水槽 (横 200 cm×奥 100 cm×深 35.5 cm) を 380 L 以上の水で満たすことで、循環型の温度調節器により水温を一定に保つことが可能である。室温及び培養バッグ内の温度の経時測定はボタン型温度計 (サーモクロン KN ラボラトリーズ) を用いた。各区画の光強度の測定は受光部に光量子センサー (LI-190, LI-COR 製) を用い、光量子計 (LI-250, LI-COR 製) により数値を読み取った。屋外の光条件の再現のために湘南ひらつかキャンパス二号館屋上にプレヒート付電極ロガー (UIZ3912・UIZ3635, 株式会社ウイジン製) を設置して 5 月下旬から 6 月上旬まで 10 分間毎の光強度を経時測定し 1 時間毎の平均値を求めた。模擬太陽光照射装置の光源部は、光源の点灯する位置とシャッターの開度を時間的にプログラムを設定し使用した。プログラムの最小設定単位としてセグメントがある。1つのプログラム中に 30 までのセグメントが設定可能であり、セグメントは時間とシャッター開度とランプの点灯のタイミングが設定可能である。ランプの点灯パターンは 4 系統に分けた。室温はエアコンで 26°C に設定した。水槽内の水温は 26 度に設定した。

#### H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> の分析法

培養バッグ内の気体はガスサンプリングポートを通してシリンジ (ハミルトン製 1710RN) を用いて 50



Fig. 1 プラスチックバッグ及びガスサンプリングポート

*Nostoc* sp PCC 7422 ΔHupL を封入した培養バッグ(左)、プラスチックバッグに装着したガスサンプリングポートからシリンジなどで気相を採取することが出来る(右)。

μl 採取した。気相組成はガスクロマトグラフィー (SHIMADU 製 GC-2010 plus) で分析した。気体組成の分析時のガスクロマトグラフィーはアルゴンガスをキャリアガスとし、キャピラリカラムを Rt-Msieve 5A (RESTEK 製)、検出器は熱伝導検出器とした。ガスクロマトグラフィーの設定はカラム温度を 70°C、TCD の温度が 80°C、TCD 電流を 50 mA とした。サンプリングは 1 つのプラスチックバックから 3 回採取し各々の分析値を平均した。

## 【結果と考察】

### 模擬太陽光照射装置の性能試験と設定条件

全光源を点灯時の光強度の最大値は： $1235 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、最小値は： $910 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。培養面全体の平均値は  $1,063 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、装置の培養面の位置ごとの平均値は左側が  $1,095 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、中央が  $986 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、右側が  $1,134 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。時刻変化による最大値は  $1,338 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、最小値は  $1,106 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。本装置を用いた人工光照射実験において 19 時から 6 時までの光強度の平均値は  $1,262 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、6 時から 19 時の平均値は  $1,191 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。装置の光照射時と消灯時では、プラスチックバック内の培養液の温度と部屋の室温は $\pm 2^\circ\text{C}$ に保たれていた。その原因は測定が 7 月に行われたので、午後は空調機の稼働により生じたと考えられ、また模擬太陽光照射装置がある 12 号館の隣接するプール地下にある排水処理施設が稼働により電圧が低下した可能性がある。このような障害は施設的な問題であるため根本的な解決は困難である。このような事情から模擬太陽光照射装置のプログラムを昼夜逆転させてプログラムを作成することにより克服することが出来ると考えられる。パターンの設定はシャッターの変化とランプの点灯パターンで日周期が再現可能であったため、屋外を再現したデータが期待できる。

### 光源の違いによる水素発生への影響

ガラスバイアルを用いた先行研究では植物育成灯を光源とし、約  $80 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の光強度でシアノバクテリアに照射していた。模擬太陽光照射装置はグロセラランプを主光源とし、赤色 LED を補助光源としているので、光源の違いによる水素発生の影響を調べた。プラスチックバック内に封入時の *Nostoc sp* PCC 7422ΔHupL の初期 Chl *a* 濃度は  $2.5 \mu\text{g/ml}$  とし、気体組成の分析は 24 時間ごとに行った。一週間後のプラスチックバック内の水素濃度は植物育成用灯では 5.2%、模擬太陽光照射装置では 2.9% であり植物育成灯が模擬太陽光照射装置に比べ 1.7 倍の水素濃度を示した。この原因としては発光スペクトル強度の差が考えられ、植物育成用ランプが後者の装置に比べシアノバクテリア株に有効な波長である赤色光を多く含んでいるからであると考えられる。しかしどちらの光源でも水素発生の開始時期はほぼ同時であることから、窒素飢餓状態にし、光照射開始後 48 時間で水素発生を確認できたので、ヘテロシストを形成し水素発生を開始するには約 48 時間を必要とすると考えられる。

### 初期 Chl *a* 濃度と水素発生

模擬太陽光照射装置を用いて初期 Chl *a* 濃度の水素発生に対する影響について調べた測定を行った。*Nostoc sp* PCC 7422ΔHupL を初期 Chl *a* 濃度は  $5 \mu\text{g/ml}$ 、 $2.5 \mu\text{g/ml}$ 、 $1.25 \mu\text{g/ml}$ 、 $0.63 \mu\text{g/ml}$  になるようにプラスチックバックに封入した。最も水素濃度が高いのが  $1.25 \mu\text{g/ml}$  であり 10 日目で 34% を示した。最も低いのは  $0.63 \mu\text{g/ml}$  であり 10 日目で 6.0% を示した。また  $5 \mu\text{g/ml}$  と  $2.5 \mu\text{g/ml}$  の水素濃度は 4 日目までは同様の傾向だったが 7 日目で  $5 \mu\text{g/ml}$  では 12%、 $2.5 \mu\text{g/ml}$  では 16% と水素濃度に差が生じたものの、10 日目では同等の値を示した。濃度を濃くしたことにより、シアノバクテリア株が保有している集光装置が原因で Chl *a* 濃度が高いと光が均等にいきわたらないためと考えられる。また、初期 Chl *a* 濃度  $1.25 \mu\text{g/ml}$  の水素発生が最も良かったが、気体組成の分析時に窒素や酸素が安定しなかったためプラスチックバックに不具合が生じ、気相部分がリークしたと考えられる。これらのことから水素発生では初期 Chl *a* 濃度は  $2.5 \mu\text{g/ml}$  で実験を進めた。今後、実験の再現性についてさらに確認をする必要がある。

### 照射パターンと水素発生

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用いて、約 12 時間を明暗の日周期のとして、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た。シアノバクテリア株の初期 Chl *a* 濃度はすべて 2.5  $\mu\text{g/ml}$  とした。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%であった。水素発生に入る時期が矩形波では 3 日目、正弦波は 2 日目であった。この比較で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 倍になっていた。模擬太陽光照射装置の日周期再現、12 時間明暗、を比較した。この実験のみ Air で通気培養し前培養とした。5 日目の日周期再現の水素蓄積では 4.3%、12 時間明暗では 0.9%、であった。(Fig.2) 模擬太陽光照射装置を用いた強光による比較では日周期の方が 12 時間明暗に比べ、5 日目の水素濃度が 4 倍になった。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。シアノバクテリアも概日時計を有するため (Kushige et al 2013)、光合成反応が潤滑に行われ、ヘテロシスト内のニトロゲナーゼ活性が上昇し水素発生につながった可能性が考えられる。

#### 【引用文献】

- Kitashima, M., H. Masukawa, H. Sakurai and K. Inoue. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry* (2012) 76 : 831-833.
- Kushige, H., H. Kugenuma, M. Matsuoka, S. Ehira, M. Ohmori and H. Iwasaki. *Journal of Bacteriology* (2013) 195 : 1276-1284.
- Sakurai, H., H. Masukawa, M. Kitashima and K. Inoue. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry* (2013) 17 : 1-25.
- Tsygankov, A. A., A. S. Fedorov, S. N. Kosourov and K. K. Rao. *Biotechnology and Bioengineering* (2002) 190 : 777-783.
- Yoshino, F., H. Ikeda, H. Masukawa and H. Sakurai. *Marine Biotechnology* (2007) 9 : 101-112.

#### 【学会発表】

- 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 (2015) , Tokyo Tech-HHU Dusseldorf Joint Symposium on Photosynthesis as a New Chemical Resource、東京工業大学 東京
- Hikaru Hanamoto, Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai, Kazuhito inoue, Photobiological hydrogen production by purple bacteria and hydrogenase mutants of cyanobacteria under simulated outdoor conditions (2015) Exchange Symposium for Kanagawa University-National Taiwan University、National Taiwan University Taipei
- 花本光、佐藤剛、北島正治、増川一、櫻井英博、井上和仁、シアノバクテリアのニトロゲナーゼ系を利用した水素発生 (2015)、生命システム原材料の起源と進化に関する研究会、千葉工業大学研修所 御宿-
- 花本光、木村和也、櫻井英博、増川一、井上和仁、*Nostoc sp.* PCC 7120 $\Delta$ HypF 株における *cpcB* プロモーター領域の破壊株の作成 (2014) 第 22 回 光合成セミナー2014:反応中心と色素系の多様性、名古屋工業大学 名古屋

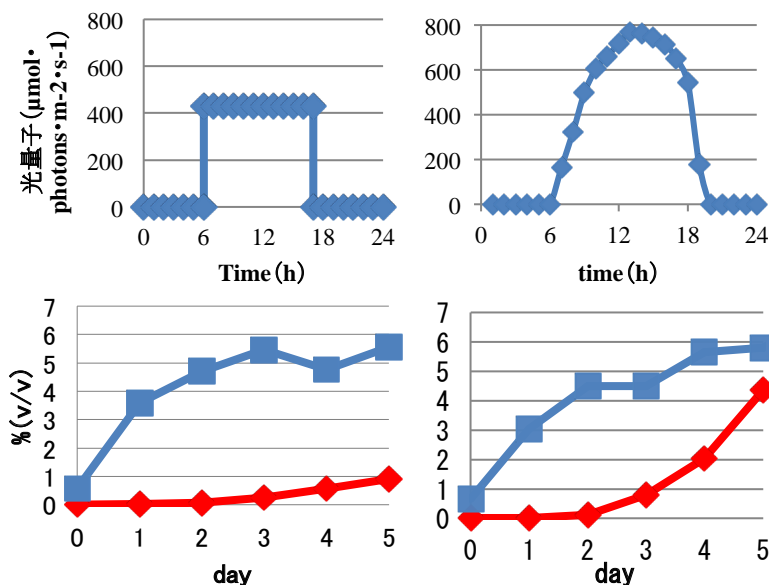


Fig. 2 気体組成の変化

初期気相:95% Ar+5% CO<sub>2</sub> 液相:BG11<sub>0</sub> ◆:H<sub>2</sub>, ■:O<sub>2</sub>.

左上:12時間明暗時. 右上:日周の再現時,

左下:12時間明暗の気相変化, 右下:日周期の再現の気相変化.

## 1. 緒言

ハリコンドリノ類はそれぞれ抗腫瘍活性を有し、房総半島以南に生息するクロイソカイメンより単離・構造決定された。しかしながら、ハリコンドリノ類の真の生産者はクロイソカイメン自身ではなく、共生している微生物とも考えられている。近年、ハリコンドリノ類の真の細胞内標的分子に注目が集まるとともに、世界的にその真の生産者に対する興味が持たれている。また、クロイソカイメンには多数の藍藻やバクテリアが共生しており、それらの微生物を体内に取り込んでいることから多くの生理活性物質を蓄積していると考えられている。

一方で、サンゴやイソギンチャクなどと共生する渦鞭毛藻は、異常に長い炭素鎖が高度に酸素官能基化された特徴的なポリオール・ポリエーテル化合物を産生する。これらは陸上生物由来の化合物には見られない構造であり、非常に強い生物活性を示すことがある。これまでも当研究室において抗 HIV 活性を有する Symbiodinolide<sup>1)</sup>などを単離報告し、巨大炭素鎖有機分子と名づけた。

そこで本研究では渦鞭毛藻由来の巨大炭素鎖有機分子の探索を目的とする。また、ハリコンドリノ類の中でも最も生産量の多い Norhalichondrin A<sup>2)</sup>に注目してハリコンドリノ類の真の生産者の発見を目指すとともに、クロイソカイメンより新規生理活性物質の単離・構造決定を目指す。

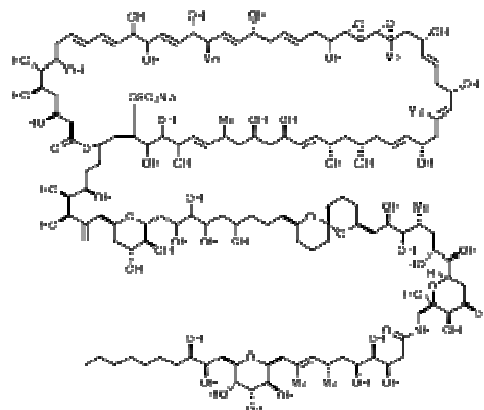
## 2. クロイソカイメン由来の新規生理活性物質の探索

クロイソカイメン由来の新規生理活性物質の探索を行った。

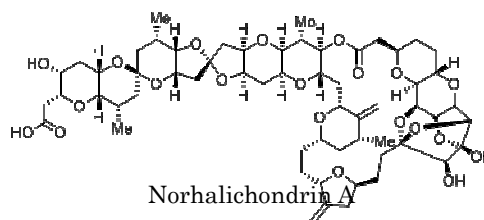
三浦半島にて採集したクロイソカイメン (Fig. 1) を含水メタノールにて抽出し、粗抽出物を酢酸エチル層と水層に分配した。有機層を脱脂し、脱脂した有機層に対してカルボン酸抽出を行った。カルボン酸抽出した有機層を ODS シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより 4 つの画分に分画した。

4 画分を薄層クロマトグラフィー (TLC) によって分析したと

ころ、R<sub>f</sub> 値の違いがありながら、オカダ酸と似たような挙動を示すスポットが観察されたので、これを指標に以降の精製を行った。TLC のスポットを指標に分取薄層クロマトグラフィー (PLC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて精製を行い、目的の化合物を単離した。単離した化合物の <sup>1</sup>H-NMR、MS スペクトルを測定し、TLC の挙動が似ていたことからオカダ酸との <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの比較を行った。その結果、本化合物はオカダ酸の末端カルボキシ基にグリシンが縮合したオカダ酸誘導体であると推定した。今後は、本化合物の詳細な構造解析を行っていき、さらに生物活性についても明らかにしていく予定である。



Symbiodinolide



Norhalichondrin A

Fig. 1 *Halichondria okadai*

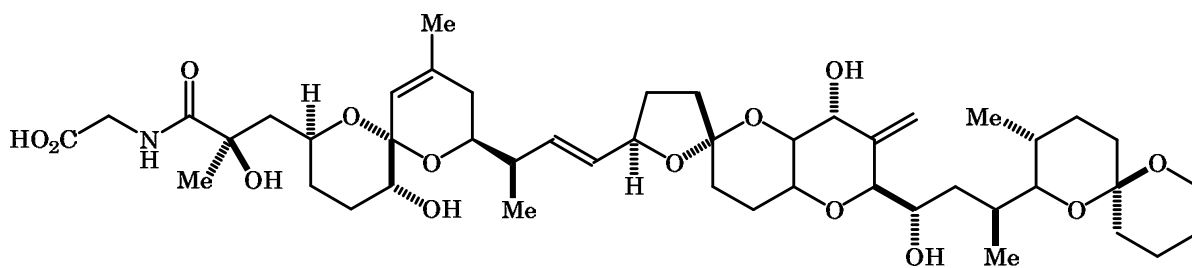


Fig. 2 単離した化合物の推定構造

一方で、抗腫瘍物質であるハリコンドリン類の真の生産者の探索を行った。Norhalichondrin A を含む粗精製物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって精製した。TLC、<sup>1</sup>H-NMR、MS スペクトルによって解析し、Norhalichondrin A を単離した。今後は、単離した Norhalichondrin A の末端カルボキシ基を 7-aminoheptanoic acid と縮合し、さらにアリル化する。その後、アルブミンなどの大型タンパク質と縮合し、モノクローナル抗体を作製してハリコンドリン類の真の生産者の探索を行う予定である。

### 3. 渦鞭毛藻由来の GSK-3β阻害活性物質の探索

渦鞭毛藻由来の GSK-3β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-3β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. 3)。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℃、日の当たる窓際で

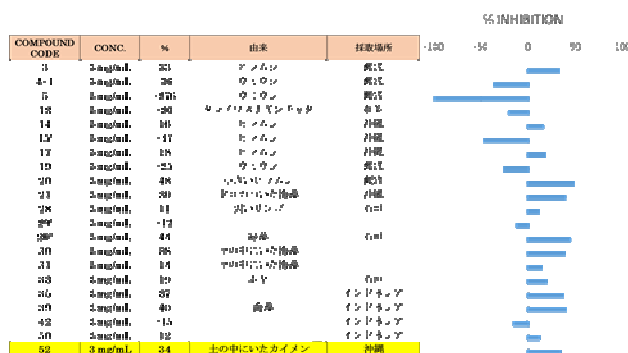


Fig. 3 GSK-3β阻害活性のスクリーニング表

40-60 日間培地を静置して行った(Fig. 4)。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-3β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-3β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。



Fig. 4 大量培養の様子

活性画分の <sup>1</sup>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。

#### 4. 渦鞭毛藻由来の巨大炭素鎖有機分子の探索

当研究室の渦鞭毛藻ライブラリーより、過去に巨大炭素鎖有機分子の探索例が少なく、繁殖力が顕著であった沖縄産カイメンより分離した渦鞭毛藻(3.と同様の個体)を使用して本研究を行った。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°C、日の当たる窓際で40-60日間培地を静置して行った。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。得られた抽出物を水と酢酸エチルによって分配し、両画分についてMALDI-TOF-MS(Negative mode)によって質量分析をしたところ、水層に分子量7000周辺のイオンピークが観測された。以降はこのイオンピークを指標に精製を行った。MALDI-TOF-MS(Negative mode)にて観測される分子量7000周辺のイオンピークを指標に水層を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、高速液体クロマトグラフィーを用いて精製を行った。巨大分子のイオンピークを含む画分の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、3.0~4.3 ppmにカルボニル、エステル、エーテル由来のものと思われるシグナルが多数観測されたことから、本化合物は渦鞭毛藻由来の巨大分子に特徴的なポリオール、ポリエーテル構造を有していると推定した。今後は、本画分の更なる精製を検討し、新規巨大炭素鎖有機分子の単離を目指していく。

#### 5. 結論

クロイソカイメン由来の新規生理活性物質の探索、渦鞭毛藻由来の生理活性物質および巨大炭素鎖有機分子の探索を行った。

クロイソカイメン由来の新規生理活性物質の探索においては、薄層クロマトグラフィーのスポットを指標に各種クロマトグラフィーによって精製を行い、オカダ酸誘導体を単離した。単離した化合物とオカダ酸との<sup>1</sup>H-NMRスペクトル、MSスペクトルを比較した結果、オカダ酸の末端カルボキシ基にグリシンが縮合した構造を有する化合物であると推定した。今回の解析では単離した化合物の真の構造決定には至らなかったが、今後は更なる構造解析法を用いて本化合物の真の構造を決定していく予定である。また、本化合物の生理活性についても今後明らかにしていきたいと考えている。続いて、Norhalichondrin Aを用いてハリコンドリン類の真の生産者の探索を遂行するために、Norhalichondrin Aの粗精製物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて精製し、Norhalichondrin Aを単離した。今後は単離したNorhalichondrin Aの末端カルボキシ基を7-aminoheptanoic acidと縮合し、さらにアリル化する。その後、アルブミンなどの大型タンパク質と縮合し、モノクローナル抗体を作製してハリコンドリン類の真の生産者の探索を行う予定である。

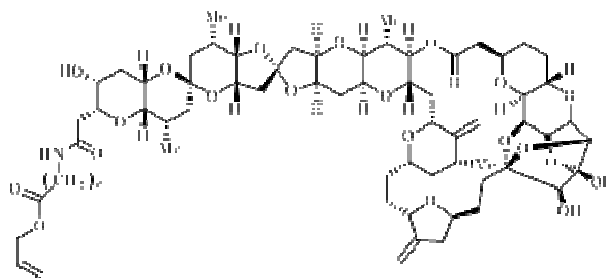


Fig. 5 官能基修飾した Norhalichondrin A

一方で、渦鞭毛藻由来の生理活性物質および巨大炭素鎖有機分子の探索においては、沖縄産カイメン由来の渦鞭毛藻抽出物を分配した酢酸エチル層

に GSK-3 $\beta$ 阻害活性を有することが明らかとなった。酢酸エチル層を各種クロマトグラフィーおよび GSK-3 $\beta$ 阻害活性試験を指標に精製を行ったが、得られた量が微量であったことから活性化合物の単離には至らなかった。本段階での  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルより活性化合物はリン脂質の骨格を有すると推定した。今後は、同種の渦鞭毛藻を再び大量培養し、活性画分の量上げを検討する必要がある。また、同渦鞭毛藻抽出物の水層には分子量 7000 周辺の巨大分子が含まれていることが明らかとなった。水層画分を各種クロマトグラフィーおよび MALDI-TOF-MS(Negative mode)での分子量測定によるイオンピークを指標に精製を行った。しかしながら、ある程度精製を行った段階で、更なる精製を行うためには別の条件検討が必要であると結論した。今後は、分子量 7000 周辺のイオンピークが観測された画分を別の条件検討によりさらに精製し、目的化合物の単離・構造決定を行っていく。

#### 参考文献

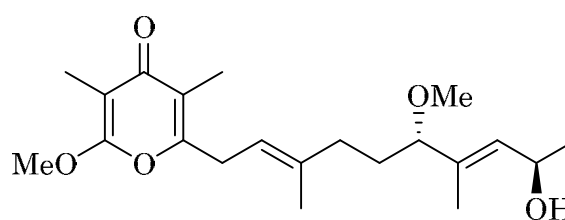
- 1) H. Takamura, T. Fujiwara, Y. Kawakubo, I. Kadota, and D. Uemura, *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 1979-1983.
- 2) D. Uemura, K. Takahashi, T. Yamamoto, C. Katayama, J. Tanaka, Y. Okumura, and Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4796.

## 1. 諸言

海洋生物は陸上生物には見られない特異な化学構造を示す二次代謝産物を生産することが知られている。なぜなら、海洋という厳しい環境の中で生きていくためには陸上の生物とは異なる代謝系あるいは生体防御系を発展させる必要があるからである。さらに、それらの二次代謝産物の多くは様々

な生理活性を示すことが知られている。例えば、クロイソカイメン *Halichondria okadai* から単離・同定された抗腫瘍物質 Halichondrin B をリード化合物として、抗がん剤 Halaven が開発された。このことから海洋生物由来の新規化合物の探索は、私たちの健康に貢献できる可能性を秘めていることがいえる。そこで本研究では、海洋生物由来の生理活性物質の探索を行なった。

軟体動物 *Siphonaria* 属は傘型の殻をもち、潮間帯下部に生息する。殻によって物理的なものから身を守る一方、二次代謝産物であるポリプロピオネートを防御物質として生合成することが知られている。*Siphonaria* 属の一種であるキクノハナガイ (*Siphonaria sirius*) は傘型の殻をもつ体長 2 cm ほどの貝である。キクノハナガイは外敵から身を守る際、白色の粘液を分泌することで捕食から逃れる習性をもつことが分かっている。このことから、本研究では、キクノハナガイが分泌する白色粘液からヤツデヒトデ (*Coscinasterias acutispina*) に対する忌避物質の探索を行なった。



Yoshinone A

## 2. 沖縄県産未同定藍藻由来の新規化合物の探索

近年、医薬リード化合物の探索源として藍藻が注目されている。藍藻は真正細菌の一群であり、光合成によって酸素を生み出すという特徴をもつ。海水や淡水中に多く生息するが、陸上で増殖するものや動物や植物と共生するものもあり、地球上で非常に広く分布している。藍藻は生育環境によって特異な化学構造を示す化合物を生産し、それらの多くが多様な生理活性を示すことが知られている。例えば、海洋藍藻 *Leptolyngbya* sp. より単離された yoshinone A<sup>1)</sup> は 3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害活性を示すことが明らかとなっている。既存の脂肪に対して活性を示すことから、糖尿病や抗肥満薬のリード化合物として期待されている。この例からも明らかのように、藍藻由来の生理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。そこで本研究は、沖縄県に生息する藍藻から各種生理活性を指標に化合物を探索し、それらを医薬リードとして提供することを目的とする。

石垣島で採取した未同定ラン藻を含水メタノールで抽出し、その抽出物を酢酸エチルと水で分配した。酢酸エチル層を脱脂した後、ODS オープンカラムクロマトグラフィーにより分画した。得られた画分に活性試験を行ったところ、80% メタノール水溶液画分とメタノール画分に 3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害活性と HeLa 細胞増殖阻害活性を確認した。活性を指標に逆相 HPLC によって精製を進めた結果、3 種類の化合物を単離した。そのうちの 2 種は既知化合物であり、1 種は類縁体の新規化合物であった。本化合物について各種 NMR によって構造を決定した (Fig. 1)。



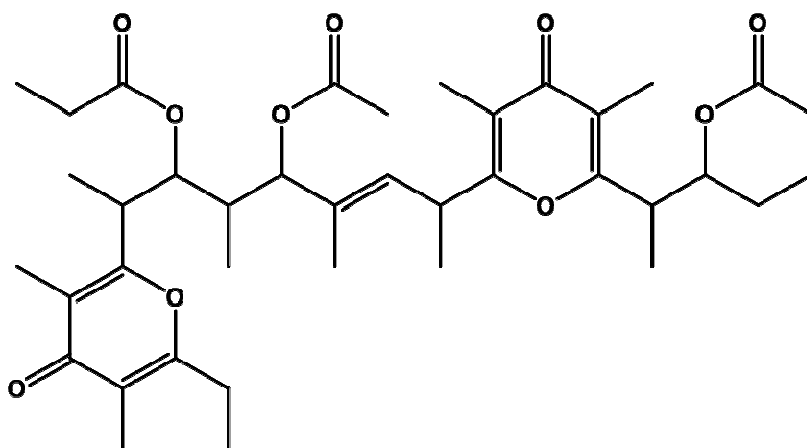


Fig.1 68-8-44 の平面構造

Yoshinone A の活性発現には非共役の $\gamma$ -ピロン環の存在が重要であるとされている。今回単離した化合物も非共役の $\gamma$ -ピロン環を有することから活性を示すのではないかと考えた。しかしながら、弱い阻害活性は示したものの、顕著な活性は見られなかった。

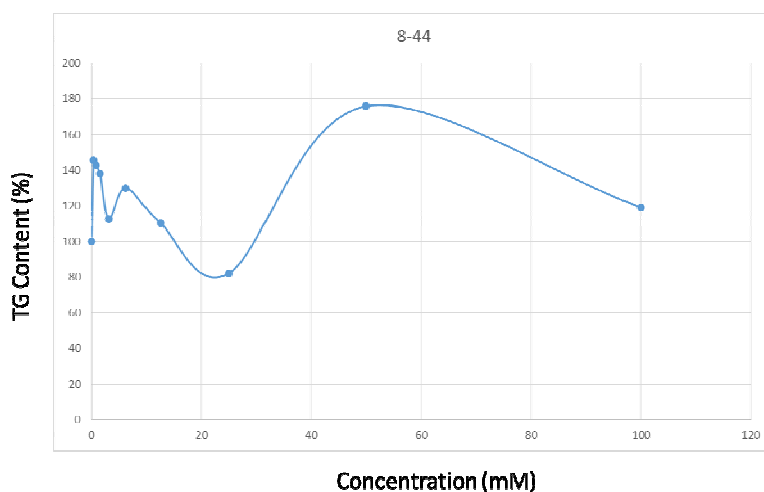


Fig.2 68-8-44 における 3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害活性

### 3. キクノハナガイが分泌する粘液からのヤツデヒトデに対する忌避物質の探索

神奈川県大磯町で採取されたキクノハナガイから棒で刺激を与え、分泌された白色粘液を海水で抽出したもの約 100 mL を材料として用いた。採取した粘液 100 mL(海水)と酢酸エチルで分配した。得られた酢酸エチル層を濃縮し、逆相 HPLC より 3つの画分に分離した。UV で高い吸収を示した画分(78-3-1, 2)について、HeLa 細胞増殖阻害活性試験を行った結果、弱い毒性を確認した。また、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの比較から、両化合物は類縁体であることが分かった。

今回単離した 2 種類の化合物に共通して、 $\gamma$ -ピロン構造を有することがわかった。このことから、 $\gamma$ -ピロンを生成する藍藻類を *Sihonaria* 属が食べることで、食物連鎖が蓄積し生体防御物質として作用しているのではないかと考えられる。

## 【背景・目的】

当研究室では DNA 二重鎖中のチミン - チミン (T-T) ミスマッチ塩基対間に Hg(II)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対を形成することを見出している<sup>1)</sup>(Fig. 1)。T-T ミスマッチと Hg(II)イオンの結合は高選択的であり、他の重金属イオンとは安定な複合体を形成しない。T-Hg(II)-T はワトソンクリック

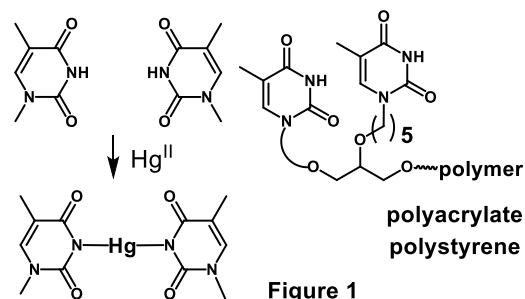
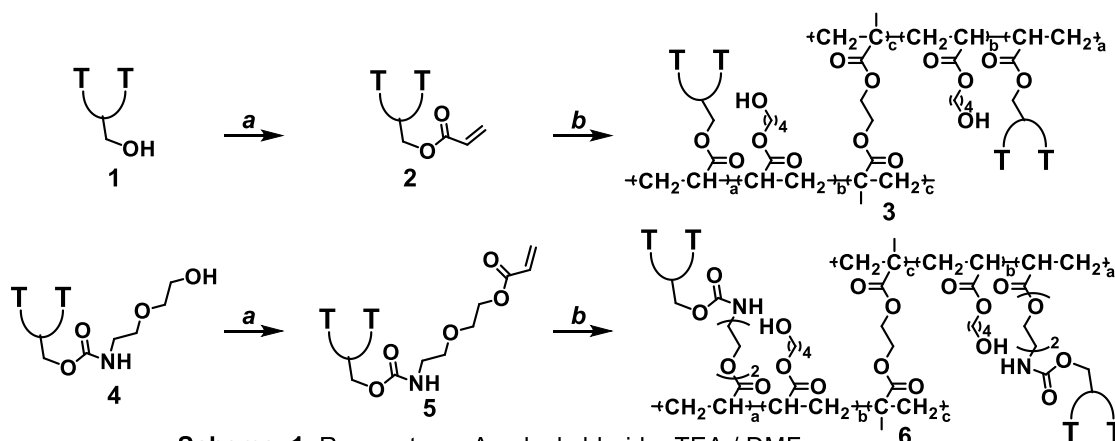


Figure 1

塩基対 AT 塩基対と同等かそれ以上の熱安定性を持つ<sup>2)</sup>。チミン残基を多く含む合成 DNA を高選択的 Hg(II)イオン除去剤として利用することが可能である<sup>3)</sup>。しかし、環境中の Hg(II)イオンを除去するには合成 DNA は高価であり、化学的、生物学的安定性も十分ではない。本研究室では、チミン残基がアルキルリンカーで架橋されたチミンダイマーを有する高分子 (Fig. 1) を合成し、その水銀イオン結合を検討してきた<sup>4,5)</sup>。本研究では、高分子の構造を改良するとともに、高分子カラムを作成して水銀イオン結合性を調べた。

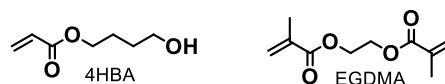
【実験・結果・考察】チミンダイマーを結合したポリアクリルエステル類 (TT-PA) の合成: チミンダイマー**1** 及びアクリル酸エステル**2** は、当研究室高崎の報告に準じて合成した<sup>4)</sup>。高崎の合成した高分子は、水溶液中の Hg(II)イオンを結合しなかった。水との親和性の向上を目指してポリマー中の成分比を検討した。**2** と 4HBA に、架橋剤を加えて高分子を得た。エンター**2** の高分子が、スパーテルで砕ける固体であり、水溶液中に沈んだ。



Scheme 1. Reagents: a; Acryloyl chloride, TEA / DMF.

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

Entry	TT 2	TT 5	4HBA	EGDMA
1	1		1	0
2	1		1	0.1
3	1		1	0.01
4	1		2	0.01
5		1	1	0.1



チミンダイマー結合ポリアクリルエステル合成における試薬の量比

Figure 2. TT-PA の合成

エントリー1~4 は高分子担体の形状と物性を変えたが、担体とチミンダイマーを結合するリンカーに着目し、水溶性リンカーを結合した高分子 **5** を得た（エントリー5）。

### Hg(II)イオン結合

チミンダイマー結合ポリアクリルエステル (TT-PA) の Hg (II) イオン結合性を調べた。Hg(II)イオンの検出には、当研究室・菅野の合成したピレン結合 Hg(II)イオンセンサーを用いた<sup>6)</sup>。このセンサーは Hg(II)イオンが存在するとセンサー中のピレンがエキシマー蛍光を発するため 485nm 付近の蛍光が強くなる。すなわち、TT-PA が Hg(II)イオンを結合し、溶液中の Hg(II)イオンが減少すると 485 nm の蛍光が小さくなる。

Hg(II)イオン溶液に TT-PA(高分子 **2**)

および **5** (高分子 **5**) を添加し、上清の Hg(II)イオンを調べた。高分子 **2** は Hg(II)イオンを結合しなかったが、高分子 **5** は Hg (II) イオンを結合した。チミンダイマーと高分子を結合するリンカーの極性を上げることで、水溶液中の Hg(II)イオンを結合する能力が向上した。高分子 **5** の見た目はゴム状で、高分子中のすべてのチミンダイマーが水に接しているとは言えない。また、カラムとして使用するのに不適であった。高分子の構造を改良することで、よりよい Hg(II)イオン結合剤となると期待される。

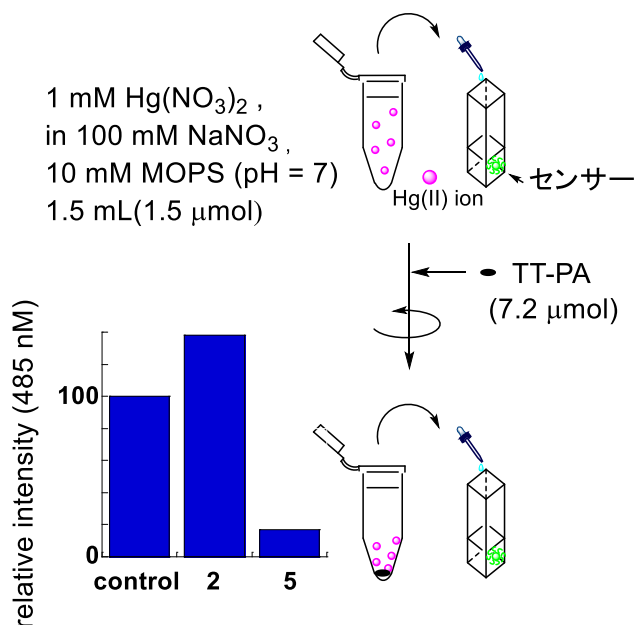


Figure 3. TT-PAのHg(II)イオン結合

### チミンダイマーを有するポリスチレン (TT-PS) の合成 :

当研究室の千葉の報告<sup>5)</sup>に準じて、オリゴエチレングリコール側鎖を持つポリスチレン樹脂 (TentaGel S-NH2) にチミンダイマーを結合した。

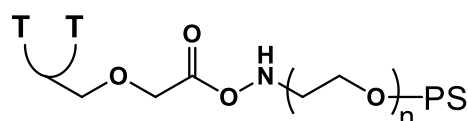


Figure 4. チミンダイマー結合PS

### Hg(II)イオン除去カラム

Fig. 3 の実験の要領で、Hg(II)溶液に TT-PS を添加し、時間ごとに Hg(II)イオンを検出した (Fig. 5)。TT-PS を添加して 1 分後には、水溶液中の Hg(II)イオンが検出されなくなった。TT-PS の Hg(II)イオン結合速度は、カラムとして使用するのに十分であることが分かった。

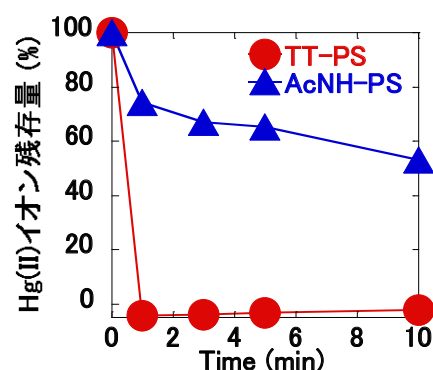


Figure 5. TT-PS の Hg(II)イオン結合速度

TT-PS を利用した Hg(II)イオン除去カラムを作成し、Hg(II)イオン除去性能を検討した。プラスチック製のカラム管に TT-PS を詰め、そこに Hg(II)イオン溶液を流し、溶出液の Hg(II)イオンを測定した (Fig. 6)。

コントロールとして空カラム (empty) と AcNH-PS を使用した。空カラムに水銀イオンを流した溶出液の Hg(II)イオン (empty ①) (intensity A) を 100% とした。

TT-PS カラ

ムは Hg(II)イオンを結合した。AcNH-PS には Hg(II)イオン結合能が見られなかった。Fig. 5 の実験では AcNH-PS の Hg(II)イオン結合が観察されたが、水溶液が流れるカラムでは、Hg(II)イオンが溶出したと思われる。

