

平成 28 (2016) 年度 研究成果  
口頭発表論文等

## 口頭発表論文等リスト

### 国際学会（招待講演、全 7 件）

#### **2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, Kyoto, Japan (2017)**

Kazuhito Inoue, Masaharu Kitashima, Kenji V. P. Nagashima, Hidehiro Sakurai, Takeshi Sato

Improved Light Energy Efficiency of Photobiological Hydrogen Production in Stacked Bioreactors using Cyanobacteria and Purple Bacteria

#### **Pre-16thICC The International Symposium on Catalytic Conversion of Energy and Resources, Seoul, Korea (2016) Keynote lecture**

Wataru UEDA

New Crystalline Complex Metal Oxides Created by Unit-synthesis and Their Catalysis

#### **Green Catalysis by Design Scientific Meeting, Padova, Italy (2017) Keynote lecture**

Wataru UEDA

Structure unit-based design of complex metal oxide catalysts for biomass conversion

#### **EMN Meeting on Biomaterials, プーケット、タイ (2016)**

上村大輔

Discovery of Drug-Leads from Marine Organisms

#### **International Symposium on Natural Products for the Future 2016 Tokushima (ISNPF2016) , Tokushima, Japan (2016)**

上村大輔

Chemical Biology Fantasia

#### **8<sup>th</sup> US-Japan Symposium, 21<sup>st</sup> Century Innovations in Natural Products, Hawaii, USA (2016)**

上村大輔

Bioactive Metabolites of Okinawan Cyanobacteria

#### **Japan-Korea-Taiwan Bioinorganic Chemistry Symposium 2016, Okazaki, Japan (2016)**

Shiro Hikichi

## Dioxygen Activation on Mononuclear Non-heme Iron and Cobalt Complexes

### 国際学会（一般講演、全 29 件）

#### **2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, Kyoto, Japan (2017)**

Kenji V. P. Nagashima, Sakuko Nagashima, Kazuhito Inoue, Zheng-Yu Wang-Otomo  
Heterogeneous Expression of Light Harvesting 1 (LH1) Complex of the Purple Sulfur Bacterium, *Thermochromatium tepidum*, In the Cell of The Purple Non-sulfur Bacterium, *Rhodobacter Sphaerodes*.

#### **Designing New Heterogeneous Catalysts (Faraday Discussion), London, England (2016)**

Wataru UEDA

New crystalline complex metal oxides created by unit-synthesis and their catalysis based on porous and redox properties

Reece Christian, Willock David, Jones Daniel, Iqbal Sarwat, Ishikawa Satoshi, Ueda Wataru, Hutchings Graham

Hydrogenation reactions for green chemistry : levulinic acid to gamma-valerolactone

#### **NGCS11 Tromsø2016 Natural Gas Conversion Symposium, Tromsø, Norway (2016)**

Wataru UEDA

Molecular level insight of selective oxidation of ethane using a micropore of crystalline  $\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112}$  as a catalysis field

#### **EMN Meeting on Biomaterials 2016、プーケット、タイ（2016）**

阿部孝宏

Isolation of halichrome A from a Metagenomic Library Derived from the Marine Sponge *Halichondria okadai*

#### **The 43<sup>th</sup> International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC2016), 100th Anniversary Hall, Kumamoto University (Sep. 27-29, 2016).**

Akira Ono, Kai Anakubo, Kentaro Ohta, Hisao Saneyoshi

“Synthesis and Hg(II) ion adsorption of synthetic polymers having thymine residues”

Akira Ono, Yuki Hiyoshi, Kazuhiko Kondo, Koichi Iketani, Kanami Shimamura, Hisao

Saneyoshi

“Development of pro-drug type oligonucleotide medicines which are deprotectable in cells”

Jiro Kondo, Yoshinari Tada, Takenori Dairaku, Hisao Saneyoshi, Yoshiyuki Tanaka, Akira Ono

“Crystal Structure of Silver-DNA Hybrid Nanowire”

Yoshinari Tada, Takenori Dairaku, Hisao Saneyoshi, Yoshiyuki Tanaka, Akira Ono, Jiro Kondo

“Fabrication and Crystallization of Silver-DNA Hybrid Nanowire”

**XXII International Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, the Institut Pasteur Conference Center, Paris (18~22 July 2016)**

Yuki Hiyoshi, Akira Ono, Hisao Saneyoshi

“Synthesis of prodrug type oligonucleotides having biodegradable protecting groups”

Yuta Yamamoto, Kazuhiko Kondo, Yuki Hiyoshi, Akira Ono, Hisao Saneyoshi

“Cleavage of 4-nitrobenzyl type linker in oligonucleotides under bioreductive conditions”

Hisao Saneyoshi, Koichi Iketani, Yuki Hiyoshi, Yuta Yamamoto, Itaru Okamoto, Akira Ono

“Design and synthesis of reduction-activated oligonucleotides”

Kai Anakubo, Kentaro. Ohta, Tetsuhiro Chiba, Hisao Saneyoshi, Akira Ono

“Synthesis and Hg(II) ion binding of polymers carrying thymine residues”

Daijiro Hayashi, Hisao Saneyoshi, Akira Ono

“Synthesis of oligonucleotides carrying aromatic residues: 1,2-diaminobenzene derivatives”

Kenta Ishikawa, Hisao Saneyoshi, Akira Ono,

“Stabilization of duplex structures by photochemical ligation”

Thoru Sugawara, Jiro Kondo, Yoshiyuki Tanaka, Hisao Saneyoshi, Akira Ono

“Metal ion binding by modified pyrimidine pairs in DNA duplexes”

**18th European Symposium on Fluorine Chemistry, Kiev, Ukraine (2016)**

Hisao Hori, Akihiro Takahashi, Takaaki Ito

FeO-Induced Efficient Decomposition of Fluorinated Room-Temperature Ionic Liquid to Fluoride Ions in Subcritical and Supercritical Water

**PRiME2016, 2016.10.2-7, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA**

K. Miyamoto, T. Gunji, Y. Mochizuki, S. Kaneko, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto  
The Examination of the Composition of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-yLiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$

$2-z\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Solid-Solution Cathode Materials Exhibiting High Capacity, Discharge Voltage and Rate Performance

T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto

the Enhanced Electrocatalytic Activity over Carbon-Supported Pd-Based Ordered Intermetallic Compounds

F. Matsumoto, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, and T. Ohsaka

Facile Route for the Preparation of Ordered Intermetallic  $\text{Pt}_3\text{Pb}$ -PtPb Core-Shell Nanoparticles and Its Enhanced Activity for Alkaline Methanol and Ethanol Oxidation

T. Ohsaka, S. H. Noh, M. H. Seo, J. Kang, T. Okajima, B. Han, F. Matsumoto

Design of Metal Structure Encapsulated in N-Doped Carbon Layers As Tunable Catalyst for Electrochemical Applications

T. Tanabe, M. Hashimoto, T. Tanikawa, T. Gunji, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto

Mixed Valence Tin Oxide  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  : A Visible-Light Driven Semiconductor for Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light Irradiation

T. Tanabe, W. Miyazawa, T. Gunji, M. Hashimoto, S. Kaneko, T. Ohsaka, F. Matsumoto

Site-Selective Binary Alloy Nanoparticles Deposition on  $\text{TiO}_2$  Nanorod for Acetic Acid Oxidative Decomposition Under UV-Vis Irradiation

T. Gunji, S. Kaneko, T. Tanabe, T. Ohsaka, F. Matsumoto

the Relationship Between Brightness of Aluminum Films Fabricated Using an  $\text{AlCl}_3$ -1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride-Toluene Bath and Molecular Structure of Additives

K. Miyamoto, Y. Honma, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka, S. Ugawa, H. J. Lee, Y. Ootsuka, F. Matsumoto

the Application of a Water-Based Hybrid Polymer Binder to a High-Voltage and High-Capacity Li-Rich Solid-Solution Cathode and Its Performance in Li-Ion Batteries

F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka, F. Matsumoto

Development of Metal Oxide-Supported Metal and Ordered Intermetallic Nanoparticles to Enhance the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC

## **28th Conference of European Comparative Endocrinologists, Leuven, Belgium (2016)**

S. Kotaka, N. Tsutsui, T. Ohira

Localization of two crustacean female sex hormones in the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

M. Hanazuka, K. Kaji, Y. Yoshida, T. Ohira

Purification of two vitellogenesis-inhibiting hormones from the Southern rough shrimp *Trachysalambria curvirostris* and isolation of cDNAs encoding their precursors

J. Kogure, H. Katayama, T. Ohira

Chemical synthesis and biological activity of crayfish gonadotropin-releasing hormone (pcGnRH) analogs

**国内学会（招待講演、全 11 件）**

**第118回触媒討論会（2016）岩手**

上田 渉

メタン触媒化学の革新—高難度への挑戦—

**第39回ケモインフォマティクス討論会（2016）静岡**

上田 渉

触媒インフォマティクス—固体触媒研究者の望み

**京都大会(第46回石油・石油化学討論会)（2016）京都**

吉田 暁弘

Hydrogen storage phenomena on metal hydride-conjugated macromolecule composites

**平成 28 年度星薬科大学公開講座「先端科学創造シンポジウム」講演会シリーズ 20（2016）星薬科大学、東京**

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

**神大シルバー 2 1 第 76 回談話会（2016）神奈川大学**

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

**宮陵会三浦地区講演会（2016）横須賀**

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

**科学研究費補助金 新学術領域研究（H28-32），生物合成系の再設計による複雑骨格機能分子の革命的創成科学（生合成リデザイン）キックオフシンポジウム（2016）東京大学**

上村大輔

天然物の化学 — 魅力と展望 —

**有機化学・創薬化学セミナー（2016）筑波大学、筑波**

上村大輔

天然物の化学 — 魅力と展望 —

グローバル人材育成講演会 (2017) 岡崎工業高校、岡崎

上村大輔

天然物の化学 ― 魅力と展望 ―

第13回フッ素相模セミナー(2016)、相模原

堀 久男

有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの分解・再資源化反応の開発

第44回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール(2016)、青森県平川市

堀 久男

機能性フッ素材料の分解・再資源化反応の開発

### 国内学会 (一般講演、全 89 件)

第18回マリンバイオテクノロジー学会大会 (2016)、函館

櫻井英博、北島正治、佐藤剛、花本光、永島咲子、永島賢治、増川一、Anastasiya Gavrishcheva、Evgeny Shastik、Ekaterina Petushkova、Tatyana Laurinavichene、Anatoly Tsygankov、井上和仁

シアノバクテリア、紅色光合成細菌の屋外条件下での水素生産実用化のための活性向上と評価

甲高彩華、大平剛

クルマエビ甲殻類雌性ホルモン (CFSH) の組換え体の作製

花塚真史、梶圭佑、吉田幸宏、大平剛

サルエビ卵黄形成抑制ホルモンのcDNAクローニング

小暮純也、片山秀和、大平剛

アメリカザリガニ生殖腺刺激ホルモン放出ホルモンの生物活性の測定

日本植物学会第 80 回大会 (2016)、那覇

佐藤剛、Tatyana Laurinavichene、永島賢治、北島正治、永島咲子、櫻井英博、井上和仁

光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* 取り込み型ヒドロゲナーゼ破会株の水素生産特性

第36回水素エネルギー協会大会(2016)、東京

櫻井英博、北島正治、白木麻里、増川一、佐藤剛、永島咲子、永島賢治、Evgeny Shastik、Tatyana Laurinavichene、Anastasiya Gavrisheva、Ekaterina Petushkova、Anatoly Tsygankov、井上和仁

シアノバクテリアおよび紅色細菌のニトロゲナーゼに基づく光生物学的水素生産の諸特性と持続性と光及び培養条件の検討

#### 第58回日本植物生理学会年会 (2017)、鹿児島

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

Effects of stacked bioreactors using cyanobacteria and purple bacteria for improved light energy utilization in photobiological hydrogen production

Takeshi Sato, Nobuto Tomizawa, Shion Nagashima, Hajime Masukawa, Masaharu Kitashima, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Creations and some characteristics of mutants expressing alternative nitrogenase in heterocystous cyanobacteria for the improved photobiological hydrogen production

#### 石油学会第59回年会(第65回研究発表会 (2016) 東京

吉田暁弘、鶴見翔太、溝口雅、上田渉

ポリアニン-金属水素化合複合材料における水素吸放出挙動の解明

Zhang Zhenxin, 定金正洋、吉田暁弘、上田渉

Acidic transition metal oxide molecular wires for biomass conversion

篠田真衣、元木裕太、石川理史、吉田暁弘、上田渉

含フッ素高次構造酸化ニオブ、酸化タンタルの合成とその酸触媒機能

#### 第118回触媒討論会 (2016) 岩手

Zhang Zhenxin, Sadakane Masahiro, Ueda Wataru

Acidic Ultrafine Transition Metal Oxide Molecular Wires for Cellulosic Biomass Conversion

Zhu Qianqian, Zhang Zhenxin, Sadakane Masahiro, Yoshida Akihiro, Matsumoto Futoshi, Ueda Wataru

Synthesis of transition metal oxide nanosheet and its electrochemical reaction

坪井雄太・石川理史、ZHANG Zhenxin、吉田暁弘、上田渉

$\epsilon$ -Keggin構造を基盤とした細孔性ポリオキシメタレートによるメクロイン選択酸化反応

元木裕太、吉田暁弘、上田渉

含フッ素高次構造酸化ニオブの合成と固体酸触媒能の検討

長谷川岳・吉田暁弘・上田渉



アミノ基及びペプチドを固定したキラルシリカの合成とそれらを触媒とした不斉アルドール反応

篠田真衣・元木裕太・吉田曉弘・上田渉

高次構造酸化タンタル合成におけるフッ素の添加効果

鶴見翔太・吉田曉弘・上田渉

アルカリ金属水素化物-共役系高分子複合材料を触媒としたアンモニア合成反応の検討

### 京都大会(第46回石油・石油化学討論会) (2016) 京都

鶴見翔太、吉田曉弘、上田渉

金属水素化物と共役系高分子の複合体によるアンモニア合成反応

篠田真衣、元木裕太、吉田曉弘、上田 渉

含フッ素V族酸化物の合成とセルロース転換反応への応用

中島清隆 (北海道大)、村山 徹(首都大)、上田 渉

結晶性ニオブ酸によるトリオース水溶液からの乳酸合成

### 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 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～第7回公開発表会～ (2016) 神奈川

上田 渉

バイオマスを化学変換する複合酸化物触媒の開発

### NOVACAM プロジェクト最終公開シンポジウム (2017) 神奈川

上田 渉

高次構造形成を基にした普遍元素酸化物触媒の創出

### 第119回触媒討論会 (2017) 東京

山田雄大、坪井雄太、石川理史、吉田曉弘、上田渉

斜方晶 Mo-V-Cu-O複合酸化物を用いたクロレインの選択的酸化反応

坪井雄太、ZHANG Zhenxin、吉田曉弘、上田渉

細孔性  $\epsilon$ -Keggin型ポリオキシメタレート触媒への各種金属イオン添加とメタクロレイン酸化活性への影響

舘野晴香・安西龍也、ZHANG Zhenxin、吉田曉弘、上田渉

Sn添加タングステン酸化物ナノワイヤー触媒によるセルロースの転換反応

### 第59回天然有機化合物討論会 (2016) 東北大学、仙台

高村浩由、藤原敬之、川久保陽平、門田功、上村大輔

**第 65 回高分子討論会 (2016) 神奈川大学横浜キャンパス**

穴久保海、實吉尚郎、小野晶

“チミン含有高分子による Hg(II)イオンの結合”

**第 10 回バイオ関連化学シンポジウム (2016) 石川県立音楽堂**

日吉祐貴、小野晶、實吉尚郎

“生分解性保護基を有するプロドラッグ型核酸医薬の開発”

石川健太、實吉尚郎、小野晶

“共有結合で安定化された DNA 二重鎖の合成”

**錯体化学会第66回討論会 (2016)、福岡**

前川貴一、大森武弥、多田宜明、北村匠磨、片岡祐介、川本達也

2-フェニルベンゾチアゾール類を配位子とする白金錯体の合成と性質

巖寅男、中島渉、荒井千尋、広瀬りさ、川本達也

ベンゾチアゾリン類から合成された銅六核錯体の構造と性質

三上沙紀、片岡祐介、川本達也、御厨正博、半田真

ベンズアミジナート架橋ルテニウム二核錯体の結晶構造と電子状態

植田光、片岡祐介、川本達也、半田真

Dimer-of-Dimer型ロジウム四核錯体の合成と光水素発生

矢野なつみ、片岡祐介、川本達也、半田真

Half-Paddlewheel型ロジウム二核錯体の合成と水の光還元反応

本間健太、下平峰、巖寅男、川本達也

SOD機能を有するニッケル錯体

澤野圭一朗、高田広大、小池奈央美、川本達也

イリジウム錯体を触媒とする水からの酸素発生

両角宗一郎、長谷川未冴、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司

種々の *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による銀(I)及び金(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

松木悠介、星野貴弘、磯部莉菜、野宮健司

カルシウム(II)六核クラスターを含有したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の合成とキャラクターゼーション

三原航平、松永諭、野宮健司

バナジウム(V)を含む open-Dawson 型ポリオキソメタレートへの異種金属銅(II)、亜鉛(II)の段階的導入

村田雄一、新井秀和、岩崎裕太、吉田拓也、野宮健司

Keggin 型ポリ酸塩存在下の *N*-複素環カルベン (NHC) 金(I)錯体触媒によるジフェニルアセチレンの水和反応

一ノ瀬智弘、小峰浩也、野宮健司

種々のカウンターカチオンによる二核 Zr(IV) 含有ポリ酸塩を触媒とした過酸化水素による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応と触媒的安定性

荻圭佑、山本佳苗、賀来祐介、小嶋啓喬、保田裕太、長嶋江里、松木悠介、野宮健司、堀久男

デカタンゲストを用いた油中のジベンゾチオフェン誘導体の室温酸化除去  
和泉崇、中澤順、引地史郎

オキサゾリニル基含有三座および二座キレート配位子に保持されたNi(II)錯体のアルカン酸化活性

酒巻健吾、中澤順、引地史郎

ビスオキサゾリンを配位子とする固定化錯体触媒の開発

中澤順、寺尾郁珠、堀井世菜、引地史郎

トリス(オキサゾリニルメチル)アミン配位子を持つNi(II)錯体の合成と酸化触媒活性

西浦利紀、千葉洋輔、中澤順、引地史郎

単核コバルト(III)-スーパーオキシド及びヒドロペルオキシド錯体の生成や反応性に及ぼす配位子の置換基効果

## 日本化学会第97春季年会 (2017)、横浜

井上哲、巖寅男、川本達也

含硫シッフ塩基ニッケル(II)錯体を用いた可視光による水からの水素製造

本間健太、巖寅男、川本達也

ニッケル(II)錯体による超酸化物から分子状酸素への変換反応

両角宗一郎、長谷川未冴、坂元亮介、力石紀子、野宮健司

*N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による類似の分子構造を有する金(I)及び銅(I)の二核錯体の合成と抗菌活性

松木悠介、野宮健司

B-site チタン(IV)三置換 Keggin 型ポリ酸塩単量体の合成と分子構造

岩崎裕太、村田雄一、新井秀和、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩存在下での *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による金(I)錯体触媒を用いたアルキンの水和反応

Jun Nakazawa, Ikumi Terao, Sena Horii, Shiro Hikichi

Catalytic Reactivity of Tris(oxazolynylmethyl)amine Nickel Complexes for Alkane Oxidation Reaction with *m*CPBA Oxidant

Ryo Honma, Hisao Hori

## Decomposition of Fluororubber in Subcritical Water

堀 久男、大津貴史

光化学的手法による水中からのレニウム成分の高効率還元回収

阿部孝宏、内藤隆之、上村大輔

クロイソカイメン由来共生微生物の蛍光を指標とした解析

阿部孝宏、内藤隆之、上村大輔

パリトキシンの SDS-PAGE 解析

河田有紀、犬塚俊康、渡部多恵子、上村大輔

石垣島産未同定藍藻由来のペプチドライブラリー

若月悠杜、山本啓太、岩崎有紘、末永聖武、小山智之、上村大輔

抗肥満リード Yoshinone A の合成研究

## 日本防菌防黴学会第43回年次大会 (2016)、きゅりあん

両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司

種々の *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性

長谷川未冴、両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司

*N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による二核及び単核金(I)錯体の分子構造と抗菌活性

## 第6回CSJ化学フェスタ2016 (2016)、タワーホール船堀

両角宗一郎、長谷川未冴、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司

*N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による多核銀(I)錯体及び多核金(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

磯部莉菜、星野貴弘、松木悠介、野宮健司

カルシウム六核クラスターカチオン、炭酸イオン及びカルシウム単核カチオンを含有したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の合成と構造解析

船越敦匡、高倉章、太田和明、坂井善隆、野宮健司

Zr (IV) 二核クラスターカチオン含有 Dawson 型ポリ酸塩をルイス酸触媒とした含水混合溶媒中での向山アルドール反応

村田雄一、新井秀和、岩崎裕太、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩存在下での *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による金(I)錯体触媒によるアルキンの水和反応

一ノ瀬智弘、小峰浩也、野宮健司

30% 過酸化水素水による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応の触媒的安定性と二核ジルコニウム(IV)含有ポリ酸塩触媒の相手カチオンの効果

三原航平、井上雄介、松永諭、野宮健司

バナジウム (IV) 及び (V) を導入した open-Dawson 型ポリ酸塩の合成及びそれ

らを前駆体とした銅 (II), 亜鉛 (II) の段階的導入

#### **第118回触媒討論会(2016)、岩手**

西浦利紀, 林優人, 千葉洋輔, 中澤順, 引地史郎

単核コバルト錯体の酸素活性化能とアルカン酸素酸化触媒活性

野澤寿章, 羽毛田智輝, 千葉洋輔, 中澤順, 引地史郎,

チタノシリケート担持金ナノ粒子触媒の酸素酸化触媒活性

#### **第49回酸化反応討論会(2016)、徳島**

酒巻健吾, 中澤順, 引地史郎

ビスオキサゾリンを配位子とする固定化錯体触媒の開発

西浦利紀, 林優人, 田中熙, 千葉洋輔, 中澤順, 引地史郎

単核コバルト錯体の酸素分子活性化能とアルカン酸素酸化触媒活性

#### **第25回環境化学討論会 (2016)、新潟**

堀 久男、田中 浩貴、渡辺 健吾

過酸化水素と亜臨界水を用いたフッ素ポリマーPVDFおよび関連物質の高効率分解・無機化

#### **第39回フッ素化学討論会(2016)、佐賀市**

堀 久男、田中浩貴、柘植貴洋、本間 諒

フッ素ゴムの亜臨界水分解反応

#### **第51回日本水環境学会年会(2016)、熊本**

堀 久男、堀井勇一、栗山夏美

環状メチルシロキサン類の亜臨界水分解反応と生成物の解明

#### **資源素材学会平成29(2017)年度春季大会(2017)、千葉市**

堀 久男、大津貴史

光化学的手法による水中からの過レニウム酸イオンの高効率還元回収

#### **日本金属学会 2016年秋期講演大会(第159回)(2016)、大阪大学**

田邊 豊和, 宮澤 亘, 郡司 貴雄, 伊藤 皇成, 金子 信悟, 大坂 武男, 宮内 雅浩, 松本 太

TiO<sub>2</sub>ナノロッド還元反応サイトへのPt-Pb 合金微粒子助触媒の選択的担持と担持結晶面の酢酸光酸化分解反応への影響

#### **第57回電池討論会(2016.11.29)、幕張メッセ**

松本太, 中村亮介, 望月康正, 郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 大坂武男, 板垣薫, 杣直彦  
孔空き集電銅箔を用いたLi<sup>+</sup>イオンドーブ反応の高速化のための孔デザインの最適化

**第23回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」(2016)、東京理科大学葛飾キャンパス**

田邊 豊和, 橋本 真成, 谷川 龍弘, 郡司 貴雄, 金子 信悟, 大坂武男, 松本 太  
混合価数酸化物 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光触媒の単相合成と可視光水分解への応用

**表面技術協会第135回講演大会(2017)、東洋大学川越キャンパス**

矢崎将志, 金子信悟, 郡司貴雄, 大坂武男, 田邊豊和, 松本 太  
置換析出に基づくビスマステルライド系薄層の作製とその熱電変換特性  
郡司貴雄, 川崎大樹, 伊藤拳人, 金子信悟, 田邊豊和, 松本 太  
多重定電流パルスめっき法を用いて作製したNi/Cu およびNi/Ni-P 多層膜の断面観察と耐摩耗性の膜厚依存性

**電気化学会第 84 回大会(2017)、首都大学東京**

田邊 豊, 伊藤 皇聖, 郡司 貴雄, 宮内 雅浩, 金子 信悟, 大坂 武男, 松本 太  
TiO<sub>2</sub> ナノロッドの露出面制御と Pt-Pb 合金微粒子担持による高効率な VOC 酸化分解反応

津田喬史, 井波祐貴, 中村亮介, 安藤風馬, 望月康正, 郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 板垣薫, 杣直彦, 松本 太

Li イオンキャパシタ用電極作製のための穴空き集電銅箔を用いた Li イオンドーブ反応の高速化および穴空き集電箔のリチウムイオン二次電池への適用

松本 太, 田邊 豊和, 郡司 貴雄, 望月 康正, 金子 信悟, 大坂 武男, 鷗川 晋作, 大塚 巧治, イ ホジン

水系バインダー適用のための LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 高電圧正極材料粒子の表面コーティングと充放電特性の安定化

**第10回分子科学討論会(2017)、神戸**

伊藤知慶、松原世明

ゲルマノンの Ge=O 結合上での σ 結合開裂反応機構に関する理論研究

**第87回日本動物学会(2016)、沖縄**

甲高彩華、落合霞月、大平剛

Molecular cloning of a cDNA encoding an insulin-like androgenic gland factor (IAG) from the crayfish *Procambarus clarkii*

花塚真史、梶圭佑、吉田幸宏、筒井直昭、大平剛

Expression of a recombinant vitellogenesis-inhibiting hormone of the southern rough shrimp *Trachysalambria curvirostris* in *Escherichia coli*

小暮純也、片山秀和、大平剛

Biological activity of a crayfish gonadotropin-releasing hormone on *in vivo* bioassay using heterologous species, the freshwater shrimp *Palaemon paucidens*

**複素環化学討論会 (2016)、金沢**

渡邊信子、若月愛結、大塚滯、伊集院久子、加部義夫、松本正勝  
ベンゾアゾリルフェノール置換ジオキセタンの固体発光分解

## IL3 - 03

### IMPROVED LIGHT ENERGY EFFICIENCY OF PHOTOBIOLOGICAL HYDROGEN PRODUCTION IN STACKED BIOREACTORS USING CYANOBACTERIA AND PURPLE BACTERIA

<sup>1,2</sup>Kazuhito Inoue, <sup>1</sup>Masaharu Kitashima, <sup>2</sup>Kenji V. P. Nagashima, <sup>2</sup>Hidehiro Sakurai, <sup>1</sup>Takeshi Sato

<sup>1</sup>Dept. Biol. Sci., Fac. Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka Japan (inoue-bio@kanagawa-u.ac.jp), <sup>2</sup>Res. Inst. Photobiological H<sub>2</sub> Production, Kanagawa Univ., Hiratsuka, Japan

The cyanobacterium *Nostoc* sp. PCC 7120 hydrogenase-inactivated mutant cells photobiologically produce and accumulate H<sub>2</sub> in the presence of O<sub>2</sub> evolved [1]. They use visible light, but not infra-red light (IR) for the reaction. Purple bacteria can use not only visible light but also IR as the energy source for photobiological H<sub>2</sub> production. Using stacked bioreactors, we demonstrate that purple bacteria produce H<sub>2</sub> at an energy conversion efficiency of >0.5% with the residual light (mostly IR) penetrated through the upper layer bioreactor containing dense cyanobacteria culture. This type of stacked bioreactors have the potential of improving the total biological solar energy conversion efficiency into H<sub>2</sub>.

Oxygen-evolving photosynthetic organisms such as plants, algae, and cyanobacteria that use chlorophyll (Chl) *a* as the primary donor pigment of the reaction center complexes can utilize photons in the wavelength range of 400-700 nm (visible light). Many of the anoxygenic photosynthetic prokaryotes such as purple bacteria use bacteriochlorophyll (BChl) *a* as the primary donor pigment and can utilize photons in the wavelength range of around 400-900 nm. The visible light and the 700-900 nm infrared light (IR) ranges comprise roughly 45% and 25% respectively, in energy of the direct sun-light received on the surface of Earth. Thus, part of the incident light that is not absorbed by oxygenic organisms (mostly IR) can still be utilized by organisms that have BChl *a*. In some natural ecosystems such as stratified water columns and biological mats, purple bacteria are frequently found beneath a layer of cyanobacteria, indicating that the purple bacteria are growing using the wavelengths of light not absorbed by cyanobacteria.

We have constructed hydrogenase-inactivated mutants from the cyanobacterium *Nostoc* sp. PCC 7120 [1] and the  $\beta$ -proteobacterium *Rubrivivax gelatinosus* by genetic engineering [2]. Both engineered strains photobiologically produce H<sub>2</sub> via the enzyme nitrogenase, and accumulate H<sub>2</sub> because their H<sub>2</sub> uptake activity is inactivated. The electron donor is H<sub>2</sub>O for cyanobacteria, and organic acids (lactate, acetate, etc.) for purple

bacteria. In our experiments, we mimic the arrangement of bacteria observed in natural ecosystems, by stacking two bioreactors: the upper one containing dense cyanobacterial culture, and the lower one with a purple bacterial culture. When the stacked bioreactors (the upper one at 30  $\mu$ g Chl *a* ml<sup>-1</sup> absorbs more than 98% of visible light) are illuminated with incandescent lamps, active photobiological H<sub>2</sub> production is observed in the lower bioreactor (energy conversion efficiency of >0.5% on penetrated light basis). Our findings demonstrate how the efficiency of light energy conversion to H<sub>2</sub> per light-receiving area can be improved by the use of stacked bioreactors containing hydrogenase-inactivated mutants.

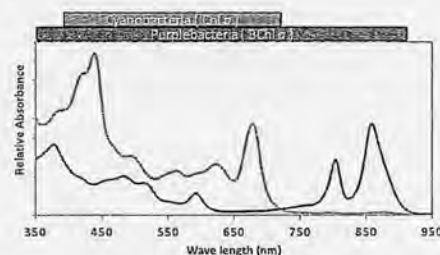


Fig. 1 Comparison of the absorption wavelength in the cyanobacteria and purple bacteria.

#### Acknowledgments

This work was supported in part by grant-in-aid for JSPS KAKENHI Grant Number 15K00642, MEXT KAKENHI Grant Number 24107004 (AnApple) and Strategic Research Base Development Program for Private Universities from MEXT, Japan to K. I..

#### References

- [1] H. Masukawa, M. Mochimaru, H. Sakurai (2002) *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58: 618.
- [2] T. Sato, K. Inoue, H. Sakurai, K. Nagashima *J. General. Appl. Microbiol.* submitted.



# New Crystalline Complex Metal Oxides Created by Unit-synthesis and Their Catalysis

Wataru Ueda

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

...

\*E-mail: uedaw@kanagawa-u.ac.jp

Complex metal oxides having structural complexity are of great importance in fundamental understanding of catalysis and practical application. However, development of these materials has not been easy. Herein, two types of new crystalline complex metal oxides synthesized by unit synthesis in our research group will be introduced.

## 1. Microporous $Mo_3VO_{11.2}$ crystal

Our recent work reveals that molybdenum polyoxometalates (Mo-POMs) can be utilized as building blocks for construction of microporous complex metal oxides. Assembling of Mo-POMs, like pentagonal units of  $[Mo_6O_{21}]$  with metal-oxygen octahedra, forms orthorhombic  $Mo_3VO_{11.2}$  oxide and trigonal  $Mo_3VO_{11.2}$  oxide under hydrothermal conditions [1,2]. Structural analysis demonstrates that the Mo-POM units of  $[Mo_6O_{21}]$  retain in the resulting materials and form unit-network as can be seen in Figure 1. The creation of the unit-network forms micropores in the materials. Interestingly, micropore aperture of the materials is tunable by redox reaction on the materials.

Orthorhombic  $Mo_3VO_x$  catalyst shows extremely high activity for the selective oxidation of ethane. It was demonstrated that ethane molecule could enter the heptagonal channel micropore of the catalyst under the condition of the ethane selective oxidation. During ethane going through the heptagonal

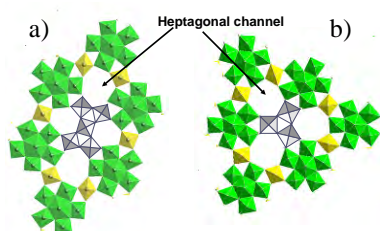


Figure 1. Polyhedral presentations of  $[Mo_6O_{21}]$  unit networks in orthorhombic (a) and trigonal(b) symmetry.

channel micropore, ethane oxidation takes place. Ethane could be activated and converted to ethene by oxidative dehydrogenation with lattice oxygen of the heptagonal channel. This is the reason why the present orthorhombic  $Mo_3VO_x$  catalyst with empty micropore is superior to any other similar types of oxide catalysts.

## 2. Microporous crystalline $Bi_2(VMo_{9.5}V_{2.5}O_{40})$

The second example is fully-inorganic Mo-POM-based materials with intrinsic microporosity that have been synthesized for the first time in our group[3,4]. Assembling of  $\epsilon$ -Keggin Mo-POMs with bismuth ions in a tetrahedral fashion produces cubic Mo-V-Bi oxide with  $NH_4-Bi_2(VMo_{9.5}V_{2.5}O_{40})$  composition under a hydrothermal condition. A  $\epsilon$ -Keggin-type polyoxovanadomolybdate,  $\epsilon-VMo_{9.5}V_{2.5}O_{40}$ , was connected with  $Bi^{3+}$  linkers with three oxygen atoms of hexagons of  $\epsilon$ -Keggin cluster to form 3D framework. The formation of the framework gives cages and channels as can be seen in Figure 2. The cages and channels are opened by removing water and ammonium cations there by calcination without structure change. The calcined material shows protonic acidity and reveals catalytic activity for alcohol etherification. In addition the material also reveals catalytic activity for gas-phase oxidation of aldehydes.

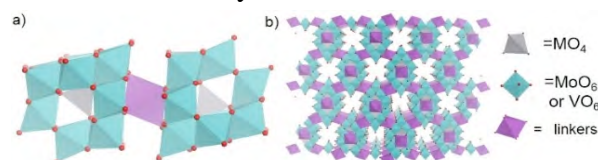


Figure 2. Polyhedral representations of a) connection of  $\epsilon$ -Keggin POM with metal ion linker and b) framework.

## REFERENCES

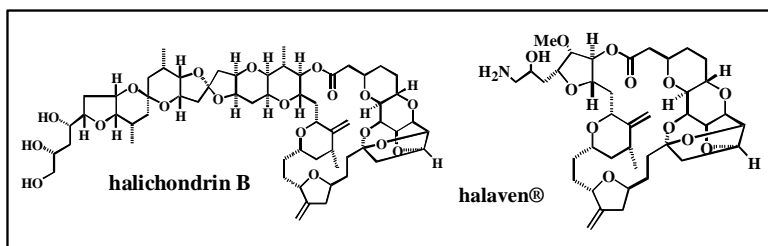
- [1] M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(2008)2493.
- [2] M. Sadakane, K. Endo, K. Kodato, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10-11(2013)1731.
- [3] Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, W. Ueda, *Inorg. Chem.*, 53(2014) 903.
- [4] Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, W. Ueda, *Dalton Trans.*, 43(2014), 13584.

## Discovery of Drug-Leads from Marine Organisms

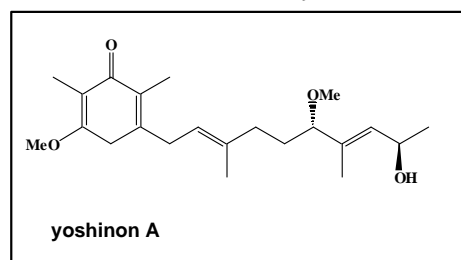
D. Uemura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan  
Email:uemurad@kanagawa-u.ac.jp

Many compounds with surprisingly unique structures and brilliant biological activities have been identified from marine organisms. In this presentation, I will highlight some fascinating natural products as promising drug leads. Halichondrin B is a good example of a natural product that has been studied as a drug lead. This polyether macrolide was first isolated from the black sponge *Halichondria okadai* in 1986 and was shown to have antitumor activity<sup>1</sup>. The natural product showed a novel mechanism of action that disrupts the dynamics of tubulin polymerization, which makes it an interesting candidate for cancer treatment. However, developmental studies were hindered because of its limited availability. The total synthesis of halichondrin B in 1992 led to a breakthrough. This achievement made available a sufficient amount of material for further studies and made possible an examination of the structure-activity relationship, which revealed that a macrocyclic lactone moiety is essential for this activity. Finally, the analogue of this moiety is now available on the market as the breast cancer drug, Halaven®, which offers hope to end-stage patients.



Obesity is a growing health problem in modern society because it is a risk factor for many lifestyle-related diseases, including diabetes and cardiovascular disorders. Thus, studies on anti-obesity are expected to contribute to the prevention and treatment of various diseases. To propose promising drug candidates, we tried to identify the natural product which controls fatty acid metabolism and explication of those mechanisms. Yoshinone A, a  $\gamma$ -pyrone containing-natural product derived from a cyanobacterium *Leptolyngbya* sp. collected in Ishigaki Island, was first identified as an inhibitor of fat cell differentiation of 3T3-L1 cells<sup>2</sup>. We examined the effect of yoshinone A to adiposities and found that the compound decreased the triglyceride level in the cells. Furthermore, administration of yoshinone A derivative to mice with high fat-diet clearly demonstrated that the compound inhibited weight increase in vivo. These findings suggested that yoshinone A might be a potent drug lead to treat obesity. And then, I will present some new topics.



1. Hirata Y, Uemura D, *Pure Appl. Chem.* **58** 701 (1986).
2. Inuzuka T, Yamamoto K *et al. Tetrahedron Lett.*, **55**, 6711 (2014)

**Presentation Method (Invited Oral):**

# Chemical Biology Fantasia

Daisuke Uemura<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa, Japan, Distinguished Professor

<sup>2</sup>Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Japan, Professor Emeritus

Email:uemurad@kanagawa-u.ac.jp

Many compounds with surprisingly unique structures and brilliant biological activities have been identified from marine organisms. In this presentation, I will highlight some fascinating natural products as promising drug leads<sup>1</sup>. Halichondrin B is a good example of a natural product that has been studied as a drug lead. This polyether macrolide was first isolated from the black sponge *Halichondria okadai* in 1986 and was shown to have antitumor activity<sup>2</sup>. The natural product showed a novel mechanism of action that disrupts the dynamics of tubulin polymerization, which makes it an interesting candidate for cancer treatment. However, developmental studies were hindered because of its limited availability. The total synthesis of halichondrin B in 1992 led to a breakthrough. This achievement made available a sufficient amount of material for further studies and made possible an examination of the structure-activity relationship, which revealed that a macrocyclic lactone moiety is essential for this activity. Finally, the analogue of this moiety is now available on the market as the breast cancer drug, Halaven®, which offers hope to end-stage patients.

Obesity is a growing health problem in modern society because it is a risk factor for many lifestyle-related diseases, including diabetes and cardiovascular disorders. Thus, studies on anti-obesity are expected to contribute to the prevention and treatment of various diseases. To propose promising drug candidates, we tried to identify the natural product which controls fatty acid metabolism and explication of those mechanisms. Yoshinone A, a  $\gamma$ -pyrone containing-natural product derived from a cyanobacterium *Leptolyngbya* sp. collected in Ishigaki Island, was first identified as an inhibitor of fat cell differentiation of 3T3-L1 cells<sup>3</sup>. We examined the effect of yoshinone A to adiposities and found that the compound decreased the triglyceride level in the cells. Furthermore, administration of yoshinone A derivative to mice with high fat-diet clearly demonstrated that the compound inhibited weight increase in vivo. These findings suggested that yoshinone A might be a potent drug lead to treat obesity.

Ternatin, a cyclic heptapeptide isolated from the mushroom *Coriolus versicolor*, also strongly inhibits fat accumulation<sup>4</sup>. In addition, treatment with ternatin significantly decreased the blood sugar level in a mouse model of type II diabetes<sup>5</sup>. Thus, this natural product is a promising candidate for the treatment of metabolic syndrome. However, the mechanism of action is still unclear. Already, we were able to synthesize two derivatives, as a positive control, and as a negative control, to isolate the intracellular molecule that shows binding with ternatin. In this study, we tried to elucidate the mechanism of action of ternatin. And then, I will discuss our latest topics.

## References:

- [1] Uemura D, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **86** 190 (2010).
- [2] Hirata Y, Uemura D, *Pure Appl. Chem.* **58** 701 (1986).
- [3] Inuzuka T, Yamamoto K, Iwasaki A, Ohno O, Suenaga K, Kawazoe Y, and Uemura D, *Tetrahedron Lett.* **55** 6711 (2014)
- [4] Shimokawa K, Mashima A, Asai A, Yamada K, Kita M, Uemura D, *Tetrahedron Lett.* **47** 4445 (2006)
- [5] Kobayashi K, Kawashima H, Takemori K, Ito H, Murai A, Masuda S, Yamada K, Uemura D, Horio F, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **427** 299 (2012)

## Dioxygen Activation on Mononuclear Non-heme Iron and Cobalt Complexes

Shiro Hikichi

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



In biological systems, interaction between O<sub>2</sub> and iron centers in heme and non-heme proteins/enzymes occurs in aerobic respiration and metabolic processes. Oxidative addition of O<sub>2</sub> to the ferrous centers of the proteins/enzymes yields the corresponding ferric complexes of reduced O<sub>2</sub> species. O<sub>2</sub> activation mechanism of heme iron oxygenases has been explored extensively. In line with the chemical analogy, a mononuclear iron center of non-heme oxygenases is inferred to activate O<sub>2</sub> via similar mechanism. However, information of the chemical properties of non-heme iron(III)-superoxo species is still scarce. In order to clarify the correlation between the coordination environments and properties of mononuclear non-heme iron centers such as spin state and reactivity, interests in investigation of synthetic model compounds are much growing.

We have designed O<sub>2</sub>-binding mononuclear complexes involving the “five azoles supported” transition metal center by assembling facially-capping tridentate hydrotris(3,4,5-substituted-1-pyrazolyl)borates (= [HB(pz<sup>R</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; Tp<sup>R</sup>) and bidentate bis(1-methyl-2-imidazolyl)borates (= [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>MeX]<sup>-</sup>; L<sup>X</sup>)<sup>1-3</sup> ligands. Reaction of O<sub>2</sub> with a high-spin mononuclear iron(II) complex [Fe<sup>II</sup>(L<sup>Ph</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] yielded the corresponding mononuclear non-heme iron(III)-superoxo species, which was characterized by UV/Vis and resonance Raman spectroscopy. <sup>1</sup>H NMR analysis reveals diamagnetic nature of the superoxo complex arising from antiferromagnetic coupling between the spins on the low-spin iron(III) and superoxide. A molecular structure of an analogous cobalt(III)-superoxo complex could be determined by X-ray crystallography.<sup>4</sup>

Both iron(III) and cobalt(III)-superoxo species reacted with H-atom donating reagents such as 2-hydroxy-2-azaadamantane (AZADOL) and phenylhydrazine to give the corresponding low-spin metal(III)-hydroperoxo species showing characteristic UV/Vis and resonance Raman spectral patterns.

- (1) Hikichi, S.; Fujita, K.; Manabe, Y.; Akita, M.; Nakazawa, J.; Komatsuzaki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5529-5537.
- (2) Ando, K.; Nakazawa, J.; Hikichi, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2603-2608.
- (3) Tsuruta, T.; Yamazaki, T.; Watanabe, K.; Chiba, Y.; Yoshida, A. Naito, S.; Nakazawa, J.; Hikichi, S. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 144-146.
- (4) Odon, F.; Chiba, Y.; Nakazawa, J.; Ohta, T.; Ogura, T.; Hikichi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7336-7339.

## P1 - 17

## HETEROGENEOUS EXPRESSION OF LIGHT HARVESTING 1 (LH1) COMPLEX OF THE PURPLE SULFUR BACTERIUM, *THERMOCHROMATIUM TEPIDUM*, IN THE CELLS OF THE PURPLE NON-SULFUR BACTERIUM, *RHODOBACTER SPHAEROIDES*

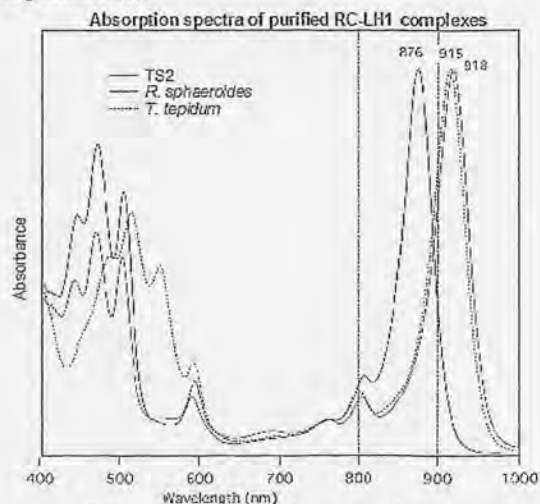
<sup>1</sup>Kenji V. P. Nagashima, <sup>2,3</sup>Sakiko Nagashima, <sup>1,2</sup>Kazuhito Inoue and <sup>4</sup>Zheng-Yu Wang-Otomo

<sup>1</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293 Kanagawa, Japan ([wt503649bw@kanagawa-u.ac.jp](mailto:wt503649bw@kanagawa-u.ac.jp)), <sup>2</sup>Department of Biological Sciences, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Kanagawa, Japan, <sup>3</sup>Department of Biology, Tokyo Metropolitan University, Hachioji 192-0397, Tokyo, Japan, <sup>4</sup>Faculty of Science, Ibaraki University, Mito 310-8512, Japan

The photosynthetic purple sulfur bacterium, *Thermochromatium* (*T.*) *tepidum*, is a moderate thermophilic species showing the optimal growth temperature at 50°C and has the unique light-harvesting 1 (LH1) complex showing the absorption maximum at 915 nm. This is a distinct nature from the LH1 complexes of other bacteriochlorophyll *a*-containing purple bacteria, in which the absorption maxima have been found at the range from 870 to 890 nm. Such a red-shifted nature of the *T. tepidum* LH1 has been ascribed to the binding of Ca<sup>2+</sup> ions to the C-terminal regions of the  $\alpha$  and  $\beta$  subunits of this complex, based on the X-ray crystallographic analysis on the reaction center-light harvesting 1 (RC-LH1) complex of this bacterium. In this study, heterogeneous expression of the *T. tepidum* LH1 complex in the purple non-sulfur bacterium, *Rhodobacter* (*R.*) *sphaeroides* was tried to examine whether the red-shifted nature of the LH1 is reconstructible in other "ordinary" species.

The genes coding for the  $\beta$  and  $\alpha$  subunits of the LH1, *pufB* and *pufA*, were removed with the genes coding for the reaction center subunits, *pufL* and *pufM*, from *R. sphaeroides* strain IL106. In addition, the genes coding for the subunits of the peripheral antennae LH2 complex were also removed to make a mutant lacking all the photosynthetic pigment protein complexes. This mutant (RC-LH1-LH2<sup>-</sup>) was named DPP1 and showed no growth under the photosynthetic growth conditions. Then, the chimeric RC-LH1 gene construct (chimeric *puf* operon) consisting of the *T. tepidum pufB/pufA* and *R. sphaeroides pufL/pufM* was inserted into the genomic DNA of the *R. sphaeroides* mutant DPP1. This heterogeneous mutant, named TS-2, recovered photosynthetic growth and showed much production of the LH1 proteins. Its absorption maximum was detected at 918 nm, slightly but further red-shifted from that of the native *T. tepidum* LH1, showing that the *T. tepidum* LH1 is reconstructible in *R. sphaeroides*

possibly involving the binding to Ca<sup>2+</sup> ions. This TS-2 mutant showed a fast photosynthetic growth even when a 940 nm LED lamp was used as the light source, suggesting that the energy transfer from the *T. tepidum* LH1 to the *R. sphaeroides* RC is permissible.



When point mutations to change amino acid residues bound to the Ca<sup>2+</sup> ion were introduced into the TS-2 mutant, the absorption maximum was appeared at the intermediate position between those of the native *T. tepidum* LH1 (915 nm) and *R. sphaeroides* LH1 (875 nm). It can be expected that systematic heterogeneous expression of light-harvesting genes like the TS-2 system in the present study will contribute to expand the range of available light for photosynthesis.

### Acknowledgments

This work was supported in part by PRESTO of the Japan Science and Technology Agency (to K.V.P.N.) and grant-in-aid for JSPS KAKENHI Grant Number 15K00642, MEXT KAKENHI Grant Number 24107004 (AnApple) and Strategic Research Base Development Program for Private Universities from MEXT, Japan (to K. I.).

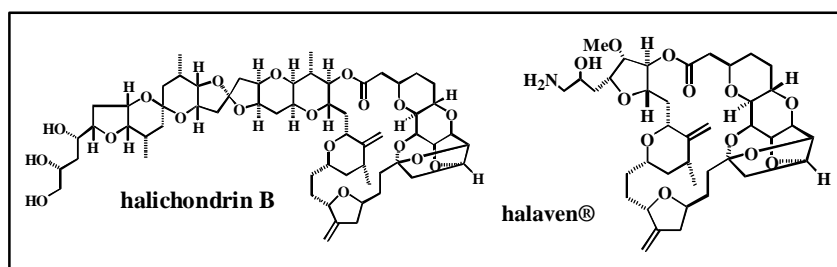
# Isolation of halichrome A from a Metagenomic Library Derived from the Marine Sponge *Halichondria okadai*

Takahiro ABE<sup>1</sup>, Kenji MIYAMOTO<sup>2</sup>, Yasubumi SAKAKIBARA<sup>2</sup>, Takayuki NAITO<sup>1</sup>, Daisuke UEMURA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Institute of Natural Drug-Leads, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan  
Email: abtaka@kanaagawa-u.ac.jp

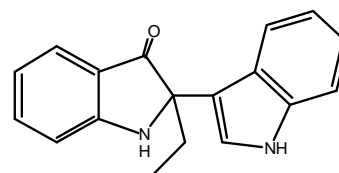
<sup>2</sup> Faculty of Science, Keio University, Yokohama, Kanagawa, Japan

In the ocean, many structurally unique compounds that have significant biological activities have been isolated from various marine invertebrates. Especially, sponges, belonging to the porifera, are also isolated many natural products. Recent research suggests that many marine sponges harbor various microbial symbionts, by which many bioactive compounds are produced, and that the number of cultivable bacteria represents 1% or fewer of the total environmental bacteria. So, to take advantage of sponge symbionts efficiently, the metagenomic analysis is optimal as culture independent analysis technique. In this study, we isolate metagenomic DNA from bacterial symbionts of Japanese marine sponge, *H. okadai*, and isolated a pigment from a metagenomic library.



Marine sponge, *H. okadai*, was crushed with buffer and separated by centrifuge and the genomic DNA was extracted from bacteria fraction. Firstly, metagenomic DNA was ligated into fosmid vector pCC1FOS vector (Epicentre) and the ligated vectors were transformed into *E. coli* EPI300 (Epicentre). The transformants were spread onto LB medium. A total of 150000 fosmid clones metagenomic library were constructed. Then, isolated genomic DNA was ligated into BAC vector pCC1BAC (Epicentre) and the ligated vectors were transformed into *E. coli* EPI100.

Constructed fosmid library derived from *H. okadai*, was screened for pigment production to obtain several active clones. Then, tinted clones were screened and the compound was purified from culture broth of clone by several chromatography steps to afford single isolated compound. We clarified that yellow pigment shows moderate cytotoxicity to B16 cell. We isolated the novel pigment halichrome A, which was determined to be a biindole, and which exhibited cytotoxicity against B16 melanoma cells.



**halichrome A**

**Presentation Method (Poster):**

# Synthesis and Hg(II) ion adsorption of synthetic polymers having thymine residues.

**Akira Ono,\* Kai Anakubo, Kentaro Ota, Hisao Saneyoshi**

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

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

## ABSTRACT

We synthesized a thymine dimer in which two thymine residues are linked by an alkyl chain. Then, polymers (polystyrene and polyacrylate) carrying the thymine dimer residues were synthesized. The polymers adsorbed Hg(II) ions in aqueous solutions.

## INTRODUCTION

A Hg(II) ion highly specifically binds to a thymine-thymine (T-T) pair in a DNA duplex and a stable mercury ion mediated base pair, Thymine-Hg(II)-thymine, is formed (Fig.1)<sup>[1]</sup>. Aqueous Hg(II) ions were adsorbed by oligothymidylate-polymer hybrids<sup>[2]</sup>. In this report, we synthesized polymers carrying thymine residues and Hg(II) adsorption of the polymers were examined. A goal of this study is development of Hg(II) ion scavengers which highly selectively adsorb Hg(II) ions from mixtures of metal ions.

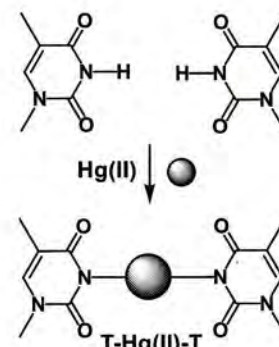
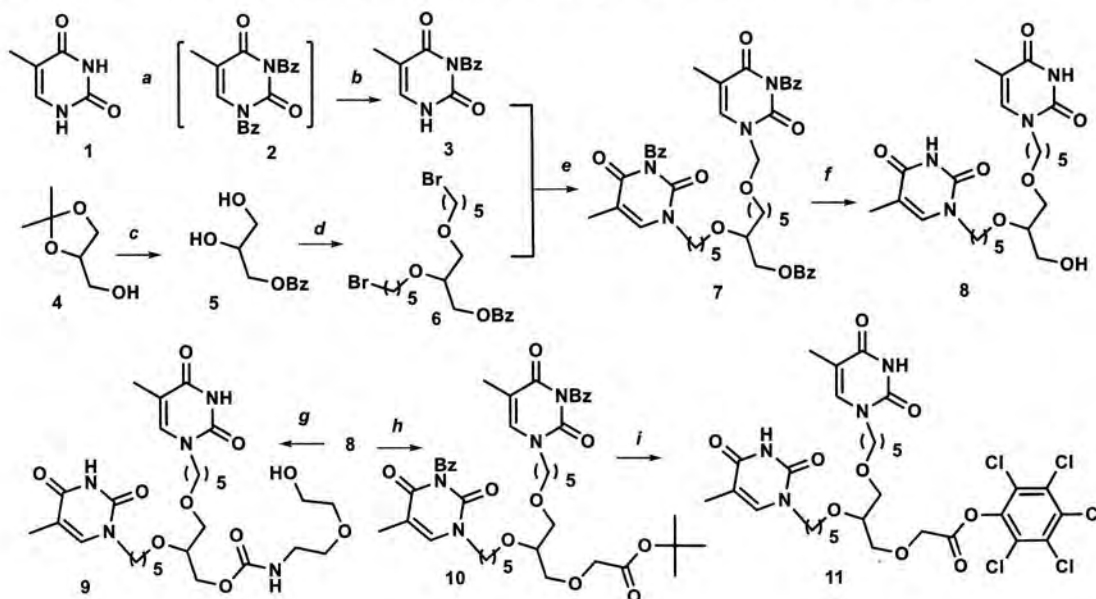


Figure 1. T-Hg(II)-T formation

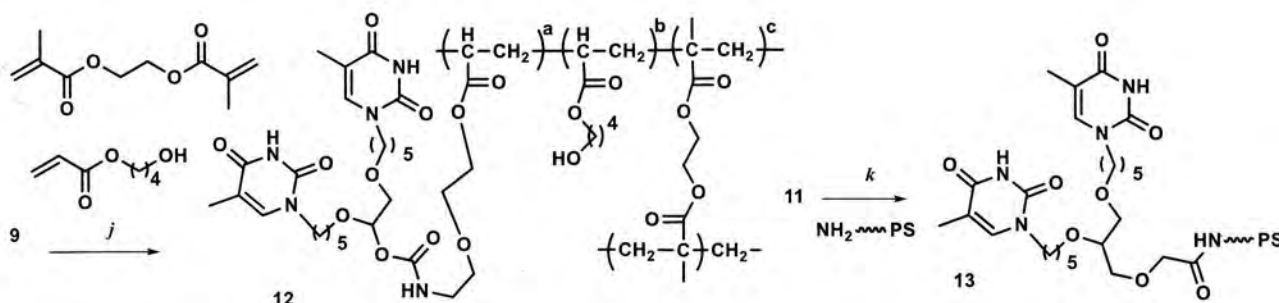
## RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis of polymers carrying thymine dimer residues;** From thymine, a thymine dimer **8** was synthesized (Scheme 1). Then, **8** was converted to an acrylate **9** and an active ester **11**.



**Scheme 1.** Reagents: *a*; Benzoyl chloride / acetonitrile-pyridine. *b*; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1,4-dioxane. *c*; (1) benzyl bromide, NaH / DMF, (2) 60% AcOH aq. *d*; 1,5-dibromopentane, NaH / DMF. *e*; DBU / CH<sub>3</sub>CN. *f*; (1) 10% Pd/C, H<sub>2</sub> / MeOH, (2) NH<sub>4</sub>OH / MeOH. *g*; (1) phenyl chloroformate, pyridine, r.t., (2) 2-(2-aminoethoxy)ethanol, DMAP, pyridine, r.t., (3) acryl chloride, N(Et)<sub>3</sub>, DMF. *h*; *t*-Butyl bromoacetate, NaH, DMF. *i*; (1) Et<sub>3</sub>SiH, TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t. (2) pentachlorophenol, *N,N*-diisopropylcarbodiimide, DMF.

Two types of polymers carrying the thymine dimer residues were synthesized (Scheme 2). Co-polymerization of **9** with 4-hydroxybutyl acrylate, Ethylene glycol dimethylacrylate in the presence of AIBN, a cross-linked polyacrylate carrying the thymine dimer residues **12** was synthesized. On the other hand, from **11** and amino-alkylated polystyrene (TentaGel S-NH<sub>2</sub>), a polystyrene carrying the thymine dimer residues **13** was synthesized.



**Scheme 2.** Reagents: *j*, 4-hydroxybutyl acrylate, Ethylene glycol dimethylacrylate, AIBN, DMF. *k*, DMF.

**Hg(II) ions adsorption;** To aqueous solutions containing Hg(II) ions, the polymers carrying the thymine residues (**12** or **13**) were added. Before and after polymer addition, Hg(II) ion contents of the solutions were monitored using a DNA-based Hg(II) ion sensor<sup>[3]</sup> or by ICP-MS. Both polymers adsorbed Hg(II) ions in aqueous solutions.

## CONCLUSION

We synthesized a thymine dimer in which two thymine residues are linked by an alkyl chain. Two types of polymers, polyacrylate and polystyrene, carrying the thymine dimer residues were synthesized. Both polymers adsorbed Hg(II) ions in aqueous solutions.

## REFERENCES

1. Y. Miyake, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173.
2. M. Kuriyama, *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **2014**, *62*, 709-712.
3. A. Ono & F. Togashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4300-4302.

\*Corresponding author(s): [akiraono@kanagawa-u.ac.jp](mailto:akiraono@kanagawa-u.ac.jp);



## Development of pro-drug type oligonucleotide medicines which are deprotectable in cells.

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

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

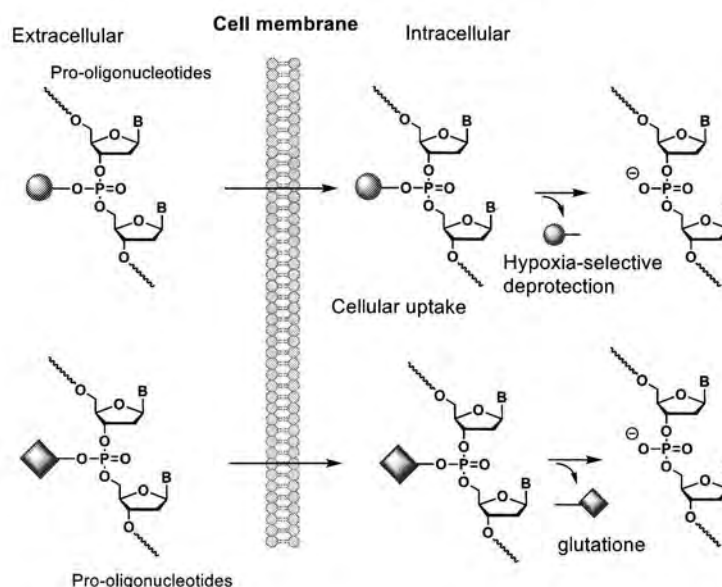
*3-27-1 Rokkakubashi, kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686. JAPAN*

### ABSTRACT

Cell-permeable oligonucleotides bearing bio-activated protecting groups were synthesized as oligonucleotide pro-drugs. The protecting groups which can be deprotected under bioreductive conditions or in the presence of glutathione were introduced onto phosphodiester groups in oligonucleotides. The oligonucleotides having the protecting groups were stable in DNA synthesis, deprotection, and purification processes, thus the desired oligonucleotides were obtained in satisfied yields.

### INTRODUCTION

Synthetic oligonucleotides such as antisense oligonucleotides and siRNAs can be used as biological tools and therapeutic agents. However naked oligonucleotides do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester backbone. One possible strategy improving cellular uptake would be temporarily to mask the negative charges of oligonucleotides by biodegradable protecting groups.<sup>1</sup> In this study, two types of biodegradable protecting groups were developed. The protecting groups which are activated under bio-reductive conditions<sup>2</sup> or in the presence of glutathione<sup>3</sup> (GSH) (Fig. 1).

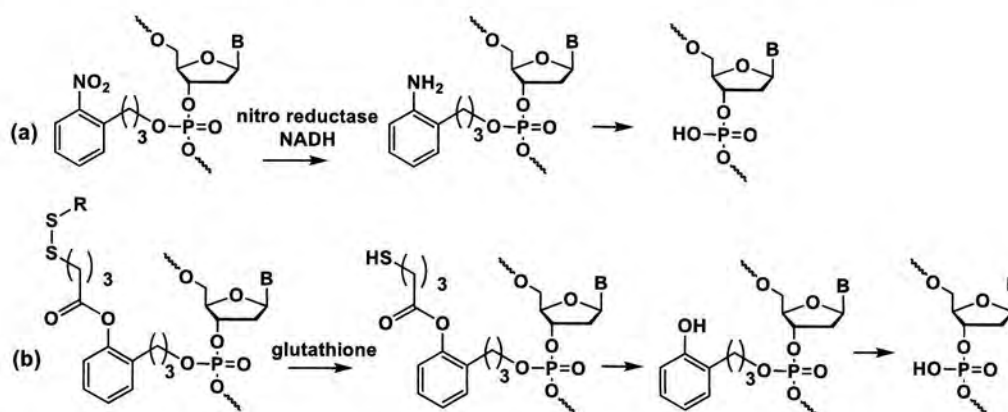


**Figure 1.** A schematic representation for actions of pro-oligonucleotides

Cellular environment of cancer cell is known as hypoxia. Thus, the reduction-activated protecting groups would be used for developing anticancer oligonucleotides. In contrast, the GSH-activated protecting groups would be used for developing general medicines. GSH is a ubiquitous bio-thiol with intracellular concentration as high as 10 mM, 10–100 times higher than its concentration outside the cell. Because of this GSH concentration gradient, pro-oligonucleotides should be stable in the extracellular medium and, after cellular uptake, would be deprotected by the abundant intracellular GSH.

## RESULTS AND DISCUSSION

Structures and expected deprotection pathways of the protecting groups are shown in Fig. 2. The oligonucleotides having the protecting groups were synthesized on DNA synthesizer by the phosphoramidite chemistry using general protocols. Also, general protocols were used for deprotection of fully protected oligonucleotides and HPLC purification of desired oligonucleotides. The protecting groups were stable in those processes. Incubation of synthesized oligonucleotide having the protecting groups in the presence of nitro reductase (*E. Coli*) (Fig. 2a) or in the presence of glutathione (Fig. 2b), the protecting groups were deprotected and naked oligonucleotides were obtained.



**Figure 2.** Schematic representations for deprotection pathways of the protecting groups.

## CONCLUSION

In summary, we developed the bio-deprotectable protecting groups for pro-oligonucleotides. The protecting groups were stable in DNA synthesis, deprotection, and purification processes, thus the desired oligonucleotides were obtained in satisfied yields. By bio-functions such as nitro reductase or glutathione, the protecting groups were deprotected

## REFERENCES

1. J. C. Bologna, E. Vives, J. L. Imbach, F. Morvan, *Antisense Nucleic Acid Drug Dev.*, **2002**, *12*, 33-41.
2. W. R. Wilson, and M. P. Hay, "Targeting hypoxia in cancer therapy". *Nat. Rev. Cancer*, **2011**, *11*, 393-410
3. Meister, A.; Anderson, M. E. *Annu. Rev. Biochem.*, **1983**, *52*, 711.

\*Corresponding author(s): [akiraono@kanagawa-u.ac.jp](mailto:akiraono@kanagawa-u.ac.jp); [saneyoshih@kanagawa-u.ac.jp](mailto:saneyoshih@kanagawa-u.ac.jp)

## Crystal Structure of Silver-DNA Hybrid Nanowire

Jiro Kondo,<sup>1,2,\*</sup> Yoshinari Tada,<sup>2</sup> Takenori Dairaku,<sup>3</sup> Hisao Saneyoshi,<sup>4</sup>  
Yoshiyuki Tanaka,<sup>3,5</sup> Akira Ono<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Tokyo, Japan, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Sophia University, Tokyo, Japan, <sup>3</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Sendai, Japan, <sup>4</sup>Department of Materials and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Japan, <sup>5</sup>Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University, Tokushima, Japan

### ABSTRACT

We have succeeded to develop the first metallo-DNA nanowire and solved its high-resolution crystal structure. The nanowire has a diameter of 2 nm and a length of the order of micrometers to millimeters, wherein silver ions make infinite, uninterrupted one-dimensional array along and on the DNA helical axis. Since the material is made of natural DNA and silver, and is very easy to prepare, it has the great potential to be widely used as an ultimate-fine wire in nanotechnology.

