

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

神奈川大学

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

平成 28 年度 研究成果報告書

2017 年 5 月

神奈川大学

太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ イノベーション創出技術研究拠点の形成 平成 28 年度報告

研究代表者 川本達也

本報告書は、研究プロジェクト「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成」の最終年度にあたる5年目の活動をまとめたものです。

この研究プロジェクトは、文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業による支援のもと、平成24年に神奈川大学大学院理学研究科と工学研究科を中心として5ヵ年計画で発足しました。

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

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

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

ともに研究組織を構成しています。

プロジェクトの最終年度（5年目）にあたる今年度は、昨年度までの成果にさらに加速度的に多くの研究成果を積み上げることができました。そして、本研究プロジェクトのタイトルにもありますグリーン/ライフイノベーション創出のための幅広く厚みのある研究拠点の形成を達成できたものと自負しております。しかしながら、この達成感とともに次の研究課題も見えてきました。これは私ひとりと思うところではなく、プロジェクトメンバーすべてが同じ認識であろうと推察しております。つきましては、この思いをひとつにして、さらに周辺領域の研究者を巻き込むことで研究の範囲を拡張し、すそ野の広い研究母体を再び形成することでさらなる高みを目指したいと考えております。

このプロジェクトのもうひとつの意義として、最先端の優れた教育研究環境の実現による学生の教育研究の充実と若手研究者の育成を上げることができず。そのためにRAなどの研究支援スタッフを含めたプロジェクト関係者による研究発表会と第一線で活躍されている学外の研究者による特別講演会を組み合わせ合わせた公開発表会を毎年開催してきました。最終年度である今年度は、PDとRAによる最終的な成果報告を7月に通算8回目の発表会として、また、11月にはプロジェクトメンバー全員による最終的な成果報告を7回目の公開発表会として開催しました。この公開発表会では、三井化学株式会社の藤田照典特別研究室長を特別講演会の講演者としてお招きし、「21世紀に求められる触媒技術—化学品の安定供給のために」という題目でご講演いただきました。近未来を見据えた講演内容であり、特に物質の創成を目的とする研究課題においては、今後の方向性を考える上で大いに参考となるご講演でした。

最後になりましたが、本プロジェクトを遂行するにあたり5年間にわたって多大なご支援をいただいた文部科学省、神奈川大学をはじめとする関係者各位に厚く御礼申し上げます。また、研究代表者として至らない点が多々あったにもかかわらず、無事最終年度を迎えることができ、ここに報告書をまとめることができましたのは、プロジェクトメンバーをはじめとする参画者全員の一致協力の賜物であり、皆様に深く感謝申し上げます。本プロジェクトは今年度で終了しますが、ここで得られた研究成果は朽ちることのない学術的価値の高いものです。この研究成果が次のプロジェクトへと受け継がれることで、引き続き神奈川大学が研究拠点のひとつとして教育研究活動において先導的な役割を果たすことを切望します。

平成 28 (2016) 年度研究組織

「光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究」

(理学研究科理学専攻生物科学領域) 井上和仁

「バイオマスを化学変換する複合酸化物触媒の開発」

(工学研究科応用化学専攻) 上田 渉

「渦鞭毛藻の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成」

(理学研究科理学専攻化学領域) 上村大輔

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

(工学研究科応用化学専攻) 小野 晶

「水の酸化・還元システムの開発」

(理学研究科理学専攻化学領域) 川本達也

「ポリ酸塩(POM)の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築」

(理学研究科理学専攻化学領域) 野宮健司

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

(工学研究科応用化学専攻) 引地史郎

「光化学的手法による水中からのレニウム成分の完全回収システムの開発」

(理学研究科理学専攻化学領域) 堀 久男

「金属間化合物助触媒および光触媒による新しい物質変換反応の開発」

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業
神奈川大学「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ
イノベーション創出技術研究拠点の形成」平成 28 年度報告書

目 次

平成 28（2016）年度研究成果報告	・ ・ ・ ・ 1
平成 28（2016）年度研究成果	
著書・総説・発表論文等	・ ・ ・ ・ 31
口頭発表論文等	・ ・ ・ ・ 599
学位論文の要旨	・ ・ ・ ・ 762
特許	・ ・ ・ ・ 827
平成 28（2016）年度活動記録	・ ・ ・ ・ 845

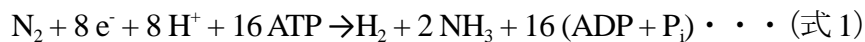
平成 28 (2016) 年度 研究成果報告

光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究

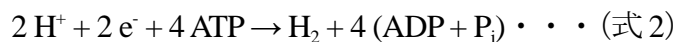
(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

1. はじめに

藍藻（シアノバクテリア）は、葉緑体を持つ高等植物や真核藻類と同様に水を電子供与体として、酸素発生型の光合成を行う原核生物である。藍藻の仲間には数十個の細胞が繋がった糸状性のあるものがある。糸状性藍藻のなかには栄養分として窒素が欠乏するとヘテロシストと呼ばれる異型細胞を分化させ、その内部で窒素固定酵素であるニトロゲナーゼを発現させるものがある。ヘテロシストは厚い細胞壁に囲まれ、酸素感受性のニトロゲナーゼを保護している。また、ヘテロシストは酸素発生を行う光化学系 II を欠いており、光化学系 I による循環的電子伝達により高エネルギー物質である ATP と還元物質である NADPH を生産する。光合成産物が隣接する栄養細胞から細胞間連絡によってヘテロシストに輸送され、循環的電子伝達系の電子供給源や従属栄養的な ATP や NADPH の生産に利用される。窒素固定酵素として知られるニトロゲナーゼは、次の式 1 で示されるように、必然的副産物として水素が発生する^{1,2,3)}。



この反応は不可逆的であり、発生した水素の再吸収は起こらない。式 1 ではアンモニア生成に伴う必然的な副産物として水素が発生する^{1,2,3)}。この反応では電子の約 3/4 が窒素固定（N₂還元）に、残りの約 1/4 が水素発生（H⁺還元）に使われる。一方、ニトロゲナーゼを窒素ガスが存在しないアルゴン（Ar）気相下などでは、投入された全ての電子が水素生産に向かう。



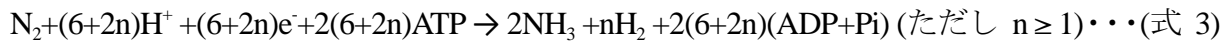
本研究は、糸状性藍藻である *Anabaena* の Hup を遺伝子工学的に不活化することにより水素生産性が増大した株⁴⁾を材料に、ニトロゲナーゼやヘテロシスト分化の頻度の改変等を通じて、水素生産性のさらなる向上を目指した。また、近赤外光を利用して光合成を行える紅色光合成細菌と藍藻の特徴を生かした光生物学的な水素生産システムの構築に関する基礎研究を行った。

2. 結果と考察

2-1 *Anabaena* sp. PCC 7120 における V 型ニトロゲナーゼ遺伝子発現株の作製

ヘテロシスト内部で発現するニトロゲナーゼは、普通、中心金属にモリブデン(Mo 型)を持つが、藍藻 *A. variabilis* などのように Mo 型に加えて、バナジウムを中心金属を持つ代替ニトロゲナーゼ(V 型)を持つ株がある。これらの株では Mo 型ニトロゲナーゼの発現に関与する遺伝子は *nif* オペロンに存在し、V 型の発現に関与する遺伝子は *vnf* オペロンに存在している。通常の生育条件下では *vnf* オペロンの発現は抑制されていて Mo 型が優先的に発現するが、培地に含まれる Mo が欠乏すると、*vnf* オペロンの抑制が解除され

V 型の発現が誘導される。一般に、ニトロゲナーゼの窒素固定反応式を次式のように示すことができる。



この式で Mo 型では $n=1$ 、V 型では $n=3$ と見積もられ、窒素還元は Mo 型が有利であるが、逆に光生物学的な水素生産においては V 型が有利となることが期待できる。*Anabaena* sp. PCC 7120 Δ Hup Δ Nif 株⁴⁾を親株として、*vnf* 供与株として *Anabaena variabilis* を用いた。*A. variabilis* 由来のゲノム DNA を鋳型にして PCR 増幅反応を行い、*vnfDGKEN* 領域の断片を増幅した。また *Aostoc* 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 *pst I* 処理して線状化したものを In-Fusion 法により一つのプラスミドへと結合させ、pRL271*vnf_{vari}*を得た。このプラスミドを Tri parental mating 法により *Anabaena* sp. PCC 7120 Δ Hup Δ Nif 株に形質転換して V 型ニトロゲナーゼ発現株を単離した。導入株の親株に用いた *Anabaena* sp. PCC 7120 Δ Hup Δ 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。しかし、導入された *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ので、V 型のニトロゲナーゼを発現した株が単離された可能性が高い。

2-2 ヘテロシスト形成頻度を変えた *Anabaena* sp. PCC 7120 *patN* 変異株の作製

ヘテロシストの分化に必要な遺伝子群の発現は糸状体を形成する細胞群内に存在するアクチベーター蛋白質 *HetR* と 2 つのインヒビター蛋白質 *PatS* と *HetN* によって制御されている。また、*PatA* と *PatN* と呼ばれる成分はヘテロシストの形パターンに関与していると考えられている。親株では、通常、栄養細胞 8-12 個あたり 1 個の割合でヘテロシストが分化する。我々は、*Anabaena* sp. PCC 7120 において制御因子を不活化した株や過剰発現させた株を多数作成した。そのうち、*PatN* を不活性化した株はヘテロシストの形成頻度が約 20% 程度増加することを見出した。さらに、*PatN* 変異株のスクリーニングを進めたところ、ヘテロシストの形成頻度は増加しながら、ヘテロシストが糸状体に均一に分化してくるクローンを単離することに成功した。単離株の水素生産を調べたところ、培養時の光強度が強い場合、また、培養密度が高い場合に親株に比較して水素生産性が高くなることが判った⁵⁾。

2-3 バイオリアクターの二層化

藍藻や植物のような酸素発生型光合成を行う生物は光化学系 I および光化学系 II と呼ばれる二つのタイプの光化学反応中心を持っている⁶⁾。これら二つの光化学系は反応中心複合体の主要な光を補足する色素としてクロロフィル α (*Chl a*) を使用し、400 – 700 nm の波長領域の可視光を利用することができる。太陽光のうち、この波長領域に該当する部分は光合成有効放射 (Photosynthetically active radiation、PAR) として知られ、地球表面が受ける太陽光エネルギー全体の 45% を占める。そして、残りの 55% の多くは近赤外光が占めて

いる。Chl α を持つ光合成生物は、近赤外光の大部分を利用できないが、紅色光合成細菌は主要な光合成色素としてバクテリオクロロフィル (BChl) α または BChl b を使用し、400–900 nm 付近 (BChl b では~1100 nm) の波長領域の光を光合成に利用することができる。本研究では二層のバイオリアクターの上層に *Anabaena* sp. PCC 7120 Δ Hup 株を、下層に紅色光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* Δ Hup⁷株を入れ、一定量の光量で白熱灯照射した。上層や下層で培養する藍藻の培養濃度や、上層と下層で培養する株の組み合わせなどを変えて、上層および下層から発生する水素量を調べた。その結果、単位面積当たりの水素生産量は上層に藍藻、下層に紅色光合成細菌を培養した場合に、光エネルギーの利用効率が有意に向上することが確認された。

3. 今後の課題

ヘテロシスト形成頻度を変えた *Anabaena* sp. PCC 7120 patN 変異株と V 型ニトロゲナーゼ遺伝子を導入した *Anabaena* sp. PCC 7120 Δ Hup Δ Nif 株と考えられる株をそれぞれ単離できた。今後は、2 点交差株を作出し、親株に比較して、どの程度水素生産効率が変化したか評価することかが必要である。バイオリアクターの二層化により吸収スペクトルの異なる光合成色素を持つ生物を層状に培養することで光エネルギーの利用効率が高まることを実証できた。今後は、水素低透過性のプラスチック素材を利用した水面上に浮かぶバイオリアクター⁸⁾の開発など、将来的な課題である農業生産と競合しない海洋面等を利用した大規模な水素生産の実現⁹⁾へ向けた基盤的な研究を積み重ねる必要がある。