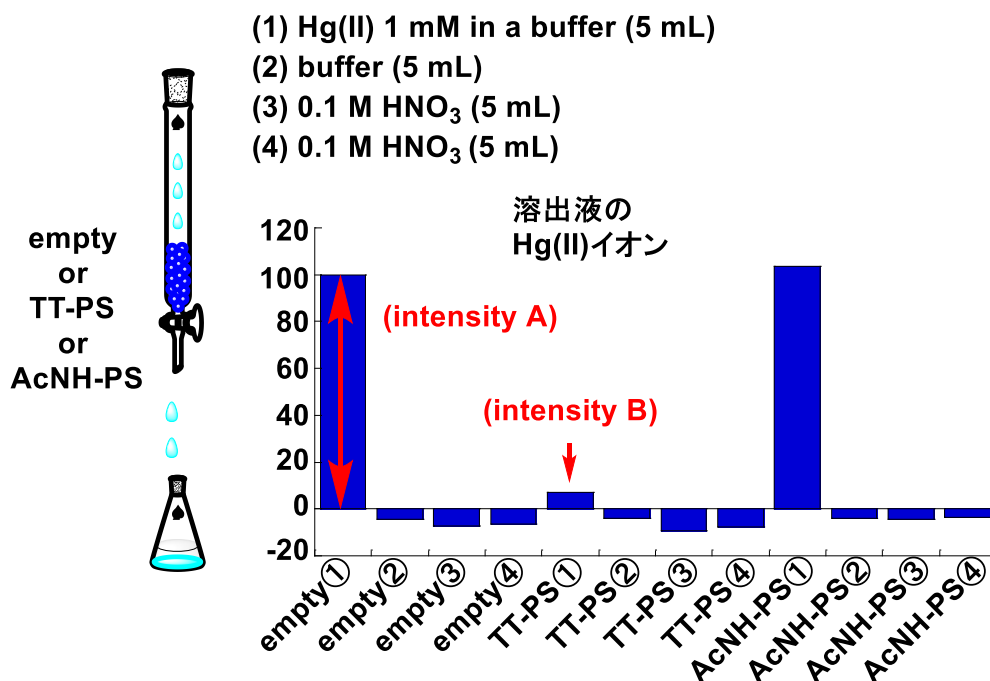


Figure 6. Hg(II)イオン除去カラム

TT-PS が再利用できることを確認する実験を行った。同一のカラムを用いて Fig. 6 の実験を繰り返した。空カラムの溶出液の Hg(II)イオン量 (intensity A) と TT-PS カラムの溶出液の Hg(II)イオン量 (intensity B) を図に示した (Fig.7)。0.1 M 硝酸溶液で処理することで Hg(II)イオンを除去すると、カラムは繰り返し Hg(II)イオンを結合することが分かった。

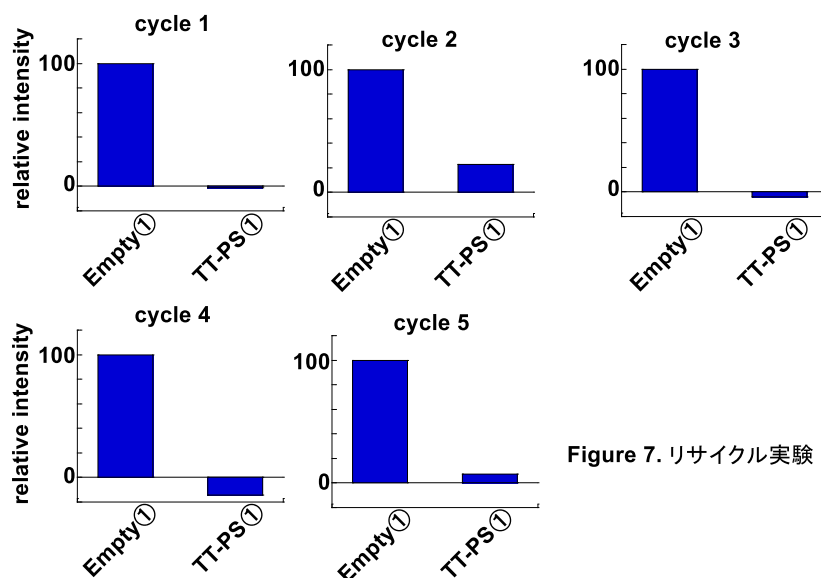


Figure 7. リサイクル実験

次に、他の金属イオン混合液中の Hg(II)イオンを選択的に結合することを確認した。カラムに金属イオン混合液を流し、溶出液の金属イオンを ICP-MS で測定した (Fig. 8)。空カラムの実験をコントロールとした。Hg(II)イオンが選択的に

結合したことを明示する結果となった。

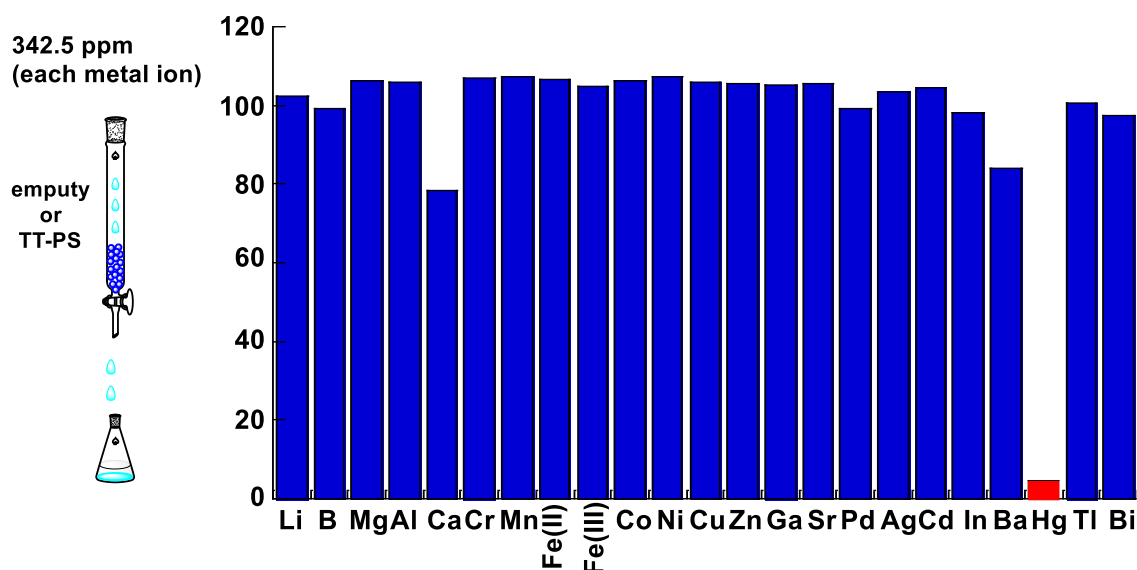


Figure 8. ICP-MS

### まとめ

チミンダイマー結合 PS (TT-PS) は、高い Hg(II)イオン結合性を有し、他の金属イオン存在下でも影響されることなく、高選択的に Hg(II)イオン除去を結合した。ポリアクリルエステルにチミンダイマーを結合した高分子 (TT-PA) は、水溶液中の Hg(II)イオンと結合するものを合成することが出来た。今のところ、形態的にカラムとすることは出来ない。今後、担体の構造を改良する必要がある。

### 【参考文献】

- 1) Y. Miyake, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173.
- 2) H. Torigoe, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13218 – 13225.
- 3) M. Kuriyama, *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **2014**, *62*, 709–712.
- 4) 高崎俊一、2013年度 神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻修士論文
- 5) 千葉鉄弘、2014年度 神奈川大学工学部物質生命化学科卒業論文
- 6) 菅野まどか、2014年度 神奈川大学工学部物質生命化学科卒業論文

### 【学会発表】

- 1) 「チミンダイマーの合成と水銀イオンの結合」太田健太郎、高崎俊一、岡本到、實吉尚郎、小野晶、第 67 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム 2014 年 5 月(慶応大学日吉キャンパス)。
- 2) “Synthesis and Hg(II) ion binding of a thymine dimer” Kentaro Ohta, Shunichi Takasaki, Itaru Okamoto, Hisao Saneyoshi and Akira Ono, 2014 ISACS14 Challenges in Organic chemistry, August, 2014(Shanghai).
- 3) “Mercury ion binding properties of polymers carrying thymine dimer residues” Kentaro Ota, Tetsuhiro Chiba, Hisao Saneyoshi, Akira Ono, *The 41th International Symposium on Nucleic Acid Chemistry*, November, 2014(Kitakyushu).

【緒言】核酸医薬はオリゴヌクレオチド(短鎖核酸)を基本骨格とする医薬品の総称である。しかしながら、数十年にわたり開発研究が行われてきたが、市場に出た例はわずか3例しかない。その主な原因として(a)オリゴヌクレオチドが血中で不安定であり容易に分解されてしまうこと、(b)糖-リン酸バックボーン上に多数の負電荷を有するポリアニオン性分子であるため疎水性である細胞膜を透過しにくいこと、(c)標的組織選択的なデリバリーが難しい、などが挙げられる。

核酸医薬の実用化に向けた方法論の一つにプロドラック型オリゴヌクレオチド(Prooligo)がある<sup>[1]</sup>。Prooligoは、リン酸部が生分解性保護基で保護された核酸誘導体である。保護基を結合することにより細胞膜透過性が向上する。さらに、病原細胞内に到達したとき、保護基が除去されて薬理効果を発揮する。本研究では、保護基の脱保護のトリガーとして細胞内環境に注目した。基本的に細胞内は還元的であり体細胞内にはチオール類の1つグルタチオンが高濃度で存在する<sup>[2]</sup>。また、癌細胞内は、低酸素環境であり、還元反応が起こりやすいことが知られている。これらの細胞内環境をトリガーとして脱保護される保護基の開発を試みた(Fig. 1)。アルキン残基を有する保護基を核酸医薬に結合し、アルキンの反応性を利用して機能性基を結合する手法を検討した。単一のプロオリゴヌクレオチドから多様な機能性プロオリゴヌクレオチドの合成が可能になる。機能性基を結合することで、薬物動態が改善されることが期待される。

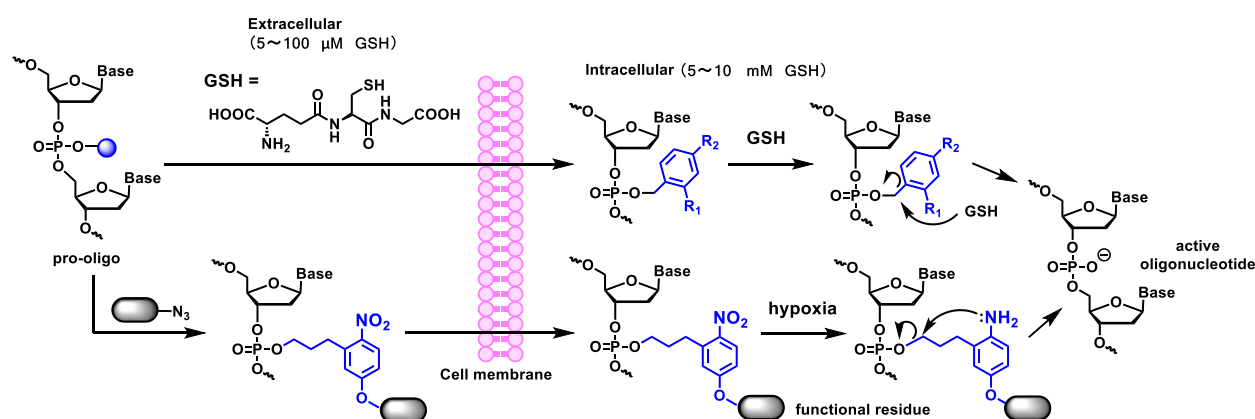


Figure 1. Schematic representation of the expected behavior of pro-oligonucleotides

### 【実験・結果】

#### リン酸ジエステルに結合したベンジル型保護基の脱離に及ぼすグルタチオンの効果

リン酸ジエステル部位に各種ベンジル基を有するチミジル酸2量体をモデル化合物とし、バッファー中グルタチオン存在下/非存在下での脱保護反応を検討した(Fig. 2)。インキュベーション時間と、残存する保護体の割合(residual ratio)をプロットした。バッファー中において、ベンジル基は不安定なのに対し、電子吸引性置換基を導入することにより安定性が向上した。DNA合成機を用いて、長鎖の保護体の合成を試みたが、合成中にベンジル保護基が脱離した。ベンジル型保護基のプロオリゴヌクレオチドへの応用を断念した。

Development of hypoxia-activated protecting groups for synthesis of pro-oligonucleotides.

Kazuhiko KONDO (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

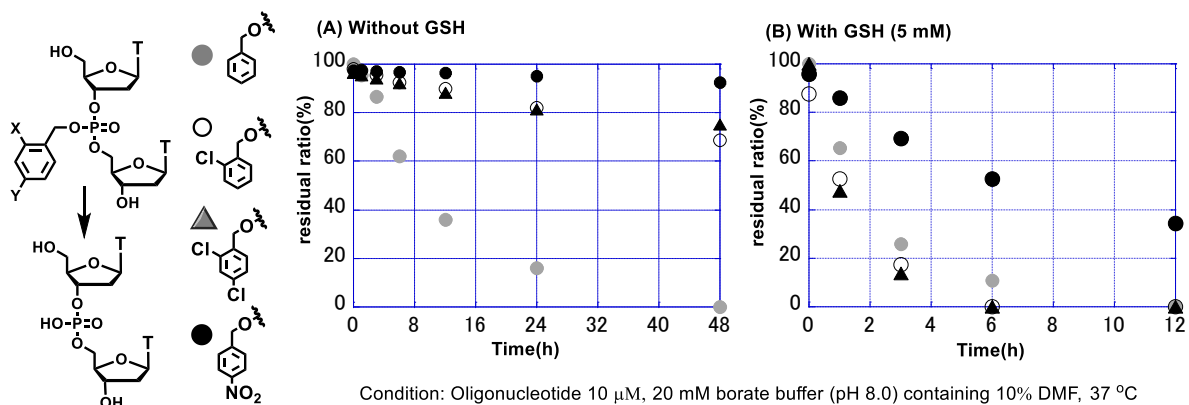


Figure 2. Residual ratio versus incubation time in buffer alone (A) or in the presence of 5 mM GSH (B).

### 機能性をもち低酸素条件下で脱保護される保護基を有するオリゴヌクレオチドの合成法の開発

当研究室の池谷は、ニトロ基が還元されることで脱離するリン酸ジエステル保護基を報告した<sup>[3]</sup>。本研究では、アルキン残基を組み込んだ保護基を有するホスホロアミダイトユニット **1** を合成し、オリゴヌクレオチドへ導入した。固相担体上のオリゴヌクレオチド(CPG-supported ODNs)に対し、クリック反応を用いて種々の機能性基( $\alpha$ -トコフェロール、N-アセチルガラクトサミン(GalNAc)、クマリン 343、 etc.) を結合させた。濃アンモニア水で処理しリン酸部の保護基を除去するとともに固相担体からの切り出しを行い、ODN 1~3 を得た (Fig. 3)。これら機能性基は核酸医薬開発に使用されており、簡便な結合手法が望まれていた。 $\alpha$ -トコフェロールは脂溶性ビタミンの一つで種々の機構により肝臓に選択的に吸収される<sup>[4]</sup>。GalNAc は、肝実質細胞の細胞膜表層に存在するアシアロ糖タンパク質受容体に強く認識され、肝臓への取り込みを促進するリガンドとして広く用いられている<sup>[5]</sup>。さて、クマリン 343 の目的は異なる。核酸医薬(260 nm)とは異なる極大吸収波長(444 nm)を持つので、脱保護反応の解析に利用するために合成した (Fig. 4)。

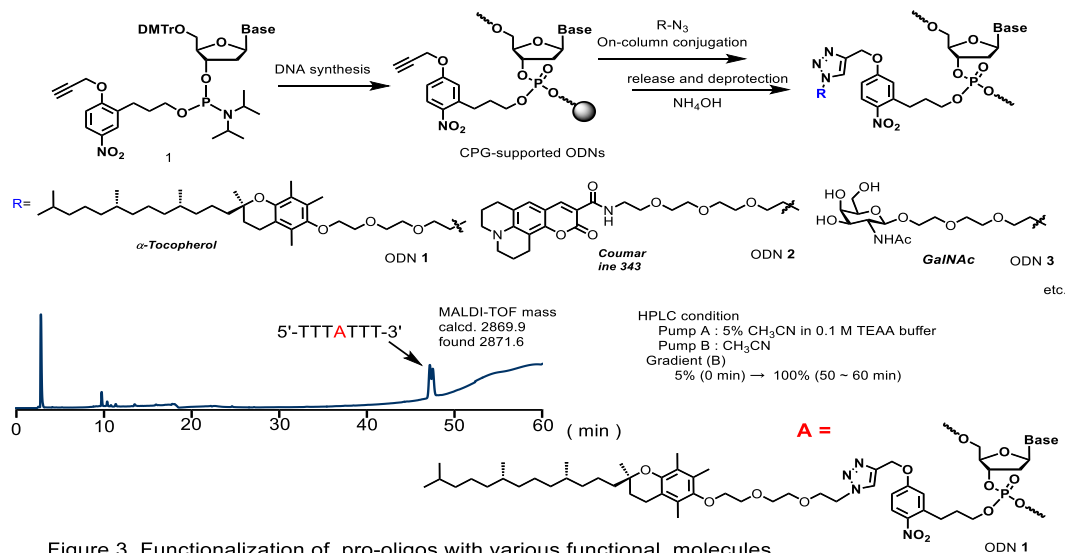


Figure 3. Functionalization of pro-oligos with various functional molecules

池谷は、保護基が環化反応を経由して脱保護されると提案しているが、環化生成物の単離には至っていない。脱離体の吸光度が小さいため、HPLC で検出できなかったと考えられる。クマリン 343 を結合することで、脱離体が吸収を持ち、HPLC で検出されると期待した。ODN2 をニトロレダクターゼで処理したところ、50 分付近に新たなピーク (点線囲い) を確認した。このピークを分取し、吸光スペクトル測定ならびに ESI-TOF mass 測定に用いた (Fig. 4)。ESI-TOF mass のピークより、合致する化合物として化合物 **2** を推定した。これはニトロ基が還元されて生じたヒドロキシルアミ



ノ基が保護基上のプロピル側鎖の末端炭素を攻撃し、環化を伴って脱離し、さらに、酸化されて生じると考えた。

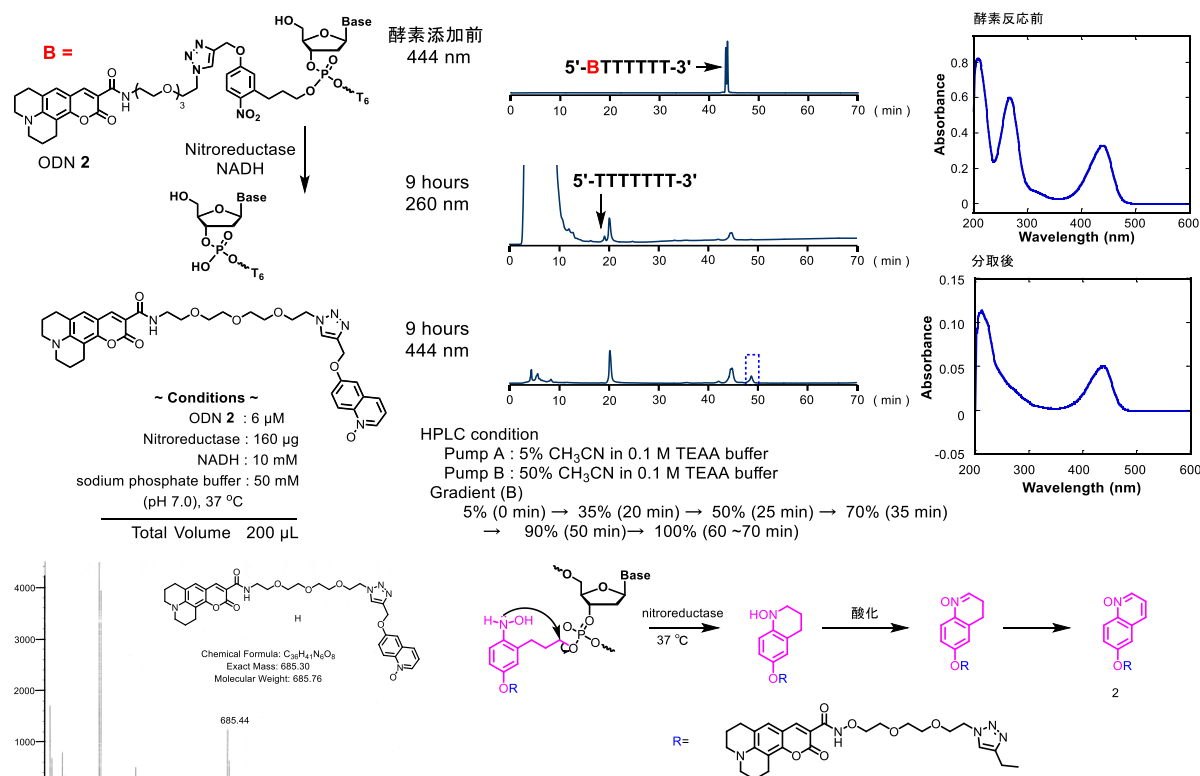


Figure 4. Functionalization of pro-oligos with Coumarin 343 and bioreductive deprotection

$\alpha$ -トコフェロールやN-アセチルガラ

クトサミンを結合した保護基も、還元条件下で脱保護されることを確認した。ここではODN3の脱保護を示す。

Nitroreductase で処理し、反応を HPLC で追跡した(Fig. 5)。2 時間後、ニトロ基がアミノ基 (ヒドロキシルアミノ基) に還元されたと思われるピーク (ODN3') 並びに脱保護されたチミジル酸 7 量体が観測された。6 時間後、ODN3 および

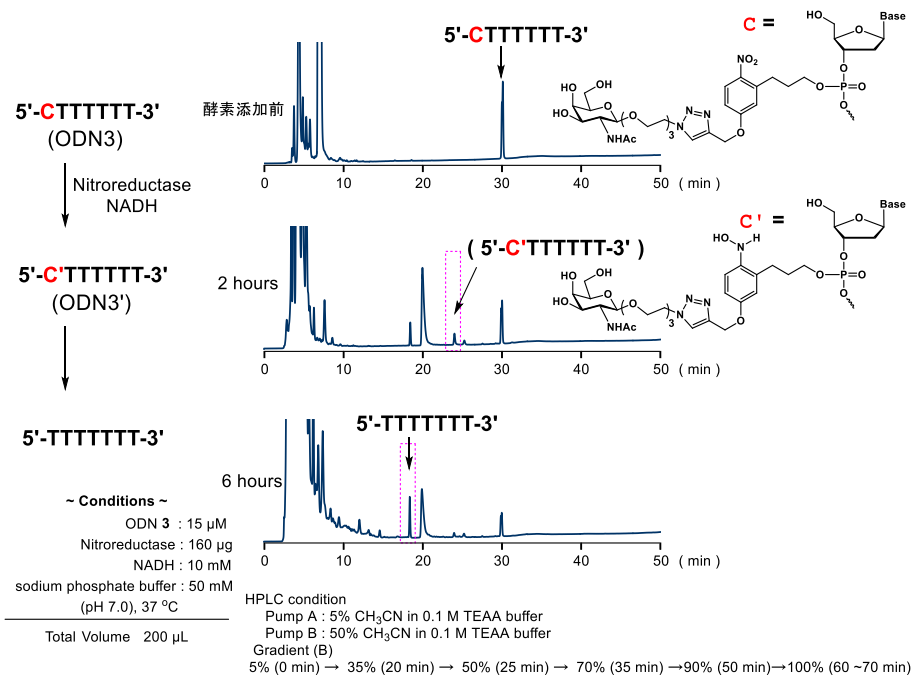


Figure 5. Bioreductive deprotection of protecting group bearing N-acetyl galactosamine moiety ODN3'のピークはさらに減少し、チミジル酸 7 量体のピークが増加した。

Akinc らは、リンカーを介して 3 残基の GalNAc を結合させた糖クラスターを核酸医薬に結合させると、細胞取り込みが上昇することを報告した<sup>[6]</sup>。ホスホジエステルの保護基に GalNAc を結合することで、ODN に結合する GalNAc の数を増加させることが容易である。GalNAc を並べた ODN4 並びに ODN5 を合成した(Fig.6)。

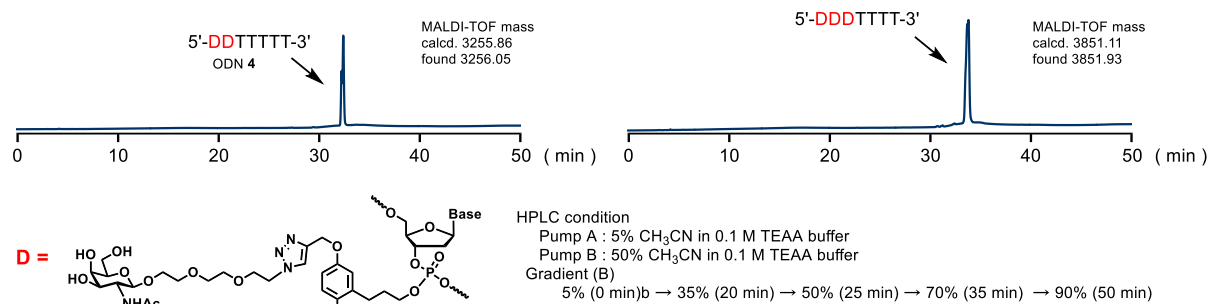


Figure 6. Functionalization of pro-oligos with GalNAc

【総括・展望】本研究では、細胞内の還元条件をトリガーとして脱保護される保護基を結合したプロドラック型オリゴヌクレオチドの合成法を開発した。ベンジル基に電子吸引性保護基を結合することで、保護体の安定性が向上した。しかし、ベンジル基を有するオリゴヌクレオチドの安定性が十分ではなく、長鎖 DNA に導入することは出来なかった。機能性を有し低酸素条件下で脱保護される保護基の結合した DNA の簡便な合成法を開発した。オリゴヌクレオチドにアルキン残基を有する保護基を結合し、アルキンの反応性を利用して機能性基を結合した。多様な機能性基を有するプロオリゴの合成に利用可能である。培養細胞やモデル動物を用いた核酸医薬の薬物動態解析に利用されることを期待している。

#### 【Reference】

- [1] Bologna, J. C.; Vives, E.; Imbach, J. L.; Morvan, F. *Antisense Nucleic Acid Drug Dev* **2002**, *12*, 33.
- [2] Alton, M., Mary, E. A., *Ann. Rev. Biochem.*, **1983**, *52*, 711.
- [3] 池谷浩一, 神奈川大学修士論文, 2015年2月。
- [4] Kazutaka, N. *et al*, *Molecular Therapy*, **2008**, *16* (4), 734.
- [5] Nair, J. K. *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 16958.
- [6] Akinc, A. *et al*, *Molecular Therapy*, **2010**, *18* (7), 1357.

#### 【学会発表】

- (1) 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」 第 67 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム 2014 年 5 月 (神奈川) [口頭]
- (2) Kazuhiko Kondo, Akira Ono, Hisao Saneyoshi, "Development of the benzyl type protecting groups for phosphodiester moieties in oligodeoxyribonucleotides" 2014 ISACS14 Challenges in Organic Chemistry, August, 2014 (Shanghai) [ポスター]
- (3) Kazuhiko Kondo, Koichi Iketani, Yuki Hiyoshi, Akira Ono, Hisao Saneyoshi, "Development of the benzyl type protecting groups for phosphodiester moieties in oligodeoxyribonucleotides" The 41<sup>th</sup> International Symposium Nucleic Acids Chemistry, November, 2014 (福岡) [ポスター].
- (4) Kazuhiko Kondo, Koichi Iketani, Akira Ono, Hisao Saneyoshi, "Reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides" The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), December, 2015 (ハワイ)[ポスター].

#### 【発表論文】

Hisao Saneyoshi, Kazuhiko Kondo, Naoki Sagawa, Akira Ono, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2016**, *26* (2), 622.

■ INTRODUCTION

近年、資源・環境問題の観点から、化石燃料に代わるエネルギー源として水素が注目されている。しかし、今現在、水素の大部分は、副生成物として一酸化炭素の生成を伴う天然ガスの水蒸気改質によって製造されている。そのため、化石燃料の代替エネルギーとするには、より環境負荷の小さな水素製造法の確立が必要不可欠である。そこで、太陽光エネルギーを利用した水の分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) により水素を得る、ある種の人工光合成の確立に期待が寄せられている。しかしながら、水の分解反応における2つの素反応(還元側:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , 酸化側:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ )のうち、酸化側の反応は4電子-4プロトン過程であるため、その反応障壁は高く、可視光を利用してこれら2つの反応を同時に進行させることは容易ではない。したがって、可視光を利用した水の分解反応の実現を目指した現在の金属錯体分野の研究は、多くの場合、還元側の水素生成反応と酸化側の酸素生成反応に分けて行なわれており、その片方である可視光による水の還元反応は、励起された光増感剤(PS)が消光される際の酸化還元電位を駆動力とし、酸化側の反応に代わって電子を供給する犠牲電子供与体(SED)が共存する多成分系(Figure 1)において進行するものが主に報告されてきた。そのような光水素生成系におけるプロトン還元触媒として、最近、Eisenbergらは、ノンイノセント型錯体として代表的なコバルト-ジチオレン錯体をはじめとして、モリブデンやニッケルのノンイノセント型錯体が、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、アスコルビン酸、水を含むアセトニトリル溶液またはフルオレセインおよびTEOA(トリエタノールアミン)を含む水溶液の光水素生成系において有効な触媒として機能することを報告しており<sup>1-4</sup>、その高い触媒活性には、配位子のノンイノセントな電子状態が寄与している可能性を指摘している。

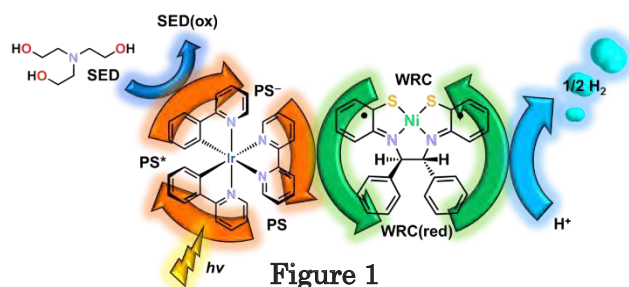


Figure 1

一方、当研究室では、ベンゾチアゾリン類を配位子とすることで種々の含硫シッフ塩基錯体をこれまでに合成してきた。例えば、2-フェニルベンゾチアゾリンと酢酸ニッケル(II)を反応させることで、平面4配位の含硫シッフ塩基ニッケル錯体を得られ、さらにそのシッフ塩基錯体をトルエン中にて還流すると、そのイミン炭素間での結合の組み換えを介して、2つの不斉炭素を含むN,S配位のノンイノセント型ニッケル錯体へと異性化することが報告されている<sup>5</sup>。また、そのようなノンイノセント型ニッケル錯体は、溶液中において、その不斉炭素間の結合の開裂をともなって対応するシッフ塩基錯体へと異性化することも報告されていることから<sup>6</sup>、これらの錯体は、溶液中において平衡状態にあるといえる。それらノンイノセント型錯体は、自然電位よりも還元側に2組の可逆的な酸化還元波を示し(Figure 2)、Wiegardtらの報告に基づけば<sup>7-9</sup>、その可逆的な酸化還元挙動は、主に配位子に由来する半被占分子軌道(SOMO)へ電子が入り出すことに起因していると考えられる。したがって、そのノンイノセント型ニッケル錯体は、その配位子部分が電子プールとして機能すると考えられるため、水素生成反応における有効な触媒となることが期待され、実

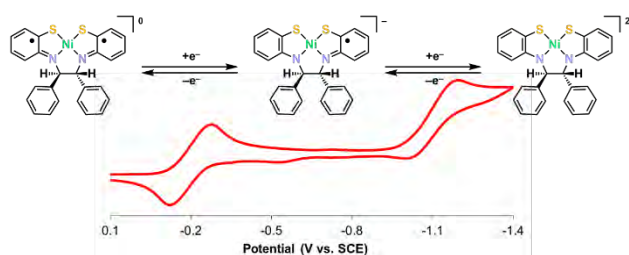


Figure 2

際,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ を光増感剤, TEOA を犠牲電子供与体として含む光水素生成系 (**Figure 1**)において触媒作用を示すことが報告された<sup>10</sup>。

そこで本研究では, シッフ塩基およびノンイノセント型ニッケル錯体に置換基を導入することにより, それらの間での平衡を一方に大きく傾け, そのことが触媒活性に与える影響を調査した。また, 置換基を導入したノンイノセント型ニッケル錯体の電気化学的測定およびそれらの錯体に還元剤を用いて化学的に還元することで得られた化学種の分析からノンイノセント型ニッケル錯体の触媒的な水素生成機構を推定することを目的とした。

## EXPERIMENTAL SECTION

既報の方法によって, 側鎖フェニル基に置換基を有していない含硫シッフ塩基ニッケル錯体 (**S-H**) およびノンイノセント型ニッケル錯体 (**N-H**) を合成した。また, 側鎖フェニル基の 3,5-位に塩素原子を導入した **S-Cl**, **N-Cl** および同様の位置にメチル基を導入した **S-Me**, **N-Me** を, 対応する 2-フェニルベンゾチアゾリン誘導体より合成した。合成した錯体は, 単結晶 X 線構造解析 (**S-Cl** および **N-Me** を除く), <sup>1</sup>H NMR, UV-vis-NIR, CHN 元素分析により同定した。ノンイノセント型ニッケル錯体をプロトン還元触媒とした水の光還元反応は, 光増感剤として  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$ , 犠牲電子供与体として TEOA を含む THF/H<sub>2</sub>O/TEOA の混合溶媒中にて, 400 nm 以上の可視光を照射することによって行い, 発生した水素は GC により 1 時間毎に定量した。ノンイノセント型錯体の電解触媒的なプロトン還元作用についての調査は, プロトン源として酢酸を添加した CV 測定により行った。ノンイノセント型ニッケル錯体の還元体は, 窒素雰囲気下, ジクロロメタン中にて,  $[\text{CoCp}_2]$  および  $[\text{CoCp}^*_2]$  を反応させることで合成し, 単結晶 X 線構造解析, <sup>1</sup>H NMR, UV-vis-NIR, CHN 元素分析により同定した。

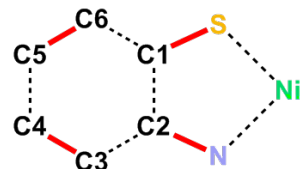
## RESULTS AND DISCUSSION

合成した錯体のうち, **S-H**, **N-H**, **N-Cl**, **S-Me** については, 単結晶 X 線構造解析により目的の構造の錯体を得られていることが確認できたが, **S-Cl** および **N-Me** については, 単結晶を得ることができなかったため, <sup>1</sup>H NMR および UV-vis-NIR により目的物であることを確認した。**S-H** および **N-H** の配位平面内の結合距離に着目すると, **N-H** は, 実線で示した部分の結合距離が **S-H** に比べて短くなっており (**Table 1**), この結果は, **N-H** の配位子がジラジカルであることを支持している。

得られたノンイノセント型錯体の THF 中における安定性を UV-vis-NIR の経時変化により調べたところ, **N-Me** ではノンイノセント型錯体に特徴的な LLCT 遷移に帰属される吸収帯の吸光度が, 最終的に 1/10 程度まで減少し, それに代わって平面正方形ニッケル(II)錯体に特徴的な d-d 遷移に帰属される吸収帯が現れた。これはノンイノセント型錯体の大部分がシッフ塩基錯体へと異性化したことを示している。一方, **N-Cl** では, それほど大きなスペクトルの変化は見られなかった。LLCT 遷移

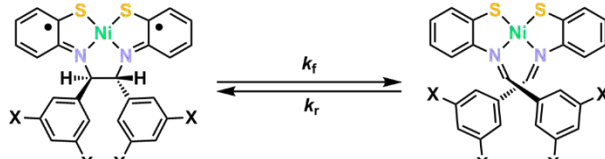
に帰属される吸収帯のモル吸光係数の変化より, ノンイノセント型錯体の異性化速度定数および平衡時における存在比を算出した (**Table 2**)。その結果, **N-Cl** は **N-H** よりも僅かではあるが, ノンイノセント

Table 1



	[N-H] (Å)	N-H (Å)	S-H (Å)
S-C1	1.758	1.724	1.762
N-C2	1.381	1.349	1.434
C3-C4	1.394	1.375	1.392
C5-C6	1.392	1.372	1.384

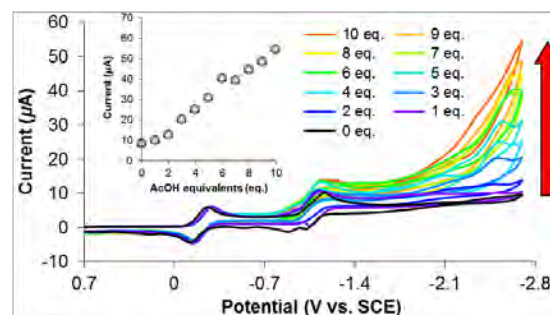
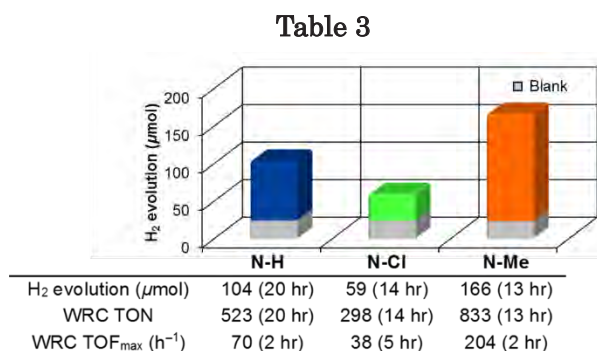
Table 2



	$k_f$	$k_r$	
<b>N-H</b> (83.6%)	$1.98 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$1.01 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	<b>S-H</b> (16.4%)
<b>N-Cl</b> (87.2%)	$4.96 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$3.36 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	<b>S-Cl</b> (12.8%)
<b>N-Me</b> (11.9%)	$6.94 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$9.36 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	<b>S-Me</b> (88.1%)