### INTRODUCTION

After the discovery of metal-mediated base pairs such as T-Hg<sup>II</sup>-T and C-Ag<sup>I</sup>-C base pairs<sup>1,2</sup>, many scientists have challenged to manufacture nanoscale diameter metal-DNA hybrid wires by a bottom-up approach. However, although only short DNA duplexes containing up to 10 contiguous metallo-base pairs have been generated, all attempts to develop long nanowires have so far failed.

### RESULTS AND DISCUSSION

In the present study, we have successfully crystallized a silver-DNA hybrid nanowire<sup>3</sup>. In the silver-DNA hybrid nanowire (Fig. 1), two DNA dodecamers form an anti-parallel right-handed duplex, which is very similar to the standard B-form conformation. Surprisingly, the DNA duplex does not contain any Watson-Crick A-T and G=C base pairs, and is composed only of metallo-base pairs, G-Ag<sup>I</sup>-G (Fig. 2 left), G-Ag<sup>I</sup>-C, C-Ag<sup>I</sup>-C and T-Ag<sup>I</sup>-T. Four adenine residues in the DNA duplex are fully bulged out and not involved in the duplex formation. Guanine overhangs at 5'-ends themselves make inter-duplex G-Ag<sup>I</sup>-G base pairs. As a result, the metallo-DNA nanowire with infinite, uninterrupted one-dimensional silver array is formed.

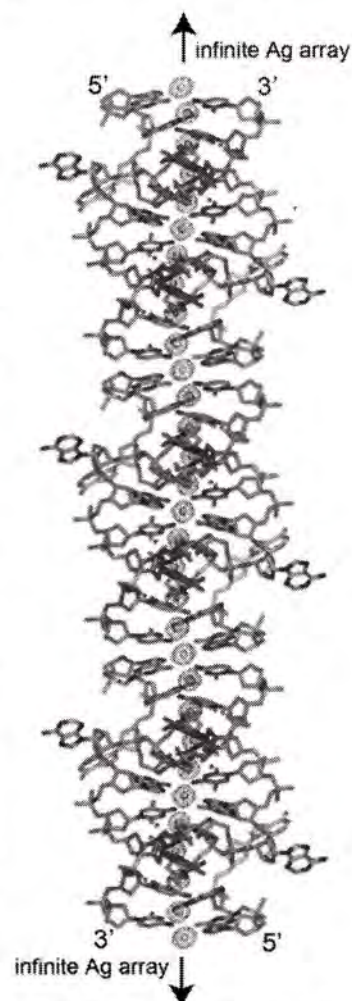


Fig.1. Crystal structure of the silver-DNA hybrid nanowire.

It is common to the all metallo-base pairs found in the silver-DNA hybrid nanowire that their propeller twist angles are remarkably larger than that of the Watson-Crick A-T and G=C base pairs in the standard B-form DNA duplex. The propeller twists along the linear N-Ag<sup>I</sup>-N bonds probably occur owing to the repulsions between amino groups and between carbonyl groups of the opposite bases. Importantly, the large propeller twists help to generate additional interactions between two DNA strands. In the major groove of the metallo-DNA duplex, inter-base-pair hydrogen bonds between amino (N4 of cytosine) and carbonyl (O4 of thymine and O6 of guanine) groups are observed (Fig. 2b). Formations of the inter-base-pair hydrogen bonds occur along the whole DNA duplex between G<sub>1</sub>...C<sub>12</sub>, G<sub>2</sub>...C<sub>11</sub>, C<sub>4</sub>...T<sub>10</sub>, T<sub>5</sub>...C<sub>9</sub> and <sup>Br</sup>C<sub>6</sub>...G<sub>7</sub>. Therefore, the inter-base-pair hydrogen bonds between G...C and C...T might be crucial to build the stable metallo-DNA duplex.

The helical axis of the silver-DNA hybrid nanowire runs through the center of the metallo-base pairs. Therefore, silvers make infinite, uninterrupted one-dimensional array on the helical axis (Fig. 2c). The silvers are in close contact with each other (3.2 ~ 3.4 Å), which is slightly shorter than the sum of van der Waals radii (3.44 Å) and longer than the sum of metallic radii (2.88 Å) of silvers (Fig. 2b). The short distances suggest that certain interactions should exist between silvers.

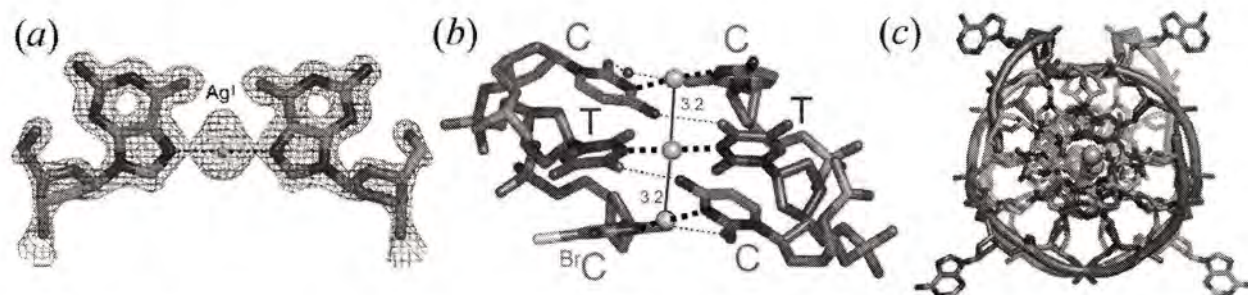


Fig. 2. Molecular structure and electron density of G-Ag<sup>I</sup>-G base pair (a). Inter-base-pair hydrogen bonds observed in the major groove of the silver-DNA hybrid nanowire (b). Top view of the silver-DNA hybrid nanowire (c).

## CONCLUSION

From the obtained crystal structure, it is not hard to anticipate that our silver-DNA hybrid nanowire could possess single-molecular electron conductivity and can be applicable as the thinnest electric cable. We would like to emphasize that the nanowire is easy to prepare; just mix commercially available DNA oligomer and chemical reagents with a pipette at your lab bench, require no special treatment and facility. We do hope that the novel nanomaterial will be used in broad area of research and contribute to further development of basic and applied science.

## REFERENCES

1. J. Kondo, T. Yamada, C. Hirose, I. Okamoto, Y. Tanaka, A. Ono. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**, 2385
2. J. Kondo, Y. Tada, T. Dairaku, H. Saneyoshi, Y. Tanaka, A. Ono. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 13323
3. Y. Tada, T. Dairaku, H. Saneyoshi, Y. Tanaka, A. Ono, J. Kondo. *ISNAC 2016 abstract book*.

\*Corresponding author: j.kondo@sophia.ac.jp

1P-61

## Fabrication and Crystallization of Silver-DNA Hybrid Nanowire

Yoshinari Tada,<sup>1</sup> Takenori Dairaku,<sup>2</sup> Hisao Saneyoshi,<sup>3</sup> Yoshiyuki Tanaka,<sup>2,4</sup>  
Akira Ono,<sup>3</sup> Jiro Kondo<sup>1,5,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Sophia University, Tokyo Japan, <sup>2</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Sendai, Japan, <sup>3</sup>Department of Materials and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Japan, <sup>4</sup>Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University, Tokushima, Japan, <sup>5</sup>Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Tokyo, Japan

### ABSTRACT

We have succeeded to develop and crystallize the first metallo-DNA nanowire. A DNA dodecamer with the sequence d(GGACT[<sup>Br</sup>C]GACTCC) was mixed with silver (I) nitrate and then crystallized by the hanging-drop vapor diffusion method. The obtained crystals were used for X-ray analyses. Herein, we present how to fabricate and crystallize the silver-DNA hybrid nanowire.

### INTRODUCTION

Discovery of metal-mediated base pairs such as T-Hg<sup>II</sup>-T and C-Ag<sup>I</sup>-C base pairs<sup>1,2</sup> have inspired and motivated scientist to develop nanoscale diameter metal-DNA hybrid wires by a bottom-up approach. However, although only short DNA duplexes containing up to 10 contiguous metallo-base pairs have been generated, all attempts to develop long nanowires have so far failed. Herein, we have successfully crystallized silver-DNA hybrid nanowire and solved its high-resolution crystal structure<sup>3</sup>.

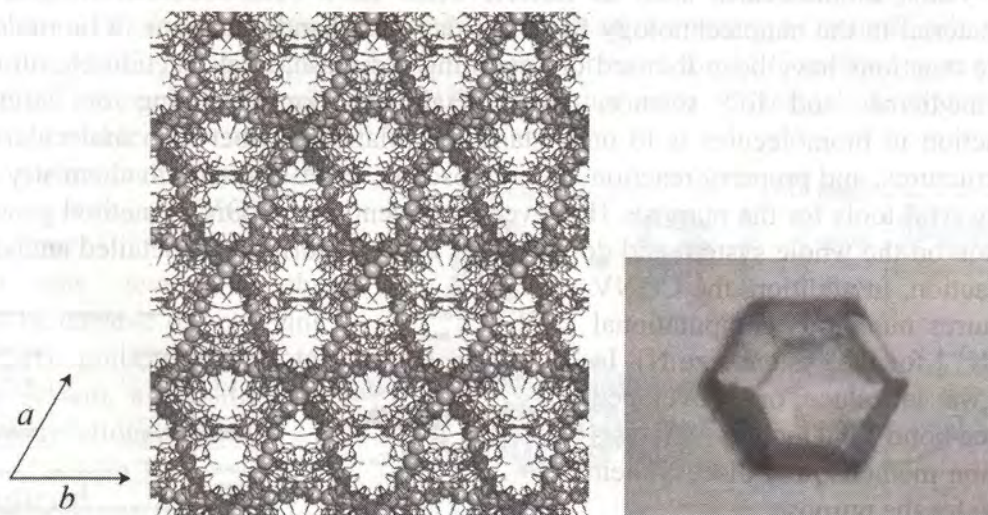
### RESULTS AND DISCUSSION

The DNA dodecamer with a sequence d(GGACT[<sup>Br</sup>C]GACTCC) (<sup>Br</sup>C = 5-bromo-2'-deoxycytidine) was chemically synthesized and purified by denatured 20% polyacrylamide gel electrophoresis at the condition containing 3.2 M urea and then desalted by reversed phase chromatography. Crystallizations were performed by the hanging-drop vapor diffusion method at 293 K in the presence of Ag<sup>I</sup>. Prior to crystallization, 4 mM DNA solution was mixed with the same volume of 8 mM silver (I) nitrate. Crystallization droplets were prepared by mixing 1  $\mu$ l of sample solutions and 1  $\mu$ l of crystallization solutions containing 50 mM 3-morpholinopropanesulfonic acid (MOPS) (pH 7.0), 10 mM Spermine, 10% (v/v) 2-methyl-2,4-pentanediol and 10-500 mM cation nitrates. The droplets were equilibrated against reservoir solutions containing 40% 2-methyl-2,4-pentanediol. Single crystals were grown in conditions containing potassium nitrate. The optimized crystallization conditions were summarized in Table 1.

The sizes of the crystals are about 0.08 ~ 0.1 millimeters in diameter. Much larger crystals can be easily prepared by scaling up the crystallization droplets or seeding. In the crystal with a diameter of ca. 0.1 millimeters, the DNA-duplex units composed only of silver-mediated base pairs are one-dimensionally self-assembled to form silver-DNA hybrid nanowires (Fig. 1)<sup>3</sup>. Therefore, the nanowire has a diameter of 2 nanometers and a maximum length of ca. 0.1 millimeters. To our knowledge, such a thin and long straight-chain molecular wire has not been reported so far.

**Table 1.** Crystallization conditions

	Crystal used for X-Ray analysis
Temperature	293K
DNA solution (1 $\mu$ l)	
d(GGACT[ <sup>13</sup> C]GACTCC)	2 mM
Silver(I) nitrate	4 mM
Crystallization solution (1 $\mu$ l)	
MOPS (pH 7.0)	50 mM
Spermine	10 mM
Potassium nitrate	250 mM
2-Methyl-2,4-pentanediol	10%
Reservoir solution (250 $\mu$ l)	
2-Methyl-2,4-pentanediol	40%



**Fig. 1.** Crystal packing (left) observed in the crystal of the silver-DNA hybrid nanowire (right).

## CONCLUSION

The silver-DNA hybrid nanowire is easy to prepare; just mix commercially available DNA oligomer and chemical reagents with a pipette at your lab bench, require no special treatment and facility.

## REFERENCES

1. J. Kondo, T. Yamada, C. Hirose, I. Okamoto, Y. Tanaka, A. Ono. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**, 2385
2. J. Kondo, Y. Tada, T. Dairaku, H. Saneyoshi, Y. Tanaka, A. Ono. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 13323
3. J. Kondo, Y. Tada, T. Dairaku, H. Saneyoshi, Y. Tanaka, A. Ono. *ISNAC 2016 abstract book.*

\*Corresponding author: j.kondo@sophia.ac.jp

## FeO-induced efficient decomposition of fluorinated room-temperature ionic liquid to fluoride ions in subcritical and supercritical water

---

**Hisao Hori** @ [h-hori@kanagawa-u.ac.jp](mailto:h-hori@kanagawa-u.ac.jp)

**B3.13**

**Akihiro Takahashi, Takaaki Ito**

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

Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications. Furthermore, there has been increasing interest in the electrochemical applications of ILs, mainly as electrolytes that are safer than organic solvents. Wider use of ILs will require that methods for treatment of IL wastes be established. Incineration is one possible method. However, high temperatures are necessary to break the strong C-F bonds, and incineration generates hydrogen fluoride gas, which can seriously damage the firebrick of an incinerator.

If fluorinated ILs could be decomposed to  $F^-$  by means of an environmentally benign technique, the well-established protocol for treatment of  $F^-$  could be used, whereby  $Ca^{2+}$  is added to the system to form  $CaF_2$ , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow the recycling of fluorine.

In the present work, we investigated the decomposition of  $[Me_3PrN][(CF_3SO_2)_2N]^-$ , a typical room-temperature ionic liquid, in subcritical and supercritical water. When the reaction was carried out in pure subcritical water at 342 °C for 6 h, 99% of the anionic moiety,  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ , remained, and the  $F^-$  yield was only 1%. In contrast, in the presence of zerovalent iron, the yield of  $F^-$  increased to 52%. Although the reactivity of FeO toward the anionic moiety in subcritical water was lower than that of zerovalent iron, the reactivity of FeO increased dramatically when the water was heated to the supercritical state, under which conditions FeO underwent in situ disproportionation to form zerovalent iron and  $Fe_3O_4$ . Specifically, when the reaction was carried out at 376 °C for 18 h, the  $F^-$  yield reached 90%, which was the highest yield obtained under the tested conditions.

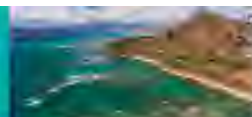
---

References: H. Hori, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628; *J. Fluorine Chem.*, 2016, doi:10.1016/j.jfluchem.2016.04.007.



**PRIME 2016**

October 2 - 7, 2016  
Honolulu, Hawaii



[SEARCH](#)

[BROWSE](#)

[BROWSE BY SYMPOSIUM](#)

[AT-A-GLANCE](#)

[AUTHOR INDEX](#)

[CANCELLED PRESENTATIONS](#)

466

## The Examination of the Composition of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}y\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2\text{-}z\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Solid-Solution Cathode Materials Exhibiting High Capacity, Discharge Voltage and Rate Performance

Wednesday, 5 October 2016

Exhibit Hall 2 (Hawai'i Convention Center)

K. Miyamoto, T. Gunji, Y. Mochizuki, S. Kaneko, T. Tanabe, T. Ohsaka, and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Lithium-ion batteries (LIBs) have become the state-of-the-art power source for portable appliances, such as notebook computers, cellular phones, and digital cameras, and a prime candidate for hybrid electric vehicles (HEVs), plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs), and electric vehicles (EVs) because of their high energy density, high power density, superior cyclability and safety. The development of a higher capacity cathode material in particular is a matter of great urgency for the automobile industry because the currently attainable capacity of commercially available cathode materials for Li-ion batteries, such as  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , is much lower than that of anode materials, which limits the expansion of LIB usage. A great deal of attention has recently been focused on the Li-rich solid-solution layered cathode material  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{etc.}$ ), which exhibits a discharge capacity of more than  $200 \text{ mAhg}^{-1}$  when operated above 4.6 V. The structural compatibility between  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , which is electrochemically inactive and has a large theoretical capacity, and  $\text{LiMO}_2$ , which is electrochemically active but has lower capacity, allows for the structural integration of these components at the atomic level. As a result, the electrochemically inactive  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  can participate in the charge/discharge process after activation with oxygen release from the lattice during the charging process, while the capacity of  $\text{LiMO}_2$  can be improved by the stabilization of the layered  $\text{LiMO}_2$  structure by the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  component when more than 50% of the  $\text{Li}^+$  ions are deintercalated. In this study, the performance of the cathode material was investigated in detail by varying the charge/discharge voltage limits, cycle numbers, and current densities during pre-treatment [1] to reduce the duration of the pre-cycling process. In addition, search of composition of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{etc.}$ ) which exhibits high capacity and its duration and do not exhibit the decrease in the average discharge voltage with charge/discharge cycles was done. Specifically, the examined cathode material is considered to be

solid-solution of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . The relationship between the percentage of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  in the solid-solution cathode material and the cathode performance mentioned above was examined with the half coin cells that were fabricated with the cathode and Li metal anode.

[See more of: A03 Poster Session](#)

[See more of: A03: Li-Ion Batteries](#)

[See more of: Batteries and Energy Storage](#)

[<< Previous Abstract](#) | [Next Abstract >>](#)





**PRIME 2016**  
October 2 - 7, 2016  
Honolulu, Hawaii



[SEARCH](#)

[BROWSE](#)

[BROWSE BY SYMPOSIUM](#)

[AT-A-GLANCE](#)

[AUTHOR INDEX](#)

[CANCELED PRESENTATIONS](#)

3554

## the Enhanced Electrocatalytic Activity over Carbon-Supported Pd-Based Ordered Intermetallic Compounds

Monday, 3 October 2016; 09:10

302 A (Hawaii) Convention Center)

T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto  
(Kanagawa University)

In recent years, the direct fuel cells (DFCs) have attracted increasing interest as next energy device in the area of polymer electrolyte membrane fuel cells due to its high efficiency and high power density. Formic acid (FA) has been receiving paramount attention as fuel for DFCs because of its high energy density ( $1740 \text{ Wh kg}^{-1}$ ,  $2086 \text{ Wh L}^{-1}$ ) and fuel crossover of FA is smaller than that MeOH [1]. In addition, the electrooxidation current density (and mass activity) of FA over Palladium (Pd) nanoparticles (NPs) is higher than that Platinum (Pt) electrocatalyst [2]. Therefore, the DFCs, which FA is used as fuel, can be operated without Pt electrocatalyst. However, electrocatalytic activity towards electrooxidation of FA is still in need of improvements.

In order to enhance electrocatalytic activity towards electrooxidation of FA, Pb was used as secondary material for alloying with Pt because of CO-poisoning tolerance of electrocatalysts. Recently, we have previously reported that ordered intermetallic PtPb efficiently electrochemically catalyzed for electrooxidation of FA, MeOH and EtOH [3]. In particular, core shell structure of bimetallic Pt<sub>3</sub>Pb exhibited efficient electrocatalytic activity for the electrochemical oxidation of FA, MeOH and EtOH. These indicate that Pb atom in ordered intermetallic PtPb (and/or bimetallic Pt<sub>3</sub>Pb) facilitates more efficiency of FA electrooxidation not only enhancement of electrocatalytic activity but also CO-poisoning tolerance

This study demonstrates the new approach in preparation of carbon supported ordered intermetallic Pd<sub>3</sub>Pb NPs (Pd<sub>3</sub>Pb NPs/CB), which has a Cu<sub>3</sub>Au type structure, via polyol method under air atmospheric air without anneal treatment. In addition, Pb atom in ordered intermetallic Pd<sub>3</sub>Pb NPs were dissolved under acidic environment by cyclic voltammetry up to 1.1 V, resulting in formed surface-dealloyed Pd-shell ordered intermetallic Pd<sub>3</sub>Pb core structure (Pd@Pd<sub>3</sub>Pb NPs/CB). The surface of prepared Pd@Pd<sub>3</sub>Pb NPs/CB was characterized by using XPS and HR-

TEM. The electrochemical activity of prepared Pd@Pd<sub>3</sub>Pb NPs/CB is compared to commercially available Pt NPs/CB, PtRu NPs/CB and Pd NPs/CB. In addition, electrochemically surface-dealloyed Pd@Pd<sub>3</sub>Pb NPs/CB has better catalytic activity towards the electrooxidation of FA than other electrocatalysts.

[1] Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Wieckowski, A. *J. Power Sources* **2003**, *115*, 229.

[2] Capon, A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *44*, 239.

[3] Gunji, T.; Tanabe, T.; Jeevagan, A. J.; Usui, S.; Tsuda, T.; Kaneko, S.; Saravanan, G.; Abe, H.; Matsumoto, F. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 990.

See more of: [Electrode Processes 1](#)  
See more of: [L03: Electrode Processes 11](#)  
See more of: [Physical and Analytical Electrochemistry, Electrocatalysis, and Photoelectrochemistry](#)

[<< Previous Abstract](#) | [Next Abstract >>](#)



**PRIME 2016**

October 2 - 7, 2016

Honolulu, Hawaii



[SEARCH](#)

[BROWSE](#)

[BROWSE BY SYMPOSIUM](#)

[AT-A-GLANCE](#)

[AUTHOR INDEX](#)

[CANCELED PRESENTATIONS](#)

**3556**

## Facile Route for the Preparation of Ordered Intermetallic Pt<sub>3</sub>Pb-PtPb Core-Shell Nanoparticles and Its Enhanced Activity for Alkaline Methanol and Ethanol Oxidation

Monday, 3 October 2016: 10:00  
302 A (Hawaii) Convention Center)

F. Matsumoto, T. Gunji, T. Tansbe, S. Kaneko, and T. Ohsaka  
(Kanagawa University)

Recently, a new approach that avoids the problems inherent in disordered alloy catalysts has been proposed for highly active electrocatalysts for fuel cell applications [1]. In contrast with disordered alloys, intermetallic compounds with definite compositions and structures, such as PtPb and PtBi, exhibit excellent electrocatalytic performance towards FA oxidation in acidic solutions in terms of onset potential and current density [2]. Abruña *et al.* have examined the FA, MeOH, and EtOH oxidation activities with a wide range of intermetallic compounds (PtPb, PtBi, and Pt<sub>3</sub>Ti) in acidic media and found that the intermetallic compounds exhibit enhanced catalytic activity when compared with pure Pt [3]. In our previous study, we reported that PtPb and PtBi ordered intermetallic compounds exhibited higher electrocatalytic activity towards MeOH and EtOH oxidation in alkaline aqueous solutions than Pt, Pt-Ru alloy, and other Pt-based ordered intermetallic compounds [4]. In this paper, we report on the enhancement of the electrocatalytic activity of PtPb ordered intermetallic compounds towards MeOH and EtOH oxidation in alkaline aqueous solutions. To achieve this, carbon black (CB)-supported Pt<sub>3</sub>Pb(core)-PtPb(shell) intermetallic NPs (Pt<sub>3</sub>Pb-PtPb NPs/CB) were synthesized via a method (hereafter referred to as the "converting reaction method") in which the CB-supported Pt NPs react with a Pb precursor in the presence of a reducing agent under microwave irradiation. In the converting reaction method, the Pb atoms were only observed in the PtPb NPs and not on the CB surfaces. In other words, Pb NPs were not formed on CB in the reaction with microwaves, indicating the selective reaction of Pb atoms with Pt NPs on the CB surfaces, as previously reported by Bauer and our group [5]. By controlling the amount of Pb atoms, the core-shell structure with Pt<sub>3</sub>Pb and PtPb intermetallic phases can be formed in a NP. The activities of Pt<sub>3</sub>Pb-PtPb NPs/CB were compared with those of the reference samples consisting of pure PtPb NPs/CB and Pt<sub>3</sub>Pb NPs/CB, which were prepared on the CB through the co-reduction reaction

of the Pt and Pb precursors in the presence of a reducing agent and CB (hereafter referred to as the "co-reduction reaction method"). As mentioned above, previously, we have reported that PtPb and PtBi ordered intermetallic phases are the most promising electrocatalysts for MeOH and EtOH oxidations via the exhaustive screening of the ordered intermetallic phases for alkaline MeOH and EtOH oxidations [4]. In this research, our current results obtained with Pt<sub>3</sub>Pb-PtPb NPs/CB were compared with that of works mentioned above.

[1] E.D. Casado-Rivera, J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vázquez-Alvarez, A.C.D. Angelo, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4043-4049.

[2] D. Volpe, E.D. Casado-Rivera, L. Alden, C. Lind, K. Hagerdon, C. Downie, C. Korzeniewski, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A971-A977

[3] F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, J. Electrochem. Soc. 155(2008) B148-B154.

[4] F. Matsumoto, *Electrochemistry* 80 (2012) 132-138.

[5] J.C. Bauer, X. Chen, Q. Liu, T.-H. Phan, R.E. Schaak, J. Mater. Chem. 18 (2008) 275-282.

See more of: [Electrode Processes 1](#)

See more of: [L03: Electrode Processes 11](#)

See more of: [Physical and Analytical Electrochemistry, Electrocatalysis, and Photoelectrochemistry](#)

[<< Previous Abstract](#) | [Next Abstract >>](#)



PRIME 2016

October 2 - 7, 2016

Honolulu, Hawaii



- SEARCH
- BROWSE
- BROWSE BY SYMPOSIUM
- TABLE OF CONTENTS
- INTRODUCTION
- ORAL AND POSTER PRESENTATIONS

3561

### Design of Metal Structure Encapsulated in N-Doped Carbon Layers As Tunable Catalyst for Electrochemical Applications

Monday, 3 October 2016 11:40  
302A (Hawaii Convention Center)

T. Ohsaka (Kanagawa University, Tokyo Institute of Technology), S. H. Noh (Tokyo Institute of Technology), M. H. Seo (Korea Institute of Energy Research), J. Kang (Department of Energy Systems Engineering, DGIST), T. Okajima (Tokyo Institute of Technology), B. Han (Yonsei University), and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) have been widely recognized as a promising energy conversion device owing to its high power density, environmentally clean products, low working temperature, and so on. On the other hand, the several issues such as a high material cost, a low activity, and a weak durability have impeded the commercialization of fuel cell applications. In general, these issues are directly correlated to the utilization of Pt catalyst, which is one of the noble metals and of the most broadly utilized catalyst. Hence, a number of studies of fuel cell catalysts have been concentrated on reducing the amount of Pt, for instance, by alloying with 3d-metals such as Pt-Co, Pt-Ni, and Pt-Cu. Stamenkovic et al. (1) and Doyle et al. (2) insisted, for example, that PtNi (111) can improve its ORR activity about 10 times compared to pure Pt (111). To synthesize the Pt alloy catalyst, however, an amount of expensive Pt metal in Pt-3d binary or ternary alloys is still consumed in spite of its high oxygen reduction reaction (ORR) activity.

Recently, the studies on a non-precious catalyst increase rapidly due to its low material cost and a variety of applications such as oxygen reduction reaction (ORR) and metal-air batteries in cathode catalysts. Representatively, nitrogen doped graphene (N-G) has been considered as a proper candidate material to substitute Pt catalyst. Several researchers have insisted that the performance of N-G is superior to that of single Pt catalyst in alkaline media (3). In addition, Zelenay et al. reported that the ORR activity of polyamine-Fe carbon composite (PAN-Fe-C) is similar to that of Pt in acidic solution (4). Dodelet et al. insisted that the enhanced activity is based on the effect of 3d-metals (5).

The commercialization of non-precious metal catalyst, however, is not enough to replace Pt-based catalysts due to its lack long-term stability and performance for ORR. Furthermore, a reaction mechanism on an active site of the catalyst has not been explained clearly until now. This study suggests that metal encapsulated in nitrogen doped carbon (M@N-C) catalyst could be a novel approach in acidic fuel cell by utilizing density functional theory (DFT) calculations and experimental results. As an important factor to tune the binding between a reaction intermediate and catalyst, the following three effects were mainly discussed: 1) nitrogen doped level (or position), 2) thickness effect of carbon layer and 3) alloying effect.

The main purpose of this study is to provide the guideline for the design of N-doped carbon coated metal structure.

#### References

1. Stamenkovic, V. R., et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* **6**, 241-247 (2007)
2. Doyle, M., Rajendran, G., Vielstich, W., Gastiger, H. A. & Larmin, A. *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3 (Wiley, 2003)
3. Geng, D. et al. High oxygen reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ. Sci.* **4**, 760-764 (2011)
4. Wu, G. & Zelenay, P. Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1875-1889 (2013)

5. LeGuen, M., Proietti, E., Jacquin, F. & Dodelet, J.-P. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science* **324**, 71-74 (2005)

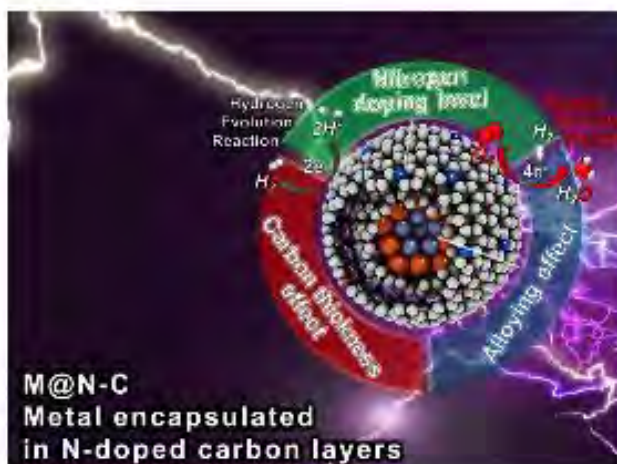


Figure 1. Illustration of metal encapsulated in N-doped carbon layers (M@N-C) for a wide electrochemical reactions.

See more of: Electrode Processes I  
See more of: UO<sub>2</sub> Electrode Processes II  
See more of: Physical and Analytical Electrochemistry, Electrocatalysis, and Photoelectrochemistry

<< Previous Abstract | Next Abstract >>



**PRIME 2016**  
October 2 - 7, 2016  
Honolulu, Hawaii



SEARCH

BROWSE

BROWSE BY SYMPOSIUM

AT-A-GLANCE

AUTHOR INDEX

CANCELED PRESENTATIONS

3673

## Mixed Valence Tin Oxide $\text{Sn}_3\text{O}_4$ : A Visible-Light Driven Semiconductor for Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light Irradiation

Tuesday, 4 October 2016

Exhibit Hall 2 (Hawa'i Convention Center)

T. Tanabe, M. Hashimoto, T. Tanikawa, T. Gunji, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Water splitting using a particle photocatalyst with visible light has attracted interest, because this will realize efficient conversion of the solar energy to hydrogen fuels for sustainable energy managements. Many water-splitting photocatalysts, such as metal-doped oxides, metal-(oxy)nitrides, and metal-oxysulfides, exhibit water reduction and oxidation ability when absorbing visible light. However, in such water-splitting photocatalysts, solely doping and/or replacement of foreign element at host material has been attempted to prepare visible-light-driven photocatalysts. The doping and/or replacement induces defect sites and charge imbalance into photocatalyst, resulting in the formation of recombination centers between excited electron and holes, in return to create new valence state. Therefore, the development of new native visible-light-sensitive photocatalyst for water splitting without doping of foreign elements is a major challenge for photocatalyst research.

Herein, we report that an undoped metal oxide,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , can efficiently catalyze Hydrogen ( $\text{H}_2$ )-evolution in the presence of a sacrifice agent and, furthermore, can split water to  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  under irradiation of visible light by two-step photoexcitation (Z-scheme) systems using  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  as  $\text{H}_2$ -evolving photocatalyst, combined with an appropriate  $\text{O}_2$ -evolving photocatalyst in the presence of iodate/iodide ( $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ ) as an electron mediator.

We prepared nanocrystals of  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  by hydrothermal synthesis using sodium citrate as a ligand [1]. The  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  significantly catalyzed hydrogen evolution in aqueous solution in the presence of sacrifice agent under irradiation of visible light ( $\lambda > 420\text{nm}$ ), even without Pt co-catalyst. Pt co-catalyst was critical for  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  material to exhibit higher photocatalytic activity, so far in this study. The apparent quantum yield was 0.2% for high purity  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  and 1.5% for Pt loaded- $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , competitive to that of visible-light-sensitive doped metal oxide and (oxy)nitrides photocatalyst.

Simultaneous evolution of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  was attempted by using  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  as  $\text{H}_2$ -evolving photocatalyst, combined with an appropriate  $\text{O}_2$ -evolving photocatalyst ( $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$  etc.). By employing the appropriate combination of  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  and the redox couple ( $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ ), simultaneous evolution of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  stably proceeded with higher rates.

[1] M. Maidhily, T. Tanabe, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 3790.

See more of: L04 Poster Session

See more of: L04: Photocatalysts, Photoelectrochemical Cells, and Solar Fuels 7

See more of: Physical and Analytical Electrochemistry, Electrocatalysis, and Photoelectrochemistry

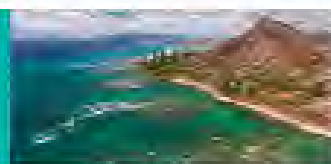
<< Previous Abstract | Next Abstract >>



# PRiME 2016

October 2 - 7, 2016

Honolulu, Hawaii



SEARCH

BROWSE

BROWSE BY SYMPOSIUM

AT-A-GLANCE

AUTHOR INDEX

CANCELLED PRESENTATIONS

3730

## Site-Selective Binary Alloy Nanoparticles Deposition on TiO<sub>2</sub> Nanorod for Acetic Acid Oxidative Decomposition Under UV-Vis Irradiation

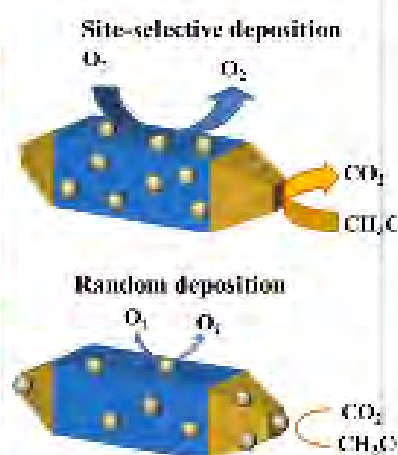
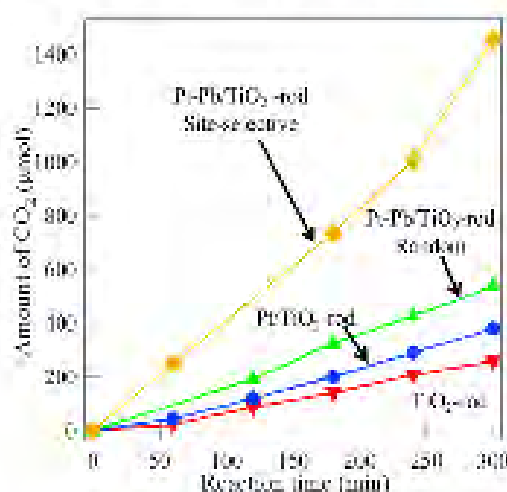
Friday, 7 October 2016: 11:20

310 (Hawaii Convention Center)

T. Tanabe, W. Miyazawa, T. Gurgj, M. Hashimoto, S. Kaneko, T. Ohsuka, and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Alloy nanoparticles (NPs) loaded TiO<sub>2</sub> photocatalysts have attracted considerable attention in recent years as a promoter of highly active photocatalysts under ultraviolet (UV) irradiation [1]. Many synthetic techniques have been utilized in preparation of binary alloy NPs loaded TiO<sub>2</sub>. However, control of deposition site for alloy NPs on TiO<sub>2</sub> is one of a challenging theme in TiO<sub>2</sub> study. Herein, we present that site-selective Pt-Pb NPs deposition on rutile TiO<sub>2</sub> nanorod by successive reduction of metal ions, photo-reduction of Pt<sup>4+</sup> and followed by microwave assisted polyol reduction of Pb<sup>2+</sup> (2-step method). The Pt-Pb NPs were site-selectively deposited on the reduction site on (110) surface of the rutile TiO<sub>2</sub> nanorod. The photocatalytic activity of rutile TiO<sub>2</sub> was significantly enhanced after Pt-Pb NPs loading for oxidative decomposition of AcOH in aqueous phase as shown in following figure. The AcOH was completely oxide to CO<sub>2</sub> and the CO<sub>2</sub> evolution of the site-selectively Pt-Pb NPs deposited TiO<sub>2</sub> was nearly six times higher than that of a bare rutile TiO<sub>2</sub> and three times higher than randomly Pt-Pb NPs deposited TiO<sub>2</sub>. The well mating of the reduction reaction site on photocatalyst, TiO<sub>2</sub>, and deposition site for co-catalyst, Pt-Pb NPs, induces efficient electron injection from photocatalyst TiO<sub>2</sub> to co-catalyst Pt-Pb NPs, promoting oxygen reduction reaction, reduction process of AcOH oxidative decomposition. The accelerated electron consumption in reduction process leads to smooth oxidative decomposition of AcOH at oxidation site. These findings suggest that the site-selective deposition of alloy NPs is a predominant way to bring out catalytic performance of co-catalyst alloy NPs on TiO<sub>2</sub>.

[1] T. Gurgj, A. J. Jaevagan, M. Hashimoto, T. Nozawa, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Myauchi, F. Matsumoto, *Appl. Catal B* 181 (2016) 475-480.



See more of: Solar Hydrogen Generation-IV  
See more of: L04: Photocatalysis, Photoelectrochemical Cells, and Solar Fuels 7  
See more of: Physical and Analytical Electrochemistry, Electrocatalysis, and Photoelectrochemistry

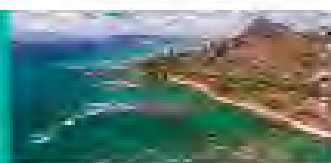


PRIME  
PACIFIC OCEAN RESEARCH  
INSTITUTE OF MATERIALS  
2016

PRIME 2016

October 2 - 7, 2016

Honolulu, Hawaii



SEARCH

BROWSE

BROWSE BY SYMPOSIUM

AT A GLANCE

WITH FRIENDS

CAVCELEF PRESENTATIONS

3922

## the Relationship Between Brightness of Aluminum Films Fabricated Using an $\text{AlCl}_3$ -1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride-Toluene Bath and Molecular Structure of Additives

Tuesday, 4 October 2016

Exhibit Hall 2 (Hawaii) Convention Center

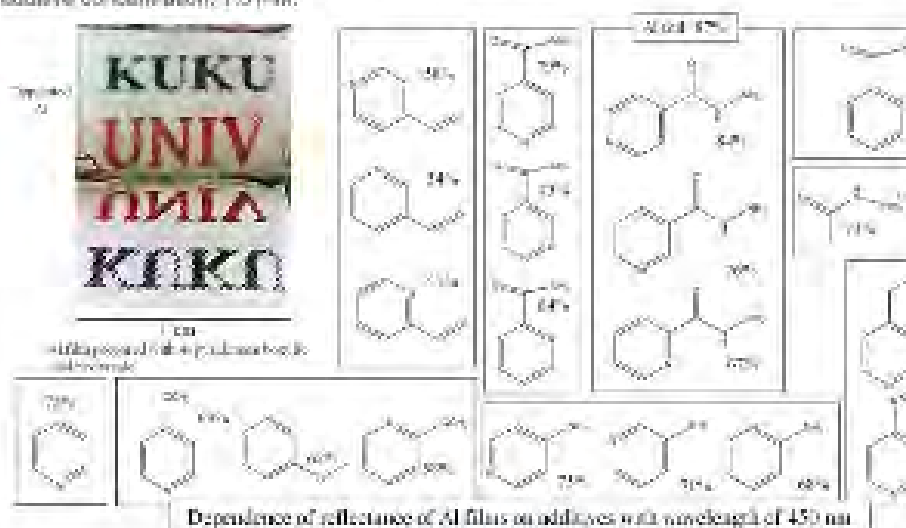
T. Guri, S. Kaneko, T. Tanabe, T. Ohsaka, and F. Matsuzawa (Kanagawa University)

In our previous study, we showed that the addition of 4-pyridinecarboxylic acid hydrazide (4-PCAH) to an  $\text{EMIC}/\text{AlCl}_3$ /toluene mixture improved the brightness of the deposited Al film [1]. The prepared Al films clearly reflect the characters on the surface so that the characters can be read. The reflectivity of the Al surface prepared with  $\text{EMIC}/\text{AlCl}_3$ /toluene/4-PCAH was 84% at 450 nm; to the best of our knowledge, this is the highest value achieved. In this study, to elucidate why the addition of 4-PCAH to the  $\text{EMIC}/\text{AlCl}_3$ /toluene bath effectively improves the brightness of the electrodeposited Al surfaces, a systematic series of molecules as additives were studied, and the results obtained for each molecule were compared carefully to determine the relationship between the brightness of the prepared Al surface and the molecular structure of the additive.

The effect of additives, such as 4-PCAH and its analogs, on the surface brightness, electrodeposition efficiency and chemical composition of prepared Al films was examined using SEM, visible light reflectance measurements and XPS. The decrease in the surface roughness of the Al films causes the high surface brightness. The strong relationship (Fig. 1) between the high brightness and molecular structure of the additives included in the bath was elucidated via a systematic study of various additives. 4-PCAH achieved the highest surface brightness of the electrodeposited Al films prepared with various additives used in this study.

[1] X. Fang, K. Uehara, S. Kaneko, S. Sato, T. Tanabe, T. Guri, F. Matsuzawa, *Electrochemistry* 84 (2016) 17-24.

**Figure 1.** (A) Micrographs of the Al film surfaces obtained by the electrodeposition of Al from  $\text{EMIC}/\text{AlCl}_3$ /toluene/4-PCAH baths, (B) Summary of the relationship between the reflectance of the prepared Al films at a wavelength of 450 nm and the molecular structure of the additive. Preparation conditions of the Al film: deposition time 2 h, constant current density 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , bath composition:  $\text{EMIC}/\text{AlCl}_3 = 33.3 / 66.7$  (mol%), toluene concentration, 8.25 M, additive concentration: 1.5 mM.



See more at: 2016 Prime Selection

Downloaded from https://pubs.aip.org/doi/pdf/10.1063/1.4968881



SEARCH

BROWSE

BROWSE BY SYMPOSIUM

AT-A-GLANCE

AUTHOR INDEX

CANCELLED PRESENTATIONS

3923

## **the Application of a Water-Based Hybrid Polymer Binder to a High-Voltage and High-Capacity Li-Rich Solid-Solution Cathode and Its Performance in Li-Ion Batteries**

Tuesday, 4 October 2016

Exhibit Hall 2 (Hawaii Convention Center)

K. Miyamoto, Y. Honma, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka (Kanagawa University), S. Ugawa, H. J. Lee, Y. Ootsuka (JSR Corporation), and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Recently, water-soluble and aqueous polymers (water-based polymers) have attracted much attention as binders for lithium ion batteries (LIBs) because of the need for low-cost materials and environmentally compatible electrode fabrication processes. For example, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), which is listed as a carcinogenic chemical with reproductive toxicity is often used as a solvent to prepare a slurry (cathode material particle/conducting carbon additive/conventional polyvinylidene difluoride (PVdF) binder/ NMP solvent) employed in the fabrication process of electrode films on current collectors; this slurry should be recycled without releasing it to the atmospheric environment. Therefore, switching from a nonaqueous-based fabrication process to an aqueous-based process has been widely investigated. The hurdles in developing water-soluble and aqueous polymer binders for use in cathodes in LIBs are still high; improvements are necessary to increase the resistance to electrochemical oxidation and dissolution of metal oxide surfaces in water. In order to overcome these problems, a variety of polymer materials have been applied in the fabrication of cathodes with water-based slurries.

In recent years, Li-rich solid-solution layered cathode materials comprising layered  $\text{LiMO}_2$  (M: transition metals) and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  have attracted much interest because some materials exhibit capacities as high as  $250 \text{ mAh g}^{-1}$  in the voltage range of 2.0 and 4.8 V. These materials are charged to above 4.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) to fully activate the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  component, and after activation, the cathodes are charged to 4.5 V to reach discharge capacities over  $250 \text{ mAh g}^{-1}$ . To use these promising high-voltage and high-capacity cathodes in the next-generation Li-ion batteries prepared in environmentally compatible electrode fabrication processes with a water-based binder, water-based binders having high

resistances to electrochemical oxidation during charging process should be developed. In this study, an aqueous hybrid polymer (TRD202A, JSR), which was composed of acrylic polymer and fluoropolymer, was selected as a binder for the Li-rich solid-solution layered cathode material  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.18}\text{Li}_{0.20}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ . A cathode prepared with  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.18}\text{Li}_{0.20}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  particles, TRD202A binder, CMC and conductive carbon additive was tested and analyzed for charge/discharge capacity, cycle stability, rate performance, mechanical resistance, resistance of electrochemical oxidation, and changes of the surface composition and structure after water-treatment used for preparing water-based slurry. The water-based TRD202A cathode binder is a water-based emulsion and is designed with a unique hybrid polymer developed from acrylic polymer and fluoropolymer to satisfy both the requirements of high adhesion and chemical and electrochemical resistances. Wu and co-workers have already reported an application of the TRD202 binder in a Li-rich solid-solution cathode. They mentioned that the TRD202A binder can be used for high-voltage cathodes in the voltage range of 2.0–4.6 V [1], and its thermal stability is equivalent to that of PVdF. However, they have not examined the water-based binders for charge/discharge capacities, long cycle stability, rate performance, mechanical resistance, resistance of electrochemical oxidation, or changes of the surface composition and structure after water-treatment used for preparing the water-based slurry. We have examined in depth the above points with the Li-rich solid-solution cathode  $(3/5)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1/5)\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2 \cdot (1/5)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ .

[1] Wu Q, Ha S, Prakash J, Dees DW, Lu W (2013) *Electrochim. Acta* 114:1-6



PRIME 2016

October 2 - 7, 2016

Honolulu, Hawaii



SEARCH

BROWSE

BROWSE BY SYMPOSIUM

AT-A-GLANCE

AUTHOR INDEX

CANCELLED PRESENTATIONS

3924

## Development of Metal Oxide-Supported Metal and Ordered Intermetallic Nanoparticles to Enhance the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC

Tuesday, 4 October 2016

Exhibit Hall 2 (Hawaii Convention Center)

F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto (Kanagawa University)

Recently, there has been an increased interest in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). PEMFCs have energy conversion efficiencies as high as 80%. However, the durability of PEMFCs has been recently recognized as one of the most important issues to be addressed before the commercialization of PEMFCs. Pt surface area loss due to carbon corrosion and Pt nanoparticle (NP) dissolution from the carbon support and/or aggregation on the carbon support are considered one of the major problems to address. Carbon black (CB) is normally used as a support material for the Pt catalyst to maximize the mass activity of the catalyst. However, the oxidized sites of the CB accelerate the degradation of the support material for Pt NPs. The CB will oxidize at edge sites because polar functional groups can form at those sites. The polar functional groups will be further oxidized and finally corroded away. Recently, carbon nanotubes (CNTs) have been proposed as promising support materials for Pt NPs because the CNT supports exhibit high conductivity and mass transport capability as well as high chemical stability. However, there are no novel binding sites for adsorbing Pt ions on the CNT surfaces, although the surfaces of CNT are composed of non-oxidized graphitic carbon. Usually, functional groups are generated on the external walls to make the binding sites for Pt source using harsh oxidative treatments, such as refluxing in  $\text{HNO}_3$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ . However, the treated CNT surfaces will suffer serious carbon corrosion under conditions such as low pH, high potential, high humidity, and high temperature ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ). A new methodology for the deposition of catalyst NPs on CNT surfaces should be developed that satisfies both requirements for high NP dispersion and chemical stability. Recently, nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  as a catalyst support has received increasing attention due to its inherent stability in the electrochemical environment, its commercial availability, and its enhancement of electrocatalytic activity due to its corrosion resistance and the synergistic effect between NPs and  $\text{TiO}_2$ . We considered the

preparation of PtPb/ $\text{TiO}_2$  on cup-stacked carbon nanotube (CSCNT) to enhance the oxygen reduction reaction (ORR). CSCNTs are tubular carbon nanostructures with a stacked cup arrangement of graphene layers. Therefore, the edges of the graphene layers are densely exposed on the surface of the CSCNT. The graphene edges are used as scaffolds to thoroughly coat the CSCNT surface with  $\text{TiO}_2$  layers. The PtPb ordered intermetallic NP electrocatalyst was selectively deposited on the  $\text{TiO}_2$  layers. The CSCNT functions as an electron conducting path. Recently, we reported that PtPb/ $\text{TiO}_2$  showed enhancement of electrocatalytic activity for the ORR [1]. The nature of the support, the composition of catalytic sites, the sites' interaction with the support, and the electronic structure of the catalytic sites all most likely influenced the observed electrochemical behavior. In this study, PtPb NPs were chemically deposited on small, thin  $\text{TiO}_2$  layers that were prepared on CSCNTs. The unique catalytic property of PtPb ordered intermetallic NPs and the strong interaction between PtPb NPs and  $\text{TiO}_2$  layers successfully achieved the enhancement of ORR in acidic aqueous solutions. The improved ORR performance of PtPb NPs/ $\text{TiO}_2$ /CSCNT is not an effect of the CSCNT support material. Rather, the higher performance is due to the interaction between PtPb NPs and  $\text{TiO}_2$ . The CSCNTs can provide a large amount of structure to PtPb NPs on  $\text{TiO}_2$  on the CSCNT surface.

[1] T. Gunji, G. Saravanan, T. Tanabe, T. Tsuda, M. Miyauchi, G. Kobayashi, H. Abe, F. Matsumoto, *Catalysis Science and Technology*, **2014**, *4*, 1436.



## 28th Conference of European Comparative Endocrinologists, Leuven, Belgium (2016)

### Localization of two crustacean female sex hormones in the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

Sayaka Kotaka<sup>1</sup>, Naoaki Tsutsui<sup>2</sup>, Tsuyoshi Ohira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan; <sup>2</sup>Ushimado Marine Institute, Faculty of Science, Okayama University, Japan

The sex differentiation in crustacean is well known to be controlled by an androgenic gland hormone. Recently, another hormone, crustacean female sex hormone (CFSH), has been discovered. This novel hormone was purified from the female eyestalk of the blue crab *Callinectes sapidus*. Gene knockdown of *C. sapidus* CFSH (Cas-CFSH) by RNA interference was shown to inhibit the appearance of the female reproductive characteristics. Therefore, it has been thought that CFSH controls female secondary sex characteristics. In order to elucidate the localization of the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus* CFSH (Maj-CFSH) producing cells, here we cloned two Maj-CFSH cDNAs and subsequently analyzed gene expression of the two Maj-CFSHs by *in situ* hybridization. The eyestalk and ovary were dissected from the adult prawns. All tissues were flash-frozen in liquid nitrogen, and those total RNAs were extracted. The eyestalk and ovarian cDNAs were synthesized by reverse-transcription reaction. An eyestalk CFSH (Maj-CFSH\_ES) and an ovarian CFSH (Maj-CFSH\_OV) cDNAs were cloned by 5'- and 3'-RACE. The Maj-CFSH\_ES cDNA consisted of 1,050 bp including a 5'-untranslated region (UTR) (23 bp), an open reading frame (ORF) (735 bp), and a 3'-UTR (292 bp). The ORF was conceptually translated into a putative prepropeptide comprising 244 amino acid residues, consisting of a signal peptide (SP) (34 residues), a CFSH-precursor-related peptide (CPRP) (44 residues), a processing signal (2 residues) and Maj-CFSH\_ES (164 residues). Maj-CFSH\_OV cDNA consisted of 942 bp including a 5'-UTR (130 bp), an ORF (678 bp), and a 3'-UTR (134 bp). The ORF encoded a putative prepropeptide comprising 225 amino acid residues, consisting of a SP (24 residues), a CPRP (35 residues), a processing signal (2 residues) and Maj-CFSH\_OV (164 residues). Although both of mature Maj-CFSH\_ES and Maj-CFSH\_OV showed low amino acid sequence identities to Cas-CFSH (38%), eight conserved Cys residues were observed in the two molecules. The two Maj-CFSH cDNAs were used as templates for syntheses of antisense and sense cRNA probes to detect Maj-CFSH\_ES and Maj-CFSH\_OV mRNAs. The eyestalk and ovary were fixed in Bouin fixative for overnight at 4°C. The fixed eyestalk and ovary were embedded in paraffin and sectioned at a thickness of 10 µm. The section was subjected to *in situ* hybridization. The antisense probe of Maj-CFSH\_ES was hybridized with large neurosecretory cells around medulla terminalis and medulla interna (X-organ), and small neurons around medulla externa. No signal was detected in the negative control, in which the sense probe was employed. This result suggests that Maj-CFSH\_ES is thought to be synthesized in the X-organ and then secreted from the sinus gland as well as sinus gland hormones. The Maj-CFSH\_OV antisense cRNA probe was hybridized with the oogonia and immature oocytes of the mature ovary, but not with any cells of the immature ovary. This result suggests that Maj-CFSH\_OV might be involved with ovarian maturation in *M. japonicus*. Biological functions of Maj-CFSH\_ES and Maj-CFSH\_OV are still unclear. Now, we are producing recombinant Maj-CFSH\_ES and Maj-CFSH\_OV in order to characterize those biological activities.

**Purification of two vitellogenesis-inhibiting hormones from the Southern rough shrimp *Trachysalambria curvirostris* and isolation of cDNAs encoding their precursors**

Masafumi Hanazuka, Keisuke Kaji, Yukihiko Yoshida, Tsuyoshi Ohira

*Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan*

Vitellogenesis is an essential physiological event in the reproduction of oviparous animals. Various nutritive materials including carbohydrates, proteins, lipids, minerals, and vitamins destined for utilization in embryonic development are accumulated in the oocytes during this process. In crustaceans, vitellogenesis is negatively regulated by a neuropeptide, vitellogenesis-inhibiting hormone (VIH), which is synthesized in and secreted from the X-organ/sinus gland complex in the eyestalk. Until now, the intensive researches have been conducted to search VIH in the commercially important penaeid shrimp species, whereas the Southern rough shrimp *Trachysalambria curvirostris* has never been used as an experimental animal. In order to characterize multiple VIH molecules from *T. curvirostris*, one hundred eighty six sinus glands were dissected under stereo microscope and subsequently peptides were extracted. The extract was applied to reversed-phase HPLC (RP-HPLC). Measurement of MALDI-TOF mass spectra of all the peak fractions recovered from RP-HPLC revealed that two fractions contained candidate molecules for VIHs, since their molecular weights ranged from 8,000 to 9,500 Da. The two fractions were separately subjected to N-terminal amino acid sequence analysis, which identified more than 51 amino acid residues. The two peptides showed considerable sequence similarity to VIHs characterized from other penaeid shrimp species. In this study, the two peptides were designated as Trc-VIH-I and -II, respectively. Since these sequences were not complete, cDNA clones encoding the Trc-VIH-I and -II precursors were cloned by RT-PCR coupled with 5'- and 3'-RACE. The Trc-VIH-I cDNA consisted of 648 bp including a 5'-untranslated region (UTR) (66 bp), an open reading frame (ORF) (327 bp), and a 3'-UTR (195bp). The Trc-VIH-II cDNA consisted of 646 bp including a 5'-UTR (63 bp), an ORF (354bp), and a 3'-UTR (229 bp). The mature Trc-VIH-I and -II were thought to consist of 72 amino acid residues containing six conserved cysteine residues and possess an amidated C-terminus. The mature Trc-VIH-I and -II showed sequence identities 63.0% and 74.3% to Liv-SGP-G (one of six VIHs in *Litopenaeus vannamei*), 59.3% and 72.9% to Maj-SGP-VII (one of six CHH/VIHs in *Marsupenaeus japonicus*) and 58.6% and 66.7% to Mej-SGP-III (one of three VIHs in *Metapenaeus joyneri*), respectively. In RT-PCR analysis of tissue-specific gene expression of Trc-VIH-I and -II, both transcripts were detected only in the eyestalk. This is the first report that VIH cDNAs have been cloned from a shrimp species belonging to the genus *Trachysalambria*. Therefore, these amino acid sequences provide us for understanding molecular evolution of VIH in penaeid shrimps.

## 28th Conference of European Comparative Endocrinologists, Leuven, Belgium (2016)

### Chemical synthesis and biological activity of crayfish gonadotropin-releasing hormone (pcGnRH) analogs

Junya Kogure<sup>1</sup>, Hidekazu Katayama<sup>2</sup> and Tsuyoshi Ohira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan; <sup>2</sup>Department of Applied Biochemistry, School of Engineering, Tokai University, Japan

Gonadotropin-releasing hormone (GnRH) is a neuropeptide known to regulate and maintain reproductive functions and conserved in both vertebrate and invertebrate species. The primary structure of pcGnRH is pQSYHFSLGWKP-NH<sub>2</sub>, which is different from the known forms of the vertebrate and invertebrate GnRH family. Recently, new GnRH molecule has been purified from the ovary of the American crayfish *Procambarus clarkii* and its structure was determined. This was the first GnRH molecule from crustacean species. Interestingly, the crayfish GnRH (pcGnRH) showed stimulating effect on the ovarian maturation. In this study, to develop the pcGnRH agonist having

higher activity, three pcGnRH analogs ( $D$ -<sup>leu</sup><sup>8</sup> pcGnRH and pcGnRH ethylamide,  $D$ -<sup>leu</sup><sup>8</sup> pcGnRH ethylamide) were designed based on mammalian LH-RH analogs, prepared by the chemical synthesis, and applied to an *in vivo* bioassay. There were five experimental groups which include:

(1) a control group injected with saline solution ; (2) a group injected with 1 µg/g BW synthetic native pcGnRH ; (3) a group injected with 1 µg/g BW synthetic  $D$ -<sup>leu</sup><sup>8</sup> pcGnRH ; (4) a group injected with 1 µg/g BW synthetic pcGnRH ethylamide ; (5) a group injected with 1 µg/g BW synthetic  $D$ -<sup>leu</sup><sup>8</sup> pcGnRH ethylamide. These groups were used immature female freshwater prawn (average 3.5 g body weight). Freshwater prawns were maintained in 3-liter aquaria in water that removing the chlorine at room temperature (25 °C). A commercially available diet for freshwater prawn was fed to the animals once daily. In addition to these groups, the group which both eyestalks were removed is used to group of positive control. Eyestalk ablation possibly increases the expression level of GnRH and activates the GnRH signaling pathway in the ovary of decapod crustaceans. Freshwater prawn is covered with clearly shell. Therefore, the maturity stage of ovary is easy to observe. Hepatopancreas were dissected out from the injected animals at 12 days after injection and expression of vitellogenin amplified by PCR were measured by gel electrophoresis. Native pcGnRH injection group was confirmed many clear bands compared with saline injection group. Three pcGnRH analogs injection groups were not confirmed many clear bands.

As these results, we will carry out injection experiments with three synthetic pcGnRH analogs. And assay these biological activities with quantitative PCR. In the near future, we are going to perform injection experiments in other crustacea with three synthetic pcGnRH analogs.