文献

- 1) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *微細藻類によるエネルギー生産と事業展開* (竹山春子監修), **2012**, CMC 出版, pp.80-87.
- 2) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *光合成研究と産業応用最前線*, **2014**, エヌ・ティー・エス pp.273-279.
- 3) 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, 増川一, *再生可能エネルギーによる水素製造*, **2016**, S&T 出版 pp.143-15
- 4) Masukawa, H., Sakurai, H., Hausinger R. P. and Inoue, K., *International journal of hydrogen energy*, **2014**, 39, 19444-19451
- 5) Masukawa, H., Sakurai, H., Hausinger, R. P. and Inoue, K., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, in press
- 6) Sakurai, H., Masukawa, M., Kitashima, M. and Inoue, K., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2013**, 17, 1–25
- 7) Sato, T., Inoue, K., Sakurai, H. and Nagashima, K.V. P., *J. Gen. Appl. Microbiol.* in press
- 8) Kitashima, M., Masukawa, H., Sakurai, H. and Inoue, K., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **2012**, 76, 831-833.
- 9) Sakurai, H., Masukawa, H., Kitashima, H. and Inoue, K., *Life*, **2015**, 5, 997-1018

バイオマスを化学変換する複合酸化物触媒の開発

(工学研究科応用化学専攻) 上田 渉

1. はじめに

セルロースをはじめとするバイオマス原料のほとんどは多官能基性物質であるため、これを有用化合物へ転換反応する際にはドミノ反応が進行することが多く、これを制御する上で多機能性の触媒の開発、すなわち環境調和型物質変換プロセスには高性能触媒の登場が欠かせない。

我々の研究グループでは、長く5族、6族の元素からなる複合金属酸化物触媒の創出に多く手がけ、高次構造性のMo-V-O触媒を生み出し、従来にない高性能の触媒を登場させている。この創出の方法論は、固体形成の前段階で最終構造形成に必要なポリオキシメタレートユニットを始めに合成し、これをソフト合成条件、例えば水熱合成条件で他の構造を有するリンカーユニットを作用させ、高次構造化させるものである。この方法論は他の多くの金属酸化物の合成に応用でき、例えばシュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液の水熱合成条件でえられる酸化ニオブ縮合体(5員環ユニット)がリンカーを介さず高次構造化し、マイクロ細孔性を持った高次の結晶構造を持った酸化ニオブが合成できる。このものは、結晶構造を持たない含水ニオブ酸に比べて高い酸触媒能を示すことを明らかとしている。さらに、水中で1,3-ジヒドロキシアセトンを経由して乳酸へと転換することから、水中機能性のルイス酸触媒となることも明らかとなっている。また、ブレンステッド酸触媒としてセルロースの加水分解を促進するとともに、期待される通り、水中でのルイス酸触媒能を発現し、セルロースからグルコースを経て乳酸を生成することが明らかとなった。

本年度の研究では、これらの触媒性能の本質を理解するため、酸化ニオブ系物質の高次構造解析、水存在下での酸化ニオブの酸触媒能の評価を行った。

2. 結果と考察

2-1. 酸化ニオブ系物質の高次構造解析

酸化ニオブ単独と酸化タングステンとの複合酸化物を対象に構造解析を実施した。後者の物質はグリセリンを気相脱水してアクロレインを与える高性能触媒である。両触媒の合成は以下の通りである。シュウ酸ニオブウムアンモニウムの水溶液を175°Cで72h水熱合成することで、酸化ニオブを得た。この際、タングステン酸アンモニウムを所定量存在させ、同様に水熱合成することで複合酸化物が合成される。いずれも27°と47°に鋭い回折を与えることから、どちらの酸化物も周期的な積層構造を有していることが分かる。一方、積層面内に対応する回折はいずれもブロードであった。従って、XRDだけでは高次の構造の情報は得られない。そこで産業技術総合研究所東北センターの協力を得て、SEM、TEMやHAADF-STEM解析を実施した。結果を図1に示す。まずSEM、TEMの観測結果(図1(A)、(B))から酸化ニオブとも短辺4~5nm程度、長辺200nm程度のロッド状

微結晶であった。この TEM において積層構造に由来する格子縞が明確に観測され、XRD で観測された回折の原因となる。この結晶では c-軸方向に成長が顕著であることは明らかで、XRD の強度を反映している。一方、ロッド状結晶の断面方向の原子配列は XRD で明確な回折パターンを与えていないことから非晶質性の構造と考えられる。これを検証するため、断面方向の HAADF-STEM 解析を実施した。図 1 (C)から明らかのように、積層面の HAADF-STEM 観察からは 1 個のニオブ原子を中心に 5 個のニオブ原子で囲まれた五角形のユニット構造の形成が断面全体に観測された。特に、その五角形ユニット同士が 4 個縮合した四角形縮合ユニットの形成が初めて観測された。さらに、これらのユニット縮合体がさらに他の縮合体との組み合わせにより、六員環および七員環チャネルによるマイクロ孔を形成する構図も見て取られる。七員環チャネルの形成は構造形成時に前駆体に含まれていた NH_4^+ が取り込まれることで形成すると推測される。しかしながら、積層面は斜方晶 Mo-V 複合酸化物と同様に五角形ユニットだけでなく六員環および七員環チャネルの形成が観測されたが、その周期性はほとんど観測されなかった。このことから、XRD で観測されたブロードな回折は積層面のアモルファス化が原因と結論される。

同様の検討を Nb-W-O の物質についてもすすめた。HAADF-STEM 観察の結果を図 2 に示す。この試料においても明確に五角形ユニットの形成が観測されたが、酸化ニオブの場合と異なる点は五角形ユニット同士の縮合が 4 個であり、かつ 2 個の金属八面体がリンカー

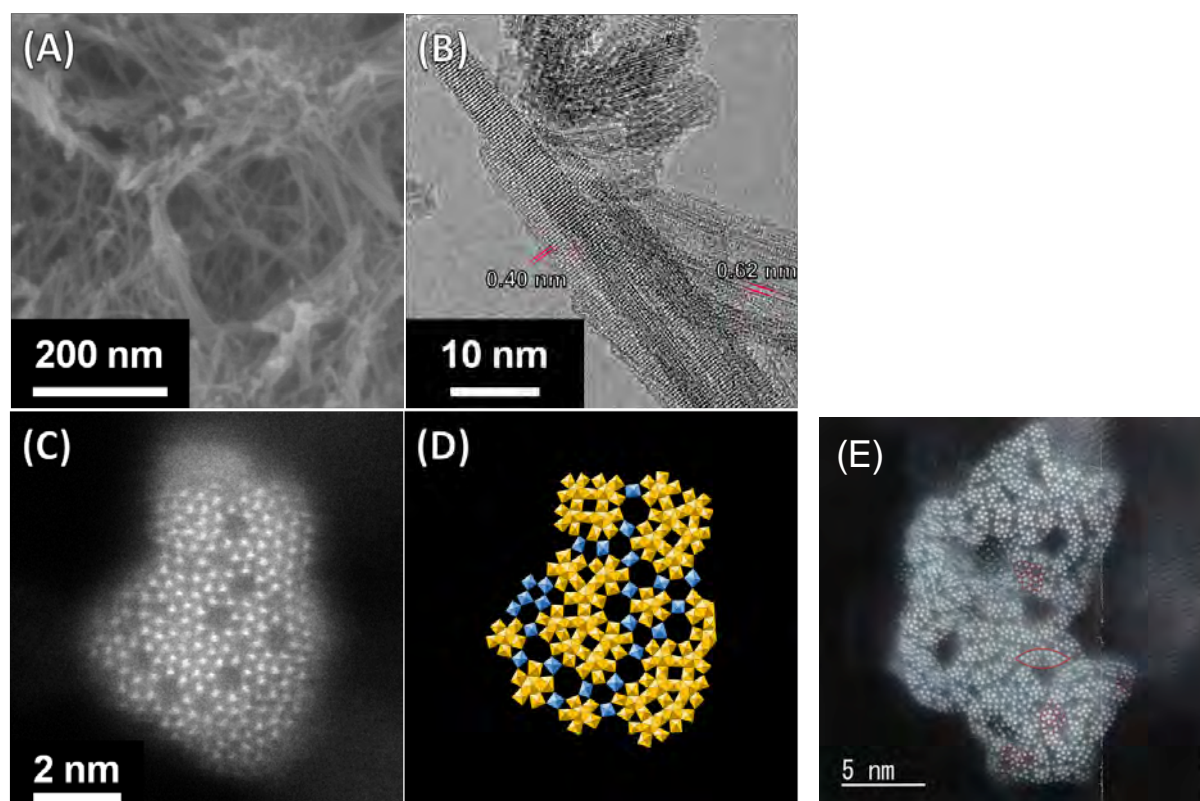


図 1 HDS-Nb-O の SEM 像(A), TEM 像(B), HAADF-STEM 像(C)、構造モデル(D)および Nb-W-O の HAADF-STEM 像(E)

として介在している。このようにしてできた縮合ユニットは紡錘状で断面の至る所で観察され、酸化ニオブ同様に紡錘体の連結によって様々なマイクロ孔が形成されていることが分かる。五角形ユニットを共通に様々な高次構造体が形成可能となった。

2-1. 水存在下での酸化ニオブの酸触媒能

以上のような構造の高次構造酸化ニオブが水中において Lewis 酸および Brønsted 酸がどのような挙動を示すかを、ピリジン吸着 IR 測定により評価した。酸点が水によりどのように影響を受けるか評価するために、3つの条件で測定を行った。400 °C 加熱排気した酸化ニオブにピリジンを吸着させ、各温度での加熱処理後に測定した。1447 cm^{-1} に Lewis 酸点に吸着したピリジンおよび 1541 cm^{-1} に Brønsted 酸に吸着したピリジニウムイオンの吸収が観測された。このことから、400 °C 加熱排気した酸化ニオブ上には Lewis 酸および Brønsted 酸点が発現していることが示された。Brønsted 酸点に吸着したピリジニウムイオンに由来する吸収が著しく小さく、酸点の多くは Lewis 酸点であった。次に、400 °C 加熱排気した酸化ニオブにピリジンを吸着させ、物理吸着したピリジンを除去したあと水を導入し、各酸点に吸着しているピリジンの挙動を測定した。その結果を図 2 に示す。水を徐々に導入すると、Lewis 酸点に吸着したピリジン由来の吸収が減少し、Brønsted 酸に吸着したピリジニウムイオンに由来する吸収が増加した。これは、加熱排気後に発現した Lewis 酸点が水存在下で水分子と反応して Brønsted 酸点になると考えられる。3つ目に、400 °C 加熱排気した酸化ニオブに水を導入後、ピリジンを吸着させ、水が吸着した酸点にとピリジンとの相互作用を評価した。水を導入すると 1620 cm^{-1} 程度に水に由来する OH 変角振動が観測され、ピリジンを導入すると 1447 cm^{-1} に Lewis 酸点と 1541 cm^{-1} に Brønsted 酸点に吸着したピリジンあるいはピリジニウムイオンに由来する吸収が観測された。このことから、水導入後も Lewis 酸点が機能することが明らかとなった。さらに加熱排気温度を昇温させると各酸点に吸着したピリジン由来の吸収が減少するが、300 °C においても Lewis 酸点を保持していることが示された。これらより、酸化ニオブの 400 °C 加熱排気により形成した Lewis 酸点は水中機能性を有しており、さらに Lewis 酸点と Brønsted 酸点の両者は水和、脱水により可逆的に変換することが明らかとなった。

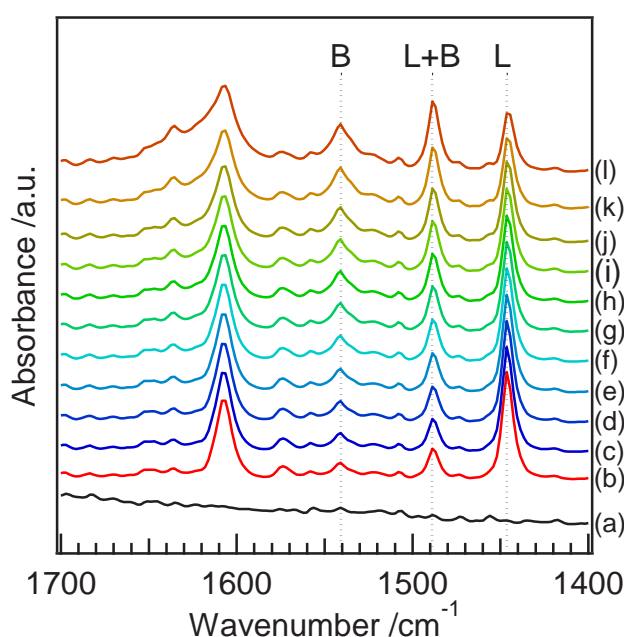


図 2 酸化ニオブへのピリジン吸着後、100 °C で水を徐々に導入した際のピリジン吸着 IR. 400 °C 加熱排気後(a). 150 °C でピリジンを吸着させ 100 °C で 1 h 加熱排気後(b). 4.6 torr まで徐々に水を導入(c)~(l).