型錯体の安定性が高く、それとは対照的に、**N-Me** はシッフ塩基錯体の側へ大きく平衡が傾いていた。

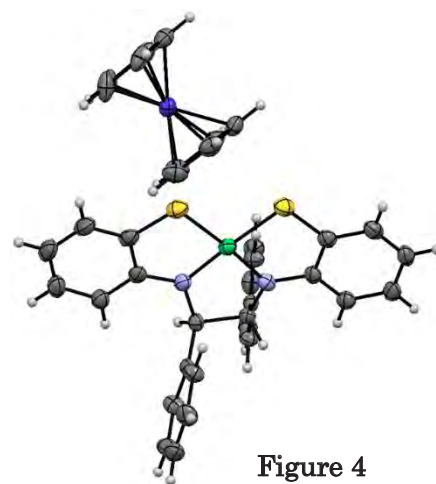
UV-vis-NIR の経時変化からは、**N-Cl** は **N-H** よりも有効な触媒となることが期待されたため、それらのノンイノセント型錯体を光水素生成系におけるプロトン還元触媒として用いた。どの錯体を用いた場合でも、触媒的な水素の発生が認められたが、予想に反して **N-Cl** は最も低い触媒活性を示した (Table 3)。それに対し、ノンイノセント型錯体が不安定な **N-Me** が最も高い触媒活性を示し、その TON は 833 に達した。



**Figure 3**

それらノンイノセント型錯体の電解触媒的なプロトン還元作用についても調査するため、プロトン源として酢酸を添加した CV 測定を行った。どの錯体においても 2 電子還元目の酸化還元波よりもさらに還元側に新たな還元波として触媒電流が観測された。しかし、**N-Me** (Figure 3) および **N-H** では、触媒電流が酢酸の量に比例して直線的に増加したのに対し、**N-Cl** のみ、添加の初期段階において直線的な電流値の増加が見られなかった。光触媒的なプロトン還元および電解触媒的なプロトン還元において類似の傾向が見られたため、その原因はノンイノセント型ニッケル錯体の電気化学的性質とその触媒的な水素生成機構にあると考えられる。

そこでノンイノセント型ニッケル錯体の還元体の単離を試みた。**N-H** に 1 当量の [CoCp<sub>2</sub>] を反応させることで深緑色の粉体が得られ、その粉体を再結晶することにより深緑色のブロック状結晶が得られた。その結晶の単結晶 X 線構造解析を行った結果、還元を受けてモノアニオンとなった [N-H]<sup>-</sup> が 1 つに対し、カウンターカチオンとして [CoCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> が 1 つ存在していた (Figure 4)。その配位平面内の実線で示した部分の結合距離は、還元前の **N-H** に比べて長くなり、**S-H** の結合距離に近くなっていることから (Table 1)、還元されたのは配位子であると考えられる。また、得られた粉体の固体 ESR (Figure 5) は、既報の結果<sup>11</sup> に類似した quasi-rhombic なシグナルを示し、UV-vis-NIR においても、LLCT 遷移に帰属される吸収帯のモル吸光係数が大きく減少していた。これらのことから、分光学的にも還元された際に電子は主に配位子に由来する軌道へ入ったものと考えられる。[CoCp<sub>2</sub>] を用いた還元により、1 電子還元体を単離することができたため、[CoCp\*<sub>2</sub>] を用いて 2 電子還元体の生成を試みた。[CoCp\*<sub>2</sub>] の酸化電位は、-1.48 V vs. SCE であり、これは **N-H** の最も還元側の酸化還元波より還元側に位置しているため、2 電子還元体が得られると期待した。しかし、**N-H** に対し、2 当量の [CoCp\*<sub>2</sub>] を用いることで得られた深緑色の粉体は、種々の分光学的測定の結果から、[CoCp\*<sub>2</sub>]<sup>+</sup> をカウンターカチオンとする 1 電子還元体であると考えられ、2 電子還元体の生成は確認できなかった。そこで、CV において 2 つの酸化還元波が **N-H** よりも 0.1 V ほど酸化側に位置している **N-Cl** を用いれば、2 電子還元体を生成させることができるのではないかと期待した。**N-Cl** に対し、2 当



**Figure 4**

量の[CoCp\*<sub>2</sub>]を用いたところ、暗カーキ色の粉体が得られ、さらに再結晶により、黒色の柱状結晶と黄色のブロック状結晶がほぼ同量得られた。しかし、単結晶 X 線構造解析により、黒色の結晶は[CoCp\*<sub>2</sub>]<sup>+</sup>をカウンターカチオンとする[N-CI]<sup>-</sup>、黄色の結晶は[CoCp\*<sub>2</sub>]Clであり、種々の分光学的測定の結果から、2電子還元体の生成は確認できなかった。

これまでに得られたノンイノセント型ニッケル錯体の電気化学的測定およびその1電子還元体の

分析結果からN-Hの触媒的な水素生成機構を推定した。N-Hの1電子還元目の電位は、水のPourbaix図において、水の安定領域の内側に位置しているため、熱力学的にはプロトンを還元することはできない。実際、[N-H]のUV-vis-NIRスペクトルはプロトン存在下でもほとんど変化を示さなかった。それに対し、2電子還元目の酸化還元波は、ほぼ全てのpHにおいて水の安定領域の外側に位置しているため、その過程で生成した還元体とプロトンとの反応により、2電子還元1プロトン付加体が生成し、それがさらに還元されることで水素生成につながったと考えられる。一方、Eisenbergらは、窒素ドナーへプロトンが付加した錯体を経由してヒドリド錯体が生成することを報告しているが、N-Hでは窒素に側鎖が結合しているため、その窒素ドナーはプロトン供与サイトとして機能しにくいと考えられる。したがって、2電子還元体とプロトンの反応から直接ヒドリド錯体が生成し、そのヒドリド錯体が1電子還元されることでフリーのプロトンと反応して水素と1電子還元体が生成したと考えられる(Scheme 1)。この反応機構の下では、還元前の錯体が触媒サイクルに含まれていないため、N-Meで見られたような異性化は起こりにくく、また、N-CIがそれほど触媒活性を示さなかったのは、熱力学的にヒドリド錯体を形成しにくいことに起因していると考えられる。

## REFERENCES

- (1) McNamara, W.R.; Han, Z.; Alperin, P. J.; Brennessel, W.W.; Holland P.L.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15368–15371.
- (2) McNamara, W. R.; Han, Z.; Yin, C. J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 15594–15599.
- (3) Eckenhoff, W. T.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9860–9869.
- (4) Das, A.; Han, Z.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1397–1406.
- (5) Kawamoto, T.; Kuma, H.; Kushi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1599–1606.
- (6) Kawamoto, T.; Suzuki, N.; Ono, T.; Gong, D.; Konno, T. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 668–670.
- (7) Herebian, D.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012–10023.
- (8) Bachler, V.; Olbrich, G.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179–4193.
- (9) Sproules, S.; Kapre, R. R.; Roy, N.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363* 2702–2714.
- (10) 三觜学, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2013).
- (11) Blanchard, S.; Neese, F.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3636–3656.

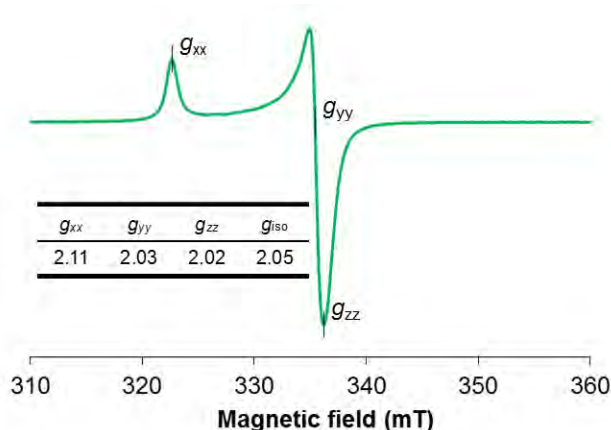
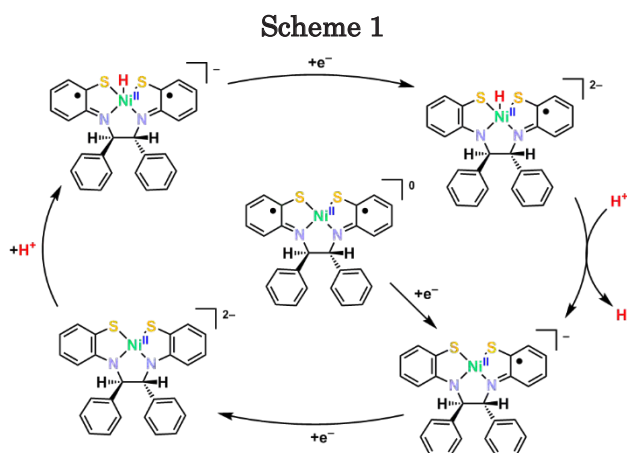


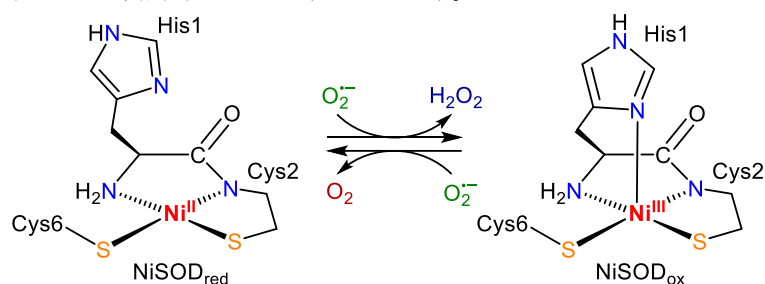
Figure 5



## □ Introduction

ヒトのような好気性生物は、酸素代謝の過程において超酸化物アニオン ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) などの活性酸素種を生成することは避けられない<sup>[1]</sup>。そのため、好気性生物の体内では様々な酵素を発達させ、このような活性酸素種を分解・無害化することにより、長い寿命を獲得できたと考えられている。その酵素の一つである超酸化物不均化酵素 (Superoxide dismutase, SOD) は、活性中心である金属イオンの酸化還元反応により  $\text{O}_2^{\cdot-}$  を過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) と分子状酸素 ( $\text{O}_2$ ) へと不均化する働きを示す<sup>[2]</sup>。その SOD は大きく 3 つのタイプに分類される。1 つ目は、ヒトの体内にも含まれている CuZnSOD<sup>[3]</sup> であり、His-イミダゾール基によって架橋された二核金属中心を有している。2 つ目は MnSOD<sup>[4]</sup> と FeSOD<sup>[5]</sup> であり、異なる金属中心を有しているが、同じアミノ酸残基を有しているため、同じタイプの SOD として分類されている。そして、3 つ目のタイプとして NiSOD<sup>[6]</sup> が近年発見された。この NiSOD は、N/O 配位の他の SOD と異なり、硫黄原子が配位した珍しい金属酵素である (Scheme 1)。

結晶学的測定により、NiSOD のコア部分の配位環境が明らかとなっている。還元状態 ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) では、His 残基のアミノ窒素原子とペプチド骨格のアミド窒素原子、および Cys 残基のチオラト硫黄原子が配位した四配位平面型構造である。



Scheme 1. Superoxide disproportionate reaction by NiSOD.

酸化状態 ( $\text{Ni}^{\text{III}}$ ) では、それに加えて His

残基のイミダゾール窒素原子がアピカル位に配位した五配位四角錐型構造である。これらの状態間での酸化還元反応により  $\text{O}_2^{\cdot-}$  の不均化をもたらすが、その詳細な触媒機構は検討段階にある<sup>[6-8]</sup>。

NiSOD は以下のような特徴を有する: (i) 金属-システインが酸化を受けやすいにも関わらず、好気性条件下において SOD 活性を示す。アミド窒素原子を有する  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$  錯体は、アミン窒素原子を有する場合と比較して HOMO の硫黄原子上に占める割合が低く、スルフィナト種の形成が抑制されることが報告された<sup>[8]</sup> (ii) ニッケル錯体においては報告例の少ない高原子価の  $\text{Ni}^{\text{III}}$  状態を安定に取りうる。結晶学的に確認された  $\text{Ni}^{\text{III}}$  錯体の例は数少ない<sup>[9]</sup> (iii)  $\text{O}_2^{\cdot-}$  の不均化反応において、ニッケル中心とアピカル位のイミダゾール窒素原子との間は結合と開裂を繰り返す。アピカル位のイミダゾール基に電子供与基または求引基を導入したペプチドモデルにおいて、ニッケル中心との相互作用が弱いほど触媒反応速度が上昇することが報告された<sup>[8]</sup>。

合成したモデル錯体を実際に  $\text{O}_2^{\cdot-}$  と反応させ、不均化触媒としての機能についても検討されてきた。NiSOD<sub>red</sub> と同様な  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$  錯体は、過剰量の超酸化カリウム ( $\text{KO}_2$ ) に対して反応を示さなかった<sup>[10]</sup>。これは、 $\text{Ni}^{\text{III}}$  状態の安定化にはアピカル位の窒素ドナーが必要であることを示唆している。一方、 $\text{N}_3\text{O}_2$  四角錐型  $\text{Ni}^{\text{III}}$  錯体  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{BDPP})]^+$  がアセトニトリル中で  $\text{KO}_2$  を  $\text{O}_2$  へと変換した<sup>[11]</sup>。しかし、この変換反応は、化学的酸化により得られた  $\text{Ni}^{\text{III}}$  種と元の  $\text{Ni}^{\text{II}}$  錯体との化学量論的な反応であった。

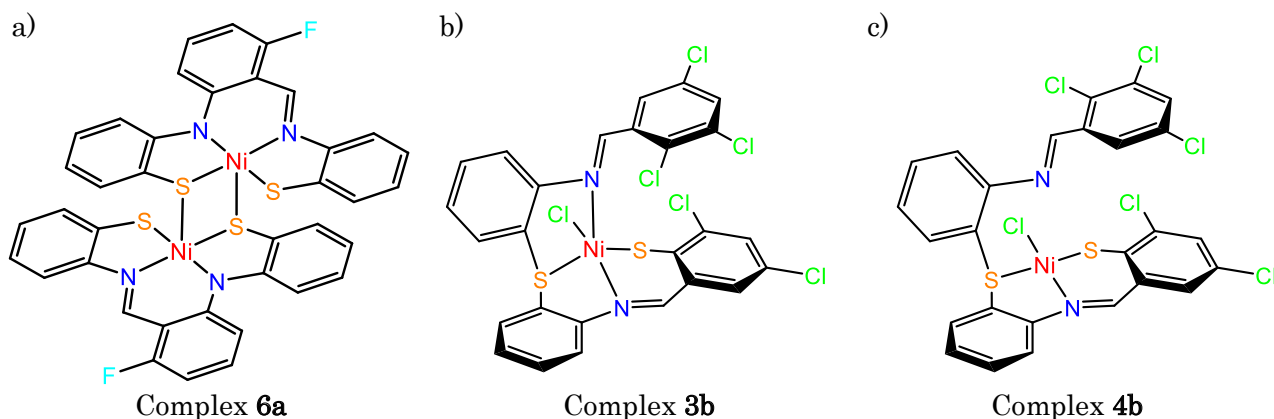
当研究室におけるこれまでの研究では、側鎖フェニル基に様々な置換基を導入したベンゾチアゾリン配位子と金属イオンとの反応による金属錯体の合成が行なわれてきた。その中で、ニッケルイオンとの反応では、シッフ塩基部位を有する  $\text{Ni}^{\text{II}}$  錯体得られることが知られている<sup>[12]</sup>。このシッフ塩基錯体をトルエン中でさらに加熱することで、配位子の構造や中心金属の核数、金属イオンの酸化状態が異なる様々なニッケル錯体得られる<sup>[13]</sup>。例えば、側鎖フェニル基の 2,6 位にフッ素原子を有するシッフ塩基

錯体から四角錐構造の Ni<sup>III</sup> 中心を有する二核錯体などが得られる。また、側鎖フェニル基の 2,3,5 位に塩素原子を有するシッフ塩基錯体から、配位平面のアピカル位付近にシッフ塩基窒素原子が存在する四配位平面型 Ni<sup>II</sup> 錯体得られる。これらの錯体は、その配位環境や電子状態からそれぞれ酸化型および還元型 NiSOD のモデル錯体として機能することが期待された。

本研究では、これらの錯体を合成し、分光学的、結晶学的、磁氣的、および電気化学的分析により、それらの性質について調査した。そして、KO<sub>2</sub> との反応を行ない、反応生成物 (O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、触媒活性種) を分析することにより、反応機構について検討した。

## □ Experimental Section

窒素雰囲気下、エタノール中で 2,6-dichlorobenzaldehyde (**a**) または 2,3,5-trichlorobenzaldehyde (**b**) と 2-aminobenzenethiol を反応させることで、対応するベンゾチアゾリン配位子 (Ligand **a** and **b**) を合成した。これらの配位子に酢酸ニッケル・四水和物を加えて反応させることで、含硫シッフ塩基 Ni<sup>II</sup> 錯体 (Complex **1a** and **1b**) を合成した。錯体 **1a** をトルエン中で還流することにより、ノンイノセント型錯体 **2a** を含む青紫色沈殿と、複数の化合物を含む黒色濾液が得られた。この黒色濾液をカラムクロマトグラフィーにより分離したところ、Ni<sup>III</sup> 二核錯体 **6a** を含む少なくとも 6 種類の錯体 **2a~7a** が得られた。一方、錯体 **1b** をトルエン中で還流することにより、沈殿と黒色濾液が得られた。この沈殿をジクロロメタンへの溶解度の違いにより分離したところ、錯体 **1b** の加熱時間の違いにより得られる生成物が異なることがわかった。30 分間加熱を行なった場合、ノンイノセント型錯体 **2b** のみが得られた。60 分間の場合には赤紫色濾液 (**3b**) と橙色粉末、90 分間の場合には赤褐色濾液 (**4b**) と暗黄色粉末が得られた。また、黒色濾液をカラムクロマトグラフィーにより分離したところ、少なくとも 4 種類の錯体 (**2b**, **6b~8b**) が得られ、これらは加熱時間にはほとんど影響を受けなかった。これらの錯体は、単結晶 X 線解析により構造決定し、UV-vis-NIR、<sup>1</sup>H NMR、ESR、元素分析、CV の各種測定により同定した。

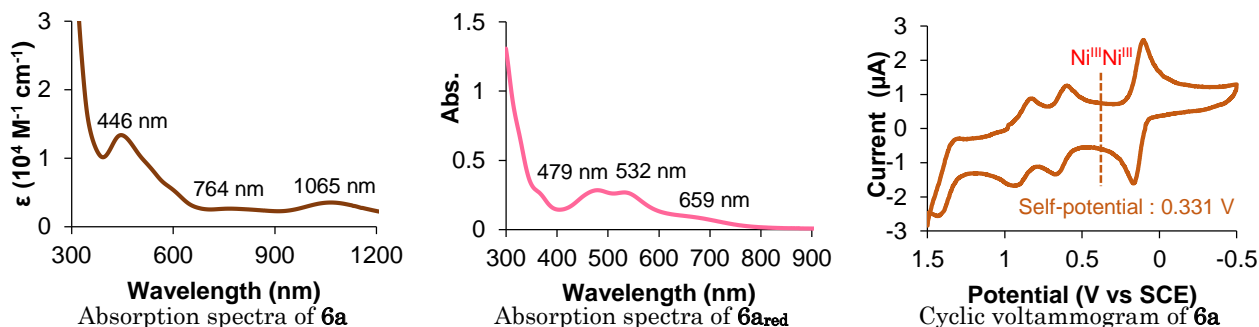


## □ Results and Discussion

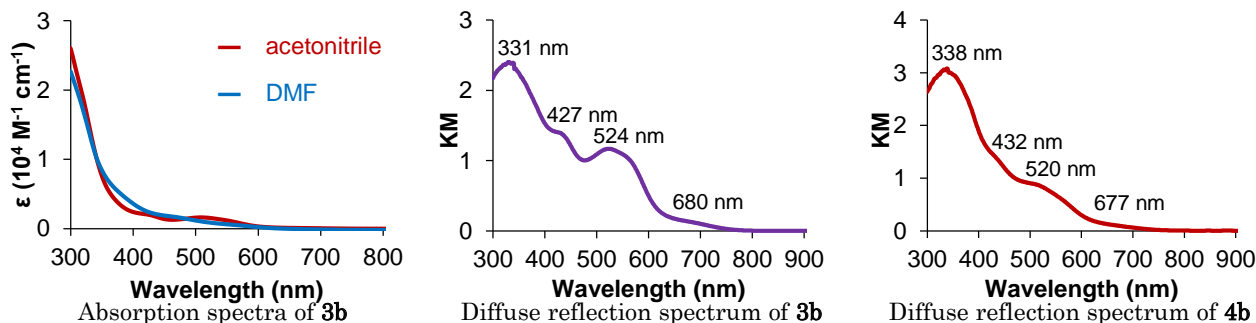
Ni<sup>III</sup> 二核錯体 **6a** は、1,2-ジクロロエタン中で 450 nm 付近に特徴的な吸収帯を示し、760 および 1060 nm 付近に弱くブロードな吸収帯を示した。これらの吸収帯は、固体反射スペクトルの結果と対応していることから、溶液中においてもその構造が保持されていると考えられる。また、1,2-ジクロロエタン中で、自然電位より負側に 2 電子分の酸化還元波を 1 組、正側に 1 電子分の酸化還元波を 2 組観測したことから、ニッケル中心は +2~+4 価の 3 つの酸化状態を取りうる事が考えられる。そのため、錯体 **6a** を電気化学的に還元したところ、吸収帯の著しい変化が観測された。一方、これは DMF 中での錯体 **6a** の吸収スペクトルと類似していることから、DMF 中では還元され Ni<sup>II</sup> 錯体へと変化していることが予想される。さらに DMF 中では、自然電位付近に酸化還元波を 1 組、正側に非可逆的な酸化波を示した。



これは、酸化種が DMF により還元されたことで、対となる還元波が観測されなかったことによると考えられる。

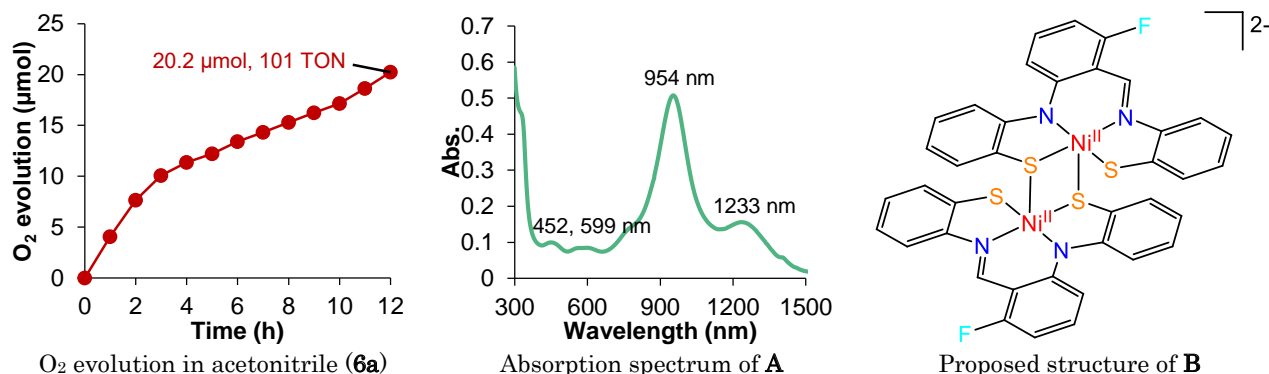


Ni<sup>II</sup> 単核錯体 **3b** および **4b** は、中心金属周りの配位環境が異なる構造異性体であり、Ni 中心とアピカル位の窒素原子との間の結合状態が異なっている。Ni-N 結合のない錯体 **4b** は、ほとんど歪みのない CINS<sub>2</sub> 平面正方形錯体であり、Ni 中心のアピカル位の離れた位置に窒素原子が存在している。それに対して、Ni-N 結合のある錯体 **3b** は、Ni 中心が配位平面からアピカル位の窒素原子の方向にシフトした CIN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 四角錐型錯体である。また、アピカル位の窒素原子に連結している側鎖フェニル基の塩素原子の配置は錯体 **3b** と **4b** で互いに逆向きとなっている。これらの錯体の吸収スペクトルは、アセトニトリル中と DMF 中において僅かに異なる吸収帯を示したが、同じ溶媒中において両錯体は同様な吸収帯を示した。これは、溶液状態において、これらの錯体が同様な配位環境であることを示すものである。一方、固体反射スペクトルでは 520 nm 付近のピーク強度に違いが見られ、固体 ESR スペクトルにおいても異なるシグナルが観測されたことから、固体状態での配位環境の違いがスペクトルに反映されることがわかった。



超酸化物アニオンの不均化触媒としての機能を調査するために、合成した錯体 **6a**、**3b** および **4b** と KO<sub>2</sub> の反応による生成物について分析を行なった。酸化反応 ( $O_2^{\cdot-} \rightarrow O_2 + e^-$ ) は、閉鎖系循環装置内で反応させ、発生した気体をオートサンプリングシステムによって分取し、ガスクロマトグラフィーによって各成分を定量することにより調査した。また、還元反応 ( $O_2^{\cdot-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ ) は、過酸化水素検出試薬 TiO(tpyp)<sup>[14]</sup> の Soret 帯 (420 nm 付近) の吸光度の変化を観測することにより調査した。その結果、錯体 **6a** を用いた場合、アセトニトリル中では高い酸素発生量を示し、DMF 中では反応開始数時間後には活性を示さなくなった。これは錯体 **6a** の 2 電子分の酸化還元波が自然電位と O<sub>2</sub><sup>·-</sup> の酸化電位との間にあることにより触媒活性を示したと考えられる。しかし、DMF 中では自然電位と自身の酸化還元波がほとんど一致しているため、酸化反応が進行しにくかったと考えられる。一方、過酸化水素の生成は、どちらの溶媒中においても認められなかった。また、反応後の溶液をカラムクロマトグラフィーにより分離したところ、青緑色 (A) とピンク色 (B) の 2 種類のバンドが得られた。バンド A は 950 nm 付近に特徴的な吸収帯を示したが、構造の推定には至らなかった。また、バンド B は電気化学

的に還元した錯体 **6a** と類似した吸収スペクトルを示すことから、 $\text{KO}_2$  によって還元された  $\text{Ni}^{\text{II}}$  錯体であると考えられる。



一方、錯体 **3b** および **4b** を用いた場合、錯体 **6a** と同様に、アセトニトリル中では高い酸素発生量を示し、DMF 中では反応開始数時間後には活性を示さなくなった。しかし、自然電位と  $\text{O}_2^{\cdot-}$  の酸化電位の間に酸化還元挙動を示さなかったことから、この触媒作用を電気化学的に説明することは困難である。また、過酸化水素の生成は、どちらの錯体、どちらの溶媒を用いた場合においても認められなかった。反応後の溶液からは、いずれの場合においても 2 種類ずつの化合物が得られたが、それらは特徴的な吸収帯を示さず、これら化合物の構造の推定には至らなかった。

## □ References

- [1] Nakane, D.; Wasada-Tsutsui, Y.; Funahashi, Y.; Hatanaka, T.; Ozawa, T.; Masuda, H., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6512–6523.
- [2] Barondeau, D. P.; Kassmann, C. J.; Bruns, C. K.; Tainer, J. A.; Getzoff, E. D., *Biochemistry* **2004**, *43*, 8038–8047.
- [3] Tainer, J. A.; Getzoff, E. D.; Richardson, J. S.; Richardson, D. C., *Nature* **1983**, *306*, 284–287.
- [4] Borgstahl, G. E.; Parge, H. E.; Hickey, M. J.; Beyer, W. F.; Jr., Hallewell, R. A.; Tainer, J. A., *Cell* **1992**, *71*, 107–118.
- [5] Touati, D., *Molecular Biology of Free Radical Scavenging Systems* **1992**, 231–261.
- [6] Palenik, B.; Brahamsha, B.; Larimer, F. W.; Land, M.; Hauser, L.; Chain, P.; Lamerdin, J.; Regala, W.; Allen, E. E.; McCarren, J.; Paulsen, I.; Dufresne, A.; Partensky, F.; Webb, E. A.; Waterbury, J., *Nature* **2003**, *424*, 1037–1042.
- [7] Sheng, Y.; Abreu, I. A.; Cabelli, D. E.; Maroney, M. J.; Miller, A.-F.; Teixeira, M.; Valentine, J. S., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3854–3918.
- [8] Shearer, J., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2332–2341.
- [9] Kozhanov, K. A.; Bubnov, M. P.; Cherkasov, V. K.; Fukin, G. K.; Vavilina, N. N.; Efremova, L. Yu.; Abakumov, G. A., *J. Magn. Res.* **2009**, *197*, 36–39.
- [10] (a) Broering, E. P.; Truong, P. T.; Gale, E. M.; Harrop, T. C., *Biochemistry* **2013**, *52*, 4–18. (b) Shearer, J.; Zhao, N., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9637–9639.
- [11] Lee, W.-Z.; Chiang, C.-W.; Lin, T.-H.; Kuo T.-S., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 50–53.
- [12] (a) Kawamoto, T.; Kuma, H.; Kushi, Y., *Chem. Commun.* **1996**, 2121–2122. (b) Kawamoto, T.; Kuma, H.; Kushi, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1599–1606. (c) Kawamoto, T.; Kushi, Y., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3022–3026. (d) Kawamoto, T.; Konno, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 127–132. (e) Kawamoto, T.; Suzuki, N.; Ono, T.; Gong, D.; Konno, T., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 668–670.
- [13] (a) 吉田康昭, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2012). (b) 小野岳士, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文(2013).
- [14] Inamo, M.; Funahashi, S.; Tanaka, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 2629–2630.

ポリオキソメタレートテンプレートとした

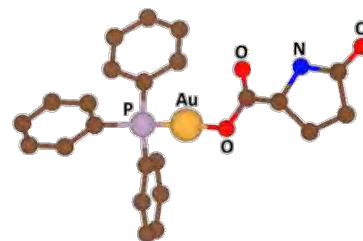
ホスファン金(I)クラスターの形成とカウンターアニオンの効果

野宮研究室

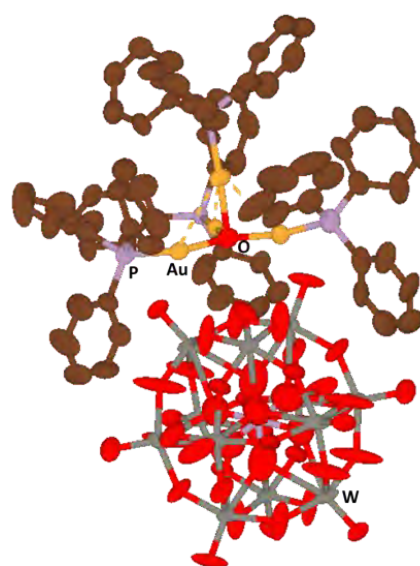
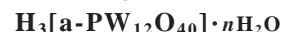
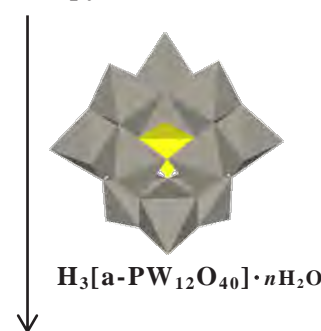
長島江里

(201470053)

当研究室では、単核の金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]^{1)}$  ( $\text{Hpyrrld} = 2$ -ピロリドン-5-カルボン酸) と飽和 Keggin 型ポリ酸塩 free acid 型  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の反応から、架橋酸素原子  $\mu_4\text{-O}$  を含むトリフェニルホスファン金(I)四核クラスター  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$ <sup>2)</sup>、また飽和 Keggin 型ポリ酸塩ナトリウム塩  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  との反応からは、トリフェニルホスファン金(I)七核クラスター  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}]^{3+}$  が形成され、それらをカウンターカチオンに持つポリ酸塩が得られることを明らかにした。<sup>3)</sup> 即ちポリ酸塩存在下でカルボン酸配位子を脱離させると、単核金(I)錯体から直接金(I)クラスターが形成される。それらのクラスター構造はポリ酸塩の酸性度に強く依存して形成される。さらに高い負電荷をもつヘテロ原子 Al および B の飽和 Keggin 型ポリ酸塩  $\text{H}_5[\alpha\text{-XW}_{12}\text{O}_{40}]$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{B}$ ) との反応からは金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとし、ポリ酸アニオンの稜共有酸素原子上に単核金(I)錯体が三つ配位したポリ酸塩  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-XW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]$  の形成を明らかにしている。<sup>4)</sup> このようなポリ酸塩上に配位した金(I)単核錯体は金(I)四核クラスター形成の過渡的状態であることが示唆されている。またフェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を用いることで、 $\mu\text{-OH}$  基二つを含む二種類の金(I)二核錯体二量体カチオン  $[\{\{\text{Au}\{\text{P}(\text{p-RPh})_3\}\}_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{F}$ ) の形成を明らかにしている。<sup>5)</sup>



金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体

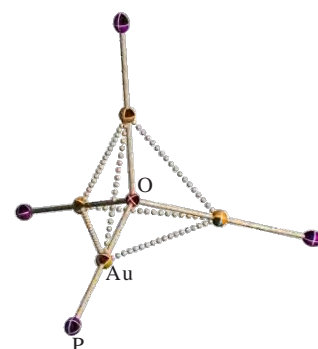


$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$   
の部分構造

本研究ではこれらの金(I)クラスターカチオン種の形成反応におけるカウンターアニオンの影響を調べる事を目的とし、フェニル基の *o*-位を Me 基で置換した単核金(I)錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(\text{o-tolyl})_3\}]$  及びフェニル基の *p*-位を F, Cl で置換した単核金(I)錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(\text{p-XPh})_3\}]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) と飽和 Keggin 型ポリ酸塩の反応から得られたクラスター間化合物を前駆体として、アニオン交換を行い、クラスター構造にたいするカウンターアニオンの影響を調べた。

## 1. P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> を配位子とする金(I)クラスターカチオン種に対するポリ酸アニオンの影響

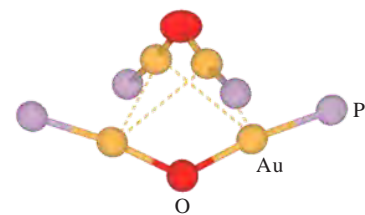
金(I)/カルボン酸/P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> 系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、飽和 Keggin 型ポリ酸塩 free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·9H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液をモル比 6 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させた。得られた無色透明板状結晶を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 混合溶媒に分散し、更に BF<sub>4</sub><sup>-</sup> を充填したアニオン交換樹脂を加え、バッチ法処理によるアニオン交換を行い、白色粉体を得た。得られた粉体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O に溶解し slow evaporation をすることで、無色透明板状結晶を収率 55.7 % で得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, Solution <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, 単結晶 X 線構造解析により行った。単結晶 X 線構造解析の結果、構造はトリ-*o*-トリルホスファン金(I)四核クラスター-BF<sub>4</sub> 塩 [(Au{P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>})<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> であった。このクラスターカチオンは前駆体同様、架橋酸素原子 μ<sub>4</sub>-O 含む金(I)四核クラスターカチオンであるが、対称性が C<sub>3v</sub> 対称から T<sub>d</sub> 対称に変化していた。これは Schmidbauer が報告した金(I)四核クラスターと同様の構造であった。<sup>6)</sup> CHN 元素分析の結果、組成は単結晶 X 線構造解析から得られた組成に一致していた。これはポリ酸塩と金(I)クラスターとの相互作用が金(I)クラスターの構造に影響及ぼすことを示している。



[(Au{P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>})<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup>の構造

## 2. P(*p*-FPh)<sub>3</sub> を配位子とする金(I)クラスターカチオン種に対するポリ酸アニオンの影響

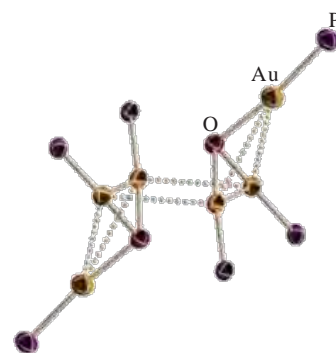
金(I)/カルボン酸/P(*p*-FPh)<sub>3</sub> 系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-FPh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、飽和 Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液をモル比 6 : 1 となるように加え、均一系で反応させることで得られた黄白色粉体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 混合溶媒に分散し、更に OTf<sup>-</sup> を充填したアニオン交換樹脂を加え、バッチ法処理によるアニオン交換を行い、白色粉体を得た。得られた粉体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に溶解し Et<sub>2</sub>O を外部溶媒に用いた vapor diffusion を行うことで無色透明ブロック状結晶を収率 56.0% で得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) NMR, 単結晶 X 線構造解析により行った。単結晶 X 線構造解析の結果、構造はトリ-*p*-フルオロフェニルホスファン金(I)二核錯体二量体の OTf 塩 [{{Au(*p*-FPh)<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub> の構造であった。この金(I)二核錯体二量体カチオンは二つの金(I)二核錯体が *aurophilic interaction* により直交するように二量化した *crossed-edge arrangement* の構造であった。前駆体は *parallel-edge arrangement* の構造であったことからポリ酸アニオンとの相互作用により *parallel-edge arrangement* 構造を保持してしたと考えられる。CHN 元素分析の結果、単結晶 X 線構造解析で確認された組成に一致していた。このことからポリ酸アニオンと金(I)クラスターカチオンとの相互作用が金(I)クラスターの特殊な構造を安定化していると考えられる。



[{{Au(*p*-FPh)<sub>3</sub>}}<sub>2</sub>(μ-OH)]<sup>2+</sup>の構造

### 3. $P(p\text{-ClPh})_3$ を配位子とする金(I)クラスターカチオン種に対するポリ酸アニオンの影響

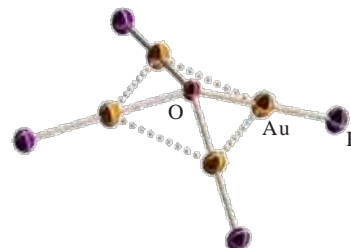
金(I)/カルボン酸/ $P(p\text{-ClPh})_3$ 系錯体 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{P(p\text{-ClPh})_3\}]$ をジクロロメタンに溶解した溶液に、飽和 Keggin 型モリブドポリ酸塩  $\text{H}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液をモル比 6 : 1 となるように加え、均一系で反応させた。得られた黄白色粉体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  混合溶媒に分散し、更に  $\text{PF}_6^-$  を充填したアニオン交換樹脂を加え、バッチ法処理によるアニオン交換を行い、白色粉体を得た。得られた粉体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し  $\text{Et}_2\text{O}$  を外部溶媒に用いた vapor diffusion を行うことで無色透明ブロック状結晶を収率 14.1% で得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析、TG/DTA, FT-IR, Solution ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) NMR, 単結晶 X 線構造解析により行った。単結晶 X 線構造解析の結果、構造は架橋酸素原子  $\mu_3\text{-O}$  を含む金(I)三核クラスターの  $\text{PF}_6^-$  塩であった。この金(I)三核クラスターは二つの金(I)三核クラスターが 2 本の aurophilic interaction により二量化していた。また、前駆体は parallel-edge arrangement の金(I)二核錯体二量体カチオンであったことからポリ酸アニオンが脱離したことにより、安定な三核クラスター構造になったと考えられる。CHN 元素分析の結果、組成は単結晶 X 線構造解析から得られた組成に一致していた。このことからポリ酸アニオンと金(I)クラスターの相互作用か金(I)クラスターの特殊な構造を安定化していると考えられる。



$[\{(\text{Au}\{P(p\text{-ClPh})_3\})_3(\mu_3\text{-O})_2\}]^{2+}$  の構造

### 4. $P(p\text{-ClPh})_3$ を配位子とする金(I)クラスターカチオン種に対するポリ酸アニオンの影響

金(I)/カルボン酸/ $P(p\text{-ClPh})_3$ 系錯体 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{P(p\text{-ClPh})_3\}]$ をジクロロメタンに溶解した溶液に、飽和 Keggin 型モリブドポリ酸塩  $\text{H}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液をモル比 6 : 1 となるように加え、均一系で反応させた。得られた黄白色粉体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  混合溶媒に分散し、更に  $\text{PF}_6^-$  を充填したアニオン交換樹脂を加え、バッチ法処理によるアニオン交換を行い一部ポリ酸アニオンを脱離し、白色粉体を得た。得られた粉体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し  $\text{Et}_2\text{O}$  を外部溶媒に用いた vapor diffusion を行うことで無色透明ブロック状結晶を収率 14.1% で得た。キャラクタリゼーションは CHN 元素分析、TG/DTA, FT-IR, Solution ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) NMR, 単結晶 X 線構造解析により行った。単結晶 X 線構造解析の結果、架橋酸素原子  $\mu_4\text{-O}$  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  $\text{POM} \cdot \text{PF}_6^-$  塩であった。この金(I)四核クラスターは通常みられる  $T_d$  及び  $C_{3v}$  対称ではなく  $C_{4v}$  対称であり、架橋酸素原子上に非共有電子対を 1 つ持つ結合次数 3/4 の電子欠損種である事が明らかとなった。CHN 元素分析の結果単結晶 X 線構造解析から得られた組成に一致していた。このことからポリ酸アニオンと他のアニオンが共存する場合架橋部分の電子状態、金クラスターの構造が大幅に変化することが明らかとなった。



$[\{(\text{Au}\{P(p\text{-ClPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})\}]^{2+}$  の構造

## 参考文献

- 1) R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie and K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355.
- 2) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247.
- 3) T. Yoshida, K. Nomiya and S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 10085.
- 4) T. Yoshida, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1487.
- 5) T. Yoshida, S. Matsunaga and K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11418.
- 6) M. Paul, S. Hofreiter, H. Schmidbaur, *Nature*, **1995**, 377, 503.