# メタン触媒化学の革新-高難度への挑戦

(神奈川大) <sup>うえだ わたる</sup> 上田 渉

メタン資源利用の背景とこれまでの触媒化学的なメタン分子変換の研究、そして分子変換を成し遂げるための課題を考える。高難度であるため、挑戦にはこれまでに無く広い触媒化学の集積とあたらしい視点で触媒を設計する必要がある。これはまさしく触媒に革新をもたらすことになる。

メタン・化学利用・メタン反応設計戦略  
uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田 渉)

## 1. 緒言

今ほど炭素資源の動向が読めない時はないのではない。いろいろな要因が複雑に絡み合っているせいであろう。しかし、近い将来には様々な炭素資源、すなわちバイオマス、石炭、石油、メタンなどがバランスよく活用されるような資源利用体制が到来するのは確実と言えよう。それは、それぞれの資源によって炭素-水素結合、炭素-炭素結合や炭素-酸素結合などの数や質が異なるので、それを活かし、無駄なエネルギーを加えることなく利用する方向が求められるからである。その中でメタンは最も単純であり、炭素に対して水素の割合が最も高い資源である。従って、メタンは炭素-炭素結合がない分、水素の製造には向いている。すなわちエネルギー・水素利用である。しかしそれだけではなく、メタンから直接炭素-炭素結合や炭素-酸素結合をつくり、軽炭化水素、含酸素化合物を合成する道を積極的に進めることも望まれるところである。他の資源において複数の炭素-炭素結合を切断して軽炭化水素をつくるよりも有利になり得るからである。

しかしながら、メタンはその分子の特性で極めて反応性が低く、簡単には分子変換を起こさない。これまでの技術を顧みれば、メタン化学利用プロセスでは多くのエネルギーが費やされ、これをよしとしないものの、技術としては成立してきた。今、ここでの革新が求められている。二酸化炭素問題を前提にしなくても、よりエネルギー投入が少なく、効果的にメタン化学利用ができればそれに越したことはない。これには新しい触媒化学が必要である。

## 2. メタン触媒化学の展開

メタンの分子変換はまさに高難度反応である。同時に誰しもがなんとかしてみたいと思う反応でもある。これまで、多くの触媒開発研究がなされ、学術的な蓄積はなされてきた。列挙すればきりが無いが、酸化反応(酸素の化学)に絞って見ても、実に多い。高温でのメタン酸化カップリング反応は約 30 年前

の研究ブームの後、火は消えることなく続いているが、進展は少ない。メタン酸化によるメタノール合成はある程度の反応条件を設定すれば可能であるが、本質的な触媒反応で進行していることは少なく、それ故に引き続く展開が見られなかった。最近、 $\text{Cu}_2\text{O}$  クラスタ内包ゼオライトで少量ながら選択性よく定常的にメタンを酸化してメタノールにでき、注目を集めつつある。今、様々な国で同様の検討が進んでいる。ここで着目すべき点は、メタンモノオキシゲナーゼの Cu の活性中心との類似性をゼオライトで展開できつつあること、またメタンの取り込みやゼオライトケージでのメタン捕捉の可能性などでも類似性が見て取れる。問題はメタノール脱離が遅いことである。いずれ何らかの方法が導入されれば、収率の向上の可能性は高い。一方、メタンモノオキシゲナーゼをモデルに錯体触媒を構築する研究は長い歴史があり、着実な進展はあるが、触媒的な反応に持ってくるまでの道のりは長いように見える。しかし、この中で発見されるであろう触媒化学は必ず、先のゼオライトのケースのように応用され、革新的な触媒への発展することになる。他にも、低温直接メタン部分酸化による水素合成や酸化的カルボニル化など望まれる反応は多くある。

## 3. 挑戦への課題

メタンの反応性が極めて低いことからメタンの C-H 結合活性化をいつい先に考え、触媒を発想してしまいがちである。もちろん C-H 結合活性化なしに反応は成立しないが、すでにある触媒であっても C-H 結合活性化はできるが、メタンが近接しないために十分な反応速度が出なかったり、前述のように生成物が触媒サイトを不活性化したり、さらには生成物の逐次反応が容易に進行したりするため触媒反応が成立しないことも多々ある。特に、メタンからメタノールの反応性の差は極めて大きく、従来を越えた総合的な触媒設計戦略が必要である。これは酸化反応の例に留まらない。

くり返しになるが、今求められるのはメタン資源の高度利用を可能にする化学技術の発展である。科学技術振興機構(JST)は、このような背景のもと、従来にないメタン利用プロセス開発を目的に、その鍵となる革新的触媒の創出を推進するプロジェクト(CREST, さきがけ)を開始した。触媒学会の活動においてもメタンの化学研究は重要な位置にあり、今後幅広い展開が進むであろう。果敢なる挑戦を、そして触媒の革新を期待したい。

## 1. 固体触媒開発の難しさ

固体触媒は化学産業で幅広く利用され、現在では光触媒や燃料電池触媒の開発研究が活発であり、またメタンを直接的化学利用できるようにする触媒反応（メタンの低反応性のため高難度反応と呼ばれたり、これまで長く取り組まれてきたが実現していないので夢の反応とも呼ばれている）の研究が活発化（現在、国立研究法人化学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業(CREST)で革新的触媒と略す研究プロジェクトが進行中）している。これらに加え、固体触媒の代表的スーパーマンである白金に頼ることなく、どこにでもある普遍元素を使って同等の機能かそれ以上のものを作り出そうとする挑戦的な研究も広がっている。以上のような次代を担う触媒の開発研究のみならず、すでに工業化している触媒の改良も日々なされている。これは、例えば年間300万トンの生産プロセスで触媒の改良で1%でも性能が上がれば3万トンの改善が図られ、資源的・環境的インパクトも遡減できるからである。しかしながら、すでに長い期間の研究の中で最適化してきた固体触媒に更なる高み、不連続的な進展を求めるようなことは容易ではない。

固体触媒開発の容易ならざる理由は、個々の触媒作用の詳細がはっきりしている訳でもなく、構成元素の役割も明確でないことが多く、さらには物質の構造が不定であることもあり、さらにその上に構成成分の数が多くなっている典型的な複雑物質であるという状況の中で、これをさらに新たに見つけよう、またもっと良くしようと言うのであるから、言わずとも知れたことである。しかし、社会の触媒への要求は強く、研究者は日々研究を重ねている。その方法論は決して斬新ではなく、これまでの方法を踏襲していることがほとんどである。研究者は旧然とした今の開発方法論から脱却しないと良いものが見えないと思っていて、新しい方法論を望んでいる。従来の枠を超えた方法で、新しい触媒開発の視点を与えてくれる方法を望んでいる。そのような中で、触媒イオンフォマティクスに注目が集まっている。

## 2. 固体触媒開発の一例を辿る

金属酸化物触媒、特に酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )

触媒を中心にした気相プロピレン選択酸化反応の触媒開発の事例を辿った上で、触媒イオンフォマティクスを考えてみたい。有機物の選択酸化は基本的にC-H結合の活性化と切断(脱水素)と酸素原子を分子に取り込ませる酸素付加反応、そして水の生成反応の組み合わせで成り立つ。これは触媒酸化の基本であって、詳細な反応機構(マイクロキネティクス)を与えるものではないが、最小限必要な触媒機能を示してくれる。 $\text{MoO}_3$ は表面では容易に配位不飽和状態(反応物の吸着部位を与える)になり、その周りには電子状態が異なり様々な反応性(脱水素、酸素付加)を示す酸素原子が位置する。そのため多くの有機物の選択酸化の触媒となる。しかし、基本要件を満足しているだけでは良い触媒とはならず、より性能を高める必要がある。この際に利用されるのが複合効果と呼ばれる方法論である。すなわち一つの機能に秀でた物質、例えば脱水素に優れた物質( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )を $\text{MoO}_3$ と複合すると両方の機能が効果的に相まって成績の良い触媒に変貌する。実際にこのことは触媒開発の中での常套手段として利用されてきたが、上述のような理屈があつて進められてきた訳ではなく、とにかく様々なものとの複合体を作り触媒テストして、その効果を確かめる具合である。しかし、これは成功し、さらに役割分担を求めて第3の元素( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )入れ、高活性化へとつながった。さらに活性元素の効率利用や酸素分子活性化の役割分担をかねて機能性担体(別の元素利用)の導入(これも結果としての説明である)が成立し、当初とは2桁の違いで性能が良くなり、工業化に至っている。いまでは構成元素は10種以上に及ぶ。

以上のような一例から触媒イオンフォマティクスと関連して何が言えるか。第1に触媒開発においては起点触媒情報が重要で、先の結果を左右する。現実の触媒開発の現場では研究者が日々の結果の中で起点触媒の選択が間違いでなかったことを確認し、先に進んだ。次に重要な点は、触媒開発では詳細な反応機構(マイクロキネティクス)は必要なかった(実際にはなかった)ことである。なくてもできる事実は重い。しかし、これは不思議ではなく、触媒反応実データ取得が補っていたと言える。また、同様の理由で、固体触媒が触媒作用条件下でどのような物質ダイナミッ

ク状態になっているかの詳細情報も事実上ない形で触媒開発は進む。

これである程度の性能の触媒は生み出され、工業化に至るケースもあるが、より性能の高みを求めることが常で、この先では不連続な進展が多々見られる。前述の機能性担体がそうである。偶然の発見である。複合化を目指しているときは元素間の組成は大きく変化させることはないが、全く違う元素を入れるときは少なくするのが通常感覚で、大量に入れることで成立させようとする感覚は開発の中では生まれにくい。しかし、このような不連続に近い展開は実際に起こった。触媒イオンフォマティクスではどうであろうか。偶然の発見は単純に人知なるが故の見落とし、見過ごし、経験知集積に伴う無視への反転に過ぎない可能性も十分にある。そうであると見れば、触媒イオンフォマティクスは大いに活躍できるのではないか。

### 3. 触媒イオンフォマティクスの挑戦課題

人が着実に進めてきた触媒開発では、実際には書ききれないほどの血の滲む思いがあるが、それをフィルターにかけて眺めると以外とスムーズに進められることが以上のような例から分かる。この点は触媒イオンフォマティクスが十分機能できることを支持している。一方、血の滲む思いの一例は、触媒性能がある程度出て、つぎは目標に近づけようとするとき、今まで選んだ元素組成では負の部分（例えば生成物が多くなると反応阻害や想定していない生成物逐次反応が進行するなど）が顕在化し、初期設定に戻らないといけなときである。触媒イオンフォマティクスはこの部分も織り込んでいけるかどうか。もう一つの血の滲む思いは、触媒調製である。思い通りなることは少なく、様々につまずくことも多い。従って、できる範囲のことで先に進める形になるので、出来上りのものはその条件設定での自然のものになっている。この点は想定と大きなギャップを生み出す可能性が高く、触媒イオンフォマティクスでも同様の課題となると思われる。しかし、想定通りのものを成立させる合成方法論まで提示できれば良い。

最後に、以下のような選択酸化触媒の事例を紹介して、触媒イオンフォマティクスが取り組むことができる課題として例示しておきたい。

アクロレインを気相酸素酸化してアクリル酸を合成する触媒である。触媒の基本体は  $\text{MoO}_3$  である。酸化バナジウムが有効な複合体で、 $\text{Mo}$  より元素組成が少なく、 $\text{Mo}$  が還元されるような条件で複合体をつくと触媒活性が非常に高いこ

とが日本で見いだされた。触媒機能を発揮させる上で水を反応ガスに添加することが必須で、触媒には  $\text{Cu}$  や  $\text{W}$  が加えられて改善され、工業化に至っている。収率は90数%である。このような条件を満足する形で触媒を合成すると特徴的な結晶構造体が得られ、最終的にはこのものの活性基本構造が明らかにされた。この構造は結晶構造データベースにあるものであるが、触媒の構成元素でははじめてである。単結晶で取り出した触媒は工業触媒を凌駕する選択性で、結晶構造中の元素の配置と活性酸素発生の機構が量子化学計算で明確となり、 $\text{Cu}$  や  $\text{W}$  の役割も明確になっている。

以上の開発と研究の進展を触媒イオンフォマティクスでアクロレイン気相酸素酸化触媒データを一切排除して再現したい。起点触媒は  $\text{MoO}_3$  であり、反応はアクロレインを気相酸素酸化してアクリル酸であり、反応機能は不明の条件である。触媒反応テストは最低限の数とする。理想的に構築された触媒イオンフォマティクスは  $\text{MoO}_3$  触媒での反応のマイクロキネティクスを量子化学計算で導き、それをベースにイオンフォマティクスの  $\text{V}$  を最適複合相手であることを速やかに見だし、ついで活性な酸素を発生させる上で必要な各元素の電子状態を量子化学的に限定し、さらには  $(\text{Mo-O-V})_n$  のローカル構造を提示することになる。これを満足する結晶構造体を結晶構造データベースから導き、実験で得た結晶構造体に辿り着く。ここまで来れば酸素活性種形成に影響する元素として  $\text{Cu}$  や酸性質へ影響する元素として  $\text{W}$  の添加物も必然的に見いだされよう。さらには  $\text{W}$  が見いだされれば、同時に水の添加効果の優位性も見いだされるであろう。ここまでの想定されるシナリオである。

課題はこれからである。現状の90数%の収率を99%越えにするにはどうするのか。10を100にする課題で、冒頭に書いた通り今強く求められるものである。この領域は人の作業で生まれるものとは到底思えず、触媒イオンフォマティクスの関与が不可欠である。

次の課題は、これまで気相反応であったが、液相反応で実施する上での最適触媒は何か？このアプローチは気相反応で学習した知識は使えるのかどうか。この発展形は意外に難しい。

もう一つは、類似するが異なる反応物の場合である。アクロレインの代わりにメタクロレインを反応物とした場合の触媒探索である。アクロレインにメチル基が一つついただけであるが、反応性は大きく変わり、余分な反応部位が一つ増えただけで求められる触媒機能は全く異なる。これを成し遂げるために学習するデータはないので、全く新しいことが必要である。できるか？

平成28年度 星薬科大学公開講座

# 「先端科学創造シンポジウム」

講演会シリーズ〈20〉

海洋生物に医薬リードを求めて



神奈川大学特別招聘教授  
上村 大輔



## 要旨

自然界には人間の英知を遥かに凌駕する特異な化学構造の有機化合物が存在し、生物に対して切れ味鋭く作用します。このような天然有機化合物を研究対象とし、最前線の手段を駆使して生命現象の理解と、基礎概念の構築を目的に研究を展開しています。本講演では、特に海洋生物に着目した医薬リードの探索研究を紹介します。新鮮味のある化学構造と、目を見張る生物活性に特徴があり、実際に医薬品となった化合物も例示します。

## 募集のご案内

- 日時■ 平成28年5月18日(水)、午後3時30分～5時
- 会場■ 星薬科大学メインホール(裏面地図参照)
- 対象■ 16歳以上の方 100名(定員を超えた場合は抽選)  
本講座は、星薬科大学学生と一緒に受講となります。
- 費用■ 無料
- 申込方法■ 往復はがき(往信)に①「星薬科大学公開講座」②住所、③氏名(ふりがな)、④年齢、⑤性別、⑥連絡先電話番号をご記入ください。  
※返信欄に申込者の住所、氏名をご記入ください。  
※品川区ホームページから電子申請もできます。
- 募集期間■ 4月11日(月)～5月6日(金) 必着
- 申込み  
問い合わせ■ 品川区文化観光課 生涯学習係  
〒140-8715 品川区広町2-1-36 ☎03-5742-6837(直通)

共 催 星薬科大学／品川区

う え む ら だ い す け  
上 村 大 輔 先生 プロフィール

神奈川大学特別招聘教授

略歴：(2016年4月1日現在)

- 1968年3月 名古屋大学理学部化学科卒業
- 1973年4月 名古屋大学大学院理学研究科博士課程単位取得満期退学
- 1973年4月 名古屋大学理学部助手
- 1975年5月 理学博士(名古屋大学 理学第221号)
- 1979年4月 静岡大学教養部助教授
- 1982年6月～9月 ハーバード大学客員研究員
- 1991年4月 静岡大学教養部教授
- 1995年10月 静岡大学理学部教授
- 1997年10月 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻教授
- 2008年4月 慶應義塾大学理工学部生命情報学科教授
- 2011年4月 神奈川大学理学部化学科教授
- 2016年4月 神奈川大学特別招聘教授 現在に至る
- 2008年4月 名古屋大学名誉教授 現在に至る
- 1991年～2000年 財団法人相模中央化学研究所研究顧問併任
- 2004年～2006年 国際純正・応用化学連合 第25回天然物化学国際会議・  
第5回生物多様性国際会議 組織委員長(2006年京都開催)

薬用植物園や歴史資料館を自由に見学できます。



## 星薬科大学

〒142-8501 品川区荏原2-4-41

交通：東急池上線「戸越銀座駅」下車  
徒歩8分  
都営浅草線「戸越駅」下車  
徒歩10分  
東急目黒線「武蔵小山駅」下車  
徒歩12分

電話 03-3786-1011 (代)



科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)平成28~32年度

領域略称名

生合成  
リデザイン

# 生物合成系の 再設計による 複雑骨格機能分子の 革新的創成科学

キックオフシンポジウム

入場  
無料

2016

9/10. **薬学講堂** 14:00~17:30  
sat

事前登録不要

## プログラム

- |               |   |               |  |
|---------------|---|---------------|--|
| 13:30         | 受付開始  | 15:50 - 16:10 | 休憩   |
| 14:00 - 14:30 | 阿部 郁朗 (東大院薬)<br>「領域代表挨拶」                                  | 16:10 - 16:50 | 浅野 泰久 (富山県大工、ERATO浅野酵素活性分子プロジェクト研究総括)<br>「酵素活性分子の探索」 |
| 14:30 - 15:10 | 及川 英秋 (北大院理)<br>「天然物生合成マシナリーから生合成リデザインへ:<br>細菌による驚異的異種発現」 | 16:50 - 17:30 | 上村 大輔 (神奈川大学特別招聘教授、名古屋大学名誉教授)<br>「天然物の化学—魅力と展望」      |
| 15:10 - 15:50 | 梅野 太輔 (千葉大院工)<br>「人工生合成経路の進化デザイン」                         | 17:45 - 19:45 | 懇親会 (東京大学薬学系総合研究棟10F大会議室)<br>※懇親会への参加費は5000円となります。   |

[ お問合せ ] 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院薬学系研究科 天然物化学教室 領域事務担当: 淡川 孝義  
電話: 03-5841-4743 E-mail: biosynthesis@mol.f.u-tokyo.ac.jp

主催 / 新学術領域研究「生物合成系の再設計による複雑骨格機能分子の革新的創成科学」総括班 協賛・共催 / 日本化学会、日本薬学会、日本農芸化学会

## 有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの分解・再資源化反応の開発

(神奈川県大学理学部) 堀 久男

### はじめに

炭素原子とフッ素原子から形成される有機フッ素化合物は耐熱性、耐薬品性、界面活性等の優れた性質を持ち、産業界はもとより我々の生活にも欠かすことのできない化学物質である。その種類は低分子化合物から高分子化合物まで多岐にわたる。分子量が百程度の化合物は冷媒に、数百程度の化合物は界面活性剤や表面処理剤に、数万以上の化合物、すなわちフッ素ポリマーはパッキン等の汎用品はもちろんのこと、イオン交換膜、光ファイバー、レジスト等の先端材料として利用されている<sup>1)</sup>。このように高い機能性を持つ一方で、環境残留性が高いことや、廃棄物の分解処理が難しいこと、さらには一部の化合物には生体蓄積性があるといった負の側面が近年になって顕在化しつつある<sup>1-5)</sup>。

有機フッ素化合物の環境負荷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 (F<sup>-</sup>) まで分解できれば、既存の処理技術によりフッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) に変換できる。CaF<sub>2</sub> 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、産出が特定国に偏在し、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 (図 1)。この場合、穏和な条件で F<sup>-</sup> まで分解することが重要である。これまでも電子線照射やプラズマ等の高エネルギー的な手法を使えばフッ素ポリマーさえも分解することは知られていた。しかしその場合、毒性が非常に高いペルフルオロイソブチレン (CF<sub>3</sub>C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>、PFIB) や温暖化係数が二酸化炭素の数千倍のテトラフルオロメタン (CF<sub>4</sub>) 等の有害ガスの発生が懸念されている。

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルスルホン酸類 (一般式 C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>H) およびペルフルオロカルボン酸類 (PFCA 類、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>COOH)、およびそれらの関連物質について、ヘテロポリ酸光触媒<sup>6-8)</sup>、ペルオキシニ硫酸イオン (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) + 光照射<sup>9-11)</sup>、金属粉 + 亜臨界水<sup>12-14)</sup>、鉄イオン光触媒<sup>15)</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> + 温水<sup>16,17)</sup>、酸素ガス + 亜臨界水<sup>18)</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> + 超音波照射<sup>19)</sup>、酸化タングステン光触媒 + S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup><sup>20)</sup>等の手法により F<sup>-</sup> までの分解、すなわち無機化を達成してきた。

近年はこれらの知見を基に、対象物質を環境中二次生成物<sup>10,20)</sup>、新規フッ素



図 1 フッ素資源の循環利用スキーム

系界面活性剤<sup>14,21,22)</sup>、フッ素系イオン交換膜<sup>23)</sup>、フッ素系イオン液体<sup>24,25)</sup>、レジスト用光酸発生剤<sup>26)</sup>、さらにはポリフッ化ビニリデン (PVDF) やエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)<sup>27,28)</sup>等のポリマーまで拡大している。本講演では最近の研究内容について報告したい。

## 1. 酸化タングステンとペルオキシ二硫酸イオンを用いた水中の有機フッ素化合物の可視光分解

PFCA 類やそれらの誘導体を光触媒分解させた例は、我々が  $H_3PW_{12}O_{40}$  を用いた場合<sup>6)</sup>を報告した後、多数あるが、可視光照射で分解させた例は皆無であった。我々は有機フッ素化合物のうち、PFCA 類よりも生体影響が高く、最近になって環境中で検出されているフルオロテロマー不飽和カルボン酸類 ( $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ ) について、酸化タングステン光触媒を用いて可視光照射で分解させることを試みた。その結果、電子アクセプタである  $S_2O_8^{2-}$  を共存させることで効果的に分解できることを見出した (図 2)<sup>20)</sup>。

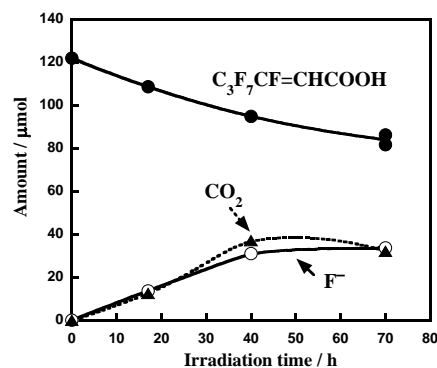


図 2  $WO_3$  と  $S_2O_8^{2-}$  を用いた  $C_3F_7CF=CHCOOH$  の光触媒分解反応の照射時間依存性

## 2. フッ素系イオン液体の熱水分解

フッ素系イオン液体とは、陰イオンと陽イオンからなる塩類でありながら常温付近で液体の物質 (イオン液体) のうち、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルキル基から成り立っている化合物である。これらは安定であることが特徴のイオン液体の中でも特に不燃性や耐薬品性、さらには電気化学特性に優れている。このためリチウム二次電池等の様々なエネルギーデバイスにおいて電解質材料として導入されつつある。しかしながら分解処理方法は未だに確立されておらず、現状ではオガ屑と混合し、少しずつ焼却するとか、中和して排水するといった方法しかない。本研究ではまず、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ( $(CF_3SO_2)_2N$ ) のリチウム塩について、様々な酸化剤および還元剤を用いて熱水 (亜臨界水、超臨界水) 中で分解することを検討した (図 3)。

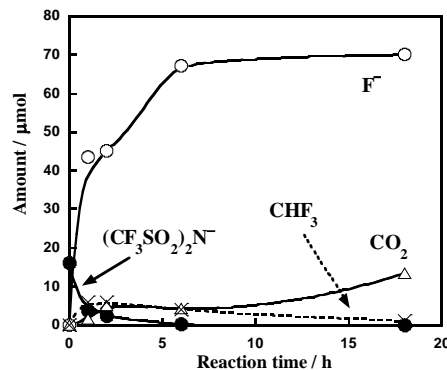


図 3  $(CF_3SO_2)_2N^-$  の亜臨界水分解の反応時間依存性 (鉄粉添加、344 °C)

その結果、FeO を用いることにより F を最高で 86% の収率 (反応前の基質中のフッ素原子のモル数を基準とした値) で得ることができた<sup>24)</sup>。この場合、FeO は反応中に不均化し、in situ で生成するゼロ価鉄が基質を分解する真の還元剤として作用していた。さらにこの方法を室温イオン液体  $[Me_3PrN][CF_3SO_2)_2N]$  へも適用し、F を 90% の収率で得ることがで

きた<sup>25)</sup>。

### 3. フッ素系イオン交換膜の亜臨界水分解

フッ素系イオン交換膜は燃料電池、食塩電解、飲料水の脱塩等、様々な用途で用いられている機能性材料であるが、その廃棄物は埋め立て処分されているのが現状で、分解処理方法は確立されていない。フッ素系イオン交換膜のうち、ペルフルオロスルホン酸膜 (PFAS 膜) については、過酸化水素水やフェントン試薬 ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) による劣化過程を調べた例があったが、それらは燃料電池の耐久性の向上を目的としたもので、廃棄物からフッ素成分を回収するために積極的に分解反応を探索した例はなかった。そこで本研究では PFAS 膜について、金属粉を還元剤とした亜臨界水分解を試みた<sup>23)</sup>。その結果、鉄を用いた場合に特に顕著な F の生成が見られた。図 4 に 350 °C における F 生成量の反応時間依存性を示す。17 時間後には F の収率は 73.2% に達し、ポリマーの側鎖のみならず、主鎖( $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ )<sub>x</sub> の部分まで効果的に分解できることが分かった。

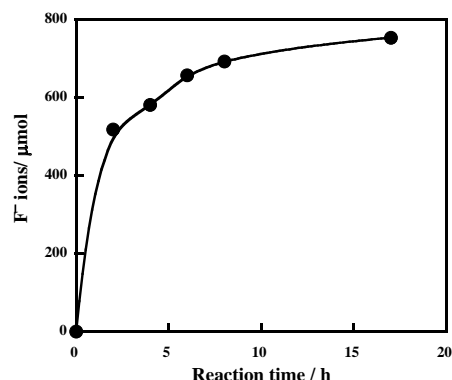


図 4 鉄粉+亜臨界水法による PFAS 膜の分解における F 生成量の反応時間依存性

### 4. フッ素ポリマー-PVDF、ETFE および関連した共重合体の熱水分解

熔融成形ができる代表的なフッ素ポリマーであるポリフッ化ビニリデン ( $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ 、PVDF) やエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 ( $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ 、ETFE) はエネルギーデバイスや化学プラント、半導体製造装置をはじめとする様々な産業用途へ導入が進んでいる。これらのポリマーについて、様々な酸化剤や還元剤を添加した熱水 (亜臨界水、超臨界水) 反応で分解・無機化することを試みた<sup>27)</sup>。その結果、酸素ガスを共存させた超臨界水反応 (380 °C) によりこれらのポリマーのフッ素成分および炭素成分を事実上完全に F および  $\text{CO}_2$  まで無機化することに成功した (図 5)。さらには反応系にあらかじめ化学量論量の水酸化カルシウムを添加することで X 線回折的に純粋な  $\text{CaF}_2$  を得ることができた。アルゴンガスを共存させた場合、PVDF と ETFE では反応性に顕著な違いが見られた。すなわち PVDF では F が生成すると同時に炭素を多く含む残渣が発生したのに対し、ETFE では分解自体が進行しなかった。この現象は PVDF では HF 脱離機構による分解が起こるのに対し、ETFE では起こらない

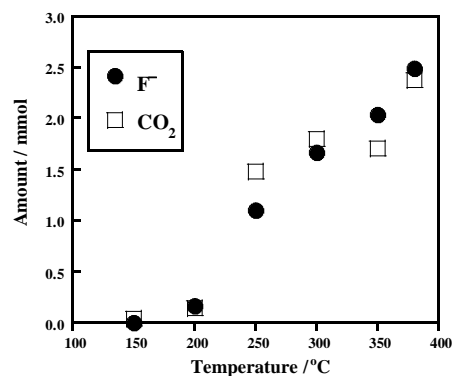


図 5 ETFE 分解における F および  $\text{CO}_2$  生成量の反応温度依存性(反応時間:6 h)

ことを意味する。

PVDF さらには VDF と他のモノマーとの共重合体をより低温で分解するために、過酸化水素を用いた反応も検討した<sup>28)</sup>。図 6 に PVDF を 300 °C で 6 時間反応させた場合の F および CO<sub>2</sub> の生成量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を示す。CO<sub>2</sub> の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の上昇に伴って増加する一方で、F の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が 0.75 M 以下では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が高いほど減少し、2.0 M 以上では逆に増加するという特異な傾向が見られた。F および CO<sub>2</sub> の収率（反応前のポリマー中のフッ素原子と炭素原子のモル数を基準とした値）は 3.0 M（こ

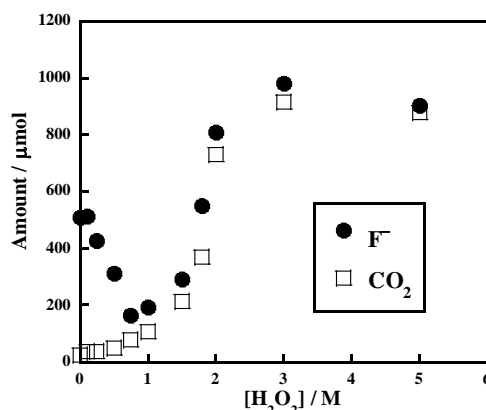


図 6 PVDF 分解反応に及ぼす H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の効果 (300 °C)

の濃度はポリマー中のフッ素原子あるいは炭素原子のモル数に対してそれぞれ 31 倍、32 倍に相当する) の場合に共に 98% に達し、PVDF を完全に分解・無機化できることが分かった。また、この方法をフッ化ビニリデン・クロロトリフルオロエチレン共重合体 (poly(VDF-co-CTFE))、およびフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (poly(VDF-co-HFP)) にも適用したところ、Poly(VDF-co-CTFE) も同じ条件で完全に無機化した (F、CO<sub>2</sub>、および Cl<sup>-</sup> の収率はそれぞれ 98、95、97%)。Poly(VDF-co-HFP) は poly(VDF-co-CTFE) の場合よりも容易に無機化でき、2.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いることでほぼ完全に無機化できた (F 収率: 96%、CO<sub>2</sub> 収率: 92%)。興味深いことに F 生成量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性はこれらのポリマーで異なり、PVDF の場合には上述のように V 字型の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を示したのに対し、poly(VDF-co-CTFE) の場合の F 生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の増加に対して単調に増加した。この違いは、PVDF は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が存在しない場合に HF 脱離機構で分解するのに対し、poly(VDF-co-CTFE) 共重合体はその機構では分解しないためと考えられる。これらの反応系にあらかじめ化学量論量の Ca(OH)<sub>2</sub> を加えることで CaF<sub>2</sub> が生成し、その収率は PVDF、poly(VDF-co-CTFE)、poly(VDF-co-HFP) に対してそれぞれ 77、58、80% であった。CaF<sub>2</sub> 収率が poly(VDF-co-CTFE) の場合に低いのは CaF<sub>2</sub> だけでなく CaCl<sub>2</sub> も生成するためであるが、これは純水で洗浄することで CaF<sub>2</sub> から分離・除去できた。現在、これらのポリマーについてはさらに低温で分解可能な反応条件を探索している。

完全分解が難しい化合物は意外なことにペルフルオロアルキル基の途中にヘテロ原子が入っている場合で、出発物質は分解するものの、より安定な化合物になってそれ以上反応が進行しない場合がある。こうした事実から、新しい材料の開発に当たっては、設計の段階でその分解挙動を予測し、廃棄物処理方法まで考慮することが重要と思われる。

## 文献

- 1) 澤田英夫監修、“フッ素樹脂の最新動向”、シーエムシー、2013。
- 2) 堀 久男、“機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発”、高分子、2011、60, 856-858。

第 13 回フッ素相模セミナー(2016)、相模原

- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発”、水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 4) 堀 久男、“有機フッ素化合物の分解反応の開発”、ファルマシア、2014, 50, 54-58.
- 5) 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(3), 111-118.
- 6) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 6118-6124.
- 7) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B, Environ.*, 2008, 82, 58-66.
- 8) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
- 9) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
- 11) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
- 12) 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.
- 13) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
- 14) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
- 15) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
- 16) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
- 17) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
- 18) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
- 19) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
- 20) H. Hori, A. Ishiguro, K. Nakajima, T. Sano, S. Kutsuna, K. Koike, *Chemosphere*, 2013, 93, 2657-2922.
- 21) H. Hori, H. Saito, H. Sakai, T. Kitahara, T. Sakamoto, *Chemosphere*, 2015, 129, 27-32.
- 22) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, *Chem Commun.*, 2013, 49, 6662-6664.
- 23) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
- 24) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.
- 25) H. Hori, A. Takahashi, T. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 2016, 186, 60-65.
- 26) H. Hori, H. Yokota, *J. Fluorine Chem.*, 2015, 178, 1-5.
- 27) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 6934-6940.
- 28) H. Hori, H. Tanaka, K. Watanabe, T. Tsuge, T. Sakamoto, A. Manseri, B. Ameduri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54, 8650-8658.

機能性フッ素材料の分解・再資源化反応の開発

(神奈川大学理学部) 堀 久男

1. はじめに

炭素原子とフッ素原子から形成される有機フッ素化合物は耐熱性、耐薬品性、界面活性等の優れた性質を持ち、産業界はもとより我々の生活にも欠かすことのできない化学物質である。その種類は低分子化合物から高分子化合物まで多岐にわたる。分子量が百程度の化合物は冷媒に、数百程度の化合物は界面活性剤や表面処理剤に、数万以上の化合物、すなわちフッ素ポリマーはパッキン等の汎用品はもちろんのこと、イオン交換膜、光ファイバー、レジスト等の先端材料として利用されている<sup>1)</sup>。このように高い機能性を持つ一方で、環境残留性が高いこと、廃棄物の分解処理が難しいこと、さらには一部の化合物には生体蓄積性がある、といった負の側面が近年になって顕在化しつつある<sup>1-5)</sup>。

有機フッ素化合物の環境負荷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・フッ素原子間の結合エネルギーは周知のように炭素が形成する共有結合では最大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。このためフッ素ポリマーの焼却処分が可能な産廃処理業者は2016年6月現在4社しかなく、しかも年々減少している(2014年5社、2012年6社、日本弗素樹脂工業会のウェブサイトによる)。

これらの物質をフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)まで分解できれば、既存の処理技術によりフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)に変換できる。CaF<sub>2</sub>の鉱物は螢石で、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、産出が特定国に偏在し、入手に制約が多い(図1)フッ素資源の循環利用にも寄与できる(図2)。この場合、穏和な条件でF<sup>-</sup>まで分解することが重要である。これまでも電子線照射やプラズマ等の高エネルギー的な手法を使えばフッ素ポリマーさえも分解することは知られていた。しかしその場合、毒性が非常に高いペルフルオロイソブチレン(CF<sub>3</sub>C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>、PFIB)や温暖化係数が二酸化炭素の数千倍のテトラフルオロメタン(CF<sub>4</sub>)等

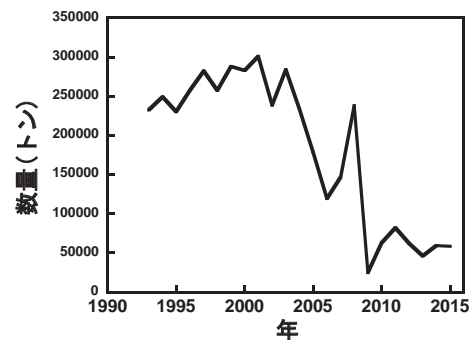


図1 螢石(純度>97%)の中国からの輸入量の推移(財務省貿易統計から引用、品目番号2529.22-000)



図2 フッ素資源の循環利用スキーム

の有害ガスの発生が懸念されている。

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルスルホン酸類（一般式  $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ）およびペルフルオロカルボン酸類（PFCA 類、 $C_nF_{2n+1}COOH$ ）、およびそれらの関連物質について、ヘテロポリ酸光触媒<sup>6-8</sup>、ペルオキシ二硫酸イオン ( $S_2O_8^{2-}$ ) + 光照射<sup>9-11</sup>、金属粉+亜臨界水<sup>12-14</sup>、鉄イオン光触媒<sup>15</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 温水<sup>16,17</sup>、酸素ガス+亜臨界水<sup>18</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 超音波照射<sup>19</sup>、酸化タングステン光触媒 +  $S_2O_8^{2-}$ <sup>20</sup>等の手法により F までの分解、すなわち無機化を達成してきた。

近年はこれらの知見を基に、対象物質を環境中二次生成物<sup>10,20</sup>、新規フッ素系界面活性剤<sup>14,21,22</sup>、フッ素系イオン交換膜<sup>23</sup>、フッ素系イオン液体<sup>24,25</sup>、レジスト用光酸発生剤<sup>26</sup>、さらにはポリフッ化ビニリデン (PVDF) やエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)<sup>27,28</sup>等のポリマーまで拡大している。本講演では最近の研究内容について報告したい。

## 2. 酸化タングステンとペルオキシ二硫酸イオンを用いた水中の有機フッ素化合物の可視光分解

PFCA 類やそれらの誘導体を光触媒分解させた例は、我々が  $H_3PW_{12}O_{40}$  を用いた場合<sup>6</sup>を報告した後、多数あるが、可視光照射で分解させた例は皆無であった。我々是有機フッ素化合物のうち、PFCA 類よりも生体影響が高く、最近になって環境中で検出されているフルオロテロマー不飽和カルボン酸類 ( $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ ) について、酸化タングステン光触媒を用いて可視光照射で分解させることを試みた。その結果、電子アクセプタである  $S_2O_8^{2-}$  を共存させることで効果的に分解できることを見出した (図 3)<sup>20</sup>。

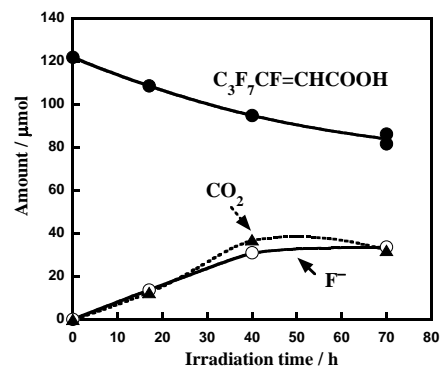


図 3  $WO_3$  と  $S_2O_8^{2-}$  を用いた  $C_3F_7CF=CHCOOH$  の光触媒分解反応の照射時間依存性

## 3. フッ素系イオン液体の亜臨界水および超臨界水分解

フッ素系イオン液体とは、陰イオンと陽イオンからなる塩類でありながら常温付近で液体の物質 (イオン液体) のうち、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルキル基から成り立っている化合物である。これらは安定であることが特徴のイオン液体の中でも特に不燃性や耐薬品性、さらには電気化学特性に優れている。このためリチウム二次電池等の様々なエネルギーデバイスにおいて電解質材料として導入さ

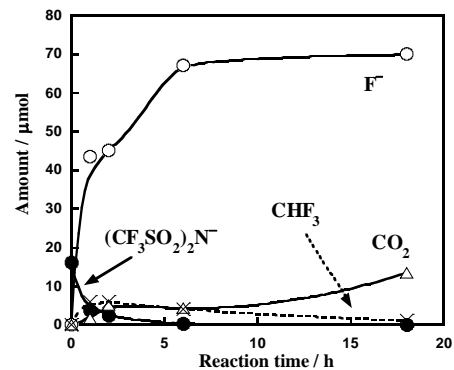


図 4  $(CF_3SO_2)_2N^-$  の亜臨界水分解の反応時間依存性 (鉄粉添加、344 °C)



れつつある。しかしながら分解処理方法は未だに確立されておらず、現状ではオガ屑と混合し、少しずつ焼却するとか、中和して排水するといった方法しかない。本研究ではまず、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)のリチウム塩について、様々な酸化剤および還元剤を用いて亜臨界水さらには超臨界水中で分解することを検討した(図 4 に鉄の場合を示す)。その結果、FeO を用いることにより F を最高で 86% の収率(反応前の基質中のフッ素原子のモル数を基準とした値)で得ることができた<sup>24)</sup>。この場合、FeO は反応中に不均化し、in situ で生成するゼロ価鉄が基質を分解する真の還元剤として作用していた。さらにこの方法を室温イオン液体 [Me<sub>3</sub>PrN][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] へも適用し、F を 90% の収率で得ることができた<sup>25)</sup>。

#### 4. フッ素系イオン交換膜の亜臨界水分解

フッ素系イオン交換膜は燃料電池、食塩電解、飲料水の脱塩等、様々な用途で用いられている機能性材料であるが、その廃棄物は埋め立て処分されているのが現状で、分解処理方法は確立されていない。フッ素系イオン交換膜のうち、ペルフルオロスルホン酸膜(PFAS 膜)については、過酸化水素水やフェントン試薬

(Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) による劣化過程を調べた例があったが、それらは燃料電池の耐久性の向上を目的としたもので、廃棄物からフッ素成分を回収するために積極的に分解反応を探索した例はなかった。そこで本研究では PFAS 膜について、金属粉を還元剤とした亜臨界水分解を試みた<sup>23)</sup>。その結果、鉄を用いた場合に特に顕著な F の生成が見られた。図 5 に 350 °C における F 生成量の反応時間依存性を示す。17 時間後には F の収率は 73.2% に達し、ポリマーの側鎖のみならず、主鎖(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub> の部分まで効果的に分解できることが分かった。

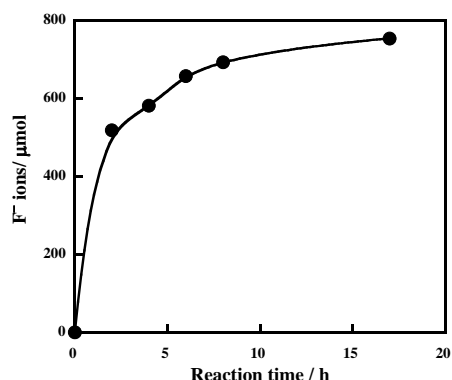


図 5 鉄粉+亜臨界水法による PFAS 膜の分解における F 生成量の反応時間依存性

#### 5. フッ素ポリマーPVDF、ETFE および関連した共重合体の亜臨界水、超臨界水分解

熔融成形ができる代表的なフッ素ポリマーであるポリフッ化ビニリデン(-(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、PVDF) やエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、ETFE) はエネルギーデバイスや化学プラント、半導体製造装置をはじめとする様々な産業用途へ導入が進んでいる。これらのポリマーについて、様々な酸化剤や還元剤を添加した亜臨界水あるいは超臨界水反応で分解・無機化することを試みた<sup>27)</sup>。その結果、酸素ガスを共存させた超臨界水反応(380 °C)によりこれらのポリマーのフッ素成分および炭素成分を事実上完全に F および CO<sub>2</sub> まで無機化することに成功した(図 6)。さらには反応系にあらかじめ化学量論量の水酸化カルシウムを添加することで X 線回折的に純粋な CaF<sub>2</sub> を得ることができた。アルゴンガスを共存させた場合、PVDF と ETFE では反応性に顕著な違いが

見られた。すなわち PVDF では F が生成すると同時に炭素を多く含む残渣が発生したのに対し、ETFE では分解自体が進行しなかった。この現象は PVDF では HF 脱離機構による分解が起こるのに対し、ETFE では起こらないことを意味する。

PVDF さらには VDF と他のモノマーとの共重合体をより低温で分解するために、過酸化水素を用いた反応も検討した<sup>28)</sup>。図 7 に PVDF を 300℃ で 6 時間反応させた場合の F および CO<sub>2</sub> の生成量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を示す。CO<sub>2</sub> の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の上昇に伴って増加する一方で、F の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が 0.75 M 以下では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が高いほど減少し、2.0 M 以上では逆に増加するという特異な傾向が見られた。F および CO<sub>2</sub> の収率（反応前のポリマー中のフッ素原子と炭素原子のモル数を基準とした値）は 3.0 M（この濃度はポリマー中のフッ素原子あるいは炭素原子のモル数に対してそれぞれ 31 倍、32 倍に相当する）の場合に共に 98% に達し、PVDF を完全に分解・無機化できることが分かった。また、この方法をフッ化ビニリデン・クロロトリフルオロエチレン共重合体 (poly(VDF-co-CTFE))、およびフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (poly(VDF-co-HFP)) にも適用したところ、Poly(VDF-co-CTFE) も同じ条件で完全に無機化した (F<sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>、および Cl<sup>-</sup> の収率はそれぞれ 98、95、97%)。Poly(VDF-co-HFP) は poly(VDF-co-CTFE) の場合よりも容易に無機化でき、2.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いることでほぼ完全に無機化できた (F 収率: 96%、CO<sub>2</sub> 収率: 92%)。興味深いことに F 生成量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性はこれらのポリマーで異なり、PVDF の場合には上述のように V 字型の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を示したのに対し、poly(VDF-co-CTFE) の場合の F 生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の増加に対して単調に増加した。この違いは、PVDF は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が存在しない場合に HF 脱離機構で分解するのに対し、poly(VDF-co-CTFE) 共重合体はその機構では分解しないためと考えられる。これらの反応系にあらかじめ化学量論量の Ca(OH)<sub>2</sub> を加えることで CaF<sub>2</sub> が生成し、その収率は PVDF、poly(VDF-co-CTFE)、poly(VDF-co-HFP) に対してそれぞれ 77、58、80% であった。CaF<sub>2</sub> 収率が poly(VDF-co-CTFE) の場合に低いのは CaF<sub>2</sub> だけでなく CaCl<sub>2</sub> も生成するためであるが、これは純水で洗浄することで CaF<sub>2</sub> から分離・除去できた。現在、これらのポリマーについてはさらに低温で分解可能な反応条件を探索している。

完全分解が難しい化合物は意外なことにペルフルオロアルキル基の途中にヘテロ原子

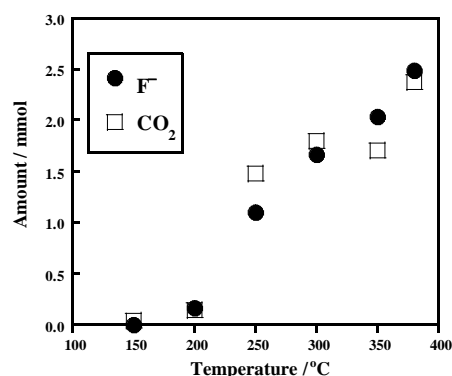


図 6 ETFE 分解における F および CO<sub>2</sub> 生成量の反応温度依存性(反応時間: 6 h)

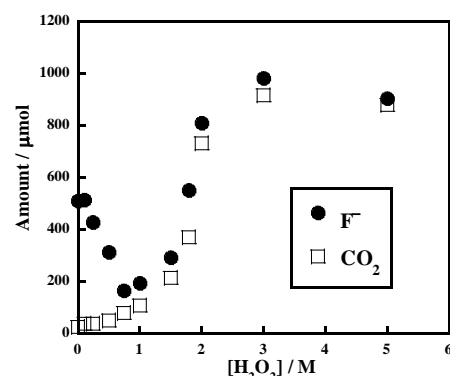


図 7 PVDF 分解反応に及ぼす H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の効果 (300 °C)

が入っている場合で、出発物質は分解するものの、より安定な化合物になってそれ以上反応が進行しない場合がある。こうした事実から、新しい材料の開発に当たっては、設計の段階でその分解挙動を予測し、廃棄物処理方法まで考慮することが重要と思われる。

## 参考文献

- 1) 澤田英夫監修、“フッ素樹脂の最新動向”、シーエムシー、2013.
- 2) 堀 久男、“機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発”、高分子、2011, 60, 856-858.
- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発”、水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 4) 堀 久男、“有機フッ素化合物の分解反応の開発”、ファルマシア、2014, 50, 54-58.
- 5) 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(3), 111-118.
- 6) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 6118-6124.
- 7) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B, Environ.*, 2008, 82, 58-66.
- 8) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
- 9) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
- 11) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
- 12) 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.
- 13) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
- 14) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
- 15) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
- 16) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
- 17) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
- 18) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
- 19) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
- 20) H. Hori, A. Ishiguro, K. Nakajima, T. Sano, S. Kutsuna, K. Koike, *Chemosphere*, 2013, 93, 2657-2922.
- 21) H. Hori, H. Saito, H. Sakai, T. Kitahara, T. Sakamoto, *Chemosphere*, 2015, 129, 27-32.
- 22) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, *Chem Commun.*, 2013, 49, 6662-6664.
- 23) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
- 24) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.
- 25) H. Hori, A. Takahashi, T. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 2016, 186, 60-65.

第 44 回東北地区高分子若手研究会夏季セミナー(2016)、青森県平川市

- 26) H. Hori, H. Yokota, *J. Fluorine Chem.*, 2015, 178, 1-5.
- 27) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 6934–6940.
- 28) H. Hori, H. Tanaka, K. Watanabe, T. Tsuge, T. Sakamoto, A. Manseri, B. Ameduri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54, 8650–8658.

## 第 44 回東北地区高分子若手研究会夏季セミナー(2016)、青森県平川市

堀 久男

<http://www.chem.kanagawa-u.ac.jp/~hori/>

### 略歴

1990年3月 慶應義塾大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻 後期博士課程修了(工学博士)

1990年4月 株式会社 東芝 研究開発センター研究員(1993年3月まで)

1993年4月 通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所 研究員

1994年10月 同所 主任研究官

この間、錯体光触媒による二酸化炭素の化学変換反応に従事

1997-1998 マックスプランク石炭科学研究所 (ドイツ) 客員研究員

有機金属触媒と超臨界二酸化炭素を用いた高分子合成反応に従事

2001年4月

国立研究所の独立行政法人化により産業技術総合研究所 環境管理研究部門 主任研究員 に所属変更

2004年5月 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 未規制物質研究グループ長

2010年4月 神奈川大学理学部教授、産業技術総合研究所招聘客員研究員 (兼務)

### 受賞

2007年5月 第15回化学バイオつくば賞 受賞業績「環境残留性有機フッ素化合物の分解・無害化反応システムの開発」

専門分野：環境化学

### 現在の研究課題

環境負荷物質の分解、再資源化。産業界や我々の生活に必要な一方で環境影響が懸念されている有機フッ素化合物やケイ素化合物等について、分解・無害化、さらには再資源化する方法の開発に取り組んでいる。また水中からのレニウム等の希少金属の回収にも取り組んでいる。

28日(土) 15:30~17:15 第1会場

OB1-5

## シアノバクテリア、紅色光合成細菌の屋外条件下での水素生産 実用化のための活性向上と評価

○櫻井英博1、北島正治2、佐藤剛2、花本光2、永島咲子2,3、永島賢治1、増川一4、Anastasiya Gavrishva5、Evgeny Shastik5、Ekaterina Petushkova5、Tatyana Laurinavichene5、Anatoly Tsygankov5、井上和仁1、2 (1 神奈川県光合成水素生産研、2 神奈川県大法院理、3 首都大都市環境、4 大阪市大複合先端研、5 IBBP研、ロシア科学アカデミー)

【目的】光合成微生物を利用した光生物学的な水素生産性の向上を目指して遺伝子工学的改良を行い、また、将来の屋外での大規模生産を視野に、周辺技術の改良を進める。

【方法】水素生産に利用する酵素はニトロゲナーゼであり、ATPを消費するのでエネルギー効率は高くないが、反応が不可逆的という利点を持つ。水素を再吸収するヒドロゲナーゼ活性を除去する( $\Delta$ Hup) ことにより酸素の共存下でも水素を蓄積できる。屋外での水素生産性を評価するために、ロシアで屋外実験を行う。神奈川県にプロダクションにより光強度、培養温度可変のSolar simulatorを設置し、ロシア側の屋外実験データと比較する。また、日射、温度に関する気象データが入り可能な世界の海域の生産性を評価することを目標とする。

【結果】シアノバクテリアの*Nostoc*の $\Delta$ Hup株について、ニトロゲナーゼの部位特異的変異導入による改良、ヘテロシスト頻度の増大の効果について調べた。紅色光合成細菌*R. gelatinosus* RL2の $\Delta$ Hup株の水素生産活性は、基質となる有機酸および気相中の酸素の有無により大きな影響を受けた。海面を利用した将来の大規模生産用バイオリアクターとして、水素バリアー性の柔軟プラスチックバッグの有用性について検討した。

【考察】シアノバクテリアの $\Delta$ Hup株の1つは、実験室条件下では高いエネルギー変換効率を示したが、強光下では効率が低下する。屋外光条件下でのエネルギー変換効率を高めることを目標とした改善のための研究計画について論じ、Solar simulatorを利用した実験の状況について報告する。

クルマエビ甲殻類雌性ホルモン (CFSH) の組換え体の作製  
○甲高彩華1、大平剛1 (1 神奈川大理)

【目的】 ごく最近、アオガニの雌の眼柄で発現している甲殻類雌性ホルモン (Crustacean female sex hormone; CFSH) が発見された。雌アオガニのCFSHの遺伝子発現をノックダウンさせると、雌特異的な抱卵剛毛や生殖孔に異常が確認された。このことから、CFSHは甲殻類の雌の二次性徴を制御していると考えられている。これまでに私達は、クルマエビの眼柄で発現しているCFSH (Maj-CFSH\_ES) をコードするcDNAをクローニングした。しかし、Maj-CFSH\_ESにはアオガニで観察されたような雌特異的な発現は観察されず、機能も不明なままである。そこで本研究では、Maj-CFSH\_ESの機能を解析するツールとして組換え体を作製した。

【方法と結果】 Maj-CFSH\_ESをコードするcDNA断片を発現ベクターpET44aに挿入し、発現コンストラクトを作製した。これを用いて大腸菌を形質転換し、組換えMaj-CFSH\_ESをNusAとの融合蛋白質として発現させた。超音波破碎で大腸菌を溶菌させた後、遠心分離により可溶性画分と不溶性画分に分け、それらをSDS-PAGEで分離した。その結果、不溶性画分の87 kDaの位置に特異的なバンドが観察された。組換え融合蛋白質の予想分子量は87.1 kDaであることから、このバンドが組換え融合蛋白質であると思われた。次に、組換え融合蛋白質を含む不溶性画分を8 M尿素で可溶化し、Ni-NTAカラムに供してアフィニティー精製を行った。溶出産物をSDS-PAGEに供したところ、87 kDaの位置に精製された組換え融合蛋白質の1本のバンドが観察された。そして、溶出産物を限外濾過を用いて脱塩し、精製した組換え融合蛋白質をTEVプロテアーゼで酵素消化することで、組換えMaj-CFSH\_ESとNusAを切断した。消化産物をSDS-PAGEに供した結果、組換えMaj-CFSH\_ESとNusAのバンドがそれぞれ観察された。

【考察】 今後、逆相HPLCを用いて組換えMaj-CFSH\_ESのみを精製し、Maj-CFSH\_ESの機能解析を試みる予定である。

サルエビ卵黄形成抑制ホルモンのcDNAクローニング  
○花塚真史、梶圭佑、吉田幸宏、大平剛 (神奈川大理)

【目的】甲殻類の卵成熟は、眼柄内のX器官/サイナス腺複合体で合成・分泌される卵黄形成抑制ホルモン (VIH) により抑制的に調節されている。これまでに、私達はクルマエビ科サルエビのサイナス腺から2種類のVIH (Trc-VIH-Iと-II) を精製し、N末端アミノ酸配列を決定した。本研究では、Trc-VIH-Iと-IIの全アミノ酸配列を明らかにすることを目的として、Trc-VIH-Iと-IIをコードするcDNAのクローニングを行った。

【方法および結果】Trc-VIH-Iと-IIのN末端アミノ酸配列を基に縮重プライマーを設計した。次に、サルエビの眼柄からtotal RNAを抽出し、逆転写反応によりfirst strand cDNAを合成した。そして、そのfirst strand cDNAを鋳型にして、先述した縮重プライマーを用いてPCR反応を行い、Trc-VIH-Iと-IIをコードするcDNA断片を増幅した。得られた塩基配列から新たに特異的なプライマーを設計して3'RACEと5'RACEを行い、得られた配列をつなぎ合わせることで、Trc-VIH-Iと-IIをコードするcDNAの全塩基配列を決定した。Trc-VIH-Iの前駆体をコードするcDNAは648 bpからなり、66 bpの5'非翻訳領域 (UTR)、327 bpのオープンリーディングフレーム (ORF)、195 bpの3'UTRで構成されていた。Trc-VIH-IIの前駆体をコードするcDNAは646 bp からなり、63 bpの5'UTR、354 bpのORF、229 bpの3'UTRで構成されていた。成熟Trc-VIH-Iと-IIのアミノ酸配列を既知のVIHと比較した結果、Liv-SGP-G (バナメイのVIH) と63.0%と74.3%、Maj-SGP-VII (クルマエビのVIH) と59.3%と72.9%、Mej-SGP-III (シバエビのVIH) と58.6%と66.7%の相同性を示した。組織特異的なTrc-VIH-Iと-IIの遺伝子発現をRT-PCRで調べた結果、Trc-VIH-Iと-IIは眼柄で特異的に発現していた。

【考察】現在、Trc-VIH-Iと-IIの生物活性を調べるために、大腸菌発現系を用いて組換えTrc-VIH-Iと-IIを作製している。



アメリカザリガニ生殖腺刺激ホルモン放出ホルモンの生物  
活性の測定

○1小暮純也、2片山秀和、1大平剛 (1神奈川大理, 2東海大工)

【目的】生殖腺刺激ホルモン放出ホルモン (Gonadotropin-releasing hormone, GnRH) は性成熟を制御するペプチドホルモンである。これまでに、脊椎動物と無脊椎動物から多くのGnRHが単離されてきたが、永らく甲殻類にGnRHが存在するかは不明であった。しかし、2014年にアメリカザリガニの卵巣からGnRH様の分子が精製され、構造決定された。本研究では、アメリカザリガニGnRH (pcGnRH) の生物活性を測定することを目的とした。

【方法および結果】化学合成pcGnRHを1 µg/g体重になるように成体のアメリカザリガニ (平均体重26.1 g) の雌に注射した。ネガティブコントロールは生理食塩水のみを投与した。二週間飼育した後、アメリカザリガニから卵巣を摘出して、卵巣重量を測定し、生殖腺重量比 (GSI) を計算した。その結果、化学合成pcGnRHを注射した群のGSIは、生理食塩水を投与した群と比べて有意に増加していた。しかし、野生で捕獲した成体のアメリカザリガニの成熟ステージを揃えることは難しく、成体のザリガニはpcGnRHの生物検定には不向きであった。そこで、全ての個体が未成熟である幼体のアメリカザリガニ (平均体重3.5 g) の雌にpcGnRHを注射した。しかし、幼体のアメリカザリガニにはGnRHの感受性はなく、GSIの増加は観察されなかった。次に、成体のスジエビの雌にpcGnRHを注射した。スジエビは殻が透明で、活きた状態で卵巣を観察することができることから、未成熟なスジエビのみを選別して用いた。12日間飼育した後、スジエビから肝臓を摘出して、total RNAを抽出した。RT-PCRにより卵黄タンパク質前駆体 (Vg) 遺伝子の発現を調べた結果、pcGnRHを注射した10尾のスジエビのうち9尾でVg遺伝子の発現が観察された。ネガティブコントロールの生理食塩水投与群では、1尾もVg遺伝子の発現は観察されなかった。この結果より、スジエビはpcGnRHの生物活性を測定するための実験動物として適していると考えられた。

P-0605 光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* 取り込み型ヒドロゲナーゼ破壊株の水素生産特性

櫻井英博<sup>1</sup>, 佐藤剛<sup>2</sup>, Tatyana Laurinavichene<sup>4</sup>, 永島賢治<sup>1</sup>, 北島正治<sup>3</sup>, 永島咲子<sup>3,5</sup>, 櫻井英博<sup>1</sup>, Anatoly Tsygankov<sup>4</sup>, 井上和人<sup>1,2,3</sup> (1 神奈川大学・光合成水素生産研究所, 2 神奈川大学・大学院理学研究科, 3 神奈川大学・理学部, 4 ロシア科学アカデミー IBBP 研究所, 5 首都大学東京・都市教養)

光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* から遺伝子工学的に取り込み方ヒドロゲナーゼ破壊株 ( $\Delta$  Hup 株) を作成した。これらの株は光照射時に水素を生産できるが、この反応の主要な酵素はニトロゲナーゼである。 $\Delta$  Hup 株は、嫌気的条件下で乳酸、ピルビン酸、酢酸、コハク酸、リンゴ酸など、さまざまな有機酸を基質として水素を光生物学的に生産する。

一方、この株から派生した RL2 株は、好気的条件下でも嫌気的条件下でも、光化学反応中心を形成でき、アンテナ色素複合体 LHC2 の含量が著しく低い。これらは嫌気的条件下で水素を生産する。好気的条件下では、親株の水素生産活性は著しく低下したが、 $\Delta$  Hup 株は、好気的条件下でも水素をよく生産した。嫌気的条件下で、親株は  $\Delta$  Hup 株よりも生育速度が大きく、多くのバイオマスを蓄積した。 $\Delta$  Hup 株は、培地中の有機酸あたりの水素生産性が高く、また、酸素があってもなくても水素を生産蓄積できるので、実用化の目的に適合した性質を備えている。

主要な光合成色素はバクテリオクロロフィルとカロテノイドであり、これらはシアノバクテリアが光合成に利用できない赤外光 (700-900 nm) も光合成に利用できる。水素生産の光強度ならびに波長依存性について比較研究を行ったので、その結果についても報告する。

## シアノバクテリアおよび紅色細菌のニトロゲナーゼに基づく光 生物学的水素生産の諸特性と光及び培養条件の検討

櫻井英博<sup>1\*</sup>、北島正治<sup>2</sup>、白木麻里<sup>2</sup>、増川一<sup>3</sup>、佐藤剛<sup>4</sup>、永島咲子<sup>2,5</sup>、永島賢治<sup>1</sup>、Evgeny Shastik<sup>6</sup>、Tatyana Laurinavichene<sup>6</sup>、Anastasiya Gavrishcheva<sup>6</sup>、Ekaterina Petushkova<sup>6</sup>、Anatoly Tsygankov<sup>6</sup>、井上和仁<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> 神奈川大学光合成水素生産研究所、<sup>2</sup> 神奈川大学理学部、<sup>3</sup> 大阪市立大学複合先端研究機構、<sup>4</sup> 神奈川大学大学院理学研究科、<sup>5</sup> 首都大学東京都市教養、<sup>6</sup> ロシア科学アカデミー-IBBP 研究所

\*E-mail: sakurai@waseda.jp

### Some Characteristics of Nitrogenase-based Photobiological Hydrogen Production by Cyanobacteria and Purple Bacteria: Effects of Light and Culture Conditions

Hidehiro Sakurai<sup>1</sup>, Masaharu Kitashima<sup>2</sup>, Mari Shiraki<sup>2</sup>, Hajime Masukawa<sup>3</sup>, Takeshi Sato<sup>4</sup>, Sakiko Nagashima<sup>2,5</sup>, Kenji V.P. Nagashima<sup>1</sup>, Evgeny Shastik<sup>6</sup>, Tatyana Laurinavichene<sup>6</sup>, Anastasiya Gavrishcheva<sup>6</sup>, Ekaterina Petushkova<sup>6</sup>, Anatoly Tsygankov<sup>6</sup>, Kazuhito Inoue<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University (KU),

<sup>2</sup>Faculty of Science, KU, <sup>3</sup>OCARINA, Osaka City University, <sup>4</sup>Graduate School of Science, KU,

<sup>5</sup>Faculty of Urban Liberal Arts, Tokyo Metropolitan University, <sup>6</sup>Institute for Basic Biological Problems, Russian Academy of Science

#### Abstract

The solar energy received on the surface of Earth is huge, amounting to about 5,000 and 6,000 times of the world's primary energy consumption and the fossil fuel consumption respectively. However, its practical utilization in a large-scale is not easy because its intensity is not so high and fluctuates with time. We propose to use photosynthetic microorganisms as the converters of solar energy into hydrogen. The enzymes for hydrogen production is nitrogenase that allows unidirectional hydrogen evolution when hydrogenase activity that both produces and consumes hydrogen is inactivated by genetic engineering. We report on the photobiological hydrogen production by cyanobacteria that use water and by purple bacteria that use various organic acids as the electron donors respectively. We also report some measures for evaluating and improving hydrogen production efficiency under outdoor conditions and by using the two types of organisms.

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

#### 1. まえがき

地球が受ける太陽光は莫大で、地表におけるエネルギー総量は人類社会が消費する一次エネルギーの約 5,000 倍、化石燃料消費エネルギーの約 6,000 倍に達する。太陽光エネルギーは量的に大きい、その強度はそれほど高くなく、また時間的に変動する。われわれは、光合成微生物を利用して光エネルギーを水素に変換することを提案している。今回は、 $H_2O$  を電子供与体として水素を発生するシアノバクテリア、及び有機酸などを電子供与体として水素を発生する紅色細菌の水素生産について得られた進行中の結果について報告する。後者においては利用する有機酸の種類及び濃度によって、水素生産活性及び中間的に貯蔵する有機物の種類が大きく異なることが分かった。また、屋外条件下での水

素生産性を評価するための装置の運転状況と 2 種の光合成微生物を利用した光利用効率の改良についても報告する。

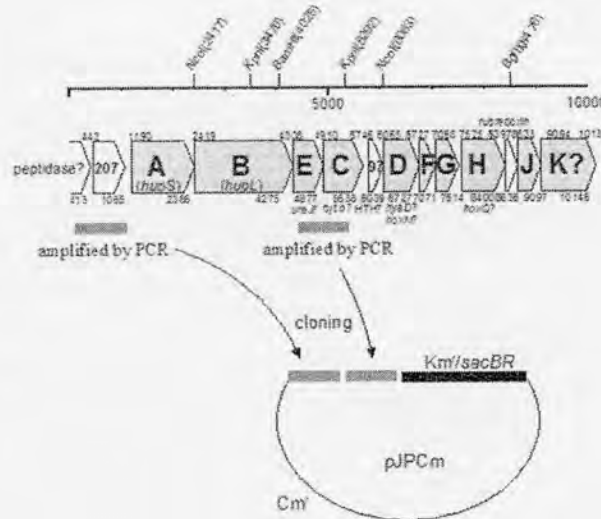
## 2. 研究材料と方法

### 2.1. 用いた生物材料

紅色細菌は B プロテオバクテリアに属する *Rubrivivax gelatinosus* の親株、及びそこから派生した RL2 株で、取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子 *hup* 領域を遺伝子工学的に除去したもの(図 1)、及び除去してない元株である。

図 1

紅色細菌 *R. gelatinosus* の  $\Delta hup$  変異株作成法。 *hup* 領域をプラスミド pJPCm により分断し(図の上側)、その後 *sacB* 遺伝子に基づくショ糖感受性を指標に、この領域が完全に欠落した  $\Delta hup$  変異株(図の下側)を得た。



シアノバクテリアは、*Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta Hup$  株、及び *Nostoc/Anabaena* sp. PCC 7120  $\Delta Hup$  株で、いずれも取込み型ヒドロゲナーゼ活性(Hup)を遺伝子工学的に除去してある。

### 2.2 分析法等

#### 2.2.1 培養

シアノバクテリアは、硝酸塩を含む BG11、または含まない BG11(0)培地で光独立栄養的に生育させた。光源は、白熱灯、ハロゲンランプ、植物培養用蛍光灯、または太陽光である。

*R. gelatinosus* は、乳酸などの各種有機酸を含む培地で、光従属栄養的に生育させた。

#### 2.2.2 ガス分析

H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 希ガスは TCD 付きのガスクロマトグラフィーにより分析した。

#### 2.2.3 貯蔵有機物分析

ポリ(3-ヒドロキシ酪酸) (PHB)、グリコーゲンは、モノマーに加水分解後、それぞれ酵素法により測定した。

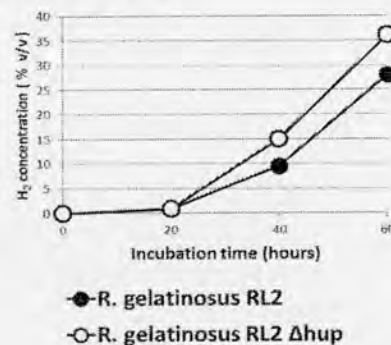
## 3. 結果

### 3.1 ヒドロゲナーゼ活性を除去した *R. gelatinosus* の水素生産特性

取込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子を除去した紅色細菌株は親株に比べて水素生産活性が向上したが、その程度は約 20%程度であり、シアノバクテリアと比較してその程度は低かった(後者においては 3-8 倍の向上)。(図 2)

図 2 紅色細菌 *R. gelatinosus* RL2 株の *hup* 遺伝子除去の素生産活性に対する効果

炭素源：乳酸、光源：ハロゲンランプ、温度：30°C



### 3.2 *R. gelatinosus* の貯蔵炭素化合物

*R. gelatinosus* は全ゲノム塩基配列が明らかにされており、貯蔵炭素化合物合成経路として、PHB ならびにグリコーゲンの 2 種類の合成酵素系を持つ。PHB は生分解性プラスチックとしても注目を集めている。貯蔵炭素化合物の量及び種類は、培養の時期、及び炭素源により大きな影響を受けるが、本細菌は、PHB およびグリコーゲンの両方を蓄えることが明らかとなった。(図 3)

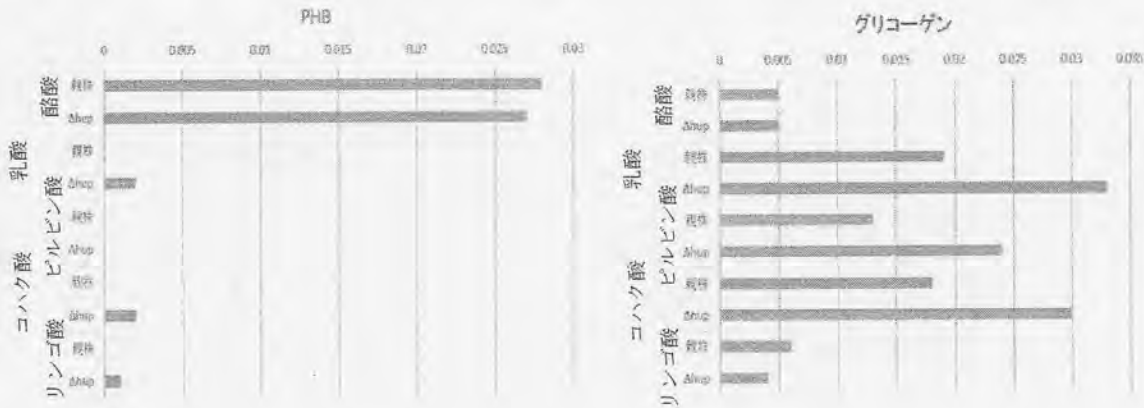


図 3 各種有機酸を含む培地で 11 日間生育後の *R.g.* 菌体の PHB 及びグリコーゲン含量

初期有機酸濃度は炭素 (C) にして 90 mM (酪酸 : 22.5 mM、乳酸 : 30 mM、等)。光強度 (白熱灯) :  $40\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、温度 :  $30^\circ\text{C}$ 、初期気相 : Ar。PHB (3-HB 当量で表す) は、酸加水分解後、3-ヒドロキシ酪酸デヒドロゲナーゼを利用して定量した。グリコーゲン (グルコース当量で表す) は、アミラーゼで加水分解後、グルコース 6-リン酸デヒドロゲナーゼを利用して定量した。

### 3.3 シアノバクテリアの屋外条件下での水素生産性評価

われわれは、将来、海面を利用したシアノバクテリアによる大規模水素生産構想を発表している<sup>2,3</sup>。屋外条件下の水素生産性を評価するために、ロシア科学アカデミー-IBBP 研究所屋上にバイオリアクを設置し (図 4)、測定を行っている。測定結果の一部について報告する予定である。

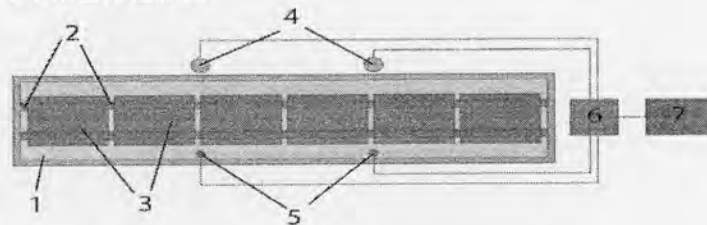


図 4 IBBP 研究所に設置した屋外バイオリアクター。1.水槽、2.固定ベルト、3.シアノバクテリア培養液バッグ、4.光センサー、5.温度センサー、6.温度、光記録ロガー、7.コンピューター

### 3.5 2 種の光合成微生物利用による太陽光の有効利用

高等植物、藻類、シアノバクテリアは、光化学反応中心色素としてクロロフィル *a* を持ち、光合成に利用できる光は可視域の光 (400-700 nm) であって、PAR (Photosynthetically Active Radiation) と呼ばれる。地表に到達する太陽光中で、PAR 領域の光はエネルギーにして約 45% をしめるが、残りは主として赤外光である。光合成細菌は反応中心色素としてバクテリオクロロフィルを持つが、このうちバクテリオクロロフィル *a* を持つものは 700-900nm の赤外光 (太陽光エネルギーの約 20% を占める) も利用できる (図 5a 参照)。シアノバクテリア培養液を入れたフラスコの下に *R. gelatinosus* を入れたフラスコを置くことにより、受光面当たりの太陽エネルギー変換効率は上昇した (図 5b)。

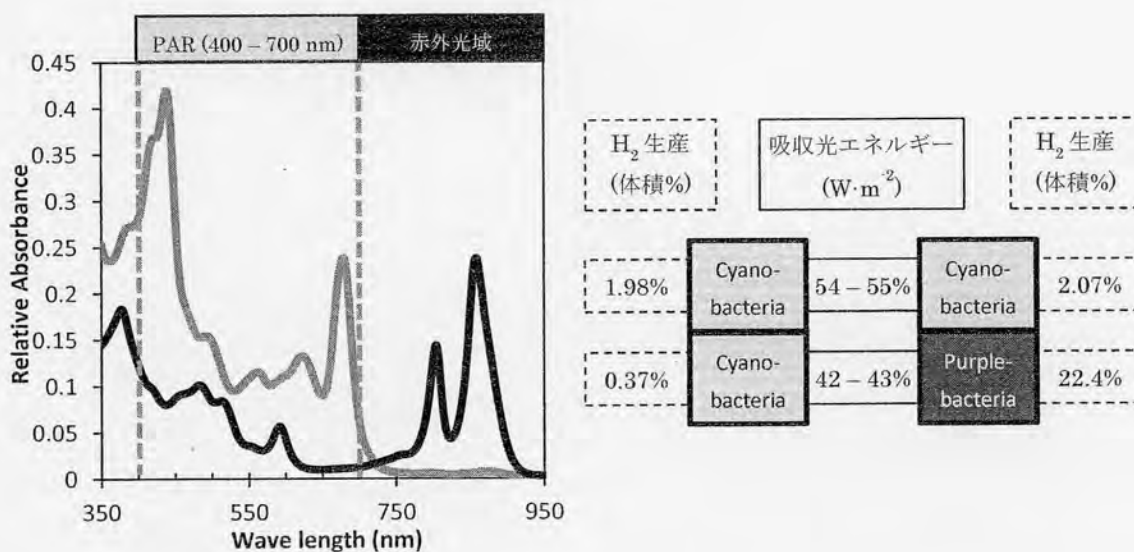


図5 左図：シアノバクテリア(灰色線)および紅色細菌 *R. gelatinosus*(黒線)膜標品の吸収スペクトル  
 右図：上層にシアノバクテリア懸濁液、下層にシアノバクテリアまたは *R. gelatinosus* 懸濁液を置いて照射したときの水素の蓄積濃度

■参考文献

- 1) S. Nagashima, A. Kamimura, T. Shimizu, S. Nakamura, E. Aono, K. Sakamoto, N. Ichikawa, Nakazawa H, Sekine M, Yamazaki S, Fujita N, Shimada K, Hanada S and Nagashima K.V.P.: J. Bacteriol. 194 (2012) 3541-3542.
- 2) H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue: Life 5 (2015) 997-1018.
- 3) H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue: J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev. 17 (2013) 1-25.