渦鞭毛藻の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成

(理学研究科化学専攻) 上村 大輔

海洋生物は強烈な太陽光に晒されている。結果、日照などの生息条件が陸上とまったく異なることから、陸上生物には見られない特異な構造や機能を持つ二次代謝産物を生産しており、有用生物活性物質の探索源として今なお注目されている。本研究は海洋天然物を対象とした医薬リード探索研究を通じて産業を発展させることを目的としている。

1. 未同定シアノバクテリア由来細胞毒性物質の探索

沖縄県石垣島で採集した未同定シアノバクテリア (図 1) をメタノール抽出し、抽出物を酢酸エチルと水で分配したところ、酢酸エチル層に B16 マウスメラノーマ 細胞に対する細胞毒性が確認された。この酢酸エチル層を脱脂し、ODS オープンカラムクロマトグラフィーで分画した結果、細胞毒性を示す画分 3 つを精製した。それぞれの生物活性を指標に精製を進め、最終的に 80% メタノール水溶液画分から化合物を 2 種類単離した。画分 3-19 から化合物 (Compound A とする) を単



図 1. 沖縄県石垣島で採集した未同定シアノバクテリア

離し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、HMQC スペクトルなど各種機器分析による解析で、Compound A の幾つかの部分構造を明らかにすることに成功している (図 2)。解析の結果、Compound A にはアルギニンやリシン等のアミノ酸が含まれていることが明らかとなった。これらのことより Compound A はポリペプチド化合物であることが示唆された。

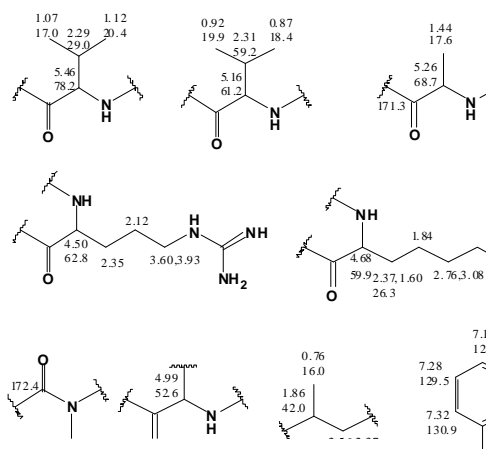


図 2. Compound A の部分構造

規物質の探索を進めている。

今後、HMBC や COSY 等の解析を進め平面構造を明らかにする予定である。また、同様に画分 3-21 より化合物 (Compound B とする) を単離精製しその構造解析を進めた。Compound A と同様に $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、HMQC スペクトル解析を進め、HMBC や COSY 解析も行って平面構造を推定した。結果、Compound B は既知物 kulomo'opunalide-2 (図 3) であることが明らかとなった。現在 Compound A の構造決定を進める一方、沖縄で採集した様々なシアノバクテリアより新

沖縄県石垣島で採集した未同定カイメン (図 4) をメタノール抽出し、抽出物を酢酸エチルと水で分配し、この酢酸エチル層を濃縮後脱脂、ODS オープンカラムクロマトグラフィーで5つに分画した。こちら5つの画分に Hela 細胞増殖阻害活性試験を行ったところ、80%メタノール水溶液画分において細胞毒性を確認、最終的にこの画分から化合物 **Yoshiazole** を単離した。この **Yoshiazole** について構造解析を進め結果、**Yoshiazole** は既知物 **Hoiamide A** (図 3) であることが明らかとなった。



図 4. 沖縄県石垣島で採集した未同定カイメン

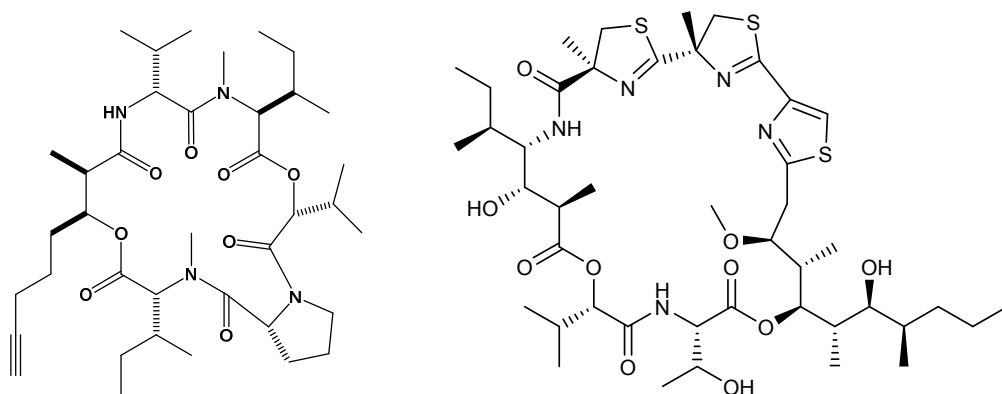


図 3. (左) Compound B の構造：既知物 kulomo'opunalide-2
(右) Yoshiazole の構造：既知物 Hoiamide A

2. ソフトコーラル *Clavularia sp.* 由来白色脂肪細胞分化抑制物質 **haebaruol**

沖縄県石垣島で採集したソフトコーラル *Clavularia sp.* をエタノールで抽出し、分化抑制活性を指標に各種クロマトグラフィーで分離した結果、脂肪細胞分化抑制物質 **haebaruol** を単離した。

Haebaruol の構造解析は、NMR スペクトルの解析により行った。COSY、TOCSY および HMQC スペクトルから 4 個の炭素鎖のつながりを明らかとした。そして、HMBC スペクトルから、それら部分構造間のつながりを解明することで、**haebaruol** の平面構造を決定した。相対立体配置は、X 線結晶構造解析により、絶対立体配置は改良モッシャー法により解明した(図 5)。

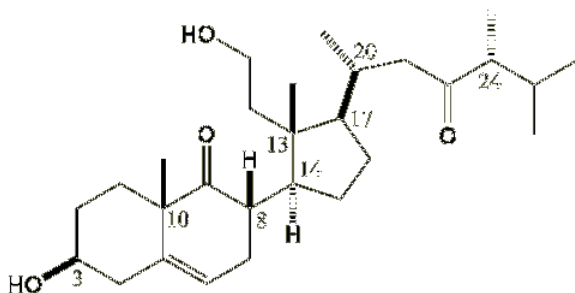


図 5 Haebaruol の構造

3. Yoshinone A の合成

私達は既に yoshinone A が有力な抗肥満薬リードの候補であることを明らかとしている。そこで次に yoshinone A の合成経路の確立を目的とし、本研究をスタートした。

具体的には、1,3-アセトンジカルボン酸から発煙硫酸を用いた γ -ピロール骨格の形成しトリブチルアリルスタナンを作用させアリルピロンを得た。また、D-乳酸メチルを TBS 保護、DIBAL 還元を行いアルデヒドを得た。フォスフィンエステルとアルデヒドを Wittig 反応させ TBS エーテルを合成し、再び DIBAL 還元を行いアルデヒドを得た。アルデヒドと 4-iodo-2-methylbutene を *n*-BuLi を用いて反応させることでアルコールを得た。アルコールを MeI と酸化銀を用いてメチル化することでメトキシ体を得た。今後は、アリル γ ピロンとメトキシ体を Grubbs 試薬を用いてオレフィンメタセシス反応を行い、TBS を脱保護することで yoshinone A を合成する予定である。

4. 藻類由来の生物活性物質の探索

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

私達は、沖縄県石垣島で採集した海藻マクリ *Digenea simplex* に付着する微細藻類の一種、渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. の培養藻体からの抽出物から、分子量 2000 を超える化合物を数種類見出した。そして、それらのうちのひとつ、分子量 2169 を持つ巨大分子 amdigenol A を単離、構造決定することに成功した（図 6）。

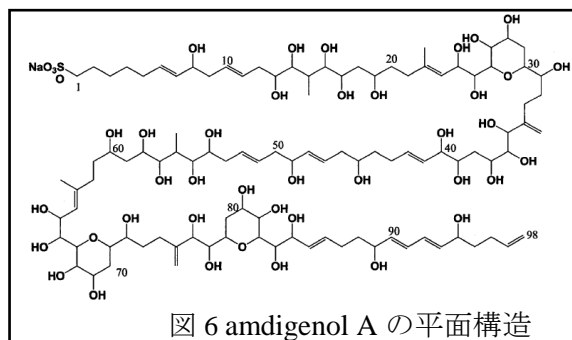


図 6 amdigenol A の平面構造

5. Palytoxin の SDS-PAGE 解析

海洋生物には symbiodinolide 等の多くの酸素官能基を持つ長鎖の炭素鎖からなる天然物が存在する。一般的にはこれらの巨大炭素鎖有機分子の検出は NMR 等の化学的手法を用いるが、これらの手法には大掛かりな施設・装置が必要である。一方、SDS-PAGE 解析は簡便で安価で迅速に検出が可能であり、これらの天然物の新たな解析手法として応用できれば、新規物質の発見が期待できる。

本研究では基礎的な知見を得るため、化学的手法で単離した palytoxin をサンプルとして用いた。グリシンの代わりにトリシンを、グリセロールの代わりに尿素を用いて分離能を上昇させることで、palytoxin のバンドを検出することに成功した。

6. クロイソカイメン共生微生物を対象とした天然物探索

海洋生物には様々な微生物が共生している。私たちはその微生物を単離・培養という手段を経ずに利用する、メタゲノム法を用いて遺伝子資源として利用することにした。私たちは既に Fosmid をベクターとしてライブラリーを構築することに成功している。さらにより大きな遺伝子を導入できる BAC をベクターとし、放線菌を宿主としたライブラリーを構築した。また、私たちは次世代シーケンサーによる解析でクロイソカイメン共生微生物のうち 90%以上がアルファプロテオバクテリアであり、天然物生産が期待される放線菌はごく一部にしか過ぎないことを明らかにしている。

そこで私たちは FISH 法を用いることで単離・培養せずに難培養性の放線菌を回収することを試みた。具体的には、放線菌の 16S rRNA に特異的な配列をもとにプローブを合成した。まず染色する条件検討を検討した。結果、放線菌の染色に最適な条件を決定した。今後同条件で染色したクロイソカイメン破碎液からフローサイトメトリーで放線菌を回収し、共生放線菌ゲノム由来のメタゲノムライブラリーを効率的に作製する。

7. オカダ酸の生物オリジンの探索

私達は天然物そのものに注目し、その構造を手がかりに真の生産者を明らかにすることにした。具体的には、抗オカダ酸抗体を一次抗体としてクロイソカイメンの破碎液に免疫染色を行った。二次抗体として Dylight488 と 650 の二種類のプローブを用いてフローサイトメトリーで解析を行った。解析の結果を元に 488・650 の両蛍光を強く示すサンプルを分取することに成功した。回収したサンプルを蛍光顕微鏡で確認したところ、両蛍光を強く示す微生物を確認した。

今回発表した天然物は何れもユニークな構造を持っているだけでなく、医薬リードとして興味深い作用を示していた。私たちは既に、新産業創生を目的として宮崎県工業技術センターにて研究室を運営している。今後も天然物を対象とした医薬リード探索研究を進める一方で、これら医薬リードとして有望な天然物の大量生産および産業化を推進していく。

核酸の構造と機能を基盤とする グリーンライフィノベーションの創成と開発研究

(工学部物質生命化学科) 小野晶

1. はじめに

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

また、核酸は医薬品開発のターゲットであり、リードである。鎖長の短い合成核酸 (DNA、RNA、および修飾体) を医薬品 (核酸医薬) に開発する試みが注目されている。生体内での反応性を考慮して開発された保護基で核酸医薬を保護すると、体内では安定で、作用部位に運ばれたのち、保護基が除去されて活性を示す。このプロドラッグ型核酸医薬 (プロオリゴ法と称される) の方法論が注目されている¹⁾。

2. 結果と考察

2-1. プロドラッグ型核酸医薬に用いる保護基の開発研究

上記に生体内除去保護基を開発することが核酸医薬の開発に繋がることを記した。核酸 (DNA や RNA) は、そのホスホジエステル部位に負電荷を有するため細胞膜を透過することが出来ない。即ち、作用部位に到達できないので、天然型の DNA や RNA を医薬品とすることは困難である。問題点を克服する手法の一つに、核酸医薬 (短鎖の DNA または RNA) のホスホジエステル部位に、その負電荷を消去する保護基を結合する手法がある。本研究では、細胞内に取り込まれた後、細胞内で進む化学反応を利用して除去される保護基を開発し、オリゴヌクレオチドのホスホジエステル部位に結合した。