## 発表論文

1. Various Oxygen-Centered Phosfanegold(I) Cluster Cations Formed by Polyoxometalate (POM) Mediated Clusterization : Effects of POMs and Phosphanes.  
T. Yoshida, Y. Yasuda, E. Nagashima, H. Arai, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Inorganics*, **2014**, 2, 660.
2. Aggregation of Dinuclear Cations  $[\{Au(PR_3)\}_2(\mu-OH)]^+$  into Dimers Induced by Polyoxometalate (POM) Temple Effects.  
T. Yoshida, E. Nagashima, H. Arai, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, 10, 1688.
3. Silver- and Acid-free Catalysis by POM-Assisted Phosphanegold(I) Species for Hydration of Diphenylacetylene.  
H. Arai, T. Yoshida, E. Nagashima, A. Hatayama, S. Horie, S. Matsunaga, and K. Nomiya, Under submission.
4. Effect of counteranions and para-substituents of the phosphane groups on molecular structures of phosphanegold(I) cluster cations formed by polyoxometalate (POM)-mediated clusterization.  
E. Nagashima, T. Yoshida and K. Nomiya, Manuscript in preparation.

## 学会発表

1. ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)クラスターカチオン種の形成とポリ酸アニオンの効果  
長島江里, 新井秀和, 保田裕太, 野宮健司  
日本化学会第95春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014年3月, Abstr., 2PB-007.

(他 6 件)

# Open-Dawson 型ポリオキソメタレートの開口空間に構築される 新しい金属酸化物クラスターの設計と分子構造

理学研究科化学専攻 博士前期課程 2 年

野宮研究室 井上 雄介 (INOUE Yusuke) (201470042)

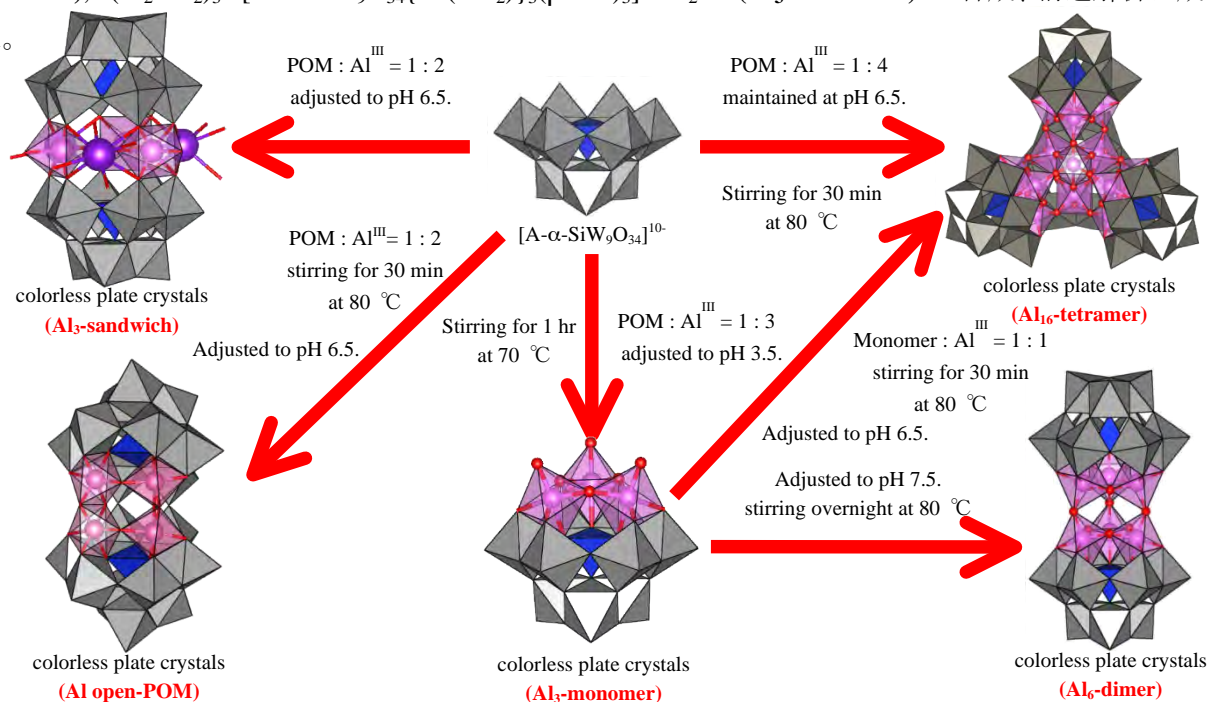
分子性の金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM) は、他の無機化合物や分子性有機化合物とも異なる多彩な性質を有していることから、触媒を始め、材料科学、ナノ技術、医薬など様々な観点から広く研究がなされている。<sup>1)</sup> 特に $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート三欠損種  $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  はヘテロ原子まわりが  $SiO_4^4$  であり、ヘテロ原子 P の  $PO_4^3$  よりも負電荷が大きいため Dawson 型になりづらく、2 本の W-O-W のみが連結した open-Dawson 型 POM となる。<sup>2)</sup> この open-Dawson 型 POM には開口部が存在し、1~6 個の金属を導入することが可能である。しかし、open-Dawson 型 POM の合成法は金属種により特異的であり、系統的な合成法は未だに確立されていないのが現状である。

## 1. 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

$Al(III)$  は溶液中での構造が不明確な元素で、溶液中の状態は現在でも議論されている元素である。ここで POM と反応させることで、欠損部位に  $Al(III)$  が組み込まれた POM を得ることができる。これは、POM の欠損部位を利用することで、反応条件ごとに  $Al(III)$  のクラスター構造を一定の状態に取り出すことが可能になり、溶液中での  $Al(III)$  の状態を議論する一つの知見となりうると考えられる。

しかし、POM の欠損部位に  $Al(III)$  が組み込まれた化合物は、単結晶 X 線構造解析による構造決定や触媒活性などの機能に関する研究がほとんど報告されていない。

本研究では、 $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  を用いて、 $Al(III)$  を有する 5 種の POM  $K_{10}[\{Al_4(OH)_6\}(Si_2W_{18}O_{66})] \cdot 6KCl \cdot 28.5H_2O$  (**Al open-POM**),  $K_{22}[(\alpha-SiW_9O_{34})_4\{(Al_{16}(\mu-OH)_{30})\}] \cdot 3KCl \cdot 21H_2O$  ( **$Al_{16}$ -tetramer**),  $K_8[K_3(\alpha-SiW_9O_{34})_2\{(Al_3(H_2O)_6)\}] \cdot 28H_2O$  ( **$Al_3$ -sandwich**),  $K_{11}[(A-\alpha-SiW_9O_{34})_2\{Al_6(\mu-OH)_9\}] \cdot 25H_2O$  ( **$Al_6$ -dimer**), “ $(Et_2NH)_3H[A-\alpha-SiW_9O_{34}\{Al(OH_2)\}_3(\mu-OH)_3] \cdot 3H_2O$ ” ( **$Al_3$ -monomer**) の合成、構造解析に成功した。

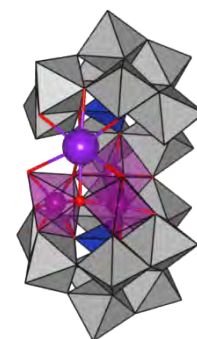


各 POM は  $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  と Al(III)の反応から得られ、その合成条件が少し変更することで各々の POM を main product として得ることができる。単結晶 X 線構造解析から、**Al<sub>3</sub>-monomer** は  $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  の欠損部位に 3 つの Al(III)が連結した単量体構造で、**Al<sub>6</sub>-dimer** は、2 つの **Al<sub>3</sub>-monomer** が末端 O 原子を介して連結した二量体構造であった。これは、溶液中での pH が低いと、**Al<sub>3</sub>-monomer** の末端 O 原子がプロトネーションして単量体構造となり、pH が高いとプロトネーションが中和され、**Al<sub>3</sub>-monomer** 同士が連結したと考えられる。**Al<sub>16</sub>-tetramer** は Al(III) 16 核クラスターと  $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  が 4 つ連結した四量体構造であり、Al(III)との反応で pH を 6.5 付近に維持して合成を行う事で得られた。この POM は **Al<sub>3</sub>-monomer** 4 つと Al(III)4 核クラスターが連結した構造とみなすことができ、**Al<sub>3</sub>-monomer** と AlCl<sub>3</sub> との反応からも得ることができた。**Al<sub>3</sub>-sandwich** は  $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  2 つが 3 つの Al(III) を挟み込んだサンドイッチ構造であった。この POM は今回得られた POM の中で唯一 Al(III) がクラスター構造をしておらず、Al(III) のクラスターの形成には加熱が必要であることが確認された。**Al open-POM** は、 $[A-\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$  が 2 本の W-O-W で連結した open-Dawson 構造で開口部には、Al(III)4 核クラスターが導入されていた。**Al<sub>3</sub>-sandwich** との合成上の違いは加熱の有無のみであり、熱をかけることで **Al open-POM** になり、熱をかけずに合成を行うと **Al<sub>3</sub>-sandwich** になる結果が得られた。

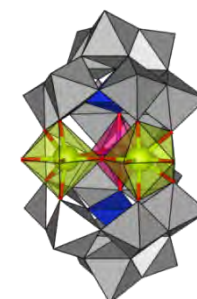
このように、合成条件を変更することで Al(III)を多様な構造状態に取り出すことに成功した。この結果は、溶液中での Al(III) の状態を議論する一つの知見となりうると考えられ、各 POM の作り分けは、POM ベースの合成の反応モデルとして有用であると考えられる。

## 2. 混合原子価 Mn クラスターを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートと Ce<sup>IV</sup> の反応による異種金属の段階的導入

本研究では、open-Dawson 型 POM  $[\{K(H_2O)_3\}_2\{K(H_2O)_2\}(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})]^{13-}$  (**K open-POM**) を前駆体として開口部に Mn をクラスターとして配列させた POM  $K_{10}[KMn^{III}_2Mn^{II}(OH)_2(\mu-OH)_3\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]\cdot 22H_2O$  (**Mn<sub>3</sub> open-POM**) を合成し、それを前駆体として開口部に異種金属である Ce(IV)を導入した  $K_9[Ce^{IV}_2Mn^{III}(\mu-O)(\mu-OH)_2(H_2O)_4\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]\cdot 31H_2O$  (**Ce<sub>2</sub>Mn open-POM**) の合成、構造解析に成功した。Mn は磁性、触媒と多様な特性を示すが、open-Dawson 型 POM に Mn をクラスターとして配列した例はなく、Mn をクラスターとして配列できれば、磁性、触媒などの物性を発現できると考えられる。**K open-POM** と Mn (Mn<sup>VII</sup> : Mn<sup>II</sup> = 1 : 4) をモル比 1 : 4 で反応させることで **Mn<sub>3</sub> open-POM** を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、open-Dawson 型 POM の開口部に Mn が 3 つクラスターとして配列した構造であった。また BVS 計算、全元素分析から導入された Mn は 1 つが+2 価、残りの 2 つが+3 価の混合原子価状態であった。この **Mn<sub>3</sub> open-POM** の開口部には Mn の他に K<sup>+</sup> イオンも存在しており、この K<sup>+</sup> イオンは他の金属で置換可能であると考えられる。このことから、有機化学などで強力な酸化剤として有用な Ce(IV) を反応させ **Ce<sub>2</sub>Mn open-POM** を得た。構造解析の結果、open-Dawson 型 POM の開口部の奥に Mn が導入されており、手前には Ce(IV) が 2 つ存在していた。このように異種金属を段階的に組み込んだ open-Dawson 型 POM の例は報告されておらず、one-pot



Mn<sub>3</sub> open-POM



Ce<sub>2</sub>Mn open-POM

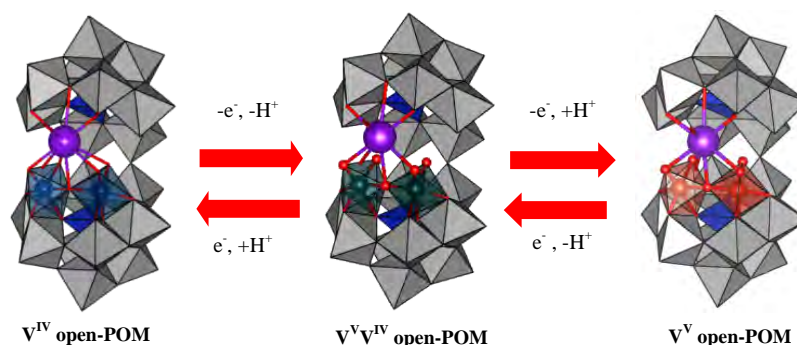


合成が主流の POM の合成化学において、段階的な反応は重要な知見であると考えられる。また、全元素分析の結果から、Mn の価数は+3 価、Ce は+4 価であることが確認され、total の値も 100 に近いことから **Mn<sub>3</sub> open-POM** および **Ce<sub>2</sub>Mn open-POM** は純度良く得られたと考えられる。以上から、Mn を導入した open-Dawson 型 POM を用いて Ce(IV) との反応により段階的に金属を導入することに成功した。

### 3. V<sup>V</sup> または V<sup>IV</sup> および混合原子価 V を導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートの合成と分子構造

バナジウムは+3, +4, +5 価と多様な電子状態をとることができ、それらの異なる電子状態を制御することは、酸化還元反応における重要なファクターとなりえ、スピン状態の制御にもつながる。また、電子状態の異なる POM を同構造で単離することができれば、構造を維持したまま酸化還元を行う事ができ、高い触媒作用が期待される。V(V) を導入した open-Dawson 型 POM  $K_{11}[KV^V_2O_2(\mu-O)(H_2O)_2\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}] \cdot 18H_2O$  (**V<sup>V</sup> open-POM**) は既に文献<sup>3)</sup>で報告例があるが、その他の電子状態で同様の open-Dawson 型 POM は得られていない。本研究では、V(IV) を導入した open-Dawson 型 POM  $K_{12}[KV^{IV}_2O_2(\mu-OH)(H_2O)_2\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}] \cdot 18H_2O$  (**V<sup>IV</sup> open-POM**) および V(IV) と V(V) の混合原子価を導入した  $K_{12}[KV^V V^{IV}O_2(\mu-O)(H_2O)_2\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}] \cdot 19H_2O$  (**V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup> open-POM**) を合成した。特に **V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup> open-POM** は **V<sup>IV</sup> open-POM** と NaVO<sub>3</sub> の反応から得られた。単結晶 X 線構造解析から、**V<sup>IV</sup> open-POM**, **V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup> open-POM** はともに **V<sup>V</sup> open-POM** と同様の構造をしていた。しかし UV-vis の結果、3 種の open-Dawson 型 POM が異なる吸収波形を示し、特に **V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup> open-POM** は、650 ~ 800 nm 付近に **V<sup>V</sup> open-POM**, **V<sup>IV</sup> open-POM** にはない特徴的な吸収ピークを確認した。これは V 同士の IVCT であると考えられ、Robin-Day の分類から金属イオンの相互作用の程度はクラス II かクラス III であると考えられる。BVS 計算から、**V<sup>V</sup> open-POM** の V の値は約 5 となり、**V<sup>IV</sup> open-POM** の V の値は約 4 となった。このことから **V<sup>V</sup> open-POM** の V の価数は+5 価、**V<sup>IV</sup> open-POM** の V の値は+4 価であると考えられる。また、**V<sup>V</sup>V<sup>IV</sup> open-POM** の V の値は、約 4.5

となったことから、UV-vis の結果と合わせて、V の価数は V(IV) と V(V) の混合原子価であると考えられる。このように V の電子状態が異なる open-Dawson 型 POM を同構造で取り出すことに成功した。これは構造を変えずに酸化還元を行えることを示している。



### 4. Mn を導入した open-Dawson 型 POM の TBA 塩の合成と分子構造

一方で、open-Dawson 型 POM は K<sup>+</sup> イオンとの相互作用がとても強いことから、水にしか溶解せず、主に有機溶媒中で物性を評価する触媒作用などには利用しづらいという難点があった。有機溶媒に可溶性なテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩などにカウンターカチオンを変更することができれば触媒作用の検討やった段階合成など広い検討を行える。そこで open-Dawson 型 POM のカウンターカチオンを K 塩から TBA 塩へ変更を試みたところ、Na<sup>+</sup>イオンを充填した陽イオン交換樹脂に **Mn<sub>3</sub> open-POM** を加え、

カウンターカチオンを一度  $\text{Na}^+$  に変更し、TBABr を加えることで TBA 塩への変更が可能であることを見出した。このことから、今後有機溶媒中で open-Dawson 型 POM の物性を明らかにすることができる。

#### 参考文献

- 1) D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736-1758.
- 2) N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *Chem. Commun.* **2003**, 2360-2361.
- 3) N. L. Laronze, J. Marrot, G. Hervé. *C. R. Chimie.* **2006**, *9*, 1467-1471.

#### 《研究発表一覧》

#### 学術論文

1. “ $\text{Al}_{16}$ -hydroxide Cluster-Containing Tetrameric Polyoxometalate,  $[\{\alpha\text{-Al}_3\text{SiW}_9\text{O}_{34}(\mu\text{-OH})_6\}_4\{\text{Al}_4(\mu\text{-OH})_6\}]^{22-}$ ”  
**Yusuke Inoue**, Satoshi Matsunaga, and Kenji Nomiya, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 1649-1651.
2. “Aluminum- and Gallium-Containing Open-Dawson Polyoxometalates”  
Satoshi Matsunaga, **Yusuke Inoue**, Takuya Otaki, Hironori Osada, and Kenji Nomiya, *under submission*. (**2016**)
3. “Aluminum- and Gallium-Containing Open-Dawson Polyoxometalates”  
Satoshi Matsunaga, **Yusuke Inoue**, Takuya Otaki, Hironori Osada, and Kenji Nomiya, *Science Journal of Kanagawa University, Manuscript in preparation*, (**2016**)

#### 学会発表

1. 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」  
井上雄介, 長田宏紀, 松永諭, 野宮健司, 錯体化学会第 64 回討論会, Abstr. **2PA-069**  
(2014 年 9 月 18 日(木)~20 日(土)、中央大学後楽園キャンパス)
2. 「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  $\text{Al}^{\text{III}}$  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, 日本化学会第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, Abstr.**P1-027**  
(優秀ポスター賞受賞) (2014 年 10 月 14 日(火)~16 日(木)、タワーホール船堀)
3. 「混合原子価 Mn クラスターを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートと  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  の反応による異種金属の段階的導入」井上雄介, 松永諭, 野宮健司, 錯体化学会第 65 回討論会, Abstr. **1PA-089**  
(2015 年 9 月 21 日(月)~23 日(水)、奈良女子大学)
4. 「混合原子価 Mn クラスターを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートを出発錯体とした異種金属の段階的導入」  
**井上雄介**・松永諭・野宮健司(神奈川大理), 日本化学会第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2014, Abstr.**P3-009**  
(優秀ポスター賞受賞) (2015 年 10 月 13 日(火)~15 日(木)、タワーホール船堀)
5. 「Open-Dawson Polyoxometalates Containing Tetraaluminum, Tetragallium and Decaindium Hydroxide Clusters」  
INOUE, Yusuke; OHTAKI, Takuya; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji, *Pacificchem*, Abstr. **1646**  
(2015 年 12 月 15 日(火)~20 日(日)、ハワイ)

他 6 件

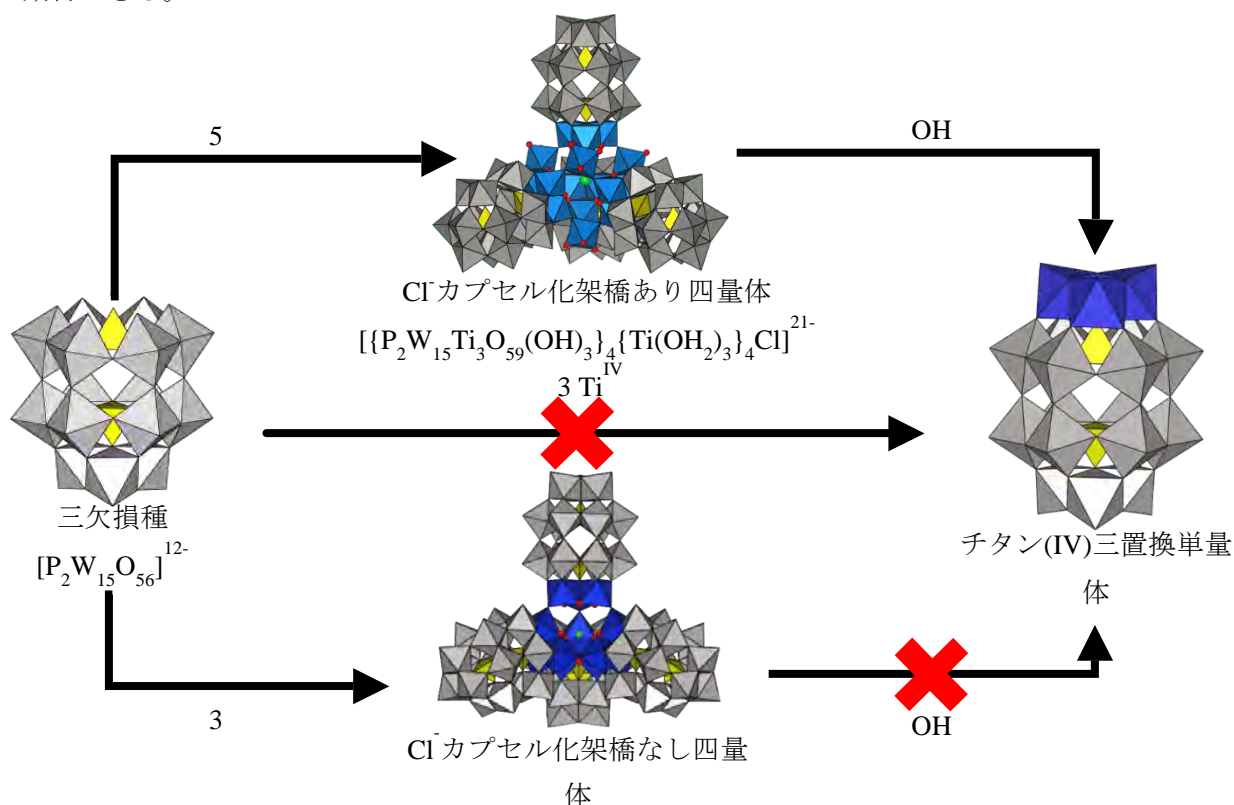
チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成とその利用

野宮研究室

星野 貴弘

(201470054)

当研究室では Dawson 型ポリ酸塩三欠損種にチタン 3 つを組み込んだチタン(IV)三置換四量体と単量体が合成されている。四量体種には、Dawson 構造 unit 4 つが 4 つの  $\text{Ti}(\text{OH}_2)_3$  で架橋された架橋あり四量体  $\{[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3]\{\text{Ti}(\text{OH}_2)_3\}_4\text{Cl}\}^{21-}$  と、Dawson 構造 unit 4 つが直接自己縮合したチタン(IV)三置換架橋なし四量体  $\{[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{57.5}(\text{OH})_3\}_4\text{Cl}\}^{25-}$  が存在する。<sup>1)</sup> また、チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体 “[ $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3$ ]<sup>9-</sup>” はチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩架橋あり四量体を塩基で加水分解することでのみ誘導することができる。このチタン(IV)三置換単量体の特長として、(1) アルカリ金属塩でのみ単離可能、(2) cap 部分の Ti-O-Ti site はプロトネーションしている、(3) 塩基性条件下で安定であるなどがある。<sup>2)</sup> また、架橋あり四量体から誘導するため、加水分解されたチタン化合物の contamination が常にあった。しかし、単量体のチタン(IV)置換部位表面は負電荷密度が高く、多中心活性部位として機能するため、置換部位に種々のカチオン性有機金属種を担持した新たなポリ酸塩の合成が期待できる。



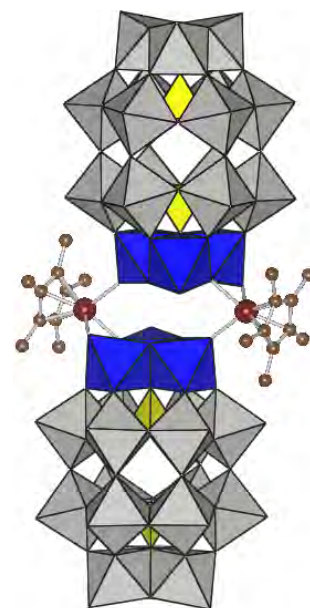
昨年度、チタン(IV)三置換単量体 (Monomer) と  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  をモル比 1 : 1.5 で反応させ、単量体が  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  基 2 つで架橋された 2 : 1 型  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  基担持チタン(IV)三置換単量体が得られると報告した (構造解析はされていない)。<sup>3)</sup> そこで本研究では、単量体と  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  の仕込み比を 1 : 0.5 に変更、脱プロトン化操作、 $\text{AgBF}_4$  による  $\text{AgCl}$  脱離、1 hr 90 °C 加熱の 4 点を合成法に組み込むことで、2 つの単量体が 2 つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  基で架橋された新規 2 : 2 型錯体を合成し、X 線構造解析を行った。また、チタン(IV)三置換単量体を  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと反応させることで、新規  $\text{Ca}^{2+}$  イオン架橋チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体を結晶化し、X 線構造解析を行った。

## 1. 2 : 2 型 Cp\*Rh 基担持チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩二量体の合成と構造解析

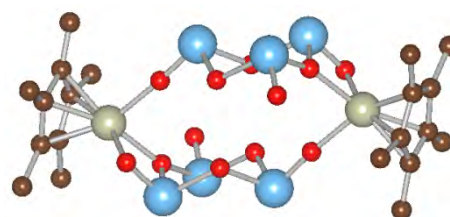
チタン三置換単量体を H<sub>2</sub>O に溶解し、脱プロトン化のために 0.1M LiOH aq. をチタン三置換単量体 : LiOH = 1 : 3 でゆっくり加えた。別途 AgBF<sub>4</sub> を MeOH に溶解し、[Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を加えて AgCl を除き、H<sub>2</sub>O を加え、evaporator で MeOH を除き、(Cp\*Rh)<sup>2+</sup>種を誘導した。この 2 つの溶液をチタン三置換単量体 : Cp\*Rh = 1 : 1 となるように混合し、90 °C で 1 hr 攪拌し、放冷後、KCl を加え、90 °C で 2 min 攪拌し、放冷後、1 日静置することで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 (Triclinic, P-1, a = 14.351 Å, b = 15.550 Å, c = 21.587 Å, α = 105.77°, β = 90.85°, γ = 90.45°, Z = 1, R1 = 5.58)、得られた化合物は 2 つの単量体が 2 つの Cp\*Rh 基で架橋された 2 : 2 型の二量体構造であった。また、架橋部分は Ti-O-Ti site 上の末端酸素 2 つと稜共有酸素 1 つが Rh(III) と結合し、上下の単量体 unit 2 つが左右にずれた C<sub>i</sub> 対称の化合物であった。チタン(IV)三置換単量体がカチオン性有機金属種で担持された化合物は、今までに構造解析された例はない。そのため、この化合物はカチオン性有機金属種担持チタン(IV)三置換体の初めての化合物となる。また、従来の Nb, V 三置換体がカチオン性有機金属種で担持された化合物は多数報告されているが、二量体構造を保持している化合物は無く、チタン(IV)三置換単量体からのみ合成が可能である。BVS 計算の結果、Ti が 4 価であることが確認できた。また、Ti-O-Ti site の Rh と結合がない稜共有酸素原子 4 つが protonation していた。FT-IR の結果、700cm<sup>-1</sup> 付近に分子間の Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドは観測されなかったため、単量体が直接縮合した Ti-O-Ti 結合による二量体ではないといえる。

また、1400 cm<sup>-1</sup> 付近に Cp\*Rh の C-C 結合に基づく振動バンドが観測された。全元素分析及び TG/DTA の結果から組成は、Na<sub>4</sub>K<sub>12</sub>[(Cp\*Rh)<sub>2</sub>{P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>·25H<sub>2</sub>O と決定した。また、単量体で見られた Ti 化合物の contamination はなかった。D<sub>2</sub>O 中の <sup>183</sup>W NMR の結果、-153.14, -159.28, -185.39, -189.93, -203.13, -232.23, -234.71, -235.72 ppm に強度比 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 の 8 本線ピークが観測された。この結果は、水溶液中でも二量体構造が保持されているが、固体状態とは少し異なり、Cp\*Rh 基と Ti-O-Ti site 上の酸素との結合が一部切れ、H<sub>2</sub>O 又は OH が結合した C<sub>i</sub> 対称と思われる。D<sub>2</sub>O 中の <sup>1</sup>H NMR の結果、[Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の Cp\* (Me 基) のピーク (1.64 ppm) とは異なる位置に 2 : 2 型錯体の Cp\* (Me 基) のピーク (1.92 ppm) が観測されたため、前駆体として使用した Cp\*Rh<sup>2+</sup>種は含まれていないと言える。D<sub>2</sub>O 中の <sup>31</sup>P NMR の結果、1 対の

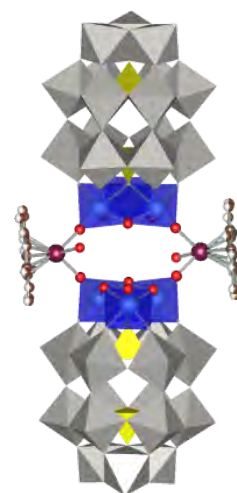


2 : 2 型 Cp\*Rh 基担持  
チタン(IV)三置換二量体  
 $[(P_2W_{15}Ti_3O_{60}(OH)_2)_2(Cp^*Rh)_2]^{20}$



2 : 2 型 Cp\*Rh 基担持  
チタン(IV)三置換二量体

の



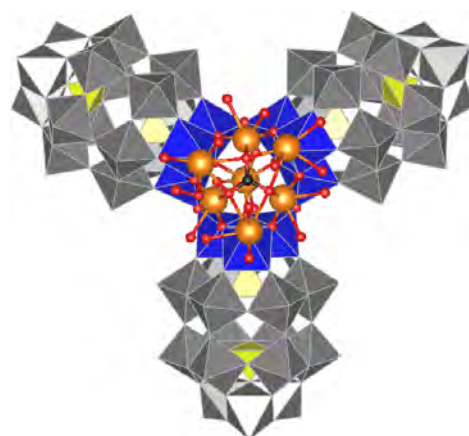
2 : 2 型 Cp\*Rh 基担持  
チタン(IV)三置換二量体  
の

2 本線ピーク (-5.16, -14.57 ppm) が single species で観測され、**Monomer** の一對の 2 本線のピーク (-4.97, -14.65 ppm) とは若干異なっていた。

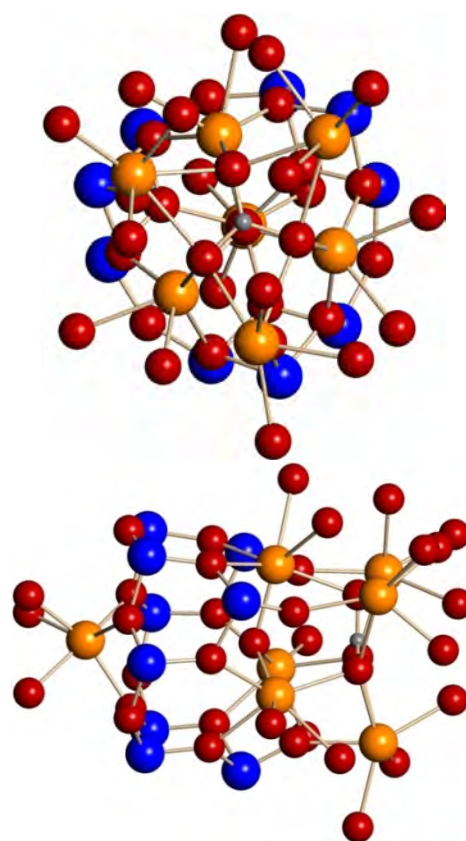
## 2. $\text{Ca}^{2+}$ イオン架橋チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の合成と構造解析

pH11.0 に調整した塩基性水溶液に、pH10.7~11.0 を保ちながらチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩架橋あり四量体を溶解した水溶液をゆっくり加え、濃縮し、ろ過後、KCl と  $\text{CaCl}_2$  を加え、湯浴上 (90 °C) で加熱し、放冷後、2 日間スローエバポレーションすることで無色透明板状結晶を収率 72.0 % で回収した。

単結晶 X 線構造解析の結果、(Triclinic, P-1,  $a = 24.900 \text{ \AA}$ ,  $b = 26.037 \text{ \AA}$ ,  $c = 26.446 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 119.37^\circ$ ,  $\beta = 91.06^\circ$ ,  $\gamma = 93.06^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 8.58$ ) 構造は単量体 unit 3 つが Ti-O-Ti 結合で縮合し、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンが後ろに 1 個、前に 6 個で架橋した三量体構造であり、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが  $\text{Ca}^{2+}$  イオン 6 つを架橋していた。従来のチタン三置換体は四量体種と単量体種以外に合成及び構造解析された例はなく、それ以外のオリゴマー種が初めて形成された例である。BVS 計算の結果、Ti が 4 価であることを確認した。Ti-O-Ti site 上の稜共有酸素はプロトネーションしていなかった。FT-IR の結果、 $679 \text{ cm}^{-1}$  付近に Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測されたため、単量体 unit が縮合していることが分かる。 $\text{Ca}^{2+}$  イオン架橋チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の W-O の振動バンド ( $1000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$  付近) が架橋なし四量体の W-O の振動バンドと同様に、割れて観測されていた。また、 $1450 \text{ cm}^{-1}$  付近に C-O 結合に基づく振動バンドが観測された。全元素分析と TG/DTA の結果、組成を  $\text{K}_2\text{Na}_3\text{Ca}_7[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{61})_3\text{Ca}_7(\text{OH}_2)_{18}\text{CO}_3(\mu_3\text{OH})] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  と決定した。また、架橋あり四量体由来のチタン化合物は三量体に含まれていなかった。 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^{31}\text{P}$  NMR の結果、1 對の 2 本線ピーク (-6.92, -14.32 ppm) が single species で観測されたことから、水溶液中でも安定に構造を保っていると考えられる。また、架橋あり四量体、架橋なし四量体、そして **Monomer** のそれぞれのピーク (-7.07, -13.82 ppm, -7.58, -13.95 ppm, -4.97, -14.65 ppm) と異なっていることから、今までのチタン三置換体とは全く異なる化合物であることが分かる。



$\text{Ca}^{2+}$  イオン架橋チタン(IV)三置換三量体



$\text{Ca}^{2+}$  イオン架橋チタン(IV)三置換三量体の

## 参考文献

- 1) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato and K. Nomiya, *Chem. Eur. J.*, **9**, 4077 (2003).
- 2) Y. Sakai, S. Ohta, Y. Shitoyo, S. Yoshida, Y. Taguchi, Y. Matsuki, S. Matsunaga and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011).
- 3) 高久祥子, 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程学位論文 (2013).