付記：本研究の一部は下記の研究費による支援を受けて行われた：文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「人工光合成」（課題番号 24107004）、JSPS 科学研究費補助金基盤研究 C（課題番号 15K00642）、JSPS 二国間(日露)交流事業共同研究「各種シアノバクテリアおよび紅色細菌による水素生産の比較研究」、文部科学省私立大学戦略的研究基盤支援事業「太陽光を基盤とするグリーン／ライフイノベーション創出研究拠点の形成」、(株)リテラメッド寄付金（以上の研究代表者または分担者：井上和仁）

## 2pH01 (0313)

Effects of stacked bioreactors using cyanobacteria and purple bacteria for improved light energy utilization in photobiological hydrogen production

Takeshi Sato<sup>1</sup>, Yuki Uchida<sup>2</sup>, Kenji Nagashima<sup>3</sup>, Hajime Masukawa<sup>4</sup>, Masaharu Kitashima<sup>2</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>3</sup>, Kazuhito Inoue<sup>2</sup>; <sup>1</sup>Grad. Sch. Sci., Univ. Kanagawa, <sup>2</sup>Sci., Univ. Kanagawa, <sup>3</sup>Res. Inst. Photobiol. H<sub>2</sub> Prod., Univ. Kanagawa, <sup>4</sup>OCARINA, Osaka City Univ.

Cyanobacteria have chlorophyll *a*, phycobilins, and carotenoids as photosynthetic pigments, and can utilize photons in the wavelength range of 400-700 nm for photosynthesis. Many of purple bacteria use bacteriochlorophyll *a* as the primary donor pigment and can use photons in the wavelength range of around 400-900 nm. We have constructed hydrogenase-inactivated mutants from the cyanobacterium *Nostoc* sp. PCC 7120 and the  $\beta$ -proteobacterium *Rubrivivax gelatinosus* by genetic engineering. These mutants photobiologically produce H<sub>2</sub> via the enzyme nitrogenase and do not reabsorb accumulated H<sub>2</sub> because their H<sub>2</sub> uptake activity is inactivated. In our experiments, we mimic the arrangement of bacteria consortia observed in natural ecosystems by stacking two bioreactors with the upper one containing dense cyanobacterial culture and with the lower one containing a purple bacterial culture. In the above arrangement, active photobiological H<sub>2</sub> production by purple bacteria from the lower bioreactors was observed by illumination with incandescent lamps. Our findings demonstrate that these stacked bioreactors improve the efficiency of light energy conversion to H<sub>2</sub> per light-receiving area.

## PF-101 (0480)

Creations and some characteristics of mutants expressing alternative nitrogenase in heterocystous cyanobacteria for the improved photobiological hydrogen production

Takeshi Sato<sup>1</sup>, Nobuto Tomizawa<sup>2</sup>, Shion Nagashima<sup>2</sup>, Hajime Masukawa<sup>3</sup>, Masaharu Kitashima<sup>2</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>4</sup>, Kazuhito Inoue<sup>2</sup>; <sup>1</sup>Grad. Sch. Sci., Univ. Kanagawa, <sup>2</sup>Sci., Univ. Kanagawa, <sup>3</sup>OCARINA, Osaka City Univ., <sup>4</sup>Res. Inst. Photobiol. H<sub>2</sub> Prod., Univ. Kanagawa

Nitrogenase produces H<sub>2</sub> as an inevitable by-product of the reaction and can be used as the enzyme of photobiological H<sub>2</sub> production: N<sub>2</sub> + (6 + 2n)H<sup>+</sup> + (6 + 2n)e<sup>-</sup> + 2(6 + 2n)ATP → 2NH<sub>3</sub> + nH<sub>2</sub> + 2(6 + 2n)(ADP + P<sub>i</sub>) ([Eq 1]). With respect to the catalytic metal cluster, three types of nitrogenase can be distinguished: Mo-type (gene cluster: *nif*), V-type (*vnf*), and Fe-only-type (*anf*). Mo-type nitrogenase is considered to be the most efficient (generally n = 1, in [Eq 1]) of them in nitrogen fixation, or the least efficient in H<sub>2</sub> production under N<sub>2</sub> fixing conditions, and preferentially expressed in organisms that also have the other type(s). The heterocystous cyanobacterium *Nostoc* sp. strain PCC 7422 has both *nif* and *vnf* genes, and we have created a mutant with disrupted *nifH*. V-type nitrogenase was expressed in the mutant, but the H<sub>2</sub> producing activity was rather low under nitrogen fixing conditions even in a Mo-free culture media. *Anabaena/Nostoc* sp. PCC 7120 have only a Mo-type nitrogenase, and we have constructed mutants in which *nif* genes were replaced by *vnf* genes. The merits and the demerits of V-nitrogenase for photobiological hydrogen production will be discussed.



# ポリアニリン - 金属水素化物複合材料における水素吸放出挙動の解明

(神奈川大工)○吉田 暁弘・鶴見 翔太・溝口 雅・上田 渉

## 1. 緒言

水素は燃焼時の生成物が水のみでクリーンな燃料であり、高効率で電力に変換できることからエネルギーキャリアとして注目されている。しかし、常温常圧下で気体であり、他の燃料と比べて体積当たりのエネルギー密度が小さいため、高密度で水素を貯蔵可能な材料の開発が進められている。発表者らは、水素化リチウム(LiH)と共役系炭化水素高分子であるポリアセチレン(PA)、ポリパラフェニレン(PPP)を複合化させることで、LiHのH上の電子がPA, PPPの空の $\pi$ 軌道へと移動しLiH単独より低温の300°Cで水素を放出することを明らかにした<sup>1,2)</sup>。さらに最近、ヘテロ原子を含む共役系高分子であるポリアニリン(PANI)とLiHの複合材料は、PA, PPPとの複合体より低温の250°Cで水素を吸放出することが明らかとなった。そこで本研究ではLiHとPANIの複合体における水素吸放出機構の検討を行い、水素放出の低温化メカニズムについて検討した。

## 2. 実験

Sigma-Aldrich社から購入したLiHとポリアニリン(PANI, ロイコエメラルジン塩基)を、ボールミリングによりLi:C = 1:2のモル比(LiH:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHモル比 3:1)で複合化した。また、比較試料として、PANI同様の共役系高分子であるポリパラフェニレン(PPP)、ポリチオフェン(PT)、ポリピロール(PPy)についてもLi:C = 1:2のモル比となるように同様の方法でLiHとの複合化を行った。

得られたLiH-共役系高分子複合体については、He気流下で昇温脱離測定(TPD測定)を行い、水素放出量と水素放出温度の検討を行った。放出水素量は、四重極式質量分析器により定量した。TPD後の試料について、3 MPaの水素雰囲気下、250°Cで12時間の水素化を行い、再度TPD測定を行うことで繰り返し特性の検討を行った。また、水素化後と水素放出後のLiH-PANI試料の拡散反射IR測定と電気伝導度測定を行い、水素吸放出機構を検討した。

## 3. 結果及び考察

LiH-PANIの水素化時、再水素化時のIRスペクトルにおいて(Fig. 1)、3263 cm<sup>-1</sup>のN-H伸縮振動のピークは再水素化時には観測されるものの水素放出時には観測されなかった。一方、760 cm<sup>-1</sup>付近のLi-N伸縮由来のピークと900 cm<sup>-1</sup>付近の芳香環C-H変角振動、C-C伸縮振動などに由来するピークに関しては、水素

放出時には両者が同程度の強度なのに対して、再水素化時にはLi-N結合に由来するピーク強度が相対的に減少した。これによりeq. 1に示すように、水素吸放出に伴いPANI上のN-H結合がN-Li結合へと可逆的に変化することが明らかとなった。サイクル測定により可逆的な水素放出量を測定したところ、各サイクルの水素放出量はeq. 1で想定される8.7 mmol・g<sup>-1</sup>を上回っていたことから、eq. 1以外の水素吸放出過程も進行する事が推測された。LiH-PANI複合体(Li:C = 1:1)の電気伝導度測定により、水素放出時には水素化時に比べて10~20倍の電気伝導度を示すことが見出された。これは水素吸放出に伴いPANIの共役鎖の電子状態が変化していることを示唆している。PAやPPPとLiHの複合体においても同様の電気伝導度の変化が起こる事からeq. 2の過程で水素吸放出が進行することが明らかとなっており、LiH-PANIにおいてもeq. 1に示す過程だけではなくeq. 2に示すHから共役鎖上への電荷移動によっても水素放出が進行するものと推測された。さらに、LiD-PANIのTPD測定を行ったところ、200°C付近からD<sub>2</sub>が放出され、ついでHDが放出されることから、eq. 1の過程はeq. 2の過程に比べより低温で進行することが確認された。以上の知見から、LiH-PANIにおける水素放出温度の低温化は、LiH-PAやLiH-PPPでは本質的に進行しえないeq. 1で示される金属水素化物のヒドリドとPANI上のNH基のプロトンとの反応が、eq. 2に比べて低温で進行することが理由であることが明らかとなった。

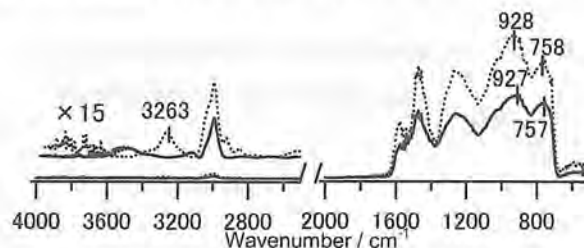
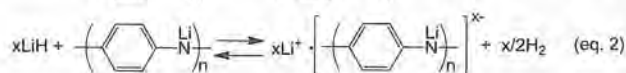


Fig. 1. LiH-PANIの水素化時と再水素化時のIRスペクトル(実線: 水素放出時, 点線: 再水素化時)



1) A. Yoshida, T. Okuyama, Y. Mori, N. Saito, S. Naito, *Chem. Mater.*, **26**, 4076 (2014)

2) A. Yoshida, Y. Mori, M. Watanabe, S. Naito, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19683 (2014).

## Acidic transition metal oxide molecular wires for biomass conversion.

(Kanagawa University \*, Hiroshima University \*\*) ◦Zhenxin Zhang\* · Masahiro Sadakane\*\* · Akihiro Yoshida\* · Wataru Ueda\*

### 1. Introduction

The application of nano-catalysis based on metal oxides for biomass conversion is of great interest in fundamental research and practical applications. Herein, new acidic transition metal oxide molecular wires were synthesized for the conversion of cellulosic biomass. The ultrafine molecular wires were constructed by repeating  $(\text{NH}_4)_2[\text{XW}_6\text{O}_{21}]$  (X= Te or Se) along the length with diameters of ca. 1.2 nm. Various biomasses including cellulose were converted to hexoses as main products by the nano-catalyst.

### 2. Experimental

$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (10.4 mmol based on W) was dissolved in 40 mL of water, followed by addition of  $\text{SeO}_2$  or  $\text{TeO}_2$  (1.7 mmol). The solution (pH~1.5, 1 M of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was introduced into a 50-mL Teflon-liner of a stainless-steel autoclave, which was heated at 175 °C for 24 h with rotation. Then, W-Te oxide and W-Se oxide were obtained.

### 3. Results and discussion

The structure was confirmed by HAADF-STEM. The typical image of W-Te oxide (Fig.1a) shows hexagonal units attributable to  $[\text{TeW}_6\text{O}_{21}]^{2-}$  and their hexagonal array with a periodicity of ca. 1.2 nm. The side views of W-Te oxide (Fig.1b,c) exhibit that the hexagonal units stacked with a layer distance of ca. 0.4 nm to form a molecular wire. The side view of W-Se oxide (Fig.1d) also shows a lattice fringe with a spacing of ca. 0.4 nm due to the accumulation of the hexagonal units ( $[\text{SeW}_6\text{O}_{21}]^{2-}$ ). Single molecular wire with a

diameter of ca. 1.2 nm was observed in the tip of a bundle of molecular wire.

Cellobiose was converted by W-Te oxide at 130 °C for 4 h under hydrothermal conditions (Table 1, entry 1), and glucose was obtained as the main product. Other soluble polysaccharides (sucrose and starch) were hydrolyzed to glucose under the same conditions (entries 2-3). Cellulose is more difficult to be reacted, which was hydrolyzed at 175 °C for 2 h. Glucose and mannose were the primary products. Some other products were detected, including 5-hydroxymethylfurfural (HMF), levulinic acid, and formic acid. Ball-milling can activate the cellulose.<sup>[14]</sup> The activity of the reaction increased using the ball-milled cellulose (entries 5-6). No products were detected without using the catalyst (entry 7).

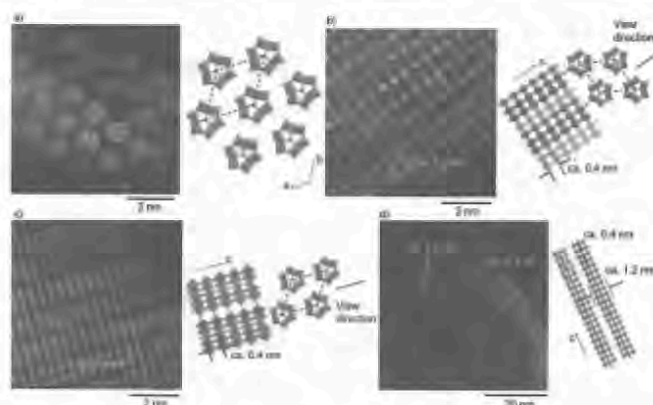


Fig. 1. High resolution HAADF-STEM images (left) and proposed structures (right) of a) W-Te oxide in the a-b plane, b) in the (1 0 0) plane, c) in the (2 -1 0) plane, and d) W-Se oxide along the c-axis, dash line indicated the unit cell. W: blue, Te or Se: brown and O: red.

Table 1. Biomass hydrolysis by W-Te-AC350 under different conditions.<sup>[a]</sup>

Entry	Biomass	Time (h)	Temperature (°C)	Conversion (%)	Yield based on carbon (%)					Total organic yield (%)
					Glucose	Mannose	Formic acid	Levulinic acid	HMF	
1	Cellobiose	4	130	93.1	90.5	0	0.1	0.1	0.7	91.4
2	Sucrose	4	130	99	43.9	1.9	3.3	15.1	7.8	72.0
3	Starch	4	130	-	78.4	0.2	0.5	1.0	1.2	81.3
4	Microcrystalline cellulose	2	175	-	8.8	2.9	0.5	1.1	0.7	14.0
5	Ball-milled cellulose	2	175	-	19.0	7.2	0.7	2.5	1.2	30.6
6	Ball-milled cellulose <sup>[b]</sup>	2	175	-	25.8	7.8	3.0	8.5	2.0	47.1
7	Microcrystalline cellulose <sup>[c]</sup>	2	175	-	0	0	0	0	0	0

<sup>[a]</sup> Reaction condition: biomass: 0.308 mmol based on glucose unit, W-Te oxide: 0.05 g, water 0.5 mL, <sup>[b]</sup> cellulose: 0.185 mmol, <sup>[c]</sup> without catalyst.

# Acidic Ultrafine Transition Metal Oxide Molecular Wires for Cellulosic Biomass Conversion

(Kanagawa University <sup>\*1</sup>, Hiroshima University <sup>\*2</sup>) Zhenxin Zhang<sup>\*1</sup> · Masahiro Sadakane<sup>\*2</sup> · Wataru Ueda<sup>\*1</sup>

The development and application of nano-catalysis based on metal oxides for biomass conversion is important in fundamental research and practical applications. Herein, new acidic inorganic molecular wires were synthesized for cellulosic biomass hydrolysis. Biomasses including cellulose were able to be converted to hexoses as main products.

Keywords: molecular nanowire, polyoxometalate, cellulose hydrolysis.

[uedaw@kanagawa-u.ac.jp](mailto:uedaw@kanagawa-u.ac.jp)

## 1. Introduction

Transition metal oxide molecular wires are special nanowire, whose diameter is in a molecular level without limitation in length. <sup>[1]</sup> Herein, new acidic transition metal oxide molecular wires were successfully obtained for the conversion of cellulosic biomass. The ultrafine molecular wires were constructed by repeating  $(\text{NH}_4)_2[\text{XW}_6\text{O}_{21}]$  (X= Te or Se) along the length with diameters of ca. 1.2 nm. Cellulosic biomasses were converted to hexoses as main products by the nano-catalyst.

## 2. Experimental

$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (10.4 mmol based on W) was dissolved in 40 mL of water, followed by addition of  $\text{SeO}_2$  or  $\text{TeO}_2$  (1.7 mmol). The solution (pH~1.5, 1 M of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was introduced into a 50-mL Teflon-liner of a stainless-steel autoclave, which was heated at 175 °C for 24 h with rotation. Then, W-Te oxide and W-Se oxide were obtained.

## 3. Results and discussion

The structure was confirmed by HAADF-STEM. The typical image of W-Te oxide shows hexagonal units attributable to  $[\text{TeW}_6\text{O}_{21}]^{2-}$  and their hexagonal array with a periodicity of ca. 1.2 nm. The side views of W-Te oxide exhibit that the hexagonal units stacked with a layer distance of ca. 0.4 nm to form a molecular wire. The side view of W-Se oxide also shows a lattice fringe with a spacing of ca. 0.4 nm due to the accumulation of the hexagonal units ( $[\text{SeW}_6\text{O}_{21}]^{2-}$ ). Single molecular wire with a diameter of ca. 1.2 nm was observed in the tip of a bundle of molecular wire.

Cellobiose was converted by W-Te oxide at 130 °C for 4 h under hydrothermal conditions (Table 1, entry 1), and glucose was obtained as the main product. Other soluble polysaccharides (sucrose and starch) were hydrolyzed to glucose under the same conditions (entries 2-3). Cellulose is more difficult to be reacted, which was hydrolyzed at 175 °C for 2 h. Glucose and mannose were the primary products. Some other products were detected, including 5-hydroxymethylfurfural (HMF), levulinic acid, and formic acid. Ball-milling can activate the cellulose. <sup>[14]</sup> The activity of the reaction increased using the ball-milled cellulose (entries 5~6). No products were detected without using the catalyst (entry 7).

1) Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, N. Yasuda, N. Sakaguchi, K. Asakura, W. Ueda, *Nat. Commun.*, **6**, 7731 (2015); Z. Zhang, M. Sadakane, N. Hiyoshi, A. Yoshida, M. Hara, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, In press, (2016), DOI: 10.1002/anie.201602770R2

Table 1. Biomass hydrolysis by W-Te-AC350 under different conditions. <sup>[a]</sup>

Entry	Biomass	Time (h)	Temperature (°C)	Conversion (%)	Yield based on carbon (%)					Total organic yield (%)
					Glucose	Mannose	Formic acid	Levulinic acid	HMF	
1	Cellobiose	4	130	93.1	90.5	0	0.1	0.1	0.7	91.4
2	Sucrose	4	130	99	43.9	1.9	3.3	15.1	7.8	72.0
3	Starch	4	130	-	78.4	0.2	0.5	1.0	1.2	81.3
4	Microcrystalline cellulose	2	175	-	8.8	2.9	0.5	1.1	0.7	14.0
5	Ball-milled cellulose	2	175	-	19.0	7.2	0.7	2.5	1.2	30.6
6	Ball-milled cellulose <sup>[b]</sup>	2	175	-	25.8	7.8	3.0	8.5	2.0	47.1
7	Microcrystalline cellulose	2	175	-	0	0	0	0	0	0

<sup>[c]</sup>

<sup>[a]</sup> Reaction condition: biomass: 0.308 mmol based on glucose unit, W-Te oxide: 0.05 g, water 0.5 mL, <sup>[b]</sup> cellulose: 0.185 mmol, <sup>[c]</sup> without catalyst.

# Synthesis of transition metal oxide nanosheet and its electrochemical properties

(Kanagawa Univ<sup>\*1</sup> · Hiroshima Univ<sup>\*2</sup>) Qianqian Zhu<sup>\*1</sup> · Zhenxin Zhang<sup>\*1</sup> · Masahiro Sadakane<sup>\*2</sup> · Akihiro Yoshida<sup>\*1</sup> · Futoshi Matsumoto<sup>\*1</sup> · Wataru Ueda<sup>\*1</sup>

Transition metal oxide, Mo-Zr-O nanosheet was synthesized and characterized. The electrochemical properties of Mo-Zr-O nanosheet were investigated. Nanosheet · Metal oxide · Electrochemical properties. uedaw@kanagawa-u.ac.jp (Wataru Ueda)

## 1. Introduction

Transition metal oxides displaying outstanding properties, have received increasing attention with structure and composition diversity, acidity, and multi-electron transfer property. Unique fully-inorganic 2D metal oxide molecular sheet was the single sheet can be fabricated using different chemical and physical methods. Herein, we investigated the complex metal oxide molecular sheet based on zirconomolybdate, denoted as Mo-Zr-O. The material exhibited interesting electrochemical property. The calcined material was used as a cathode-active material of Li battery, and a stable cycle performance was obtained.

## 2. Experimental

The material was synthesized by a hydrothermal synthesis. The mixture solution of  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $0.21 \text{ mol L}^{-1}$  based on Mo) and  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0.021 \text{ mol L}^{-1}$ ) was transferred to an auto-clave and heated at  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 week. The resulted solid of Mo-Zr-O was recovered by filtration and dried at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  overnight, followed by calcination under air at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . The calcined material was denoted as Mo-Zr-AC400. The cathode composed of ca. 10 wt% of Mo-Zr-AC400, 70 wt% of acetylene black, and 20 wt% of binder of polyvinylidene fluoride was prepared. The electrochemical properties of Mo-Zr-AC400 were tested by cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge cycle.

## 3. Results and discussion

The powder XRD pattern of Mo-Zr-AC400 was indexed with a monoclinic cell ( $a = 16.3810$ ,  $b = 4.9706$ ,  $c = 7.1208$ ,  $\beta = 107.2293^\circ$ ) and space group of  $C2/c$ . The crystal structure of Mo-Zr-AC400 and the heavy metal ion distribution in the material was confirmed based on the HAADF-STEM images (Fig. 1a, 1b, 1c). The cross sectional image of Mo-Zr-AC400 in the  $(-1\ 0\ 2)$ ,  $(-1\ 2\ 2)$ , and  $(-11\ 8\ 16)$  planes exhibited the arrangement of the Mo and Zr oxygen octahedra in the layer of the material

with the thickness of ca. 0.8 nm. The atomic distribution images were the same as the proposed structure in the corresponding plane. The simulated XRD pattern of the material was similar to that of the experimental one, indicating that the proposed structure of the material was correct.

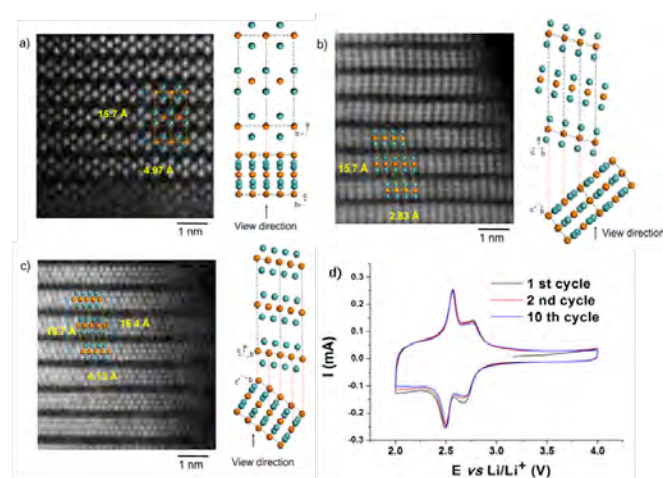


Fig 1. HAADF-STEM images (left) and the corresponding proposed heavy metal ion distribution (right) of Mo-Zr-AC400; a) the  $(-1\ 0\ 2)$  plane, b) the  $(-1\ 2\ 2)$  plane and c) the  $(-11\ 8\ 16)$  plane. The dashed lines indicate the unit cell of the material. Mo (blue sphere), Zr (orange sphere). d) The CV curves of the Mo-Zr-AC400 based cathode. Scan rate:  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ; Scan range: 4.0-2.0 V.

Mo-Zr-AC400 exhibited an electrochemical redox property over the large voltage windows of 4.0-2.0 versus  $\text{Li/Li}^+$  (Fig. 1d). When this voltage window was applied, the symmetric reduction and oxidation curves were observed without changing its shape in 10 cycles, indicating the material has reversible redox property and stability in this voltage window.

Mo-Zr-AC400 was used as a cathode-active material for Li battery. XRD measurement revealed that Li ions were inserted into and extracted from interlayers reversibly during the charge-discharge cycles. In the charge-discharge experiments of the Li battery composing Mo-Zr-AC400 as a cathode, the battery lost only 9% of its initial capacity after 50 cycles. It is probably owing to the structure stability of Mo-Zr-AC400.

# $\epsilon$ -Keggin 構造を基盤とした細孔性ポリオキソメタレートによるメタクロレインの選択酸化反応

(神奈川大) 坪井 雄太・石川 理史・Zhang Zhenxin・吉田 暁弘・上田 渉

$\epsilon$ -Keggin 構造を持つ新規の細孔性ポリオキソメタレートである Mo-V-Bi 複合酸化物 (MoVBiO) を触媒として、メタクロレインの選択酸化反応を行った。水熱合成法と加熱還流法により得られる MoVBiO の反応活性を比較すると、結晶サイズが小さい還流法により得られた MoVBiO の方が反応活性及びメタクリル酸の選択率が優れていた。

細孔性ポリオキソメタレート・水熱合成・メタクロレイン選択酸化

uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田渉)

## 1. 緒言

メタクリル酸 (MAA) はメタクリル酸メチルやその他の化合物合成の中間体として、工業的に広く用いられている。メタクリル酸は主にイソブテンを原料として、イソブテンからメタクロレイン (MCR), MCR から MAA へと二段階の選択酸化により製造されている。このうち、後段では  $\alpha$ -Keggin 型構造を持つリンモリブデン酸が使用されているが、活性及び選択性が不十分であることや触媒の耐久性が乏しいことが長年の課題となっている。我々は最近、 $\epsilon$ -Keggin 型ポリオキソメタレートが無機リンカーによって三次元的に架橋されたマイクロ細孔性 Mo-V-Bi 複合酸化物を合成した<sup>2,3)</sup>。この物質は酸化反応に対する活性発現が期待される Mo や V を含む  $\epsilon$ -Keggin ユニットが Bi により架橋された構造を持ち、熱安定性にも優れることから、MCR 酸化における長寿命の触媒になるものと期待される。本研究では本物質の MCR 酸化触媒能を評価した。

## 2. 実験

水 20 mL に溶解した  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (AHM) (1.190 mmol) と、水 20 mL に溶解した  $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2.833 mmol) を混合し、攪拌しながら水/グリセリン混合溶液 (体積比 1:1) 1.7 mL に溶解した  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.402 mmol) を加えた。さらに 28%  $\text{NH}_3$  水で pH を 3.7 に調整後、120 °C で 48 時間の加熱還流を行い、遠心分離により目的物である MoVBi 複合酸化物 (nano-MoVBiO) を得た。一方、Bi 源を  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  とし 175 °C で 48 h の水熱処理をすることにより結晶サイズの大きな MoVBiO (hydro-MoVBiO) を合成した。MCR の選択酸化反応は、固定床流通式反応器を用いて 0.5 g の触媒上に MCR/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>+He/H<sub>2</sub>O = 1.33/3.5/36.2/6.4 mL/min の混合ガスを 240~280 °C で流通して行った。反応器の出入口ガスを GC で分析することで MCR および O<sub>2</sub> 転化率と生成物の選択率を算出した。生成物は MAA, 酢酸 (AcOH), CO, CO<sub>2</sub> であった。

## 3. 結果と考察

hydro-MoVBiO および nano-MoVBiO の SEM 像を Figure 1 に示す。hydro-MoVBiO の方が結晶サイズが 15~20 倍程度大きいことが分かる。しかし、表面積は 60 m<sup>2</sup>/g (hydro), 75 m<sup>2</sup>/g (nano) となり、結晶サイズほどの違いは現れなかった。これは MoVBiO が細孔性物質であることに対応する。

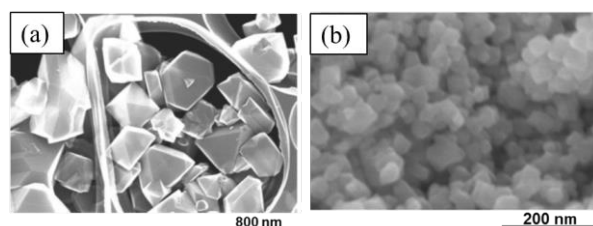


Figure 1. hydro-MoVBiO (a), nano-MoVBiO (b) の SEM 像。

各 MoVBiO による MCR 酸化反応における MCR 転化率および選択率を Figure 2 に示す。hydro-MoVBiO の MCR 転化率は 283 °C で 13.9 %, nano-MoVBiO では 284 °C で 20.0 % であった。このことから nano-MoVBiO の方が高活性であることが分かった。MAA の選択性について比較すると nano-MoVBiO の方が転化率が高いにも関わらず、選択性も良好だった。したがって、両触媒間には単なる結晶サイズの違いだけでなく、生成物の吸脱着能等にも違いが生じているものと推測された。なお、反応前後の XRD, IR の結果から、両触媒とも  $\epsilon$ -Keggin 構造が反応後も保たれていることがわかった。したがって、両触媒は反応条件下でも十分な安定性を示すことが明らかとなった。

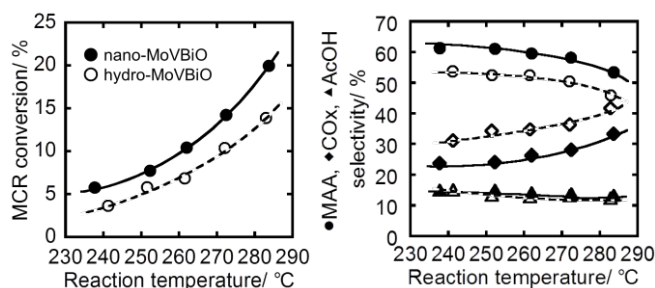


Figure 2. MoVBiO による MCR 選択酸化反応。

- 1) M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, Y. Kamiya, *Journal of Catalysis*, **273**, 1-8 (2010)
- 2) Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, W. Ueda, *Dalton Trans.*, **43**, 13584-13590 (2014)
- 3) Z. Zhang, S. Ishikawa, Y. Tsuboi, M. Sadakane, T. Murayama, W. Ueda, *Faraday Discuss.*, **188**, 81-98 (2016)

## 含フッ素高次構造酸化ニオブの合成と固体酸触媒能の検討

(神奈川大) もとき ゆうた よしだ あきひろ うえだ わたる  
元木 裕太・吉田 暁弘・上田 渉

シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液の水熱合成により、高次な構造を持つ酸化ニオブが得られる。この際、前駆体溶液にフッ化アンモニウムを添加することで、一部の酸素原子がフッ素原子に置換された高次構造酸化ニオブが得られた。フッ素添加触媒は無添加の触媒よりもシトロネラールの環化反応において高活性であったことから、高いブレンステッド酸触媒能を示すことが明らかとなった。

高次構造酸化ニオブ・フッ素置換・シトロネラール環化反応

uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田 渉)

## 1. 緒言

当研究室ではシュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液の水熱合成により高次な構造を持つ酸化ニオブが得られることを報告している<sup>1)</sup>。高次構造酸化ニオブはシトロネラールの環化反応に活性を示し、ブレンステッド酸触媒能を発現することが明らかとなった<sup>2)</sup>。本研究は、前駆体溶液にフッ素源を添加した高次構造酸化ニオブの合成と、その酸触媒能の評価をシトロネラールの環化反応により行った。

## 2. 実験

シュウ酸ニオブウムアンモニウム 6 mmol を水 40 mL に加えて得た溶液に、フッ化アンモニウムを 0~12 mmol 添加し、その溶液を 50 mL テフロン内筒オートクレーブに入れ 175 °C で 72 h の水熱合成を行った。生成物をろ過により回収した後に 80 °C で乾燥し、各酸化ニオブ生成物を得た。触媒反応は、Table 1 の表中に記載の条件で行った。

## 3. 結果と考察

XRD より F/Nb 比が 0~0.5 で得られた酸化ニオブ生成物は 27 °と 47 °に鋭い回折が観測されることから、周期的な積層構造を有することが推測される。一方、F/Nb 比が 0.75~1.0 では積層構造生成物以外の回折が観測されることから不純物も生成し、F/Nb 比が 2.0 では積層構造生成物がほとんど得られなかった。これらの不純物はニオブのフッ化酸化物であると推定される。

F/Nb 比が 0 の生成物である高次構造酸化ニオブの TEM 観察から幅が 8 nm 程度、長辺 50 nm 以上のロッド状微結晶であることが観測され、マイクロ孔に由来する積層方向に沿った溝が観測された。一方、HAADF-STEM (Figure 1) からニオブ原子が 4, 5, 6 および 7 員環を形成していることが観測された。中でも 7 員環は、構造形成時にアンモニウムイオンを取り込むことで形成すると考えられる。F/Nb 比が 0.5

の生成物である含フッ素高次構造酸化ニオブについても HAADF-STEM 観察から、同様なマイクロ細孔を有していることが観測された。

次にこれらの触媒を用いてシトロネラールの環化反応を行った。結果を Table 1 にまとめる。この反応は酸触媒により進行し、生成物のジアステレオ選択性から B 酸あるいは L 酸のどちらが発現しているか判別することができる。前処理条件と活性の依存性を検討したところ、353 K で乾燥した触媒よりも 673 K 排気した触媒の方が高活性を示した。また、ジアステレオ選択性から高次構造酸化ニオブ触媒に B 酸点の発現が示された。TPD 測定から、細孔構造中に含まれるアンモニアが加熱排気により脱離することで B 酸点が発現すると考えられる。さらに、含フッ素高次構造酸化ニオブはフッ素非含有の高次構造酸化ニオブよりも高い活性を示すことが明らかとなった。

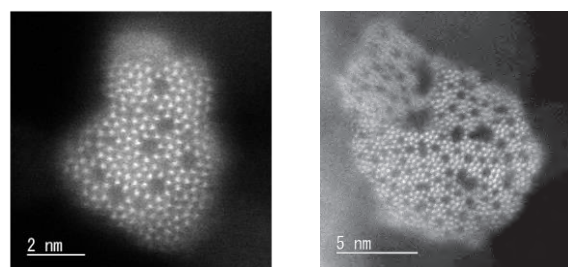


Figure 1 高次構造酸化ニオブ(左)および含フッ素 (F/Nb=0.5)高次構造酸化ニオブ(右)の HAADF-STEM 像(産総研, 日吉博士より)。

Table 1. シトロネラールの環化反応。

Catalyst	Pretreatment condition	Yield of products <sup>a</sup> / %	Ratio of 1/2
高次構造酸化ニオブ	353 K dried	5	2.32
	673 K evac.	58	1.36
含フッ素 (F/Nb=0.5) 高次構造酸化ニオブ	353 K dried	21	3.52
	673 K evac.	84	1.42
市販ニオブ酸 <sup>b</sup>	673 K evac.	5	2.00
<i>p</i> -トルエンスルホン酸 <sup>c</sup>	—	32 <sup>c</sup>	2.06
塩化亜鉛	—	48	14.7

<sup>a</sup> Yield of 1 + 2 + minor isomers. <sup>b</sup> Amorphous structure. <sup>c</sup> 5 min.

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

2) 元木, 村越, 吉田, 上田, 第 58 回石油学会年会 B18

# アミノ基及びペプチドを固定化したキラルシリカの合成とそれらを触媒とした不斉アルドール反応

(神奈川県) <sup>はせがわ</sup>長谷川 <sup>がく</sup>岳・<sup>よしだ</sup>吉田 <sup>あきひろ</sup>曉弘・<sup>うへだ</sup>上田 <sup>わたる</sup>渉

キラルな鑄型分子を用いてキラリティを有するシリカを合成し、得られたキラルシリカにペプチド固相合成法を用いて、Pro-Pro-Asp トリペプチドを修飾した。それらを触媒として用いて不斉アルドール反応を行い、キラルシリカとペプチドのキラリティの相互作用による不斉発現を検討した。

uedaw@kanagawa-u.ac.jp(上田 渉)

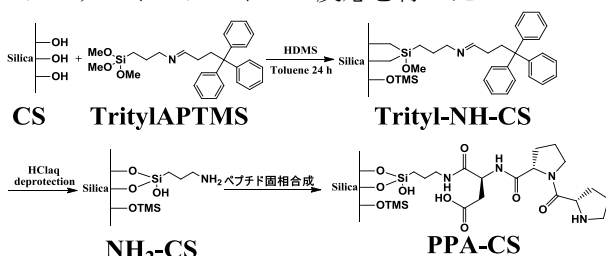
キラルシリカ・不斉アルドール反応・ペプチド触媒

## 1. 緒言

固体表面と修飾キラル分子間での相互作用が発現することで、ペプチド分子の持つ不斉触媒能が向上するのではないかと考えられる。そこで、キラルな鑄型分子を用いてシリカ上に分子スケールのキラリティを付与するキラルシリカの合成技術と、シランカップリング剤を使用して機能性の分子を導入する表面修飾技術を複合応用することで、シリカ固体に創出したキラル空間上に同じくキラリティを有するペプチド分子を固定化した。具体的には酒石酸分子を不斉源としたキラルシリカ上にアルドール反応に活性を示す Pro-Pro-Asp トリペプチド(以下 PPA)を固定化し、4-ニトロベンズアルデヒドとアセトンのアルドール反応を行った。

## 2. 実験

不斉源となる L-酒石酸、D-酒石酸と直鎖状ポリエチレンイミンからなる塩の存在下でシリカ源の Si(OMe)<sub>4</sub> の加水分解と縮合を行うことでキラルシリカを合成した(以下 L-tart-CS, D-tart-CS)。これらのキラルシリカに嵩高いシランカップリング剤である TritylAPTMS を用いてアミノ基を導入し、さらにペプチド固相合成の手法で PPA をキラルシリカ表面のアミノ基上に導入した(Scheme 1)。それらを触媒として、Table 1 に示す条件でアセトンと 4-ニトロベンズアルデヒドのアルドール反応を行った。



Scheme 1. キラルシリカのペプチド修飾

## 3. 結果と考察

各種キラルシリカに TritylAPTMS を修飾した際の

固体 CD スペクトルを Figure 1 に示す。TritylAPTMS 中のトリチル基は紫外領域に吸収を持つため、このトリチル基の配列に光学的な周期性が惹起されれば CD 活性となる。L, D-tart-CS には明確な正と負の Cotton 効果が発現した。つまり L, D-tart-CS がトリチル基、さらにはトリチル基に結合しているアミノ基に光学的な周期性を惹起しうることが明らかとなった。

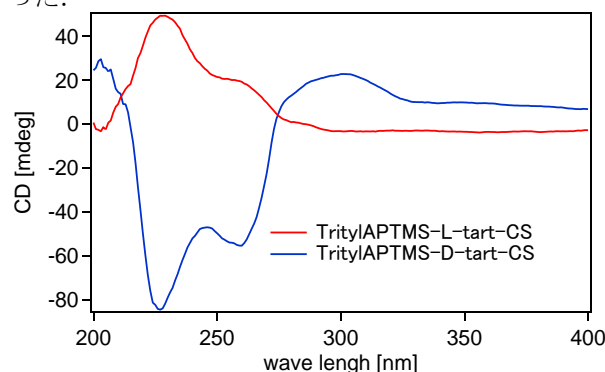


Figure 1. Trityl-NH-CS の固体 CD スペクトル

PPA-CS を触媒とした不斉アルドール反応の結果を Table 1 に示す。どちらの触媒も触媒反応活性を示し、R 体を多く生成した。CD 測定により固定化担体のキラリティがペプチド末端にも影響を及ぼすことが確認されているため、生成物の立体選択性になんらかの影響を与えると考えられたが、鏡像体過剰率の変化は、キラリティを全く持たない SBA-15 担体にペプチドを固定化した場合に比べて数%にとどまった。そこで、PPA-CS をアセトンに湿潤させた状態で固体 CD スペクトル測定を行ったところ、CD 強度の大きな低下がみられた。このことから、反応条件下では、キラルシリカ上のペプチド鎖が溶媒和されることで固定化担体由来のキラリティの影響を受けず、結果的に立体選択性に影響が及ばなかったのではないかと考えられる。

Table 1. 4-ニトロベンズアルデヒドとアセトンの不斉アルドール反応

Catalyst	反応時間 (h)	Yield (%)	ee (%)	優先生成物
PPA-L-tart-CS	24	60	12	R
PPA-D-tart-CS	24	49	9	R
PPA-SBA-15	24	69	13	R

## 高次構造酸化タンタル合成におけるフッ素の添加効果

(神奈川大) 篠田 真衣<sup>しのだ まい</sup>・元木 裕太<sup>もとぎ ゆうた</sup>・吉田 暁弘<sup>よしだ あきひろ</sup>・上田 渉<sup>うえだ わたる</sup>

市販タンタル酸を原料とした水熱合成により高次構造酸化タンタルが得られることを報告している。しかし、市販タンタル酸は F を不純物として含有していた。そこで、F を含まない水和タンタル酸を原料とした場合、F 添加では高次構造の生成物、F 無添加だとアモルファスな生成物となった。よって、高次構造酸化タンタルの合成には F 添加が必須であることが明らかとなった。

タンタル酸化物・含フッ素酸化物・B 酸触媒  
uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田渉)

## 1. 緒言

近年、バイオマス転換等に有効な水中で活性を示す固体酸触媒の開発は重要な課題となっている。当研究室では、シュウ酸アンモニウムニオブウム水溶液あるいは市販タンタル酸にシュウ酸とアンモニア水を加えて溶解させた溶液を水熱合成することで、水中機能性酸触媒となる高次構造酸化ニオブ、酸化タンタルが得られることを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、高次構造酸化タンタル合成における原料依存性を検討する過程で、市販タンタル酸にフッ素が不純物として含まれることがわかったため、フッ素非含有である水和タンタル酸に F を添加し、F が生成物の構造や酸触媒能に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

市販タンタル酸(三津和化学)6 mmol と水 10 mL の懸濁液に、シュウ酸 15 mmol 及び 28%アンモニア水 0.4 mL を添加して還流し、これを水 30 mL で希釈して得た溶液をオートクレーブに入れ 175 °C で 72 h の水熱合成を行った。あるいは、塩化タンタル 6 mmol を加水分解後に遠心分離して得た水和タンタル酸約 2 mmol にシュウ酸 15 mmol と水 10 mL を添加後還流し、そこにフッ化アンモニウム 0~9 mmol 添加し再度還流することで得た溶液をオートクレーブに入れ 175 °C で 72 h の水熱合成を行った。得られた生成物は遠心分離により回収した後に乾燥し、高次構造酸化タンタルを得た。

シトロネラルからイソプレゴールへの carbonyl-ene 反応により触媒能を検討した。触媒は 400 °C で真空排気後に反応に用いた。試験管にシトロネラル 3 mmol およびトルエン 3 mL と Ta 基準で 0.07 mmol の触媒を加え、Ar 置換後に 40 °C で 8 h 反応を行った。

## 3. 結果と考察

市販タンタル酸を原料に合成した高次構造酸化タ

ンタル(原料 F-Ta-O)は、XRD において積層面である 001 面と 002 面に対応する 23, 47 °にシャープなピーク、12, 26, 36, 55 °付近には a-b 面内に対応するブロードな回折がみられる(Figure 1)。一方、水和タンタル酸に F を加えずに水熱合成した場合、アモルファスな生成物となった(Ta-O)。F/Ta = 3 に相当する F を加えた場合(F-Ta-O (F/Ta = 3))、市販タンタル酸を原料とした時と同様に積層構造に対応する XRD パターンを与えた。したがって、高次構造酸化タンタルの合成には F の添加が必須であることが明らかとなった。F/Ta = 4.5 の条件では、TaOF<sub>3</sub> 等の副生成物が生成した(F-Ta-O (F/Ta = 4.5))。

これらの生成物の構造の差異は N<sub>2</sub> 吸脱着能にも現れた。アモルファスな酸化タンタルではマイクロ孔に対応する低圧部の立ち上がりが見られないのに対し、市販タンタル酸や水和タンタル酸に F/Ta = 3 で F を添加した場合には、高次構造酸化物に特徴的な酸素 7 員環等のマイクロ孔に対応する吸着が観測された。

生成物の酸触媒能を carbonyl-ene 反応で比較した(Table 1)。原料由来高次構造酸化タンタルおよび F/Ta = 3 で F を加えた酸化タンタルはどちらも 70 % のイソプレゴール収率を示したのに対し、F/Ta = 0 のアモルファスな酸化タンタルや F/Ta = 4.5 添加した場合は収率が低下した。これらの結果から、高次構造酸化タンタルの生成には F の存在が必須であり、生成した高次構造酸化タンタルはアモルファスな酸化物に比べて高い酸触媒能を示すことがわかった。

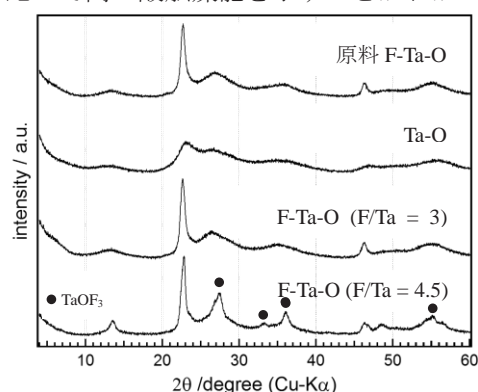


Figure 1. 酸化タンタルの XRD パターン  
Table 1. Citronellal の carbonyl-ene 反応(313 K, 8 h)

触媒	Isopulegol 収率
原料 F-Ta-O	70 %
Ta-O	4.4 %
F-Ta-O (F/Ta = 3)	70 %
F-Ta-O (F/Ta = 4.5)	30 %

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



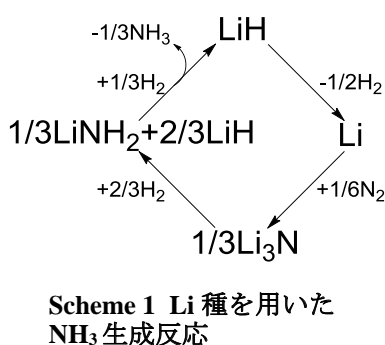
アルカリ金属水素化物-共役系高分子複合材料を  
触媒としたアンモニア合成反応の検討

(神奈川大) 鶴見 翔太・吉田 暁弘・上田 渉

LiNH<sub>2</sub>は水素化分解しLiHとNH<sub>3</sub>となる為、NH<sub>3</sub>合成触媒として有望な物質である。しかしLiHをN<sub>2</sub>と反応する金属Liへ変え、触媒サイクルを完結させるためには800℃以上の高温が必要である。我々はLiHと共役系高分子を複合化することで、水素放出を300℃まで低温化できることを見出した。本発表ではこの複合材料のNH<sub>3</sub>生成活性について報告する。アンモニア合成・金属水素化物・共役系高分子 uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田渉)

## 1. 緒言

現在、NH<sub>3</sub>は様々な用途で多量に用いられている。しかし、工業的なNH<sub>3</sub>合成プロセスは高温高压下で反応を行うため、多量のエネルギーが投入されている。このプロセスのエネルギー効率の改善には、新規触媒の開発が必要となる。Liは室温以下の温度でもN<sub>2</sub>と反応しLi<sub>3</sub>Nを形成する。Li<sub>3</sub>Nは代表的な水素吸蔵材料であり、H<sub>2</sub>と反応しLiNH<sub>2</sub>とLiHとなる。更にH<sub>2</sub>と反応させるとLiNH<sub>2</sub>は分解しNH<sub>3</sub>を脱離することが知られている<sup>1)</sup>。ここで、LiHをN<sub>2</sub>と直接反応する金属Liに変換できればNH<sub>3</sub>合成の触媒サイクルが成立するが、LiHの熱分解には800℃以上の高温を要するため実現は困難である。一方、当研究室ではLiHと共役系高分子の一種であるpoly(*p*-phenylene)(PPP)との複合材料(LiH-PPP)が約300℃で水素を放出することを見出した<sup>2,3)</sup>。この材料を使用することでLiHからLiへの転換が低温で進行し、Scheme 1に示すプロセスでNH<sub>3</sub>を生成する触媒になることが期待された。そこで本研究では、LiH-PPPを用いたN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>からのNH<sub>3</sub>生成反応について検討した。



## 2. 実験

LiHとPPPの複合体は、それぞれLiH中のLi原子とPPP中のC原子が水素吸放出反応において効果的だったモル比(Li:C=1:2)となるように、1.0 MPaのAr雰囲気下、遊星型ボールミル装置により粉碎混合することで調製した。

NH<sub>3</sub>生成反応は固定床流通式反応装置を用い、LiHとPPPの複合体200 mg、あるいはLiH単独47.7 mg

(LiH: 6.0 mmol), N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガス(N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3) 60 mL/min(STP), 反応温度300~500℃, 反応圧力0.5 MPaで行った。反応後のガスは5 mMの希塩酸中にバブリングした。この溶液中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>をイオンクロマトグラフにより定量することで、アンモニア生成量を算出した。

## 3. 結果と考察

350℃, 0.5 MPaでLiH-PPPを用いて反応を行ったところ、0.038 μmol/minの速度でアンモニアが生成した(Table 1)。同条件下、LiH単独で反応を行った際には、アンモニアの生成量は検出限界以下であった。したがって、LiHとPPPを複合化することで、アンモニア生成速度が向上することが明らかになった。またLiH-PPPの存在下、更に高温の400℃, 450℃で反応を行うと、アンモニア生成速度は昇温と共に増大した。しかし450℃では反応時間の経過に伴い、アンモニア生成速度は徐々に減少した。更に500℃での反応では、ほとんどアンモニアが生成しなかった。450℃で反応後の試料をXRD測定で分析したところ、Li<sub>2</sub>(NCN)由来のピークが観測された。Li<sub>2</sub>(NCN)は通常LiNH<sub>2</sub>と炭素種の反応で生成することから、Scheme 1に示すLiNH<sub>2</sub>を経た反応パスの進行が示唆された。しかし、Li<sub>2</sub>(NCN)は安定であることからアンモニアの生成には寄与せず、高温でのポリマーとLiNH<sub>2</sub>の反応によるLi<sub>2</sub>(NCN)の生成が活性低下の原因と考えられる。

Table 1 LiHを用いたNH<sub>3</sub>生成反応

試料	Temp. (°C)	NH <sub>3</sub> 生成速度(μmol/min)		
		1時間後	2時間後	3時間後
LiH	350	n. d.	n. d.	n. d.
LiH-PPP	350	0.038	0.044	0.046
	400	0.054	0.069	0.068
	450	0.156	0.114	0.098
	500	0.007	0.009	0.013

1) P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302-304 (2002).

2) A. Yoshida, T. Okuyama, Y. Mori, N. Saito, S. Naito, *Chem. Mater.*, **26**, 4076-4081 (2014).

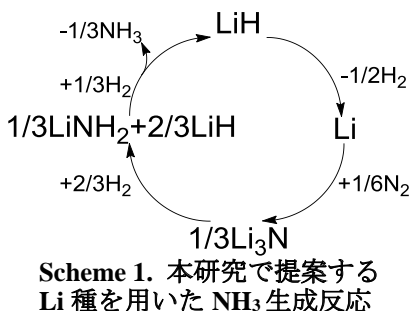
3) A. Yoshida, Y. Mori, M. Watanabe, S. Naito, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19683-19686 (2014).

# 金属水素化物と共役系高分子の複合体 によるアンモニア合成反応

(神奈川大工) ○鶴見 <sup>つるみ</sup> 翔太・吉田 <sup>しょうた よしだ</sup> 暁弘・上田 <sup>あきひろ うへだ</sup> 渉 <sup>わたる</sup>

## 1. 緒言

現在、多量の NH<sub>3</sub> がハーバー・ボッシュ法により合成されている。しかし、高温高压下で反応を行う為に多くのエネルギーを消費することから、穏やかな条件下での NH<sub>3</sub> 合成は重要な研究課題となっている。穏やかな反応条件では、N<sub>2</sub> 分子の強固な三重結合をいかに解離させるかが問題となる。金属 Li は室温以下の温度でも N<sub>2</sub> と反応し Li<sub>3</sub>N を形成する高い N<sub>2</sub> 活性化能力を持つ種である。ここで生成する Li<sub>3</sub>N は、H<sub>2</sub> 雰囲気下で加熱すると LiNH<sub>2</sub> と LiH を生成する。この LiNH<sub>2</sub> はさらに H<sub>2</sub> と反応させることで、NH<sub>3</sub> を脱離することが知られている<sup>1)</sup>。ここで、LiH を金属 Li に変換できれば NH<sub>3</sub> 合成の触媒サイクルが成立するが(Scheme 1)、LiH の熱分解には 800 °C 以上の高温を要するため実現は困難である。一方、当研究室では LiH と共役系高分子の一種である poly(*p*-phenylene) (PPP) との複合材料 (LiH-PPP) が約 300 °C で水素を放出することを見出した<sup>2)</sup>。この材料を使用することで LiH から Li への転換が低温で進行し、Scheme 1 に示すプロセスで NH<sub>3</sub> を生成する触媒になることが期待された。そこで本発表では、Li 種を利用し、比較的に低温低圧力で行った、NH<sub>3</sub> 生成反応の結果について報告する。



## 2. 実験

LiH-PPP 複合体は、それぞれ LiH 中の Li 原子と PPP 中の C 原子が Li:C=1:2 のモル比となるよう、1.0 MPa の Ar 雰囲気下、遊星型ボールミルにより粉碎混合することで調製した。

LiH-PPP (200 mg) や LiH (47.7 mg) (いずれも LiH を 6.0 mmol 含む)、あるいは PPP (152.3 mg) 単独を高圧固定床流通式反応装置に取り付け、NH<sub>3</sub> 合成反応を行った。この時、N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> のモル比は N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3 とし、全流量は 60 mL/min(STP) とした。反応温度は 300~500 °C、反応圧力は 0.5 MPa とした。反応後の出口ガスは 5 mM の希塩酸中にバブリングすることで、生成した NH<sub>3</sub> をトラップした。この溶液中の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> をイオンクロマトグラフにより定量することで、NH<sub>3</sub> 生成量を算出した。

## 3. 結果と考察

LiH-PPP、LiH、PPP の 3 種類の試料を用いて、連

続的に反応条件を変えながら NH<sub>3</sub> 生成反応を行った (Fig. 1)。その結果、LiH-PPP は 350 °C、0.5 MPa で約 0.04 μmol/min の NH<sub>3</sub> 生成速度を観測した。同条件下、LiH や PPP を用いて反応を行った際には、NH<sub>3</sub> 生成量は検出限界以下であったところから、LiH と PPP を複合化することで、NH<sub>3</sub> 生成速度が向上することが明らかになった。

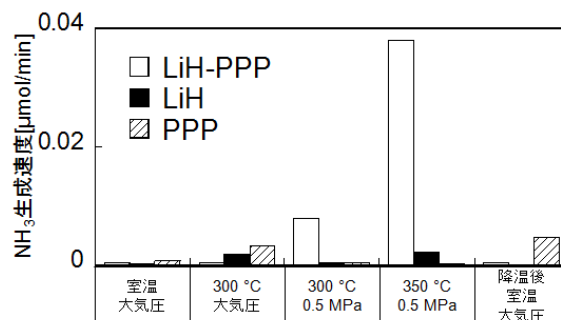


Fig. 1. LiH、PPP 及び LiH-PPP を用いた NH<sub>3</sub> 生成反応

また LiH-PPP の存在下、より高温の 400 °C、450 °C で反応を行うと、NH<sub>3</sub> 生成速度は反応温度の上昇と共に増大した。しかし 450 °C では生成速度が徐々に減少し、500 °C ではほとんど NH<sub>3</sub> が生成しなかった (Fig. 2)。さらに、LiH も同様に反応温度依存性を検討し、それらの結果を用いて、アレニウスプロットから見かけ上の活性化エネルギーを算出した。LiH-PPP 上では NH<sub>3</sub> 生成の活性化エネルギーは 39 kJ/mol となり、LiH 単独時の 89 kJ/mol に比べ大幅に小さな値となった。一方で反応後の LiH-PPP について、それぞれ XRD 測定で分析したところ、450 °C 以上の温度で反応を行った試料には、Li<sub>2</sub>(NCN)由来のピークが観測された。Li<sub>2</sub>(NCN)は通常 LiNH<sub>2</sub> と炭素種の反応で生成するため、Scheme 1 に示す LiNH<sub>2</sub> の生成が示唆された。しかし、Li<sub>2</sub>(NCN)は安定で、NH<sub>3</sub> の生成には寄与しないことから、この化合物の生成が高温下での NH<sub>3</sub> 生成速度低下の要因と考えられる。

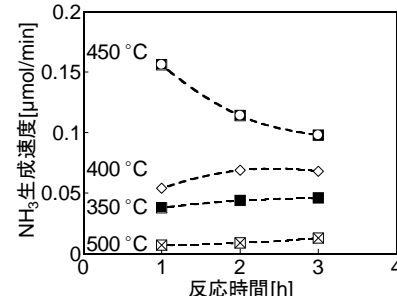


Fig. 2. LiH-PPP の反応温度依存性 (反応圧: 0.5 MPa)

1) P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302-304 (2002).

2) A. Yoshida, Y. Mori, M. Watanabe, S. Naito, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19683-19686(2014).