2-1-2. 還元条件下で除去される保護基の開発研究

繰り返すが、生体内除去保護基を開発することが核酸医薬の開発に繋がると期待される。核酸 (DNA や RNA) は、そのホスホジエステル部位に負電荷を有するため、細胞膜を透過することが出来ない。本研究では、細胞内に取り込まれた後、還元条件下で脱保護される保護基を開発し、オリゴヌクレオチドのホスホジエステル部位に結合した。

図 1 に、ホスホジエステル部位が新規保護基で保護されたオリゴヌクレオチドの部分構造を示した。リン酸ジエステルがトリエステルになることで負電荷を失っている。細胞膜透過性が向上するので細胞内に移動する。ある種の癌細胞は酸素不足で還元であり、ニトロ基がアミノ基に還元されることが知られている²⁾。

オリゴヌクレオチド保護体が、還元環境にある細胞に取り込まれると、保護基のニトロ基が還元されてアミノ基に変換される。アミノ基が保護基側鎖γ位の炭素を求核攻撃することで保護基が除去され、リン酸ジエステルが再生すると期待した。還元環境下にある細胞を使用する装置が無かったので、オリゴヌクレオチドをニトロレダクターゼで処理して、保護基が除去されることを確認した。

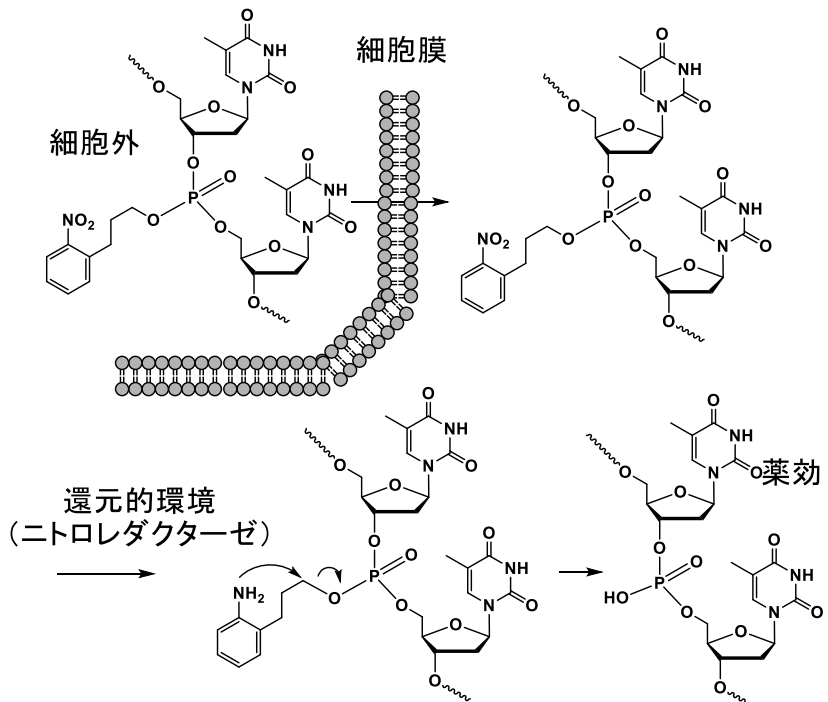


図1 還元条件下で除去されるリン酸ジエステルの保護基

また、培養細胞 (Hela

細胞) を用いた実験で、約半数のリン残ジエステルに保護基を導入して電荷を減らした (脂溶性の向上した) オリゴヌクレオチドが癌細胞に取り込まれることを証明した³⁾。

オリゴヌクレオチドの脂溶性を向上させる手法に加えて、臓器選択的に核酸医薬をデリバリーすると期待される機能性基 (ビタミン、ホルモン、糖、アミノ糖、等) を結合する方法を開発した (図2)⁴⁾。癌細胞に取り込まれた後、還元環境下で機能性基が除去され、薬効を示すものである。電荷を減少させる保護基と機能性基を同時に結合することで、目的の細胞に効率よくデリバリーされる核酸医薬の開発に繋がると期待される。

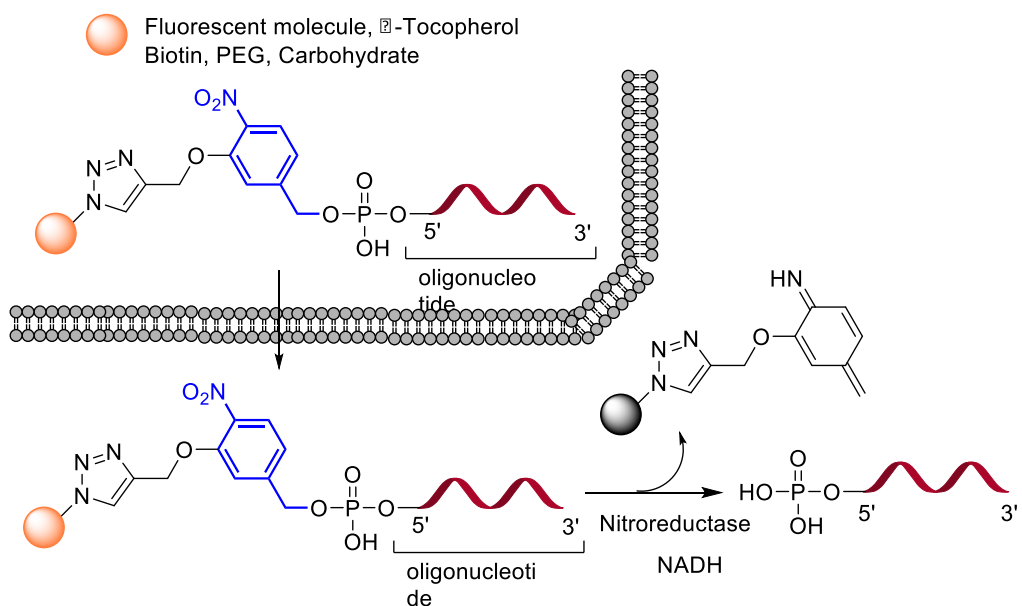


図2 還元条件下で除去される機能性基

2-3. 5 置換ウラシルの光二量化

光照射により、2 残基のチミンがシクロブタン型二量体を形成することが知られている⁵⁾。中村らは、DNA 二重鎖中の 5-ビニルウラシル残基、5-カルボキシビニルウラシル残基が、隣接する天然型ピリミジン塩基と速やかに光に二量化反応を起こすことを報告している⁶⁾。本研究では、DNA 二重鎖構造中、隣接する 5 位置換 2'-デオキシウリジン残基に光照射すると、極めて効率よく二量化が進むことを見出した。オリゴヌクレオチド中の塩基部位に側鎖を介して光反応性ウラシル残基を結合すると、速やかに光二量化が進んだ。また、反応後も DNA 二重鎖構造が歪むことがなかった。すぐれた DNA 連結技術になると期待される。

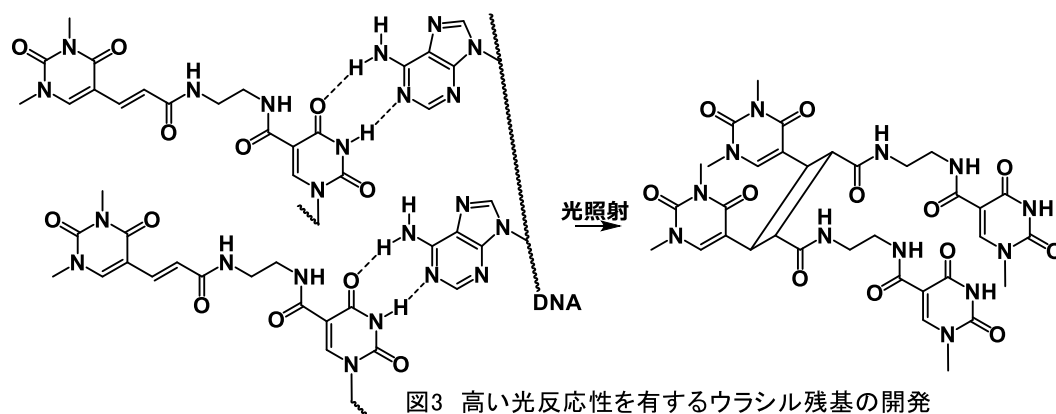


図3 高い光反応性を有するウラシル残基の開発

3. 今後の課題

保護基を結合したオリゴヌクレオチドが細胞に取り込まれることを見出した。さらに癌細胞を用いて、プロドラッグ型核酸医薬が細胞に取り込まれた後の挙動を調べる必要がある。即ち、細胞の特定の部位に集積するのか、細胞質に分散するのか、分かっていない。また、細胞内で保護基が脱離するのか、脱離効率はその程度であるか、調べる必要がある。また、医薬品とするには、長鎖のプロドラッグ型オリゴヌクレオチドに高収率で合成する技術を開発する必要がある。光反応性オリゴヌクレオチドの研究では、光二量化反応を利用して、長鎖の金属イオン含有 DNA ナノワイヤーを合成する。2016 年度、研究が進まなかったチミンダイマー結合ポリマーを用いて Hg(II)イオンを除去する手法を、今後、さらに高度化する必要がある。

文献

- 1) B. R. Meade, et al, *Nat. Biotech.*, **2014**, 32, 1256–1261.
- 2) M. Hockel, & P. Vaupel, *J. Natl. Cancer Inst.*, **2001**, 93, 266-276. W. R., Wilson, and M. P Hay, *Nat. Rev. Cancer*, **2011**, 11, 393–410.
- 3) H. Saneyoshi, et al., *Bioconjugate Chem.*, **2016**, 27, 2149-2156.
- 4) H. Saneyoshi, et al., *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 1796-1802.
- 5) W. Sanger, “Principles of Nucleic Acid Structure”, Springer-Verlag, New York, **1984**.
- 6) S. Nakamura, et al., *Molecules*, **2012**, 17, 163-178.

水の酸化・還元システムの開発

(理学研究科理学専攻化学領域) 川本達也

1. はじめに

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

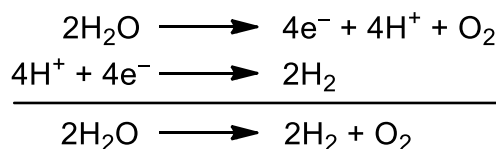


図1. 水の分解反応

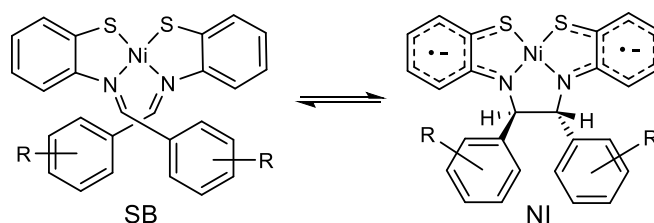


図2. Schiff 塩基錯体 (SB) とノンイノセントな配位子を有する錯体 (NI)

2. 結果と考察

2-1. ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を触媒とする水素製造

これまで電気化学的測定結果と反応中間体を別途合成することで水素製造の反応機構を推測してきたが、今回、その機構について計算化学による検証を行った。その結果、これまで推測してきたものとは異なり、一電子還元種ではなく二電子還元種 ($[\text{Ni}(\text{ddbt})]^{2-}$) が触媒サイクルの起点になると考えられ、そこから配位硫黄原子への水素原子の結合、次に一電子還元を受けることでその水素原子のニッケル中心への転移 (ヒドリド錯体の生成)、さらにそこから一電子を受け取ることでニッケルとの結合が解離した硫黄原子に水素が結合し、その水素原子とニッケル上の水素原子から水素分子を生成する、このような新たな反応機構 (図3) を明らかにすることができた。なお、この計算によって算出された還元電位と電気化学的測定結果はよく一致している。