## 発表論文

1. Synthesis and Molecular Structure of Water-Soluble, Dimeric Tri-Titanium(IV)-Substituted Wells-Dawson Polyoxometalate Containing Two Bridging (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh<sup>2+</sup> Groups  
Y. Matsuki, T. Hoshino, S. Takaku, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **54**, 11105-11113 (2015).
2. チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体とそれを用いた NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン内包テトラポッド型四量体の合成 (Syntheses of Monomeric Tri-Titanium(IV)-Substituted Dawson Polyoxometalate (POM) and Non-Bridging Tetrameric POM Encapsulating Ammonium Cation)  
Y. Matsuki, T. Hoshino, K. Masuda, K. Matsui, N. ChikaraisiKasuga, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Science Journal of Kanagawa University*, **25**, 69-72 (2014).
3. Synthesis and Molecular Structure of Trimeric Tri-Titanium(IV)-Substituted Wells-Dawson type Polyoxometalate Containing Seven Bridging Ca<sup>2+</sup> ions  
T. Hoshino, Y. Matsuki, S. Matsunaga, and K. Nomiya.  
manuscript in preparation

## 学会発表

1. 星野貴弘、松木悠介、野宮健司  
日本化学会第 94 春季年会 Abstr. 2PB-009 (2014 年 3 月、名古屋大学 東山キャンパス)  
Ca<sup>2+</sup> イオンで架橋された新規チタン三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の分子構造
2. 星野貴弘、松木悠介、野宮健司  
第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 Abstr. P3-007 (2014 年 10 月、タワーホール船堀)  
チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体と Cp<sup>\*</sup>Rh<sup>2+</sup> 種の反応生成物の構造
3. 星野貴弘、松木悠介、野宮健司  
第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 Abstr. P6-071 (2015 年 10 月、タワーホール船堀)  
チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成と構造解析
4. 星野貴弘、松木悠介、野宮健司  
日本化学会第 96 春季年会 Abstr. 2PB-024 (2016 年 3 月、同志社大学 京田辺キャンパス)  
Ca<sup>2+</sup> イオンで架橋された新規チタン三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の分子構造 他 3 件

ポリオキソアニオンで安定化されたホスファン金(I)単核  
カチオン種を触媒としたアルキンの水和反応

野宮研究室

新井 秀和

(201470040)

当研究室では、金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体 [Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)] (Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸) と Keggin 型ポリ酸塩のフリーアシッド型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]・nH<sub>2</sub>O との反応から、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 [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub> (1) の形成を明らかにしている。<sup>1)</sup> また、Keggin 型ポリ酸塩ナトリウム塩との反応から、金(I)七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 [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>3</sub>[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)] [α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (2) が形成され、ポリ酸塩をテンプレートとしたクラスター構造の形成はポリ酸塩の acidity に強く依存することを明らかにしている。<sup>2)</sup> 一方、アルキンの水和反応はアルキンに水が付加することでカルボニル化合物を生成し、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、M. Tanaka らがホスファン金(I)錯体を触媒とした初めての例として 1-オクチンの水和反応を報告して以来、金(I)錯体を触媒に用いたアルキンの水和反応についての研究が注目された。<sup>3)</sup> 一般的にホスファン金(I)カチオン種を触媒に用いた有機合成反応では、触媒活性種は [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> であると言われており<sup>4)</sup>、アルキンの水和反応の反応機構は計算化学によっても議論されている。<sup>5)</sup>

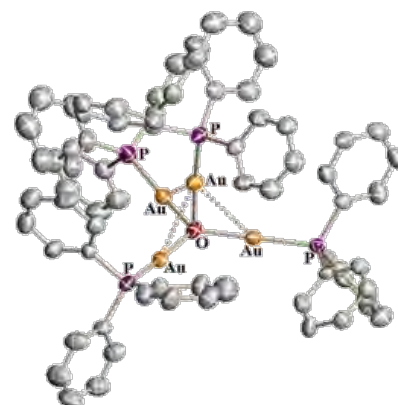
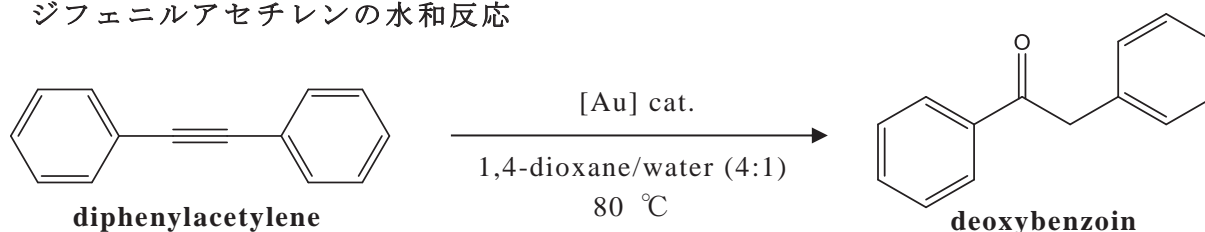


Fig.1 (1)中の金(I)四核クラスターカチオン種  
[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup>

本研究では、ホスファン金(I)クラスター種 (1) や (2) がアルキンの水和反応において silver-free, acid-free の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) 及び触媒活性種 (catalytically active species) などを考察した。

1. ポリオキソアニオンで安定化されたホスファン金(I)単核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



**Precatalyst** として別途合成した (1), (2) を、基質にジフェニルアセチレンを用い、1,4-dioxane/water = 4 : 1 混合溶媒の分散系 (80 °C) で水和反応を行い、定量は HPLC で行った (Table 1)。ホスファン金(I)クラスターカチオン種とポリオキソアニオンから成るクラスター間化合物は、ジフェニルアセチレンの水和反応において単一物で高い触媒活性を示した。特に (2) を **Precatalyst** とした場合、反応の初期段階に触媒活性種を誘導する際の誘導期間が顕著にみられた (Entry 1-2)。一方、ポリ酸塩を含まない金(I)錯体

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$  (**3**) は活性を示さず (**Entry 1-3**)、プロトン酸として  $\text{HBF}_4$  *aq.* を添加した場合も活性の上昇はほとんどみられなかった (**Entry 1-5**)。これら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。触媒活性種の構造を保持できなかったため、活性を示さなかったと考えられる。ポリ酸塩のみ ( $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**H-POM**)) 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** とした場合では活性を示さないことが明らかとなった。系中で (**1**) が形成されるようにホスファン金(I)錯体と Keggin 飽和型ポリ酸塩 free acid 型を用いた反応を行った結果、(**1**) を用いた反応と同様高い活性を示した (**Entry 1-4**)。また、ポリ酸塩を系中に含む反応では金の析出がみられず、ポリ酸塩が触媒活性種を安定化させていた。この結果から、触媒活性種はポリ酸塩で安定化されたホスファン金(I)カチオン種と推定した。

**Table 1.** ジフェニルアセチレンの水和反応の結果<sup>a</sup>

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

## 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR による触媒の経時変化の追跡

触媒活性種と反応機構を調べるため、**Entry 1-1** の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 測定を行った。反応開始 6 h 後のろ液を  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  を用いて測定した結果、36.0 ppm に基質の配位したホスファン金(I)カチオン種と考えられるピークが観測された。この反応はホスファン金(I)カチオン種に基質が配位することで進行することが明らかとなった。反応系には残渣が常に残っているため見かけ上は不均一であるが、反応自体は均一系で進行していた。

## 3. 触媒活性種の安定性

**Entry 1-1** の反応開始 24 h 後のろ液を  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 測定したがピークは検出されず、触媒活性種は不活性種へと変化していた。このことを触媒活性の面から調べるために、反応開始 24 h 後にさらに基質を加えて活性の評価を行った (**Entry 2-3**)。新たなデオキシベンゾインの生成はみられなかった。一方、最初の基質の量を 5 倍に増やして反応を行った (**Entry 2-1**)。反応開始 24 h 以降も反応が進行していることから、触媒活性種の安定性は基質に依存し、基質が無くなると徐々に不活性種に変化していくものと考えられる。溶液中でホスファン金(I)カチオン種は基質や溶媒などが配位した状態で存在し、 $[\text{AuL}(\text{PPh}_3)]^+$  (L = solvent) が触媒前駆体となっていると思われる。触媒反応はポリ酸塩の存在も必要であり、触媒活性種は  $[\text{AuL}(\text{PPh}_3)]/\text{POM}$  (L = alkyne) であると考えられる。



**Table 2.** (1) の触媒作用によるデオキシベンゾイン生成の TON と収率

Entry	Deoxybenzoin formed (TON)				Conversion (= Yield) (%)			
	After 4 h	After 6 h	After 24 h	After 48 h	After 4 h	After 6 h	After 24 h	After 48 h
2-1	214.4	233.9	396.5	521.5	28.6	31.2	52.9	69.5
2-2	54.2	82.7	140.6	-	36.1	55.2	93.7	-
2-3	141.1	134.7	140.3	-	47.0	44.9	46.8	-

Entry 2-1. Catalyst ; (1) (0.13 mol%), substrate ; diphenylacetylene 7.5 mmol, Max TON = 750.0.

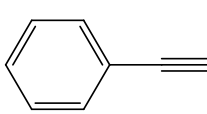
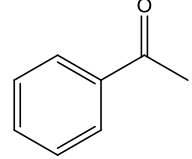
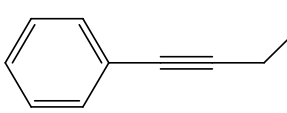
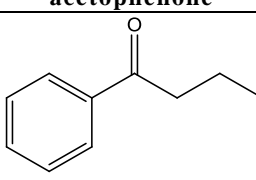
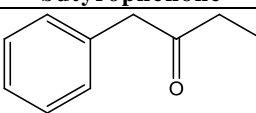
Entry 2-2 (= Entry 1-1). Catalyst ; (1) (0.67 mol%), substrate ; diphenylacetylene 1.5 mmol, Max TON = 150.0.

Entry 2-3. Extra substrate (1.5 mmol) was added to the solution (Entry 2-2) after 24 h reaction by (1), Max TON = 300.

#### 4. ポリオキソアニオンで安定化されたホスファン金(I)単核カチオン種を触媒としたアルキンの水和反応

ジフェニルアセチレン (対称アルキン) の代わりにフェニルアセチレン (末端アルキン)、1-フェニル-1-ブチン (非対称アルキン) の水和反応を (1) を用いて行った。どちらの反応でも高い触媒活性を示した (Table 3)。特に 1-フェニル-1-ブチンの水和反応では、反応開始 2 h で反応が終了した。また、2 種類の生成物が確認され、これは触媒活性種  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  unit がアルキンの両端の置換基 (Ph 基、Et 基) の影響を受けて二つの異なる位置で配位することにより、水の求核攻撃位置が異なるためであると考えられる。フェニルアセチレン、1-フェニル-1-ブチンの水和反応の反応途中のろ液を  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 測定した。どちらの反応においても基質の配位した触媒活性種が観測された。特に、1-フェニル-1-ブチンの水和反応のろ液では 2 本で観測され、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR から  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$  unit が三重結合の両端に配位していることが明らかとなった。

**Table 3.** (1) を触媒前駆体としたフェニルアセチレン、1-フェニル-1-ブチンの水和反応の結果

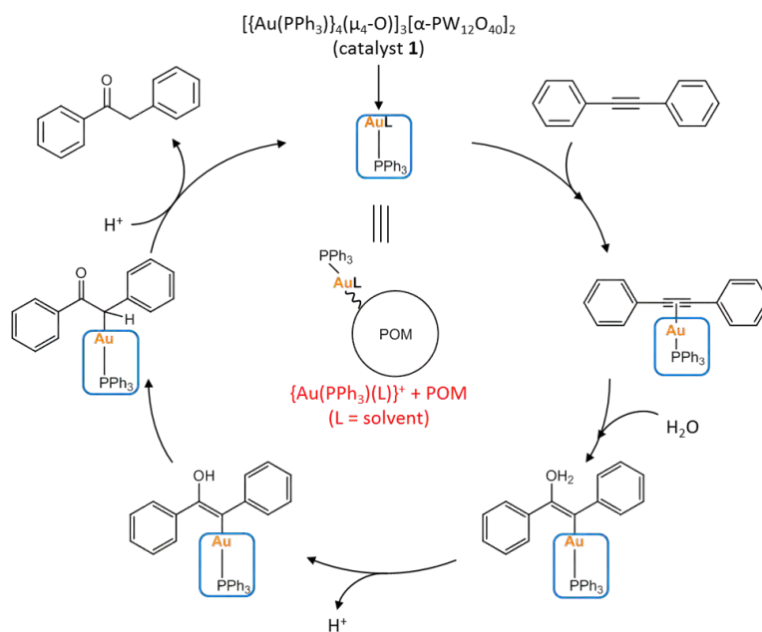
Entry	Alkynes	Products	TON	Yield (%)
3-1	 phenylacetylene	 acetophenone	141.5	94.3
3-2	 1-phenyl-1-butyne	 butyrophenone	58.2	38.8
		 1-phenyl-2-butanone	85.5	57.0

Reaction conditions : Catalyst 0.01 mmol (0.67 mol%), Substrate 1.5 mmol, 1,4-dioxane/water = 4:1 mixed solvent 6 mL,  $\text{N}_2$  1 atm, temperature 80 °C, (Entry 3-1; 24 h, Entry 3-2; 2 h), Max TON = 150.0.

#### 5. 反応機構の検討

(1) を Precatalyst としてジフェニルアセチレンの水和反応の反応機構を Scheme 1 に示した。(1) からポリ酸アニオンで安定化されたホスファン金(I)カチオン種  $[\text{Au}(\text{L})(\text{PPh}_3)]^+$  (L

= solvent) が生成され (catalyst precursor)、L と配位子交換することで、金(I) site にアルキンが配位し (catalytically active species)、その後、配位したアルキンに水が求核攻撃し、脱プロトン化することでエノール型を経てケト型のデオキシベンゾインが生成される。ポリ酸塩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は今回の研究結果から **Scheme 1** のような反応機構で進行していると考えられる。



**Scheme 1.** (1) 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反応機構

## 参考文献

- 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) E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, No. 23.
- 4) H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch.*, **2011**, *66b*, 329.
- 5) G. Mazzone, N. Russo, E. Sicilia, *J. Chem. Theory. Comput.*, **2010**, *6*, 2782.

## 発表論文

1. Various Oxygen-Centered Phosphanegold(I) Cluster Cations Formed by Polyoxometalate (POM)-Mediated Clusterization: Effects of POMs and Phosphanes  
T. Yoshida, Y. Yasuda, E. Nagashima, H. Arai, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Inorganics*, **2014**, *2*, 660.
2. Aggregation of Dinuclear Cations  $[\{\text{Au}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-OH})\}]^+$  into Dimers Induced by Polyoxometalate (POM) Template Effects  
T. Yoshida, E. Nagashima, H. Arai, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, *641*, (10), 1688.
3. Silver-free, Acid-free Catalysis by POM-Assisted Phosphanegold(I) Species for Hydration of Diphenylacetylene  
H. Arai, T. Yoshida, E. Nagashima, A. Hatayama, S. Horie, S. Matsunaga, K. Nomiya, *manuscript in preparation*.

## 学会発表

1. Keggin 型ポリ酸塩で安定化されたホスファン金(I)カチオン種によるアルキンの水和反応  
新井秀和, 畑山亮史, 吉田拓也, 野宮健司, 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良女子大学, 2015 年 9 月, Abstr., **2PF-52**.
2. Hydration of Diphenylacetylene Catalyzed by Phosphanegold(I) Cationic Species Stabilized with Polyoxoanion  
H. Arai, T. Yoshida, K. Nomiya, *The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, Hawaii, USA, December 18, 2015, Abstr., **MTLS 1635**.

(他 9 件)

# 担持Ru触媒への第二金属添加によるエタノール 変換反応活性の制御

引地研究室

石川 修平 (工学研究科 応用化学専攻 201470097)

## 1. 緒言

化石資源は有限且つ再生不可能であるため長期的にみると価格は高騰していく。加えて、化石資源の利用は地球全体でのCO<sub>2</sub>の増加を招くために望ましくない。そこで化石資源の代替資源としてバイオマス由来物質が注目されており、それを原料としたエネルギー生産や種々の化学物質の合成に関する研究が広く行われている。本研究ではエタノール(EtOH)を原料としたC<sub>4</sub>化合物の合成反応に活性な固体触媒の開発研究を行っている。前任者である鈴木・三橋らはEtOHからC<sub>4</sub>化合物(1-ブタノール: 1-BuOH及び酢酸エチル: AcOEt)の合成反応について種々の担持金属触媒の活性試験を実施し、触媒構成成分としての第二金属添加効果や触媒反応機構を検討してきた。<sup>1), 2)</sup>前任者の成果を受け、本研究ではEtOHの変換過程の第一段階である脱水素反応に高い活性を示すRu触媒に焦点を絞り、中でも高いEtOH転化率を示したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担体に用いたRu触媒について、詳細に第二金属成分(Re, Mo, Sn)の添加効果を検討し、さらにAcOEt合成反応における生成物選択性の支配因子を解明するべく、様々な条件の下で調製した触媒について、活性点構造と触媒特性との相関について検討した。

## 2. 実験

第二金属成分Mを含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持Ru-M触媒は、逐次含浸法(sc-imp.)、共含浸法(co-imp.)及び物理混合法(mix)により調製した。主金属であるRuの担持量を5 wt%に固定した上で、添加金属の担持量はRuとのmol比M/Ru (M = Re, Mo, Sn)を0.5, 1.0あるいは1.5に調節した。逐次含浸法によっては、第二金属成分(M = Re, Mo, Sn)の前駆体をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上に含浸担持し、得られた粉末を空气中500 °Cで焼成した後にRuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oを含浸担持した触媒(sc-imp.; M → Ru)と、主金属であるRuと第二金属成分であるSnの担持順序を逆転した触媒(sc-imp.; Ru → Sn)を調製した。共含浸法による触媒(co-imp.)は、Ru前駆体とSn前駆体を混合溶解した水溶液をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体に含浸担持することにより調製した。また物理混合法では、RuとSnをそれぞれ別個にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持したものを混合し、グラインド処理を施した触媒(mix)を調製した。調製した触媒は、TEM, STEM-EDS, XPS, XRD, ICP-MS, CO化学吸着によりキャラクターゼーションを行った。

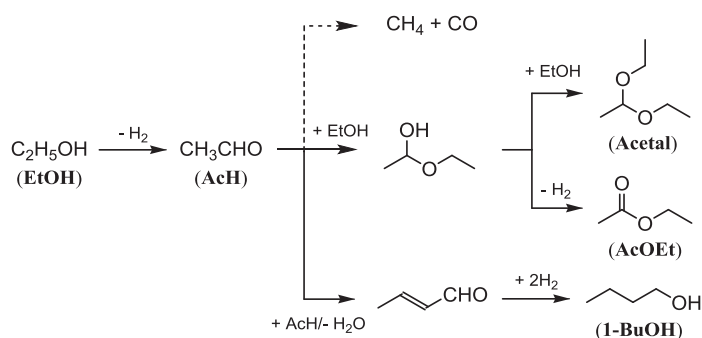
触媒反応は、100 mL耐圧ステンレス製オートクレーブに触媒0.15 gを導入し、250 °Cで2 h水素還元処理を行った後に、無水EtOH 10 mL(169.3 mmol)とdodecane 200 μL(0.84 mmol)を加え、130 °C~200 °Cで行った。気相及び液相生成物はそれぞれTCD-GC, FID-GCにより分析した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. エタノール転換反応における Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒への第二金属添加効果

種々の触媒による、200 °Cでのエタノール転換反応の結果を Table 1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 5 wt% Ru 触媒による反応では、主たる C<sub>4</sub> 化合物生成物は 1-BuOH(38 %)であり、またこの他に CH<sub>4</sub> (17.7 %)とアセトアルデヒド(AcH, 26.1 %)が生成した(Entry 1)。Scheme 1 で示したように、EtOH

の脱水素により生成した AcH は、塩基性担体上でのアルドール縮合を経て 1-BuOH に変換される一方、Ru 金属上での C-C 結合切断を経る分解反応により CH<sub>4</sub> が生成したと考えられる。これに対し、第二金属を添加して逐次含浸法により調製した Ru-M 触媒による反応(Entry 2-4)では、いずれの場合も主 C4 生成物は AcOEt(> 90 %)となり、CH<sub>4</sub> の生成量は大幅に減少した(< 12 %)。特に、Ru-Sn 触媒は最も高い AcOEt 選択性(97.1 %)を示し、さらに CH<sub>4</sub> を副生しなかった。なお Mo あるいは Sn のみを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した触媒はほとんど活性を示さなかったが(Entry 6, 7)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Re 触媒はわずかに AcOEt を与えた(Entry 5)。しかし、いずれの Ru-M 触媒も、Ru あるいは第二金属成分のみからなる触媒よりも数倍程度 AcOEt 生成活性が高かったことから、Re, Mo, Sn 等の第二金属成分が主金属である Ru と協働的に作用することで、AcOEt 生成量及び選択性が増大したものと結論した。



Scheme 1. エタノールを原料とした転換反応機構。

Table 1. 種々の担持金属触媒上での EtOH 転換反応における反応 24 時間後の結果。

Entry	触媒 <sup>a</sup>	Ru 分散度 / % <sup>b</sup>	Amount of products / mmol					AcOEt / 1-BuOH 生成比
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	AcH	AcOEt	1-BuOH	
1	Ru	20.0	2.7	5.3	3.9	0.8	2.8	0.28
2	Ru-Re	9.92	1.9	1.9	2.0	6.8 <sup>c</sup>	0.4	17.0
3	Ru-Mo	7.67	5.0	2.7	0.9	6.6 <sup>c</sup>	0.5	13.2
4	Ru-Sn	19.4	14.2	n.d.	0.5	15.1	0.2	75.5
5	Re	0.9	14.3	0.3	0.3	1.7	0.2	10.0
6	Mo	-	2.0	0.03	0.5	0.3	0.2	1.5
7	Sn	-	3.3	0.007	trace	0.9	0.6	1.5

a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体, Ru 担持率 = 5 wt%, 添加 M(M = Re, Mo, Sn)担持量 M/Ru = 1.0.

b) Ru 分散度は CO 化学吸着量により算出.

c) Acetal の生成量も含む

### 3-2. AcOEt合成におけるRu-Sn触媒活性種の検討

最も高選択的にAcOEtを生成した、逐次含浸法により調製したRu-Sn触媒(Entry 4)について、触媒活性点構造の解明を試みた。XRD測定を行ったところ、Ru及びSnに由来する回折ピークは非常に低強度でかつブロードであったために、その状態を評価するに至らなかった。そこでTEM観察を行ったところ、Ru触媒(Entry 1)及びRu-Sn触媒(Entry 4)の表面には、いずれも10 nm以下の微小なナノ粒子が多く存在していることが確認されたが、Ru触媒に比べてRu-Sn触媒の方が表面に存在するナノ粒子の粒子径分布が広く、さらに平均粒子径(約 4.6 nm)が大きかった。また、STEM-EDX分析の結果、Ru-Sn触媒においては単一粒子上にRuとSnが存在していることが確認された。よって、Ru-Sn触媒の方がナノ粒子の粒子径分布が広がったことは、

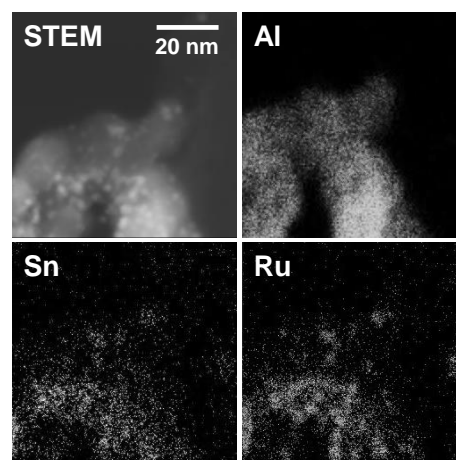


Fig. 1. 5 wt% Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐次含浸触媒の STEM 像と EDS マッピング。

RuとSnの複合粒子形成が粒子径の増大を招いたためと推測した。

さらにXPS分析により表面金属の電子状態を評価した(Fig. 2)。Ruの酸化状態を比較したところ、Ru-Sn触媒(Entry 4)はRu触媒(Entry 1)に比べてカチオン性Ru種に対するRu(0)の存在比率を示すRu<sup>0</sup>/Ru<sup>4+</sup>比が増大していることが明らかとなった。またSnの電子状態を比較したところ、Sn触媒(Entry 7)ではカチオン種(Sn(II) or Sn(IV))に帰属される高エネルギーのピークのみが検出されたのに対し、Ru-Sn触媒ではSn(0)が存在していることが判明した。従って、Ru, SnともにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に同時に担持されている場合に還元されやすくなっており、水素による還元処理の過程でRuとSnが複合的な粒子を形成していることが示唆された。

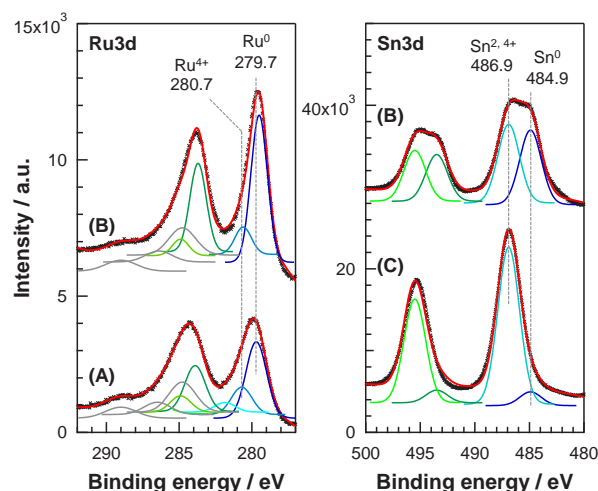


Fig. 2. Ru3d 及び Sn3d 遷移の XPS プロファイル, (A) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sn/Ru = 1.0), (C) Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3-3. Ru-Sn触媒における異なるSn/Ru比と調製法の検討

触媒を構成するRuとSnの物質比(= Sn/Ru)や担持手法などの触媒調製条件を変化させることで構造の異なるRu-Sn触媒を調製し、これらの触媒活性試験を実施することで、調製条件の変化に伴う触媒構造の変化とAcOEt生成活性および反応選択性の相関について考察した(Table 2)。

Ru担持率を5 wt%に固定し、逐次含浸によって調製したSn/Ruが異なるRu-Sn触媒(sc-imp. Sn→Ru; Entry 4, 8, 9)による反応では、Sn/Ru比が1.0の触媒が最もAcOEtの生成量が多くかつ選択性も高かった(15.1 mmol, 97.1%)が、Sn/Ru比が0.5及び1.5の触媒ではAcOEt生成量がSn/Ru = 1の触媒の半分程度であった。

次にSn/Ru比を1に固定し、異なる調製法により得たRu-Sn触媒のAcOEt生成活性を比較した。共含浸法で調製したco-imp.触媒(Entry 11)及び物理混合法により調製したmix触媒(Entry 12)もAcOEt生成活性を示したが、Snを先に担持する逐次含浸法により調製したsc-imp. Sn→Ru触媒(Entry 4)よりも活性が劣っていた。一方Ruを先に担持する逐次含浸法により調製したsc-imp. Ru→Sn触媒(Entry 10)の活性は極めて低かった。

Table 2. 担持法と Sn/Ru 比の異なる Ru-Sn 触媒上での EtOH 転換反応における反応 24 時間後の結果

Entry	調製法	Sn/Ru	Ru 分散度 /%	Amount of products / mmol					AcOEt /1-BuOH 生成比
				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	AcH	AcOEt	1-BuOH	
4	sc-imp. Sn→Ru	1.0	19.4	14.2	n.d.	0.5	15.1	0.2	75.5
8	sc-imp. Sn→Ru	0.5	20.8	5.8	0.05	1.6	7.4	0.06	123.3
9	sc-imp. Sn→Ru	1.5	11.5	4.4	0.006	0.5	8.0	0.1	66.6
10	sc-imp. Ru→Sn	1.0	3.8	2.0	0.005	0.9	1.8	0.6	3.0
11	co-imp.	1.0	14.6	4.8	0.007	0.6	9.0	0.8	11.3
12	mix	1.0	22.2	4.8	0.03	0.8	10.9	0.5	21.8

a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体, Ru 担持率 = 5 wt%, b) Ru 分散度は CO 吸着量により算出。

以上の調製条件が異なるRu-Sn触媒における、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上のRu及びSnの状態を分析した。

STEM-EDXにより $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上のナノ粒子を観察したところ、いずれの触媒においてもRuとSnが複合的に粒子を形成していることが確認された。

次にCO分子の化学吸着量から見積もった担持Ruの分散度を評価した。Snを先に担持する逐次含浸法により調製したsc-imp. Sn→Ru触媒において、Ruの分散度は添加したSnの物質量がRuよりも少ない、もしくは等しいSn/Ru = 0.5 or 1.0(Entry 4, 8)のものでは、Ruの分散度はいずれも約20%であり、Ruのみを担持した触媒(Entry 1)のそれと同等であったのに対し、SnがRuよりも過剰に存在するSn/Ru = 1.5の触媒(Entry 9)や、SnとRuの担持順序を逆転したsc-imp. Ru→Sn触媒(Entry 10)、および共含浸法により調製したmix触媒(Entry 11)は低分散度であった。従って、Sn/Ru比や調製法の変化は、形成されるRu-Sn複合粒子における表面Ru種の濃度や構造に影響を与えているものと推定した。

次に、各Ru-Sn触媒におけるRuとSnの電子状態と表面存在比率についてXPS分析によって評価した(Fig. 2, 3)。Sn/Ru比の増加につれて $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{4+}$ 強度比も増大し、Ru種の還元されやすさが増長する傾向が認められた。一方Snについて $\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+,4+}$ 強度比を比較したところ、Sn/Ru = 1の触媒が最も高い値を示し、次いでSn/Ru比 = 0.5のものであった。これらの触媒ではRu分散度が20%程度と高かった。すなわちRuの分散度が高く、かつSnがRuよりも過剰には存在しない触媒の方がSnが還元されやすいことが判明し、このことは担持Ru種に隣接するSn種が還元されていることを意味するものと考えた。

Ruの分散度に基づき算出した、AcOEt生成反応に対するRu活性点当たりのTOF(Turnover frequency /  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ )を比較したところ、Sn/Ru = 1の触媒が最も高い値を示すことが判明した。またSn/Ru = 0.5と1.0の触媒について、Sn原子あたりのAcOEt生成反応における触媒回転数TON(Turnover number)を比較したところ、同程度であった。以上の結果は、いずれRu-Sn触媒においてもRu(0)種とSn(0)種が隣接したRu-Sn複合種がEtOHからAcOEtへの合成反応における活性種であることを示唆している。

#### 参考文献

- 1) 鈴木洋平, 平成24年 神奈川大学大学院 修士論文.
- 2) 三橋達也, 平成24年 神奈川大学 卒業論文.

#### 学会発表

- 1) 石川修平・吉田暁弘・中澤順・引地史郎・内藤周式, 第114触媒討論会(2014年9月)
- 2) 石川修平・吉田暁弘・中澤順・引地史郎・内藤周式, 日本化学会第95春季年会(2015年3月)
- 3) 石川修平・吉田暁弘・中澤順・引地史郎・内藤周式, 第116触媒討論会(2015年9月)
- 4) S. Ishikawa, A. Yoshida, J. Nakazawa, S. Hikichi, S. Naito, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015(2015年12月)

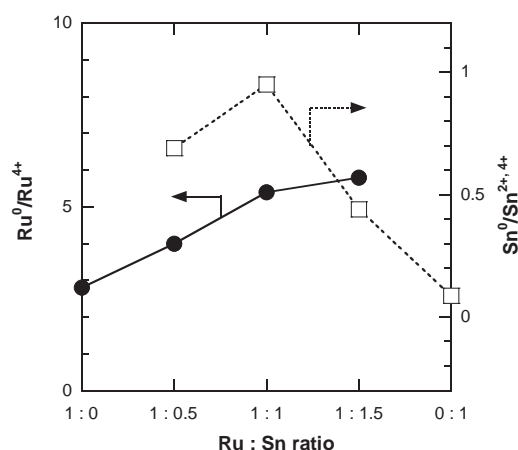


Fig. 3. Ru-Sn 触媒における Sn/Ru 比に対する  $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{4+}$  及び  $\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+,4+}$  強度比.

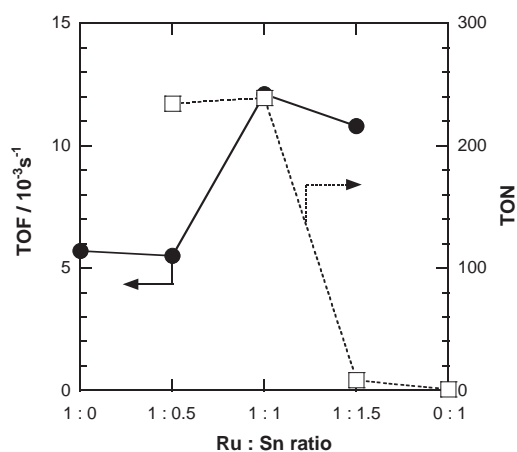


Fig. 4. Ru-Sn 触媒における Sn/Ru 比に対する Ru 活性点当たりの AcOEt 生成 TOF 及び Sn 当たりの AcOEt 生成における TON.