## 含フッ素 V 族酸化物の合成とセルロース転換反応への応用

(神奈川大工) ○篠田<sup>しのだ</sup> 真衣<sup>まい</sup>・元木<sup>もとぎ</sup> 裕太<sup>ゆうた</sup>・吉田<sup>よしだ</sup> 曉弘<sup>あきひろ</sup>・上田<sup>うえだ</sup> 渉<sup>わたる</sup>

## 1. 緒言

シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液あるいはシュウ酸及びアンモニア水を市販タンタル酸に添加した溶液を水熱合成することで、層状構造を有する酸化ニオブ<sup>り</sup>または酸化タンタルが得られる。また、Fを添加することで含フッ素層状酸化ニオブおよび酸化タンタルも生成する。それらの層状構造酸化ニオブおよび酸化タンタルはc軸方向に積層した層状構造であり、a-b面に7員環、6員環を有するものと推定されている。構造中に含まれるプロトンがブレンステッド酸点になり、さらにその脱水によりルイス酸点が発現するものと期待されている。本研究ではセルロース転換反応における含フッ素酸化ニオブおよび酸化タンタルの触媒能について検討する。

## 2. 実験

シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液、あるいは市販タンタル酸にシュウ酸とアンモニア水を添加した溶液を175℃、72hで水熱合成し、それぞれ層状構造酸化ニオブおよび酸化タンタルを得た。また、シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液、あるいは塩化タンタルの加水分解から得られた水和タンタル酸をシュウ酸に溶解した後、フッ化アンモニウムを添加して水熱合成することで、含フッ素層状酸化ニオブおよび酸化タンタルを得た。触媒反応は、Nb、Ta当り0.8mmolに相当する量の高次構造酸化物を400℃で真空排気した後、セルロース0.5gと共に蒸留水40mLに分散させ、テフロン内筒オートクレーブ中175℃で24h加熱して行った。セルロースはボールミリングで6h、250rpmで処理したものを使用した。反応後、得られた懸濁液をろ別し、ろ液はHPLCで、ろ物は80℃で一晩乾燥後CHN元素分析により分析した。

## 3. 結果と考察

F/Nb=0~0.5のF添加量における酸化ニオブ生成物は、XRDより27°と47°に鋭い回折が観測されることから、周期的な積層構造を有することが明らかとなった(以降Nb-O (F/Nb=0), F-Nb-O (F/Nb=0.5)と表記)。一方、F/Nb=0.75~1.0では不純物も生成し、積層構造生成物以外の回折も観測された。これらの不純物はNbのフッ化酸化物であった。Nb-O及びF-Nb-OのHAADF-STEMでは酸素4, 5, 6および7員環が観測された(Figure 1)。酸素7員環は、構造形成時にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を取り込むことで形成されると推測される。F-Nb-Oでは8員環以上のマイクロ細孔の形成も確認された。

一方、酸化タンタルの合成では、水和タンタル酸にFを加えずに水熱合成した場合、アモルファスな生成物となった(アモルファスTa-O)。しかし、F/Ta=3

に相当するFを加えた場合(F-Ta-O (F/Ta=3))、積層構造に対応するXRDパターンを与えた。つまり、層状構造酸化ニオブの合成にはFの添加が必須ではないのに対し、層状構造酸化タンタルの合成ではFの添加が必須であることが明らかとなった。さらにF添加量を増加したF/Ta=4.5の条件では、六方晶に対応するXRDパターンが得られ、Nb同様TaでもFの過剰添加により生成物の構造が変化した。

これら層状構造酸化物を触媒としたセルロース転換反応の結果をTable 1に示す。セルロースの転化率は触媒無添加では34%であるが、触媒添加により転化率が38~50%へと向上した。これは、触媒が有するB酸点がセルロースの加水分解を促進した結果と推測される。また、生成物に着目すると、触媒無添加では5-HMFとグルコースが主生成物であったのに対し、触媒添加時には5-HMFのB酸による開環生成物であるレブリン酸あるいは乳酸も生成した。乳酸の生成過程には、一般的にルイス酸触媒によって促進されるヒドリド移行を含むため、これらの層状酸化ニオブ・酸化タンタルが本実験条件下でB酸性だけでなくL酸性も示す触媒であることが伺われた。実際に、ジヒドロキシアセトンから乳酸への水素移行反応に対しても本研究で用いた含フッ素V族酸化物触媒は活性を示すことから、これらの触媒はB酸および水中でのL酸触媒能を示すことが明らかとなった。

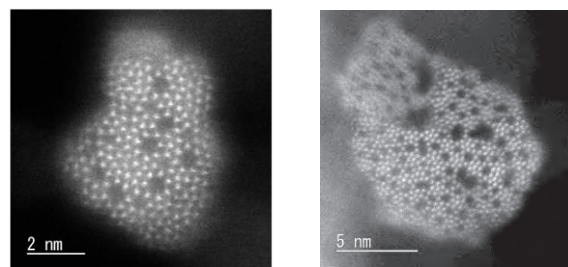


Figure 1 高次構造 Nb-O(左)および F-Nb-O(F/Nb=0.5) (右)のHAADF-STEM像(産総研, 日吉博士より)

Table 1 セルロース転換反応

触媒	セルロース* 転化率(%)	可溶物中の乳 酸選択率(%)
触媒なし	34	trace
F-Nb-O (F/Nb=0.5)	40	18
アモルファス Ta-O	38	13
F-Ta-O (F/Ta=3)	50	15

\*セルロースの可溶性成分への転化率

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

# 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

5族、6族の酸化物をベースとしたユニットネットワーク固体は接触酸化や固体酸塩基などに使われる複合酸化物触媒に新しい時代をもたらそうとしている。その理由は、ユニットネットワーク固体が複数個の酸素多面体からなるポリ酸イオンのようなユニットを異種間、複種間連結させることで形成するため、ユニット自体の触媒機能や連結様式により生まれる構造に基づく触媒機能など複数の触媒機能を集積させることができ、合成的に触媒を設計する可能性があるためである。

本発表では、酸素多面体が5個からなるユニットをベースにした細孔性5族酸化物と酸素多面体が6個からなるユニットをベースにした分子性ワイヤ構造酸化物の創出、およびこれを触媒とするセルロースの転換反応について報告する。

## 2. 研究内容

### 2-1. 5員環ユニットネットワーク構造

すでに報告しているが、様々なユニットを考え、その連結を水熱合成条件下で進め、いくつかの新しい物質の合成に成功した。例えば、NbやTa元素の酸素八面体5個からなる5員環ユニットが直接それ自身の1個の酸素を共有して他の5員環ユニットと連結し、ネットワーク構造を形成した細孔性の新しい物質を創出した。最近、このような高次構造の形成にフッ素イオンが有効に働くことを見いだした。ここではこの点について詳細報告する。

ニオブ酸化物およびタンタル酸化物の物質合成は次のように行った。シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液、あるいは市販タンタル酸にシュウ酸とアンモニア水を添加した溶液を175°C、72hで水熱合成し、それぞれ層状構造酸化ニオブおよび酸化タンタルを得た。また、シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液、あるいは塩化タンタルの加水分解から得られた水和タンタル酸をシュウ酸に溶解した後、F化アンモニウムを添加して水熱合成することで、含F層状酸化ニオブおよび酸化タンタルを得た。

以上のようにして合成した物質は、XRDパターンにおいて27°と47°に強い回折を与え、*c*軸に0.38 nm間隔の積層構造を取る。XRDパターンでは同時に10°以下にブロードな回折を与える。これは*a, b*軸方向に格子定数の大きい不定形の構造を

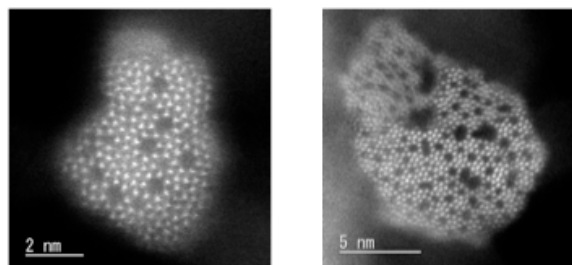


図1 高次構造 Nb-O(左)およびF-Nb-O(F/Nb=0.5) (右)のHAADF-STEM像(産総研, 日吉博士より)

形成していることを現している。これを支持するのが図1に示した HAADF-STEM 分析の結果である。Fの含有に関わらず、いずれの場合においても5員環ユニットが明確に観察され、これらが不規則に連結、配列しているのが分かる。この際、連結のストレスを解消するため7員環チャンネルが形成される。

Fを含有すると、チャンネル形成が顕著となり、興味深いことに7員環以上の員数をもったチャンネルが観測された。このFの作用については検討中である。酸化タンタルにおいても同様のXRDを与えた。ここではFの添加効果が著しく、以上のような高次構造を酸化タンタルにもたらしにはFの添加が欠かせない。

## 2-2. 1次元鎖ユニットネットワーク構造

Wの複合酸化物合成において $\text{SeO}_2$ や $\text{TeO}_2$ を加えて水熱合成を実施すると、図2に示すようなSe(Te)を中心とした6員環ユニットが生成し、これが1次元に繋がったワイヤとなり、さらにこれが $\text{NH}_4$ リンカーで連結され、3次元の固体 $\text{W}_6\text{O}_{25.8}\text{Se}(\text{Te})$ が生成した<sup>1)</sup>。 $\text{Te}(\text{OH})_6$ を原料にすると、通常アンダーソン型(ここでは酸素八面体は面共有する)のユニットが生成するが、 $\text{TeO}_2$ では図2に示した稜共有のユニットが形成するため、一元連結が可能となったものと考えられる。

$\text{NH}_4$ リンカーをプロトンで置換すると、プロトンは酸化物ワイヤの内部に位置し、ワイヤ同士の連結力がなくなるため、分離することができ、分子性の酸化物ナノワイヤが生成する<sup>2)</sup>(図3)。

## 2-3. ユニットネットワーク固体を触媒とするセルロースの転換反応

2-1で合成した高次構造酸化ニオブと酸化タンタルを触媒としてセルロースを加水分解した。反応は、高次構造酸化物触媒(0.1 g)を400 °Cで真空排気した後、セルロース0.5 gと共に蒸留水40 mLに分散させ、テフロン内筒オートクレーブ中175 °Cで24 h加熱して行った。触媒がない時は全く生成しなかった乳酸が触媒が存在する時には顕著に生成した。F含有触媒は乳酸をより多く与えた。

2-1で合成した酸化物ナノワイヤも同様にセルロース加水分解能を調べた。硫酸に匹敵するセルロース分解能を示し<sup>2)</sup>、レブリン酸を多く生成する特徴を示した。

## 文献

- 1) Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, W. Ueda, *Nature commun.*, **2015**, 6, 7731
- 2) Z. Zhang, M. Sadakane, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 128, online

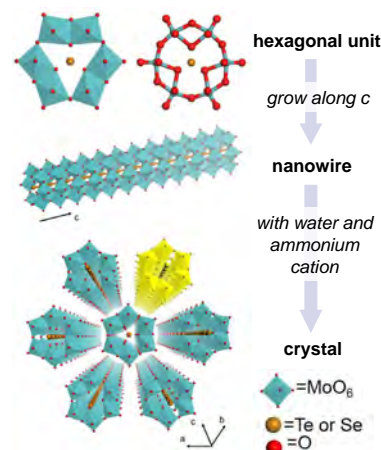


図2  $\text{Mo}_6\text{O}_{25.8}\text{Se}$  ナノワイヤ(1次元鎖)ネットワーク

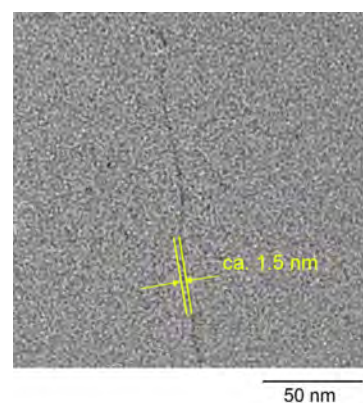


図3 W-Se-OナノワイヤのTEM観察

斜方晶 **Mo-V-Cu-O** 複合酸化物を用いたアクロレインの選択的酸化反応

(神奈川大\*1・豊田中研\*2) 山田 雄大\*1・坪井 雄太\*1・石川 理史\*2  
 ・吉田 暁弘\*1・上田 渉\*1

様々な結晶構造の  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  複合酸化物触媒を用いたアクロレイン選択的酸化反応では、触媒活性および選択性が 7 員環の存在に大きく依存することから、外表面に存在する 7 員環がアクロレインの活性化に寄与することが示唆された。そこで触媒特性の更なる改善を狙って Cu を添加したところ、7 員環マイクロ細孔内に Cu を導入することに成功し、アクリル酸への選択性が向上した。

マイクロ細孔性酸化物・イオン添加・水熱合成法  
 uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田渉)

## 1. 緒言

我々は、アクロレイン選択的酸化において七員環マイクロ細孔を有する斜方晶構造および三方晶構造  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  複合酸化物が比較的低温で高活性、高選択性を示すことを報告している<sup>1)</sup>。工業用触媒では、Mo, V に加え、W や Cu が添加されていることから、本研究では、斜方晶構造  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  に Cu を添加した触媒を合成し、その物性およびアクロレイン選択的酸化における活性及び選択性を評価した。

## 2. 実験

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Mo: 50.0 mmol) および  $\text{VOSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (V: 12.5 mmol) をそれぞれ純水 120 mL に溶解し、それらを混合した溶液を 300 mL オートクレーブ中で 175 °C, 48 時間水熱合成を行うことで、斜方晶  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  複合酸化物を得た。一方、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (Mo: 10.0 mmol) と  $\text{VOSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (V: 2.50 mmol) を純水 30 mL と 10 mL に溶解し、それらを混合した溶液に  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Cu: 0.625 mmol) を加え、50 mL オートクレーブ中で 175 °C, 20 時間で水熱合成することで斜方晶  $\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$  複合酸化物を得た。アクロレイン選択的酸化反応は、大気圧下で固定床流通式反応装置を用いて反応温度 200~240 °C で、0.125 g ( $\text{Mo}_3\text{VO}_x$ ), 0.600 g ( $\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$ ) の触媒上に、Acrolein/ $\text{O}_2$ / $\text{N}_2$ / $\text{He}$ / $\text{H}_2\text{O}$ =1.25/4.02/12.0/19.8/12.5 mL/min の混合ガスを流通して行った。

## 3. 結果と考察

調製した各複合酸化物触媒の XRD パターンを Figure 1 に示す。2θ = 6.0°, 7.8°, 9.0° に斜方晶の a-b 面内の (0 2 0), (1 2 0), (2 1 0) 面に対応する回析および 22.2° に積層構造の (0 0 1) 面に対応する回析が観測された。Cu を加えた場合、(0 2 0) 面に対して (2 1 0) 面の回析強度が増大したが、XRD パターンのシミュ

レーションから Cu が a-b 面内の七員環マイクロ細孔内に存在するため、このような回析強度の変化が起こることがわかった。

各触媒におけるアクロレイン酸化反応の転化率および選択率の結果を Table 1 に示す。両触媒で転化率を同程度になるよう触媒量を調整したところ、 $\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$  触媒の方が 5 倍近い触媒量を要したことから Cu の添加により、活性が低下することが明らかになった。しかし、アクリル酸への選択率は約 94 % ( $\text{Mo}_3\text{VO}_x$ ) から約 98 % ( $\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$ ) へと向上した。いずれの触媒でも主生成物はアクリル酸、副生成物は酢酸、一酸化炭素、二酸化炭素であった。このように、Cu の導入により、アクリル酸への選択性が著しく高まることがわかった。

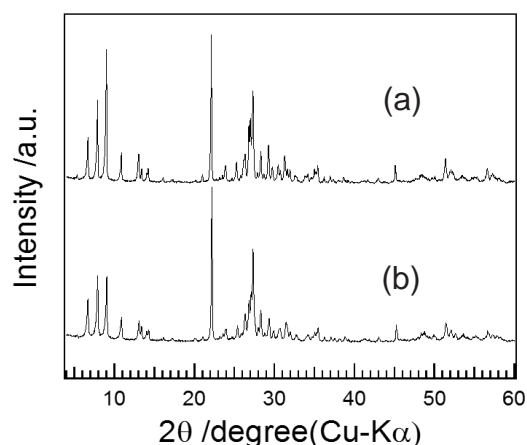


Figure 1 XRD patterns of  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  (a),  $\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$  (b).

Table 1 Acrolein oxidation over  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  and  $\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$  catalysts.

Catalyst	Temp. / °C	Acrolein Conv. / %	Selectivity / %	
			Acrylic acid	Others
$\text{Mo}_3\text{VO}_x$	238.8	98.6	93.9	6.1
	224.8	73.4	94.5	5.5
	210.5	37.4	94.3	5.7
	202.4	16.9	94.6	5.4
$\text{Mo}_2\text{VCu}_{0.2}\text{O}_x$	236.2	98.7	97.8	2.2
	226.4	86.6	98.0	2.0
	214.7	53.2	97.9	2.1
	203.2	27.6	97.9	2.1

1) C. Chen, K. Nakatani, T. Murayama, W. Ueda, *ChemCatChem*, **5**, 2869 (2013)

## 細孔性 $\epsilon$ -Keggin 型ポリオキシメタレート触媒への各種金属イオン 添加とメタクロレイン酸化活性への影響

(神奈川県) 坪井 雄太<sup>つぼい ゆうた</sup>・Zhang Zhenxin<sup>よしだ あきひろ</sup>・吉田 曉弘<sup>うへだ わたる</sup>・上田 渉

$\epsilon$ -Keggin 構造を基盤とした細孔性ポリオキシメタレートである Mo-V-M oxide (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Bi) の合成を試みた。XRD と IR の結果より、生成物はこれまでに報告した Mo-V-Bi oxide と同様な構造を有することが判った。また、金属種のメタクロレイン酸化活性への影響を検討した。

Mo-V 複合酸化物・マイクロ細孔性ポリオキシメタレート・水熱合成

uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田渉)

### 1. 緒言

メタクリル酸はメタクリル酸メチルやその他の化合物の中間体として、工業的に広く用いられている。メタクリル酸製造プロセスのひとつである直酸法では、イソブテンや *tert*-ブタノールを原料として、メタクロレインを経由した二段酸化プロセスが実施されている。後段反応では  $\alpha$ -Keggin 型構造を持つリンバナドモリブデン酸が触媒として使用されているが、活性及び選択性が不十分であることや触媒の耐久性に乏しいことが長年の課題となっている。我々は最近、 $\epsilon$ -Keggin 型のポリオキシメタレート (POM) ユニットが無機リンカーによって三次元的に架橋されたマイクロ細孔性 Mo-V-Bi oxide の合成に成功した。さらに、Mo-V-Bi oxide がメタクロレイン酸化反応に活性を示すことを見出した<sup>2)</sup>。反応活性を向上させるため、合成法により結晶サイズを制御したところ、サイズの小さなものの方が高い転化率、選択率を示した<sup>3)</sup>。本研究では Bi を含む多様な元素をリンカーとした細孔性 POM 材料を合成し、それらのメタクロレイン酸化触媒活性を評価した。

### 2. 実験

水 40 mL に  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (AHM) (9.33 mmol) と、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (2.33 mmol) 加え溶解させた後、攪拌しながら Mo 粉末 (2.08 mmol) を加え、さらにリンカー源 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) (3.32 mmol) を加えた後、pH を 4.8 に調整し  $\text{N}_2$  でバブリングを行った。得られた懸濁液を 175 °C、24~96 h の条件で水熱処理を行い、沈殿物を遠心分離にて不純物と分離し、目的物とした。得られた触媒は XRD, FT-IR, ICP によるキャラクタリゼーションを行った。更に触媒活性への添加元素の影響を検討するためメタクロレイン酸化反応を行った。

### 3. 結果と考察

XRD, FT-IR の結果を Figure 1 に示す。XRD 回折

パターンは、金属種によって若干のピークシフトは見られたものの、構造既知で類似の構造を持つ Mo-V-Bi oxide, Mo-Zn oxide, Mo-Mn oxide の XRD パターンと類似していた。また、FT-IR においては各 Mo-V-M oxide において  $\epsilon$ -Keggin 型 POM ユニットに特徴的な吸収 (990, 810, 550  $\text{cm}^{-1}$ ) が観測された。Mo-V-Bi oxide は、13 個の金属原子 (Mo, V) により構成された  $\epsilon$ -Keggin 型 POM ユニットが 2 個ずつのリンカーイオン ( $\text{Bi}^{3+}$ ) により架橋された結晶構造を持つ。合成された Mo-V-M oxide についても POM ユニットあたり 15 個の金属原子で構成されるものと仮定して組成比を求めたところ、M = Fe, Cu の場合を除き導入した金属 (= M) の個数はリンカーサイトの数 (POM あたり 2 個) に近い値であった (Table 1)。M = Fe, Cu では Mo, V の組成比の値が高くなっており、一部のリンカーサイトやイオン交換サイトに Mo, V が置換している可能性が示唆された。本発表では、これらの Mo-V-M oxide のメタクロレイン酸化反応への触媒活性についても述べる。

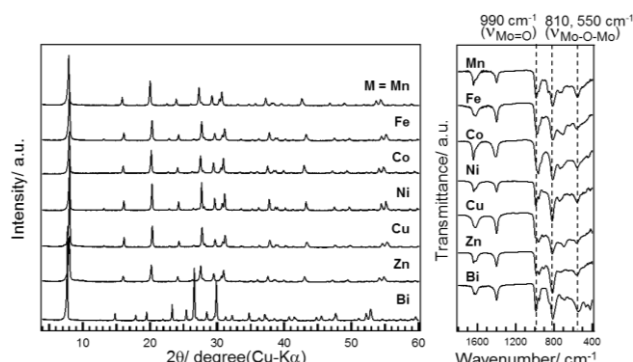


Figure 1 Mo-V-M oxide の XRD, IR

Table 1 構成元素組成 (ICP)

生成物	組成比 (1 ユニット=15 原子)		
	Mo	V	M
Mo-V-Mn oxide	11.4	1.5	2.2
Mo-V-Fe oxide	11.8	1.7	1.5
Mo-V-Co oxide	10.9	1.5	2.6
Mo-V-Ni oxide	10.9	1.9	2.2
Mo-V-Cu oxide	11.5	3.0	0.5
Mo-V-Zn oxide	10.9	1.8	2.3
Mo-V-Bi oxide	9.4	3.5	2.1

- 1) M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, Y. Kamiya, *J. Catal.*, **273**, 1-8 (2010)
- 2) Z. Zhang, S. Ishikawa, Y. Tsuboi, M. Sadakane, T. Murayama, W. Ueda, *Faraday Discuss.*, **188**, 81-98 (2016)
- 3) 坪井ら, 第 118 回触媒討論会 A, 3F13 (2016)

# Sn 添加タングステン酸化物ナノワイヤー触媒による セルロースの転換反応

(神奈川大) 館野 <sup>たての</sup> 晴香・安西 <sup>あんざい</sup> 龍也・Zhang Zhenxin・吉田 <sup>よしだ</sup> 曉弘・上田 <sup>うえだ</sup> 渉 <sup>わたる</sup>

$[X^{IV}W^{VI}_6O_{21}]^{2-}$  (X: Te または Se)の単位ユニットが積層したナノワイヤー分子に異種の金属イオンを導入してセルロースの転換反応を行ったところ、ナノワイヤーの対カチオンである  $NH_4^+$  を  $Sn^{4+}$  でイオン交換したナノワイヤーが最も高活性を示し、主成分としてレブリン酸を与えた。 $Sn^{4+}$  は L 酸と B 酸の両方を発現させ、活性向上に寄与するものと推測した。ナノワイヤー触媒・バイオマス転換・タングステン酸化物

uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田 渉)

## 1. 緒言

セルロースは有用な化成品に変換可能であるが、その加水分解には厳しい条件を必要とするため、温和な条件で活性を示す優れた固体酸触媒の開発が求められている。当研究室では、 $[X^{IV}W^{VI}_6O_{21}]^{2-}$  (X: Te または Se)の六角形の単分子ユニットが積層することで形成された、分離可能な遷移金属酸化物ベースのナノワイヤー(以下 W-M<sub>1</sub> oxide (M<sub>1</sub> = Se, Te))が、セルロース転換反応に活性を示すことを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、ナノワイヤー骨格中への金属の導入及びナノワイヤーの対カチオンである  $NH_4^+$  を金属イオンで交換することでセルロース転換反応における液相生成物の収率向上を図った。

## 2. 実験

$(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  (n≈6) (W: 10 mmol)と  $SeO_2$  (1.70 mmol)または  $TeO_2$  (1.70 mmol)を純水 40 mL に溶解し、175 °C で 24 時間水熱合成することで W-M<sub>1</sub> oxide (M<sub>1</sub> = Se, Te)を得た。また、W 源 9.5 mmol に  $Cr^{6+}$ ,  $V^{5+}$ 源(0.5 mmol)を加え、上記と同様の操作を行うことで骨格中に異種元素の導入を試みた(以下 W-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> oxide (M<sub>2</sub> =  $Cr^{6+}$ ,  $V^{5+}$ )). さらに、水熱合成したナノワイヤー(0.5 g)を純水(15 mL)中に  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$  (2.5 mmol)を加えて室温で 7 時間攪拌することで、ナノワイヤー側面の  $NH_4^+$  と置換しこれらのイオンの導入を行った(以下 M<sub>3</sub>-W-M<sub>1</sub> oxide, または M<sub>3</sub>-W-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> oxide (M<sub>3</sub> =  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ )). セルロース転換反応はふた付試験管に 100 °C で焼成したナノワイヤー触媒と、未処理の Aldrich 社製セルロース(0.05 g), 超純水(0.5 mL)を加え、オートクレーブ中で 175 °C に加熱して行った。反応後の溶液の HPLC 測定により、液相生成物の同定と定量を行った。

## 3. 結果と考察

W-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> oxide は XRD 測定において、W-M<sub>1</sub> oxide と同様のナノワイヤー構造に対応する回折を与えた。しかし、8 °付近の 100 面と 23.5 °付近の 001 面に対

応するピークにシフトが観測されたことから、構造内への  $Cr^{6+}$ ,  $V^{5+}$ の導入によりわずかな構造変化が起こったものと推測される。一方、イオン交換により  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ を導入した試料では、回折強度が低下しブロード化したことから、結晶子サイズが低下したものと推測される。また FT-IR においては、W-M<sub>1</sub> oxide と比べて  $NH_4^+$ に由来する 1600  $cm^{-1}$  付近の吸収が減少した。これはカウンターカチオンである  $NH_4^+$ が  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ に置換されたためと考えられる。

W-M<sub>1</sub> 及び W-M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> oxide を触媒としたセルロース転換反応を行ったところ、主生成物はいずれの場合もグルコースであり、ナノワイヤー骨格中への金属導入の効果は顕著には現れなかった。しかし、 $NH_4^+$ とのイオン交換による  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ 導入後の主生成物はレブリン酸となり、特に  $Sn^{4+}$ を導入した場合に最も高い収率を示した。レブリン酸(LVA)は、B 酸によるセルロースの加水分解によるグルコース (GLU)の生成、L 酸点によるグルコースからマンノースへの異性化とマンノースの脱水による 5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)の生成、さらには 5-HMF の再水和により生成する<sup>2)</sup>。 $Sn^{4+}$ でのイオン交換によって LVA の収率が大幅に向上したことから、 $Sn^{4+}$ の添加により L 酸と B 酸の両方が付与されたものと考えられる。

Table 1 セルロース転換反応における液相生成物収率

触媒	反応条件*	GLU (%)	LVA (%)	HMF (%)
W-Se	a	2.2	1.1	0.5
W-Cr <sup>VI</sup> -Se	a	3.0	2.4	0.6
W-V-Se	a	2.2	1.0	0.2
W-Te	a	1.6	0.5	0.3
W-V-Te	a	1.3	1.0	0.4
W-Se	b	3.3	1.0	0.4
Cr <sup>III</sup> -W-Se	b	0.9	17.4	0.5
Sn-W-Se**	b	1.0	23.2	0.2
Sn-W-Se	a	<0.1	26.7	0.1
Sn-W-Se	c	<0.1	26.1	0.1
Sn-W-Cr-Se	a	<0.1	25.6	0.1
Sn-W-V-Se	a	<0.1	25.2	0.1
Sn-W-Te	a	0.1	26.2	0.1
Sn-W-Te	c	<0.1	29.0	0.1
Sn-W-V-Te	a	<0.1	28.0	0.1

\*a:触媒 0.1 g, 6 h, b:触媒 0.05 g, 8 h, c:触媒 0.1 g, 24 h

\*\*組成:  $Sn_{5.4}[SeW_6O_{21}] \cdot 36H_2O$

1) Z. Zhang, M. Sadakane, N. Hiyoshi, A. Yoshida, M. Hara, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 10234–10238 (2016)

2) R. Weingarten, Y. T. Kim, G. A. Tompsett, A. Fernandez, K. S. Han, E. W. Hagaman, W. C. Conner Jr., J. A. Dumesic, G. W. Huber, *J. Catal.*, **304**, 123–134 (2013)



## Symbiodinolide

Hiroyoshi Takamura<sup>a</sup>, Takayuki Fujiwara<sup>a</sup>, Yohei Kawakubo<sup>a</sup>, Isao Kadota<sup>a</sup>,Daisuke Uemura<sup>b</sup><sup>a</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,<sup>b</sup>Faculty of Science, Kanagawa University)

Symbiodinolide (**1**) is a marine natural product isolated from the dinoflagellate *Symbiodinium* sp. in 2007. This natural product displays voltage-dependent N-type Ca<sup>2+</sup> channel-opening activity at 7 nM and COX-1 inhibitory effect at 2 μM (65% inhibition). The gross structure of **1** was established by extensive 2D NMR analysis, however, the complete configurational elucidation of **1** remains an unsolved issue because of its huge and complicated molecular structure characterized by a molecular weight of 2,860 and 61 stereogenic centers. In this symposium, we report the stereodivergent synthesis and stereostructural revision of the C79–C104 fragment of symbiodinolide (**1**).

First, the stereoselective and streamlined synthesis of the C79–C104 fragment **4a** bearing the proposed stereostructure was achieved. Comparison of the <sup>13</sup>C NMR data between the synthetic product **4a** and the natural product revealed that the stereochemistry of the C91–C99 carbon chain moiety of **1** should be reinvestigated. Next, stereodivergent synthesis of eight possible diastereomers corresponding to the C79–C97 and C94–C104 fragments resulted in the proposal of two candidate stereostructures, respectively. The synthesis of the four candidate compounds of the C79–C104 fragment, **4a–4d**, and detailed comparison of their <sup>13</sup>C NMR data with those of the natural product elucidated that the relative stereochemistry of the C79–C104 fragment of symbiodinolide (**1**) to be that depicted in **4b**.

(筑波)

○早川一郎<sup>†</sup>, 岡村真未, 鈴木一瑛, 木村  
大好孝幸, 木越英夫<sup>†</sup>現所属: 岡山大学大学院自然科学研究科

ビスセライド類は、当グループにおいてハテルマライド類のケチド化合物である (Figure 1)<sup>1</sup>。分離されたハテルマライド類が知られてきた。構造的な違いとして、ビスセライド類は C2 または C20 が巻き直した構造を有している。当グループではビスセライド類、ハテルマライド類の全合成経路を基盤として、海洋生物であるブラインシユカにかかわらず、様々なヒトがん細胞の増殖を阻害することを見出した。この阻害作用の少ない、新しいタイプの抗癌剤として報告する。

当グループではビスセライド類、ハテルマライド類の全合成経路を基盤として、海洋生物であるブラインシユカにかかわらず、様々なヒトがん細胞の増殖を阻害することを見出した。この阻害作用の少ない、新しいタイプの抗癌剤として報告する。

今回、ビスセライド類の詳細な生物活性を評価し、ハテルマライド類の全合成経路を基盤として、柔軟性の高い合成経路の開発を検討し、本報告する。

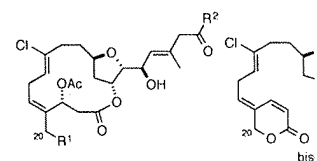


Figure 1. Structures

## 【C20 位酸素官能基の導入】

ビスセライド類の合成において最も重要な導入する点であった。ハテルマライド類の C5–C15 セグメント **8** を酸化する。C20 位に酸素官能基を有するジ-*o*-トリルホスホネートは、Horner–Wadsworth–Emmons 反応に適用する場合、C20 スポネートは、Horner–Wadsworth–Emmons

## チミン含有高分子による Hg(II) イオンの結合

神奈川大工 ○穴久保海・實吉尚郎・小野晶

**[緒言]** 本研究の目的は、核酸塩基の有する性質を人工高分子に付与することで、機能性高分子を開発することである。ここでは DNA 二重鎖中の核酸塩基が、金属含有塩基対を形成するという性質を利用する。即ち、合成 DNA を用いて、チミン-チミン (T-T) ミスペアを有する DNA 二重鎖を形成させる。中性水溶液中で Hg(II)イオンを加えると、金属含有塩基対、T-Hg(II)-T、が形成される[1] (Figure 1)。T-T ミスペアは高選択的に Hg(II)イオンと結合し、他の重金属イオン (Ag, Cu など)

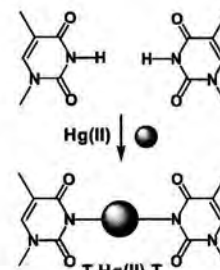


Figure 1. T-Hg(II)-T formation

とは結合しない。この現象を利用して開発した DNA を基盤構造とする Hg(II)イオンセンサーは、金属イオン混合用液の Hg(II)イオンを検出した[2]。また、オリゴチミジル酸を結合したビーズは、水溶液中の Hg(II)イオンを結合した[3]。本研究ではチミン塩基を結合した高分子を合成し、高分子の Hg(II)イオン結合能を調べた。

**[実験]** 稲木らは、核酸塩基の結合した高分子を報告している[4]。本研究の目的を考慮すると、Hg(II)イオンを結合するために、高分子上で 2 残基のチミンが効率よくペアを形成する必要がある。水溶液中の Hg(II)イオンを結合するには、水に親和性のある高分子が好都合である。しかし、アミド骨格を有するもの等、金属イオンを結合する高分子は不都合である。本研究では、2 残基のチミンをリンカーで結合したチミンダイマーを合成し、高分子に結合することとした。

チミンダイマーの合成ルートを Scheme 1 に示した。チミンを 3-ベンゾイルチミンとし[5]、別途合成した **6** と反応させ、チミンダイマー保護体 **7** とし、脱保護して **8** を得た。**8** のリンカー部に導入した水酸基を利用してアクリルエステル体 **9** を得た。また、**8** にカルボン酸側鎖を伸長し、活性エステル **11** とした。

**Hg(II) ion adsorption of synthetic polymers carrying thymine residues.**

Kai ANAKUBO, Hisao SANEYOSHI, Akira ONO

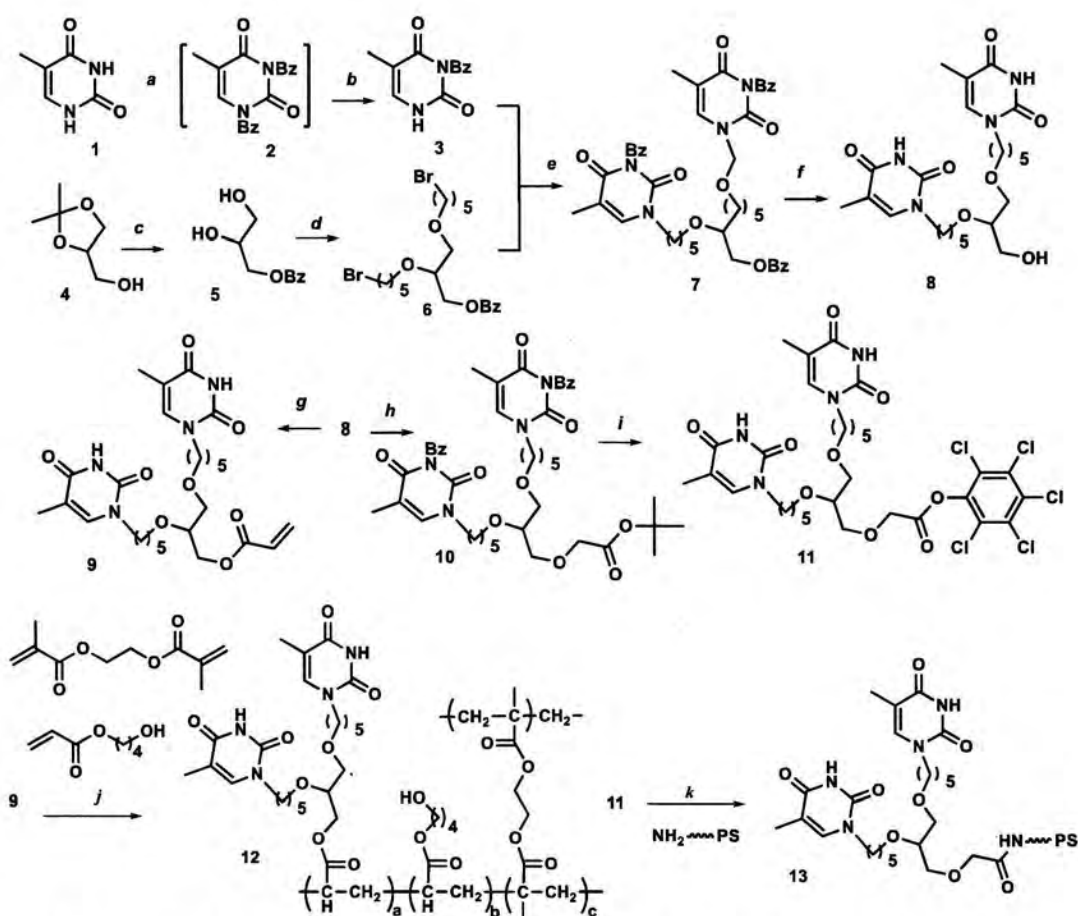
(Department of Material &amp; Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,

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

Tel:+81-45-481-5661, Fax:+81-45-491-7915, E-mail:akiraono@kanagawa-u.ac.jp

Key Words: mercury / environmental cleanup / affinity / DNA / nucleobase / metallo-base pair

**Abstract:** We synthesized a thymine dimer in which two thymine residues are linked by an alkyl chain. Then, polymers (polystyrene and polyacrylate) carrying the thymine dimer residues were synthesized. The polymers adsorbed Hg(II) ions in aqueous solutions. A goal of this study is development of Hg(II) ion scavengers which highly selectively adsorb Hg(II) ions from mixtures of metal ions.



**Scheme 1.** Reagents: *a*: Benzoyl chloride / acetonitrile-pyridine. *b*:  $K_2CO_3$  / 1,4-dioxane. *c*: (1) benzyl bromide, NaH / DMF, (2) 60% AcOH aq. *d*: 1,5-dibromopentane, NaH / DMF. *e*: DBU /  $CH_3CN$ . *f*: (1) 10% Pd/C,  $H_2$  / MeOH, (2)  $NH_4OH$  / MeOH. *g*: acryl chloride,  $N(Et)_3$ , DMF. *h*: *t*Butyl bromoacetate, NaH, DMF. *i*: pentachlorophenol, *N,N*-diisopropylcarbodiimide, DMF. *j*: 4-hydroxybutyl acrylate, Ethylene glycol dimethylacrylate, AIBN, DMF. *k*: DMF.

アクリルエステル体 **9** は、アルコール側鎖を有するモノマーおよび架橋導入試薬と重合することで、チミンダイマーを結合した高分子を得た。活性エステル **11** とアミノアルキル側鎖を結合したポリスチレン(TentaGel S-NH<sub>2</sub>)を反応させることで、チミンダイマー結合ポリスチレン **13** を得た。**12** および **13** は、水溶液中の Hg(II)イオンを結合した。

[1] Y. Miyake, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172-2173.

[2] A. Ono & F. Togashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4300-4302

[3] M. Kuriyama, *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **2014**, *62*, 709-712.

[4] 稲木良昭、和田健彦、望月衛子 (著)「人工核酸—合成・機能・応用—」(アイピーシー)

[5] M. Frieden, *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2827-2832.

## 生分解性保護基を有するプロドラッグ型核酸医薬の開発

○日吉 祐貴・小野 晶・實吉 尚郎 (神奈川大工)

Synthesis of pro-oligonucleotides having biodegradable protecting groups (Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) Yuki, Hiyoshi; Akira, Ono; Hisao, Saneyoshi

核酸医薬とは、合成核酸(オリゴヌクレオチド)を基本骨格とする医薬品の総称である。既に40年以上に亘って開発研究が行われてきたが、市場に出た例は僅か3例のみである。その原因として、オリゴヌクレオチドが血中に多く存在する核酸分解酵素によって分解されてしまうこと、糖-リン酸バックボーンに負電荷を有するため疎水性である細胞膜を透過しにくいことが挙げられる。

核酸医薬の実用化に向けた方法論の一つにプロドラッグ型オリゴヌクレオチド(Pro-oligo)がある<sup>1)</sup>。Pro-oligoは、塩基部やリン酸部が生分解性保護基で保護された核酸誘導體である。リン酸部に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際に保護基が除去され、薬理効果を発揮する。細胞内のエステラーゼ、癌細胞などの還元環境下で脱離する保護基の開発研究がある。

本研究では、プロドラッグ型核酸医薬のリン酸ホスホジエステル部位の保護基としてチオール存在下で脱保護される保護基を設計した。生体チオールの一つであるグルタチオン(GSH)は細胞内に高濃度で存在するが、細胞外(血清中)での濃度は低いことが知られている<sup>2)</sup>。細胞内GSH濃度をモデル反応として、試験管内で脱保護を検討したところ、脱保護が確認された。一方、血清中と同様の低濃度のGSHでは、まったく脱保護されなかった。

## 【参考文献】

- 1) G. Tosquellas, K. Alvarez, *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, **1998**, *26*, 9, 2069-2074.
- 2) M. Alton, E. A. Mary, *Ann. Rev. Biochem.*, **1983**, *52*, 711-760.

## バルク材料としてのPEG-DNA複合体

○若林 建汰・田中 静磨・福島 和季・遊上 晋佑・葛谷 明紀・大矢 裕一 (関西大化学生命工)

PEG-DNA conjugate as bulk material. (Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University) Kenta, WAKABAYASHI; Shizuma, TANAKA; Kazuki, FUKUSHIMA; Shinsuke, YUKAMI; Akinori, KUZUYA; Yuichi, OHYA.

当研究室ではこれまでに、架橋点にグアニン四重鎖構造を用いることで $K^+$ イオンに応答して瞬時にゲル化するグアニン四重鎖ゲルを開発している。このヒドロゲルはDNAを高濃度で利用できる特徴があるが、リン酸ジエステルを適切に中和していないため、非常に高い酸性を示す問題点があった。また、これにより、グアニン四重鎖構造の不安定化や脱プリン化を起こす可能性があった。そこで、本研究では、リン酸ジエステル部の対イオンを $H^+$ からグアニン四重鎖構造を形成しにくい $Li^+$ に変えることで中性条件でのゲルの調製を試みた。

DNAの液相大量合成法により、PEGの両末端にデオキシグアノシンが3塩基直接伸長した $dG_3$ -PEG- $dG_3$ を合成した。このポリマーをAMA溶液に溶解し保護基の脱保護を行った。このサンプルを逆相カラムに吸着させ、トリチル基の脱保護を行うとともに、 $LiOH$ 水溶液を通してリン酸ジエステルの中和を行った。これにより得られたマクロモノマーをTris-HClバッファーに溶解し、 $KCl$ を加えることでゲル調製を行った。得られたゲルは中性を示し、従来の酸性条件のヒドロゲルと比較して相転移温度や力学的強度の大幅な上昇が見られた。また、熱的安定性が向上したことから、 $K^+$ イオンよりグアニン四重鎖構造を形成しにくい $Na^+$ イオンでもゲル化することが分かった。特に生理食塩水中に含まれる $Na^+$ イオン濃度でもゲル化したため、今後は生体材料への利用が期待できる。

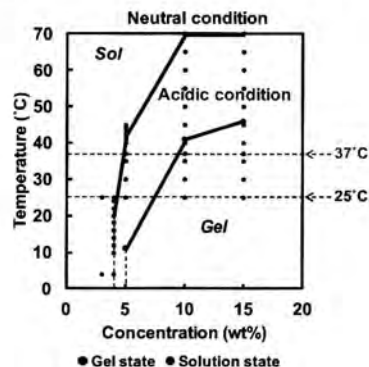


Fig. 1. Phase diagram of  $dG_3$ -PEG- $dG_3$  hydrogel at acidic or neutral condition.

## DNA アプタマーを利用したがん細胞の捕捉に関する基礎的研究

○北村 裕介<sup>1</sup>・佐々木 昇司<sup>2</sup>・宮端 孝明<sup>2</sup>・立花 暉子<sup>2</sup>・安田 敬一郎<sup>3</sup>・中島 雄太<sup>1</sup>・岩槻 政晃<sup>4</sup>・馬場 秀夫<sup>4</sup>・中西 義孝<sup>1</sup>・井原 敏博<sup>1</sup> (<sup>1</sup>熊本大院先端科学、<sup>2</sup>熊本大院自、<sup>3</sup>(株)オジックテクノロジーズ、<sup>4</sup>熊本大院生命)

Capture of cancer cells on a substrate modified with DNA aptamer. (<sup>1</sup>Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, <sup>3</sup>OGIC Technologies Co., Ltd., <sup>4</sup>Faculty of Life Sciences, Kumamoto University) <sup>1</sup>KITAMURA, Yusuke; <sup>2</sup>SASAKI, Shoji; <sup>2</sup>MIYAHATA, Takaaki; <sup>2</sup>TACHIBANA, Akiko; <sup>3</sup>YASUDA, Keiichiro; <sup>1</sup>NAKASHIMA, Yuta; <sup>4</sup>IWATSUKI, Masaaki; <sup>4</sup>BABA, Hideo; <sup>1</sup>NAKANISHI, Yoshitaka; <sup>1</sup>IHARA, Toshihiro

多くの固形腫瘍は細胞膜上に EpCAM (上皮細胞接着分子) という膜タンパクを高発現していることが知られている (1 細胞あたり約 40 万個以上)。本研究ではこれを腫瘍細胞のマーカータンパクとして用い、そのアプタマーを腫瘍細胞を捕捉する素子として利用することにした。

末端チオール化アプタマーを金基板上に修飾した。また、細胞の非特異的な吸着を抑制するために、空隙をメルカプトヘキサノールによってマスクした。

調製した基板に対して MDA-MB453 (ヒト乳癌細胞)、KATOIII (ヒト腎癌由来細胞)、ならびに HEK-293T (ヒト胎児由来細胞) 懸濁液を滴下した。30 分間インキュベーションし、洗浄した後、蛍光顕微鏡で基板上に捕捉された細胞を観察した。その結果、MDA-MB453、KATOIII などの腫瘍細胞は金基板上に捕捉されていたのに対し、正常細胞である HEK-293T はほとんど捕捉されなかったことがわかった。またアプタマーの配列をランダムに入れ替えたスクランブル配列を修飾した基板に対してもほとんど細胞が捕捉されていないことがわかった。

## 第 10 回 バイオ関連化学シンポジウム

## 共有結合で安定化された DNA 二重鎖の合成

○石川 健太・實吉 尚郎・小野 晶 (神奈川大工)

Preparation of DNA duplexes stabilized by covalent bonding (Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) Kenta, Ishikawa; Hisao, Saneyoshi; Akira, Ono

中村らは、5 置換ウラシルの光反応を研究し、5 位にカルボキシビニル基を結合したウラシル (CVU) とチミンとの光二量化は、チミン-チミンの二量化に比較して格段に速く進行することを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、連続する CVU 残基を有する DNA 二重鎖の光反応を検討した。

2 つの DNA 鎖がリンカーによって結合している ODN I を合成した (Fig. 1, ODN I)。ODN I がヘアピン型構造を形成した後二量化し、ダンベル型二重鎖を形成すると、二重鎖中で CVU 残基が隣接する。光照射することで連結され、環状 DNA となる。光照射前後の溶液を熱変性実験に用いた。光照射前では、二段階の解離が見られた。ダンベルが二つのヘアピン構造に分かれる変性と (低温側)、ヘアピン構造の解離に対応するカーブである (高温側)。光照射後、低温側の変性カーブが消失し、高温側のカーブが、より高温側にシフトした。

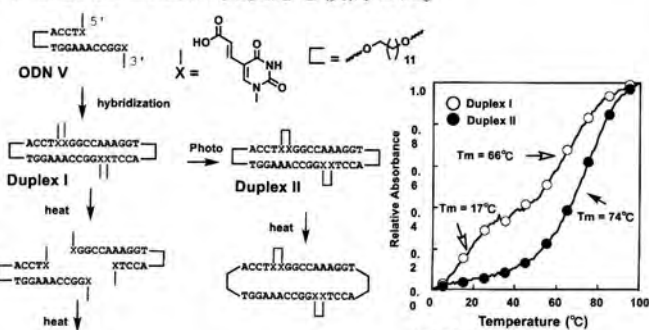


Figure 1. Preparation of dumbbell type duplexes and their thermal denaturation profiles.

1) S. Nakamura, et al., *Molecules*, **2012**, *17*, 163-178.

1PA-099

2-フェニルベンゾチアゾール類を配位子とする白金錯体の合成と性質

(神奈川大理<sup>1</sup>・島根大院総合理工<sup>2</sup>)○前川 貴一<sup>1</sup>・大森 武弥<sup>1</sup>・多田 宣明<sup>1</sup>・北村 匠磨<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>2</sup>・川本 達也<sup>1</sup>

Synthesis and properties of platinum complexes with 2-phenylbenzothiazoles

(<sup>1</sup>Kanagawa Univ.; <sup>2</sup>Shimane Univ.) Kiichi MAEKAWA,<sup>1</sup> Takeya OMORI,<sup>1</sup> Nobuaki TADA,<sup>1</sup> Takuma KITAMURA,<sup>1</sup> Yusuke KATAOKA,<sup>2</sup> Tatsuya KAWAMOTO,<sup>1</sup>

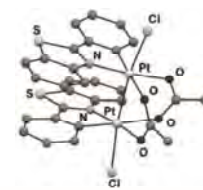
**Abstract:** The reactions of  $[\text{PtCl}_2(\text{dmsO})_2]$  and 2-phenylbenzothiazoles in acetic acid give the acetato-bridged dinuclear platinum(III) complexes and the mononuclear platinum(II) complexes. These dinuclear complexes show catalytic activity, which is relatively low in comparison with that of carboxylato-bridged palladium(II) complexes, for photocatalytic water reduction using a cyclometalated iridium(III) complex as a photosensitizer.

【緒言】エネルギー問題や環境問題の観点から、可視光を利用して水から水素を効率的に製造するシステムの構築は重要な研究課題である。これまで当研究室では、ロジウム錯体やパラジウム錯体を触媒とする水素製造システムについて検討を進めてきた。その中でパラジウム二核錯体を触媒とした研究において、相互作用を有する2つの中心金属の原子間距離と触媒作用の間に相関関係があることを見出した<sup>1)</sup>。そこで本研究では、金属-金属結合を有する白金二核錯体を合成し、その触媒作用を明らかにすることで、中心金属の影響及び金属間距離と触媒作用の関係を明らかにすることを目的とした。また、白金二核錯体合成の際に数種類の単核錯体も同時に得られたため、それらの合成条件についての検討結果も併せて報告する。

【実験】2-フェニルベンゾチアゾール類または2-フェニルピリジン配位子とし、酢酸中で $[\text{PtCl}_2(\text{dmsO})_2]$ と反応させることによって、白金二核錯体、及び単核錯体を得た。そ

して、得られた錯体について各種測定を行った。

【結果及び考察】X線結晶解析により合成した白金錯体の構造を決定した。酢酸架橋二核錯体は軸位に塩素原子を有し、金属間結合を有する白金(III)錯体であった。この錯体を触媒とし、イリジウム錯体を光増感剤、トリエチルアミンを犠牲剤とする反応システムにおいて可視光による水からの水素製造を試みたところ、水素は発生したものに対応するパラジウム錯体と比較してその活性は低かった。これは触媒の活性部位と考えられる軸位を塩素原子が占めていることが原因と推測される。



白金二核錯体の構造

【参考文献】

- 1) 北村、片岡、川本、錯体化学会第65回討論会、2015、2PA-35

1PB-17

ベンゾチアゾリン類から合成された銅六核錯体の構造と性質

(神奈川大理) 〇巖 寅男・中島 渉・荒井千尋・広瀬りさ・川本達也

Structures and Properties of Hexanuclear Copper Complexes Derived from Benzothiazolines

(Kanagawa Univ.) Yin-Nan YAN, Wataru NAKASHIMA, Chihiro ARAI, Risa HIROSE, Tatsuya KAWAMOTO

**Abstract:** As we have already mentioned, the reaction of a copper (I) complex with one equivalent of 2-(3,5-dimethylphenyl)-benzothiazoline affords a unique thiolato-bridged hexanuclear copper complex. In this work, further reactions, including the solid-phase synthesis, were carried out in order to prepare the hexanuclear complexes with different oxidation number like the octanuclear complexes with analogous ligands.

【緒言】 化学的に酸化還元状態を変化させることによる電子移動やエネルギー移動に関する基礎研究は化学の分野のみならず、多くの他の分野においても応用されている。錯体化学においては、酸化還元可能な中心金属を有する遷移金属錯体やノンイノセントな配位子を有する錯体が多数報告され、それらの電子構造だけでなく、光学的及び磁気的特性が幅広く研究されている。酸化還元活性な錯体の一つとして、銅イオンとベンゾチアゾリン類の反応により銅-硫黄結合を環状骨格にもつ銅多核錯体が形成されることが報告されている。しかしながら、六核錯体については不明な点が多く、その合成条件も確立されていない<sup>[1]</sup>。

【結果・考察】 アセトニトリルを溶媒として、窒素雰囲気下で2-(3,5-ジメチルフェニル)ベンゾチアゾリンと銅(I)アセトニトリル錯体を反応させ、生成した黒色粉末を再結晶することで六核構造を有する錯分子(0 価種)が得られることが明らかとなった (Fig.)。また、メタノールを溶媒として、同様に合成することでアセトニトリルを用いた場合とは異

なる錯体を得られた。この錯体を再結晶すると黒色結晶が得られ、X線構造解析の結果、六核錯体の+1 価種であることが分かった。この+1 価種の錯体は1350 nm付近に特徴的なブロードな吸収帯を示した。そこで、0 価種を酸化剤で酸化させたところ、1350 nm 付近にブロードな吸収帯を示す+1 価種を生成した。

当日は固相反応も含めて2-(3,5-ジメチルフェニル)ベンゾチアゾリンと銅(I)アセトニトリル錯体から得られた銅多核錯体の構造と性質について報告する。

[1] 広瀬、小宮、和田、宮崎、川本、第62回錯体化学討論会、2012, 1PA-084

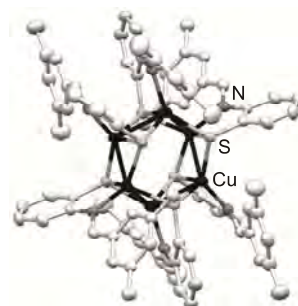


Fig. 環状六核錯体の構造

1PB-23

ベンズアミジナート架橋ルテニウム二核錯体の結晶構造と電子状態

(島根大院総合理工<sup>1</sup>・神奈川大院理<sup>2</sup>・関西学院大理工<sup>3</sup>)○三上 沙紀<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>  
・川本 達也<sup>2</sup>・御厨 正博<sup>3</sup>・半田 真<sup>1</sup>

Crystal Structure and Electronic Structure of Tetrakis(benzamidinato) Diruthenium Complex

(<sup>1</sup>Shimane Univ.; <sup>2</sup>Kanagawa Univ.; <sup>3</sup>Kwansei Gakuin Univ.) Saki MIKAMI,<sup>1</sup> Yusuke KATAOKA,<sup>1</sup>  
Tatsuya KAWAMOTO,<sup>2</sup> Masahiro MIKURIYA,<sup>3</sup> Makoto HANDA<sup>1</sup>

**Abstract:** Tetrakis(benzamidinato) diruthenium complex was synthesized and characterized via infrared spectrum, UV-Vis spectrum, elemental analysis, and ESI-TOF-MS spectrum. Single crystal X-ray structure analysis revealed that this complex was discrete dinuclear structure with chlorine atoms in the axial positions. The electronic structure and magnetic interaction was investigated via magnetic susceptibility measurement.

【緒言】アミジナートが配位したパドルホイール型ルテニウム二核錯体は、アミジナートの構造と置換基の種類に起因して、ルテニウム二核部位の酸化数と電子状態が異なる事で知られている。例えば、*N,N'*-diphenylformamidinato (dpf) が配位した錯体[Ru<sub>2</sub>(dpf)<sub>4</sub>Cl]は Ru<sub>2</sub><sup>5+</sup>の酸化数を取り<sup>[1]</sup>、*N,N'*-dimethylbenzamidinato (DMBA)が配位した錯体[Ru<sub>2</sub>(D-MBA)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]は Ru<sub>2</sub><sup>6+</sup>の酸化数をとる。<sup>[2]</sup> 最近我々は、benzamidinato (bam)が配位したパドルホイール型ロジウム二核錯体[Rh<sub>2</sub>(bam)<sub>4</sub>Cl]<sub>n</sub>が Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup>の酸化数を取り、MMX 型の1次元の鎖状高分子構造を形成する事を明らかにした。本研究では、bam が配位したパドルホイール型ルテニウム二核錯体の合成を行い、その分子構造と酸化数、及び電子状態を調査することを目指した。

【実験】酢酸ルテニウム塩化物にベンズアミジン塩酸塩と水酸化ナトリウム水溶液を加え、還流を行う事で赤褐色の

粉末を得た。元素分析、IR スペクトル、UV-Vis スペクトル、ESI-TOF-MS スペクトル測定で得られた粉末の同定を行った。

【結果と考察】単結晶 X線構造解析の結果、合成した錯体は、塩素がルテニウム二核骨格の軸位に配位したディスクリートな構造である事が明らかとなった(図 1)。

本錯体の磁化率測定、ESR スペクトル測定、及び吸収スペクトル測定の詳細な結果はポスターにて報告する予定である。

[1] John L. Bear et al., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3012-3021

[2] Guolin Xu et al., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3521-3527

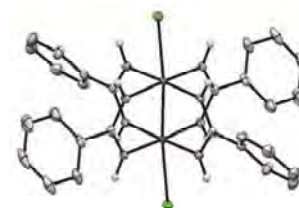


図 1. [Ru<sub>2</sub>(bam)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]の結晶構造



2PA-044

Dimer-of-Dimer 型ロジウム四核錯体の合成と光水素発生

(島根大院総合理工<sup>1</sup>・神奈川大院理<sup>2</sup>) 〇植田 光<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>・川本 達也<sup>2</sup>・半田 真<sup>1</sup>

Synthesis and photo hydrogen evolution of the Dimer-of-Dimer-type tetra-rhodium complexes

(<sup>1</sup>Shimane Univ.; <sup>2</sup>Kanagawa Univ.) Hikaru UEDA,<sup>1</sup> Yusuke KATAOKA,<sup>1</sup> Tatsuya KAWAMOTO,<sup>2</sup> Makoto HANDA<sup>1</sup>

**Abstract:** Dimer-of-Dimer-type tetra-rhodium complexes were synthesized and characterized by means of single crystal X-ray diffraction analyses. Efficient photochemical reduction of water to generate H<sub>2</sub> was achieved using Dimer-of-Dimer-type tetra-rhodium complexes as a hydrogen evolution catalyst coupled with trimethylamine as an electron donor and [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup> as a photosensitizer.

【緒言】近年、化石資源に頼らない新たな再生可能エネルギーの一つとして水素が注目を集めている。金属錯体を用いた多成分混合系システムは、光合成同様に可視光を利用した光誘起分子間電子移動を伴った反応メカニズムである為、理想的な水素の生成手法であると考えられる。この背景に対し、我々は、Paddlewheel型二核構造をもつ酢酸ロジウム(II)が光増感剤、犠牲剤の存在下、7700TONの優れた水素発生触媒効率を示す事を明らかにした。また、DFT計算の結果から、Rh-Rh結合間に形成されるσ軌道を不安定化させる事で、水素発生触媒効率が更に向上する可能性が示唆された。本発表では、1,8-anthracene dicarboxylic acid(Ant)及び2,7-di*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthene-4,5-dicarboxylic acid(Xan)を架橋配位子として有するDimer-of-dimer型ロジウム四核錯体[Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(Ant)]及び[Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(Xan)]の合成、電気化学的性質、及び、水の光還元反応における水素発生触媒能について報告を行う。

【結果・考察】単結晶X線構造解析の結果、得られた錯体

は目的とした架橋配位子を一つ有するDimer-of-Dimer型ロジウム四核錯体である事が確認できた(Fig.1)。水の光還元反応における水素発生触媒能は酢酸ロジウム(II)より高効率であることが確認できた(Fig.2)。また、本光触媒システムの反応メカニズムを発光スペクトル測定から調査した結果、還元的消光サイクルで反応が進行している事が示唆された。

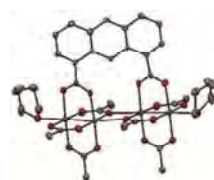


Fig.1: X-ray structure of [Rh<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(Ant)](THF)<sub>2</sub>

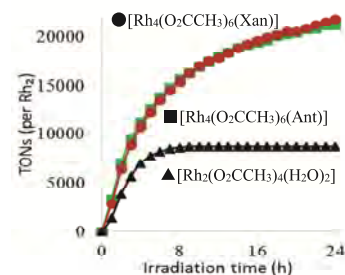


Fig.2: Time course of H<sub>2</sub> evolution

2PC-02

Half-Paddlewheel 型ロジウム二核錯体の合成と水の光還元反応

(島根大院総合理工<sup>1</sup>・神奈川大院理<sup>2</sup>)○矢野 なつみ<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>・川本 達也<sup>2</sup>・半田 真<sup>1</sup>  
 Synthesis and Photochemical Water Reduction Activities of Half-Paddlewheel-type Dirhodium Complexes

(<sup>1</sup>Shimane Univ.; <sup>2</sup>Kanagawa Univ.) Natsumi YANO,<sup>1</sup> Yusuke KATAOKA,<sup>1</sup> Tatsuya KAWAMOTO,<sup>2</sup> Makoto HANDA,<sup>1</sup>

**Abstract:** Half-paddlewheel-type dirhodium complexes coordinated with bidentate diimine ligands (*N^N*) such as bipyridine (bpy), 4,4'-Me<sub>2</sub>-bpy and 5,5'-Me<sub>2</sub>-bpy, [Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*N^N*)<sub>2</sub>], have been synthesized and characterized. These dirhodium complexes have shown the catalytic proton reduction to produce hydrogen in the presence of cyclometalated iridium complex as a photosensitizer and triethylamine as a sacrificial donor under visible light irradiation.

【緒言】 これまでに我々は、Paddlewheel 型構造を有する酢酸ロジウム二核錯体が、シクロメタレート型イリジウム錯体を光増感剤として使用した際に、7700 TON の優れた光水素発生効率(水の光還元反応)を示す事を明らかにし、更には、その反応機構が三電子還元を伴う事を電気化学的測定と量子化学計算から明らかにしている。同錯体の水素発生触媒としての課題は、還元電位が非常に低い(-1.6 V vs SCE)事に由来する大きな水素発生過電圧にある。本研究では、この課題を克服する事を目的とし、より高電位での水の還元を行う為、ロジウム二核骨格にπ共役系有機配位子である2,2'-bipyridine(bpy)及びそのジメチル類縁体(Fig.1)を配位させた Half-paddlewheel 型ロジウム二核錯体を開発し、水素発生触媒として使用した研究成果について報告する。

【結果】 単結晶構造解析の結果、合成して得られた錯体は、

Fig.2 に示す様な目的とする Half-Paddlewheel 型ロジウム二核構造を形成している事が確認できた。水の光還元反応は、ロジウム二核錯体に、トリエチルアミン(犠牲剤)とシクロメタレート型イリジウム錯体(光増感剤)を共存させた反応システムに、可視光を照射する事で調査を行った。その結果、酢酸ロジウム二核錯体に比べ水素発生効率の向上が確認できた[13909 ~ 20058 TON / Rh<sub>2</sub>]。反応メカニズムは、発光スペクトル測定による消光実験、電気化学的測定、DFT 計算から調査した。

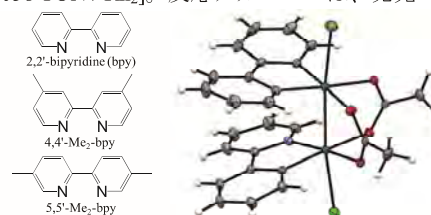


Fig.1 合成に用いた配位子 Fig.2 [Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] の分子構造

## 2PE-16

### SOD 機能を有するニッケル錯体

(神奈川大理) ○本間健太・下平 峰・巖 寅男・川本達也

Nickel complex with SOD function

(Kanagawa Univ.) Kenta HONMA, Takashi SHIMODAIRA, Yin-Nan YAN, Tatsuya KAWAMOTO

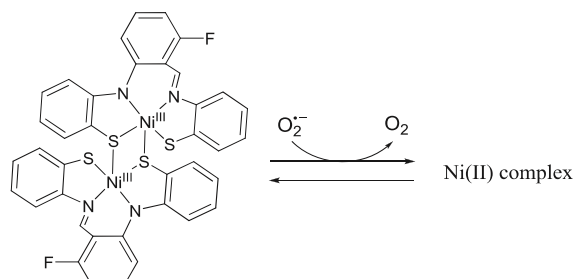
**Abstract:** Nickel superoxide dismutase (Ni-SOD) catalyzes the disproportionation of superoxide radical anion ( $O_2^{\cdot -}$ ) into oxygen ( $O_2$ ) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) through a cycle of the reduced Ni(II) and oxidized Ni(III) states. Dinuclear nickel(III) complex with SOD function was prepared by heating a toluene solution of Schiff base nickel(II) complex. Here we report the products formed during catalytic reaction of dinuclear nickel(III) complex with  $KO_2$ .

【緒言】 ニッケル超酸化物不均化酵素(Ni-SOD)はストレプトマイセス属やシアノバクテリアから最近発見された新種のSODである。このNi-SODはニッケル中心にチオラト硫黄が配位した特異な配位環境を有し、ニッケルイオンの+2価と+3価の酸化還元によって超酸化物アニオン( $O_2^{\cdot -}$ )を分子状酸素( $O_2$ )と過酸化水素( $H_2O_2$ )に不均化する。Ni-SODのモデル錯体としてこれまで数多くの錯体が合成され、SOD活性について検討されてきた<sup>1)</sup>。

当研究室のこれまでの研究により、側鎖フェニル基の2,6位にフッ素原子を導入した Schiff 塩基ニッケル(II)錯体からニッケル(III)二核錯体を合成し、超酸化カリウム( $KO_2$ )との反応により、この錯体は超酸化物アニオン( $O_2^{\cdot -}$ )を分子状酸素( $O_2$ )へと変換する機能を有していることを明らかにした。本会では、この反応機構を解明するために反応後の生成物について調査した結果を報告する。

【実験】 側鎖フェニル基の2,6位にフッ素原子を有する Schiff 塩基ニッケル(II)錯体をトルエン中で還元し、得られた

黒色濾液をシリカゲルカラムで分離することによりニッケル(III)二核錯体をはじめとする各種錯体を単離した。触媒としてニッケル(III)二核錯体、基質として超酸化カリウム( $KO_2$ )を用いてアセトニトリル中で反応させ、触媒反応後の生成物について各種分析を行った。



#### 【参考文献】

- 1) H. D. Youn, *et al.*, *Biochem. J.* **1996**, *318*, 889–896.

2PF-31

イリジウム錯体を触媒とする水からの酸素発生

(神奈川大理)○澤野圭一朗・高田広大・小池奈央美・川本達也

Oxygen evolution from water using iridium complexes as catalysts.

(Kanagawa Univ.) Keiichiro SAWANO, Koudai TAKADA, Naoko KOIKE, Tatsuya KAWAMOTO

**Abstract:** We found the chloride-bridged dinuclear iridium complex with coumarin-6 acts as a catalyst for oxygen generation from water using ammonium cerium(IV) nitrate as a sacrificial oxidant. Furthermore, the mononuclear iridium complex with chelating nitrate ligand in place of the bridging chlorine atoms also showed moderate catalytic activity, similar to the dinuclear complex.

【緒言】近年、エネルギーを獲得する環境負荷の少ない手段のひとつとして、水を光分解することによって水素と酸素に変換することで太陽光エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵する人工光合成が注目されている。とりわけ水から酸素を得るには4電子を奪う必要があることから、高効率な触媒システムの開発が重要な研究課題となっている。そこで、私たちは水の分解により酸素を得るための触媒としてイリジウム錯体に注目した。ここでは、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とその錯体から塩素原子を取り除くことで得られるクマリン6と硝酸イオンを配位子とする単核錯体について、水の分解反応に対する触媒作用を検討したので報告する。

【実験】2-エトキシエタノールと水の混合溶媒中にて塩化イリジウムとクマリン6を還流することで塩素架橋の二核錯体を合成した<sup>1)</sup>。この二核錯体の塩素架橋を取り除くためにエタノールと水の混合溶媒中で硝酸銀と還流したところ、塩素原子の代わりに硝酸イオンがキレート配位したイリジウムの単核錯体 (Fig. 1) が得られた。これら二種類の

イリジウム錯体を触媒とし、酸化剤として硝酸アンモニウムセリウム(IV)を用いて水からの酸素生成を試みた。

【結果と考察】イリジウム二核錯体はNMRにて同定し、単核錯体の構造はX線結晶構造解析にて決定した。それらを用いて水の分解による酸素生成を試みたところ、GCにて発生した酸素量を測定することが出来た。両錯体はいずれも触媒として働くことは分かったが、酸素発生量は同程度など、よく似た挙動を示した。その要因については現在検討中である。

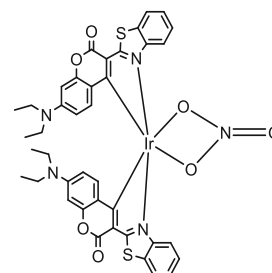


Fig. 1 イリジウム単核錯体

【参考文献】

- 1) S. Takizawa, C. Perez-Boliver, P. Anzenbacher, Jr., S. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3975-3979.

# 1PA-016 種々の *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による銀(I)及び金(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

(神奈川大理) ☆両角 宗一郎・長谷川 未冴・坂元 亮介・柳川 由樹・力石 紀子・野宮 健司

Syntheses, Molecular Structures and Antimicrobial Activities of Silver(I) and Gold(I) Complexes with Various *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands

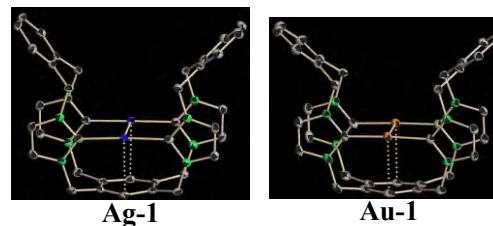
(Kanagawa Univ. Fac of Sci) Soichiro MOROZUMI, Misa HASEGAWA, Ryosuke SAKAMOTO, Yuki YANAGAWA, Noriko CHIKARAISHI, Kenji NOMIYA

**Abstract:** Silver(I) and gold(I) complexes with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands were synthesized, their molecule and crystal structures were determined, and their antimicrobial activities were evaluated in a water suspension system. In the antimicrobial activities of dinuclear silver(I) complexes, the structure-activity relationship was found.