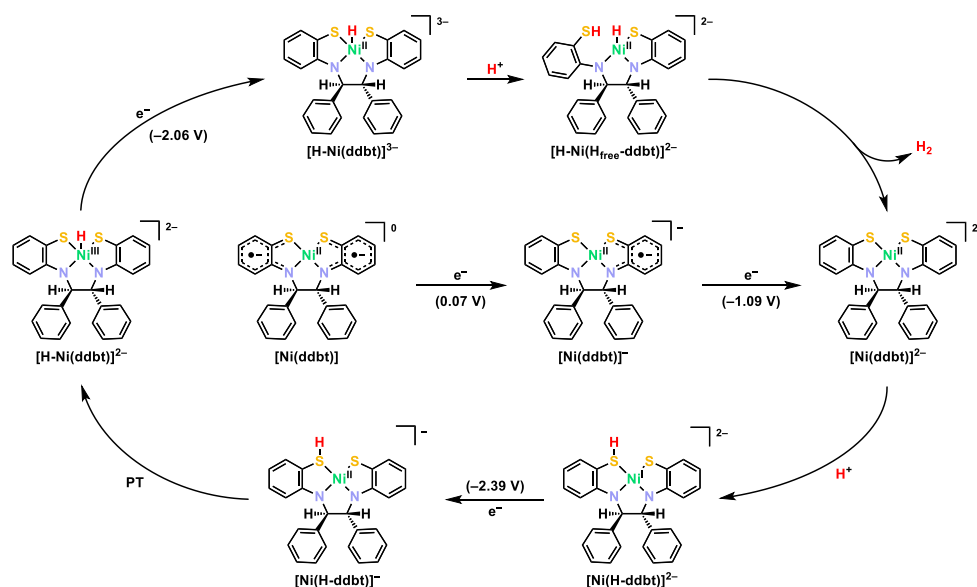
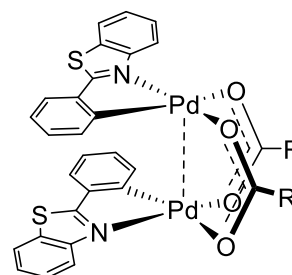


図3. ノンイノセントな配位子を有する錯体触媒による水素製造の反応機構

2-2. パラジウム二核錯体を触媒とする水素製造

これまでの研究により、図4のような触媒システムにおいてクラムシェル型パラジウム二核錯体 (右図) が高い触媒活性を示したことから、置換基 (R) や水とともに使用する反応溶媒の影響について検討した。まず、X線結晶解析によってパラジウム原子間の相互作用を回転軸とした配座異性体の存在が $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ のときに明らかとなった。



異性体によってそれらパラジウム原子間の距離は異なるが、 $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CF}_3$ $\text{R} = \text{CF}_3$ の場合にはいずれの異性体ともその距離が他の錯体より長くなっていた。このことは触媒活性の低下とも関連し、 CF_3 の電子求引性がパラジウム原子上の電子密度の減少をもたらし、その結果パラジウム原子間の相互作用を小さくするとともに、触媒反応の中間体と考えられるヒドリド錯体の形成をより困難なものにしたと考えられる。また、触媒反応における溶媒効果については、当初 $\text{R} = \text{CF}_3$ の場合に配位能力の高い溶媒を使用した際に触媒活性が低下する原因は単核錯体への構造変化によるものと推測していたが、今回、単核錯体への構造変化が認められていない $\text{R} = \text{CH}_3$ の場合にも活性が低下したことから、

配位能力の高い溶媒による光増感剤 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$) の分解が原因であると考えられる。

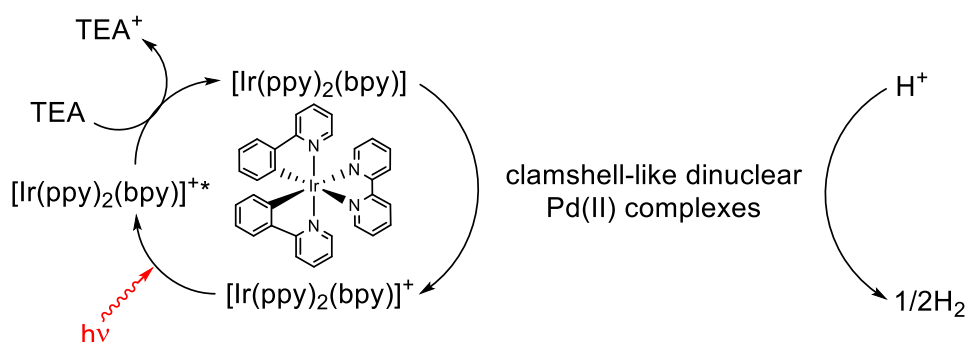


図4. クラムシェル型パラジウム二核錯体を触媒とする水素製造システム

2-3. 酸素製造システムの構築

水の酸化による酸素製造について、これまでの研究によりクマリン6を配位子とする塩素架橋イリジウム二核錯体およびその架橋塩素原子を硝酸銀で引き抜いた錯体が触媒作用を示すことを明らかにした。今回、架橋塩素

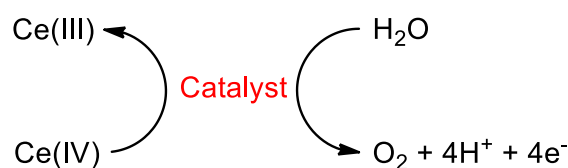


図5. 酸素製造システム

原子を引き抜いた錯体の構造を明らかにするとともに硝酸銀の代わりにトリフルオロメタンスルホン酸銀を用いて得られた錯体についてもその構造を明らかにすることができた。硝酸銀を用いた場合には硝酸イオンがキレート配位子として配位した単核錯体を形成しており、トリフルオロメタンスルホン酸銀を用いた場合には酢酸イオンがキレート配位した単核錯体を形成したことがわかった。この酢酸イオンは合成溶媒であるエタノールからもたらされたと推定され、イリジウム錯体の高い酸化作用を示すものである。次に、二核錯体も含めたこれら3種のイリジウム錯体を触媒に用いて水の酸化反応を試みた。いずれの場合も高い触媒作用を示したが、各反応における酸素発生量はほぼ等しく、また、同程度の誘導期間を要した。これらのことから、触媒活性種は同一物であると推測され、架橋塩素原子、硝酸イオン、酢酸イオンが水に置き換わったアクア錯体が活性種であると考えられる。

3. 今後の課題

水素製造システムの構築においては、ロジウム錯体およびパラジウム錯体を水素生成触媒として、イリジウム錯体を光増感剤として用いることで高効率な水素製造システムの構築に成功した。今後は、これらの貴金属錯体と同様に優れた触媒作用を示すニッケルや銅などの安価な金属による錯体触媒の開発を行う。一方、酸素製造システムの構築においては、イリジウム錯体が優れた酸素生成触媒になることがわかった。また、これまでの研究によりイリジウム錯体は光増感剤として有効であるとともに水素生成触媒としても作用することがわかっている。これらのことから、イリジウム錯体を中心に水の光分解反応を検討することで、水を酸化することで得られる電子(図1)を利用した水素製造システムを開発することにより人工光合成を実現したいと考えている。

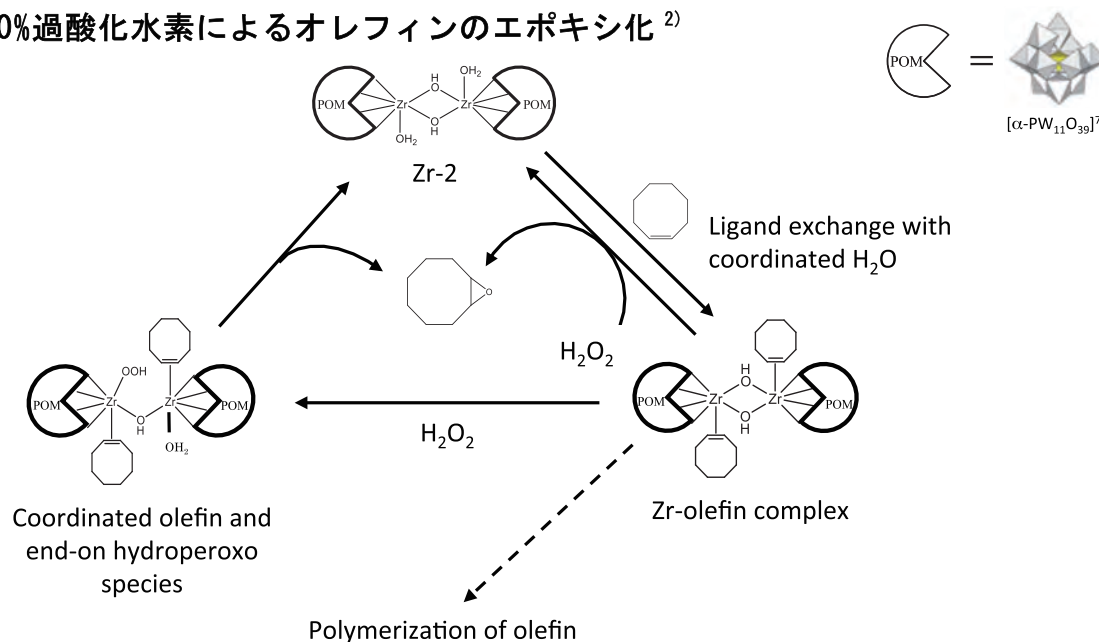
ポリ酸塩 (POM) の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築

(理学研究科化学専攻) 野宮健司

1. はじめに

本研究は、分子性の酸化物クラスターであるポリ酸塩 (POM: ポリオキシメタレート) の欠損型および飽和型の表面酸素原子の多中心活性部位を活用して、新しい触媒系を構築することを目的としている。第4族元素 (Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}) 含有ポリ酸塩による物質変換の触媒反応として、2014年度までに、(1)欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされたルイス酸点の構築と含水溶媒系での向山アルドール反応、¹⁾ および (2) Keggin型一欠損種でサンドイッチされた Zr^{4+} 二核錯体のルイス酸触媒作用による30%過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応²⁾ を行ってきた。またポリ酸塩に担持された金属触媒のモデル化合物として、2015年度までに (3) カチオン性有機金属種 $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基を担持したチタン(IV) 三置換 Dawson型ポリ酸塩 (2:2型錯体) の合成、構造解析に成功した。³⁾ さらにホスファン金(I)錯体のルイス酸触媒作用として、2016年度までに (4) 飽和型ポリ酸塩をテンプレートとした超分子性ホスファン金(I)クラスターの形成とアルキンの触媒的水和反応を調べてきた。⁴⁻⁸⁾ ここでは(2)および(4)の進捗状況を以下に示す。

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

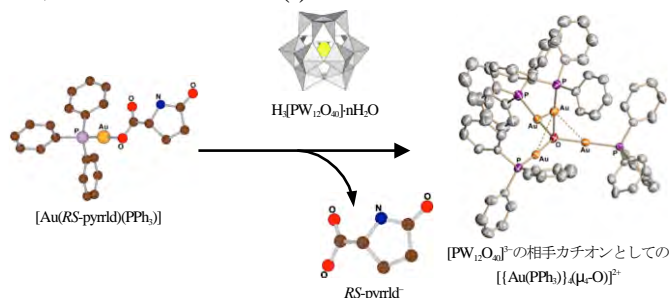


Keggin型ポリ酸塩欠損種でサンドイッチした第4族元素 (Zr^{IV} , Hf^{IV}) の単核錯体、2核錯体、4核錯体を触媒前駆体とした30%過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化を調べた。Keggin型一欠損種でサンドイッチされた単核錯体やKeggin型二欠損種でサンドイッチされた4核錯体は、分子中にペルオキシ基8個を含む活性の高いVenturello錯体 $[\text{PO}_4]\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ に変わり、配位ペルオキシ基から生成するラジカル種 ($\text{O}\cdot$) によりエ

ポキシ化が進行する。また Ti^{IV}含有 Keggin 型ポリ酸塩(チタン(IV)三置換体二量体(**Ti-3**)、二置換体二量体、単核錯体)もチタン(IV)サイトに配位したペルオキシ基またはヒドロペルオキシ基の O-O 結合のホモリテックな解裂によって生成するラジカル種 (O[•]) のオレフィンへの攻撃による反応である。一方、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr⁴⁺の 2 核錯体 $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$ (**Zr-2**)による反応では、反応後もその 2 核構造を保持しており、反応は 2 核錯体中の Zr⁴⁺サイト上で進行する。この反応は Zr⁴⁺とオレフィンの相互作用の後に過酸化水素が攻撃する反応である。すなわち **Zr-2** のオレフィン配位種の形成を介したエポキシ化反応であり、**Zr-2** のルイス酸触媒反応である。

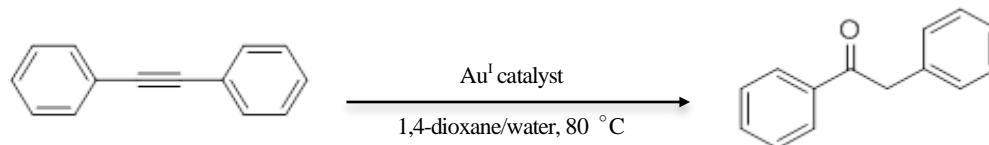
3. 飽和型ポリ酸塩をテンプレートとした超分子性ホスフィン金(I)クラスターの形成とジフェニルアセチレンの触媒的水和反応⁴⁻⁸⁾