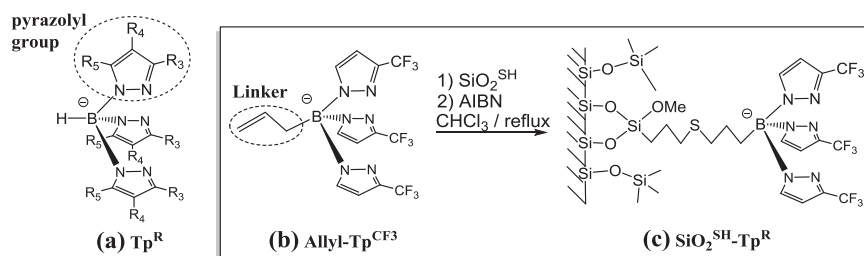
## 錯体触媒を指向した多官能基化ポリオキサゾリニルボレート配位子の開発

引地研究室

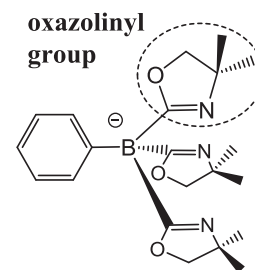
高村 宏輔 (工学研究科応用化学専攻 201470107)

## 【背景・目的】

4 配位ホウ素アニオン中心に窒素原子ドナーであるピラゾリル基が3つ結合したトリス(ピラゾリル)ボレート(=  $\text{Tp}^{\text{R}}$ ; Fig. 1-(a))は、facial型3座配位子とし

Figure 1.  $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子とその固定化

て機能し、キレート効果や静電的な相互作用に基づき金属イオンに対し高い錯形成能を示す。我々のグループでは、この  $\text{Tp}^{\text{R}}$  のホウ素上へ担体と連結するためのリンカーとしてアリル基を導入することで、その配位環境を維持した状態でシリカ担体へ共有結合を介して固定化し、反応後に回収・再利用が可能な“固定化錯体触媒”として用いる事に成功した (Fig. 1-(b-c))<sup>[1]</sup>。しかし  $\text{Tp}^{\text{R}}$  における B-N 結合はイオン結合性が高く、加水分解を受けやすいという問題がある。これに対し、ホウ素アニオン

Figure 2.  $\text{To}^{\text{Me}2}$ 

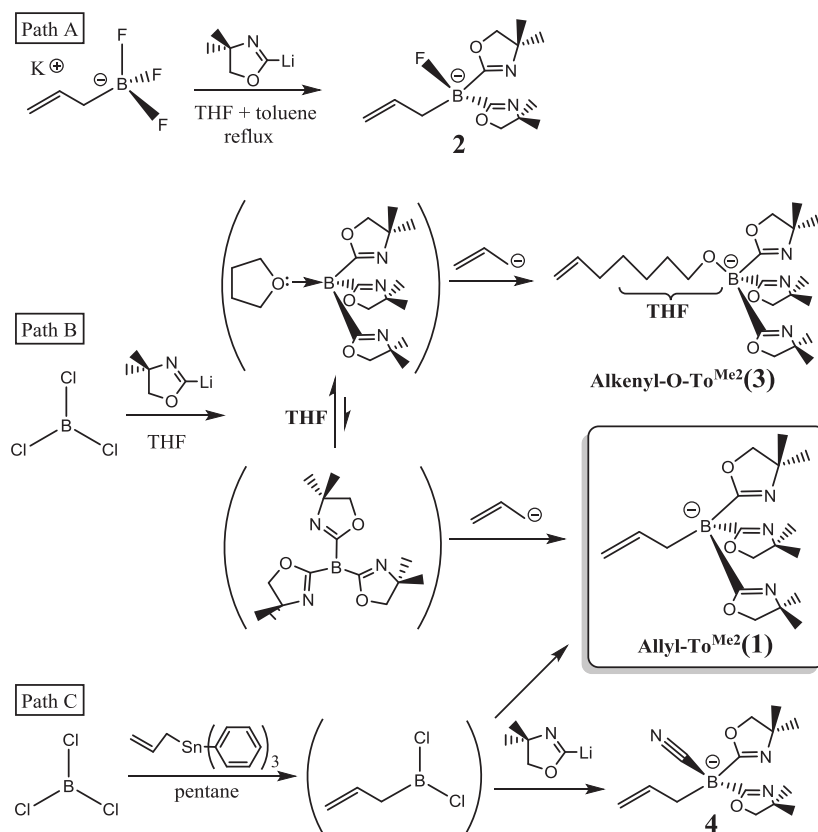
中心に金属配位基となるオキサゾリニル基が共有結合性の高い B-C 結合により結合したトリス(オキサゾリニル)ボレート(= [(phenyl)B(Ox<sup>Me2</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>;  $\text{To}^{\text{Me}2}$ , Fig. 2)<sup>[2]</sup>は、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  と同様に高い錯形成能を持つのみならず、加水分解耐性に優れ、オキサゾリン環上の置換基の設計に応じてキラル配位子への誘導も可能であることから、様々な触媒反応に対し適用可能な金属錯体触媒の支持配位子として有望である。本研究では、この  $\text{To}^{\text{Me}2}$  のホウ素中心に担体と連結するためのリンカーとなるアリル基を導入した[(allyl)B(Ox<sup>Me2</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Allyl- $\text{To}^{\text{Me}2}$ , Scheme 1-(1))をはじめとする新規ポリオキサゾリニルボレートを合成し、その金属錯体形成能を検証した。リンカーを組み込んだ Allyl- $\text{To}^{\text{Me}2}$  に関してはアリル基の連結能を利用した担体への固定化及び、固体表面上での錯形成を試みた。

## 【実験および結果と考察】

① Allyl- $\text{To}^{\text{Me}2}$  の合成

Scheme 1 に示す経路によりアリル基含有配位子の合成を試みた。アリルトリフルオロボレートのカリウム塩に3当量のリチオ化したオキサゾリンを作用させる事で **1** の合成を試みたところ、得られた生成物の一つは、単結晶 X 線構造解析の結果や、ESI-MS、<sup>1</sup>H NMR の測定結果から、フッ素が一つ脱離していない[(allyl)BF(Ox<sup>Me2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**2**)である事が判明した(Path A)。3当量以上のリチオ化オキサゾリンを作用させたのにも関わらず、2つしかオキサゾリニル基が導入されておらず、これはフッ化物イオンの脱離能があまり高くないためであると考えられる。一方トリクロロボランに対して3当量のリチオ化したオキサゾリンを作用させることで得られたボラン化合物に、ア

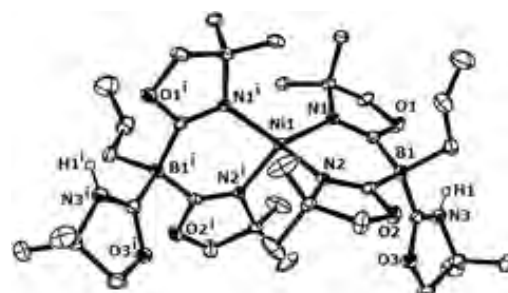
リルアニオンを作用させることで **1** の合成を試みたところ、生成物は目的とした **1** とホウ素とアリル基の間に THF が開環挿入した Alkenyl-O-To<sup>Me2</sup> (**3**) の混合物であった。得られた配位子混合物に塩化ニッケル(II)を作用させて錯体とした後に、メタクロ安息香酸イオン(mCBA)とクロロ配位子を交換する事で得られた錯体の単結晶化を行い、[Ni<sup>II</sup>(mCBA)(Alkenyl-O-To<sup>Me2</sup>)]の分子構造を決定した。Alkenyl-O-To<sup>Me2</sup> の生成機構としては、ルイス酸性が高いトリス(オキサゾリニル)ボラン中間体のホウ素中心に対し、反応溶媒である THF が配位し、そこへアリルアニオンが求核攻撃したことが考えられる。

Scheme 1. Allyl-To<sup>Me2</sup> の合成経路

以上の結果を踏まえ、トリクロロボランにアリルスズ化合物を作用させることでまずアリルボラン種を得て、これに3当量のリチオオキサゾリンを反応させることで **1** の合成を試みた(Path C)。当初得られた生成物には目的とする **1** に加えて副生成物の存在も確認された。この副生成物については、Ni(II)-mCBA 錯体としたものについて単結晶 X 線構造解析を行い、**1** のオキサゾリニル基の1つがシアノ基に置換した構造体[(allyl)B(CN)(Ox<sup>Me2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**4**)であると決定した。リチオ化したオキサゾリンは、溶液中では対応する開環体と平衡にあり、その分解により生じたシアノ基は混み合ったホウ素中心でも立体障害を受けないために優先的にホウ素へ求核付加したことで **4** が生成したものと推測した。そこでオキサゾリン開環付加体の生成を抑制すべく反応条件を精査したところ、高純度の **1** を合成することに成功した。

② Allyl-To<sup>Me2</sup> を支持配位子とする錯体の合成

合成した Allyl-To<sup>Me2</sup> の構造決定及び錯体形成能を検証するために、Ni(II)の金属塩を作用させることで錯体合成を行った。Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O との反応により得られた錯体は、単結晶 X 線構造解析により分子構造の決定に成功した。その構造は2分子のプロトン化した Allyl-To<sup>Me2</sup> (=H・Allyl-To<sup>Me2</sup>)が2座でキレート配

Figure 3. [Ni<sup>II</sup>(H・Allyl-To<sup>Me2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の構造



位した $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}\cdot\text{Allyl-To}^{\text{Me}2})_2](\text{BF}_4)_2$ であった(Fig. 3)。当研究室では通常アニオン性3座配位子として機能する $\text{To}^{\text{Me}2}$ が、その塩基性の高さから容易にプロトン化を引き起こし、その結果中性2座配位子としても機能する事を報告しており<sup>[3]</sup>、 $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ でも同様の現象が進行することが確認された。

ところで $\text{To}^{\text{Me}2}$ に $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を作用させる事で得られる錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{To}^{\text{Me}2})]$ は、 $\text{To}^{\text{Me}2}$ がアニオン性3座キレートとして $\text{Ni}(\text{II})$ に配位した錯体であり、UV-vis スペクトルにおいて423 nm

と712 nmにd-d遷移に帰属される吸収帯を与える<sup>[4]</sup>。そこで

$\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ に $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を作用させる事で得られた錯体種のUV-vis スペクトルを測定したところ、432 nmと720 nm付近に $\text{To}^{\text{Me}2}$ 錯体と同様の構造を持つ $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Allyl-To}^{\text{Me}2})]$  (Fig. 4-①)由来であると考えられる吸収帯と共に、

491 nm付近にプロトン化した $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ を含む錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OAc})_2(\text{H}\cdot\text{Allyl-To}^{\text{Me}2})]$  (Fig. 4-②)由来であると考えられる吸収帯が観測された(Fig. 4-(a))。この事から、 $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ から合成した $\text{Ni}(\text{II})$ -アセテート錯体は①と②の混合物であると推測される。そこでこの錯体混合物に弱塩基である酢酸ナトリウムを作用させたところ、491 nm付近のピークは消失し、432 nmと720 nm付近のピークは増加した(Fig. 4-(b))。ESI-MS スペクトルにおいて、酢酸ナトリウムを反応させる前に観測された $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}) + \text{H}^+]$ に帰属される質量電荷比( $m/z$ ) = 464.0のイオンピークが反応後も観測されたため、このUV-vis スペクトルの変化は配位子骨格の変化によるものではなく、配位構造の変化に由来するものであると推測される。すなわちプロトン化した $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ に適切な塩基を作用させることにより脱プロトン化が進行し、これに伴い錯体分子中における配位構造も変化することが明らかとなった。

### ③ $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ を用いた固定化錯体の開発

配位子の担体への固定化に先立ち、ホウ素に連結したアリル基の反応性を検証するために $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ とチオール化合物とのモデル反応を行った(Scheme 3-Path A)。 $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ と2-phenylethane thiolを混合し、そこにラジカル開始剤としてAIBNを加え、加熱還流を行う事で反応を開始した。その結果、反応後の<sup>1</sup>H NMRではアリル基に帰属されるピークが消失し、

ESI-MS測定では連結後の化合物に帰属される分子イオンピークを観測する事が出来たことから、 $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ のアリル基はチオール基と連結可能であると判断した。

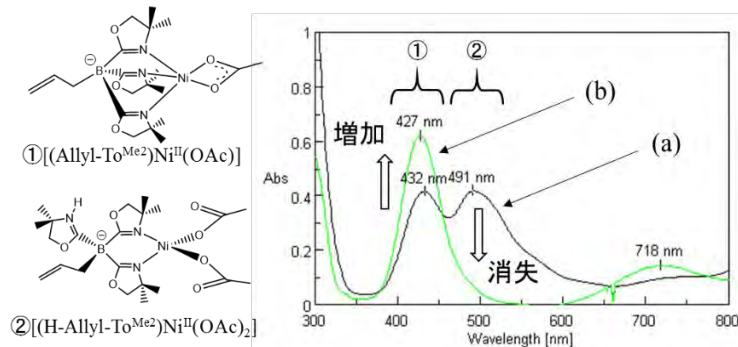
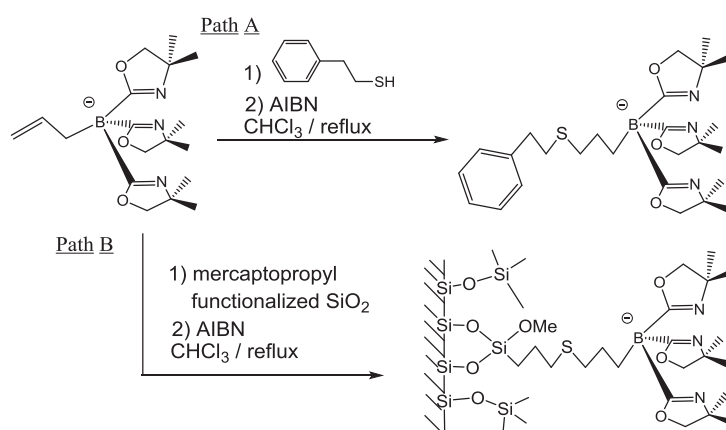


Figure 4. アセテート錯体のUV-vis スペクトル



Scheme 3.  $\text{Allyl-To}^{\text{Me}2}$ とチオール基の連結

モデル反応の結果を受け、チオール基で修飾されたシリカへの Allyl-To<sup>Me2</sup> の連結を試みた (Scheme 3-Path B)。Allyl-To<sup>Me2</sup> と mercaptopropyl 基で修飾された市販のシリカ(SH 修飾量 = 1.2 mmol/g)を混合し、そこにラジカル開始剤として AIBN を加え、加熱還流を行った。配位子固定量はシリカ中の窒素が To<sup>Me2</sup> にしか存在しない事を利用し、元素分析により求めた窒素の質量パーセント濃度から算出した。その結果、固定量は 0.0043 mmol/g であった (Table 1-①)。マイクロウェーブによる加熱を行っても、配位子固定量に大きな改善は見られなかった(②)。そこで反応時間を 6 時間から 20 時間へ延長したところ、配位子固定量は 0.099 mmol/g と大幅に改善され(③)、

Table 1. 配位子と金属の固定量

	反応時間	配位子固定量	金属固定量
		(mmol/g)	(mmol/g)
①S-To	6 h	0.043	0.0047
②S-To(MW)	1 h	0.063	0.0068
③S-To	20 h	0.099	-
④S-To(2 回目)	20 h	0.179	0.0924
⑤SH	-	-	0.0070

いったん回収したシリカ③にさらに Allyl-To<sup>Me2</sup> を反応させたところ、固定量はさらに増加した(④)。

得られたそれぞれのシリカに NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O を作用させ、固体表面上での錯体の形成を試みた。原子吸光分析によりニッケルの固定量を算出した結果、配位子の固定量が少ない①や②のシリカではそれぞれニッケル固定量は 0.0047 mmol/g, 0.0068 mmol/g に過ぎず、To<sup>Me2</sup> を固定化していないシリカ⑤)に対する固定量 0.0070 mmol/g と同程度であった。一方で配位子固定量が 0.179 mmol/g のシリカ④)では金属固定量が 0.0924 mmol/g と高い担持量となった。それぞれのシリカに同じ反応条件で同量の Ni を作用させたにも関わらず、その固定量に差が生じたことは、担体上では配位子の運動が抑制されていることに起因すると考えられ、金属固定量と担体上の配位子固定密度は密接に関わっていることが示唆された。

## 【参考文献】

- [1] 葛西健志 平成 23 年度修士論文, 神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻.
- [2] J. F. Dunne, J. Su, A. Ellern, A. D. Sadow, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2399-2401.
- [3] (a) 西真奈美 平成 26 年度卒業論文, 神奈川大学工学部物質生命化学科.  
(b) 吉野豪 平成 26 年度卒業論文, 神奈川大学工学部物質生命化学科.
- [4] 高山智彰 平成 27 年度卒業論文, 神奈川大学工学部物質生命化学科.

## 【学会発表】

- 1) 「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及びニッケル錯体の合成」, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 (東京).
- 2) 「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」, 日本化学会第 95 回春季年会, 2015 年 3 月 (千葉).
- 3) 「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」, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015 年 9 月 (奈良).
- 4) 「Development of multi-functionalized poly(oxazolinyl)borate ligands and characterization of their nickel(II) complexes」, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 (Honolulu, Hawaii, USA).

## コバルト-酸素錯体における酸素親和性及び反応性の支配因子の解明

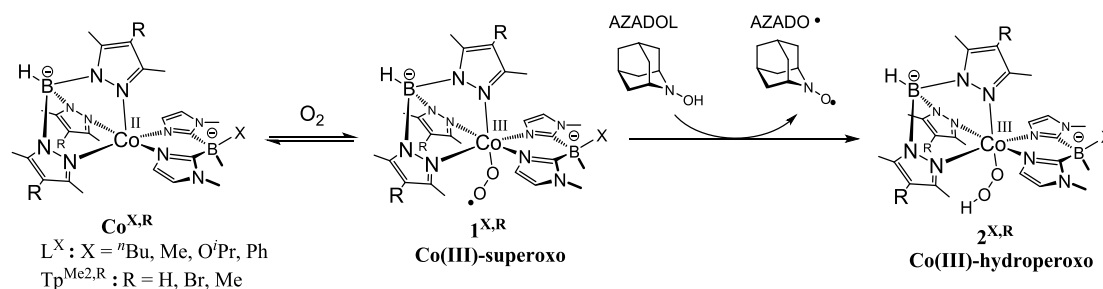
引地研究室

西浦 利紀 (工学研究科 応用化学専攻 201470110)

## 【緒言】

生体内に存在する単核非ヘム鉄を活性点とする酸化酵素の中には、酸素を酸化剤として様々な有機化合物の酸化反応を非常に温和な条件下で高効率、高選択的に触媒するものが存在する。この酸素分子の触媒的活性化の過程には、Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種や Fe(III)-OOH 種等の反応中間体が存在するものと考えられることから、このような反応中間体の性質や反応性に興味を持たれており、最近、当研究室でも単核非ヘム Fe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種のモデル錯体の同定に成功している。<sup>[1]</sup>ところで周期表において鉄に隣接しているコバルトも鉄と同様に酸素分子活性化能を有しており、生成する酸素付加体は鉄のものよりも反応性は劣るものの、その安定性は鉄錯体よりも高い。このような特性に基づき、コバルト-酸素錯体種は鉄-酸素錯体種の類縁体として比較研究や予備検討などが多くなされている。

当研究室ではこれまでに2座キレート配位子 L<sup>X</sup> (= [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]<sup>-</sup>; X = <sup>n</sup>Bu, Me, O<sup>i</sup>Pr, Ph)と3座キレート配位子 Tp<sup>Me<sub>2</sub>H</sup> (= [HB(Pz<sup>Me<sub>2</sub>H</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>)からなる単核 Fe(II)-あるいは Co(II)-混合配位子錯体[M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me<sub>2</sub>H</sup>)](M<sup>X,H</sup>)が酸素分子と可逆的に反応することを見出し、その酸素付加体である M(III)-スーパーオキシ錯体[M<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me<sub>2</sub>H</sup>)](Scheme 1; **1<sup>X,H</sup>**)の同定に成功している。<sup>[1,2]</sup>ここで**1<sup>X,H</sup>**の安定性、すなわち酸素分子の解離しにくさの序列はX = <sup>n</sup>Bu < Me < O<sup>i</sup>Pr < Phであり、これはL<sup>X</sup>中のホウ素中心に結合しているXの構造に応じて金属近傍の酸素結合部位周辺の空間的環境が変化するためと考えられる。そこで本研究ではXをPh基に固定し、もう一方の配位子であるTp<sup>Me<sub>2</sub>H</sup>において、金属周辺の立体的環境には影響を及ぼさないピラゾール環の4位のHを電子供与基(=Me)あるいは電子吸引基(=Br)に置換したTp<sup>Me<sub>2</sub>R</sup> (R = Br, Me)を配位子としたCo(II)錯体[Co<sup>II</sup>(L<sup>Ph</sup>)(Tp<sup>Me<sub>2</sub>R</sup>)](Co<sup>Ph,R</sup>; R = Me, Br)を合成してその酸素付加体(**1<sup>Ph,R</sup>**)の同定を行い、Tp<sup>Me<sub>2</sub>R</sup>配位子の電子的特性がCo(II)錯体の酸素親和性に与える影響を検証した。次に、速度論的観点から酸素親和性を評価する試みとして、一連のCo(III)-superoxo錯体(**1<sup>X,R</sup>**)の生成過程の速度論的検討を行った。また、当研究室では、Fe(III)-superoxo錯体に水素原子供与体を反応させる事でFe(III)-hydroperoxo(=Fe(III)-OOH)種が生成する事を報告している。<sup>[1]</sup>そこで本研究においても、様々なL<sup>X</sup>およびTp<sup>Me<sub>2</sub>R</sup>の組



Scheme 1. Co(II)錯体による酸素分子の活性化

み合わせからなる Co(III)-superoxo 錯体  $1^{X,R}$  と水素原子供与体との反応について検討し、生成する Co(III)-hydroperoxo 錯体( $2^{X,R}$ )の同定やその生成速度の解析を行い、 $L^X$  と  $Tp^{Me2,R}$  の 2 種類の配位子によりもたらされる立体および電子的特性とコバルト錯体の反応性の相関の解明を試みた。

【実験】 既報<sup>2)</sup>を参考に、 $[Co^{II}(L^{Ph})(Tp^{Me2,R})]$  ( $Co^{Ph,R}$  : R = Me, Br)は $[Co^{II}(OAc)(Tp^{Me2,R})]$ に  $L^{Ph}$  を作用させる事により合成し、単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定した。その酸素付加体である  $1^{Ph,R}$  の同定と酸素親和性の評価は UV-vis、共鳴ラマンスペクトル及び CV により行った。 $1^{X,R}$  の生成速度は、一連の  $Co^{X,R}$  を THF 溶液に溶解させ、 $-60^{\circ}C$  に冷却してから酸素を通気させる事で発生する  $1^{X,R}$  の生成速度を錯体濃度に対する擬一次反応として解析した。また THF 溶液中で発生した  $1^{X,R}$  に AZADOL を作用させることで生成する Co(III)-hydroperoxo 錯体  $2^{X,R}$  は UV-vis、ESR 及び共鳴ラマンスペクトルにより同定した。

### 【結果と考察】

#### (1) $Co^{Ph,R}$ の合成と $1^{Ph,R}$ の同定及び酸素親和性の評価

本研究で合成し、単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定した  $Co^{Ph,Me}$  及び  $Co^{Ph,Br}$  は、いずれも当研究室の千葉<sup>2)</sup>により分子構造が報告されている  $Co^{Ph,H}$  と同様に、 $L^{Ph}$  のホウ素に結合した Ph 基がコバルトから離れるように配向しており、コバルト中心の空配位座として、酸素分子が接近・配位することが可能な空間を有していることを確認した (Figure 1)。この  $Co^{Ph,R}$  の THF 溶液を  $-80^{\circ}C$  に冷却して酸素を通気したところ、溶液色が淡赤色から濃赤色へと変化するとともに、UV-vis スペクトルにおいて 390 nm 及び 530 nm 付近に吸収帯が観測された ( $Co^{Me}$ ;  $\lambda = 390$  nm ( $\epsilon \approx 7000$ ), 530 nm ( $\epsilon \approx 1500$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>),  $Co^{Br}$ ;  $\lambda = 390$  nm ( $\epsilon \approx 9000$ ), 530 nm ( $\epsilon \approx 2000$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)). 更に、 $Co^{Ph,Br}$  に低温下で  $^{16}O_2$  を作用させて得た錯体の共鳴ラマンスペクトルを測定したところ、544 cm<sup>-1</sup> 及び 1150 cm<sup>-1</sup> 付近に、 $^{18}O_2$  を作用させて得た錯体では 523 cm<sup>-1</sup> 及び 1090 cm<sup>-1</sup> 付近にそれぞれ Co-O 及び O-O 伸縮振動に起因するラマンシフト値が観測された。

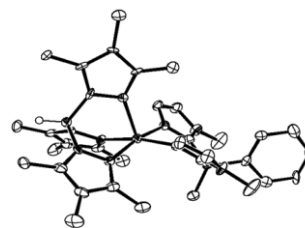


Figure 1.  $Co^{Ph,Me}$  の分子構造

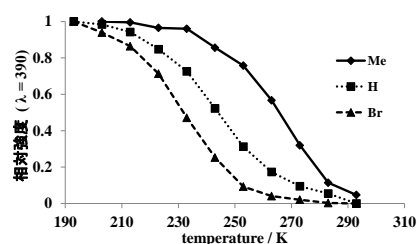


Figure 2.  $Co^{Ph,R}$  の酸素親和性

これらの吸収波長と O-O 伸縮振動値は分子構造が決定されている Co(III)-superoxo 錯体  $1^{O^{iPr},H}$  のものと類似していた<sup>[2]</sup>ことから、 $Co^{Ph,R}$  と酸素分子との反応で生成する  $1^{Ph,R}$  は Co(III)-superoxo 錯体であると同定した。更に、 $1^{Ph,R}$  の 390 nm の吸収帯について、 $-80^{\circ}C$  における吸光度を 1 として、温度上昇に伴う相対吸光度の変化をプロットすることにより  $1^{Ph,R}$  の安定性、すなわち  $1^{Ph,R}$  からの酸素分子の解離しにくさの序列は R = Me > H > Br の順であることが判明した (Figure 2)。一連の  $Co^{Ph,R}$  の CV 測定を行った結果、Co(II)中心の酸化電位の序列は R = Me < H < Br であった。すなわち  $Tp^{Me2,R}$  配位子上の置換基 R の電子的特性

に応じて Co(III)種の安定性が制御され、電子供与性基 Me を含む  $1^{\text{Ph,Me}}$  が最も安定であることが明らかとなった。そして  $\text{Co}^{\text{Ph,R}}$  と  $1^{\text{Ph,R}}$  は酸素分子の可逆的な吸脱着を伴う平衡にあることから、Co(II)中心の酸素親和性が配位子の電子的特性により制御される事が示唆された。

### (2) $1^{\text{X,R}}$ の生成過程における配位子効果の検討

$\text{Co}^{\text{X,R}}$  における Co(II)中心の酸素親和性は、二座配位子  $\text{L}^{\text{X}}$  のホウ素上の置換基 X に関してはその立体的特性によって<sup>[2]</sup>、一方三座配位子  $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$  のピラゾール環 4 位の置換基 R に関してはその電子的特性によって制御される事が示唆された。そこで、 $\text{Co}^{\text{X,R}}$  から  $1^{\text{X,R}}$  への生成過程における速度論的解析を行い、コバルト錯体の酸素親和性の支配因子について、系統的な解析を試みた。 $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$  の置換基 R が H で、 $\text{L}^{\text{X}}$  の置換基 X が異なる  $\text{Co}^{\text{X,H}}$  について酸素分子との反応過程を UV-vis スペクトルで追跡し、 $1^{\text{X,H}}$  の見かけの生成速度を算出したところ、その序列は  $\text{X} = \text{}^n\text{Bu} < \text{Me} < \text{O}^i\text{Pr} < \text{Ph}$  となり、 $1^{\text{X,H}}$  からの酸素分子の分離しにくさの序列と一致していた。一方、X を Ph 基に固定して R のみを変化させた場合、 $1^{\text{Ph,R}}$  の見かけの生成速度の序列は  $\text{R} = \text{Br} < \text{H} < \text{Me}$  となった (Table 1)。すなわち  $\text{L}^{\text{X}}$  によりもたらされる立体的な効果と  $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$  の置換基の電子的特性に応じて Co(II)錯体の酸素親和性が支配されることを速度論的観点から立証した。

Table 1.  $1^{\text{X,R}}$  の生成速度

X of $\text{L}^{\text{X}}$	R of $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$	$k_{\text{obs}} / 10^3 \text{ s}^{-1}$ $1^{\text{X,R}}$
$^n\text{Bu}$	H	0.45
Me	H	1.28
$\text{O}^i\text{Pr}$	H	2.73
Ph	H	33.4
Ph	Br	1.02
Ph	Me	102.7

### (3) Co(III)-superoxo 錯体と AZADOL の反応及び Co(III)-hydroperoxo 錯体の同定

$-60^\circ\text{C}$  にて  $1^{\text{Ph,H}}$  の THF 溶液に対し、水素原子供与体である AZADOL を 25 当量添加した時の UV-vis スペクトルの変化を追跡したところ、 $1^{\text{Ph,H}}$  由来の吸収帯の減衰とともに 300 nm 付近に新たな吸収帯 ( $2^{\text{Ph,H}}$ ) が出現することが明らかとなった (Figure 3)。この吸収帯は、 $\text{Co}^{\text{Ph,H}}$  と AZADOL の反応や、 $1^{\text{Ph,H}}$  と AZADO ラジカルとの反応では出現しない吸収帯であることから、 $2^{\text{Ph,H}}$  は Co(III)中心に配位したスーパーオキシドに水素原子が付加した Co(III)-OOH 種であると推定した。 $1^{\text{Ph,H}}$  と AZADOL の反応について ESR スペクトルを測定したところ、 $1^{\text{Ph,H}}$  の状態では、コバルト中心の核スピンとスーパーオキシドラジカルとの相互作用により常磁性種 ( $S = 1/2$ ) を示していたが、ここに AZADOL を添加する事で  $1^{\text{Ph,H}}$  由来のシグナルが減少し、AZADO ラジカル由来のシグナルが出現したことから、 $2^{\text{Ph,H}}$  は反磁性種 ( $S = 0$ ) であ

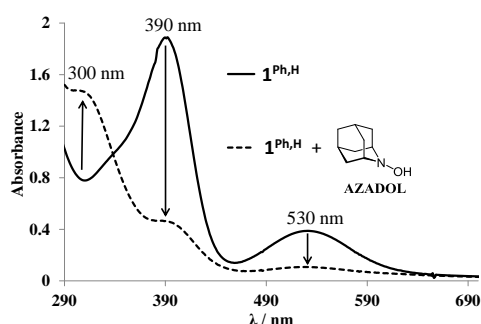


Figure 3.  $1^{\text{Ph,H}}$  と AZADOL の反応

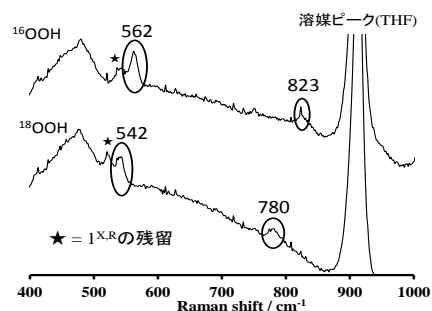


Figure 4.  $2^{\text{Ph,H}}$  の共鳴ラマンスペクトル

ると推定される。更に、 $2^{\text{Ph,H}}$  の共鳴ラマンスペクトルを測定したところ、 $^{16}\text{O}_2$  により得た  $1^{\text{Ph,H}}$  と AZADOL の反応溶液においては  $562\text{ cm}^{-1}$  及び  $823\text{ cm}^{-1}$  付近に、 $^{18}\text{O}_2$  由来の  $1^{\text{Ph,H}}$  と AZADOL の反応溶液では  $542\text{ cm}^{-1}$  及び  $780\text{ cm}^{-1}$  付近にそれぞれ Co-O 及び O-O 伸縮振動に起因するラマンシフト値が観測された(Figure 4)。これらの振動値は、これまでに報告されている低スピン型 Co(III)-hydroperoxo 種のものと同定した。

#### (4) $2^{\text{X,R}}$ の生成速度と配位子効果の相関

配位子の置換基が異なるいずれの  $1^{\text{X,R}}$  についても、これらに AZADOL を作用させる事で  $2^{\text{X,R}}$  由来の吸収帯が出現した。そこで AZADOL の濃度を変化させて  $2^{\text{X,R}}$  の生成速度の解析を行ったところ、AZADOL の濃度上昇に比例して反応速度も増大したことから、 $2^{\text{X,R}}$  の生成過程は  $1^{\text{X,R}}$  と基質濃度の双方に依存した二次反応と推定し、その反応速度を解析した(Table 2)。まず、R を H に固定し、 $\text{L}^{\text{X}}$  配位子上の置換基 X を変化した  $2^{\text{X,H}}$  の生成速度の序列は  $1^{\text{X,H}}$  の生成速度の序列と一致していた( $\text{X} = {}^n\text{Bu} < \text{Me} < \text{O}^i\text{Pr} < \text{Ph}$ )ことから、X の立体的特性が  $2^{\text{X,H}}$  の生成にも影響を及ぼすことが明らかとなった。一方、 $\text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{R}}$  上の置換基 R を変化した  $2^{\text{Ph,R}}$  の生成速度の序列は  $1^{\text{Ph,R}}$  の生成速度の序列とは異なり、R = Br の時に最も生成速度が速かった(Figure 5)。これは Br 基の電子吸引性の効果により、コバルトに配位したスーパーオキシドの電子密度が低下して求電子性が高まったためと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, S. Hikichi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7336.
- [2] 千葉 洋輔 平成 24 年度 神奈川大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 修士論文
- [3] Cynthia Rajani, James R. Kincaid, David H. Petering, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3829.

#### 【学会発表】

- 1) 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」、第 64 回錯体化学討論会、2014 年 9 月 (東京)
- 2) 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」、日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 (千葉)
- 3) 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)酸素錯体の反応性」、第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 (奈良)
- 4) Toshiki Nishiura・Jun Nakazawa・Shiro Hikichi 「Characterization of mononuclear non-heme cobalt(III) dioxygen complexes with N5 donor sets.」、PACIFICHEM2015、2015 年 12 月 (ハワイ)

Table 2.  $2^{\text{X,R}}$  の生成速度

X of $\text{L}^{\text{X}}$	R of $\text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{R}}$	$k_{\text{obs}} / \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $2^{\text{X,R}}$
${}^n\text{Bu}$	H	25.3
Me	H	30.3
$\text{O}^i\text{Pr}$	H	40.2
Ph	H	43.7
Ph	Br	82.4
Ph	Me	52.5

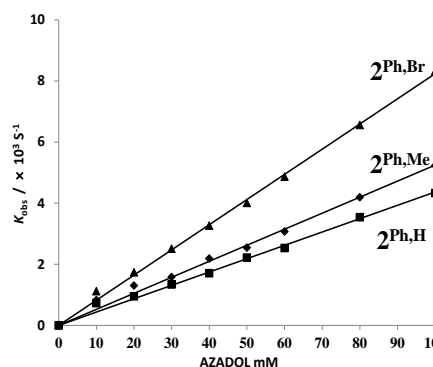


Figure 5.  $2^{\text{Ph,R}}$  と基質濃度の関係

引地研究室

羽毛田 知輝 (工学研究科応用化学専攻 201470111)

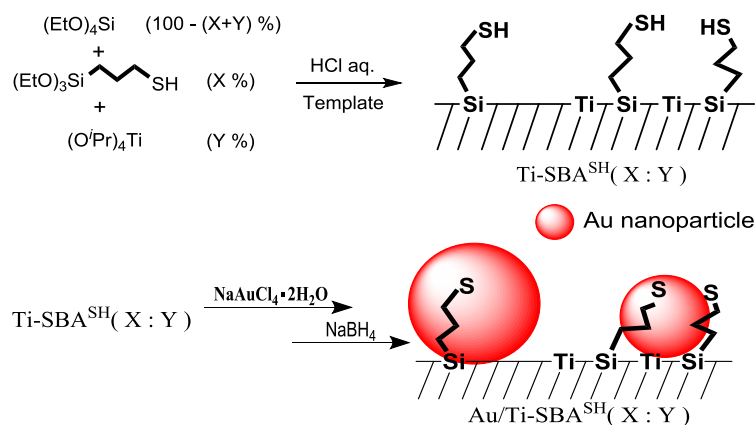
## 【緒言】

金ナノ粒子触媒は酸素活性化能を有しアルカン、アルケン、アルコールなど様々な基質の酸素酸化反応に高い活性を示すことが知られており近年注目を集めている。金ナノ粒子の触媒能はその粒子径や担体との組み合わせ、第二元素による添加物効果などの要因により顕著に変化するので、特定の反応に有効な活性点構造を構成するために多様な手法、担体を用いた金ナノ粒子触媒が開発されている。ところで当研究室ではメソポーラスシリカに修飾した有機官能基をリンカーとした固定化錯体触媒の開発を行っており、担体表面の有機官能基の修飾量を操作することで、固定化した錯体の配位環境が制御され、触媒能が変化することを見出している。<sup>[1,2]</sup>このような担体表面の反応場の制御は、金属錯体だけでなく、金属ナノ粒子にも適用できることが期待される。そこで本研究では金と強く相互作用するチオール基を修飾したメソポーラス材料を担体とした金ナノ粒子固定化触媒を調製し、担体表面のチオール基の修飾量を制御することで酸素を酸化剤としたアルコール酸化反応における有効な活性点構造の創出を目指した。また、当研究室ではメソポーラスシリカへの有機官能基の修飾に加え、シリカ中の Si の一部を Ti(IV)に変換した有機官能基修飾メソポーラスチタノシリケートの合成に成功している。<sup>[3]</sup>金クラスターと 4 配位 Ti(IV)種を含むチタノシリケート TS-1 の複合型触媒では水蒸気共存下で酸素分子を酸化剤とするアルケンエポキシ化に活性を示すことが春田らにより報告されている。<sup>[4]</sup>そこで本研究では担体として有機官能基修飾メソポーラスチタノシリケートを用いることで、金ナノ粒子と Ti(IV)サイトとの協働効果の有無およびアルコールを水素源とした、アルコール・酸素共存下でのアルケンのエポキシ化についても検討した。

## 【実験】

鋳型となる P123 ポリマーが溶解した pH3 の塩酸溶液中に  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (= TEOS) と  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  および  $\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{SH})$  (= MPTMS) を加え、ワンポット法により  $\text{Ti-SBA}^{\text{SH}}$  を合成した。この時、ケイ素およびチタン原子のモル比 X, Y を  $X = 0 \sim 2$ ,  $Y = 0 \sim 8$  として任意に 3 成分の導入量を制御した。

得られた  $\text{Ti-SBA}^{\text{SH}}(X:Y)$  をエタノール中に懸濁させ、金の質量として担体当たり 1 wt% に相当する  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液を滴下した。この懸濁液を 12 時間攪拌した後、粉末成分をろ過により回収し、エタノールで洗浄した。その後、得られた粉末を再度エタノール中に懸濁させ、そこに  $\text{NaBH}_4$  水-エタノール混合



Scheme 1 担体の合成と金ナノ粒子の固定化

液中に懸濁させ、金の質量として担体当たり 1 wt% に相当する  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液を滴下した。この懸濁液を 12 時間攪拌した後、粉末成分をろ過により回収し、エタノールで洗浄した。その後、得られた粉末を再度エタノール中に懸濁させ、そこに  $\text{NaBH}_4$  水-エタノール混合

溶液を加えて担体上に吸着した Au イオン種を還元することにより、Au ナノ粒子固定化触媒を得た。チオール基で修飾していない担体を用いた触媒(Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5 : 0))は、担体と金前駆体を混合した後にろ過および洗浄を行うことなく、懸濁液にそのまま NaBH<sub>4</sub> を作用させ Au イオンを還元することにより調製した。

## 【結果と考察】

### 1. チオール基の修飾量と固定化 Au ナノ粒子の相関

#### 1-2. キャラクターゼーション

Ti 源の仕込み比 X を 0.5 に固定した上で、チオール化合物(SH)の仕込み比 Y を 0~8 の範囲で変化させた Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5 : Y)を合成した。合成した担体はいずれも高表面積を有するメソ細孔構造体であり、Ti 含有量はほぼ一定で、SH 修飾量は原料の仕込み比と比例関係にあることが明らかになった。合成した一連の担体上に Au 前駆体を導入し金ナノ粒子を固定化させたときの金属固定量を Table 1 に示す。チオール基の修飾量が増えるにつれ金ナノ粒子固定量も増加していく傾向が見られ、それに伴い担体上のチオール基と金原子の物質質量比を表す S/Au の値も増加していった。このことから、チオール基の表面修飾密度が増加することで、Au ナノ粒子に対するチオール基の配位数が増加したことが考えられる。

Table 1. チオール基修飾量と Au 担持量の相関

Y(mol%)	0	0.25	0.5	0.75	1	8
SH 修飾量(mmol/g)	—	0.035	0.064	0.101	0.121	0.90
Au 担持量(mmol/g)	0.049	0.014	0.027	0.033	0.038	0.042
S/Au	—	2.5	2.4	3.1	3.3	21.4

電子顕微鏡により触媒表面を観察したところ、Y = 0.5 の触媒では 2~5 nm の Au ナノ粒子が観測された(Fig.1, Table 2)。さらにチオール基の修飾量を増加させることで粒子径は減少し、Y = 8 の触媒では 2 nm 未満のごく微小な Au 粒子のみが担持されていた。これは、多量のチオール基により Au 粒子が保護・安定化されることで Au の凝集が妨げられたためと推測される。また、チオール基で修飾していない触媒においては 5-30 nm の様々な粒径の金ナノ粒子が観測された。以上の結果から、担体表面のチオール基は、金イオンの還元の際にその凝集を妨げる効果を持ち、チオール基の修飾量を調節することで、Au ナノ粒子の粒子径が制御できることが明らかとなった。

生成した Au ナノ粒子に対するチオール基の電子的な影響を明らかにするため、XPS 測定を行った (Fig. 2)。チオール基で修飾していない Y = 0 の触媒では、0 価の Au の 4f 軌道から放出される光電子に帰属されるピーク 87.5 および 83.8 eV に観測されたのに対し、Y = 0.5 の触媒では対応するピークが低エネルギー側にシフトしてお

Table 2. Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5:Y)上の Au の粒子径

Y(mol%)	Size(nm)
0	Agglomeration
0.5	2-5
1	2-3
8	<2

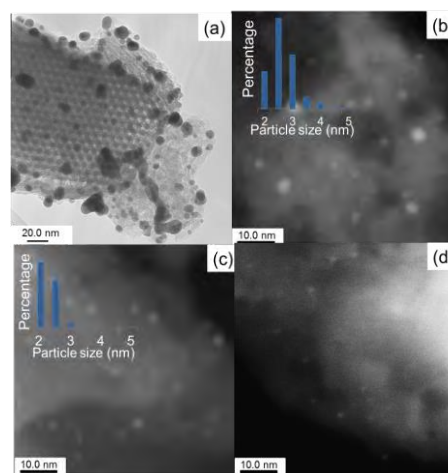


Fig.1 Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5:Y)の電子顕微鏡写真；(a)Y = 0, (b)Y = 0.5, (c)Y = 1, (d)Y = 8