【緒言】*N*-複素環カルベン (NHC) 配位子は、ホスファンよりも金属イオンと強い  $\sigma$  結合を形成すると言われている。これまで当研究室では、NHC 配位子を用いて二核銀(I)錯体  $[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Ag-1**) 及び  $[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2$  (**Ag-2**)、単核の銀(I)錯体  $[\text{Ag}(\text{IPr})\text{Cl}]$  (**Ag-3**) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。バクテリア 4 種類、酵母 2 種類、カビ 2 種類に対する抗菌活性を水分散系での最小発育阻止濃度 (MIC( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )) により評価した。単核の銀(I)錯体 (**Ag-3**) は全く抗菌活性を示さなかったが、二核の銀(I)錯体 (**Ag-1, 2**) は、構造-活性相関を示した。特に、**Ag-1** において C-Ag-C 結合と Ag $\cdots$ Ag 相互作用で作られた平面空間が NHC 銀(I)錯体の抗菌活性に大きく影響していると考えられた。<sup>1,2)</sup> 本研究では、**Ag-1 ~ 3** に対応する金(I)錯体 (**Au-1 ~ 3**) を合成し、構造解析、抗菌活性試験を行い NHC 銀(I)及び金(I)錯体の分子構造、結晶構造と抗菌活性の相関を検討した。

【実験・結果・考察】**Ag-1, 2** をアセトニトリル中で誘導し、クロロジメチルスルフィド金(I)を加えることで、**Ag-1, 2** に対応した金(I)錯体  $[\text{Au}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Au-1** ; 収率 83.0%) 及び  $[\text{Au}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Au}(\text{bmimb})]\text{PF}_6$  (**Au-2** ; 収

率 3.94%) を合成した。文献に従い、 $\text{H}(\text{IPr})\text{Cl}$  と  $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を反応させて  $[\text{Au}(\text{IPr})\text{Cl}]$  (**Au-3** ; 収率 34.6%) を合成した。<sup>3)</sup> 構造解析の結果、**Au-1** には、**Ag-1** とよく似た C-Au-C 結合、Au $\cdots$ Au 相互作用で作られた平面空間が確認された。**Au-2** は、**Ag-2** と同様の二核構造の化合物及び単核錯体の二種が確認された。**Au-3** は、**Ag-3** と同様の単核構造であった。水分散系での抗菌活性試験の結果、**Au-1** は 4 種のバクテリア、1 種の酵母に、また **Au-2** は 2 種のバクテリア、1 種の酵母に対して抗菌活性を示した。**Au-3** は **Ag-3** と同様に抗菌活性を全く示さなかった。分子構造が類似しているにも関わらず銀(I)錯体と金(I)錯体で抗菌活性に差が見られた。NHC-金属錯体の抗菌活性には、



through space の相互作用が強く働いていると思われる。水分散系の抗菌作用は分子構造だけでなく、結晶構造も考慮する必要がある。

1) R. Sakamoto et al, *J. Inorg. Biochem.* (2016) in press.

2) 両角 宗一郎 他, 錯体化学会 第 65 回 討論会 1PA-061 (2015).

3) S. Zhu et al, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 815 - 818 (2012).



## 2PA-075

### カルシウム(II)六核クラスターを含有したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の合成とキャラクタリゼーション

(神奈川大理) ○松木悠介、星野貴弘、磯部莉菜、野宮健司

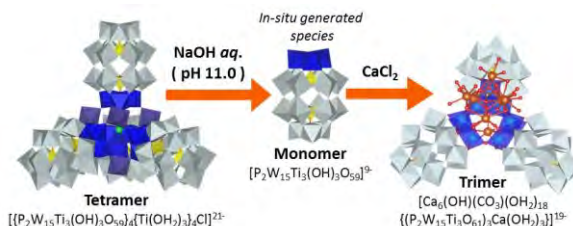
Synthesis and characterization of trimeric tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate containing hexa-nuclear calcium(II) cluster cation

(Kanagawa Univ.) Yuhsuke MATSUKI, Takahiro HOSHINO, Rina ISOBE, Kenji NOMIYA

**Abstract:** Trimeric tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate containing hexa-nuclear calcium(II) cluster cation was synthesized by a reaction of the in-situ generated monomeric tri-titanium(IV)-substituted Dawson species with calcium(II) chloride. The trimeric species was characterized by elemental analysis, X-ray crystallography, TG/DTA, FT-IR and ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{183}\text{W}$ ) NMR in  $\text{D}_2\text{O}$ .

【緒言】 Dawson 型ポリ酸塩三欠損種と Ti(IV)の反応から、Ti(IV)三置換単量体は直接得られないが、1:4 モル比、 $90^\circ\text{C}$ の反応溶液から直接結晶で得られる架橋チタンあり四量体 (**Tetramer**) 経由で、Ti(IV)三置換単量体 (**Monomer**) が得られる。<sup>1,2)</sup> この単量体はチタン置換表面の負電荷密度が比較的高く、カチオン性の化合物と反応する。<sup>3)</sup> 本研究では **Tetramer** から *in-situ* で誘導した **Monomer** と  $\text{CaCl}_2$  の反応を塩基性条件下で検討し、今までにない  $\text{Ca}^{2+}$ 六核クラスターを含有する新規の Ti(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体 (**Trimer**) が得られたので報告する。キャラクタリゼーションは FT-IR、全元素分析、TG/DTA、単結晶 X 線構造解析、( $^{31}\text{P}$ ,  $^{183}\text{W}$ ) NMR で行った。

【結果・考察】 別途合成した **Tetramer**



を純水に溶解し、pH 10.7~11.0 に保ち、 $\text{KCl}$  と  $\text{CaCl}_2$  を加え、湯浴上 ( $90^\circ\text{C}$ ) で加熱し、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、得られた化合物は 3 つの Dawson unit が Ti-O-Ti 結合で連結した三量体と  $\text{Ca}^{2+}$  の単核カチオンおよび  $\text{CO}_3$  イオンと  $\mu_3\text{-OH}$  を含む  $\text{Ca}^{2+}$  の六核クラスターで構成されていた。FT-IR の結果、 $680\text{ cm}^{-1}$  付近に Dawson unit 間の Ti-O-Ti 結合、 $1450\text{ cm}^{-1}$  付近に炭酸イオンに由来する振動バンドが観測され、X 線構造解析と対応していた。 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^{183}\text{W}$  NMR より、積分比 1:2:2:2:2:2:2:2 の 8 本線ピークが観測され、溶液中でも三量体構造が維持されていた。

1) Y. Sakai et al., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4077. 2) Y. Sakai et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6575. 3) Y. Matsuki et al., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11105.

## 2PA-076

### バナジウム (V) を含む open-Dawson 型ポリオキソメタレートへの異種金属銅 (II), 亜鉛 (II) の段階的導入

(神奈川大理) ○三原航平・松永諭・野宮健司

Stepwise Syntheses of Novel Open-Dawson Polyoxometalates (POMs) by the Reaction of the V (V) containing Open-Dawson POM with Cu (II), Zn (II) Ions

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) OKohei MIHARA, Satoshi MATSUNAGA, Kenji NOMIYA

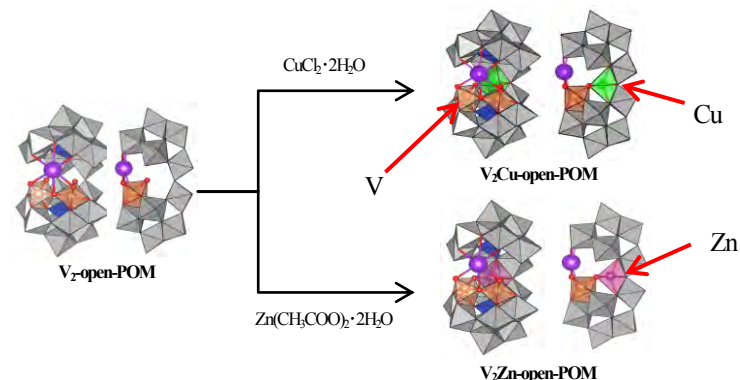
**Abstract:** In this study, the open-Dawson POM containing two V (V) and one Cu (II) atoms ( $V_2Cu$ -open-POM) and that containing two V (V) and one Zn (II) atoms ( $V_2Zn$ -open-POM) were successfully synthesized by a stepwise fashion of the reactions of  $V_2$ -open-POM with  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  and  $Zn(CH_3COO)_2$ , respectively.

【緒言】近年ヘテロ原子SiのKeggin型三欠損種 2つが2本のW-O-Wで結合した open-Dawson 型 POM [ $\{K(H_2O)_3\}_2\{K(H_2O)_2\}(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})\}^{13-}$  (**K-open-POM**) が報告された。<sup>1)</sup> この**K-open-POM**は、開口部に複数個の金属を導入することができ、様々な金属を導入した open-Dawson 型 POM が報告されている。既報の  $V^V$  を導入した [ $KV_2O_2(\mu-O)(H_2O)_2(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})\}^{11-2)}$  ( **$V_2$ -open-POM**) は、開口部内の手前に2つの  $V^V$  と  $K^+$  が導入された構造を有しており、開口部の奥に更なる金属導入が可能な空間が存在する。ここへ段階的な異種金属の導入が出来れば、従来の one-pot 合成では困難な導入金属の制御が可能になり、金属イオンの自在配列に向けた知見が得られると考えられる。本研究では  **$V_2$ -open-POM** と  $Cu^{II}$  の反応から、2つの  $V^V$  と1つの  $Cu^{II}$  を導入した open-Dawson 型 POM [ $\{KV_2CuO_2(\mu-O)(\mu-OH)_2\}(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})\}^{11-}$  ( **$V_2Cu$ -open-POM**) を、また  $Zn^{II}$  との反応から2つの  $V^V$  と1つの  $Zn^{II}$  を導入した open-Dawson 型 POM [ $\{KV_2ZnO_2(\mu-O)(\mu-OH)_2\}(\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})\}^{11-}$  ( **$V_2Zn$ -open-POM**) を段階的に合成することに成功した。

【実験】既報<sup>2)</sup>に従い合成した  **$V_2$ -open-POM** を、純水中で  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$

もしくは  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  と mol 比 1 : 1 で反応させることで  **$V_2Cu$ -open-POM** 及び  **$V_2Zn$ -open-POM** を得た (収率 73.2%, 74.7%)。

【結果・考察】単結晶 X 線構造解析の結果、得られた open-Dawson 型 POM は open-Dawson 構造の開口部に、2つの  $V^V$  と1つの  $Cu^{II}$  もしくは  $Zn^{II}$  が導入された構造であった。前駆体である  **$V_2$ -open-POM** は溶液中で不安定であり、加熱すると構造を維持できないが、開口部奥の空間に  $Cu^{II}$  を導入した  **$V_2Cu$ -open-POM** は、加熱操作を行っても構造が維持されていた。このことから、open-Dawson 構造の開口部の奥に金属を導入することで、安定性が向上することが示唆された。



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

2) N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *C. R. Chimie*, **9**, **2006** 1467-1471.



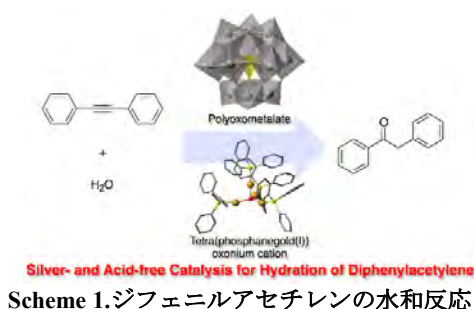
## 2PF-02

Keggin 型ポリ酸塩存在下の *N*-複素環カルベン (NHC) 金(I) 錯体触媒によるジフェニルアセチレンの水和反応(神奈川大理<sup>1</sup>・首都大院都市環境<sup>2</sup>) ○村田 雄一<sup>1</sup>・新井 秀和<sup>1</sup>・岩崎 裕太<sup>1</sup>・吉田 拓也<sup>2</sup>・野宮 健司<sup>1</sup>Hydration of diphenylacetylene catalyzed by *N*-heterocyclic carbene gold(I) complex in the presence of Keggin polyoxometalates(<sup>1</sup>Kanagawa Univ. Fac. of Sci., <sup>2</sup>Tokyo Metropolitan Univ. Urban Environmental Sci.)<sup>1</sup>MURATA Yuichi, <sup>1</sup>ARAI Hidekazu, <sup>1</sup>IWASAKI Yuta, <sup>2</sup>YOSHIDA Takuya, <sup>1</sup>NOMIYA Kenji

**Abstract :** *N*-heterocyclic carbene (NHC) gold(I) complex in the presence of Keggin polyoxometalates was used as catalysts for hydration of diphenylacetylene. In these reactions, the NHC gold(I) complex showed higher catalytic activities in a short time than the phosphane gold(I) complex.

【緒言】金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から、架橋酸素原子を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩 (1) が形成される。<sup>1,2)</sup> (1) は

80 °Cで 1,4-ジオキサン/水混合溶媒中のアルキンの水和反応に良好な触媒活性を示す (Scheme 1)。<sup>3)</sup> 一方、最近 *N*-複素環カルベン (NHC) を配位子にもつ金(I)錯体を用いたアルキンの水和反応が行われており、プロトン酸存在下において高い活性を示すことが報告されている。<sup>4)</sup> 本研究では、金(I)/カルボン酸/NHC系錯体 (2) と Keggin 型ポリ酸塩フリーアシッド型を用いてジフェニルアセチレンの水和反応を行い、ホスファン金(I)錯体の触媒活性と比較した。



【実験・結果・考察】NHC 金(I)錯体 (2) を用いた反応ではホスファン金(I)錯体を用いたとき (entry 1) より短時間で高い活性を示した (Table 1)。さらに、反応終了後の溶液に基質を再添加した場合も一回目と同様の活性がみられた。また、ポリ酸塩のヘテロ原子を P → Si に変えた反応においても同じ高い活性がみられた。これらのことから、NHC 金(I)錯体 (2) はホスファン金(I)錯体よりも触媒活性および触媒的安定性に優れていると思われる。

Table 1. 触媒反応の結果

entry	catalyst	yield (%)	
		1st reaction	after re-addition of substrate
1	(1)	93.7	46.8
2	(2) + H <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · 9H <sub>2</sub> O	91.5	93.3
3	(2) + H <sub>4</sub> [α-SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · 8H <sub>2</sub> O	93.7	95.7

(Reaction conditions : catalyst 0.67 mol%, diphenylacetylene 1.5 mmol, N<sub>2</sub> 1 atm, 1,4-dioxane : water = 4 : 1 mixed solvent 6 mL, 80 °C, reaction time : 24 h for entry 1, 2 h for entries 2 and 3)

1) K. Nomiya, et. al., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8247. 2) T. Yoshida, et. al., *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10085. 3) H. Arai, et. al., *Organometallics.*, **2016**, 35, 1658. 4) P. Nun, et. al., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 7

## 2PF-23

種々のカウンターカチオンによる二核 Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒とした過酸化水素による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応と触媒的安定性

(神奈川県) ○一ノ瀬智弘・小峰浩也・野宮健司

*cis*-Cyclooctene Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Dinuclear Zirconium(IV)-Containing Polyoxometalates with Various Counteranions and Their Catalytic Stabilities (Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Tomohiro ICHINOSE, Hiroya KOMINE, Kenji NOMIYA**Abstract:** Epoxidation of *cis*-cyclooctene with hydrogen peroxide catalyzed by dinuclear zirconium(IV)-containing polyoxometalates with various counteranions was examined. The catalytic activities and stabilities depended upon the counteranions.

【緒言】当研究室ではこれまでに第 4 族元素 (Ti<sup>IV</sup>, Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>) を含有する種々のポリ酸塩を触媒とした 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。<sup>1)</sup> 特に、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr<sup>IV</sup> 二核錯体 [ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Zr( $\mu$ -OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub><sup>8-</sup> (**1**) は触媒反応後もその構造を保持しており、触媒反応は二核錯体中の Zr 上で進行していると思われる。<sup>1)</sup> (**1**) は Bu<sub>4</sub>N 塩, Li 塩, Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩などのカウンターカチオンの化合物として得られている。**(1)** の Bu<sub>4</sub>N 塩は触媒反応中に飽和型 [ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> (不活性種) が生成するので、そういうものがみられない Li 塩に比べて触媒的安定性が低いといわれていた。<sup>1)</sup> 本研究では、*cis*-シクロオクテンを基質とし、酸化剤に 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. を用いたエポキシ化反応において (**1**) のカウンターカチオンの違いによる触媒的安定性や活性の違いを調べた。

【実験・結果・考察】別途合成した (**1**) の Bu<sub>4</sub>N 塩, Li 塩, Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩を触媒に用い、基質に *cis*-シクロオクテンを用い H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. によるエポキシ化反応を行った。基質と酸化剤を触媒反応後に再添加して、触媒的安定性を調べた (表 1)。



Fig 1. Zr 二核錯体

基質の再添加を行った 24 hr 後の結果、どのカウンターカチオンを用いた反応においても同程度の活性がみられ、活性の低下はみ

られなかった。**(1)** の Bu<sub>4</sub>N 塩を触媒に用いた反応系中で生成するのは飽和型 [ $\alpha$ -PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> (不活性種) ではなく、活性を有する別の species と思われる。CD<sub>3</sub>CN 中で Bu<sub>4</sub>N 塩と 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. を反応させて、<sup>31</sup>P NMR を調べた。-14.4 ppm にみられる一本線シグナルは飽和型の化学シフトに近いが、活性を有する Keggin 一置換体 “[ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>Zr(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>O<sub>40</sub>]<sup>5-</sup>” (**2**) と思われる。一方、Li 塩と 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. を反応させた溶液の <sup>31</sup>P NMR では、*in situ* でヒドロペルオキシ種の end-on 配位種を形成する過程がみられ、**(2)** のような species はみられなかった。**(1)** の Bu<sub>4</sub>N 塩は Li 塩と同程度の活性を示しており、Bu<sub>4</sub>N 塩で生じる **(2)** は **(1)** と同程度の活性を示すと思われる。

1) H. Aoto, K. Matsui, Y. Sakai, T. Kuchizi, H. Sekiya, H. Osada, T. Yoshida, S. Matsunaga, Knomiya, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **394**, 224 (2014).

表1. シクロオクテンオキシドの TON

	0 hr	24 hr 後	
		1st reaction	after re-addition of substrate
Bu <sub>4</sub> N 塩	0	193.9	437.1
Li 塩	0	229.8	436.6
Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> 塩	0	228.4	438.7

Reaction conditions : catalyst 0.02 mmol, substrate 7.70 mmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq. 9.79 mmol, solvent CH<sub>3</sub>CN 30 mL, under air, at 25 °C, Max TON = 385 or 770

# 1PF-07

## デカタングステートを用いた油中のジベンゾチオフェン誘導体の室温酸化除去

(神奈川大院理) ☆荻 圭佑・山本 佳苗・賀来 祐介・小嶋 啓喬・保田 裕太・長嶋 江里・松木 悠介・野宮 健司・堀 久男

Room Temperature-Oxidative Removal of Dibenzothiophene Derivatives in Fuel Oil by Use of Decatungstate

(Kanagawa Univ.) Keisuke OGI, Kanae YAMAMOTO, Yusuke KAKU, Yositaka KOJIMA, Yuta YASUDA, Eri NAGASHIMA, Yusuke MATSUKI, Kenji NOMIYA, Hisao HORI

**Abstract:** Dibenzothiophene (DBT) and their derivatives are difficult to remove from fuel oil by conventional hydrodesulfurization processes. Herein we tried to remove DBT and its derivatives in octane by use of aqueous decatungstate  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ . By combination of  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  and  $H_2O_2$  in the aqueous solution and tetraoctylammonium bromide as a phase transfer agent, DBT and 4-MeDBT and their sulfur contents in the octane phase were effectively removed without any heating.

【緒言】従来、燃料油の脱硫は高温で固体触媒を用いる水素化法により行われているが、Dibenzothiophene (DBT)の関連物質は除去が難しい。このため、アセトニトリルやイオン液体を抽出溶媒とし、ポリオキソメタレートと酸化剤としてDBTを除去する方法が長年研究されているが<sup>1)</sup>、抽出溶媒が高価である等の問題があり、使用するポリオキソメタレートもリン錯体に限られていた。そこで本研究では、Decatungstate ( $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ )と  $H_2O_2$  を含む水溶液と、相関移動剤として tetraoctylammonium bromide (TOABr)を組み合わせた反応系<sup>2)</sup>により、Octane中の硫黄分の除去を検討した。

【実験】反応はDBT関連物質(DBT, 4-MeDBT, 4,6-DMeDBT)を含むOctane溶液と、 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  (10 mM)と  $H_2O_2$  (2.0 M)を含む水溶液、および TOABr (0.40 mmol)を  $O_2$  雰囲気中で混

合することで行った。Octane相中の基質濃度はHPLCで、総硫黄濃度は燃焼イオンクロマトグラフィーで測定した。

【結果】Fig. 1にOctane相中の総硫黄濃度の反応時間依存性を示す。DBTおよび4-MeDBTの場合に硫黄分がOctane相から効果的に除去された。中間生成物等の反応の詳細は講演時に報告する。

1) K. Yazu et al., *Energy Fuels*, 15, 1535-1536 (2001). 2)荻他、錯体化学会第65回討論会、1PF-04 (2015).

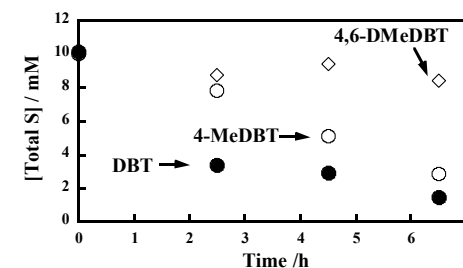


Fig. 1. Time dependence of total sulfur concentration in octane phase

## 2Fb-10

### オキサゾリニル基含有三座および二座キレート配位子に保持された Ni (II) 錯体のアルカン酸化活性

(神奈川大院工) ○和泉 崇・中澤 順・引地 史郎

Alkane Oxygenation Catalysis of Nickel Complexes

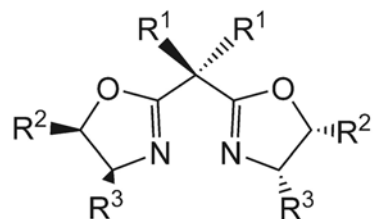
with Oxazoline-based Bidentate and Tridentate Ligands

(Kanagawa Univ.) Takashi IZUMI, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

**Abstract:** Applicability of a series of oxazoline-based bidentate BOX and meridional tridentate PyBOX ligands as the supporting ligand of nickel catalysts for the selective alkane hydroxylation with *m*CPBA has been investigated. The catalytic activities of the nickel complexes depend on the molecular structures of the ligands.

【緒言】近年、様々なキレート配位子を有する Ni 錯体が *m*CPBA を酸化剤とするアルカン水酸化反応に高い触媒活性を示すことが報告されている。しかしこれまでに触媒に適用されてきたキレート配位子は *facial* 型 3 座、4 座および 5 座配位子である<sup>1)-3)</sup>。本研究では、様々な有機合成反応に活用されているビスオキサズリン配位子を有する Ni 錯体触媒について、*m*CPBA を酸化剤とするアルカン酸化反応に対する適用性を検討した。

【結果と考察】ビスオキサズリン配位子 L1~L4 に Ni(II) 塩(NiX<sub>2</sub>; X = Br, OAc, BF<sub>4</sub>)を



L1: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph

L2: R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Ph

L3: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = *i*Pr

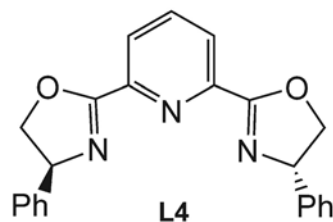


図 1. 本研究で用いた配位子

作用させることで *in situ* で発生させた錯体触媒について、1-メチルシクロヘキサンをモデル基質として、酸化触媒活性を比較した。C-H 結合解離エネルギー(BDE)が低いものの立体的に込み入っている 3 級部位と BDE は高いものの立体障害が少ない 2 級部位の酸化生成物量を比較したところ、いずれの錯体の場合にも、2 級酸化物は 3 級酸化物と同程度か、それよりも多く、反応が Ni 中心で進行していることが示唆された。作用させた配位子に応じた触媒活性の序列は L3 > L1 > L4 > L2 であった。2 座キレートにおいて、金属近傍の置換基 R<sup>3</sup> がかさ高い Ph 基である L1 や L2 よりも *i*Pr 基である L3 である方が高活性であったことから、この触媒反応が Ni 中心で進行していることが裏付けられた。

1) S. Itoh et al. *Dalton Trans.* **2007**, 1120.

2) M. Palaniandavar et al. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9413.

3) J. Nakazawa, S. Hikichi et al. *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1191.

**Abstract:** Immobilized copper and nickel complex catalysts were synthesized by click reaction of propargyl-functionalized chiral bisoxazoline with azidopropyl-functionalized mesoporous silica and subsequently complexations. Catalytic activities of these compounds were examined by asymmetric cyclopropanation of alkenes with ethyl diazoacetate and selective alkane hydroxylation with *m*CPBA.

【緒言】 錯体触媒を固体担体に固定した不均一系固定化錯体触媒は、均一系錯体触媒と比較して容易に再利用可能であることから活発に研究されている。我々は、bis(2-pyridylmethyl)amine 配位子ユニットをクリック反応によりアジド基修飾メソポーラスシリカ担体に固定した固定化 Ni 錯体触媒が、*m*CPBA を酸化剤としたアルカン水酸化反応に高活性であることを見出した<sup>1)</sup>。そこで、bis(2-pyridylmethyl)amine 配位子ユニットを、様々な不斉合成反応における錯体触媒の配位子として用いられるビスオキサゾリン(BOX)ユニットに置換することで、不斉酸化にも適用可能な固定化錯体触媒が合成可能となると考えた。

【実験】プロパルギル基を有する BOX とアジド基修飾メソポーラスシリカををクリック反応により連結し、Cu および Ni 金属塩を作用させることで固定化 Cu および Ni 錯体触媒を合成した。また、均一系モデルとしてトリアゾリル基含有 Cu, Ni ビスオキサゾリン錯体を合成した(Fig. 1)。これらの錯体の触媒活性を、アルケンの不斉シクロプロパン化反応、アルカンの水酸化反応により検討した。



Fig. 1 Synthesis of heterogeneous and homogeneous catalysts

【結果】 スチレンの不斉シクロプロパン化反応において、固定化 Cu 錯体は、均一系モデル錯体より低活性ながら、立体選択的な反応を触媒したことから、担体表面にキラル配位子が構造を保持したまま固定されていることを確認した。

次に、アルカン不斉酸化反応の予備検討として固定化 Ni 錯体による *m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応を行った。その結果、35°C において均一系 Ni 錯体よりも高い酸化触媒活性を示した。これは、シリカ担体表面上に形成された固定化錯体における金属中心の配位構造が、溶液中での均一系錯体のそれとは異なるためと考えられる。

【参考文献】 1) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1191.

## 2PA-072

トリス(オキサゾリニルメチル)アミン配位子を持つ Ni(II)錯体の合成と酸化触媒活性  
(神奈川大工) ○中澤 順・寺尾郁珠・堀井世菜・引地史郎

Synthesis and catalytic oxidation activity of Ni(II) complexes with tris(oxazolinylmethyl)amine ligand  
(Kanagawa Univ.) Jun NAKAZAWA, Ikumi Terao, Sena HORII, Shiro HIKICHI

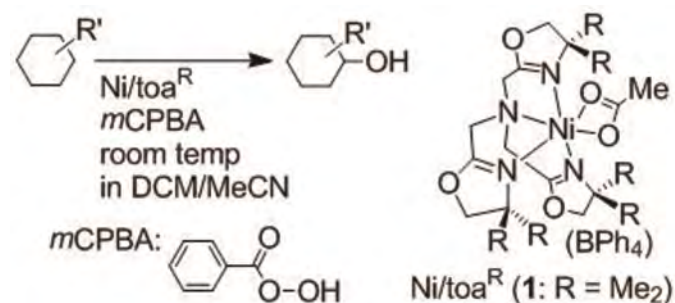
**Abstract:** To control product selectivity by the steric effect of catalysts, we prepared Ni(II) complexes with a bulky  $\text{toa}^{\text{R}}$  ligand and evaluated their catalytic oxidation activity with the use of cyclohexanes and  $m\text{CPBA}$ . The structure of  $[\text{Ni}(\text{toa}^{\text{Me}_2})(\text{OAc})](\text{BPh}_4)$  (**1**) was revealed by X-ray crystallography. **1** shows catalytic oxidation activity of simple cyclohexanes. Further research on structural selectivity in the oxidation will report in this presentation.

【緒言】Ni(II)(tpa)錯体は、 $m\text{CPBA}$  を酸化剤とするアルカン酸化において触媒活性を示すことが報告されるとともに、活性種は金属の配位圏内で生じる  $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}\cdot$  であると推定されている。<sup>1)</sup> 本研究では配位子の立体障害により基質立体選択性の制御を図るべく、かさ高い  $\text{toa}^{\text{R}}$  配位子<sup>2)</sup> {図参照, R: 金属近傍 4 位の立体障害基( $\text{Me}_2$  or Ph)} を用いて Ni(II)錯体を合成し、錯体構造および酸化触媒活性を評価した。

【結果と考察】 $\text{MeOH}$  中にて  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OAc})_2$  と  $\text{toa}^{\text{Me}_2}$  および  $\text{NaBPh}_4$  から  $[\text{Ni}(\text{toa}^{\text{Me}_2})(\text{OAc})](\text{BPh}_4)$ (**1**) を合成し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexane}$  の液-液拡散法により緑色の単結晶を得た。結晶構造解析より、金属中心には 1 つのアセテートが二座配位し、 $\text{toa}^{\text{Me}_2}$  配位子は tpa と同様に四座でキレート配位することが明らかとなった。M/ $\text{toa}^{\text{R}}$  錯体系は、多様な反応において触媒活性を示すことが報告されているものの、錯体構造に対する報告は非常に少ない。<sup>2)</sup> この結果は、一連の M( $\text{toa}^{\text{R}}$ ) 触媒系における重要な構造的知見となる。次に **1** の酸化触媒活性を最も単純なモデル基質であるシクロヘキ

サンおよび  $m\text{CPBA}$  酸化剤を用いて評価した。**1** は Ni(tpa)錯体と同様に高い触媒回転数およびアルコール選択性(cyclohexanol/cyclohexanone)を示した。さらに **1** の反応速度は tpa 系よりも若干早かった。これはオキサゾリン配位基の供与性の高さから、過酸の O-O 結合開裂が加速されたためと考えられる。現在、置換基含有シクロヘキサン等の基質を用いて、本触媒系の基質立体選択性の評価を進めており、本発表にて報告する。

- 1) T. Nagataki, Y. Tachi, S Itoh, *Chem. Commun.* **2006**, 4016.
- 2) K. Kawasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, 53, 6337.



## 2PE-03

### 単核コバルト(III)-スーパーオキシ及びヒドロペルオキシ錯体の生成や 反応性に及ぼす配位子の置換基効果

(神奈川大工)○西浦利紀・千葉洋輔・中澤順・引地史郎

Ligand substituents effects on formation and reactivity of mononuclear cobalt(III)-superoxo and hydroperoxo complexes

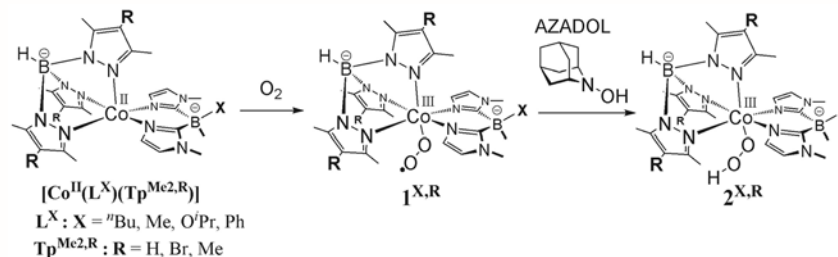
(Kanagawa Univ.) Toshiki NISHIURA, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Siro HIKICHI

**Abstract:** Formation rates of a series of mononuclear cobalt(III)-superoxo and -hydroperoxo complexes with N5 donor sets from bidentate and tridentate ligands have been investigated. Estimated rates of the cobalt(II) complexes with O<sub>2</sub> and cobalt(III)-superoxo complexes with an H-donating reagent depend on the steric and electronic properties of the substituent groups on the ligands.

【緒言】当研究室では2座配位子 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座配位子 Tp<sup>Me2,R</sup> (= [HB(Pz<sup>Me2,R</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; R = Me, H, Br) を有する単核 Co(II)錯体が酸素分子に対する可逆的な吸脱着能を有し、生じる酸素付加体が単核 Co(III)-superoxo 錯体[Co<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2,R</sup>)](**1**<sup>X,R</sup>)であること、そしてこの **1**<sup>X,R</sup> と水素原子供与体の反応により Co(III)-hydroperoxo 錯体[Co<sup>III</sup>(OOH)(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2,R</sup>)](**2**<sup>X,R</sup>)が生成することを明らかにしてきた。<sup>[1]</sup>本研究では **1**<sup>X,R</sup> 及び **2**<sup>X,R</sup> の生成速度を測定し、2座配位子のホウ素上の置換基 X と3座配位子のピラゾリル基4位の置換基 R の立体及び電子的特性が **1**<sup>X,R</sup> 及び **2**<sup>X,R</sup> の生成に及ぼす効果を検討した。

【実験と考察】R を H に固定して X が異なる錯体についてその置換基効果を検証したところ、superoxo 錯体 **1**<sup>X,H</sup> 及び hydroperoxo 錯体 **2**<sup>X,H</sup> とともに、Co 中心の酸素結合部位の周辺に広い空間を与える X = Ph のものの生成速度が最も高かった。一方、X を Ph 基に固定して R の置換基効果を検証し

たところ、電子吸引基である Br 基を導入した錯体では **1**<sup>Ph,Br</sup> の生成速度は低下する反面 **2**<sup>Ph,Br</sup> の生成速度は向上した。Co(II)錯体の分子構造及び酸化電位の解析結果と併せ、**1**<sup>X,R</sup> 及び **2**<sup>X,R</sup> の生成速度は、X の立体的特性と R の電子的特性に支配されていることを明らかにした。



Scheme 1. Co(II)錯体の酸素分子活性化

- 1) 西浦 利紀、千葉 洋輔、中澤 順、引地 史郎 日本化学会第96回春季年会 2016年3月.

## 2 PA-048

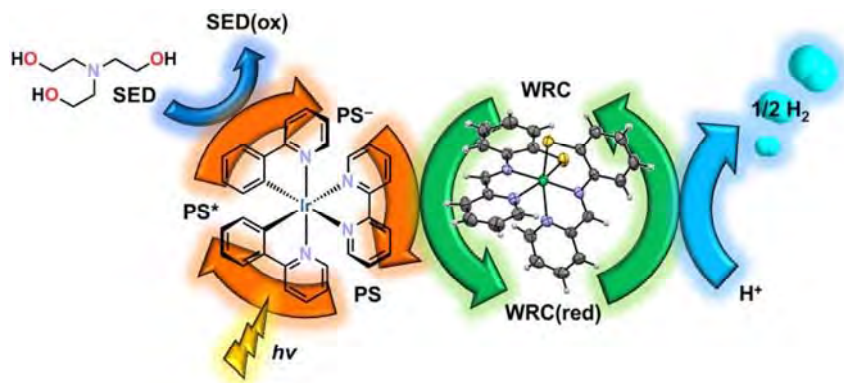
## 含硫 Schiff 塩基 ニッケル(II) 錯体を用いた可視光による水からの水素製造

(神奈川大院理) ○井上 哲・巖 寅男・川本 達也

Visible Light-Induced Hydrogen Production Using Sulfur-Containing Schiff Base Nickel(II) Complexes (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Satoshi Inoue, Yin-Nan Yan, Tatsuya Kawamoto

Previously, we reported that square planar Schiff base nickel(II) complexes with N,S donor atoms exhibit catalytic activity in the photocatalytic hydrogen evolution system containing  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  as a photosensitizer (PS) and triethanolamine as a sacrificial electron donor (SED). However, the electrochemical measurements showed that the catalytic reduction of proton occurs at extremely low potential. So, in order to shift positively the potential, N atoms which can be expected to play a role as proton donor sites were introduced in pendant aromatic rings. As a result, it gave an unexpected octahedral complex. Herein, we report the photo-induced hydrogen production using these complexes as catalysts in the system mentioned above.

*Keywords* : Photocatalytic Water Reduction; Hydrogen Production; Nickel Complex



N,S ドナー原子を有する平面四配位の Schiff 塩基 ニッケル(II) 錯体は、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  を光増感剤、トリエタノールアミンを犠牲電子供与体とした光水素生成系において、触媒活性を示すことが見出された。しかし、電気化学測定におけるそれらの水素生成電位は非常に低く、そのため、より高電位で反応を進行させることを目的としてプロトン供与サイトとなり得る窒素原子を側鎖芳香環へ導入した。その結果、側鎖フェニル基上にジメチルアミノ基を導入した錯体は、既報の Schiff 塩基錯体と同様の平面四配位の錯体であったのに対し、フェニル基の代わりにピリジル基を有する場合には、予想とは異なり、ピリジル基の窒素原子までもがニッケル中心に配位した六配位八面体構造の錯体が得られた。

本会では、それらニッケル錯体を上述の系における触媒として用いた結果、六配位八面体型の錯体が四配位平面四角形型の錯体に比べて良い触媒活性を示したことを中心に報告する。



## 2 PA-103

## ニッケル(III)錯体による超酸化物から分子状酸素への変換反応

(神奈川大院理) ○本間 健太・巖 寅男・川本 達也

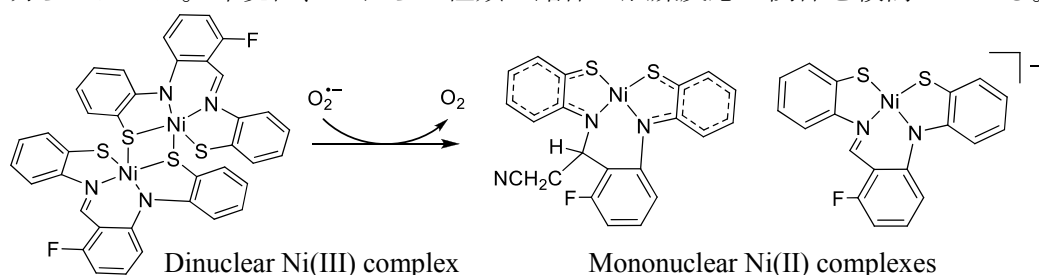
The conversion reaction of superoxide into molecular oxygen using nickel(III) complex  
(Graduate School of Science, Kanagawa Univ.) ○Kenta Honma, Yin-Nan Yan, Tatsuya Kawamoto

Nickel superoxide dismutase (Ni-SOD) is a metalloenzyme with nickel center coordinated by thiolate groups and catalyzes the disproportionation of superoxide radical anion into oxygen and hydrogen peroxide through a cycle of the reduced Ni(II) and oxidized Ni(III) states. Several nickel complexes as a model complex of Ni-SOD were synthesized and investigated for SOD activity. We revealed that a dinuclear nickel(III) complex with a square pyramidal  $N_2S_3$  environment, which was prepared by heating a toluene solution of Schiff base nickel(II) complex, converts catalytically superoxide radical anion into oxygen. However, the reaction mechanism in the catalytic reaction has not been elucidated. Herein we report the products formed during catalytic reaction of dinuclear nickel(III) complex with potassium superoxide.

**Keywords :** Nickel complex, Nickel superoxide dismutase, Conversion reaction

ニッケル超酸化物不均化酵素(Ni-SOD)はニッケル中心にチオラト硫黄原子が配位した特異な配位環境を有する金属酵素であり、ニッケル中心が+2価と+3価間で酸化還元を繰り返すことによって、超酸化物アニオン( $O_2^{\cdot -}$ )を過酸化水素( $H_2O_2$ )と分子状酸素( $O_2$ )へと不均化する機能を持っている<sup>1)</sup>。このNi-SODのモデル錯体として数々の物質が合成されSOD活性について検討されてきた。当研究室のこれまでの研究により、ニッケル(III)二核錯体が合成されている。超酸化カリウム( $KO_2$ )と反応させることで、この錯体には超酸化物アニオン( $O_2^{\cdot -}$ )を酸素( $O_2$ )へと触媒的に変換する機能があることが明らかにされた。本会では、この反応機構を解明するために反応後の生成物について調査した結果を報告する。

側鎖フェニル基の2,6位にフッ素原子を有する Schiff塩基ニッケル(II)錯体をトルエン中で還流し、得られた黒色濾液をシリカゲルカラムで分離することによりニッケル(III)二核錯体をはじめとする各種錯体を単離した。触媒としてニッケル(III)二核錯体、基質として超酸化カリウム( $KO_2$ )を用いてアセトニトリル中で反応させ、触媒反応後の生成物について各種分析を行った。その結果、2種類のニッケル(II)錯体の生成を明らかにした。今現在、これら2種類の錯体と触媒反応の関係を検討している。



1) H. D. Youn, *et al.*, *Biochem. J.* **1996**, 318, 889–896.

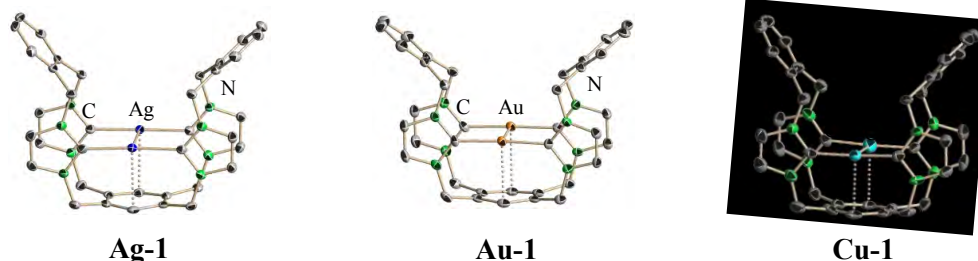
## Synthesis, Molecular Structures and Antimicrobial Activities of Dinuclear Complexes of Gold(I) and Copper(I) with *N*-Heterocyclic Carbene Ligand

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ○Soichiro Morozumi, Misa Hasegawa, Ryosuke Sakamoto, Noriko Chikaraishi, Kenji Nomiya

**Keywords:** Dinuclear gold(I) complex; Dinuclear copper(I) complex; *N*-Heterocyclic carbene ligand; Antimicrobial activity

*N*-Heterocyclic carbene (NHC) ligands can form stronger Ag-C bonds in silver (I) complexes than Ag-P bonds in silver complexes with phosphanes. In our laboratory, dinuclear silver (I)-NHC complex ( $[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Ag-1** (bbmibb = bis(bismethylimidazoliumbenzyl)benzene)) was synthesized, their molecular and crystal structures were determined, and the antimicrobial activities were evaluated by minimum inhibitory concentration (MIC) in water suspension system.<sup>1)</sup> Single-crystal X-ray analysis revealed that **Ag-1** was a dinuclear basket-like complexes. **Ag-1** was light-stable in the solid state for more than 1 year and didn't show ligands exchangeability. Antimicrobial activities of the **Ag-1** showed a wide spectrum of activities. In this work, **Au-1** and **Cu-1** complexes corresponding to **Ag-1** were synthesized, their molecular and crystal structures were determined, and antimicrobial activities were evaluated by MIC in water suspension system.

Herein, novel gold(I)-NHC complex ( $[\text{Au}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Au-1** ; yield 83.0 %) and copper(I)-NHC complex ( $[\text{Cu}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Cu-1** ; yield 70.1 %) were successfully synthesized by reactions of the in situ-generated silver(I)-NHC complex (**Ag-1**) with  $(\text{CH}_3)_2\text{SAu}(\text{I})\text{Cl}$  and  $\text{Cu}(\text{I})\text{I}$ , respectively. Single-crystal X-ray analysis showed that gold(I) and copper(I)-NHC complexes (**Au-1** and **Cu-1**) were a dinuclear basket-like complexes, the structures of which were very similar to that of **Ag-1**. Metal-metal bond length was 2.65 Å for **Cu-1**, 2.80 Å for **Au-1**, which were longer than or equal to that (2.8 Å) for **Ag-1**. <sup>13</sup>C NMR in DMSO-*d*<sub>6</sub> showed a single peak at around 183 ppm for **Au-1**, double doublet peaks at around 183 ppm for **Ag-1** and a single peak at around 180 ppm for **Cu-1**. The antimicrobial activities of the three complexes (**Ag-1**, **Au-1** and **Cu-1**), evaluated by MIC in water suspension system, will be discussed in the Poster session.



1) R. Sakamoto, S. Morozumi, Y. Yanagawa, M. Toyama, A. Takayama, N. C. Kasuga, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, **163**, 110-117 (2016).

## B-site チタン(IV)三置換 Keggin 型ポリ酸塩単量体の合成と分子構造

(神奈川大理) ○松木 悠介・野宮 健司

Synthesis and molecular structure of monomeric B-site tri-titanium(IV)-substituted Keggin-type polyoxometalate

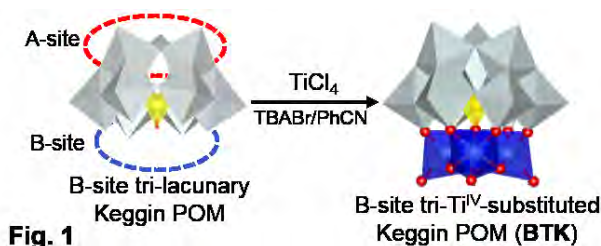
(Faculty of Science, Kanagawa University) ○Yuhsuke Matsuki, Kenji Nomiya

In our laboratory, synthetic chemistry of the tri-Ti<sup>IV</sup>-substituted Wells-Dawson-type polyoxometalate (**TWD** POM) is studied. Recently, we found the dimeric **TWD** POM bridged by two [Cp\*Rh]<sup>2+</sup> groups and the hexa-calcium-cluster containing **TWD** trimer. On the other hand, B-site tri-Ti<sup>IV</sup>-substituted Keggin-type (**BTK**) POM has not been reported so far. In this work, we successfully synthesized monomeric **BTK** POM by a 1 : 3 molar ratio reaction of B-site tri-lacunary Keggin-type POM and TiCl<sub>4</sub> in the presence of tetrabutylammonium bromide in benzonitrile (yield *ca.* 78 %). **BTK** was characterized by X-ray crystallography, CHN elemental analysis, FTIR, TGDTA and <sup>31</sup>P NMR. X-ray crystallography revealed that **BTK** is a monomeric species of tri-Ti<sup>IV</sup>-substituted Keggin POM (Fig. 1). BVS calculations suggested that O atoms of Ti-O bonds and Ti-O-Ti bonds in **BTK** were protonated. The <sup>31</sup>P NMR spectrum of **BTK** in PhCN showed a main peak at -8.97 ppm. In the solid-state FT-IR spectrum of **BTK**, the vibration band of Ti-O-Ti bond between Keggin units was not observed, suggesting that **BTK** is a monomer.

*Keywords* : B-site tri-titanium(IV)-substituted species; Keggin-type polyoxometalate; monomeric structure; X-ray crystallography

当研究室ではチタン(IV)三置換 Wells-Dawson 型ポリ酸塩 (**TWD** POM) の合成化学を研究しており、<sup>1-2)</sup> 最近では[Cp\*Rh]<sup>2+</sup>で架橋された **TWD** 二量体や Ca<sup>II</sup>六核クラスターを含有した **TWD** 三量体を発見した。<sup>3-4)</sup> 一方、B-site Ti<sup>IV</sup>三置換 Keggin 型ポリ酸塩 (**BTK** POM) は未だ報告されていない。本研究では臭化テトラブチルアンモニウム (TBA)存在下ベンゾニトリル中で Keggin 型ポリ酸塩 B-site 三欠損種と TiCl<sub>4</sub>を 1 : 3 のモル比で反応させることで、**BTK** POM 単量体の合成に成功した(収率 *ca* 78 %)。キャラクターゼーションは X 線構造解析, CHN 元素分析, FTIR, TGDTA, <sup>31</sup>P NMR で行った。X 線構造解析の結果、**BTK** は単量体構造の B-site Ti<sup>IV</sup>三置換 Keggin 型 POM であった (Fig. 1)。また、Ti<sup>IV</sup>置換部位の末端 Ti-O 結合と稜共有 Ti-O-Ti 結合の O atom の BVS 計算値がそれぞれ 0.27~0.32 と 1.13~1.17 となりプロトネーションしていることが示唆された。PhCN 中の <sup>31</sup>P NMR で -8.97 ppm にメインピークが観測された。FTIR から 700 cm<sup>-1</sup> 付近に Keggin unit 間の Ti-O-Ti 結合が観測されず、単量体構造であることが示唆された。

1) Y. Sakai et al., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4077. 2) Y. Sakai et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6575. 3) Y. Matsuki et al., *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11105. 4) T. Hoshino et al., *The 96th CSJ Annual Meeting*, **2016**, Abstr., No. 2PB-024.



## Hydration of alkyne catalyzed by the gold(I) complex with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand in the presence of polyoxometalate

(<sup>1</sup> Kanagawa Univ. Faculty of Science, <sup>2</sup> Tokyo Metropolitan Univ. Urban Environmental Science) ○ Yuta Iwasaki,<sup>1</sup> Yuichi Murata,<sup>1</sup> Hidekazu Arai,<sup>1</sup> Takuya Yoshida,<sup>2</sup> Kenji Nomiya<sup>1</sup>

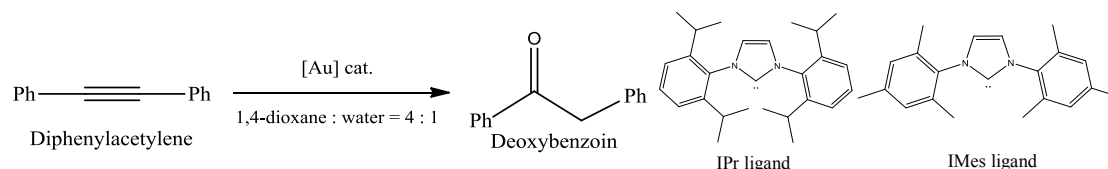
**Keywords:** Keggin-type polyoxometalate; *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand; Gold(I) complex; Hydration of alkyne; Catalyst

Recently, we found the clusterization of monomeric phosphanegold(I) units  $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$  during the course of carboxylate elimination of a monomeric phosphanegold(I) carboxylate  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (*RS*-Hpyrrld = *RS*-2-pyrrolidone-5-carboxylic acid) in the presence of the free-acid form of the Keggin POM  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**H-POM**). This reaction resulted in the formation of a tetrakis{triphenylphosphanegold(I)}oxonium cation  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$  (**1**) as a counterion of the POM.<sup>1</sup> We also found that this complex showed an effective activity for catalytic hydration of diphenylacetylene. In this reaction, the catalytically active species has been suggested as the monomeric  $[\text{Au}(\text{L})(\text{PPh}_3)]^+$  (L = alkyne) species stabilized by Keggin POM.<sup>2</sup>



$\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**)

In order to compare with the catalysis by (**1**), in this work we prepared two carboxylatogold(I) complexes,  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{IPr})]$  (**2**) and  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{IMes})]$  (**3**), with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands such as IPr (1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) and IMes (1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene), respectively, determined their molecular structures, and examined their catalytic activities in the presence of **H-POM** for diphenylacetylene hydration. Their reactions proceeded homogeneously in the mixed solvent of 1,4-dioxane/water (4/1) at 80 °C. Complex (**2**) showed very high activity (conversion >99 %) within 3 h, whereas complex (**3**) showed almost no activity for 24 h. These reactions were significantly affected by the substituents in the NHC ligands. The reaction mechanism will be discussed in the Poster session.



1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba and S. Tsuruta, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8247. 2) H. Arai, T. Yoshida, E. Nagashima, A. Hatayama, S. Horie, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Organometallics.*, **2016**, *35*, 1658.

## Catalytic Reactivity of Tris(oxazolinylmethyl)amine Nickel Complexes for Alkane Oxidation Reaction with *m*CPBA Oxidant

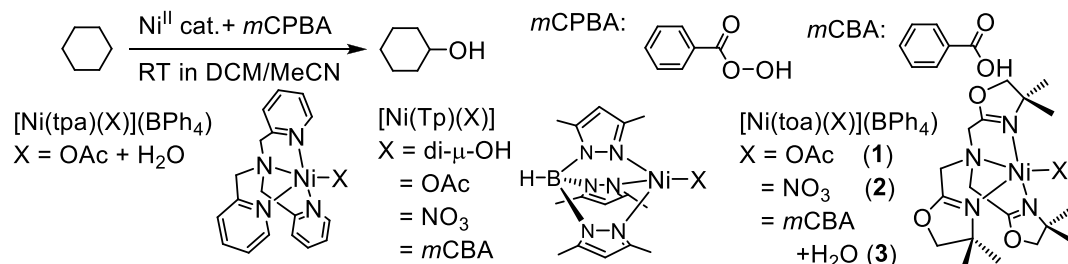
(<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Kanagawa University*)

○Jun Nakazawa,<sup>1</sup> Ikumi Terao,<sup>1</sup> Sena Horii,<sup>1</sup> Shiro Hikichi<sup>1</sup>

**Keywords:** Nickel Complex; Oxazoline Ligand; Alkane Oxidation; Acylperoxide; Metal Complex Catalyst

After the first finding of the efficient reactivity of [Ni(tpa)(OAc)(OH<sub>2</sub>)](BPh<sub>4</sub>) complex catalyst (shown in the figure) for alkane oxidation with *m*CPBA oxidant reported by prof. Itoh in 2006, our research group reported that [Ni(Tp)(X)] complexes (shown in the figure) showed the catalytic reactivity.<sup>1)</sup> In the research of the Ni(Tp) system, we also found several facts such as the acceleration of the reaction by the introduction of electron donating group on the Tp ligand and the reactivity change by the co-ligands X of the Ni(Tp) complexes. In this work, new [Ni<sup>II</sup>(toa)(X)](BPh<sub>4</sub>) complexes (**1**~**3**) with co-ligands (X = OAc (**1**), NO<sub>3</sub> (**2**), *m*CBA+OH<sub>2</sub> (**3**)) have been prepared and employed for the alkane oxidation to investigate the effect of highly σ-donating oxazoline donors on the tpa-type tripodal ligand for the catalytic reactivity as well as the effect of the co-ligand.

Although various catalytic reactivities of metal complexes of toa type ligand for various reactions have been investigated, there is no report of preparation and characterization of nickel complexes with the toa ligand. In this work, we prepared and revealed crystal structures of complexes **1**~**3**. In these complexes, the toa ligand coordinated by tetra dentate mode as reported for the tpa ligand. For the evaluation of the catalytic oxidation of alkane substrate with *m*CPBA oxidant, we utilized cyclohexane as the simplest 2° substrate. At the termination of the reaction, these new complexes showed good turnover number (= TON) and alcohol selectivity (cyclohexanol/cyclohexanone) as the relating Ni tpa complex. In terms of difference of co-ligand, **2** (X= NO<sub>3</sub>) showed quite long induction time period (~1 h). The reactions with **1** and **3** were faster than that of the Ni(tpa) complex with almost no induction period (<5 min). Further details of the coordination structure and catalytic reactivity of **1**~**3** will be discussed in the presentation.



1) T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, *Chem. Commun.* **2006**, 4016; S. Hikichi, K. Hanaue, T. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* **2013**, 42(10), 3346.

2) K. Kawasaki, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, 53, 6337.

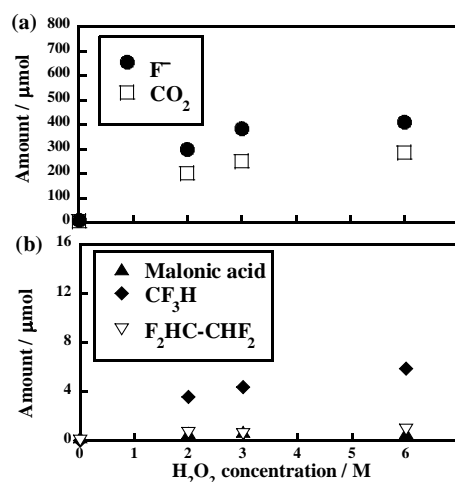
## Decomposition of Fluororubber in Subcritical Water

(Faculty of Science, Kanagawa University) ○Ryo Honma, Hisao Hori

**Keywords:** Fluorine; Decomposition; Waste; Subcritical Water; Recovery

Fluoropolymers, olefinic polymers in which some or all of the hydrogen atoms are replaced by fluorine atoms, are used in industrial equipment to impact corrosion resistance because they show high resistance to temperature, chemicals, ignition, mechanical stresses, UV irradiation, and weather, owing to their high thermal and chemical stability. Wider use of fluoropolymers will need the establishment of waste treatment. Fluoropolymers can be incinerated, but, this technique requires high temperatures to break the strong C–F bonds. In addition, the released hydrogen fluoride gas can damage the firebrick of an incinerator. Thus, in most cases, the wastes of fluoropolymers are disposed of in landfills. If the polymers could be decomposed to  $F^-$  ions (i.e., undergo mineralization) by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for treatment of  $F^-$  ions could be used, whereby  $Ca^{2+}$  is added to the system to convert it to  $CaF_2$ . Thus produced  $CaF_2$  will be useful as a raw material for hydrofluoric acid. Therefore, the development of such a method would allow the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing. Among fluoropolymers, terpolymer of vinylidene fluoride (VDF), hexafluoropropylene (HFP), and tetrafluoroethylene (TFE), that is, poly(VDF-co-HFP-co-TFE), is known as a typical fluororubber. The fluororubber is processable by melt molding (extrusion, injection, and blowing) and has not only common characters of fluoropolymers described above, but also has high flexibility and specifically high resistance to permeation of oil and other chemicals, and excellent adhesive ability to other materials.

We report herein an effective method for mineralization of poly(VDF-co-HFP-co-TFE) terpolymer to  $F^-$  and  $CO_2$  using subcritical water in the presence of  $H_2O_2$  or other oxidizing agents. The formation of  $CaF_2$  in high yields upon addition of a stoichiometric amount of  $Ca(OH)_2$  to the reaction system is also reported.



**Fig. 1.** Initial  $H_2O_2$  concentration dependence of decomposition of poly(VDF-co-HFP-co-TFE) terpolymer in subcritical water at 300 °C: detected amounts of (a)  $F^-$  and  $CO_2$  and (b) malonic acid,  $CF_3H$ , and  $F_2HC-CHF_2$ . The reaction time was 6 h.

Hori et al., 1) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 6934; 2) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 8650.

## 光化学的手法による水中からのレニウム成分の高効率還元回収

(神奈川大理) ○堀 久男・大津貴史

Efficient Photochemical Recovery of Rhenium from Aqueous Solutions (*Faculty of Science, Kanagawa University*) ○Hisao Hori, Takafumi Otsu

Rhenium, which is a minor metal in the Earth's crust, is used as a component of superalloys for turbine blades for aircraft and so forth. Molybdenum and copper ores are the mineral sources of rhenium, which is obtained as a by-product of the metallurgical processing of these ores; the rhenium component is oxidized to volatile  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in the flue dusts and then collected in aqueous solution in the form of perrhenate ion ( $\text{ReO}_4^-$ ). In addition, during processing of secondary raw materials, the rhenium content is also transformed into  $\text{ReO}_4^-$  in aqueous solutions. The recovery of  $\text{ReO}_4^-$  from aqueous solutions is difficult because of high solubility at all pH values. Herein, we report recovery of rhenium from aqueous solutions by photoinduced-electron transfer from an electron donor to excited-state  $\text{ReO}_4^-$ . Irradiation of aqueous  $\text{ReO}_4^-$  in the presence of 2-propanol as the electron donor resulted in formation of a precipitate consisting of amorphous  $\text{ReO}_2$  and  $\text{ReO}_3$  and formation of acetone by oxidation of 2-propanol. Although an induction period prior to the decrease in the  $\text{ReO}_4^-$  concentration was observed, the induction period could be eliminated by introduction of acetone to the reaction system, which afforded 95% recovery of rhenium within 6 h of irradiation.

**Keywords** : Rhenium; Recovery; Photoreaction; Minor metal; Recycle

レアメタルの中で地殻存在量が最も少ないレニウムは高融点、高強度等の優れた性質を持つため超耐熱合金等に使用されている。レニウムは主に輝水鉛鉱（モリブデンの鉱石）の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)を過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、再結晶やイオン交換樹脂、溶媒抽出等で回収し、水素還元することにより製造されている。しかしながら  $\text{ReO}_4^-$  の塩は全ての pH 領域で水に易溶であるため、再結晶では回収率が低い (40~60%)。また、イオン交換樹脂や溶媒抽出では回収した  $\text{ReO}_4^-$  を樹脂や溶媒から分離・精製する工程が必要である。イオン交換樹脂からの分離には有害性が高い薬剤 ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) を必要とするし、溶媒抽出では高窒素濃度の排水が発生する等の問題もある。このため  $\text{ReO}_4^-$  を水中から簡易かつ高効率に回収できる環境調和型の新しい方法の開発が望まれていた。

我々は水中の  $\text{ReO}_4^-$  を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして  $\text{ReO}_3$  として沈殿分離するスキームを想定して実験を行ってきた。本研究では電子供与剤として 2-プロパノールを用い、さらに反応系にあらかじめアセトンを加えた実験を行った。その結果、短時間でかつ高効率 (~95%) に水中のレニウム成分を回収することに成功した。さらにこの方法によりモリブデンとの分離回収も可能であることを明らかにしたので報告する。

1) H. Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, T. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna, K. Koike, *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *156*, 242.

## クロイツカイメン由来共生微生物の蛍光を指標とした解析

(神奈川大) ○阿部 孝宏・内藤 隆之・上村 大輔

Analysis of microbe derived from marine sponge *Halichondria okadai* with fluorescence  
(Kanagawa University) ○Takahiro Abe, Takayuki Naito, Daisuke Uemura

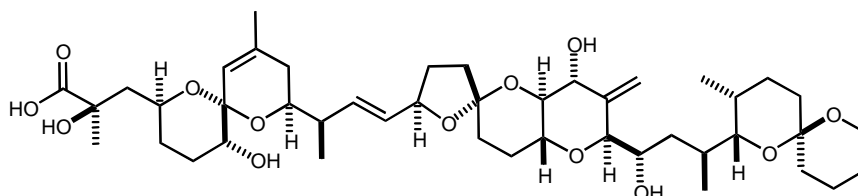
A large number of microorganisms symbiotically exist in marine sponge, but only a few of them can be cultured. So the origin of these natural products is very difficult to find. In this study, we paid attention to the antibody of these natural products and analyzed microorganism using fluorescence probe

We use anti-okadaic acid antibody for immunostaining of black sponge *Halichondria okadai*, and find some microorganisms, which indicate fluorescence.

**Keywords :** okadaic acid; *Halichondria okadai*; Immunostaining;

海洋天然物化学の分野は近年非常に発展し、多くの天然物がカイメン類から単離・構造決定されてきた。例えばクロイツカイメン *Halichondria okadai* からは分子量 805 のオカダ酸やハリコンドリン B (分子量 1,110) などが単離されている<sup>1</sup>。近年こうした天然物は共生微生物が産生していることが報告されている<sup>2</sup>。しかし環境中の微生物の大部分は難培養性であり<sup>3</sup>、天然物オリジン探索研究の障害となっている。そこで本研究ではその天然物の構造そのものに注目し、天然物を抗原とする抗体を用いた生物オリジンの探索を試みた。

具体的にはオカダ酸を抗原とした一次抗体を用いてクロイツカイメン破碎液の免疫染色を行った。免疫染色は常法に基づいて行った。二次抗体は FITC 様の蛍光色素を付加した抗体を用いた。蛍光顕微鏡で観察したところ、蛍光を示す微生物の存在を確認することができた。



okadaic acid

- 1) Uemura et al. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 701
- 2) Piel et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2004**, 101, 16222.
- 3) Amann, R. I.; Ludwig, W.; Schleifer, K. H. *Microbiol. Rev.*, **1995**, 59, 143



## パリトキシンの SDS-PAGE 解析

(神奈川大) ○阿部 孝宏・内藤 隆之・上村 大輔

SDS-PAGE Analysis of Palytoxin (*Kanagawa University*) ○Takahiro Abe, Takayuki Naito, Daisuke Uemura

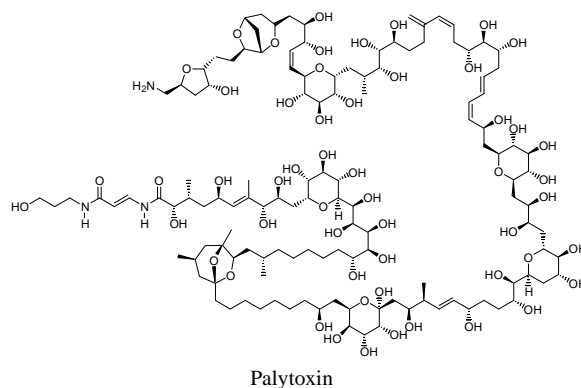
We have isolated and determined structures of high molecular weight natural products such as palytoxin, which have extremely unique structure and activity, from invertebrate, cyanobacteria and dinoflagellate.

In this study, we analyzed palytoxin using SDS-PAGE approach in order to construct an efficient isolation method for these high molecular weight natural products. As a result, we could confirm the band which seems to be palytoxin.

*Keywords* : palytoxin; SDS-PAGE; Natural Product;

これまで我々はイワスナギンチャクや渦鞭毛藻からパリトキシン<sup>1</sup>やシンビオジノライド<sup>2</sup>等の巨大炭素鎖を持つ天然物を天然物化学的手法で単離・構造決定してきた。一方でこれら高分子量の天然物の新たな単離法を確立することは重要な課題である。また、近年これら巨大炭素鎖天然物の蓄積による食品汚染も多数報告されており、迅速で簡便な検出方法が求められている。そこで我々は SDS-PAGE 法に注目し、ポリアクリルアミドゲル中の移動度を指標とした巨大炭素鎖天然物の分離方法の確立を試みた。

具体的には天然物化学的手法で単離したパリトキシンを用いて SDS-PAGE を行った。また電気泳動用のバッファーはグリシンの代わりにトリシンを用いた。パリトキシンの検出に銀染色法を用いた。結果、パリトキシンのバンドを検出することに成功した。



- 1) Further studies on Palytoxin. II. structure of palytoxin. D. Uemura, K. Ueda, Y. Hirata, H. Naoki and T. Ishikawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2781.
- 2) Symbiodinolide, a novel polyol macrolide that activates N-type Ca<sup>2+</sup> channel, from the symbiotic marine dinoflagellate *Symbiodinium* sp.. M. Kita, N. Ohishi, K. Konishi, M. Kondo, T. Koyama, M. Kitamura, K. Yamada and D. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 63, 6241.