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



$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**4**) が形成される。ポリ酸塩をテンプレートとしたホスファン金(I)クラスターカチオン種の構造は、ポリ酸塩の acidity に強く依存することが明らかになった。⁶⁾ クラスター間化合物のポリ酸アニオンを PF_6^- や OTf^- に変えると、ホスファン金(I)クラスターの構造が大きく変化することも明らかになった。⁷⁾

一方、ホスファン金(I)クラスターカチオンとポリ酸アニオンからなるクラスター間化合物(**3**)や(**4**)が、カルボニル化合物を生成するアルキンの水和反応に対して、silver-free, acid-free の良好な触媒作用を示すことを見出した (**Table 1**)。^{2,8)}



クラスター間化合物(**3**)はジフェニルアセチレンの水和反応に対して acid-free で高い触媒活性を示した (**Entry 1-1**)。また(**4**)を precatalyst とした場合、反応の初期段階で顕著な誘導期間が観測された (**Entry 1-2**)。一方、ポリ酸塩を含まないホスファン金(I) 4 核錯体 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})(\text{BF}_4)_2$ (**5**) は単独では活性を示さなかったが (**Entry 1-3**)、Keggin 型ポリ酸塩フリーアシッド型 ($\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**H-POM**)) を添加すると活性の著しい上昇が見られた (**Entry 1-4**)。プロトン酸として $\text{HBF}_4 \text{ aq.}$ を添加した場合は活性の上昇がほとんど

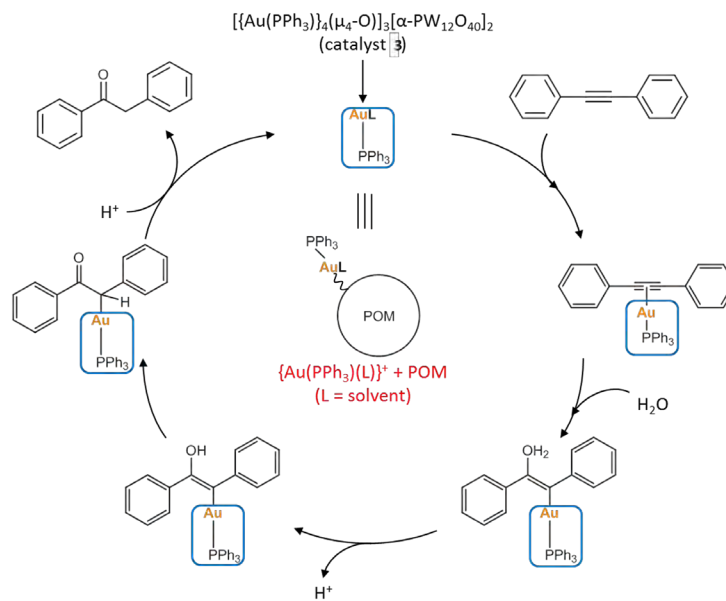
みられなかった (Entry 1-5)。従って、ポリ酸アニオンの存在が活性の発現に重要な役割を果たしている。ポリ酸塩 (**H-POM**) 単独では活性がみられず (Entry 1-6)、クラスター間化合物の構成要素をそれぞれ precatalyst として用いた場合にも活性はみられなかった。ポリ酸塩を含まない反応 (Entry 1-5) では金の析出がみられたが、ポリ酸塩を含む反応では金の析出がみられず、ポリ酸塩が触媒前駆体および触媒活性種を安定化させている。

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

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

^a 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.

ところでクラスター間化合物 (**3**) は EtOH/水の混合溶媒中、金(I)/カルボン酸/ホスファン錯体 $[\text{Au}(\text{R,S-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ と **H-POM** の反応で形成される。一方、同じ反応をアセトニトリル/水の混合溶媒系で行うと、アセトニトリル配位の単核ホスファン金(I)カチオン種を相手カチオンとするポリ酸塩 $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_3][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (**6**) が形成される。この化合物はプロトン酸の添加なしで、Entry 1-4 と同程度の活性を示した。これらの結果から、触媒前駆体は $[\text{Au}(\text{solvent})(\text{PPh}_3)]^+$ であり、触媒活性種は、それが配位子交換して生成するアルキン配位種 $[\text{Au}(\text{alkyne})(\text{PPh}_3)]^+$ と思われる。化合物(**3**)を用いた反応スキームを提案した。



References

- 1) K. Nomiyama et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 800 (2013).
- 2) H. Aoto et al., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **394**, 224 (2014).
- 3) Y. Matsuki et al., *Inorg. Chem.*, **54**, 11105 (2015).
- 4) H. Arai et al., *Organometallics*, **35**, 1658 (2016).
- 5) K. Nomiyama et al., *Inorg. Chem.*, **49**, 8247 (2010).
- 6) T. Yoshida et al., *Dalton Trans.*, **41**, 10085 (2012).
- 7) E. Nagashima et al., *Dalton Trans.*, **45**, 13565 (2016).
- 8) K. Nomiyama et al., *Nova Sci. Pub.*, Chapter 7, 213 (2016).

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

(工学研究科応用化学専攻) 引地 史郎

1. はじめに

生体内における炭化水素への酸素添加反応は、主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酸素添加酵素により触媒されている。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子的特性が制御された金属配位場(金属錯体)と、その周囲を取り巻く三次元空間反応場によりもたらされる。

本研究では、これら酵素の特徴を取り入れて設計された高機能触媒、すなわち人工酵素の開発を目指している。具体的には、精密分子設計に基づく配位空間の制御を軸とした錯体分子触媒の開発と、無機材料と錯体触媒分子の複合化による新規固体触媒の開発を推進している。これまでに過酸化物を酸化剤とする炭化水素の酸化に活性な錯体分子触媒¹⁾およびそれらが無機酸化担体に固定化した固定化錯体触媒²⁾の開発に成功している。さらに究極の酸化剤である酸素分子を酸化剤とする反応系の構築³⁾についても検討を進めてきた。

2. 研究成果

本年度は、これまでの成果に基づいて、過酸化物を酸化剤とする炭化水素酸化触媒系について、金属中心の配位環境の精密制御に基づく活性向上の試みおよび新規固定化錯体触媒の開発を検討した。さらに環境調和型酸化触媒プロセスの構築を実現するべく、有機-無機ハイブリッド型触媒による酸素分子を酸化剤とする触媒反応系の構築を検討した。

2-1. 過酸化物を酸化剤とする炭化水素酸化触媒系

本研究では、置換基の導入により錯体金属中心の立体および電子的特性を自在に制御することが可能なキレート配位子 Tp^{R} (図 1(a)) を有する Ni(II) 錯体が、 $m\text{CPBA}$ を酸化剤とするアルカン水酸化反応に触媒活性を示すことを見出し、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、および反応中間体の検出・同定に基づく反応機構の考察を行ってきた。そこで触媒活性の向上を目指して Tp^{R} と同様な配位環境を与え、かつ電子供与能が高い To^{M} (図 1(b)) の適用を検討した。触媒前駆体の出発原料となる Ni(II) -クロロ錯体の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにすることに成功した。⁴⁾ この錯体に m -クロロ安息香酸イオン (= $m\text{CBA}$) を反応させることにより得た Ni(II) - $m\text{CBA}$ 錯体を触媒前駆体として、酸化剤に $m\text{CPBA}$ を用いたシクロヘキサンの

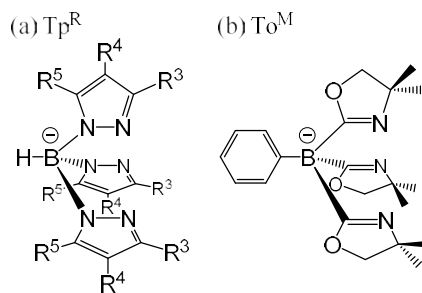


図 1. アルカン酸化に活性な Ni(II) 錯体の配位子

酸化反応に対する活性試験を行ったところ、 Tp^{Me_2} を金属支持配位子とする Ni(II) -ヒドロキノン錯体よりも大幅な反応初期速度の向上が認められたが、 $m\text{CPBA}$ の利用効率は 60%程度にとどまっていた。これは $m\text{CPBA}$ の非生産的な分解も加速しているためと考えられる。

また Tp^{R} 配位子におけるホウ素上のヒドリド基をアリル基に置換した $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$ を開発し、これを有機チオール基で細孔内壁を修飾したメソ多孔性シリカゲル担体に固定することに成功した(図 2)。この Tp^{CF_3} 配位子固定化担体に Co(II) 塩を反応させることにより得た固定化錯体触媒は、 tert-BuOOH を酸化剤とするアルケン酸化反応において、対応する均一系 $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$ 錯体および Co(II) 塩溶液よりも高い触媒回転数を示すこと、担体上のチオール基修飾量に応じて形成される錯体の分子構造や活性が異なること、 Tp^{CF_3} が連結されなかった残留チオール基をアシル化することで触媒活性が向上することを明らかにした。⁵⁾

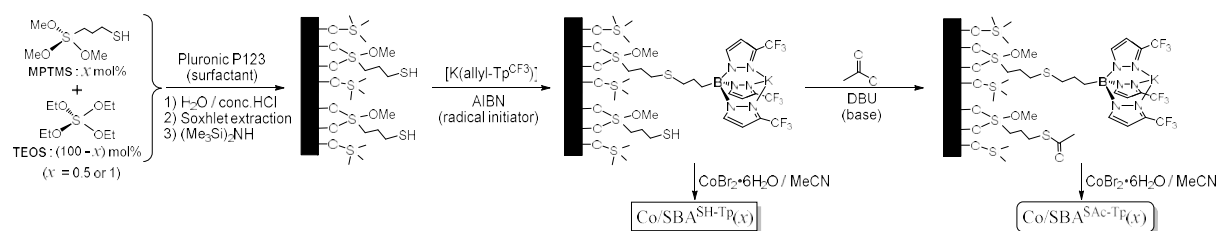


図 2. チオール基修飾メソ多孔性シリカおよび Tp 配位子固定化担体の調製

2-2. 酸素酸化触媒系の構築

本研究では既に、ヒドロキノンの酸素酸化反応を触媒して過酸化水素を発生するコバルト(II)-セミキノナト錯体と、過酸化水素を酸化剤とするアルケンエポキシ化反応を触媒するタングステン錯体を組み合わせることで、アルケン酸素酸化触媒系が構築できることを明らかにしている。^{3a)}しかしこの反応系は水溶性のアルケンしか基質として適用できない。またヒドロキノンの代わりにアルコールを用いた場合には、過酸化水素生成効率が極めて低かった。

そこでヒドロキノンのような高価な還元剤ではなく、アルコール(もしくは水)を還元剤として活用するべく、アルコールの酸素酸化に活性な触媒種の探索を行った。その結果、固定化 Fe 錯体触媒^{2d)}や酸素分子の還元的活性化能を示す単核 Fe(II) および Co(II) 錯体^{3b)}において金属支持配位子として用いられてきた、イミダゾリル基を含むアニオン性キレート配位子と水酸基を含むパラジウム(II)錯体が 1-フェニルエタノールの酸化に際して塩化パラジウム(II)-ピリジン錯体よりも初期活性が高いことを見出した(図 3)。⁶⁾

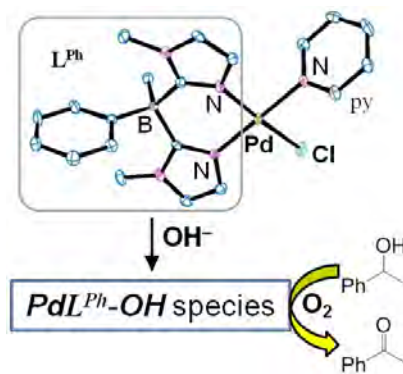


図 3. アルコール酸化触媒能を有するパラジウム錯体

また固定化錯体触媒の構築手法を応用して、有機チオール基で修飾したメソ多孔性シリカを担体とする Au ナノ粒子担持触媒を開発した。有機チオール基は、 Au ナノ粒子の前駆体である Au(I) イオン種を保持するだけでなく、その固定密度に応じて化学還元処理により

生じる Au ナノ粒子のサイズや電子状態を制御するという機能を担っている。開発した触媒のうち、チオール修飾量が 0.5 mmol/g 程度と少ないものは、Au ナノ粒子の直径が 2~5 nm であり、アルコールの酸素酸化に活性を示したが、これよりもチオール修飾量を増加させると Au ナノ粒子のサイズは減少するものの、触媒活性も低下してしまうことが判明した。この Au ナノ粒子サイトにおけるアルコールの酸化に伴って過酸化水素が生成していることを確認した。そして担体中のケイ素原子の一部を Ti(IV)で置換したチタノシリケートを担体とした場合には、この過酸化水素が Ti(IV)サイトで活性化されることで期待通りアルケンへの酸素添加反応が進行した(図 4)。⁷⁾