り、担持 Au ナノ粒子の電子密度が高くアニオン性を帯びた状態にあることが判明した。一方で比較的チオール基修飾量の多い Y = 1, 8 の触媒では、対応するピークが 0 価金原子のものよりも高エネルギー側にシフトしており、このときの担持 Au ナノ粒子がカチオン性を帯びていることが判明した。これはチオール基の修飾量が少ない場合、NaBH<sub>4</sub>還元により形成された Au ナノ粒子に対して高い電子供与能を持つチオール基が配位することで電子密度が上昇するのに対し、チオール基の修飾量が多い場合には、前駆体由来する Au カチオン種とチオレートアニオンが強く相互作用するため、安定化された Au カチオン種が 0 価まで還元されずカチオン性を帯びた状態が維持されたものと考えられる。

### 1-2. アルコール酸化触媒活性

各触媒の 1-フェニルエタノールの酸素酸化反応に対する活性を検証し、TON (= acetophenone/Au) により比較した。各触媒の反応 6 時間後の TON を Fig. 3 に示す。Fig.3 を見ると、チオール基で修飾していない触媒ではわずかな活性しか認められなかったが、チオール基で修飾された Y = 0.25, 0.5 の触媒では TON が著しく向上した。しかし、Y = 0.75, 1 とチオール修飾量を増加した触媒では TON が低下した。また、微小な Au ナノ粒子が高分散状態で担持されている Y=8 の触媒は、調製した触媒の中で最も低活性であった(Fig.3)。このような触媒活性の差異は、チオール基の修飾密度に応じて Au の電子状態や粒子径、活性点の数などが変化したことに起因すると考えられる。Gantefor らは、アニオン性を帯びた金ナノ粒子(Au<sub>n</sub><sup>-</sup>)種から酸素分子の π\*軌道に対する π 逆電子供与により superoxo-like な活性酸素種 (Au-O-O<sup>δ-</sup>) が形成されることを報告している。<sup>[5]</sup>また Tsukuda らは、電子供与性配位子となるポリビニルピロリドンで保護されることで電子密度が高められた Au<sup>δ-</sup>クラスター種が Au-O-O<sup>δ-</sup>を形成することで、アルコール酸化反応が促進されることを報告している。<sup>[6]</sup> 前述の通り、本研究で用いた Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5:Y)ではアニオン性を帯びた Au<sup>δ-</sup>種が形成されていることが XPS により確認されている。したがって、Y = 0.25, 0.5 の触媒では Au<sup>δ-</sup>種の形成により、1-フェニルエタノールの酸化反応が促進されたものと考察した。また、チオール基の修飾量が多い触媒(Y = 0.75, 1, 8)においては、担持 Au 粒子がカチオン性を帯びていることに加え、Au 粒子表面の活性点がチオール基により被覆されることで、アルコール酸化活性が低下しているものと推察した。

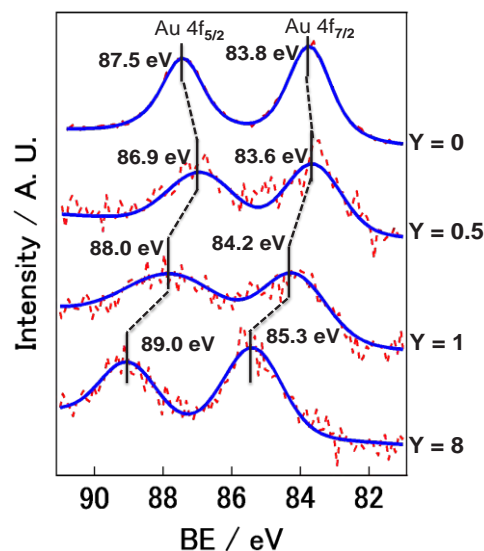


Fig.2 Au 4f 軌道の XPS スペクトル

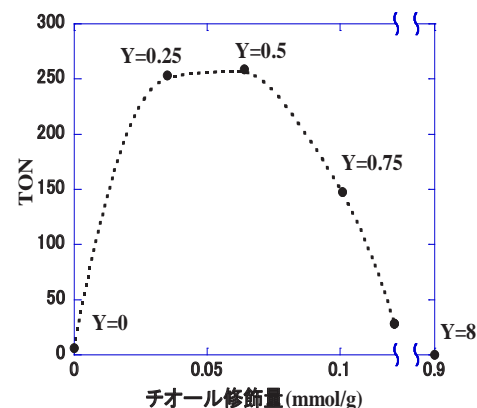
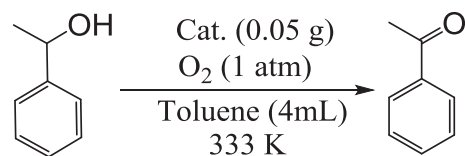


Fig.3 Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5:Y)を用いた 1-フェニルエタノールの酸化反応の TON(=acetophenone/Au)

## 2. Ti(IV)サイトと Au ナノ粒子との協働効果

担体に導入した4配位 Ti(IV)サイトが Au ナノ粒子上でのアルコール酸化活性に与える影響を検討した。チオール基の仕込み比 Y が 0.5 で、チタン源の仕込み比 X を 0, 0.5, 1, 2 として調製した触媒 Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(X:0.5)について、1-フェニルエタノールの酸化活性を比較した(Table 3)。Ti(IV)導入量を増加させても Au 担持量に大きな変化はなかった一方で、TON は減少していった。いずれの触媒においても、反応溶液中に過酸化水素の存在が確認され、過酸化水素の生成量は X=1 までは担体に含まれる Ti(IV)の含有量の増加に伴い上昇していった。このことから、担体表面の Ti(IV)サイトはアルコール酸化反応で副生する過酸化水素の安定化に寄与していることが考えられ、in situ での過酸化水素発生が可能であることが判明した。

Table 3. Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(X : 0.5)の 1-フェニルエタノールの酸化触媒活性<sup>a)</sup>

X (mol%)	Ti 含有量(mmol/g)	Au 担持量 (mmol/g)	TON <sup>b)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 生成量(nmol)
0	—	0.028	300.2	165.1
0.5	0.066	0.027	258.6	294.7
1	0.152	0.030	219.4	595.1
2	0.309	0.029	210.0	579.0

a) Cat : 50mg, Toluene : 4 mL, 1-phenylethanol : 1 mmol, under O<sub>2</sub>, 333K, 6h.

b) TON = acetophenone / Au.

in situ で発生させた過酸化水素が、アルケンの酸化に活性な Ti(IV)-OOH 種に変換されることを期待して、Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(X : 0.5)による 1-フェニルエタノールとシクロヘキサンの混合物の酸素酸化反応を検討した(Table 4)。Ti を含む触媒を用いた場合にのみエポキシシクロヘキサンが微量検出されたことから、Ti 含有触媒では、Au ナノ粒子上でのアルコール酸化反応に伴い形成される Au-OOH が Ti サイトに転移して Ti-OOH となり、シクロヘキサンのエポキシ化が進行したことが考えられた。エポキシドの生成量は X = 1 の触媒が最も多く検出され、Ti 含有量の最も多い X = 2 の触媒ではエポキシドの生成量が低下した。これは担体中に含まれる 4 配位 Ti(IV)種が孤立分散せず凝集してしまい、有効な活性点となり得なかったためと推測した。

### 【参考文献】

- [1] 鶴田 智広 神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻 2012 年度修士論文  
 [2] 土井 雄馬 神奈川大学大学院工学研究科応用化学専攻 2013 年度修士論文  
 [3] 竹内 稔 神奈川大学工学部物質生命化学科 2013 年度卒業論文  
 [4] J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7862.  
 [5] Y. D. Kim, M. Fischer, G. Gantefor, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 170.  
 [6] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.

### 【学会発表】

「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」、日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月(千葉)

「チオール基修飾メソポーラス担体への Au ナノ粒子の固定化と酸化触媒活性の検討」、第 116 回触媒討論会、2015 年 9 月(三重)

“Preparation and catalytic oxidation properties of Au nanoparticles catalysts immobilized on thiol functionalized mesoporous materials” *Pacificchem*, 2015, 12. (hawaii)

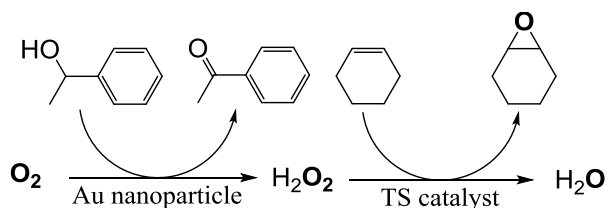


Table 4. Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(X : 0.5)上での 1-フェニルエタノールと酸素を用いたシクロヘキサンの酸化反応<sup>a)</sup>

X (mol%)	生成物(μmol)	
	Acetophenon	Epoxide
0	61.6	—
0.5	63.1	2.8
1	120.2	4.2
2	120.9	3.4

a) Cat : 50mg, cyclohexene : 10 mmol, 1-phenylethanol : 1 mmol, under O<sub>2</sub>, 333K, 24 h.

## 酸化酵素モデル錯体の炭化水素類に対する酸素酸化触媒活性

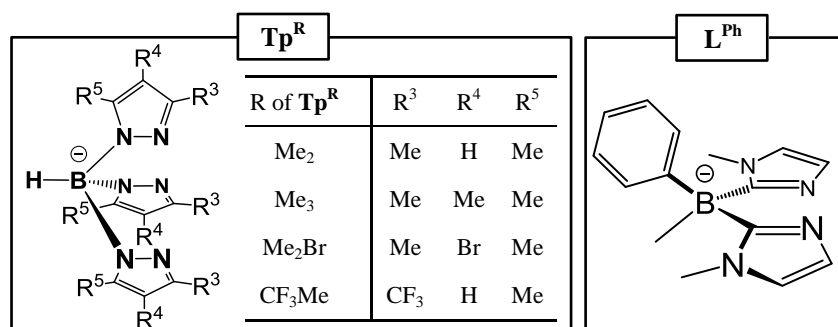
引地研究室

林 優人 (工学研究科 応用化学専攻 201470114)

## 【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、有害な副生物を生じない低環境負荷型プロセスである。工業的には、コバルトやマンガンなどの遷移金属塩が触媒として用いられているが、活性金属に対して適切な配位子を組み合わせることで触媒特性の向上が期待される。近年、酸化酵素による反応機構の解明を目的としたモデル錯体研究において、鉄錯体が犠牲還元剤や還元剤として機能するキレート配位子と共存することで炭化水素類の酸化を触媒することが報告されている。<sup>[1][2][3]</sup> さらに最近では、ポルフィリン環を含まないいわゆる非ヘム鉄モデル錯体のいくつかは、アルコールや炭化水素に対し、還元剤等を用いず分子状酸素を酸化剤とする“酸素酸化反応”を触媒することが見出されてきている。<sup>[4][5]</sup>

ところで当研究室では、非ヘム金属酵素における触媒活性点の配位環境を再現できるアニオン性 facial 型 3 座キレート配位子

Figure 1. Tp<sup>R</sup>およびL<sup>Ph</sup>の構造

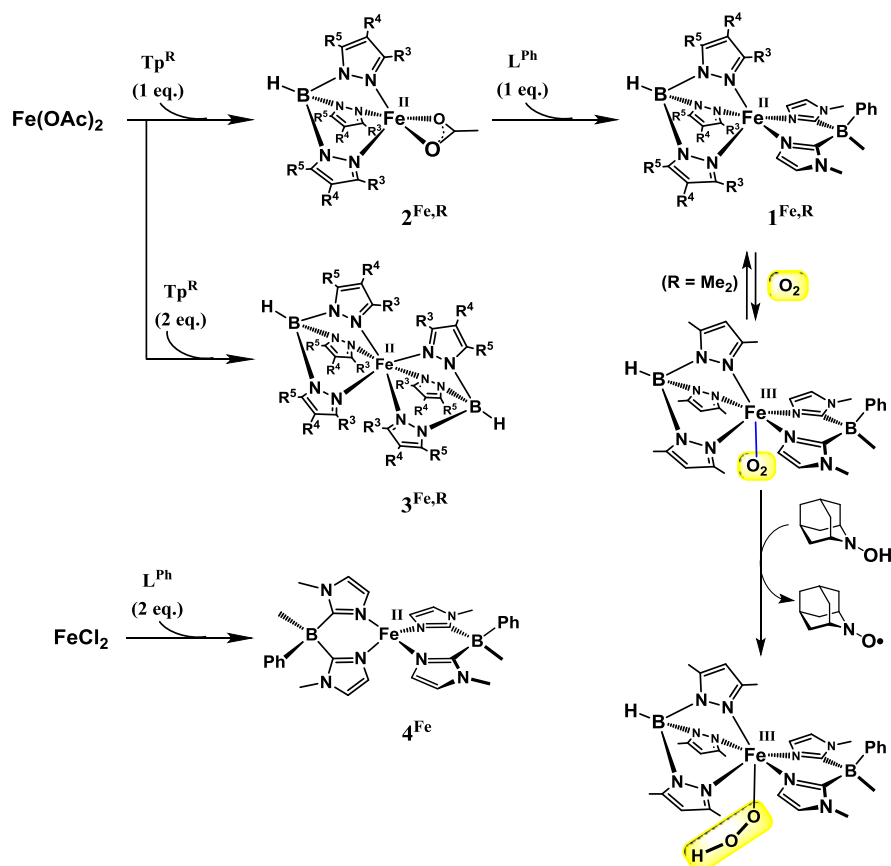
レート配位子 Tp<sup>R</sup> (= [HB(Pz<sup>R</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; Figure 1) および酵素における金属支持配位子であるイミダゾリル基からなる 2 座キレート配位子 L<sup>Ph</sup> (= [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>MePh]<sup>-</sup>; Figure 1) を用いた金属錯体触媒の開発を行っており、最近これらの配位子を組み合わせた配位不飽和鉄(II)-およびコバルト(II)錯体[M<sup>II</sup>(Tp<sup>R</sup>)(L<sup>Ph</sup>)] (**1<sup>M,R</sup>**)が酸素分子との反応により単核非ヘム鉄(III)-およびコバルト(III)-スーパーオキシ錯体を与えること、さらにこのスーパーオキシ錯体と水素供与体との反応により鉄(III)-およびコバルト(III)-ヒドロペルオキシ錯体が生成することを明らかにしている(Scheme 1; 次頁)。<sup>[6][7]</sup> そこで本研究では、酸素分子活性化能を有する鉄(Tp<sup>R</sup>)(L<sup>Ph</sup>)錯体 **1<sup>Fe,R</sup>** やその前駆体である Tp<sup>R</sup>-アセタト錯体[Fe<sup>II</sup>(Tp<sup>R</sup>)(OAc)] (**2<sup>Fe,R</sup>**)、および Tp<sup>R</sup> または L<sup>Ph</sup> のみからなる錯体[Fe<sup>II</sup>(Tp<sup>R</sup>)<sub>2</sub>] (**3<sup>Fe,R</sup>**), [Fe<sup>II</sup>(L<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>] (**4<sup>Fe</sup>**)の合成とそれら錯体の炭化水素類に対する酸素酸化触媒能を検証し、配位子の役割について考察した。また、上記の鉄錯体に対応するコバルト錯体 **1<sup>Co,R</sup>**、**2<sup>Co,R</sup>**、**3<sup>Co,R</sup>**、**4<sup>Co</sup>**についても酸素酸化触媒能を調査し、鉄錯体との比較検討を行った。

## 【実験】

鉄錯体および参照試料とした鉄(II)-アセチルアセトナト錯体[Fe<sup>II</sup>(acac)<sub>2</sub>]はすべてグローブボックス内で合成した。コバルト錯体は既報<sup>[7]</sup>に従い、LiL<sup>Ph</sup>を作用させる時等のみ Ar 雰囲気下、通常大気下で合成を行った。合成した錯体については <sup>1</sup>H NMR, IR, ESI-MS,

Catalyses of oxygenase model complexes toward hydrocarbons with O<sub>2</sub>: Yuto Hayashi (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

単結晶 X 線構造解析等により同定した。これらの分子状酸素を酸化剤としたアルカン酸化触媒活性を検討した。反応生成物はガスクロマトグラフィーにより定量した。



Scheme 1. 配位不飽和鉄(II)錯体および配位飽和鉄(II)錯体の合成と酸素分子活性化反応

## 【結果と考察】

### (1) 新規配位不飽和鉄錯体の合成と同定

各種分析装置を用いて、新規の鉄錯体  $\mathbf{1}^{\text{Fe,Me}_3}$ ,  $\mathbf{1}^{\text{Fe,Me}_2\text{Br}}$ ,  $\mathbf{1}^{\text{Fe,CF}_3\text{Me}}$  のキャラクタリゼーションを行った。いずれの錯体においても IR スペクトルにて  $\text{Tp}^{\text{R}}$  由来する B-H 伸縮振動 ( $2520\sim 2570\text{ cm}^{-1}$ )、および  $\text{L}^{\text{Ph}}$  由来の B-C 伸縮振動 ( $1280\sim 1285\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 2) を観測した。さらに ESI 法による質量分析を行ったところ、 $[\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Tp}^{\text{R}} + \text{溶媒}]^+$  に帰属されるフラグメントイオンピーク ( $\mathbf{1}^{\text{Fe,Me}_3}$  :  $m/z = 427.1$  ( $[\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Tp}^{\text{Me}_3} + \text{MeOH}]^+$ ),  $\mathbf{1}^{\text{Fe,Me}_2\text{Br}}$  :  $m/z = 622.8$  ( $[\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Tp}^{\text{Me}_2,\text{Br}} + \text{H}_2\text{O}]^+$ ),  $\mathbf{1}^{\text{Fe,CF}_3\text{Me}}$  :  $m/z = 546.9$  ( $[\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Tp}^{\text{CF}_3,\text{Me}} + \text{MeOH}]^+$ ) と  $[\text{L}^{\text{Ph}} + 2\text{H}]^+$  ( $m/z = 267.1$ ) が同時に観測されることを確認した。

$\mathbf{1}^{\text{Fe,Me}_3}$ ,  $\mathbf{1}^{\text{Fe,Me}_2\text{Br}}$ ,  $\mathbf{1}^{\text{Fe,CF}_3\text{Me}}$  の前駆体である  $\mathbf{2}^{\text{Fe,Me}_3}$ ,  $\mathbf{2}^{\text{Fe,Me}_2\text{Br}}$ ,  $\mathbf{2}^{\text{Fe,CF}_3\text{Me}}$  も同様に分析した。IR スペクトルでは Tp 由来の B-H 伸縮振動 ( $2520\sim 2570\text{ cm}^{-1}$ )、酢酸イオン由来の C=O 伸縮振動 ( $1550\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 2) を観測した。また、ESI 質量分析にて  $[\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Tp}^{\text{R}} + \text{溶媒 or H}_2\text{O}]^+$  のフラグメントイオンピークを確認した。合成した  $\mathbf{1}^{\text{Fe,R}}\sim\mathbf{3}^{\text{Fe,R}}$  および  $\mathbf{4}^{\text{Fe}}$  の鉄錯体は、いずれも常磁性シフトした  $^1\text{H}$  NMR シグナルを与えたことから、鉄中心は +2 価高スピン状態 ( $3d^6$ ,  $S = 2$ ) であることが判明した。

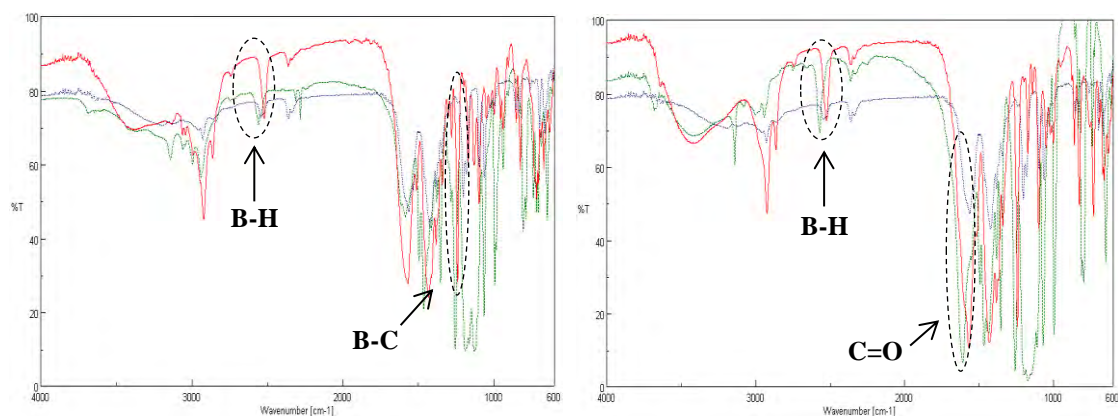


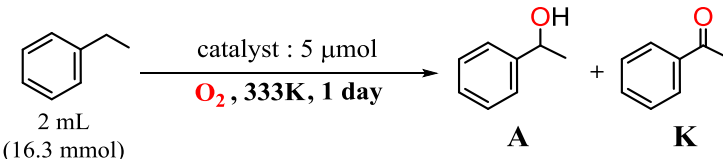
Figure 2. 鉄錯体の IR スペクトル(左:  $1^{\text{Fe,Me}_3}$ ,  $1^{\text{Fe,Me}_2\text{Br}}$ ,  $1^{\text{Fe,CF}_3\text{Me}}$ , 右:  $2^{\text{Fe,Me}_3}$ ,  $2^{\text{Fe,Me}_2\text{Br}}$ ,  $2^{\text{Fe,CF}_3\text{Me}}$ , KBr pellet)

## (2) 鉄およびコバルト錯体の酸素酸化触媒活性の検討

エチルベンゼンを基質とし、酸化剤に分子状酸素を用いて、鉄およびコバルト錯体の酸素酸化触媒活性を比較した。同じ  $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子を持つ 5 配位鉄(II)錯体のうち、混合配位子錯体  $1^{\text{Fe,R}}$  とアセテート錯体  $2^{\text{Fe,R}}$  の活性を比較したところ、 $1^{\text{Fe,R}}$  の方が高活性であった。また混合配位子錯体  $1^{\text{Fe,R}}$  とアセテート錯体  $2^{\text{Fe,R}}$  のそれぞれについて、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子の置換基 R の違いによっても活性に差がみられ、その序列は  $\text{Me}_2\text{Br} > \text{Me}_2 > \text{Me}_3$  であった。すなわちピラゾール環の 4 位の置換基の電子供与性が増大するにつれ、活性が低下していた。一方、 $\text{L}^{\text{Ph}}$  のみからなる  $4^{\text{Fe}}$  および  $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$  は、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  錯体  $1^{\text{Fe,R}}$  および  $2^{\text{Fe,R}}$  よりも低活性であった。ところで錯体  $4^{\text{Fe}}$  のコバルト(II)類縁体  $4^{\text{Co}}$  は単結晶 X 線構造解析により  $\text{Co}(\text{II})$  中心は四面体型構造を採っていることが明らかとなっている。そして  $4^{\text{Fe}}$  が常磁性種であったことと併せ、 $4^{\text{Fe}}$  の鉄中心も四面体型構造であることが考えられる。この構造が保持される時、金属中心は酸化剤である酸素や基質由来のアルキルペルオキシラジカルが配位する空配位座が存在しないために、反応の進行に際しては分子構造の大きな変化を伴う必要があると考えられ、これが活性が低かった理由であると考えられる。なお本反応条件においては、合成した鉄錯体原料である塩化鉄(II)は、ほとんど不活性であった。以上のように、鉄中心が 5 配位構造を持つ錯体を触媒前駆体とした場合、2 座配位子の種類( $\text{L}^{\text{Ph}}$  or  $\text{OAc}$ )と  $\text{Tp}^{\text{R}}$  の置換基の電子的特性の双方に応じて活性が変化したことから、これらの支持配位子は何らかの形で触媒活性に寄与していることが判明した。特に 2 座配位子の種類によらず、同一の配位構造を与える  $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子における置換基の電子的特性と触媒活性の序列が一致していたことは、支持配位子に電子的な摂動を与えることが触媒活性の制御に有効であることを裏付ける結果である。一方で  $\text{Tp}^{\text{R}}$  を配位子とするコバルト錯体は、対応する鉄錯体よりも活性が低く、2 座配位子の違いが触媒活性の差に顕著に反映されていた。しかも鉄錯体のときとは異なり、活性は  $2^{\text{Co,R}} > 1^{\text{Co,R}}$  と二座配位子が酢酸イオンである錯体の方が高活性であった。ここで、 $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  を有するコバルト錯体  $1^{\text{Co,Me}_2}$ ,  $2^{\text{Co,Me}_2}$  および  $4^{\text{Co}}$  におけるコバルト(II)中心は、 $1^{\text{Co,Me}_2}$  では低スピン状態( $3d^7, S = 1/2$ )、 $2^{\text{Co,Me}_2}$  および  $4^{\text{Co}}$  では高スピン状態( $3d^7, S = 3/2$ )である。ところで  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  配位子を有する 5 配位鉄(II)錯体  $1^{\text{Fe,R}}$  および  $2^{\text{Fe,R}}$  はいずれも酸素分子活性化能を有しているが、コバルト(II)錯体のうち  $1^{\text{Co,Me}_2}$  は酸素付加体形成能を持つのに対し、 $2^{\text{Co,Me}_2}$  は酸素分子に対し

て不活性である。したがって錯体  $2^{Co,R}$  が高活性であることは、コバルト中心の役割が自動酸化の開始段階において形成された基質のラジカル体(= アルキルペルオキシラジカル)など、発生した peroxo ラジカルの活性化であるものと推測される。なお、 $L^{Ph}$  のみからなる  $4^{Co}$  は全く活性を示さなかった一方で、溶解性の低い塩化コバルト(II)を用いた場合に触媒反応が進行した。以上のように鉄とコバルトでは、触媒挙動が異なることが明らかとなった。

Table 1. 各触媒のethylbenzeneに対する酸素酸化触媒活性



M	R of Tp <sup>R</sup>	Bidentate Ligand	Complex	Products / μmol		TON
				A	K	
Fe	Me2	OAc	$2^{Fe,Me2}$	522	1411	387
	Me2	$L^{Ph}$	$1^{Fe,Me2}$	593	1492	417
	Me3	OAc	$2^{Fe,Me3}$	376	1186	312
	Me3	$L^{Ph}$	$1^{Fe,Me3}$	471	1357	366
	Br	OAc	$2^{Fe,Me2Br}$	551	1518	414
	Br	$L^{Ph}$	$1^{Fe,Me2Br}$	441	1720	<b>432</b>
	none	$L^{Ph}$	$4^{Fe}$	49	135	37
	none	acac	$[Fe(acac)_2]$	23	193	43
	Co	Me2	OAc	$2^{Co,Me2}$	344	1025
Me2		$L^{Ph}$	$1^{Co,Me2}$	112	479	118
Me3		OAc	$2^{Co,Me3}$	200	971	234
Me3		$L^{Ph}$	$1^{Co,Me3}$	185	849	207
Br		OAc	$2^{Co,Me2Br}$	234	968	240
Br		$L^{Ph}$	$1^{Co,Me2Br}$	52	374	85
none		$L^{Ph}$	$4^{Co}$	0	0	0

TON(触媒回転数) = A+K / 触媒金属量

## 【参考文献】

- [1] N.Kitajima, H.Fukui, Y.Moro-oka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 485-486
- [2] A.Mukherjee, M.Martinho, E.L.Bominaar, E.Münck, L.Que, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1780-1783
- [3] S.Paria, S.Chatterjee, T.K.Paine, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2810-2821
- [4] S.Furukawa, Y.Hitomi, T.Shishido, T.Tanaka, *Inorg. Chem. Acta*, **2011**, 378, 19-23
- [5] A.C.Lindhorst, S.Haslinger, F.E.Kühn, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17193-17212
- [6] F.Oddon, Y.Chiba, J.Nakazawa, T.Ohta, T.Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7336-7339
- [7] 西浦 利紀 平成 27 年度 神奈川大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 修士論文

## 【学会発表】

- 1) 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素酸化触媒活性の検討」、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月(東京).
- 2) 林 優人・千葉 洋輔・鶴田 智広・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」、日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月(千葉).
- 3) 林 優人・千葉 洋輔・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」、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月(奈良).
- 4) Yuto Hayashi・Jun Nakazawa・Shiro Hikichi, 「Aerobic alkane oxidation catalysis of iron and cobalt complexes with scorpionate ligands」、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2015 年 12 月(Hawaii).

## 1. 諸言

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、揮発性メチルシロキサン(VMS)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。<sup>1)</sup>

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。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<sup>2,3)</sup>。そこで本研究では産業界で広く用いられている一方で、環境中で検出されている代表的な VMS 類である Octamethylcyclotetrasiloxane ( $C_8H_{24}O_4Si_4$ , D4)および Decamethylcyclopentasiloxane ( $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ , D5)について、亜臨界水を用いて分解することを検討し、生成物の解明を行った。

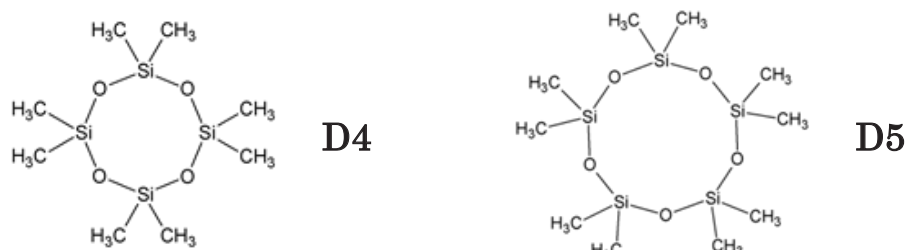


Fig 1. D4 および D5 の構造

亜臨界水は、温度が臨界温度 (374°C) 未満で、圧力は飽和蒸気圧以上の高温・高圧の水のことであり、水のイオン積は温度に伴って上昇し、常温の水の約 1000 倍になる。また水の誘電率は温度に伴って低下し、有機溶媒並みになる。そのために、常温常圧の水に溶けないような有機物を溶解し、非常に強い加水分解能を有するという特徴を持つため今回の分解に亜臨界水を用いた。

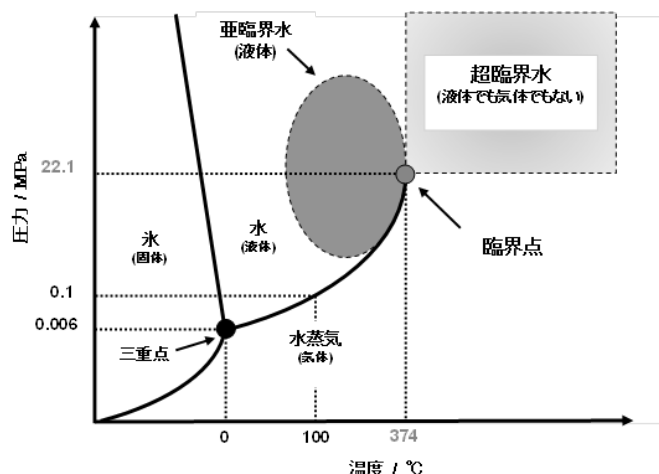


Fig 2. 水の状態図

## 2. 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(32.1  $\mu\text{mol}$ )または D5(25.8  $\mu\text{mol}$ )と純水(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  $H_2O_2$  を 5 mL 加えた反応も行った。反応後の D4 と D5 の定量は既報に基づき<sup>5)</sup>、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. 3 にアルゴン雰囲気下で 200~300 °C、0.5~6 時間反応させた場合の D4 と D5 の残存率の反応時間依存性を示す。D4 と D5 残存量の減少は温度の上昇と時間の経過と共に促進され、300 °C では共に 6 時間反応させることで検出限界以下となった。D4 の反応で 250 °C を境に 250 °C を境に D4 残存量が反応時間に依存して大きく減少していることから、D4 とともに導入している純水が 250 °C 付近で亜臨界水状態となり水の誘電率が低下して D4 を溶解するようになり、さらにイオン積が 250 °C 付近から上昇するため、D4 は加水分解されているものと考えられるが、D5 の場合、250 °C を境に残存量が大きく低下することはなかった。そのため加水分解を受け分解は進んでいるが D5 は D4 よりも難分解性であると考えられる。

D4、D5 とともに最も分解が進行している 300 °C で 6 時間反応させた場合のヘキサン抽出後に回収した水層を ICP 発光分光分析を行った結果、反応前基質中に含まれていたケイ素線分は分解反応後、D4 では水層に 95.6%、D5 では水層に 89.7% 含まれていることが分かった。

そのため水層をさらに LC/MS で分析を行った結果を Fig 6 に示す。生成物は基質のメチル基の一部が水酸基に置換された  $[\text{Mex}(\text{OH})_Y]_n$  ( $X = 2\sim 5$ ,  $Y = 2\sim 8$ ) が脱プロトン化した化学種に相当する  $m/z$  値を持つピークが観測された。

Fig. 4 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 の残存率の反応時間依存性を示す。D4 と D5 残存量の減少はアルゴン雰囲気下の場合と同様に温度の上昇と時間の経過と共に促進され、300 °C では共に 6 時間反応させることで検出限界以下となった。300 °C での擬一次反応速度定数は D4 は  $2.2 \text{ h}^{-1}$ 、D5 は  $1.4 \text{ h}^{-1}$  と D4 のほうが大きく、D4 は D5 より短時間で分解可能であることが判明した。D4 の反応で 250 °C を境に 250 °C を境に D4 残存量が反応時間

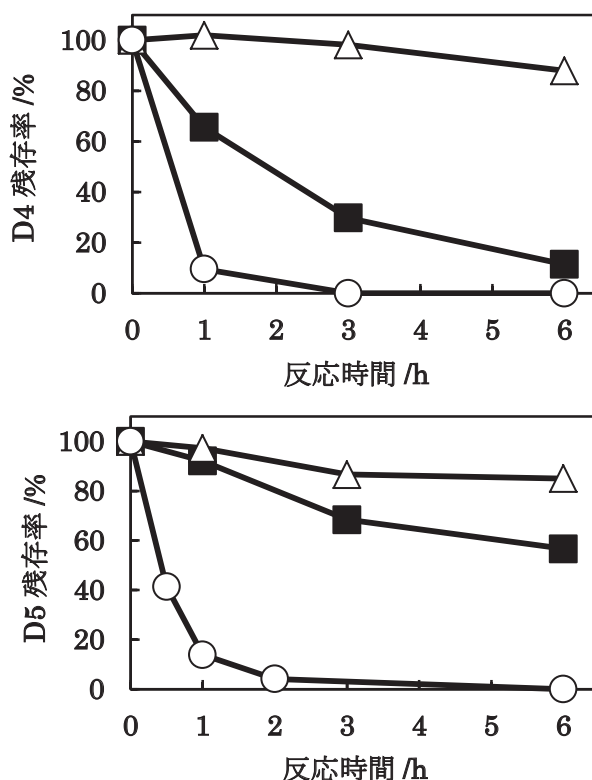


Fig. 3. Ar 雰囲気下における D4(上)、D5(下)の反応時間依存性

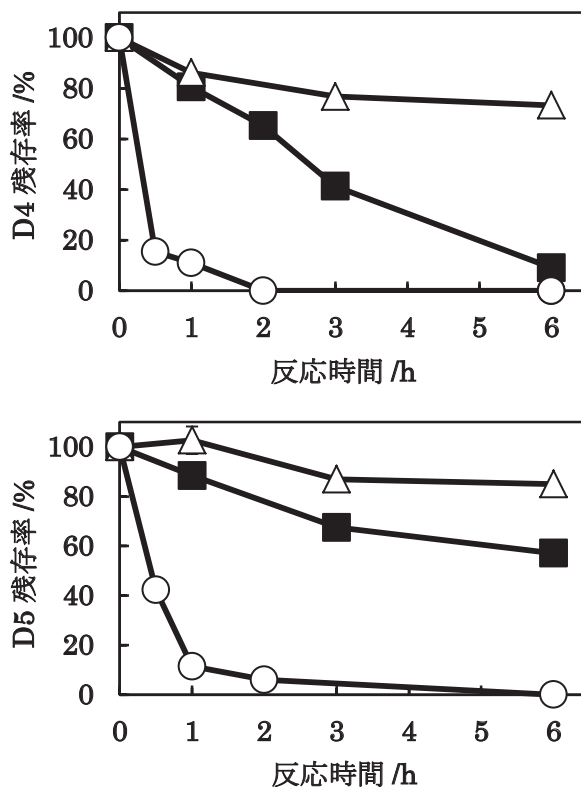


Fig. 4. O<sub>2</sub> 雰囲気下における D4(上)、D5(下)の反応時間依存性





に依存して大きく減少していることから、D4 とともに導入している純水が 250 °C 付近で亜臨界水状態となり水の誘電率が低下して D4 を溶解するようになり、さらにイオン積が 250 °C 付近から上昇するため、D4 は加水分解されているものと考えられるが、D5 の場合、250 °C を境に残存量が大きく低下することはなかった。そのため加水分解を受け分解は進んでいるが酸素雰囲気下においても D5 は D4 よりも難分解性であると考えられる。

D4、D5 とともに最も分解が進行している 300 °C で 6 時間反応させた場合のヘキサン抽出後に回収した水層を ICP 発光分光分析を行った結果、反応前基質中に含まれていたケイ素線分は分解反応後、D4 では水層に 104 ± 1.4%、D5 では水層に 89.1% 含まれていることが分かった。

そのため水層をさらに LC/MS で分析を行った結果を Fig 6 に示す。生成物は基質のメチル基の一部が水酸基に置換された  $[\text{Mex}(\text{OH})_Y]_n$  ( $X = 2\sim 5$ ,  $Y = 2\sim 8$ ) が脱プロトン化した化学種に相当する  $m/z$  値を持つピークが観測された。これらの結果から、酸素を導入しより効果的な分解を検討したが、分解速度がアルゴン導入時と似た傾向を示し、分解生成物にも大きな差はなかったことから、導入ガスは分解反応におよぼす影響は少ないと考えられる。

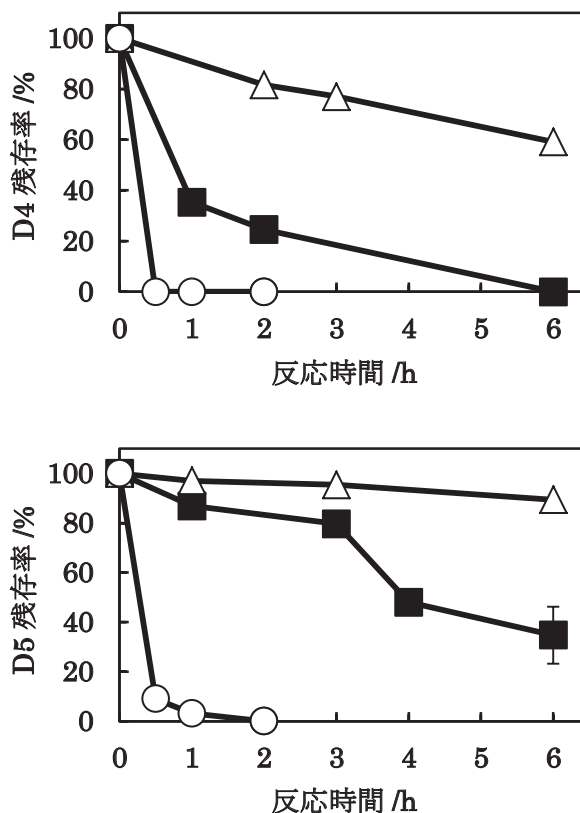


Fig 5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液を添加した場合の D4(上)、D5(下)の反応時間依存性

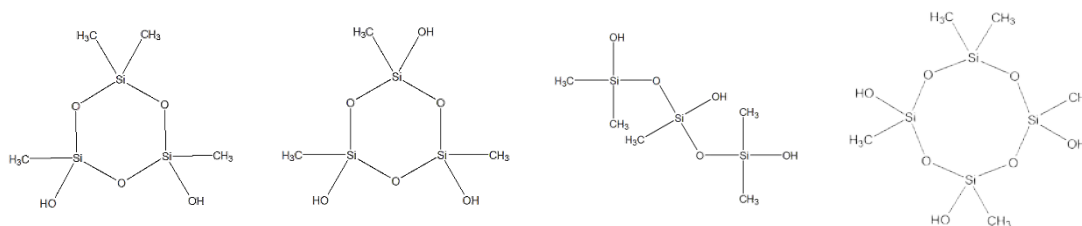


Fig 6. LC/MS で観測された生成物

Fig. 5 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 の残存率の反応時間依存性を示す。D4 と D5 残存量の減少は過酸化水素水溶液を添加した場合は温度の上昇と時間の経過と共に促進され、300 °C では D4 は 30 分、D5 では 2 時間反応させることで検出限界以下となり、300 °C での D5 の擬一次反応速度定数は 3.4 h<sup>-1</sup> と大幅に上昇した。D4 の擬一次反応速度定数は分解が速すぎ

て現段階では算出できていない。過酸化水素を用いた実験では、酸素導入時と比較してより短時間で分解可能より短時間で分解することができた。これは過酸化水素 (10 mmol) が酸素 (0.245 mmol) やアルゴン雰囲気下と比較して、酸化剤として作用する量に差があるためだと考えられる。

D4、D5 とともに最も分解が進行している 300 °C で 2 時間反応させた場合のヘキサン抽出後に回収した水層を ICP 発光分光分析を行った結果、反応前基質中に含まれていたケイ素線分は分解反応後、D4 では水層に 97.5%、D5 では水層に 96.7 ± 0.76% 含まれていることが分かった。

そのため、水層をさらに LC/MS で分析を行ったが、ピークは検出されなかった。このことから反応性生物は水に易溶な物質であると考えられるが、分析に用いた ODS カラムでは捕集できないような微細な粒子になっていると思われる。

#### 4. 結論

Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) と Decamethylcyclopentasiloxane (D5) の亜臨界水中における分解に関しては、反応温度の上昇と反応時間の経過とともに残存量は低下していき、アルゴンまたは酸素ガスを導入し、300 °C で 6 時間反応させることで検出限界以下となった。D4 と D5 を酸素雰囲気、300 °C での擬一次反応速度定数はそれぞれ 2.2 h<sup>-1</sup>、1.4 h<sup>-1</sup> と D4 のほうが大きく、D4 は D5 より短時間で分解可能であることが判明した。より迅速に D4 と D5 を分解するために過酸化水素水溶液を酸化剤として添加した場合、300 °C で D4 では 30 分、D5 では 2 時間反応させることにより検出限界以下となり、分解時間を短縮可能であることが分かった。分解反応後の水層を ICP 発光分光分析した結果、D4 または D5 に含まれる Si 原子の 9 割程度が反応後ヘキサン抽出を行った水層に含まれることが分かった。また水層を LC/MS で構造の解明を行った結果、アルゴンまたは酸素導入時の水層ではメチル基の一部が水酸基に置換された [Mex(OH)Y]<sub>n</sub> (X = 2~5, Y = 2~8) が脱プロトン化した化学種に相当する *m/z* 値を持つピークが観測された。過酸化水素水溶液を添加した場合の水層ではピークは観測されず、使用した ODS カラムでは捕集できない微細な粒子にまで分解されているのではないかと考える。分解反応後の生成物は、難溶性の D4 と D5 に比べて、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。

#### 参考文献

- 1) Environment Canada, Health Canada Screening Assessment for the Challenge Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) / Decamethylcyclopentasiloxane (D5), 2008.
- 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.