## 石垣島産未同定藍藻由来のペプチドライブラリー

(神奈川大院理<sup>1</sup>・岐阜大生命科学総合研究支援センター<sup>2</sup>) ○河田 有紀<sup>1</sup>・犬塚 俊康<sup>2</sup>・渡部 多恵子<sup>1</sup>・上村 大輔<sup>1</sup>

Cyclic peptide library from marine cyanobacteria collected in Ishigaki Island (Faculty of Science, Kanagawa University<sup>1</sup>, Life Science Research Center, Gifu University<sup>2</sup>) ○KAWATA, Yuki<sup>1</sup>; INUZUKA, Toshiyasu<sup>2</sup>; WATABE, Taeko<sup>1</sup>; UEMURA, Daisuke<sup>1</sup>

Marine cyanobacteria are known to produce biologically active compounds with extraordinary structures. To isolate the new bioactive substances and to determine those structures, we tried to make construction of cyclic peptide library that inhibits B16 melanoma cell growth from marine cyanobacteria collected in Ishigaki Islands. Two compounds were successfully isolated. The careful analysis of <sup>1</sup>H-NMR demonstrated that compound A (0.6 mg) contained in two valines, alanine, arginine and lysine. We can recognize that compound A is a highly polar compound because compound A can be detected only by adding triethylamine as solvent in HPTLC analysis. Meanwhile, we considered that compound B (1.5 mg) is a known compound called kulomo'opunalide-2 from the result of the detailed spectral analysis.

*Keywords* : natural products, marine cyanobacteria, B16 melanoma cell

藍藻類は、環状ペプチドの宝庫である。そのため藍藻類は生育環境により特異な化学構造や、強力な生理活性を持つ化合物を産生することが知られ、医薬リード化合物の探索源の一つとして用いられている。例えば、海洋藍藻 *Leptolyngbya* sp. より単離・構造決定された *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から、抗肥満薬のリード化合物として期待されている。



このように藍藻由来の生物活性物質の探索は、医薬リードへと繋がる可能性を秘めている。そこで本研究では、沖縄県石垣島で採取した藍藻（右図）を材料とし、B16 マウスメラノーマ細胞に対する増殖阻害活性を指標に新規生物活性物質を単離し、さらにそれらの構造決定を行うことを目的としてペプチドライブラリーの構築を試みた。その結果、2種類の化合物 M1: 0.6 mg と M2: 1.5 mg を単離した。化合物 M1 には、各種機器分析よりバリン2つと、アラニン、アルギニン、リシンが存在することが考えられる。また化合物 M1 は、HPTLC 分析をする際にトリエチルアミンを展開溶媒に加えることで M1 が確認できることから、M1 は高極性の化合物であると考えられる。一方、化合物 M2 は各種機器分析より構造を推定した結果、既知物である kulomo'opunalide-2 と考えた<sup>2)</sup>。

1) T. Inuzuka, K. Yamamoto, A. Iwasaki, O. Ohno, K. Suenaga, Y. Kawazoe, D. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 6711-6714.

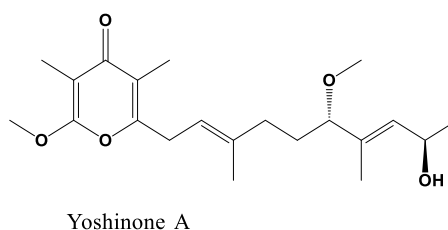
2) Y. Nakao, Wesley Y. Yoshida, Christina M. Szabo, Bill J. Baker, Paul J. Scheuer, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63 (10), 3272-3280.

## 抗肥満リード Yoshinone A の合成研究

(神奈川県) ○若月悠杜・山本 啓太・岩崎 有紘・末永 聖武・小山 智之・上村大輔  
 Synthetic approach to yoshinone A, an anti-obesity drug lead. (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○WAKATSUKI, Yuto; YAMAMOTO, Keita; IWASAKI, Arihiro; SUENAGA, Kiyotake; KOYAMA, Tomoyuki; UEMURA, Daisuke

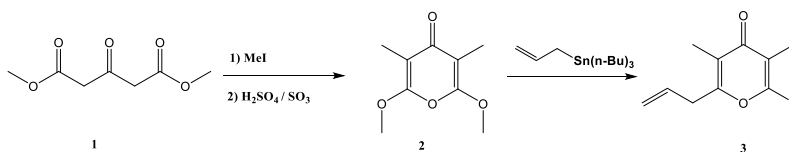
**Abstract** : Yoshinone A was isolated from the marine cyanobacterium *Leptolyngbya* sp., collected at Ishigaki islands, Okinawa. Yoshinone A was composed of  $\gamma$ -pyrone and a linear side chain. Yoshinone A showed a 50% inhibition of differentiation (EC<sub>50</sub>) at 420 nM. However, since only 1.3 mg can be obtained from 600 g of the specimens, there is difficulty to isolate enough sample for biological assay. Therefore, in the current study we carried out to achieve total synthesis of yoshinone A in order to supply the sufficient amount of material.

1. 緒言 2013年、石垣島米原産の海洋藍藻 *Leptolyngbya* sp から、Yoshinone A が当研究室にて単離された。Yoshinone A は $\gamma$ -ピロン構造を持つ化合物で、マウス胎仔由来線維芽細胞 3T3-L1 に対して脂肪分化阻害活性を示している (EC<sub>50</sub>= 420 nM)。しかし、藍藻 600 g からわずか 1.3 mg しか得られないので量的供給が困難である<sup>1)</sup>。そこで本研究では、Yoshinone A の大量合成経路の確立を目指した。



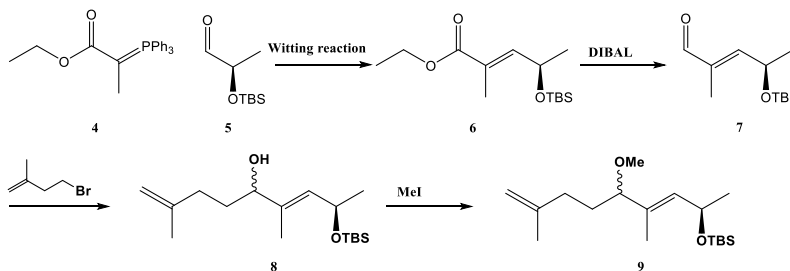
2. 結果 Yoshinone A の

部分構造のうちアリル $\gamma$ -ピロン (3) は 1,3-アセトンジカルボン酸ジメチルを出発物質として、合成する経路が



すでに確立されている<sup>2)</sup>。そこで側鎖の新規アルコール化合物を合成し、オレフィンメタセシスによる Yoshinone A の合成を目指した。

D-乳酸メチルを出発物質として、まず TBS 保護、DIBAL 還元を行いアルデヒド (5) を合成した。フォスフィンエステル (4) とアルデヒド (5) を Wittig 反応で TBS エーテル (6) へと誘導し、再び



DIBAL 還元を行いアルデヒド (7) を合成した。そこに、4-bromo-2-methylbutene の各種金属塩を反応させアルコール (8) を合成した。合成したアルコール (8) を MeI でメチル化することでメトキシ (9) を合成した。現在、合成したアリル $\gamma$ -ピロン (3) およびメトキシ (9) を Grubbs 試薬を用いたオレフィンメタセシス反応を行う条件検討を行っている。最後に TBAF を用いて脱保護することで Yoshinone A を合成する。

1) T. Inuzuka, K. Yamamoto, A. Iwasaki, O. Ohno, K. Suenaga, Y. Kawazoe, D. Uemura *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6711–6714

2) Michaël De Paolis, Hélène Rosso, Matthias Henrot, Cristina Prandi, Florent d'Herouville, Jacques Maddaluno *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11229–11232

## 種々の *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性

○もろずみそういちろう 両角宗一郎、さかもとしょうすけ 坂元 亮介、ちからいしのりこ 力石 紀子、のみやけんじ 野宮 健司  
(神奈川大・理)

### 〔目的〕

*N*-複素環カルベン (NHC) は、強い求核剤であり、ホスファンよりも銀イオンと強い結合を形成すると言われている。<sup>1)</sup>当研究室では、NHC - 銀(I)結合の有機金属錯体として、Ag-C 結合、Ag···Ag 相互作用と Ag···π 相互作用を有する安定なかご型構造の二核銀(I)錯体 ([Ag<sub>2</sub>(bbmibb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (**錯体 1**))、Ag-C 結合と Ag···Ag 相互作用を有する二核銀(I)錯体 ([Ag<sub>2</sub>(bmibb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN (**錯体 2**))、Ag···Ag 相互作用を持たない二核の銀(I)錯体 ([Ag<sub>2</sub>(bmimb)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**錯体 3**))、単核の銀(I)錯体 ([Ag(IPr)Cl] (**錯体 4**)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。<sup>2)</sup> 水分散系での抗菌活性試験は、バクテリア 4 種類 (*E. coli*, *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*C. albicans*, *S. cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*A. brasiliensis*, *P. citrinum*) に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC(μg/mL)) により評価した。抗菌活性試験の結果、単核の銀(I)錯体 (**錯体 4**) は全く抗菌性を示さなかった。二核の銀(I)錯体 (**錯体 1-3**) において抗菌活性の構造活性-相関がみられた。**(錯体 1)** は、4 種のバクテリア、2種の酵母、2種のカビ類に対して抗菌作用を示したが、**(錯体 2)** は、4 種のバクテリア、1 種の酵母 (*C. albicans*) に対して、**(錯体 3)** は、3 種バクテリア (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*) に対してのみ抗菌活性を示した。**(錯体 1-3)** の分子構造を比較すると **(錯体 1,2)** には、Ag···Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作られた平面空間が存在していた。しかし、**(錯体 3)** には、平面空間が存在していなかった。そこで、NHC 銀(I)錯体の抗菌活性には、Ag···Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作られた平面空間が関係していると考え、平面空間の存在する銀(I)錯体の分子設計を行った。そして新たに NHC 六脚配位子による銀(I)錯体 ([Ag<sub>3</sub>(hmib)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (**錯体 5**)) の合成、構造解析、水分散系での抗菌活性試験を行い、**(錯体 1-3)** の結果と比較した。

### 〔方法、結果〕

配位子として 1-メチルイミダゾールとヘキサキスプロモメチルベンゼンを反応させ、ヘキサ(メチルイミダゾリウム)ベンゼンヘキサ(ヘキサフルオロホスフェイト) (H<sub>6</sub>hmib)(PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub> を合成し、2:3 のモル比で酸化銀とアセトニトリル中で反応させることで **(錯体 5)** を合成した (収率: 79.8%)。錯体 5 の構造解析の結果、**(錯体 1,2)** と同様に、Ag···Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間を有しており、二核の構造部分と単核構造部分からなっていて、分子内に 3 つの銀(I)を含んだ錯体であった。錯体 5 の水分散系での抗菌活性試験の結果、4 種のバクテリア、1 種の酵母 (*C. albicans*)、1 種のカビ (*A. brasiliensis*)、に対して抗菌活性を示した。抗菌活性を比較すると、**(錯体 3)** の抗菌活性よりも広く良好であり、**(錯体 1)** の方が広く良好であるが、二核の銀(I)錯体である **(錯体 2)** よりも広く良好であった。分子構造の観点からは、Ag···Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間が NHC 銀(I)錯体における抗菌活性に大きく影響している可能性が示唆された。

### 〔文献〕

- 1) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 725 (1996).
- 2) 両角 宗一郎、坂元 亮介、力石 紀子、野宮 健司 日本防菌防黴学会 第 42 回 年次大会 Abstr. 2Pp-57 (2015).

## N-複素環カルベン (NHC) 配位子による二核及び単核金(I)錯体の分子構造と抗菌活性

○長谷川未冴<sup>はせがわ み さ</sup>、両角宗一郎<sup>もろずみ そういちろう</sup>、坂元亮介<sup>さかもと りょうすけ</sup>、柳川由紀<sup>やながわ ゆ き</sup>、力石紀子<sup>ちからいし のりこ</sup>、野宮健司<sup>のみやけんじ</sup>  
(神奈川大・理)

### 〔目的〕

N-複素環カルベン (NHC) は強い求核剤であり、ホスファンより銀イオンと強い結合を形成するとされている。<sup>1)</sup> これまで当研究室では、NHC-銀(I) 結合の有機金属錯体として Ag-C 結合、Ag...Ag 相互作用と Ag... $\pi$  相互作用を有する安定なかご型構造の二核銀(I)錯体 ( $[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (錯体 1))、Ag...Ag 相互作用を持たない二核の銀(I)錯体 ( $[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (錯体 2))、単核の銀(I)錯体 ( $[\text{Ag}(\text{IPr})\text{Cl}]$  (錯体 3)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行ってきた。<sup>2)</sup> 水分散系での銀(I)錯体の抗菌活性を、バクテリア 4 種類 (*E. coli*、*B. subtilis*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*C. albicans*、*S. cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*A. brasiliensis*、*P. citrinum*) に対して最小発育阻止濃度 (MIC( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )) により評価した結果、単核の銀(I)錯体 3 は抗菌性を示さなかったが、二核の銀(I)錯体には構造活性相関が見られた。Ag...Ag 相互作用を持つ錯体 1 は、バクテリア 4 種、酵母 2 種、カビ類 2 種に抗菌作用を示し、Ag...Ag 相互作用のない錯体 2 は、バクテリア 3 種 (*E. coli*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*) にのみ抗菌活性を示した。今回、NHC 銀(I)錯体 (1-3) に対応する二核金(I)錯体 ( $[\text{Au}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (錯体 4))、単核金(I)錯体 ( $[\text{Au}(\text{bmimb})](\text{PF}_6)_2$  (錯体 5))、単核金(I)錯体 ( $[\text{Au}(\text{IPr})\text{Cl}]$  (錯体 6)) を合成し、分子構造を決め、抗菌活性を調べ、NHC 銀(I)錯体と比較した。

### 〔方法、結果〕

アセトニトリル中で銀(I)錯体 1 を生成後、それをクロロジメチルスルフィド金(I)と反応させ、金(I)錯体 4 を得た (収率 : 83.0 %)。同様に銀(I)錯体 2 を経由して金(I)錯体 5 を得た (収率 : 19.4 %)。金(I)錯体 6 は文献<sup>3)</sup>を参考に合成した。その結果、金(I)錯体 4 は、Au-C 結合、Au...Au 相互作用と Au... $\pi$  相互作用を有しており、銀(I)錯体 1 と同じ二核かご型構造であった。同じ配位子の銀(I)錯体と金(I)錯体で同じ構造をとるのはとても珍しい例である。金(I)錯体 5 は、銀(I)錯体 2 と異なり単核錯体であった。抗菌活性試験の結果、かご型金(I)錯体 4 は、4 種のバクテリア、1 種の酵母 (*S. cerevisiae*) に対して抗菌活性を示した。かご型銀(I)錯体 1 とかご型金(I)錯体 4 を比較すると、グラム陽性菌に対して金(I)錯体が、より良好な結果を示し、抗菌スペクトルは異なっていた。NHC 銀(I)錯体も NHC 金(I)錯体も配位子交換性を示さない安定な錯体である。水分散系で測定した錯体 1 と錯体 4 の抗菌スペクトルの違いは、分子構造だけでなく結晶構造の違いを反映している可能性がある。単核金(I)錯体 5 はグラム陽性菌 (*B. subtilis*、*S. aureus*) と酵母 1 種類 (*S. cerevisiae*) に対して抗菌活性を示したが、単核金(I)錯体 6 は全く示さなかった。この違いも結晶構造を反映している可能性がある。

### 〔文献〕

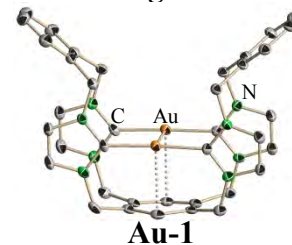
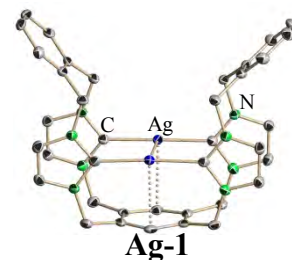
- 1) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 725 (1996).
- 2) 両角宗一郎、坂元亮介、力石紀子、野宮健司、日本防菌防黴学会 第 42 回 年次大会 Abstr. 2Pp-57 (2015).
- 3) J. Huang and S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9889 (1999).

## N-複素環カルベン (NHC) 配位子による多核銀(I)錯体及び多核金(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

○両角宗一郎・長谷川未冴・坂元亮介・柳川由樹・カ石紀子・野宮健司 (神奈川大理)

【緒言】 N-複素環カルベン (NHC) 配位子は、ホスファンよりも金属イオンと強い  $\sigma$  結合を形成するといわれている。これまで当研究室では NHC 配位子による二核銀(I)錯体  $[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Ag-1**) 及び  $[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2$  (**Ag-2**)、単核の銀(I)錯体  $[\text{Ag}(\text{IPr})\text{Cl}]$  (**Ag-3**) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。<sup>1,2)</sup> 抗菌活性試験は、バクテリア 4 種、酵母 2 種、カビ 2 種に対する最小発育阻止濃度 (MIC( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )) を水分散系で評価した。単核の銀(I)錯体 (**Ag-3**) は全く抗菌活性を示さなかったが、二核の銀(I)錯体 (**Ag-1, 2**) は、構造-活性相関を示した。特に、**Ag-1** において C-Ag-C 結合と  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  相互作用で作られた平面空間が NHC 銀(I)錯体の抗菌活性に大きく影響していると考えられた。<sup>1,2)</sup> 本研究では、**Ag-1 ~ 3** に対応する金(I)錯体 (**Au-1 ~ 3**) を合成、構造解析し、結晶構造と抗菌活性の相関を検討した。

【実験・結果・考察】 **Ag-1, 2** をアセトニトリル中で誘導し、クロロジメチルスルフィド金(I)を加えることで、**Ag-1, 2** に対応した金(I)錯体  $[\text{Au}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2$  (**Au-1**; 収率 83.0%) 及び  $[\text{Au}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Au}(\text{bmimb})]\text{PF}_6$  (**Au-2**) を合成した。文献に従い、 $\text{H}(\text{IPr})\text{Cl}$  と  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を反応させて  $[\text{Au}(\text{IPr})\text{Cl}]$  (**Au-3**; 収率 34.6%) を合成した。<sup>3)</sup> 構造解析の結果、**Au-1** には、**Ag-1** とよく似た C-Au-C 結合、 $\text{Au}\cdots\text{Au}$  相互作用で作られた平面空間が確認された。**Au-2** には、**Ag-2** と同様の二核構造の化合物及び単核錯体の二種類が含まれていた。**Au-3** は、**Ag-3** と同様の単核構造であった。水分散系での抗菌活性試験の結果、**Au-1** は 4 種のバクテリア、1 種の酵母に、また **Au-2** は 2 種のバクテリア、1 種の酵母に対して抗菌活性を示した。**Au-3** は **Ag-3** と同様に抗菌活性を全く示さなかった。分子構造が類似しているにも関わらず銀(I)錯体と金(I)錯体で抗菌活性に差が見られた。NHC-金属錯体の抗菌活性には、through space の相互作用が強く働いていると思われる。水分散系の抗菌作用は分子構造だけでなく結晶構造も考慮する必要がある。



1) R. Sakamoto et al, *J. Inorg. Biochem.* (2016) in press.

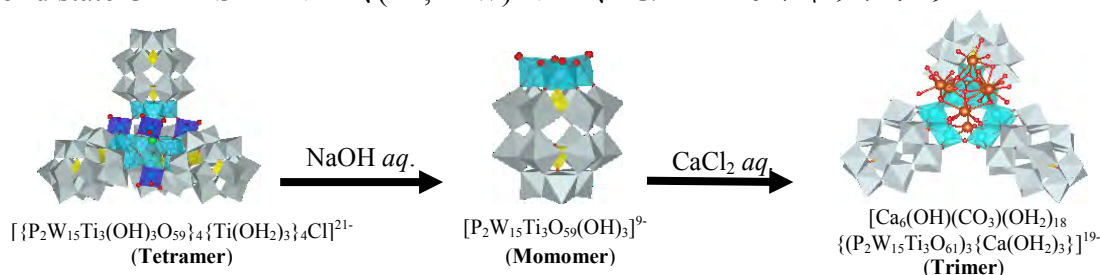
2) 両角 宗一郎 他, 第5回 CSJ 化学フェスタ P1-057 (2015).

3) S. Zhu et al, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 815 - 818 (2012).

## カルシウム六核クラスターカチオン、炭酸イオン及びカルシウム単核カチオンを含有したチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の合成と構造解析

○磯部莉菜・星野貴弘・松木悠介・野宮健司(神奈川県)

緒言 当研究室では Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体の架橋あり四量体 (**Tetramer**) が合成されている。**Tetramer** を加水分解することでチタン(IV)三置換単量体 (**Monomer**) が得られる。<sup>1)</sup> **Monomer** のチタン(IV)置換部位は高い表面負電荷密度を持つためカチオン性の化合物との反応性が高く、実際カチオン性有機金属種を担持した新たな化合物が得られている。<sup>2)</sup> **Tetramer** の加水分解により *in situ* で誘導した **Monomer** と  $\text{CaCl}_2$  の反応から  $\text{Ca}^{2+}$ 六核クラスターカチオンと1つの  $\text{CO}_3^{2-}$ 、1つの  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを有する新規チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体 (**Trimer**) が偶然得られた。<sup>3)</sup> 本研究ではこの反応を詳しく調べ、全元素分析、単結晶 X 線構造解析、FT-IR、solid state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR、( $^{31}\text{P}$ ,  $^{183}\text{W}$ ) NMR、TG/DTA でキャラクターゼーションした。



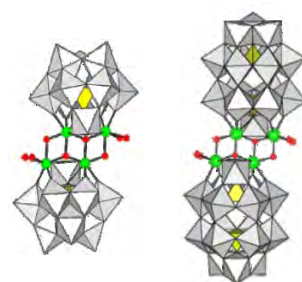
実験・結果・考察 別途合成した **Tetramer** を純水に溶解し pH 10.7~11.0 を維持し *in situ* で **Monomer** を誘導した。Monomer :  $\text{CaCl}_2$  :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = 3 : 12 : 2.5 となるように、0.5 M  $\text{CaCl}_2$  aq. および 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aq. を加え、rt. で 1 日静置した後、冷蔵庫に一昼夜放置し白色粉体 (**Trimer**) を回収した (収率 51.0%)。この粉体を純水に溶解し slow evaporation することで無色透明板状結晶 (**Trimer**) を得た (収率 27.7%)。 **Trimer** の単結晶 X 線構造解析の結果、得られた化合物は単量体同士が Ti-O-Ti 結合で縮合した三量体と  $\text{Ca}^{2+}$  の単核カチオン、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオン及び  $\mu_3$ -OH を含む  $\text{Ca}^{2+}$  六核クラスターカチオンで構成されていた。また結晶構造中では Ca-O-W 結合で三量体同士が二量化していた。FT-IR の結果、**Trimer** は  $1450 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{CO}_3^{2-}$  の振動バンド、 $680 \text{ cm}^{-1}$  付近に Dawson unit 間の Ti-O-Ti 結合の振動バンドが観測され単結晶 X 線構造解析と対応していた。 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^{183}\text{W}$  NMR の結果、三量体構造 ( $C_{3v}$  対称) に対応する積分比 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 の 8 本線ピークが観測され、溶液中でも三量体構造を維持していた。

- 1) Y. Sakai et al, *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011).
- 2) Y. Matsuki et al, *Inorg. Chem.*, **54**, 11105-11113 (2015).
- 3) 星野貴弘, 松木悠介, 野宮健司, 第 96 回春季年会, 2PB-024, (2015).

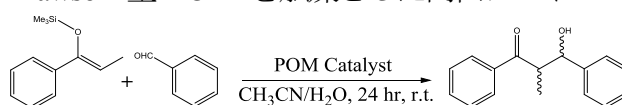
## Zr (IV) 二核クラスターカチオン含有 Dawson 型ポリ酸塩をルイス酸触媒とした含水混合溶媒中での向山アルドール反応

○船越敦匡・高倉章・太田和明・坂井善隆・野宮健司(神奈川大理)

**緒言** 当研究室では種々の Zr<sup>IV</sup> 含有ポリ酸塩 (POM) をルイス酸触媒とした含水混合溶媒中での向山アルドール反応 (Scheme 1.) を行い、その触媒活性を検討してきた。これらの POM 触媒の中で Zr<sup>IV</sup> 四核クラスターカチオンを 1,4-位が欠損した Keggin 型 POM 二欠損種二つでサンドイッチした POM Na<sub>8</sub>[{Zr<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>}(α-1,4-PW<sub>10</sub>O<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]·nH<sub>2</sub>O (**1**) が最も高い活性を示しているのに対し、同じ構造の Zr<sup>IV</sup> 四核クラスターカチオンを Dawson 型 POM 二欠損種二つでサンドイッチした POM Li<sub>14</sub>[{Zr<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>}(P<sub>2</sub>W<sub>16</sub>O<sub>59</sub>)<sub>2</sub>]·nH<sub>2</sub>O (**2**) は最も低い活性を示した。<sup>1)</sup> これは POM アニオン部分の負電荷の違いによるためと考えられてきた。本研究では POM アニオン部分の負電荷が異なり、同じ Zr<sup>IV</sup> 二核クラスターカチオンを含有する Keggin 型及び Dawson 型 POM を触媒とした向山アルドール反応を行い、触媒活性を検討し、POM アニオンの影響について検討した。



Keggin POM (**1**) Dawson POM (**2**)



Scheme 1. Mukaiyama aldol reaction

### 実験・結果・考察

ルイス酸触媒として Zr<sup>IV</sup> 二核クラスターカチオンを含有する POM [ $\{\beta_1\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})_2\}_2\}^{10-}$  (**3**), [ $\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})_2\}_2\}^{8-}$  (**4**), 及び [ $\{\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})_2\}_2\}^{14-}$  (**5**) の Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩や Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 塩を用いて向山アルドール反応を行った。触媒反応の結果を (Table 1.) に示す。どの錯体を用いても同程度の活性および *anti/syn* 比がみられた

(Entry 1 ~ 3)。ヘテロ原子 (P, Si) および Keggin 型一欠損種や Dawson 型一欠損種など POM 骨格を変更しても触媒活性や *anti/syn* 比に大きな変化がみられなかった。一方、(**4**) および (**5**) の対カチオンを Li 塩に変更することで活性の低下がみられた (Entry 2 ~ 5)。同様の傾向が POM (**2**) でもみられた。<sup>1)</sup> これらのことから POM の負電荷というよりも対カチオン Li<sup>+</sup> イオンが特に活性に影響していると思われる。

1) K. Nomiya et al, *Bull. Chem. Soc Jpn*, 86, 800 (2013).

Table 1. Results of catalytic reactions

Entry	Catalysts	Conversion (%)	TON	<i>anti</i> : <i>syn</i>
1	Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -( <b>3</b> )	67.8	27.1	86.1 : 13.9
2	Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -( <b>4</b> )	69.7	27.9	80.8 : 19.2
3	Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> -( <b>5</b> )	68.6	27.5	86.7 : 13.3
4	Li-( <b>4</b> )	35.8	14.3	79.2 : 20.8
5 <sup>1)</sup>	Li-( <b>5</b> )	23	4.6	87 : 13

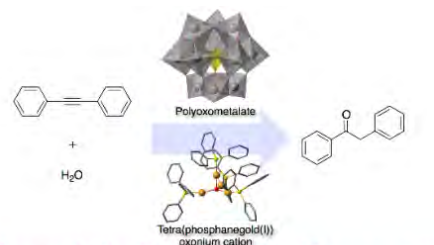
Reaction conditions : catalysts 12.5 μmol, substrates 0.5 mmol, r.t., 24 hr, acetonitrile/water = 4.5 mL : 2.0 mL mixed solvent  
MAX TON : Entry 1 ~ 4 = 40, Entry 5 = 20



## ポリ酸塩存在下での *N*-複素環カルベン (NHC) 配位子による金(I)錯体触媒によるアルキンの水和反応

○村田雄一<sup>1</sup>・新井秀和<sup>1</sup>・岩崎裕太<sup>1</sup>・吉田拓也<sup>2</sup>・野宮健司<sup>1</sup>(神奈川大理<sup>1</sup>・首都大院都市環境<sup>2</sup>)

**緒言** これまでに我々は金(I)/カルボン酸/PPh<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から、架橋酸素原子を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩 [{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>1,2)</sup> (**1**) は反応温度 80 °Cにおける 1,4-ジ



Scheme 1.ジフェニルアセチレンの水和反応

オキサン/水混合溶媒中のアルキンの水和反応に良好な触媒活性を示す (Scheme 1)。<sup>3)</sup> 一方、最近 *N*-複素環カルベン (NHC) を配位子にもつ金(I)錯体を用いたアルキンの水和反応が行われており、プロトン酸存在下において高い活性を示すことが報告されている。<sup>4)</sup> 本研究では、金(I)/カルボン酸/NHC系錯体 [Au(*RS*-pyrrld)(IPr)] (Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸, IPr = 1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン) (**2**) と Keggin 型ポリ酸塩 free acid 型を用いてジフェニルアセチレンの水和反応を行い、ホスファン金(I)錯体の触媒活性と比較した。

**実験・結果・考察** ポリ酸塩存在下の NHC 金(I)錯体 (**2**) を用いた反応 (entry 2) ではホスファン金(I)錯体のクラスター間化合物 (**1**) を用いたとき (entry 1) より短時間で高い活性を示した (Table 1)。さらに、反応終了後の溶液に基質を再添加した場合も一回目と同様の活性がみられた (entry 2)。ポリ酸塩のヘテロ原子を P → Si, Al に変えた場合においても同じ高い活性がみられた (entry 3, 4)。これらのことから、NHC 金(I)錯体 (**2**) はホスファン金(I)錯体よりも触媒活性および触媒的安定性に優れていると思われる。ポリ酸塩のヘテロ原子を変えても触媒活性に変化がみられなかったことから、ポリ酸塩の負電荷は反応に影響しないと思われる。

Table 1. 触媒反応の結果

entry	catalyst	yield (%)	
		1st reaction	after re-addition of substrate
1	(1)	93.7	46.8
2	(2) + H <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · 9H <sub>2</sub> O	91.5	93.3
3	(2) + H <sub>3</sub> [α-SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · 8H <sub>2</sub> O	93.7	95.7
4	(2) + H <sub>3</sub> [α-AlW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · 11H <sub>2</sub> O	90.9	92.2

(Reaction conditions : catalyst 0.67 mol%, diphenylacetylene 1.5 mmol, N<sub>2</sub> 1 atm, 1,4-dioxane : water = 4 : 1 mixed solvent 6 mL, 80 °C, reaction time : 24 h for entry 1, 2 h for entries 2, 3 and 4)

- 1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, A. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.
- 2) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10085.
- 3) H. Arai, T. Yoshida, E. Nagashima, A. Hatayama, S. Horie, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Organometallics.*, **2016**, *35*, 1658.
- 4) P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 7.

## 30% 過酸化水素水による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応の触媒的安定性と二核ジルコニウム(IV)含有ポリ酸塩触媒の相手カチオンの効果

〇一ノ瀬智弘・小峰浩也・野宮健司(神奈川大理)

【緒言】当研究室ではこれまでに第4族元素 ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Hf}^{\text{IV}}$ ) を含有する種々のポリ酸塩を触媒とした 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  *aq.* によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。<sup>1)</sup> 特に、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  二核錯体

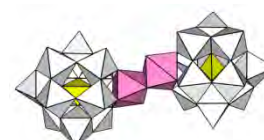


Fig 1. Zr 二核錯体 (1)

$[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$  (1) は触媒反応後もその構造を保持しており、触媒反応は二核錯体中の Zr 上で進行していると思われる。<sup>1)</sup> (1) は  $\text{Bu}_4\text{N}$  塩, Li 塩,  $\text{Et}_2\text{NH}_2$  塩などのカウンターカチオンの化合物として得られている。(1) の  $\text{Bu}_4\text{N}$  塩は触媒反応中に飽和型  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (不活性種) が生成し、そういうものがみられない Li 塩に比べて触媒的安定性が低いといわれていた。<sup>1)</sup> 本研究では、*cis*-シクロオクテンを基質とし、酸化剤に 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  *aq.* を用いたエポキシ化反応において (1) のカウンターカチオンの違いによる触媒的安定性や活性の違いを調べた。

【実験・結果・考察】別途合成した (1) の  $\text{Bu}_4\text{N}$  塩, Li 塩,  $\text{Et}_2\text{NH}_2$  塩を触媒に用い、基質に *cis*-シクロオクテンを用い  $\text{H}_2\text{O}_2$  *aq.* によるエポキシ化反応を行った。基質と酸化剤を触媒反応後に再添加して、触媒的安定性を調べた (表 1)。基質の再添加を行った 24 hr 後の結果、どのカウンターカチオンを用いた反応においても同程度の活性がみられ、活性の低下はみられなかった。(1) の  $\text{Bu}_4\text{N}$  塩を触媒に用いた反応系中で生成するのは飽和型  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (不活性種) ではなく、活性を有する別の species と思われる。 $\text{CD}_3\text{CN}$  中で  $\text{Bu}_4\text{N}$  塩と 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  *aq.* を反応させて、 $^{31}\text{P}$  NMR を調べた。 $-14.4$  ppm にみられる一本線シグナルは飽和型の化学シフトに近いが、活性を有する Keggin 一置換体 “ $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_{40}]^{5-}$ ” (2) と思われる。一方、Li 塩と 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  *aq.* を反応させた溶液の  $^{31}\text{P}$  NMR では、*in situ* でヒドロペルオキシ種の end-on 配位種を形成する過程がみられ、(2) のような species はみられなかった。(1) の  $\text{Bu}_4\text{N}$  塩は Li 塩と同程度の活性を示しており、 $\text{Bu}_4\text{N}$  塩で生じる (2) は (1) と同程度の活性を示すと思われる。

	0 hr	24 hr 後	
		1st reaction	after re-addition of substrate
$\text{Bu}_4\text{N}$ 塩	0	193.9	437.1
Li 塩	0	229.8	436.6
$\text{Et}_2\text{NH}_2$ 塩	0	228.4	438.7

Reaction conditions : catalyst 0.02 mmol, substrate 7.70 mmol, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  *aq.* 9.79 mmol, solvent  $\text{CH}_3\text{CN}$  30 mL, under air, at 25 °C, Max TON = 385 or 770

1) H. Aoto, K. Matsui, Y. Sakai, T. Kuchizi, H. Sekiya, H. Osada, T. Yoshida,

S. Matsunaga, K. Nomiya, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **394**, 224 (2014).

## バナジウム (IV) 及び (V) を導入した open-Dawson 型ポリ酸塩の合成及びそれらを前駆 体とした銅 (II), 亜鉛 (II) の段階的導入

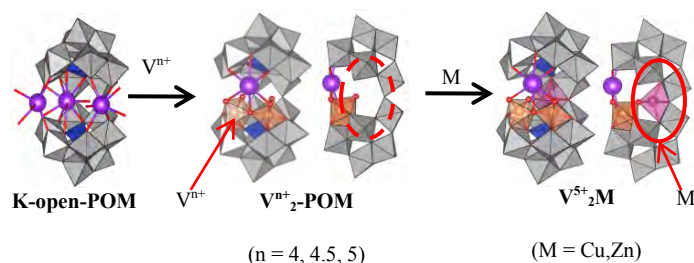
○三原航平・井上雄介・松永諭・野宮健司(神奈川大理)

【緒言】近年報告されたopen-Dawson型POM(**K-open-POM**) は、開口部に金属を導入することができる。<sup>1)</sup> これまでに2つの $V^V$ を導入したopen-Dawson型POM( **$V^{5+}_2$ -POM**)等が報告されている。<sup>2)</sup>  $V$ は2~5価までの多様な電子状態をとり、 $V^{4+}$ は比較的安定に存在できることが知られている。酸化数の異なる金属イオンを導入することで、可逆な酸化還元分子素子として興味深い物性が期待できる。また、 **$V^{5+}_2$ -POM**はさらなる金属導入が可能な空間が存在しているため、従来のone-pot合成では困難な異種金属の導入が期待され、金属イオンの自在配列に向けた新たな知見が得られると考えられる。

これまでに、種々の価数を有する $V^{n+}$  ( $n = 4, 4.5, 5$ )を導入した3種類のopen-Dawson型POM( **$V^{n+}_2$ -POM**)の合成・構造解析を行った。<sup>3)</sup> 本研究ではさらに、 **$V^{5+}_2$ -POM**と $Zn^{2+}$ 及び $Cu^{2+}$ を反応させることで、2つの $V^{5+}$ と $Cu^{2+}$ もしくは $Zn^{2+}$ を有する異種金属導入open-Dawson型POM( **$V^{5+}_2Cu$** ,  **$V^{5+}_2Zn$** )の合成にも成功した。

【実験】**K-open-POM**と $NaV^{5+}O_3$ もしくは $V^{4+}OSO_4 \cdot 3H_2O$ の反応から **$V^{n+}_2$ -POM** ( $n = 4, 5$ )を得た。更に **$V^{4+}_2$ -POM**と $NaV^{5+}O_3$ の反応より **$V^{4.5+}_2$ -POM**を得た。また、 **$V^{5+}_2$ -POM**と $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ もしくは $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ をmol比1:1で反応させることで **$V^{5+}_2Cu$** 、 **$V^{5+}_2Zn$** を得た。

【結果・考察】単結晶X線構造解析の結果、 **$V^{n+}_2$ -POM** ( $n = 4, 4.5, 5$ )はいずれもopen-Dawson骨格の開口部内に二つの $V^{n+}$ が導入された構造であり、 $V$ の価数はBVS計算より見積もった。また、 **$V^{5+}_2$ -POM**と $Cu^{2+}$ もしくは $Zn^{2+}$ の反応ではopen-Dawson構造の開口部に、2つの $V^{5+}$ と1つの $Cu^{2+}$ もしくは $Zn^{2+}$ が導入された構造であった。これより、open-Dawson型POMは構造を変化させることなく種々の酸化状態を持つ金属イオンを導入可能であり、更に異種金属を段階的に導入可能であることが明らかとなった。



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

2) N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *C. R. Chimie*, **9**, **2006**, 1467-1471.

3) 井上雄介, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第96春季年会 2PB-027 (2016).

# 単核コバルト錯体の酸素活性化能と アルカン酸素酸化触媒活性

(神奈川大) にしうら としき はやし ゆうと ちば ようすけ なかざわ じゅん ひきち しろう  
西浦 利紀・林 優人・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

2種類のキレート配位子により保持された単核コバルト2価中心の酸素活性化能の制御を試みた。金属中心から離れた位置に存在する置換基の立体および電子的特性が、コバルト錯体の酸素親和性の支配因子となることを見出した。コバルト2価錯体は芳香族アルカンに対する酸素酸化反応における触媒前駆体として機能し、その活性は酸素親和性の序列と一致していた。

酸素活性化・コバルト・アルカン酸化  
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地史郎)

## 1. 緒言

酸素を酸化剤として様々な有機化合物の酸化反応を触媒する酸化酵素のうち、触媒活性点が単核金属中心のものでは高原子価金属-オキソ(M=O)種あるいは金属-オキシラジカル(M-O $\cdot$ )種が基質酸化活性種であり、その前駆体としてヒドロペルオキソ(M-OOH)種が存在するものと推測されているが、一連の酸素分子活性化プロセスにおける第1段階は配位不飽和な金属中心がO<sub>2</sub>を捕捉することによるスーパーオキソ(M-O<sub>2</sub><sup>-</sup>)種の生成である。そこで単核金属中心での酸素分子の活性化を達成すべく、我々が開発したイミダゾールからなるアニオン性2座キレート配位子[B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]<sup>-</sup> (=L<sup>X</sup>; X = O<sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, Me, Ph)と、イミダゾールの構造異性体であるピラゾール(Pz)からなる3座キレート配位子[HB(Pz<sup>3,5-Me2-4R</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (=Tp<sup>Me2,R</sup>; R = H, Me, Br)を組み合わせて、5つのazoleに保持された配位不飽和な単核金属(II)錯体[M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2,R</sup>)] (M = Fe, Co; Figure 1)を設計・開発し、その酸素付加体形成能について検討してきた。<sup>1)</sup>周期表で鉄に隣接するコバルトは、鉄と同様にその酸素付加体が数多く報告されており、ヘム鉄においてはコバルト置換体の研究も盛んに行われている。そこで本研究ではFe(II)錯体と同じ分子構造を持つCo(II)錯体1<sup>X,R</sup>の酸素分子捕捉能に及ぼす配位子の置換基効果を検証するとともに、その酸化触媒反応への適用性を検証した。



Figure 1. 単核金属(II)錯体[M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2,R</sup>)]

## 2. 実験

Co(II)錯体1<sup>X,R</sup>は[Co<sup>II</sup>(OAc)(Tp<sup>Me2,R</sup>)]にL<sup>X</sup>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。対応する酸素付加体2<sup>X,R</sup>の酸素親和性の評価はUV-visにより行った。また1<sup>Ph,R</sup>を触媒前駆体とするエチルベンゼンの酸素酸化反応による生成物は、GCにより定量した。

## 3. 結果と考察

Tp<sup>Me2,R</sup>のピラゾリル基4位の置換基RをHに固定し、L<sup>X</sup>の置換基Xを変化させた一連のCo(II)錯体1<sup>X,H</sup>と酸素分子の反応による2<sup>X,H</sup>の見かけの生成速度の序列はX = <sup>n</sup>Bu < Me < O<sup>i</sup>Pr < Phであった。一方、XをPhに固定してRを変化させた1<sup>Ph,R</sup>から得られる2<sup>Ph,R</sup>の生成速度の序列はR = Br < H < Meであった。ここで観測された配位子の置換基効果は、Co(II)錯体1<sup>X,R</sup>の分子構造及び酸化電位の解析結果に基づき、L<sup>X</sup>におけるXの立体的特性とTp<sup>Me2,R</sup>上のRの電子的特性に起因するものであると推察した。L<sup>X</sup>においては、ホウ素周辺が立体的に込み入っているためにXの三次元的なかさ高さに応じて配向が変化する。すなわち平面的なPh基や酸素原子がホウ素に結合するO<sup>i</sup>Pr基は金属中心から遠ざかるのに対し(Figure 2(a)), sp<sup>3</sup>炭素でホウ素に結合するアルキル基(Me, <sup>n</sup>Bu)は金属中心に接近するように配向する(Figure 2(b))。その結果、XがPhやO<sup>i</sup>Prの場合には酸素結合部位となる第6配位座が十分な空間を有しているために酸素の接近が容易であることが生成速度向上につながっていると解釈できる。一方Tp<sup>Me2,R</sup>のピラゾリル基4位の置換基Rの電子的特性は、金属中心の配位構造には影響を一切及ぼさないもののその電子状態に影響し、1<sup>Ph,R</sup>におけるCo(II)中心の酸化電位の序列はR = Me < H < Brであり、その電子

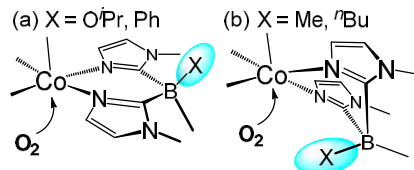


Figure 2. 置換基Xの配向

的特性がCo(II)中心への酸素分子の酸化的付加の起こりやすさを支配しているものと解釈できる。

L<sup>Ph</sup>を配位子とする1<sup>Ph,R</sup>を触媒前駆体として、エチルベンゼンの酸素酸化反応に対する活性試験を行った。いずれの錯体を用いた場合にもベンジル位がほぼ選択的に酸素化されており、ケトンがアルコールの生成量を大きく上回っていた。また置換基Rに関する触媒活性の序列はMe > H > Brであった。

1) F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7336 (2015)

## チタノシリケート担持金ナノ粒子触媒の酸素酸化触媒活性

(神奈川大学) のざわ としあき はげだ ともき なかざわ じゅん ひきち しろう  
野澤 寿章・羽毛田 知輝・中澤 順・引地 史郎

チオール基修飾メソポーラスチタノシリケート担持金触媒において、チオール基が担持金やアルコールの酸素酸化反応に及ぼす影響について検討した。チオール基との作用によって固定化された金は、チオール基の修飾量に応じて粒子径・電子状態・結合状態が変化することを明らかとし、電子密度が上昇した金ナノ粒子がアルコール酸素酸化反応に対する活性点となることを明らかにした。

金ナノ粒子・酸素酸化・チタノシリケート・チオール基

hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地 史郎)

## 1. 緒言

我々は、温和な条件での炭化水素類の酸素酸化を達成するべく、金ナノ粒子の酸素活性化能を活用した複合型触媒の開発を進めている。これまでに、金ナノ粒子の安定剤として機能するチオール基で修飾したチタノシリケートを開発し、これに Au を担持した触媒では、担体上のチオール基修飾量に応じてアルコール酸素酸化触媒活性が変化し、さらには Au と Ti との協働効果によりアルコール共存下でのアルケン酸素酸化が進行することを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。以上の成果を受け、本研究では触媒構造を詳細に検討し、担体上のチオール基が担持した Au 活性点の構造及び酸素酸化触媒活性に及ぼす影響の解明を試みた。

## 2. 実験

担体となるチオール基修飾メソポーラスチタノシリケート Ti-SBA<sup>SH</sup>(x : y) [x = Ti 含有比(mol%); x = 0 ~ 2, y = SH 基含有比(mol%); y = 0 ~ 8]は、Si(OEt)<sub>4</sub>, Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Si(OMe)<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SH)をそれぞれ Si, Ti, SH 源として、P123 ポリマーを鋳型とした水熱法により調製した。調製した担体のエタノール懸濁液に NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O のエタノール溶液を滴下し、濾過・洗浄後、NaBH<sub>4</sub>による還元処理を施すことで Au 触媒を得た。またチオール基で修飾していない担体に金前駆体を含浸担持し、その後還元処理することにより対照試料となる触媒(y = 0)も調製した。触媒活性は1-フェニルエタノールを基質とした酸素酸化反応により評価した。触媒は NMR, ICP-MS, XRD, N<sub>2</sub>吸着などによる同定に加え、TEM による表面構造の観察, XPS による電子状態の解析及び XAFS による構造解析を行った。

## 3. 結果と考察

Au/Ti-SBA<sup>SH</sup>(0.5 : y)触媒上での1-フェニルエタノールの酸素酸化反応において、y = 8 mol%の触媒は活性をほとんど示さなかったのに対し、y = 0.5 mol%の触媒では反応6時間でTON 250以上に達する<sup>1)</sup>。この酸素酸化活性と触媒構造の相関を解明するため、種々のキャラクタリゼーションを行った。TEMによりAuの粒子径を観測したところ、チオール基で修飾していない担体上のAu粒子は5~30nmであったのに対し、チオール基修飾担体(y = 0.5 ~ 8)上のAu粒子径は5nm以下と小さく、さらにチオール修飾量が増加するにつれて、粒子径は減少した。XAFS分析(Fig. 1)を行ったところ、チオール基修飾担体を用いた触媒ではAu-S結合が観測され、Au粒子がSH基と相互作用していることが確認された。さらにAu-Au結合の状態変化を観測し、チオール基修飾量が少ない触媒(y = 0.5 or 1 mol%)ではAuはクラスター化しやすいのに対し、チオール基修飾量が多い触媒(y = 8 mol%)ではAu-Au結合が形成されにくく、Au-S結合が保持されていることが示唆された。

このXAFS測定結果は、XPSによるAuの電子状態の解析結果(Fig. 2)に合致していた。チオール基修飾量が少ないy = 0.5 mol%の触媒において、Auは電子豊富な状態であるのに対し、チオール基修飾量が増加するにつれカチオン性を帯びていった。すなわち、チオール基修飾量が多い触媒ではAu<sup>+</sup>種がSと強く相互作用してAuクラスター活性点が生じないのに対し、チオール基修飾量が少ないy = 0.5 mol%の触媒では、電子豊富なAuクラスター活性点が形成されていることが示唆された。

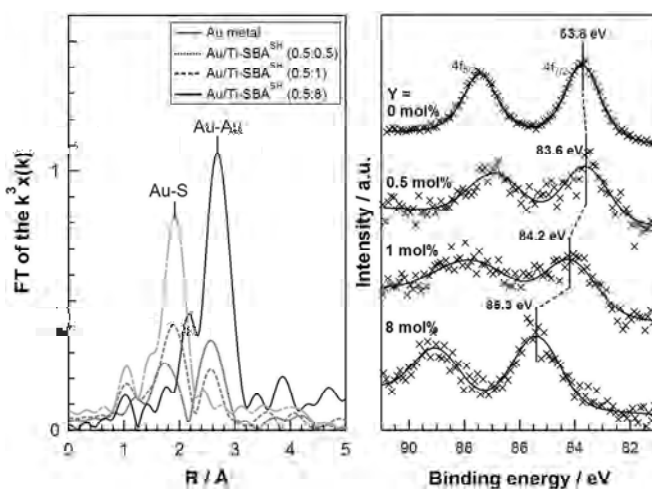


Fig. 1. Auの動径構造関数. Fig. 2. XPS分析(Au 4f).

1) 羽毛田, 中澤, 引地, 第116回触媒討論会 A, 1F07(2015).

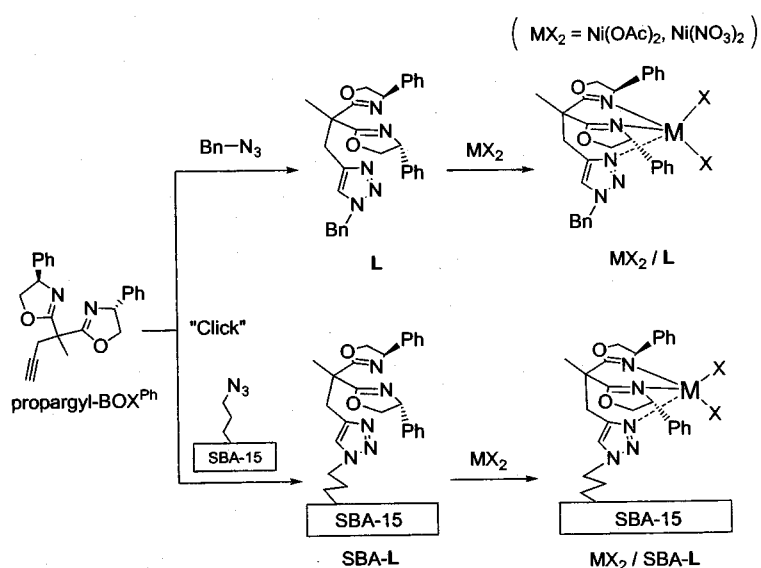
(神奈川大工) ○酒巻健吾・中澤順・引地史郎

【要旨】アルキニル基置換キラルビスオキサゾリン配位子を、クリック反応により固体担体であるアジド基修飾シリカへ連結し、Ni 金属塩を作用させることで不均一系固定化錯体触媒を合成した。また、錯体構造に関する知見を得るために、均一系類縁体としてトリアゾリル基含有ビスオキサゾリン Ni 錯体を合成した。これらの錯体の触媒活性を、*m*CPBA を酸化剤としたアルカン水酸化反応によって比較検討した。

【キーワード】固定化錯体触媒、ビスオキサゾリン、Ni 錯体、アルカン酸化反応

【緒言】錯体触媒を固体担体に固定した不均一系錯体触媒は、液相均一系錯体触媒と比較して容易に再利用可能であり、反応活性点周囲の環境の制御により均一系錯体触媒とは異なる新たな機能の発現が期待できることから、活発に研究されている。我々は、担持量を制御したアジド基修飾メソポーラスシリカ担体に錯体触媒の支持配位子をクリック反応により固定することで、固定化錯体触媒を開発してきた。そして、固体表面上の配位子密度の違いによって、担体表面に形成される錯体の構造および触媒性能が異なることを明らかにした<sup>1)</sup>。ところで、光学活性メチレンビスオキサゾリン(BOX)を支持配位子とした金属錯体は、様々な不斉合成反応の触媒として利用されている。しかしそれらは通常液相均一系での反応に用いられ、触媒の回収・再利用が困難である。そのため、固体担体に BOX を固定し、不均一系錯体触媒として利用することが試みられているが<sup>2)</sup>、配位子の担持量を制御した BOX 錯体固定化触媒の

研究はまだなされていない。そこで本研究では、不斉酸化反応に適用可能な固定化錯体触媒の開発を目指して、クリック反応を利用したキラルビスオキサゾリン固定化錯体触媒の合成を試みた。また、その触媒性能を均一系モデル錯体と比較検討した。



Scheme 1. 均一系および不均一系錯体触媒の合成

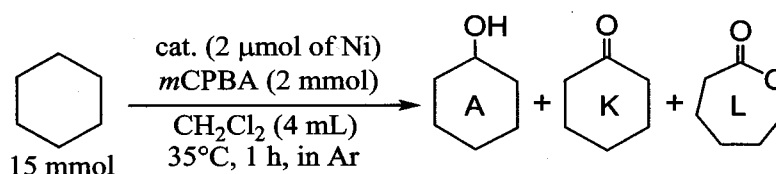
○さかまきけんご・なかざわじゅん・ひきちしろう

【実験】 Scheme 1 に示すように、均一系錯体  $\text{MX}_2/\text{L}$  および不均一系錯体  $\text{MX}_2/\text{SBA-L}$  を合成した ( $\text{MX}_2 = \text{Ni}(\text{OAc})_2, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )。不均一系触媒の固体担体として、既報<sup>3)</sup>に倣って合成した担持量を制御した SBA-15 型アジド基修飾メソポーラスシリカを用いた。これらの錯体の *m*CPBA を酸化剤としたアルカン酸化触媒活性を検討した。

【結果と考察】 合成した均一系錯体は、ESI<sup>+</sup>-MS スペクトルにおいて、対応する金属錯体に帰属される分子イオンピークを与え、 $\text{M}:\text{L} = 1:1$  の組成からなる錯体であることを確認した。また、不均一系錯体に関して、原子吸光測定により求めた金属固定量と配位子担持量が近いことから、固体担体上に  $\text{M}:\text{L} = 1:1$  の組成からなる錯体が形成されていると考えた。

シクロヘキサンをモデル基質として、合成したそれぞれの Ni 錯体触媒の *m*CPBA を酸化剤としたアルカン酸化反応に対する活性を検証した (Table 1)。対アニオンの種類に応じて、均一系、不均一系いずれの錯体も異なる活性を示した。均一系錯体の場合、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  錯体は活性

Table 1. *m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応



entry	cat.	product ( $\mu\text{mol}$ )			TON <sup>a)</sup>	A / (K + L)
		A	K	L		
1	$\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{L}$	862	31	43	505	11.6
2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{L}$	n.d.	7	2	9	-
3	$\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{SBA-L}$	1216	119	57	784	6.9
4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{SBA-L}$	255	35	8	170	5.9

a)  $\text{TON} = \{\text{A} + 2(\text{K} + \text{L})\} / [\text{Ni}]$

を示したものの、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  錯体は不活性であった (Table 1, entry 1 vs 2)。これは、 $\text{NO}_3^-$  イオンから *m*CPBA イオンへの置換が起こりにくいためだと考えられる。不均一系  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  錯体に関して、それぞれ対応する均一系錯体とは異なる挙動が見られた (Table 1, entry 3, 4)。 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  錯体の場合、均一系錯体よりも不均一系錯体の方がアルコール選択性は低いものの高活性であった (Table 1, entry 1 vs 3)。また、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  錯体の場合、均一系錯体が不活性であったのに対し、不均一系錯体は活性を示した (Table 1, entry 2 vs 4)。これらの結果は、固体担体上に形成される錯体の配位構造が均一系錯体と異なる可能性等があることを示している。

#### 【参考文献】

- 1) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1191.
- 2) H. Albuquerque, L. Carneiro, A. P. Carvalho, J. Pires, A. R. Silva, *Polyhedron*, **2014**, 79, 315.
- 3) J. Nakazawa, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (44), 14360.

## Development of immobilized complex catalysts based on bisoxazoline ligands

Kengo Sakamaki, Jun Nakazawa and Shiro Hikichi

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

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

**Abstract** Immobilized nickel complex catalysts were synthesized by click reaction of propargyl-functionalized chiral bisoxazoline with azidopropyl-functionalized mesoporous silica and subsequent complexations. Nickel complexes with triazole-containing bisoxazoline ligands were also synthesized as homogeneous analogue. Catalytic activities of these compounds were examined by selective alkane hydroxylation with *m*CPBA.

**Keywords** Immobilized complex catalyst, bisoxazoline, nickel complex, alkane oxidation

Heterogeneous immobilized complex catalysts have various advantages such as high reusability and stability compared with homogeneous complex catalysts. We have developed immobilized complex catalysts by anchoring of chelate ligands onto azidopropyl group functionalized mesoporous silica via click reactions.<sup>1)</sup> A resulting triazolyl group is expected to work as nitrogen donor ligands. Coordination of the triazolyl group may lead to improve catalytic activities of the immobilized complex. In this work, with the aim of development of immobilized complex catalysts those are applicable to asymmetric oxidative transformation, immobilized nickel complex catalysts based on chiral bisoxazoline ligands were synthesized via click reactions.

Homogeneous catalysts  $\text{NiX}_2/\text{L}$  and heterogeneous catalysts  $\text{NiX}_2/\text{SBA-L}$  ( $\text{X} = \text{OAc}, \text{NO}_3$ ) were synthesized by reaction of the corresponding nickel(II) salt with the homogeneous ligand **L** or silica-immobilized ligand **SBA-L**. The results of catalytic oxidation of cyclohexane with *m*CPBA were summarized in Table 1. At room temperature, TON and alcohol selectivity of all catalysts were lower than those of the previously reported  $[\text{Ni}(\text{TPA})]^{2+}$ . When the reaction carried at 35°C, our catalysts except  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{L}$  exhibited the activity. The turn over numbers as well as alcohol selectivity of the catalysts depended on the kinds of **X** and the state of the ligand (homogeneous **L** or immobilized **SBA-L**). Especially, catalytic activity was improved by immobilization of the complexes. In the  $\text{NO}_3$  complexes, conversion of the homogeneous catalyst to the immobilized one resulted in the appearance of the alkane oxygenation activity. In the **OAc** complexes, the immobilized complex exhibited higher TON and lower alcohol selectivity compared to those observed on the homogeneous one. These results suggest that coordination environments of the nickel centers are different between those of homogeneous and heterogeneous complexes. A possible explanation is that the coordination of triazolyl group affects catalytic activities of the immobilized complexes.



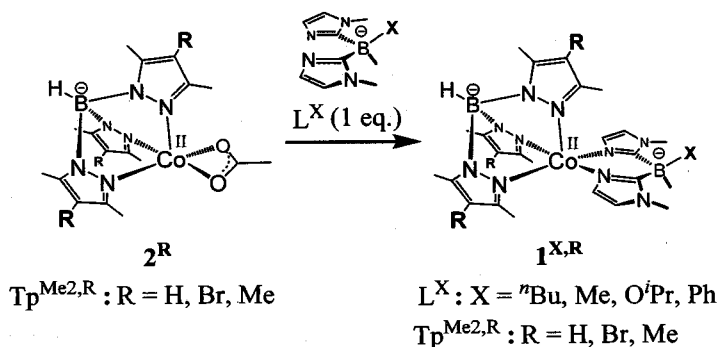
(神奈川大工) ○西浦 利紀・林 優人・田中 熙・千葉 洋輔・中澤 順  
・引地 史郎

【要旨】 二種類の窒素含有キレート配位子からなる単核コバルト(II)錯体の酸素分子活性化能を調査した。コバルト錯体の酸素親和性は配位子上に位置する置換基の立体的特性と電子的特性によって支配されることを明らかにした。コバルト錯体のエチルベンゼンに対する酸素酸化触媒能を検証したところ、いずれも触媒前駆体として機能し、その触媒活性の序列はコバルト錯体の酸素親和性の序列と一致していた。

【キーワード】 コバルト・スーパーオキシ錯体・酸素親和性・酸素酸化触媒

【諸言】 生体内に存在する単核鉄中心を活性点とする酸化酵素の中には、分子状酸素を酸化剤とした様々な有機化合物の酸化反応を高効率、高選択的に触媒するものが存在する。この触媒活性化の過程には、Fe(III)-O<sub>2</sub>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ているが、これら反応中間体の詳細な同定例や反応性の知見は極少数である。当研究室では、イミダゾール(Im)を基本骨格とするアニオン性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、ピラゾール(Pz)を基本骨格とする3座キレート配位子Tp<sup>Me2,R</sup>(=[HB(Pz<sup>3,5-Me2-4R</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; R = Me, H, Br)からなる配位不飽和金属(II)錯体[M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2,R</sup>)](M = Fe, Co)が酸素分子に対する可逆的な吸脱着能を有し、その酸素付加体がend-on型M(III)-O<sub>2</sub>種であること、そしてこのM(III)-O<sub>2</sub>種と水素原子供与体との反応によりM(III)-OOH種が生成することを明らかにしている<sup>[1]</sup>。コバルトを中心金属とする酸素錯体は、基本的には対応する鉄-酸素錯体よりも安定で取扱いが容易であることから、本研究ではこの特性を利用し、Fe(II)錯体と同じ分子構造である

Co(II)錯体 **1<sup>X,R</sup>** の酸素親和性に及ぼす配位子の置換基効果を検証した。更に酸素分子活性化能を有する **1<sup>X,R</sup>** とその前駆体である [Co<sup>II</sup>(OAc)(Tp<sup>R</sup>)](**2<sup>R</sup>**) の炭化水素類に対する酸素酸化触媒能を検討し、酸化触媒反応への適用性を確認した。



Scheme 1. 単核 Co(II)錯体の合成経路

○にしうら としき・はやし ゆうと・たなか ひかる・ちば ようすけ・なかざわ じゅん  
・ひきち しろう

【実験】 $2^R$ は $Tp^R$ のアルカリ属塩と $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ を反応させる事で合成した。 $1^{X,R}$ は $2^R$ に $L^X$ を反応させる事で合成し、単結晶X線構造解析により分子構造を決定した。 $1^{X,R}$ に対応する酸素付加体 $3^{X,R}$ の酸素親和性の評価はUV-vis、合成した一連のCo(II)錯体を触媒前駆体とするethylbenzenの酸化触媒活性はGCにより行った。

【結果と考察】 $Tp^{Me_2,R}$ の4位の置換基RをHに固定し、 $L^X$ の置換基Xが異なるCo(II)錯体 $1^{X,H}$ と酸素分子の反応による $3^{X,R}$ の見かけの生成速度の序列は $X = ^nBu < Me < O^iPr < Ph$ となった。一方、XをPh基に固定して $Tp^{Me_2,R}$ のRのみを変化させた場合、 $3^{Ph,R}$ の見かけの生成速度の序列は $R = Br < H < Me$ となった。一連のCo(II)錯体の分子構造及び酸化電位の解析結果から、 $1^{X,R}$ の生成速度の序列はL配位子上の置換基Xの立体的特性とTp配位子上の置換基Rの電子的特性に支配されていると考えられる。すなわち、 $L^X$ においては置換基Xがコバルト中心の酸素結合部位の周辺に広い空間を与えるPh基や $O^iPr$ 基の錯体では生成速度が向上するのに対して、置換基Xが $^nBu$ 基やMe基の場合、金属側へ接近する配向により酸素結合部位周辺が混み合うことで生成速度が低下したものと考えられる。一方、 $Tp^{Me_2,R}$ 配位子上の置換基Rは、コバルト中心近傍の立体的な影響は与えないものの、コバルト中心の電子状態に直接影響を与え、 $1^{Ph,R}$ におけるCo(II)中心の酸化電位の序列は $R = Me < H < Br$ であったことから、この電子的特性がCo(II)錯体の酸素親和性の支配因子であると考察した。

Co(II)錯体 $1^{Ph,R}$ 及び $2^R$ を触媒前駆体とし、酸化剤には分子状酸素を用い、モデル基質をethylbenzenとして酸化触媒活性試験を行った(Table 1)。どの錯体においても、ケトン体(acetophenone)がアルコール体(1-phenylethanol)の生成量を大きく上回っていた。更に、 $Tp^R$ を配位子とした錯体の場合、二座配位子側が酢酸イオンである $2^R$ の方が、 $L^Ph$ を配位子とする $1^{Ph,R}$ よりも高活性であった。また、 $1^{Ph,R}$ 同士の触媒活性を比較すると、その序列は $1^{Ph,R}$ の酸素親和性の序列と一致していた( $R = Br < H < Me$ )。

Table 1. Co(II)錯体触媒のethylbenzenに対する酸素酸化触媒活性

R of $Tp^{Me_2,R}$	Bidentate Ligand	Complex	Products / $\mu\text{mol}$		TON <sup>a)</sup>
			A	K	
Me	OAc	$2^{Me}$	200	971	234
H	OAc	$2^H$	334	1025	274
Br	OAc	$2^{Br}$	234	968	240
Me	$L^{Ph}$	$1^{Ph,Me}$	185	849	207
H	$L^{Ph}$	$1^{Ph,H}$	112	479	118
Br	$L^{Ph}$	$1^{Ph,Br}$	52	374	85

a) TON(触媒回転数) =  $(A + K) /$  金属触媒量

【参考文献】 [1] Y. Chiba, J. Nakazawa, S. Hikichi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7336.

# Oxygen Activation Ability and Alkane Oxidation Catalysis of Mononuclear Cobalt Complexes

Toshiki Nishiura, Yuto Hayashi, Hikaru Tanaka, Yosuke Chiba, Jun Nakazawa, Siro Hikichi  
*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*  
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 222-8686

**Abstract:** O<sub>2</sub> activation abilities of a series of mononuclear five-coordinated Co(II) complexes with combination of bidentate and tridentate ligands have been investigated. Oxygen affinity of the Co(II) complexes depend on the steric and electronic properties of the substituent groups on the ligands. Order of catalytic activity of the Co(II) complexes with the azole-based ligands was consistent with that of the oxygen affinity.

**Keywords:** cobalt, superoxo complexes, oxygen affinity, oxygen oxidation catalyst

In biological system, a mononuclear ferrous center of non-heme oxygenases is inferred to activate O<sub>2</sub> through an iron(III)-superoxo intermediate. Therefore, chemical properties of the non-heme iron(III)-superoxo complexes have been attracted much attention. Recently, we have successfully characterized superoxo complexes of iron(III) and related cobalt(III) analogue with azole-based bidentate and tridentate ligands, namely hydrotris(3,5-dimethyl-4-R-pyrazolyl)borates  $\text{Tp}^{\text{Me2,R}}$  (R = Me, H, Br) and bis(imidazolyl)borates  $\text{L}^{\text{X}}$  ( $[\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{Me}(\text{X})]^-$ ; where X = OiPr, Me, *n*Bu, Ph). In this study, we have focused on the cobalt chemistry because the cobalt(III)-superoxo complexes more stable compared to the iron(III) derivative, and that makes possible to analyze various characteristics more in detail. O<sub>2</sub> binding ability of the M(II) center is affected by a substituent group on the boron center of the.