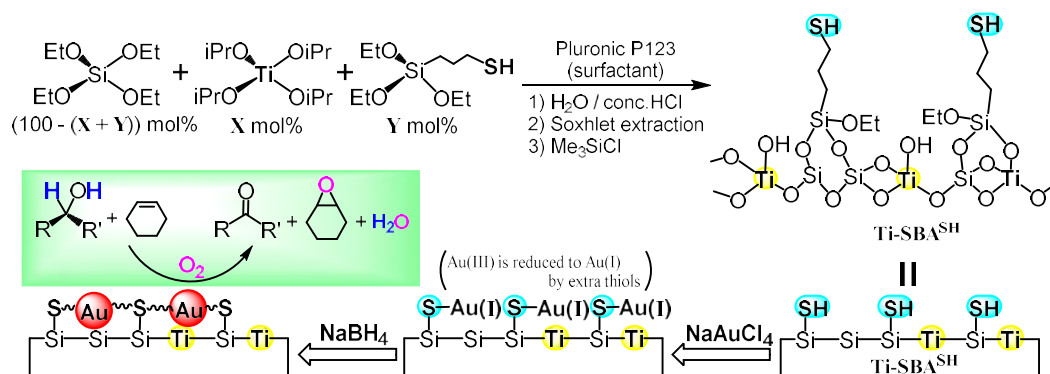


図 4. Au ナノ粒子-チタチタノシリケート複合触媒デバイスによるアルケンの酸素酸化反応

3. 今後の課題

酸素分子を酸化剤とした反応系では、アルコールの酸化により発生した過酸化水素の利用効率を向上させる必要があることから、貴金属粒子と錯体触媒素子との組み合わせを検討していく。また電子および水素源であるアルコールの水への置換の可否を検討する。

文献

- 1) (a) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada and S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6010. (b) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi and M. Akita, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 3346.
- 2) (a) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack and S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 1191. (b) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta and S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 1197. (c) T. Akashi, J. Nakazawa and S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, *371*, 42. (d) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa and S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 144.
- 3) (a) A. Ikeda, K. Hoshino, H. Komatsuzaki, M. Satoh, J. Nakazawa and S. Hikichi, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 2377. (b) F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura and S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7336.
- 4) T. Takayama, J. Nakazawa and S. Hikichi, *Acta Cryst.*, **2016**, *C72*, 842.
- 5) A. Nakamizu, T. Kasai, J. Nakazawa and S. Hikichi, *ACS Omega*, **2017**, *2*, 1025.
- 6) K. Ando, J. Nakazawa and S. Hikichi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2603.
- 7) T. Nozawa, T. Haketa, J. Nakazawa and S. Hikichi, manuscript in preparation.

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

(理学研究科化学専攻) 堀 久男

1. はじめに

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

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

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルスルホン酸類 ($C_nF_{2n+1}SO_3H$) およびペルフルオロカルボン酸類 ($C_nF_{2n+1}COOH$)、さらにはそれらの代替物質について、ヘテロポリ酸光触媒^{4,9)}、ペルオキシニ硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) + 光照射¹⁰⁻¹²⁾、金属粉+亜臨界水¹³⁻¹⁵⁾、鉄イオン光触媒¹⁶⁾、 $S_2O_8^{2-}$ +温水^{17,18)}、酸素ガス+亜臨界水¹⁹⁾、 $S_2O_8^{2-}$ +超音波照射²⁰⁾、電解硫酸+光照射²¹⁾等の手法により F までの分解、すなわち無機化を達成してきた。近年はフッ素系イオン交換膜²²⁾、新規フッ素ポリマー²³⁾、熱可塑性フッ素樹脂^{24,25)}やフッ素系イオン液体^{26,27)}、さらには有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤²⁸⁾の分解を行っている。さらには水中からの希少金属の回収にも取り組んでいる²⁹⁾。28年度は主に「過酸化水素を用いたフッ素ゴムの亜臨界水分解」と「光化学的手法によるレニウムとモリブデン共存液からのレニウム成分の選択的回収」を行った。

2. 過酸化水素を用いたフッ素ゴムの亜臨界水分解

我々は以前、ポリフッ化ビニリデン (PVDF、 $-(CH_2CF_2)_n-$ 、VDF = vinylidene difluoride) について、 O_2 ガスを共存させた超臨界水中 (~ 380 °C) で反応させることで F と CO_2 まで完全に分解、すなわち無機化できること²⁴⁾、 O_2 の代わりに H_2O_2 を用いるとより低温 (300 °C) の亜臨界水中でも完全に無機化できることを報告した²⁵⁾。今回はゴム状の三元共重合体 Poly(VDF-co-HFP-co-TFE) (VDF = vinylidene fluoride、HFP = hexafluoropropylene、TFE = tetrafluoroethylene)(**1**)について検討した。反応は **1** (30 mg) と H_2O_2 水溶液 (10 mL、1.0 ~ 6.0 M) を耐圧リアクタ (内容積: 31 mL) に入れ、アルゴンガスで加圧後、250 ~ 350 °C で 3 ~ 18 時間保持することで行った。**1** は PVDF よりも難分解性であった。PVDF は 3.0 M の H_2O_2 水溶液を使用して 300 °C で 6 時間反応させた場合、F および CO_2 が共に 98% の収率で得られて事実上完全に無機化したのに対し²⁵⁾、**1** を同じ条件で反応させた場合の F およ

び CO_2 の収率はそれぞれ 35%、32%であり、 H_2O_2 濃度を 6.0 M まで上昇させてもこれらの収率はわずかに増加しなかった。そこで温度を 350 °C に高めて反応させた。Fig. 1 にその場合の F および CO_2 の生成量の H_2O_2 濃度依存性を示す。4.0 M の H_2O_2 水溶液を用いた場合、F 収率は 95%、 CO_2 収率は 94% となり 1 中のフッ素原子と炭素原子のほとんどが無機化できた。

3. 光化学的手法によるレニウムとモリブデン共存液からのレニウム成分の選択的回収

レニウムは高温でも強度を失わない性質を有しているため航空機エンジン等に必須な材料として用いられている。従来、この金属は輝水鉛鉱の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)(Re_2O_7)を過レニウム酸イオン (ReO_4^-) として水中に捕集し、加熱濃縮・冷却による再結晶を繰り返して得た沈殿を、水素気流下で強熱することで製造されている。しかしながら ReO_4^- 塩は全ての pH 領域で水に易溶であるためレニウムが回収できる割合は 40~60% に過ぎない。水中からの回収率が低いことはリサイクルを目的として二次原料(廃棄物)を用いた場合でも変わらない。このため ReO_4^- を水中から簡易かつ高効率に回収できる新しい方法の開発が望まれていた。我々は以前、 ReO_4^- を光励起し、2-プロパノール (2-PrOH) からの電子移動反応を起こして水に不溶な ReO_3 等まで還元して沈殿分離することで ReO_4^- をほぼ全量回収できることを報告した²⁹⁾。今回はモリブデン共存液からの分離回収を目指した。反応は、アセトン (9.0 mM)、 KReO_4 (10.4 mM)、 K_2MoO_4 (10.4 mM)、 NaClO_4 (0.10 M)、および 2-PrOH (0.50 M) を含む水溶液 (10 mL) を、アルゴン雰囲気中で攪拌しながら 200 W 水銀・キセノン灯から 220~460 nm の光を照射することで行った。水相と沈殿を ICP 発光分光法で分析した結果、光照射 6 時間後には水中の総レニウム濃度は初期濃度の 1% まで減少した一方で、総モリブデン濃度は初期濃度の 92% であり、大部分が水中に残存した。得られた沈殿を分析したところ、反応前の水中の ReO_4^- に含まれるレニウム原子数の 93% が沈殿に含まれる一方で、モリブデンが沈殿中に回収された割合は 10.5% であった。従って、この方法で水中のレニウムを選択的に沈殿回収できることが分かった。

文献

- 1) 堀 久男ほか “フッ素樹脂の最新動向”、澤田英夫監修、シーエムシー、2013.
- 2) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発” 水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物の国際規制動向と分解無害化・再資源化反応の開発”、オレオサイエンス、2016, 16, 111-118.
- 4) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 418-422.

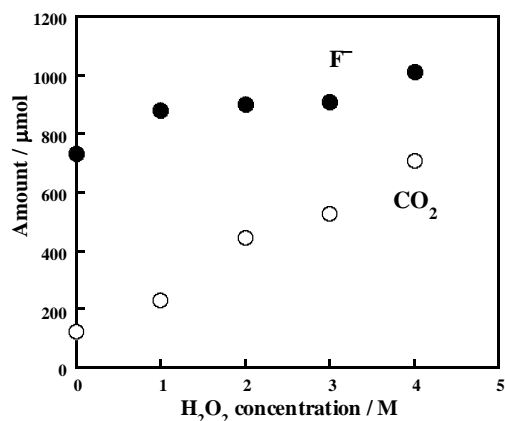


Fig. 1. Effect of initial H_2O_2 concentration on the amounts of F^- and CO_2 formed. The terpolymer 1 was heated in subcritical water with or without H_2O_2 at 350 °C for 6 h.

- 5) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, S. Kutsuna, H. Einaga, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 46, 333-340.
- 6) H. Hori, E. Hayakawa, K. Koike, H. Einaga, T. Ibusuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 211, 35-41.
- 7) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, , *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 618-6124.
- 8) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B, Environ.*, 2008, 82, 58-66.
- 9) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
- 11) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
- 12) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
- 13) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1049-1054.
- 14) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
- 15) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
- 16) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
- 17) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
- 18) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
- 19) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
- 20) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
- 21) H. Hori, R. Manita, K. Yamamoto, S. Kutsuna, M. Kato, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2017, 332, 167-173
- 22) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
- 23) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, *Chem Commun.*, 2013, 49, 6662-6664.
- 24) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 6934-6940.
- 25) H. Hori, H. Tanaka, K. Watanabe, T. Tsuge, T. Sakamoto, A. Manseri, B. Ameduri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54, 8650-8658.
- 26) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.
- 27) H. Hori, A. Takahashi, T. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 2016, 186, 60-65.
- 28) H. Hori, H. Yokota, *J. Fluorine Chem.*, 2015, 178, 1-5.
- 29) H. Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, K. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna, K. Koike, *Sep. Pur. Technol.*, 2015, 156, 242-248.

金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太, 田邊豊和

1. 白金フリーを志向した新規電極触媒の創生および酸性水溶液中における酸素還元反応と触媒の構造・電子状態の相関

1.1. はじめに

酸性水溶液中の酸素還元反応(ORR)において、貴金属である白金(Pt)を多用する必要があり、また Pt を用いた場合においても高い過電圧が生じるなどの問題が残っている。Pt と同じ第 8 属金属であるパラジウム(Pd)は、Pt と比較して、触媒活性が劣るものの、Pt の代替触媒として注目されている。一方で、今まで Pt の触媒活性を向上させるために、Pt と卑金属の合金触媒が数多く提案されてきた。たとえば、Pt と Cu の規則合金(金属間化合物)は Pt 単体と比較して、高い触媒活性を有している[1]。本研究では Pd と Cu の金属間化合物 PdCu₃ ナノ粒子の合成手法を検討するとともに、活性向上の要因を電子状態の観点から考察した。

1.2. 実験

金属間化合物 PdCu₃ ナノ粒子の合成はポリオール法で合成した。エチレングリコールを還元剤と溶媒として使用し、前駆体である Pd(CH₃COO)₂ と Cu acetyl acetate、担体であるカーボンブラック(CB)を混合させ攪拌した。その後塩基性下でマイクロ波を照射し、得られた懸濁液を遠心分離機を用いて、メタノールで 3 回洗浄し、10 時間真空下で乾燥させた。得られた粉末触媒を Ar 雰囲気下、700 °C でアニール処理を施し、電極触媒とした。物性評価として、XRD, TEM, STEM, STEM-EDS および XPS を用いた。電極は回転電極を用いサイクリックボルタンメトリーで評価した。

1.3. 実験結果・考察

Figure 1 に合成した各触媒における XRD パターンを示す。Pd/CB に観察される 3 つのピークは Pd の face centered cubic(fcc)構造に由来するピークであり、また合成した Pd-Cu/CB においてはピークが高角側にシフトしていることを確認した。これは Pd よりも原子半径が小さい元素である Cu を添加することによって、fcc 構造である結晶格子が縮小することに起因する結果である。この結果から、第二元素は Pd と構造変化が生じることなく均一に固溶していることがわかった。また、700 °C アニール処理を施した触媒においては

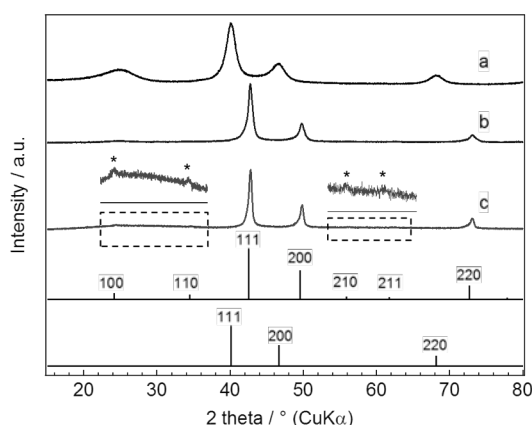


Figure 1 XRD profile of (a) Pd/CB, (b) 400 °C and (c) 700 °C annealed PdCu₃/CB.