#### 学会発表

- 1) 柿澤、堀井、堀、日本環境化学会、第 23 回環境化学討論会、京都大学、2014 年 5 月 14-16 日。
- 2) 柿澤、堀井、堀、日本環境化学会、第 24 回環境化学討論会、札幌コンベンションセンター、2015 年 6 月 24-26 日。
- 3) 柿澤、堀井、堀、日本水環境学会、第 49 回日本水環境学会、金沢大学、3 月 16-18 日。

## 1. 緒言

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、我々の例<sup>1-3)</sup>も含めて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、カチオン部が紫外光を吸収する有機物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とで構成され、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  $[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$  ( $n = 1, 4$ ) について、種々の還元剤 (Fe、FeO) あるいは酸化剤 ( $O_2$ ) 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ので報告する<sup>4)</sup>。

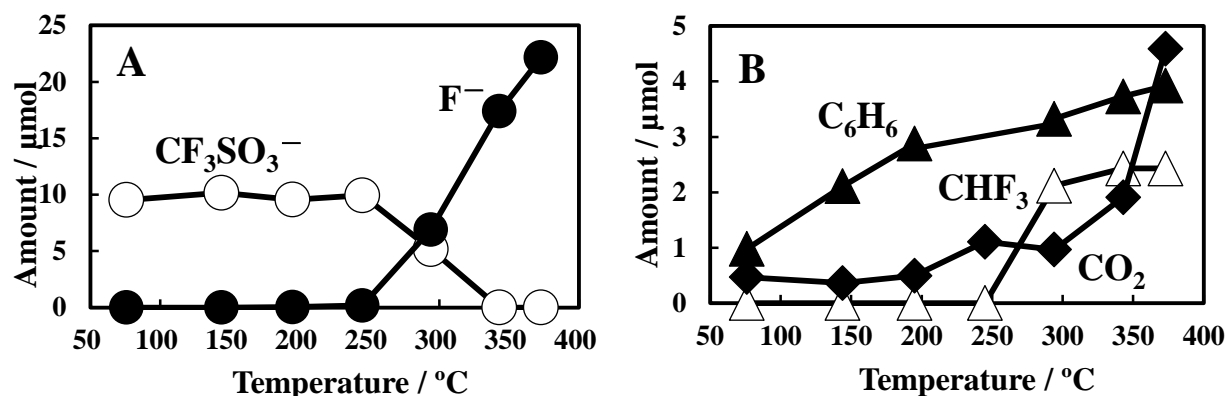
## 2. 実験操作

$[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$  ( $n = 1, 4$ )、純水 (10 mL) および鉄粉 (9.60 mmol) をアルゴン雰囲気中で耐圧リアクターに入れ、アルゴンガスで 0.5 MPa まで加圧後密閉し、所定の温度 (76~377 °C) まで加熱した。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。

## 3. 結果と考察

### 3-1 $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$ の分解

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 Fig. 1A に示す。  $CF_3SO_3^-$  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。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  $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  中のフッ素原子モル数で除した値) は 373 °C で 74% に達した。また水中には微量 ( $\sim 0.1 \mu\text{mol}$ ) の  $SO_4^{2-}$  も検出された。カチオン部分  $(C_6H_5)_3S^+$  は 152 °C で初期量の 1.7% まで減少し、245 °C 以上では検出されなかった。この結果は  $(C_6H_5)_3S^+$  の分解は  $CF_3SO_3^-$  よりも低温で開始さ



**Fig. 1.** Temperature dependence of the product amounts: (A) in the aqueous phase and (B) in the gas phase. An aqueous solution of  $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  (1.0 mM) and iron powder (9.60 mmol) were heated at 76~373 °C for 6 h under argon.

れることを意味する。

一方ガス相には  $C_6H_6$ 、 $CHF_3$  および  $CO_2$  が検出された。それらの生成量の反応温度依存性を Fig. 1B に示す。 $(C_6H_5)_3S^+$  の分解に由来する  $C_6H_6$  は  $76\text{ }^\circ\text{C}$  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  $373\text{ }^\circ\text{C}$  まで温度の上昇と共に単調に増加した。また  $CF_3SO_3^-$  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  $294\text{ }^\circ\text{C}$  ~  $373\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で顕著に生成した。

$CO_2$  は全ての温度で検出されたが、その生成量は  $343\text{ }^\circ\text{C}$  以上で特に高かった。 $343\text{ }^\circ\text{C}$  以上では  $CF_3SO_3^-$  は消失しているためこの  $CO_2$  は反応中間体の分解に起因していると考えられる。

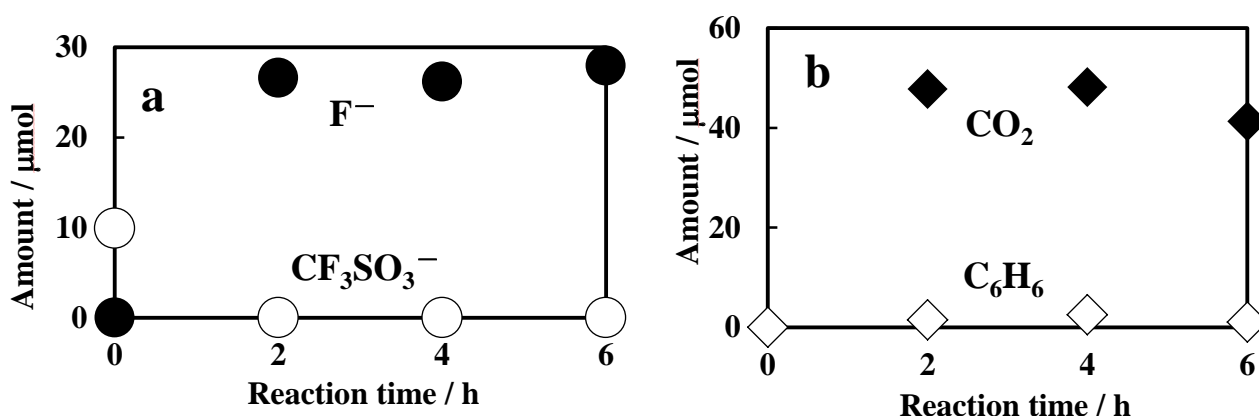
**Table 1.** Decomposition of  $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]^{a}$  in subcritical water (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Remaining $CF_3SO_3^-$ (%)	$F^-$ yield (%)
1	Ar	Fe <sup>b</sup>	343	n.d. <sup>c</sup>	57
2	Ar	none	345	89	11
3	O <sub>2</sub>	none	343	68	24
4	Ar	Fe <sup>b</sup>	373	n.d. <sup>c</sup>	74
5	Ar	none	374	n.d. <sup>c</sup>	97
6	O <sub>2</sub>	none	374	n.d. <sup>c</sup>	94

<sup>a</sup> Initial amount,  $9.9\text{ }\mu\text{mol}$ ; <sup>b</sup>  $9.60\text{ mmol}$ . <sup>c</sup> n.d = not detected.

$[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  を種々の条件で亜臨界水および超臨界水中で反応を行った場合の結果を Table 1 に示す。 $345\text{ }^\circ\text{C}$  で鉄粉を添加せずに 6 時間反応させた場合、 $CF_3SO_3^-$  の残存率は 89% であった (Table 1、No. 2)。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、 $CF_3SO_3^-$  の残存率は 68% まで低下したものの、F 収率は 24% に留まり (No. 3)、鉄粉を用いた場合 (57%、No. 1) 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 ( $374\text{ }^\circ\text{C}$ )、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 が得られ、その収率はアルゴン雰囲気の場合で 97%、酸素雰囲気の場合で 94% となった。



**Fig. 2.** Reaction-time dependence of the decomposition of **1** in the presence of O<sub>2</sub> at  $372\text{ }^\circ\text{C}$ : (a) amounts of  $F^-$  and  $SO_4^{2-}$  in the reaction solution and (b) amounts of  $CO_2$  and  $C_6H_6$  in the gas phase. An aqueous solution ( $10\text{ mL}$ ) of **1** ( $9.9\text{ }\mu\text{mol}$ ,  $1.0\text{ mM}$ ) was introduced into the reactor, which was pressurized with O<sub>2</sub> ( $0.60\text{ MPa}$ ,  $5.0\text{ mmol}$ ) and heated for 2–6 h. After each reaction,  $CF_3SO_3^-$  was not detected in the reaction solution, and  $CHF_3$  was not detected in the gas phase.

Fig. 2 に酸素雰囲気下での分解の時間依存性の結果を示す。より短時間で、アニオン部  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  が分解し、2 時間で検出限界以下となった。それに伴い  $\text{F}^-$  が生成したが、その生成量は 2 時間以降一定となっている。気相に生成した  $\text{CO}_2$  と  $\text{C}_6\text{H}_6$  の生成量もほぼ一定で、7、分解反応は 2 時間で完結していることが分かる。

### 3-2 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ の分解

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  を 376 °C、6 時間反応させた場合の水中における  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  のアニオン部、すなわち  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  の残存量と  $\text{F}^-$  の生成量を Table.2 に示す。 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  に鉄系還元剤を添加した場合、アニオン部は分解して検出限界以下になった (Table 2、No. 1,2,3)。特に  $\text{FeO}$  (<38  $\mu\text{m}$ ) を添加した場合の F 収率 ( $\text{F}$  モル数を反応前の  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  中のフッ素原子モル数で除した値) は 37% に達した。鉄系還元剤を添加しなかった場合は、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  は残存した。また、水中には微量の  $\text{SO}_4^{2-}$  も検出された。一方、ガス相には  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$  および  $\text{C}_6\text{H}_6$  が検出された。

Table 2. Decomposition of  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^a$  in subcritical water (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	Remaining $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\text{F}^-$ yield ( $\mu\text{mol} / \%$ )
1	Ar	$\text{FeO}$ (<38 $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	n.d. <sup>c</sup>	33.3/37
2	Ar	$\text{FeO}$ (<53 $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	n.d. <sup>c</sup>	31.5/35
3	Ar	$\text{Fe}$ (<53 $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	n.d. <sup>c</sup>	26.2/29
4	Ar	none	2.2	23.1/26
5	$\text{O}_2$	none	0.8	12.0/13

<sup>a</sup> Initial amount, 10  $\mu\text{mol}$ ; <sup>b</sup> 9.60 mmol. <sup>c</sup> n.d = not detected.

しかし初期量 10  $\mu\text{mol}$  の場合、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  の量は減少したにもかかわらず F 収率 (37%、Table 3、No. 1) はあまり高くならなかった。そこで還元剤に対して  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  の初期量を変えた実験結果を Table.3 に示す。初期量を半分の 5.0  $\mu\text{mol}$  にすると  $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$  の生成量が減り、それにともない F 収率が 56% まで増加した (Table 3、No. 2)。さらに初期量を 2.5  $\mu\text{mol}$  にした場合、F 収率は 60% に達した (Table 3、No. 3)。

Table 3. Decomposition of various initial amount of  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  in subcritical water adding  $\text{FeO}$  powder (<38  $\mu\text{m}$ ), 9.60 mmol) for 6h under argon atmosphere.

No.	Initial amount ( $\mu\text{mol}$ )	$\text{F}^-$ yield ( $\mu\text{mol} / \%$ )	$\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ yield ( $\mu\text{mol}$ )
1	10	33.3/37	10.5
2	5.0	25.1/56	2.5
3	2.5	13.5/60	1.0

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  を超臨界水 (377 °C) 中、6 時間反応させた場合の水中における  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  の残存量と  $\text{F}$  の生成量を Table.4 に示す。 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$  に  $\text{FeO}$  を添加した場合、 $\text{F}$  が 60% の収率で得られた (Table 4、No. 1)。 $\text{FeO}$  を添加せずに酸素雰囲気下で反応させた場合、より多くの  $\text{F}$  が生成し、その収率は 100% に達し、 $\text{F}$  まで事実上完全に無機化できた (Table 4、No. 3)。 $\text{FeO}$  を添加せずにアルゴン雰囲気下で反応させた場合、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  が 23% 残存した (Table 4、No. 2)。さらにガス相には  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$  および  $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$  が検出された。

Table 4. Decomposition of  $[(C_6H_5)_3S][C_4F_9SO_3]^{a}$  in supercritical water (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	Temp. (°C)	Remaining $C_4F_9SO_3^-$ ( $\mu\text{mol} / \%$ )	$F^-$ yield ( $\mu\text{mol} / \%$ )
1	Ar	$FeO^b$	377	n.d. <sup>c</sup>	13.5/60
2	Ar	none	376	1.0/23	5.9/26
3	$O_2$	none	377	n.d. <sup>c</sup>	22.3/100

<sup>a</sup> Initial amount, 2.5  $\mu\text{mol}$ ; <sup>b</sup> 9.60 mmol. <sup>c</sup> n.d = not detected.

Table 4 より、最も反応性の高かった酸素雰囲気下、超臨界水 (377 °C) 中で反応させた場合の  $[(C_6H_5)_3S][C_4F_9SO_3]$  の分解の時間依存性の結果を Fig. 3 に示す。より短時間で、 $C_4F_9SO_3^-$  が分解し、2 時間で検出限界以下となった。あおれにともない  $F^-$  が生成し、18 時間反応後の  $F^-$  収率は 99% に達した。しかし、時間により変化が見られないことから、この反応は時間に依存しない。また、気相に生成した  $CO_2$  と  $CHF_3$  の生成量も時間によって変化していない。

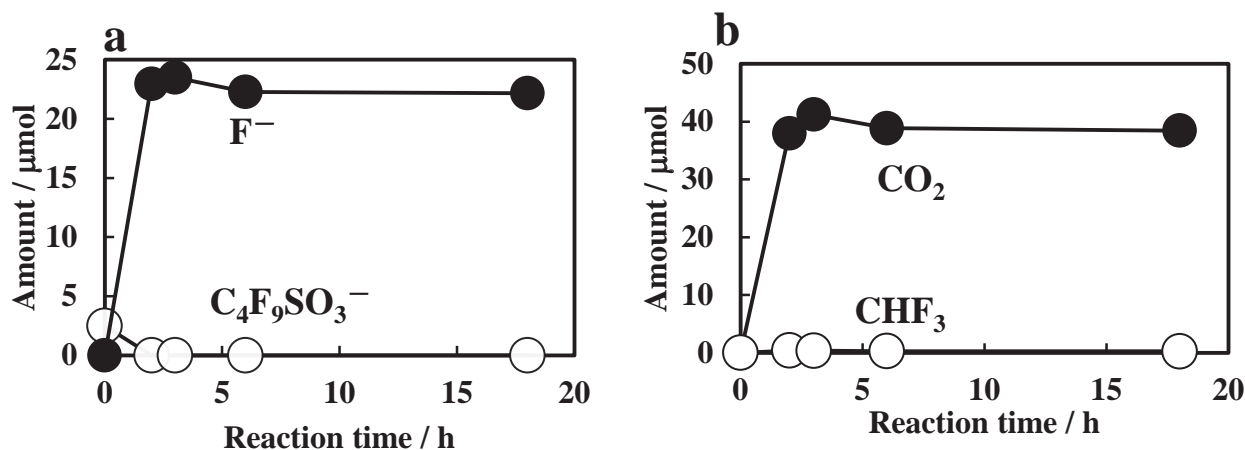


Fig. 3. Reaction time dependence of the decomposition of  $[(C_6H_5)_3S][C_4F_9SO_3]$  (2.5  $\mu\text{mol}$ ) in the presence of  $O_2$  at 377 °C for 2–18 h. (a) amounts of  $F^-$  and Remaining  $C_4F_9SO_3^-$  in the reaction solution and (b) amounts of  $CO_2$  and  $CHF_3$  in the gas phase.

#### 4. 結論

$[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$  ( $n = 1, 4$ ) について、亜臨界水または超臨界水を用いた分解反応を検討した。酸素ガスを共存させた超臨界水反応により最も効果的にフッ化物イオンまで分解することが出来た。今実験での  $F^-$  の最高収率は  $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$  では 94%、 $[(C_6H_5)_3S][C_4F_9SO_3]$  では 99% に達した (374 °C、6 時間)。

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

学会発表 : 横田、石田、堀 1) 第 48 回日本水環境学会年会 (2014) (仙台)、2) 第 23 回環境化学討論会 (2014) (京都)、3) 日本化学会第 95 春季年会 (2015) (千葉)、4) 第 24 回環境化学討論会 (2015) (札幌)、5) 第 38 回 フッ素化学討論会 (2015) (東京)

学術論文 : 1) H. Hori and H. Yokota, *J. Fluorine Chem.* 2015, 178, 1–5.

# 光触媒材料における合金助触媒修飾法の開発と水分解を指向した 可視光応答性光触媒に関する研究

松本研究室

橋本真成(201470112)

## 1. 諸言

### 1.1 TiO<sub>2</sub> ナノロッド光触媒における反応サイト選択的合金助触媒修飾の効果

ナノサイズの合金はバルク状態では実現しない優れた触媒特性を示す。近年、TiO<sub>2</sub> 等の光触媒材料において合金ナノ粒子助触媒の修飾による著しい光触媒反応の促進効果が注目されている[1]。TiO<sub>2</sub> 表面への合金修飾は均一分散による手法が従来用いられてきたが、より高効率に反応を促進可能である反応サイトへの選択的修飾方法は検討されていない。そこで本研究では電極触媒として酸素還元反応(ORR)ならびに有機物の酸化反応に有効な PtPb 合金ナノ粒子を助触媒として用い、酸化・還元両サイトが空間的に分離した TiO<sub>2</sub> ナノロッドへのサイト選択的担持手法を検討し、酢酸の光酸化分解活性への影響を検討した。

### 1.2 可視光応答性 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の高純度合成と犠牲剤水溶液からの水素及び酸素発生 の検討

可視光応答性光触媒を用いた水分解による水素ガス生成は、非常にシンプルかつ究極的クリーンな水素製造技術である。Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はドーピング等によるバンド制御を必要としない安全・安価な可視光応答性光触媒として有望であるが、水熱合成時に不活性な SnO<sub>2</sub> 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。そこで本研究では Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の高純度合成条件を確立し、完全水分解のモデル反応である犠牲剤水溶液からの水素及び酸素生成反応を検討した。

## 2. 実験

TiO<sub>2</sub> ナノロッド(TiO<sub>2</sub>-rod)は TiCl<sub>3</sub> を前駆体、NaCl を構造規定剤として溶解させた水溶液をオートクレーブ中 190 °C で水熱反応することで得た。Pt 助触媒は前駆体に H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O を用い、光析出により TiO<sub>2</sub> に修飾した。PtPb 助触媒はマイクロ波ポリオール法を用い合成した。光触媒活性評価として紫外光照射下における酢酸の光酸化分解活性を測定した。

Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は、SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O を前駆体、Na<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)を錯化剤として溶解させた水溶液を NaOH 水溶液で pH を調整し、オートクレーブ中 180 °C で水熱合成することで得た。光触媒反応は閉鎖循環装置を用いて行い、可視光照射下(λ > 420 nm)での水素生成量及びその量子効率(QE)を評価した。また助触媒として Pt (0.5 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。得られた触媒について、pXRD、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)、TEM、STEM、SEM、EDS の物性評価を行った。

## 3. 結果・考察

### 3.1 TiO<sub>2</sub> ナノロッド光触媒における反応サイト選択的合金助触媒修飾の効果

Figure 1 に合成した TiO<sub>2</sub>-rod、Pt 助触媒担持 TiO<sub>2</sub>-rod(Pt/TiO<sub>2</sub>-rod)および PtPb 助触媒担持 TiO<sub>2</sub>-rod (PtPb/TiO<sub>2</sub>-rod)の STEM 像及び EDS の元素マッピングプロファイルを示す。合成した TiO<sub>2</sub>-rod は均一な rod 状の結晶を形成しており(Figure 1A)、励起電子反応サイトである

(110)面(rod 側面)および正孔反応サイトである(111)、(001)面が空間的に分離した構造を有していた (Figure 1A: inset)。それに Pt イオン( $\text{Pt}^{4+}$ )を  $\text{TiO}_2$  の励起電子により還元処理を施した場合、励起電子反応サイト上(rod 側面部のみ)に選択的に Pt 微粒子が担持されていることを確認した(Figure 1B)。また、正孔サイトに  $\text{Pb}^{2+}$ の酸化反応により  $\text{PbO}_2$  を修飾した場合においては正孔反応サイト上に  $\text{PbO}_2$  が析出していることも確認した。さらに、 $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2\text{-rod}$  に Pt イオンを還元剤により還元処理を施したところ、正孔反応サイトに PtPb 合金が形成していた(Figure 1C)。一方で  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  にマイクロ波ポリオール法を用いて Pb を添加したところ励起電子反応サイトに PtPb 微粒子が形成されていることも確認した。これらの結果から合成手法をコントロールすることによって、合金微粒子を各サイトへの担持が可能であることが分かった。

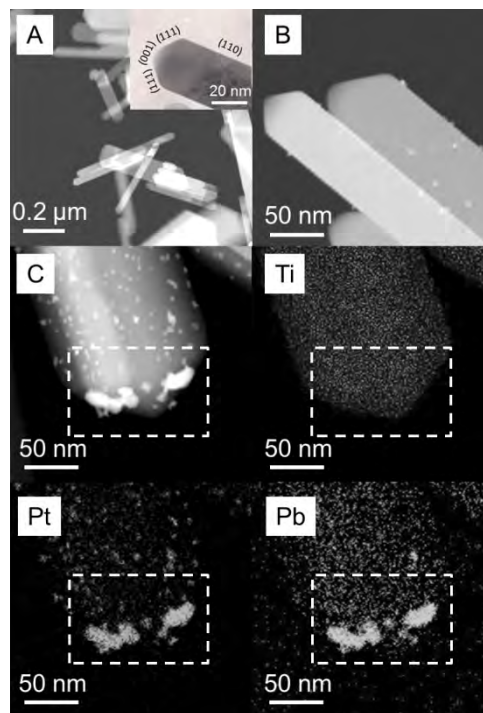


Figure 1 (A)  $\text{TiO}_2\text{-rod}$ , (B)  $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-rod}$  の HAADF-STEM 像。(C)  $\text{PtPb}/\text{TiO}_2\text{-rod}$  の STEM 像と元素マッピングプロファイル  
挿入図 (A) :  $\text{TiO}_2\text{-rod}$  の TEM 像

Figure 2 に合成した各光触媒による酢酸の光酸化

分解反応における反応生成ガス量の経時変化を示す。助触媒を担持していない  $\text{TiO}_2\text{-rod}$  と比較して Pt を助触媒として担持した場合、酸化分解効率が向上した。これは Pt 助触媒が酸素還元反応(ORR)を効率良く進行させ励起電子と正孔の再結合を抑制したためと考えられる。さらに Pb が添加された PtPb 合金を助触媒として使用した

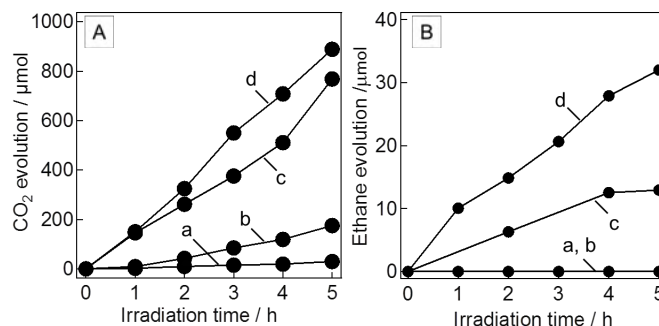


Figure 2 各触媒による酢酸の光酸化分解反応における反応生成ガス量 (a)  $\text{TiO}_2\text{-rod}$ , (b)  $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-rod}$ , (c)  $\text{PtPb}(\text{hole-site}) + \text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-rod}$  (d)  $\text{PtPb}(\text{electron-site})/\text{TiO}_2\text{-rod}$ , (A)  $\text{CO}_2$  生成量, (B) エタン生成量

れの場合において、飛躍的な酸化反応の活性向上が確認された(Figure 2A)。特に励起電子サイトに PtPb を担持した場合において高い活性を示した。これは  $\text{O}_2$  の還元電位が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯と近いため、ORR の生成物である  $\text{O}_2^{\cdot -}$  生成反応が数十  $\mu$  秒と遅く [2]、ORR 過程が光触媒反応の律速であるためと考えられる。ORR により活性な PtPb 助触媒が励起電子サイトに存在することで励起電子消費がより促進され活性が向上したと考えられる。また Figure 2B に酢酸の光酸化分解反応時に生成したエタンの経時変化を示す。 $\text{TiO}_2$  のみの場合や Pt を修飾した光触媒に関してはエタンの生成を確認することができなかったが、PtPb を助触媒として修飾させた光触媒においてはエタン生成が確認された。これらの結果から、酢酸



の酸化分解における反応機構は Pt と PtPb 合金との間で異なることが示唆された。

### 3.2 可視光応答性光触媒 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の高純度合成と犠牲剤水溶液からの水素発生の検討

Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を高純度で得るために、水熱合成(12 時間)における反応溶液の pH、錯化剤として使用している(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup> と Sn<sup>2+</sup>の比を変化させ、最適な合成条件を探索した。Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は pH = 5.5 ~ 6.8、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup> / Sn<sup>2+</sup> = 0.75 ~ 5.0 の領域において主生成物として得られた(Figure 3)。Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は単結晶プレート(約 300 × 300 × 20 nm<sup>3</sup>)の集合体として得られ(Figure 4)、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>/Sn<sup>2+</sup>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。このことから錯化剤(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>は Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の構造規定剤としても作用していると考えられる。pXRD において、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピーク比率が最も高かった反応溶液条件(pH5.5、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>/Sn<sup>2+</sup>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。Figure 5 に酸化数が異なるそれぞれの Sn 酸化物における Mössbauer 分光スペクトル及び UV-Vis スペクトルを示す。Mössbauer 分光スペクトルでは Sn<sup>2+</sup> の場合 2.0 及び 3.3 mm/s に特有のピークが観察され、Sn<sup>4+</sup> の場合には 0 mm/s 付近にピークが観察された。そして、本研究で合成した Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はそれぞれの酸化物の特有のピークが観察されていることから、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は Sn<sup>2+</sup> と Sn<sup>4+</sup> 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できた(Figure 5A)。また Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を形成することによって、SnO<sub>2</sub> では観察できなかった可視光の吸収領域を確認することができ(Figure 5B)、そのスペクトルから得られた吸収係数プロットではバンドギャップが 2.8 eV であった(Figure 5B: inset)。さらに HAXPES 測定(参照なし)による価電子帯のスペクトルから価電子帯の上端位置が +2.1 eV であり、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は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わかった。

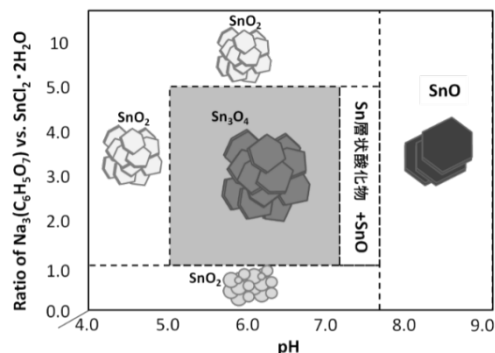


Figure 3 Sn 酸化物の水熱合成における反応相図

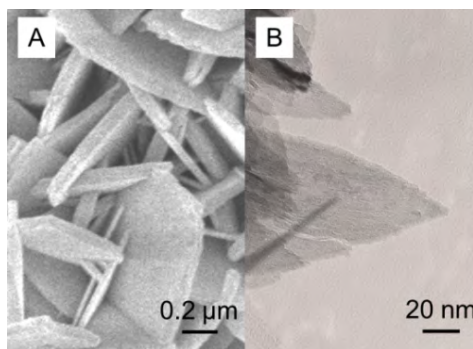


Figure 4 水熱合成により得られた Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の板状結晶の(A)SEM および(B)TEM 像

のピークが観察され、Sn<sup>4+</sup> の場合には 0 mm/s 付近にピークが観察された。そして、本研究で合成した Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はそれぞれの酸化物の特有のピークが観察されていることから、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は Sn<sup>2+</sup> と Sn<sup>4+</sup> 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できた(Figure 5A)。また Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を形成することによって、SnO<sub>2</sub> では観察できなかった可視光の吸収領域を確認することができ(Figure 5B)、そのスペクトルから得られた吸収係数プロットではバンドギャップが 2.8 eV であった(Figure 5B: inset)。さらに HAXPES 測定(参照なし)による価電子帯のスペクトルから価電子帯の上端位置が +2.1 eV であり、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は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わかった。

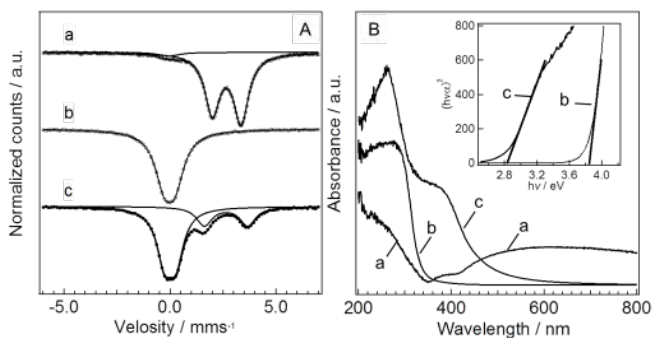


Figure 5 (a) SnO, (b) SnO<sub>2</sub> 及び (c) Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光触媒の (A)Mössbauer 分光スペクトルと(B)UV-Vis 吸収スペクトル 挿入図(B): 吸収スペクトルから得られた吸収係数プロット

Figure 6A に Pt を修飾した各種 Sn 酸化物および無担持の Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のメタノール水溶液からの水素ガス生成量を示す。可視光照射下において、SnO および SnO<sub>2</sub> は Pt を担持した場合で

も H<sub>2</sub> は検出されなかった。一方 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では Pt を担持しない場合においても H<sub>2</sub> を検出した。また pXRD の結果から算出される Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の純度と水素生成の関係については Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の純度が高い程、光触媒活性が高い挙動が観察された(Figure 6B)。これは不純物として形成した SnO<sub>2</sub> が Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面を被覆することによって、光吸収を阻害しているためであると

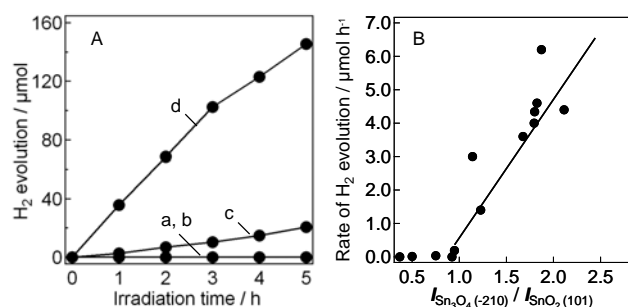


Figure 6 (a) Pt(0.5 wt%)/SnO, (b) Pt(0.5 wt%)/SnO<sub>2</sub>, (c) Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び (d) Pt(0.5 wt%)/Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光触媒の(A)メタノール犠牲剤水溶液中からの水素生成に関する経時変化と(B) 水熱合成により得られた Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の pXRD データにおける Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(-210) と SnO<sub>2</sub>(101) のピーク比と水素生成触媒活性の関係

考えることができ、それと同時に Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が光触媒として活性を有していることがわかった。一方、IO<sup>3-</sup> を犠牲剤として酸素発生反応に適用した場合、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は有意な触媒活性を示さなかった(参照なし)。水素発生反応に高い選択性を有する要因として、Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の伝導帯はバンド分散の大きい sp 混成軌道から構成され、励起電子は高い移動度をもつため励起電子の還元による水素発生に高活性を示していると考えられる。一方で酸素発生には 4 電子が必要であるため電荷分離を促進する Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に適した助触媒が必要であると考えられる。

#### 参考文献

[1] T. Gunji *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, **181**, 475.

[2] Y. Nosaka, *et al.*, *J. Phys. Chem.* 2006, **B 110**, 12993.

#### 学会発表

[1] ○Masanari Hashimoto, *et al.*, "Photocatalytic Activity of Pt<sub>3</sub>Ti/WO<sub>3</sub> Photocatalyst under Visible-Light Irradiation" 225<sup>th</sup> ECS meeting, Florida US, 2014/5/11-15.

[2] ○橋本 真成 他 5 名、「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」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, コンペティションホール, 2014/12/12.

[3] ○橋本 真成 他 6 名 「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活性」 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船堀, 2015/10/13.

[4] ○橋本 真成 他 6 名「可視光応答性混合価数 Sn 酸化物の高純度合成と犠牲剤水溶液からの水素発生への検討」第 22 回シンポジウム, 光触媒反応の最近の展開, 東京理科大学野田キャンパス, カナル会館, 2015/12/4.

[5] ○Masanari Hashimoto "Mixed valence tin oxide Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a visible-light sensitive undoped metal oxide photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol" 25<sup>th</sup> Annual meeting of MRS-Japan 2015, 横浜開港記念会館, 2015/12/8-10.

#### 発表論文

[1] Masanari Hashimoto, *et al.*, "Photocatalytic Activity of Pt<sub>3</sub>Ti/WO<sub>3</sub> Photocatalyst under Visible-Light Irradiation" *Electrochemical Society Transactions* 61 (26) 2014, 17-22.

[2] Masanari Hashimoto, *et al.*, "Synthesis of high purity Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: native visible-light sensitive photocatalyst with high photocatalytic performance for hydrogen evolution" (Submitted to *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*).

[3] Toyokazu Tanabe, Wataru Miyazawa, Takao Gunji, Masanari Hashimoto, *et al.*, "Site -selective deposition of binary Pt-Pb alloy nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanorod for acetic acid oxidative decomposition" (Submitted to *Journal of Catalysis*).