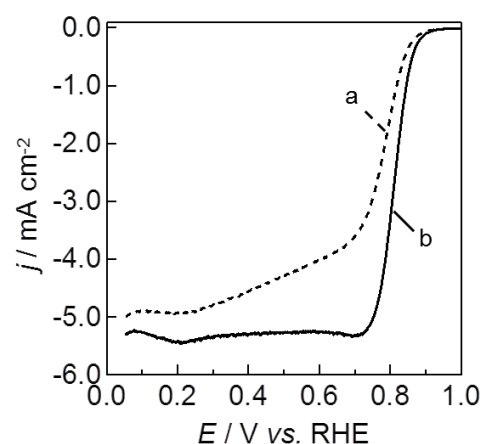


Figure 2 Rotating-disk-electrode voltammograms for ORR in oxygen-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution at 5 mVs⁻¹ and 1600 rpm on (a) Pd/CB and (b) 700 °C annealed PdCu₃/CB.

超格子構造に由来するピークも観察されている。この結果は高温でアニール処理を施すことによって、fcc 構造から Cu_3Au 構造に変化していることがわかった。さらに、合成した触媒はアニール処理を施したあとにおいても、大幅な粒子径の変化は観察されず、カーボン上にナノ粒子の状態を観察された。Figure 2 に合成した触媒の ORR 触媒活性に関するボルタモグラムを示す。Pd/CB の場合、ORR に関する Onset potential(開始電位)が 0.84 V から観察されているのに対し、PdCu₃/CB では 0.86 V から観察され、Pd に Cu を添加したことによって、ORR 活性が向上した結果を示した。

2. TiO_2 ナノロッドの露出結晶面制御と合金助触媒の選択的担時による高効率な VOC 完全酸化分解反応

2.1. はじめに

臭いやシックハウス症候群の原因物質である VOC (揮発性有機化合物) の除去には光触媒による酸化分解が有効とされている。 TiO_2 光触媒は紫外光照射下において、VOC を完全酸化し水と二酸化炭素に分解する性質を持っている。これまで当研究室では、露出結晶面が制御されたナノロッド形状 TiO_2 が一般的な TiO_2 粒子よりも電荷の再結合を抑制することができ、電荷分離効率が向上する結果、酢酸等の有機物分解反応に有効であることを示してきた。また、Pt-Pb 合金微粒子を助触媒として担持する事により、高効率に酸化分解が進行することも報告してきた。そこで本研究では、Pt-Pb 合金助触媒を担持した TiO_2 ナノロッドが VOC 分解にも有効に作用するのではないかと考え、 TiO_2 ナノロッドの露出面制御と Pt-Pb 合金助触媒の結晶面選択的担持によって VOC の一種であるアセトアルデヒドおよび IPA を高効率に完全酸化分解することを目的とした。

2.2. 実験

TiO_2 ナノロッドは TiCl_3 溶液に NaCl、PVP を加え水熱合成反応により得た。 TiO_2 ナノロッドの露出結晶面の面積比率は SEM 像から算出した。Pt-Pb 合金微粒子の助触媒担持は光析出とポリオール還元法を組み合わせて TiO_2 ナノロッドの酸化反応面{001}と還元反応面{110}への両面担持及び還元面への選択担持を行なった。VOC (アセトアルデヒドおよび IPA) 酸化分解反応は VOC ガスと合成空気 ($\text{O}_2:\text{N}_2=80:20$) の混合ガス雰囲気中において Xe ランプ (紫外-可視光) 照射下における分解活性を測定した。

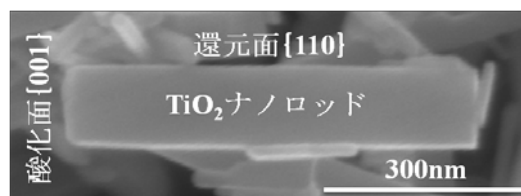


Figure 3 SEM image of TiO_2 nanorod

2.3. 実験結果・考察

水熱合成において構造規定剤として機能する NaCl と PVP の濃度を調整することで Figure 3 のような TiO_2 ナノロッドを合成し、還元面：酸化面の面積比を 34 : 1 ~ 5.5 : 1 の間で制御することができた。Figure 4 に面積比の異なる TiO_2 ナノロッドのアセトアルデヒド酸化分解活性を示す。全ての試料においてアセトアルデヒドの完全酸

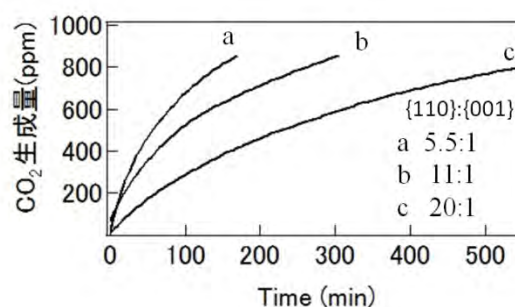


Figure 4 Dependence of decomposition rate of acetaldehyde on the area ratio of {110} to {001}.

化分解が進行し、酸化面{001}比率が増加するにつれて高活性が得られることが分かった。Figure 5 に助触媒担持 TiO₂ ナノロッドの酸化分解活性を示す。Pt-Pb 合金は Pt 単金属よりも助触媒担持効果が高く、また酸化還元面の両面に担持することで高活性が得られることが分かった。これらの結果より酸化過程である正孔によるアセトアルデヒドの直接酸化が触媒活性に支配的な影響を及ぼしていると考えられる。

3. Pt 系ナノ粒子/金属酸化物/カップスタックカーボンナノチューブの電極触媒特性と耐久性の向上

3.1.はじめに

固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として用いられているカーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)の最大の問題は、ORR で高い過電圧が生じてしまう。また電極触媒の担持体として使用されている CB が ORR 中における高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒の劣化である。本研究ではこれらの問題点を解決するために、カップを重ねたような形状を有するカップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)のグラフェンエッジ部位を多く有することを利用して TiO₂ をコーティングし[2]、さらに、その TiO₂ を担持体として使用し、選択的に Pt を光析出させて Pt/TiO₂/CSCNT (Figure 6)を合成し、この触媒が従来の Pt/CB よりも触媒活性が高く、さらに触媒活性の耐久性が高くなることを明らかにした。

3.2. 実験

硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施した CSCNT と TiO₂ の前駆体である Titanium tetra isopropoxide を加え 1 h 攪拌した後、H₂O を添加し熱処理を施すことによって TiO₂/CSCNT を得た。Pt/TiO₂/CSCNT の合成は光析出法を用いて TiO₂/CSCNT を分散させた水溶液中に Pt の前駆体(H₂PtCl₆)を添加し、メタノールを犠牲試薬として紫外光を 3 h 照射することによって得た。合成した Pt/TiO₂/CSCNT 電極触媒を、Nafion を用いてグラッシーカーボン(GC)電極に固定し電極とした。ORR 触媒活性は酸性溶液中、O₂ 飽和、1600 rpm、5 mVs⁻¹ の条件を用いて回転電極ボルタンメトリーにより行った。

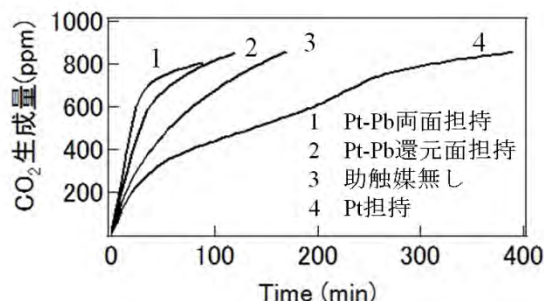


Figure 5 Effect of Pt-Pb alloy and Pt co-catalysts on the decomposition rate of acetoaldehyde.

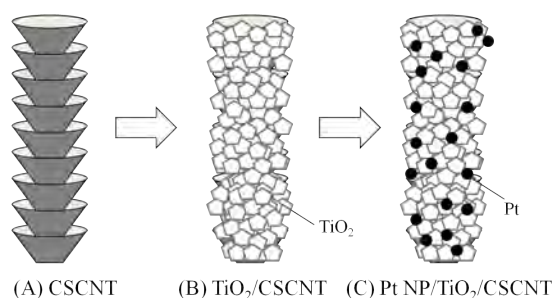


Figure 6 Schematic description of (A) CSCNT, (B) TiO₂/CSCNT and (C) Pt/TiO₂/CSCNT.

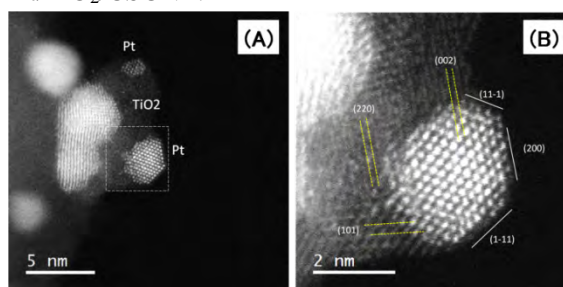


Figure 7 HAADF-STEM images of Pt/TiO₂/CSCNT samples with (A) Low- and (B) high-magnification. The high-magnification image in (B) was collected from the selected areas denoted by the dotted square in (A).

3.3. 実験結果・考察

Figure 7は走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、合成したPt/TiO₂/CSCNTにおけるPtとTiO₂の界面を観察した結果である。Pt ナノ粒子は凹凸が激しいTiO₂表面にめり込んだ形で析出していることが観察できる。このサンプルを用いて ORR 活性やその耐久性を評価したところ Pt/CB に比べて高い触媒活性および ORR が進行する電位において高い耐久性を示した。そこで触媒活性の耐久性を確認するために ORR を 2000 サイクル行った後の Pt ナノ粒子の析出状態を観察したところ(Figure 8)、Pt/CB および Pt/CSCNT においては、Pt 粒子の形状が大きくなっていることがわかる。一方、Pt/TiO₂/CSCNT においては粒子の大きさがほとんど変化なく、ORR を繰り返しておこなうことにより、Pt 粒子の凝集、担持体の酸化などが起こらないことが確認できた。

4. 参考文献

- [1] N. Hodnik et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 13610.
- [2] F. Ando, et al., *Chem Lett.*, 2015, **44(12)**, 1741.

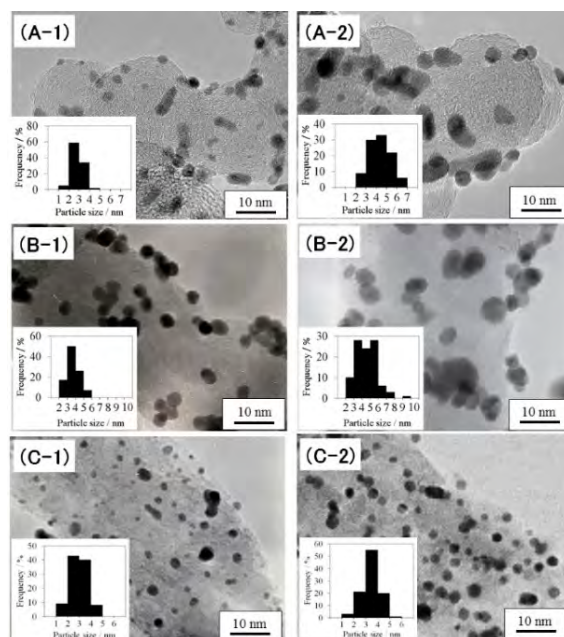


Figure 8 TEM images of (A) Pt/CB, (B) Pt/CSCNT and (C) Pt/TiO₂/CSCNT obtained (1) before and (2) after 2000 potential cycles in the potential region from 0.05 to 1.1 V (vs. RHE).