We had explored substituent effects of the ligands toward O<sub>2</sub> affinity of cobalt(II) centers of the mixed ligands complex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{X}})(\text{Tp}^{\text{R}})]$  ( $\mathbf{1}^{\text{X,R}}$ ). Formation rates and thermal stabilities of the corresponding O<sub>2</sub> adduct  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{O}_2)(\text{L}^{\text{X}})(\text{Tp}^{\text{Me2,R}})]$  ( $\mathbf{3}^{\text{X,R}}$ ) were affected by steric hindrance of X on  $\text{L}^{\text{X}}$ . Also, electronic properties of R on  $\text{Tp}^{\text{R}}$  affected to the oxidation potentials of the cobalt centers as well as O<sub>2</sub> affinity. Lowering the potential of Co(II/III) by the electron-donating methyl substituent accelerated the formation rate of the superoxo species.

Aerobic ethylbenzene oxidation catalyses of a series of cobalt(II) complexes with  $\text{L}^{\text{Ph}}$  ( $\mathbf{1}^{\text{Ph,R}}$ ) and their precursors  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{Tp}^{\text{R}})]$  ( $\mathbf{2}^{\text{R}}$ ) were examined. Major product was ketone (acetophenone) and that suggest the contribution of radical mechanism. The acetato complex  $\mathbf{2}^{\text{R}}$  exhibited higher activity compared to the corresponding  $\text{L}^{\text{Ph}}$  complex  $\mathbf{1}^{\text{Ph,R}}$  in each R. Order of the activity of  $\mathbf{1}^{\text{Ph,R}}$  was consistent with that of the O<sub>2</sub> affinity.

## 過酸化水素と亜臨界水を用いたフッ素ポリマーPVDF および関連物質の高効率分解・無機化

○堀 久男, 田中浩貴, 渡辺健吾  
(神奈川大・理)

### 【はじめに】

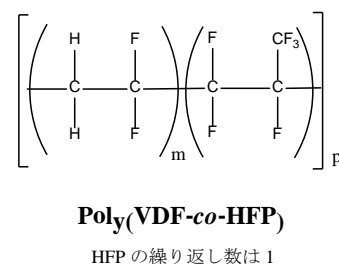
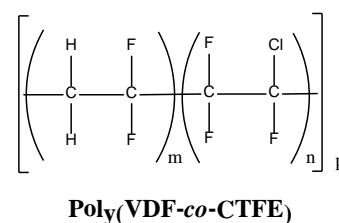
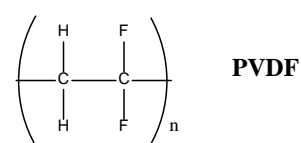
フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性等の優れた性質を持つため様々な産業で利用されているが、難分解性で廃棄物の分解処理方法が確立されていない。高温での焼却は可能であるが、高エネルギーが必要なだけでなく、生成する HF ガスにより炉材が劣化する問題がある。このため廃棄物のほとんどは埋め立て処分されている。また、原料である蛍石 (CaF<sub>2</sub> の鉱物) の産出は特定国に偏在し、入手に制約がある。以上のような事情によりこれらの廃棄物を F まで穏和な条件で分解し、再資源化する方法の開発が望まれている。我々は以前、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に次いで生産量が高く、化学プラントの配管やリチウムイオン電池のバインダー等に使用されているポリフッ化ビニリデン (PVDF、-(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、VDF = vinylidene difluoride) について、O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> まで完全に分解、すなわち無機化できること、その反応系に PVDF 中のフッ素原子数に対して化学量論量の Ca(OH)<sub>2</sub> を添加すると、X 線回折的に純粋な CaF<sub>2</sub> が得られることを報告した<sup>1)</sup>。本研究では、PVDF をより低温で分解・無機化するために H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した反応系を検討した。その結果、300 °C という比較的低温の亜臨界水を用いることで F と CO<sub>2</sub> まで完全に分解できることを明らかにした。さらにこの方法を VDF と chlorotrifluoroethylene (CTFE) あるいは hexafluoropropylene (HFP) との共重合体である Poly(VDF-co-CTFE) および Poly(VDF-co-HFP) へも適用し、良好な結果を得たので報告する<sup>2)</sup>。

### 【方法】

反応はポリマー粉末 (30 mg) と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水 (10 mL、1.0~6.0 M) を耐圧リアクタ (内容積: 31 mL) に入れ、Ar ガスで加圧後、250~350 °C で 2~18 時間加熱することで行った。反応後、室温まで冷却し、気相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析法で、液相をイオンクロマトグラフィーで分析した。

### 【結果と考察】

Fig. 1a に PVDF を 300 °C で 6 時間反応させた場合の F および CO<sub>2</sub> の生成量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性を示す。CO<sub>2</sub> の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の上昇に伴って単調に増加した。一方、F の生成量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度が 1.0 M



## Hydrogen Peroxide Induced Efficient Decomposition of Fluoropolymer PVDF and Related Materials in Subcritical Water

○Hisao HORI, Hirotaka TANAKA, Kengo WATANABE

Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp

未満では  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が高くなるほど減少し、1.0 M 以上では逆に増加するという特異な傾向が見られた。F および  $\text{CO}_2$  の収率 (それぞれ反応前の PVDF 中のフッ素原子あるいは炭素原子数を基準とした値) は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が 3.0 M で共に 98% に達し、PVDF は事実上完全に無機化した。また、水中には微量のマロン酸が検出された (Fig. 1b)。F 生成量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度に対する特異な依存性は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が低濃度 (<1.0 M) の場合と高濃度の場合では分解の機構が異なることで説明できる。すなわち  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加しない場合には、PVDF はポリマー鎖上から HF が脱離することで分解するが、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が少量存在するとその機構による分解が阻害されるのに対し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が高濃度 ( $\geq 1.0$  M) 存在する場合にはポリマー鎖上に OOH 基が生成してポリマー鎖が切断されることで分解すると考えられる。

Fig. 2a に  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 2.0 M で 6 時間反応させた場合の F および  $\text{CO}_2$  の生成量の温度依存性を示す。F および  $\text{CO}_2$  は 250 °C 以上で明白に発生し、300 °C でそれらの収率はそれぞれ 84% および 78% に達した。2.0 M の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水を用いて 300 °C で時間を変えた場合 (Fig. 2b)、F および  $\text{CO}_2$  の生成量は時間と共に増加し、12 時間後にはそれらの収率はそれぞれ 95% および 90% となり、ほぼ完全に無機化した。

Poly(VDF-co-CTFE) の場合も 3.0 M の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水を用い 300 °C で 6 時間反応させることで F、 $\text{CO}_2$  および Cl<sup>-</sup> の収率はそれぞれ 98%、95%、97% に達し、事実上完全に無機化した。さらに Poly(VDF-co-HFP) の場合も 2.0 M の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水を用いて同じ条件で反応させることで F および  $\text{CO}_2$  の収率としてそれぞれ 96%、92% が得られた。

これらのポリマーが F および  $\text{CO}_2$  までほとんど完全に無機化する条件で (Poly(VDF-co-CTFE) の場合には Cl<sup>-</sup> まで)、化学量論量の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した反応を行った。発生した白色沈殿は X 線回折的に純粋な  $\text{CaF}_2$  であり、その収率は PVDF、Poly(VDF-co-CTFE)、Poly(VDF-co-HFP) の場合でそれぞれ 77%、58%、80% であった。Poly(VDF-co-CTFE) の場合の収率が低いのは  $\text{CaCl}_2$  が副生するためであるが、これは純水で洗浄することで  $\text{CaF}_2$  と分離・除去できた。講演ではガス中の微量生成物についても報告する。

### 【参考文献】

- 1) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 6934-6940.
- 2) H. Hori, H. Tanaka, K. Watanabe, T. Tsuge, T. Sakamoto, A. Manseri, B. Ameduri, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 8650-8658.

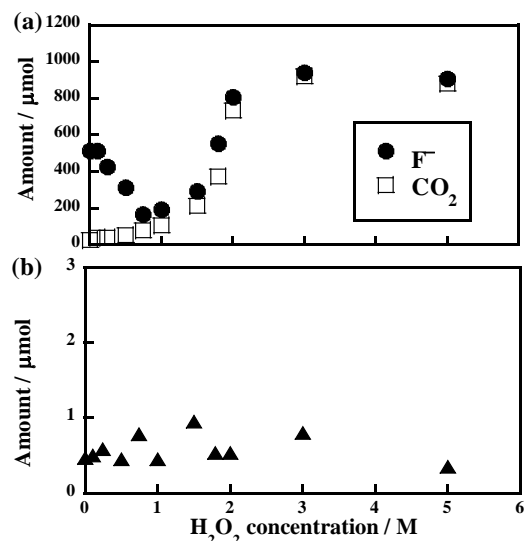


Fig. 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration dependence of PVDF decomposition in subcritical water at 300 °C: detected amounts of (a) F<sup>-</sup> and  $\text{CO}_2$  and (b) malonic acid.

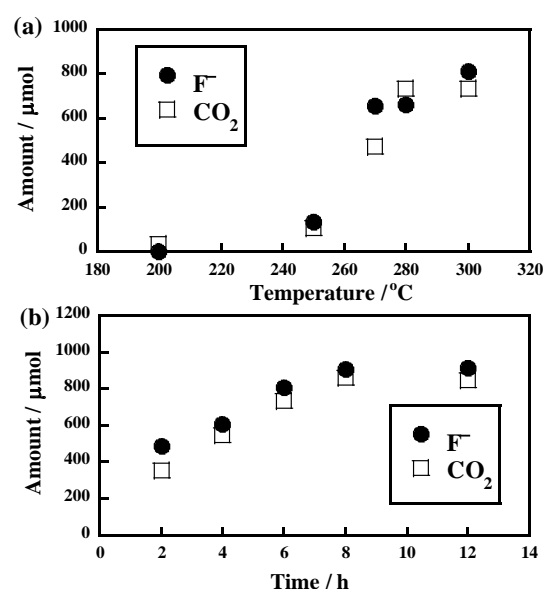


Fig. 2. (a) Temperature dependence of PVDF decomposition in subcritical water in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.0 M; time, 6 h) and (b) time dependence of PVDF decomposition in subcritical water in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.0 M) at 300 °C.

## フッ素ゴムの亜臨界水分解反応

(神奈川県) ○堀 久男、田中浩貴、柘植貴洋、本間 諒

### Decomposition of Fluororubber in Subcritical Water

Hisao Hori, Hirotaka Takana, Takahiro Tsuge, Ryo Honma

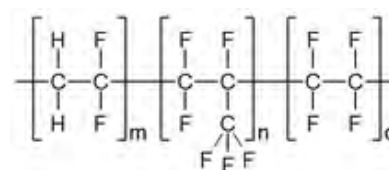
Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of poly(VDF-co-HFP-co-TFE)(VDF = vinylidene fluoride, HFP = hexafluoropropylene, TFE = tetrafluoroethylene), a representative terpolymer used as fluororubber in industry, in subcritical water was investigated. Although the terpolymer was stable in pure subcritical water under argon at 300 °C, it was efficiently decomposed to fluoride ions and carbon dioxide by elevating the reaction temperature up to 350 °C and use of hydrogen peroxide as an oxidant.

#### 1. 緒言

フッ素ポリマーは耐熱性や耐薬品性等の優れた性質を持つため様々な産業用途で利用されているが、難分解性で廃棄物の分解処理方法が十分に確立されていない。高温での焼却は可能であるが、高エネルギーが必要なだけでなく、生成するフッ化水素ガスに耐えられる特殊な炉材が必要である。これらの廃



Poly(VDF-co-HFP-co-TFE)(1)

棄物を穏和な条件でフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)まで分解できれば、F<sup>-</sup>はカルシウムイオンと反応させることでフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)に変換でき、CaF<sub>2</sub>はフッ素ポリマーをはじめとする全ての有機フッ素化合物の原料であるためフッ素資源の循環利用に貢献できる。我々は以前、フッ素ポリマーの一種であるポリフッ化ビニリデン([CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, PVDF)について、酸素ガスを添加した超臨界水(380 °C)中で反応させると F<sup>-</sup>および CO<sub>2</sub>まで完全に分解すなわち無機化できること<sup>1)</sup>、さらに酸素ガスのかわりに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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<sup>2)</sup>。今回はゴム状の三元共重合体である Poly(VDF-co-HFP-co-TFE) (VDF = vinylidene fluoride, HFP = hexafluoropropylene, TFE = tetrafluoroethylene)(1)の反応について検討したので報告する。

#### 2. 実験

反応は凍結粉碎した 1(30 mg)と超純水(10 mL)または H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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 時間反応させることで行った。反応後, リアクタを室温まで急速に冷却し, ガス相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析法で, 液相をイオンクロマトグラフィーで分析した。

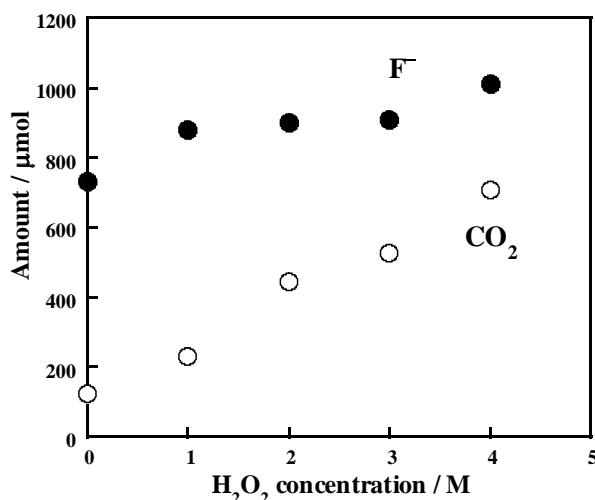
### 3. 結果と考察

**1** は PVDF よりも難分解性であった。PVDF は 3.0 M の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を使用して 300 °C で 6 時間反応させた場合,  $\text{F}^-$  および  $\text{CO}_2$  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<sup>2)</sup>, **1** を同じ条件で反応させた場合の  $\text{F}^-$  および  $\text{CO}_2$  の収率はそれぞれ 35%, 32% であり,  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を 6.0 M まで上昇させてもこれらの収率はそれぞれ 38%, 39% とわずかしこ増加しなかった。PVDF は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加しないで反応させても HF 脱離機構 (ポリマー鎖に二重結合が生成して  $\text{F}^-$  と炭素残渣が発生する) に基づいて分解し,  $\text{F}^-$  および  $\text{CO}_2$  がそれぞれ 53% および 3% の収率で得られたが, 同じ条件で **1** を反応させた場合のこれらの収率は 0.8% および 0.3% であり, 300 °C では  $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化分解だけでなく, VDF ユニットの HF 脱離機構に基づく分解もほとんど起こらないことが分かった。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  $\text{F}^-$  および  $\text{CO}_2$  の生成量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度依存性を示す。**1** は  $\text{H}_2\text{O}_2$  が存在しない場合でも分解し,  $\text{F}^-$  収率は 68%,  $\text{CO}_2$  収率は 16% となり VDF ユニットが HF 脱離機構により分解することが示唆された。 $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加することでこれらの収率はさらに増加し, 4.0 M の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を用いた場合,  $\text{F}^-$  収率は 95%,  $\text{CO}_2$  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した。また微量生成物としてガス相中にトリフルオロメタンおよびテトラフルオロエタンが, 液相中にマロン酸が検出された。

現在あらかじめ水酸化カルシウムを添加した反応を行っており, 詳細は講演時に報告する。

### 4. References

Hori et.al: 1) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 6934-6940; 2) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 8650-8658.



**Fig. 1.** Effect of initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the amounts of  $\text{F}^-$  and  $\text{CO}_2$  formed. The terpolymer **1** was heated in subcritical water with or without  $\text{H}_2\text{O}_2$  at 350 °C for 6 h.

## 環状メチルシロキサン類の亜臨界水分解反応と生成物の解明

<sup>1</sup> 神奈川大学理学部、<sup>2</sup> 埼玉県環境科学国際センター ○栗山夏美<sup>1</sup>、堀井勇一<sup>2</sup>、堀 久男<sup>1</sup>Decomposition of Cyclic Methylsiloxanes in Subcritical Water and Elucidation of its Reaction Products, by Natsumi KURIYAMA<sup>1</sup>, Yuichi HORII<sup>2</sup>, Hisao HORI<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Faculty of Science, Kanagawa Univ., <sup>2</sup>Center for Environmental Science in Saitama)

## 1. はじめに

環状メチルシロキサン類とは $-(CH_3)_2SiO-$ ユニットが環状に連なった化合物である。これらは熱的および化学的に安定で、撥水性や低粘性等の優れた性質を持つ。このためパーソナルケア用品、潤滑油、溶剤等の成分や、ケイ素系高分子の原料として用いられてきた。しかしながら一部の化合物について環境残留性が指摘され、生体蓄積性の懸念もあるためリスク評価が世界的に行われている<sup>1)</sup>。これらの化合物の環境動態の解明や無害化方法の開発のためには分解特性の解明が必要である。環境中では徐々に加水分解すると言われているが、積極的に分解させた報告例は非常に少ない。我々は以前、Octamethylcyclotetrasiloxane ( $[(CH_3)_2SiO]_4$ , D4) および Decamethylcyclopentasiloxane ( $[(CH_3)_2SiO]_5$ , D5) が 200~300 °C の亜臨界水中で分解すること、その場合の基質の減少の時間依存性は雰囲気ガス ( $O_2$  もしくは  $Ar$ ) によらず同じであることを報告した<sup>2)</sup>。今回はこれらの反応に加えて  $H_2O_2$  を添加した反応を行った。さらにこれまでの場合も含めて生成物の解明を試みたので報告する。

## 2. 実験方法

$H_2O_2$  を用いた反応はステンレス製耐圧リアクター (内容積 11 mL) に D4 (31  $\mu$ mol) もしくは D5 (24~27  $\mu$ mol) と 2.0 M  $H_2O_2$  水 (5.0 mL) を入れ、 $Ar$  ガスを導入した後密封し、200~300 °C で 0.5~6.0 h 加熱することで行った。反応後の基質の定量は、反応液をヘキサンで抽出し、乾燥させたヘキサン溶液を FID 検出器付きガスクロマトグラフに導入することで行った。またヘキサン抽出後の水相中の総ケイ素量を ICP 発光分析で、ケイ酸イオンの定量をイオンクロマトグラフィー ( $HSiO_3^-$  として検出) で行った。さらにこの水相中の生成物に関する知見を得るために水相をシリル化処理した後、GCMS 測定を行った。大気中の酸化反応では、 $Si-CH_3$  基はギ酸になることが想定されている<sup>3)</sup>。そこでヘキサン抽出前の反応液についてギ酸の有無をイオンクロマトグラフィーで調べた。

## 3. 結果と考察

2.0 M  $H_2O_2$  水を使用して反応させた場合の D5 および D4 の残存率の反応時間依存性を Fig. 1A および 1B にそれぞれ示す。いずれの温度においても残存率

は D4 の方が D5 よりも早く減少している。これは環の安定性が D4 の方が低いことと一致する。また、 $H_2O_2$  を用いた場合の方が  $O_2$  や  $Ar$  の場合よりも迅速に分解した。この結果は、基質の分解は  $O_2$  や  $Ar$  の場合には加水分解で進行するのに対し (雰囲気ガスの種類によらない)、 $H_2O_2$  の場合には酸化反応も生じていることを示唆する。 $H_2O_2$ 、 $O_2$ 、 $Ar$  いずれの場合も、基質が完全に消失した時点でのヘキサン抽出後の水相について ICP 発光分析を行ったところ、反応前の基質中に含まれるケイ素原子の 89~104% に相当するケイ素量が検出された。この結果は反応後のケイ素化合物はヘキサンに溶解せず水溶性が非常に高いものであることを意味する。そこでこの水相についてケイ酸イオンの分析を行ってみたが、いずれの反応の場合も  $HSiO_3^-$  の物質量は反応前の基質中に含まれるケイ素原子の 3~6% に過ぎず、主生成物ではないことが分かった。また、反応液からはギ酸が検出されたものの、その量は反応前の基質中の炭素原子の 1% 以下と非常にわずかであった。GCMS の結果については講演時に報告する。

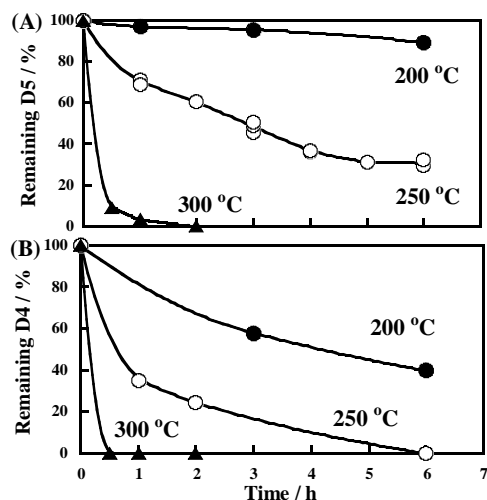


Fig. 1.  $H_2O_2$ -induced decomposition of (A) D5 and (B) D4 in subcritical water.

## 参考文献

- 1) D.G. Wang et al., *Chemosphere* **93**, 711. (2013).
- 2) 柿澤拓也、倉田柚花、堀井勇一、堀 久男、第 24 回環境化学討論会 (札幌)、2B-01 (2015).
- 3) D. Graiver et al., *J. Polym. Environ.* **11**, 129 (2003).



一般講演

## 湿式素材プロセッシング

2017年3月27日(月) 13:00 ~ 13:30 第1会場 (6号館 3階 631講義室)

## [1111-12-01] 光化学的手法による水中からの過レニウム酸イオンの高効率還元回収

## Efficient photochemical recovery of perrhenate from aqueous solutions

○堀 久男<sup>1</sup>、大津 貴史<sup>1</sup> (1. 神奈川大学)○Hisao Hori<sup>1</sup>, Takafumi Otsu<sup>1</sup> (1. Kanagawa University)

キーワード：レニウム、回収、リサイクル、光反応、還元

Rhenium, Recovery, Recycle, Photoreaction, Reduction

レニウムは超耐熱合金等に使用されているレアメタルである。これは輝水鉛鉱の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)を過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、再結晶やイオン交換樹脂、溶媒抽出等で回収し、水素還元することにより製造されている。しかしながら  $\text{ReO}_4^-$  の塩は全pH領域で水に易溶であるため、再結晶では回収率が低い。また、イオン交換樹脂や溶媒抽出では回収した  $\text{ReO}_4^-$  を樹脂や溶媒から分離・精製する工程が必要である。この状況は二次原料を用いた場合も変わらない。このため  $\text{ReO}_4^-$  を水中から簡易かつ高効率に回収できる方法の開発が望まれていた。我々は水中の  $\text{ReO}_4^-$  を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして  $\text{ReO}_3$  として沈殿分離するスキームを想定して実験を行ってきた。本研究では電子供与剤として2-プロパノールを用い、さらに反応系にあらかじめアセトンを加えた実験を行った。その結果、短時間でかつ高効率 (~95%) に水中のレニウム成分を回収することに成功した。さらにこの方法によりモリブデンとの分離回収も可能であることを明らかにした。

Rhenium, which is a minor metal in the Earth's crust, is used as a component of superalloys for turbine blades for aircraft and so forth. Molybdenum and copper ores are the mineral sources of rhenium, which is obtained as a by-product of the metallurgical processing of these ores; the rhenium component is oxidized to volatile  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in the flue dusts and then collected in aqueous solution in the form of perrhenate ion ( $\text{ReO}_4^-$ ). In addition, during processing of secondary raw materials, the rhenium content is also transformed into  $\text{ReO}_4^-$  in aqueous solutions. The recovery of  $\text{ReO}_4^-$  from aqueous solutions is difficult because of high solubility at all pH values. Herein, we report recovery of rhenium from aqueous solutions by photoinduced-electron transfer from an electron donor to excited-state  $\text{ReO}_4^-$ . Irradiation of aqueous  $\text{ReO}_4^-$  in the presence of 2-propanol as the electron donor resulted in formation of a precipitate consisting of amorphous  $\text{ReO}_2$  and  $\text{ReO}_3$  and formation of acetone by oxidation of 2-propanol. Although an induction period prior to the decrease in the  $\text{ReO}_4^-$  concentration was observed, the induction period could be eliminated by introduction of acetone to the reaction system, which afforded 95% recovery of rhenium within 6 h of irradiation.

### 1. はじめに

金属中でタングステンに次いで高い融点を持つレニウムは高温でも強度を失わないという特異な性質を有している。このため航空機エンジンや火力発電用のタービン、石油改質用の触媒等に必須な材料として用いられており、人工光合成用の触媒等の新用途の研究も盛んである。一方でその資源量はレアメタル 47 元素（経済産業省の定義）の中では最少であり、2007 年～2008 年にはカザフスタンが輸出を停止する事件もあった<sup>[1]</sup>。レニウムはレアメタルの中でも高価な部類に入るが（約 3000～4000 ドル/kg）、その原因は単に希少であることのみならず、低い製造効率にある。従来、この金属は輝水鉛鉱（モリブデンの鉱石）の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)( $\text{Re}_2\text{O}_7$ )を過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、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。しかしながら過レニウム酸塩は全ての pH 領域で水に易溶であるため、水中に  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  として 4～35 g/L が残存する<sup>[2]</sup>。このため鉱物中のレニウムが回収できる割合は 40～60% に過ぎないと言われている<sup>[3]</sup>。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。この状況を改善するために、イオン交換樹脂<sup>[4]</sup>や溶媒抽出<sup>[5]</sup>による回収が検討され、一部は実用化されている<sup>[6,7]</sup>。しかしながらこれらの方法では使用後に  $\text{ReO}_4^-$  をイオン交換樹脂や有機溶媒から分離・精製する工程が必要である。例えばイオン交換樹脂から分離する際にはチオシアン酸アンモニウムという有害性が高い溶出剤を必要とする。また溶媒抽出の場合には抽出時に  $\text{ReO}_4^-$  を含む水相に比べて大容量のアミン類を用いるため、高窒素濃度の排水が発生する問題もある。このため  $\text{ReO}_4^-$  を水中から簡易かつ高効率に、環境負荷が高い排水を発生させることなく回収できる新しい方法の開発が望まれていた。そこで本研究では光化学的手法で水中から  $\text{ReO}_4^-$  を回収することを目指した。 $\text{ReO}_4^-$  の光化学的性質については紫外光を吸収すること（最大吸収波長：249 nm）は古くから知られていたものの、光化学反応の前提となる発光寿命等の特性は解明されていなかった。そこでまず水中での  $\text{ReO}_4^-$  の発光寿命が 3.4 ns であることを明らかにした。さらに  $\text{ReO}_4^-$  を光励起し、2-プロパノール (2-PrOH) のような電子供与剤からの電子移動反応を起こして水に不溶性な  $\text{ReO}_3$  等まで還元して沈殿分離することを考えた。その結果、 $\text{ReO}_4^-$  をほぼ全量回収でき、モリブデンとの分離回収も可能な方法を見出したので報告する<sup>[8-10]</sup>。

### 2. 実験方法

反応は  $\text{KReO}_4$  (10.4 mM)、 $\text{NaClO}_4$  (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。一定時間照射後、反応混合物をアルゴン雰囲気中で遠心することで沈殿と水相を分離し、水相をイオンクロマトグラフィー、ICP 発光分光法および GCMS で、沈殿を ICP 発光分光法および XRD で分析し、TEM 測定も行った。反応を促進させるためにアセトン (2.32～12.0 mM) を添加した実験も行った。モリブデンを共存させた反応は、アセトン 9.0 mM の存在下で  $\text{KReO}_4$  (10.4 mM) と  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  (10.4 mM) を用いて行った。図 1 に本研究による  $\text{ReO}_4^-$  の回収方法の概要を示す。



図 1 本研究による水中からのレニウムの回収方法

### 3. 結果および考察

図 2a に水相中の  $\text{ReO}_4^-$  濃度の光照射時間依存性を示す。 $\text{ReO}_4^-$  濃度は 10 時間までほとんど減少しなかったが、その後急激に減少し、19 時間後には検出限界以下となった。つまり  $\text{ReO}_4^-$  の濃度が減少するまでに長い誘導期間が存在した。水中の総レニウム濃度も同様な光照射時間依存性を示し、19 時間後には検出限界以下となった（図 2b）。図 2b の結果は  $\text{ReO}_4^-$  のみならず、全てのレニウム化学種が 19 時間後には水中から確実に除去されたことを意味する。また、水中では  $\text{ReO}_4^-$  濃度の減少に対応してアセトンが生成した（図 3）。19 時間後に回収した沈殿は 100 nm 程度の一次粒子が集まった数  $\mu\text{m}$  の凝集粒で、アモルファス状の  $\text{ReO}_2$  と  $\text{ReO}_3$  の混合物（存在比：

10:3) から出来ていた。ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度の減少は光照射や2-PrOHがない場合(表1、entry 1~2)、さらには2-PrOH以外の電子供与剤を用いた場合(entry 4~9)には見られなかった。

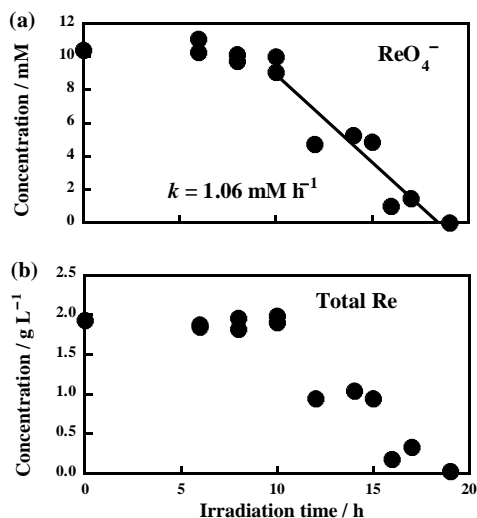


図2 水相中の(a)ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度および(b)総レニウム濃度の光照射時間依存性<sup>[8]</sup>  
(ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>初期濃度: 10.37 mM、2-PrOH 初期濃度: 0.50 M)

表1 水中に残存する ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> および総レニウム濃度の反応条件依存性<sup>[8]</sup> a

Entry	光照射	電子供与剤 <sup>b</sup>	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mM) [残存率(%)]	残存 総 Re 濃度 (g L <sup>-1</sup> )
1	なし	2-PrOH	10.37 [100]	1.86
2	あり	なし	10.10 [97.4]	1.87
3	あり	2-PrOH	n.d. <sup>c</sup> [0]	0.03
4	あり	1-PrOH	10.37 [100]	— <sup>d</sup>
5	あり	1-butanol	10.37 [100]	— <sup>d</sup>
6	あり	2-butanol	9.80 [94.5]	— <sup>d</sup>
7	あり	glycerin	10.21 [98.5]	— <sup>d</sup>
8	あり	sucrose	10.27 [99.0]	— <sup>d</sup>
9	あり	triethanolamine	6.68 [64.4]	— <sup>d</sup>

<sup>a</sup> 光照射時間: 19 h, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>初期濃度: 10.37 mM, <sup>b</sup> 初期濃度: 0.50 M, <sup>c</sup> n.d.: 非検出, <sup>d</sup> 非測定

図2aと図3を比べると水中のアセトン濃度がある程度高くなってからReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度が急激に減少していることがわかる。そこであらかじめアセトンを添加した反応を行った。図4に初期濃度10.37 mMのReO<sub>4</sub><sup>-</sup>に対し、種々の濃度のアセトンを共存させて反応させた場合の水中のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度の光照射時間依存性を示す。アセトンを添加しない場合に見られた10時間もの誘導期間はアセトン濃度の増加に伴って減少した。アセトン濃度をReO<sub>4</sub><sup>-</sup>の初期濃度とほぼ等しくした場合(アセトン: 9.0 mM)、誘導期間は消失し、6時間後にはReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度は検出限界以下となった。6時間光を照射した場合に得られた沈殿の重量とICP発光分光分析より、反応前の水中のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>に含まれるレニウム原子数の95%が沈殿として回収されたことがわかった。

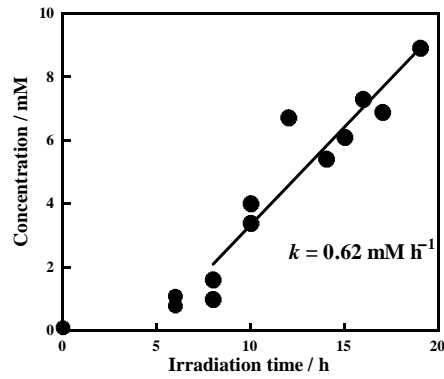


図3 水相中のアセトン濃度の照射時間依存性<sup>[8]</sup>  
( $\text{ReO}_4^-$ 初期濃度: 10.37 mM、2-PrOH 初期濃度: 0.50 M)

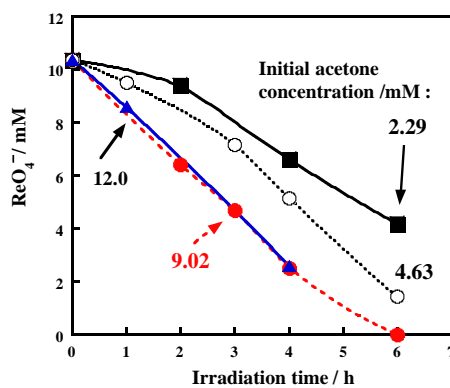


図4 アセトンを添加した場合の水中の $\text{ReO}_4^-$ 濃度の照射時間依存性<sup>[8]</sup>  
( $\text{ReO}_4^-$ 初期濃度: 10.37 mM、2-PrOH 初期濃度: 0.50 M)

図5 にレニウムとモリブデンの共存液を用いて反応させた場合の水中の総レニウム濃度と総モリブデン濃度の照射時間依存性を示す。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 $\text{ReO}_4^-$ 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わかった。現在、レニウムとモリブデンの共存液に関してはpHを変化させた実験を行っている。また、レニウムとタングステンの共存液を用いた反応も行っており、詳細は講演時に報告する。

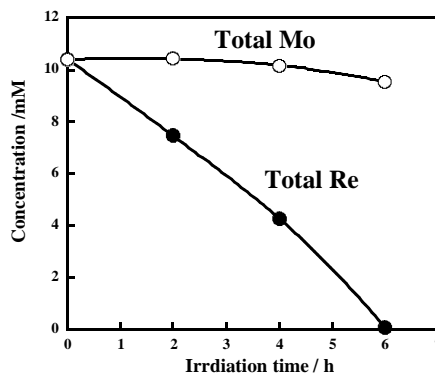


図5 水中の総レニウムおよび総モリブデン濃度の照射時間依存性<sup>[10]</sup>  
( $\text{ReO}_4^-$ 初期濃度 10.4 mM、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 初期濃度 10.4 mM、初期 pH 6.3)

参考文献

- [1] JOGMEC、金属資源レポート (2011).
- [2] A. N. Zagorodnyaya, Z. S. Abisheva, *Hydrometallurgy* **65** (2002) 69-76.
- [3] J. D. Lessard, D. G. Gribbin, L. N. Shekhter, *Int. Refract. Met. Hard Mat.* **44** (2014) 1-6.
- [4] N. Nebeker, J. B. Hiskey, *Hydrometallurgy* **125-126** (2012) 64-68.
- [5] J. Kang, Y. U. Kim, S. H. Joo, H. S. Yoon, J. R. Kumar, K. H. Park, P. K. Parhi, S. M. Shin, *Mater. Trans.* **54** (2013) 1209-1212.
- [6] Z. S. Abisheva, A. N. Zagorodnyana, N. S. Beturganov, *Hydrometallurgy* **109** (2011) 1-8.
- [7] 八木良平、岡部 徹、*日本金属学会誌*、**80** (2016) 341-349.
- [8] H. Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, T. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna, K. Koike, *Sep. Purif. Technol.* **156** (2015) 242-248.
- [9] 堀 久男、特許第 5987239 号(2016).
- [10] 堀 久男、特許第 5987244 号(2016).

## TiO<sub>2</sub>ナノロッド還元反応サイトへのPt-Pb 合金微粒子助触媒の選択的担持と担持結晶面の酢酸光酸化分解反応への影響

○田邊 豊和, 宮澤 亘, 郡司 貴雄, 伊藤 皇成, 金子 信悟, 大坂 武男, 宮内 雅浩, 松本 太  
(神奈川大学工, 神奈川大学工学研究所, 東京工業大学)

【緒言】触媒活性金属を含む合金は成分比率や結晶構造を変化させることで電子状態の制御・反応場の構築・反応選択性向上など様々な検討を行うことができ、高効率な触媒反応を実現する触媒材として有望である。しかし、光触媒で用いられる助触媒に関してはこれまでPt等の単一金属を用いた例が殆どであり、合金系の研究例は少ない。我々グループでは、燃料電池用電極触媒として優れた特性を示すPt-Pb合金微粒子が光触媒反応の高効率化にも有用であることを報告してきた<sup>1</sup>。本発表では、還元反応場と酸化反応場が空間的に分離しているルチル型TiO<sub>2</sub>ナノロッド(TiO<sub>2</sub>-rod)<sup>2</sup>を光触媒とし、種々のPt-Pb微粒子担持法によりPt-Pb/TiO<sub>2</sub>-rodを合成し、紫外光下での酢酸の光酸化分解活性を測定することにより、合金助触媒の担持される結晶面の違いや合金化による光触媒反応への影響について検討を行った。

【実験方法】ルチル型TiO<sub>2</sub>-rodは既報<sup>2</sup>に従い、水熱合成法(180°C-6h)により合成した。Pt-Pb合金助触媒は、光析出法とマイクロ波照射によるポリオール法によりPtとPbを合金化させる2段階合成と、ポリオール法のみでの1段階合成により合成した。光触媒活性は紫外光(λ>350nm)照射下による酢酸の光酸化分解反応について評価した。

【結果】Pt光析出+ポリオール法によるPt-Pb合金化の2段階合成により合成したPt-Pb/TiO<sub>2</sub>-rodは、還元反応場であるTiO<sub>2</sub>ロッドの{110}面にPt-Pb合金微粒子が選択的に担持されていた(Fig. 1b)。一方、1段階合成の場合は、ロッドの露出結晶面と相関なくランダムにPt-Pb合金微粒子が担持されていた。

Fig. 2に紫外光照射下による酢酸の光酸化分解反応活性結果を示す。2段階合成は1段階合成と比較して著しく高活性であった。これは還元反応場である{110}面上にPt-Pb合金を選択的に担持した影響と考えられる。選択的担持により酸素の還元反応による励起電子の消費効率が向上し、電荷再結合が抑制され、高効率に酸化反応が進行したものと考えられる。

(1) T. Gunji, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, **181**, 475 (2016), (2) E. Bae, N. Murakami and T. Ohno, *J. Mol. Catal.*, **300**, 72 (2009)

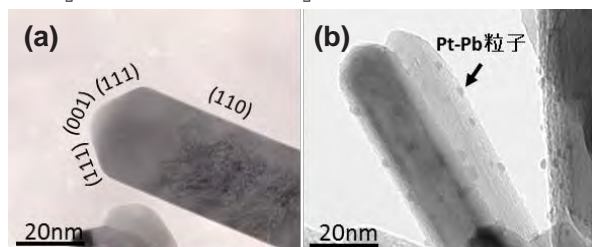


Fig.1 TiO<sub>2</sub>ナノロッドの露出結晶面(a), 2段階合成法によるPt-Pb/ナノロッド(b)

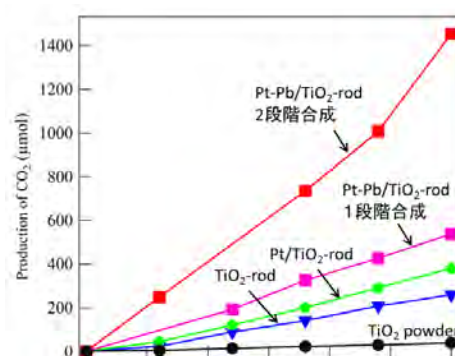


Fig.2 Pt-Pb/TiO<sub>2</sub> ナノロッドの酢酸光酸化分解反応(紫外光λ>350nm)

## Li イオンキャパシタ用電極作製のための 穴空き集電銅箔を用いた Li ドープ反応の高速化

○松本 太<sup>1</sup>, 井波祐貴<sup>1</sup>, 望月康正<sup>1</sup>, 郡司貴雄<sup>1</sup>, 田邊豊和<sup>1</sup>, 金子信悟<sup>2</sup>  
(神奈川大学<sup>1</sup>, 神奈川大学工学研究所<sup>2</sup>)

Acceleration of Li-ion Pre-Doping Reaction with Porous Cu Current Collectors  
for Preparation of Anode Electrodes of Li-ion Capacitor

Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>, Yuuki Inami<sup>1</sup>, Yasumasa Mochizuki<sup>1</sup>, Takao Gunji<sup>1</sup>, Toyokazu Tanabe<sup>1</sup>, Shingo Kaneko<sup>2</sup>  
(Kanagawa Univ.,<sup>1</sup> Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.<sup>2</sup>)

**1. 目的** リチウムイオンキャパシタ (LIC) には高出力化のためグラファイトなどの負極への Li<sup>+</sup>イオンのプレドープが必要であるが、このプレドープにおいては多孔質集電体を用いた垂直プレドープ法が用いられている。これまでの報告によると多孔質集電体上の細孔の径が数 $\mu\text{m}$ のものにおいて最もドープ時間が短く、細孔径が 1  $\mu\text{m}$  以下になるとドープ時間が長くなることを見出されている。<sup>1)</sup> また、穴空き集電箔を作る技術は、パンチング、電解エッチング等が報告されているが、上述の報告にあるような細孔径数  $\mu\text{m}$  を有する集電箔を作ることはこれらの既存の技術では難しい。そこで本研究では、レーザーを用いて細孔を規則的に空けた穴空き Cu 集電箔を作製し、十数  $\mu\text{m}$  から数 $\mu\text{m}$  の細孔径を有する条件で Li<sup>+</sup>イオンのプレドープ反応速度を比較し、これらの穴空き集電箔の有効性について基礎的な検討を行った結果を報告する。

**2. 実験** 本検討では LIC における垂直プレドープの構成を簡略化した形の穴空き集電箔両面にグラファイトを塗工した電極をセパレーターで挟んで積層したものを負極とし、この負極をセパレーターを介して金属リチウムを対向させた単極セルプレドープ試験を行った。積層された負極のセパレータを介して直接対向しているグラファイト負極面を 1 枚目の電極、その後ろの電極を 2 枚目とした。一定のプレドープ時間後に、電池を解体し、金色光沢の目視あるいは放電試験の放電容量によって何枚目の電極までプレドープされるかを評価した。

**3. 結果と考察** Fig. 1 に穴空き集電体の表面 SEM 像を示す。レーザーで空けた穴は入口が広く、出口が狭い、テーパ状の形状をしていることがわかった。SEM 観察結果より、穴空き集電体の開口率および孔径を評価した。Fig. 2 はプレドープされたグラファイト被覆 Cu 穴空き集電体電極(細孔径 20  $\mu\text{m}$ )のドープの度合いを評価するために、積層された電極の 4, 5, 8, 9 枚目の電極を用いて電気化学的な Li<sup>+</sup>イオンの脱離 (放電試験) を行うことによって、各電極における Li<sup>+</sup>イオンドープ量を評価した結果である。完全にドープが行われている場合には 372  $\text{mAhg}^{-1}$  の放電容量を示す。開口率が高い場合(開口率 4%)、10 枚全ての電極層に完全にドープが行われているが、開口率 2.5, 1.0% の場合、1 枚目の電極には完全にドープされているが、電極の枚数を重ねるに従ってドープ量が小さくなっている。開口率が大きな場合には、ドープの時間が短くなるが、電極の耐久性が低くなるため、実際の使用には問題がある。そこで、開口率 1% でも Li<sup>+</sup>イオンドープ速度を向上させるために、集電体上の孔径の依存性を検討した (Fig. 3)。孔径を小さくするに従って、ドープできる電極の枚数が増加することが観察されており、細孔径が 5  $\mu\text{m}$  の大きさにおいて、60 時間以内に 10 枚の電極層すべてにおいて完全にドープされることを確認した。

参考文献 : (1) T. Utsunomiya, et al., JP Patent, P2011-210995.

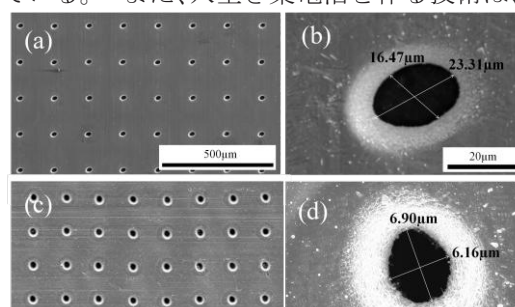


Fig. 1 穴空き集電体の表面 SEM 像。(a) 開口率 1%、平均孔径 20  $\mu\text{m}$ 、(b) 開口率 1%、平均孔径 5  $\mu\text{m}$ 。

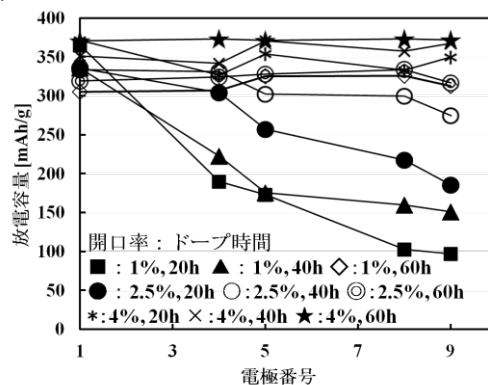


Fig. 2 穴空き集電体(平均細孔径 20  $\mu\text{m}$ )の開口率とドープ電極枚数の関係。

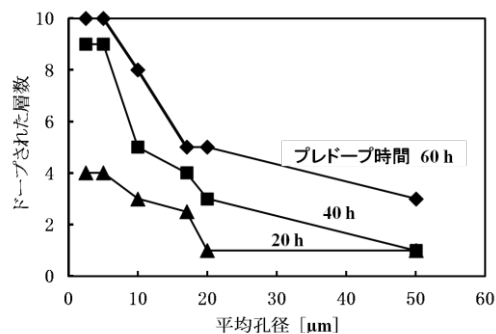


Fig. 3 穴空き集電体の平均孔径とドープ電極枚数の関係。開口率 1%。

## 置換析出に基づくビスマステルライド系薄層の作製とその熱電変換特性

(<sup>1</sup> 神奈川大工, <sup>2</sup> 神奈川大工研, <sup>3</sup> 神奈川大院工) ○矢崎将志<sup>1</sup>, 金子信悟<sup>2</sup>, 郡司貴雄<sup>3</sup>, 大坂武男<sup>2</sup>, 田邊豊和<sup>1</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

キーワード [熱電変換, 置換析出, フレキシブル]

### 1. 緒言

本研究では, 室温など比較的低温域で性能を示す BiTe 系の熱電材料に着目し, そのシート状材料のめっき法による作製に取り組んでいる. 昨年度は, 高分子膜上へ無電解 Ag めっき層を介して定電流電解により BiTe 系めっきを形成し, P 型・N 型伝導と結晶構造の関係を検討した. しかしながら, 低起電力, 高抵抗, 低密着性といった問題があり, PN 接合を構築した際に実用レベルの出力を得るには至らなかった. 我々は, 上記の問題の原因が析出物の表面形態に観られる空隙率の高さや結晶構造の無秩序な発達にあると判断し, 熱電材料の作製方法に再び焦点をあてることを考えた. 今年度は, めっき浴構成元素と基板元素との酸化還元電位の違いを利用した置換析出によって熱電材料を作製することにより, 前年度問題点の改善を目的とした.

### 2. 実験方法

BiTe 系材料の作製には Bi 源, Te 源を溶解させた硝酸酸性浴(基本浴)を用い, SbTe 系材料の作製には Bi 源の代わりに Sb 源を添加した基本浴を用いた. BiTe 系材料は, 脱脂処理を施した Ni 箔を 10°C に保持した基本浴へ 4 時間浸し, 得られた表面析出物を Ni 箔ごと乾燥させた後, 環状電気炉中で 400°C, 2 時間熱処理することで得た. SbTe 系材料は, 同様に Sb 置換基本浴を用いて作製したが, 作製後は乾燥のみに留めた. 各材料は, 薄膜 XRD, SEM・EDX により解析した. また, 単一セルの性能は, 膜の両末端で 50°C の温度差を作ったときの検出電圧ならびに抵抗値から評価し, 同様に, 作製した単一セルを交互に接合した簡易モジュールについても評価した.

### 3. 結果および考察

Table 1 に置換析出により得られた 2 試料系, 及び昨年度の定電流電解により得られた同 2 試料系の性能を示す. 置換析出により得られた BiTe 系膜は, P 型に該当する起電力を示したが, 昨年度の同系膜では N 型であった. 置換析出 BiTe 系膜の薄膜 XRD の結果は, リファレンスの Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のパターンとは合致しないことから, 同 BiTe 系膜は P 型に有利な結晶構造を形成していると思われる. 一方, 抵抗については顕著な変化が見られ, 置換析出 BiTe 系膜の抵抗は定電流析出物に比べ桁違いに低くなった. これは, Fig. 1 の SEM 像から支持されるように電析法に比べ緻密な膜を形成することや, 下地 Ni 箔が導電性であることが影響したためと考察される. また, 置換析出物に熱処理を施すと, 膜の接触や屈曲による剥離が見られなくなったことから, 機械的特性向上にも熱処理が有効であるとわかった. 一方, SbTe 系膜においては N 型性能を示し, 低抵抗値であることが確認された. 本試料の EDX 測定結果からは著しい Sb 欠損が示唆されており, Sb サイトへの大過剰の Te 置換が, 結果的に N 型を示すことにつながったと思われる. P・N 型試料各 1 枚で構成されるモジュールの評価では, 単一セルを上回る結果が認められたが, 高温側で部分的な性能の欠落が確認された. 温度差一定とし, 温度範囲別に特性を評価したところ, 0-50°C 範囲で安定した性能を示すことを見出した. 同温度範囲で構成セルを 4 枚にすると (Table 2), 将来的な薄膜の接合方法に検討の余地はあるものの, 任意の 2 枚の結果に比べ起電力の増加が確認された. 以上より, 本手法は熱電材料シートの作製に有効であると分かった.

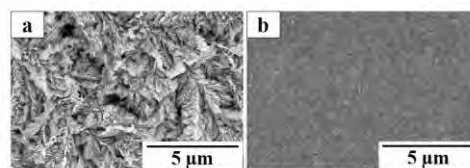


Fig. 1 異なる作製法で得られた BiTe 系めっき膜の表面像. a) 定電流電解, b) 置換析出

Table 1 各種熱電材料の性能と伝導型

構成元素	温度範囲 [°C]	起電力 [mV]	抵抗 [Ω/cm]	伝導型
BiTe	25-75	5.7±0.5	20	P
	0-50	3.3±0.4	16	P
SbTe	25-75	-6.3±0.5	17	N
	0-50	-4.9±0.4	4	N
昨年度 BiTe	25-75	-6.0	3k	N
(BiSb)Te	25-75	1.6	1k	P

Table 2 簡易モジュールの熱電特性

模式図	測定点	起電力 [mV]
	1~2	1.8±0.1
	2~3	1.4±0.5
	3~4	1.6±0.1
	1~4	3.3±0.3
	1~2	2.0±0.2
	2~3	1.4±0.3
	3~4	2.1±0.3
	1~4	4.1±0.3

○Masashi Yazaki, Shingo Kaneko, Takao Gunji, Takeo Ohsaka, Toyokazu Tanabe, Futoshi Matsumoto



## 多重定電流パルスめっき法を用いて作製した Ni/Cu および Ni/Ni-P 多層膜の断面観察と耐摩耗性の膜厚依存性

(<sup>1</sup> 神奈川大工, <sup>2</sup> 神奈川大工研) ○郡司貴雄<sup>1</sup>, 川崎大樹<sup>1</sup>, 伊藤拳人<sup>1</sup>, 金子信悟<sup>2</sup>, 田邊豊和<sup>1</sup>, 松本 太<sup>1</sup>

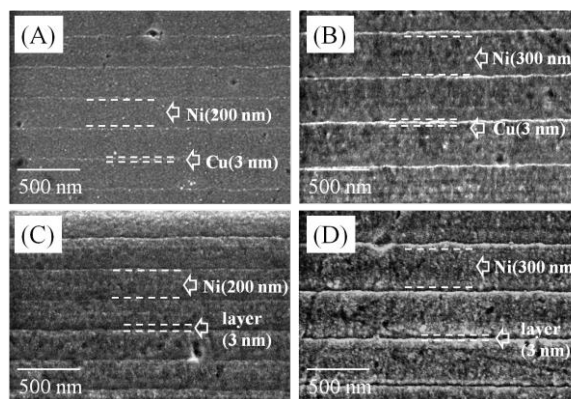
キーワード [多層めっき, 耐摩耗性, ナノ周期構造]

**1. 緒言** 異なった層を交互に重ね合わせる多層膜は、多層膜を構成する金属の単層膜や合金単層膜が有する耐摩耗性に比べてより高い特性を有することが数多く報告されている。特に電気めっきを用いて多層膜を作製する方法は、例えば定電流パルスを用いて、定電流値をコントロールすることで選択的に金属を析出させることができることから、多層膜の作製に多用されており、この方法を用いて作製された多層膜においても単一層膜に比べてより優れた機械的強度を示すことが報告されている。これまで我々の研究グループでは、20-100 nm の厚さを有する Ni および Cu 単層を交互に積層する多層膜において、Ni および Cu 各単層の膜厚が小さくなるにしたがって耐摩耗特性が大きく向上することを報告している。本研究では、これまでの低電流パルスと高電流パルスを交互に印加することによって形成される 20-100 nm の厚さを有する Ni 単層と Cu 単層が交互に積層される多層膜構造ではなく、Ni を析出させるパルスのみを用いて、その Ni 層中に形成される微細周期構造に着目し、その微細構造の周期と耐摩耗性の関係について検討を行った。

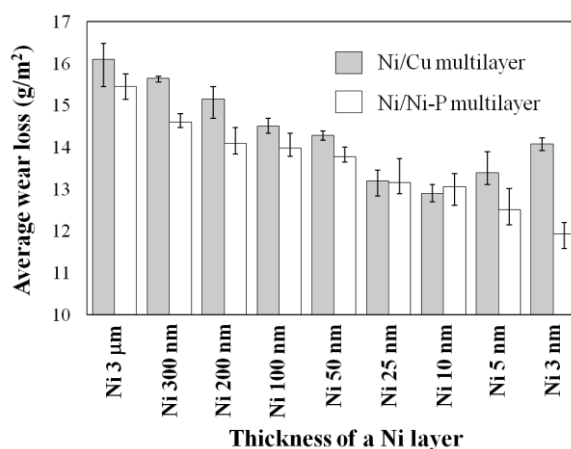
**2. 実験方法** 基板には無酸素銅基板を用い、前処理としてバフ研磨、電解脱脂、電解研磨を行った。多層膜の作製は、Ni 源の他に Cu 源と P 源を含む浴と P 源のみを含む浴の 2 種類を用い、定電流パルスを印加することによって行った。各パルスの後には 10 秒間のめっき休止時間を取った。多層膜の断面観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM), 元素分析はエネルギー分散型 X 線分析(EDX), 結晶構造解析は薄膜 X 線回折(XRD), 耐摩耗性評価はスガ摩耗試験機を用いた。

**3. 結果および考察** Fig.1 に定電流パルス法を用いて Ni/Cu および Ni-P 浴から作製した Ni/Cu (A, B) および Ni/Ni-P (C, D)多層膜の断面 SEM 像を示す。Ni 単層が(A)および(C)では 200 nm、(B)および(D)では 300 nm の厚さで、積層されていることがわかる。それらの Ni 単層の間に一定厚さの析出層が明あるいは暗のストライプ状のラインとして見える。これらのラインは、Ni/Cu 多層膜の場合は SEM-EDX の結果から Cu 層であり、Ni/Ni-P 多層膜の場合は断面 SEM の結果からは分からないが、明らかにコントラストの違う層が積層された Ni 層の界面に存在することが観察できる。このコントラストの違う層は、TEM-EDX の結果か Ni-P そうであることが明らかとなった。Fig.2 に作製された Ni/Cu および Ni/Ni-P 多層膜を用いて、Ni 単層の周期と摩耗損失量の関係を検討した結果を示す。Ni/Cu 多層膜中の Ni 単層の周期が 300 nm から 10 nm の範囲においては、Ni 単層の周期の減少に伴って比較的なだらかに摩耗損失量が減少しているが、Ni 単層の周期が 10 nm 以下になると、摩耗損失量が膜厚周期の減少に伴い増加する傾向にあることが明らかになった。

○Takao Gunji, Taiki, Kawasaki, Kento Ito, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe, Futoshi Matsumoto



**Fig. 1** Cross sectional SEM images of Ni/Cu (A, B) and Ni (C, D) multilayer films. The thickness of a Ni layer: 200(A, C), 300(B, D) nm.



**Fig. 2** The difference of weight loss in wear resistance tests of Ni/Cu and Ni multilayer films prepared with current

### 3E08

## TiO<sub>2</sub> ナノロッドの露出面制御と Pt-Pb 合金微粒子担持による高効率な VOC 酸化分解反応

○田邊 豊和<sup>1</sup>, 伊藤 皇聖<sup>1</sup>, 郡司 貴雄<sup>1</sup>, 宮内 雅浩<sup>2</sup>, 金子 信悟<sup>1</sup>, 大坂 武男<sup>1</sup>, 松本 太<sup>1</sup>  
(神奈川大<sup>1</sup>, 東工大<sup>2</sup>)

Shape-controlled synthesis of faceted TiO<sub>2</sub> nano-rod photocatalyst and Pt-Pb alloy nanoparticles loading for complete oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs)

Toyokazu Tanabe,<sup>1</sup> Kousei Ito,<sup>1</sup> Takao Gunji,<sup>1</sup> Masahiro Miyachi,<sup>2</sup> Shingo Kaneko,<sup>1</sup> Takeo Ohsaka<sup>1</sup> and Futoshi Matsumoto<sup>1</sup> (Kanagawa Univ.,<sup>1</sup> Tokyo Tech.,<sup>2</sup>)

### 1. 目的

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) のクリーンな除去方法として光触媒による酸化分解が有効とされている。TiO<sub>2</sub> 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ことが可能である。露出結晶面が制御されたナノロッド形状 TiO<sub>2</sub> は一般的な TiO<sub>2</sub> 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、有機物分解反応に有効であることが報告されている<sup>1</sup>。さらに当研究グループでは、Pt-Pb 合金微粒子を助触媒として TiO<sub>2</sub> ナノロッド表面に担持する事により、Pt 担持よりも高効率に酢酸の酸化分解が進行することを報告してきた<sup>2</sup>。本研究では、Pt-Pb 合金助触媒担持の TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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. 実験

TiO<sub>2</sub> ナノロッドは TiCl<sub>3</sub> 溶液に NaCl, PVP を加え水熱合成

応により得た。TiO<sub>2</sub> 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る TiO<sub>2</sub> 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 (O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=80:20) の混合ガス雰囲気中において Xe ランプ (full arc, λ>350nm) 照射下におけるガス濃度変化 (CO<sub>2</sub>, AcOH, Acetone) を測定した。

### 3. 結果および考察

水熱合成において構造規定剤として機能する NaCl と PVP の濃度を変化させることで Fig.1 のような TiO<sub>2</sub> ナノロッドを合成し、還元反応面{110}:酸化反応面{001}の面積比を 34:1 ~5.5:1 の間で制御することができた。Fig. 2 に面積比の異なる TiO<sub>2</sub> 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が完全酸化分解まで進行し、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。Fig. 3 に助触媒担持 TiO<sub>2</sub> 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大きく、また酸化・還元面の両面に Pt-Pb 合金担持することで最も高活性が得られることが分かった。これらの結果より、アセトアルデヒド分解においては Pt-Pb 合金担持により酸化面ではアセトアルデヒドの Radical 連鎖反応<sup>3</sup>、還元面では酸素還元反応の両反応を促進していることが示唆される。

(1) E. Bae, N. Murakami and T. Ohno, *J. Mol. Catal.*, **300**, 72 (2009)

(2) T. Tanabe, *et al.*, *J. Catal.*, **340**, 276 (2016)

(3) Y. Ohko, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2699 (1998)



Fig.1 SEM image of TiO<sub>2</sub> nano-rod

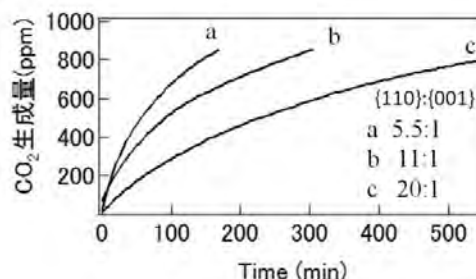


Fig.2 Effect of TiO<sub>2</sub> nano-rod{110}/ {001} ratio for complete oxidation of Acetaldehyde

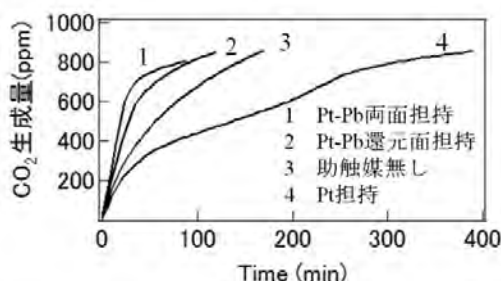


Fig.3 Effect of site-selective Pt-Pb alloy loading on TiO<sub>2</sub> nano-rod for complete oxidation of Acetaldehyde

1P22

Li イオンキャパシタ用電極作製のための穴空き集電銅箔を用いた  
Li イオンドーピング反応の高速化および穴空き集電箔のリチウムイオン二次電池への適用

○津田 喬史<sup>1</sup>, 井波祐貴<sup>1</sup>, 中村亮介<sup>1</sup>, 安藤風馬<sup>1</sup>, 望月康正<sup>1</sup>, 郡司貴雄<sup>1</sup>,  
田邊豊和<sup>1</sup>, 金子信悟<sup>1</sup>, 板垣薫<sup>2</sup>, 杉直彦<sup>2</sup>, 松本 太<sup>1</sup> (神奈川大<sup>1</sup>, 株式会社ワイヤード<sup>2</sup>)

Acceleration of Li<sup>+</sup> pre-doping reaction with porous current collector for Li-ion capacitor  
and application of porous current collector to Li-ion battery

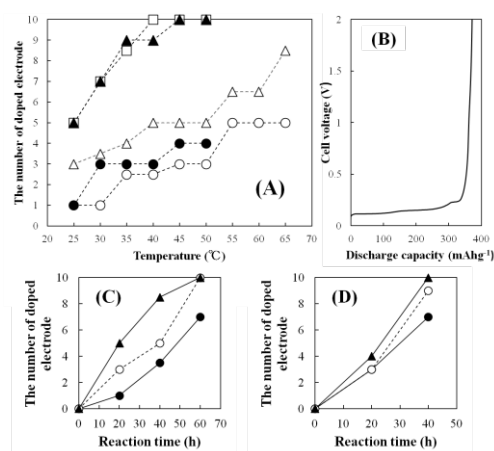
Takashi TSUDA<sup>1</sup>, Yūki INAMI<sup>1</sup>, Ryousuke NAKAMURA<sup>1</sup>, Fuma ANDO<sup>1</sup>, Yasumasa MOCHIZUKI<sup>1</sup>,  
Takao GUNJI<sup>1</sup>, Toyokazu TANABE<sup>1</sup>, Shingo KANEKO<sup>1</sup>, Kaoru ITAGAKI<sup>2</sup>, Naohiko SOMA<sup>2</sup>,  
Futoshi MATSUMOTO<sup>1</sup> (Kanagawa Univ.,<sup>1</sup> Wired Co., Ltd.<sup>2</sup>)

**1. 目的** リチウムイオンキャパシタ (LIC)においては炭素系負極への Li<sup>+</sup>イオンプレドーピングにより負極の電位を下げることで正極との電位差が大きくなり、より高電圧かつ高エネルギーな蓄電デバイスとなっている。LIC の作製には負極への Li<sup>+</sup>プレドーピングが必要となる。プレドーピングにおいては穴あき集電体を用いた垂直ドーピング法が用いられている。我々は、レーザーを用いて細孔を規則的に空ける穴あき集電箔の作製方法を開発した。これらの開口条件で作製した穴あき集電箔を用いて Li<sup>+</sup>イオンのプレドーピング反応速度を比較し、穴あき集電箔の有効性について検討を行った。

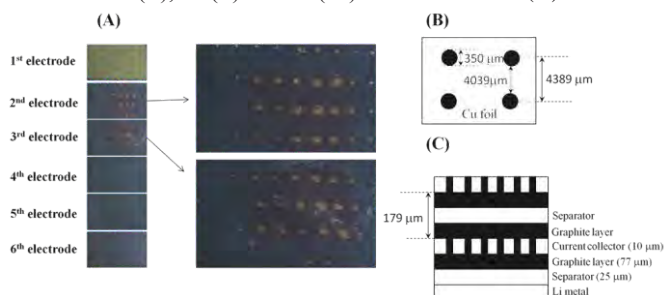
**2. 実験** Cu 集電箔には、厚さ 10 μm、幅 220 mm のリチウム二次電池用 Cu 集電箔を用いた。Cu 集電箔の 100 mm x 150 mm の範囲に開口率 1, 2.5, 4 %, 開口径 3-50 μm の大きさの穴をあけた。穴あき Cu 集電箔の表面に 200 μm ギャップのドクターブレードを用いて Graphite(Gra)スラリーを塗布した。塗布された集電箔を真空乾燥機によって 80°C で 1 時間乾燥させた。同様に裏面にもスラリーを塗布し、真空乾燥を行った。

**3. 結果および考察** 反応温度とドーピング速度との関係を明らかにするために、25 から 65°C の反応温度においてプレドーピング反応速度を評価した(Fig. 1)。反応温度を上げるとドーピングする枚数が増えていることからドーピング速度が大きくなっていることが分かる(A)。65°C の高温でのプレドーピング反応(B)においても、電気化学的にフル充電した Gra 電極の放電曲線と同様な 3 つの平坦部が観察される曲線になっており、高い温度での反応も問題なく Li<sup>+</sup>イオンのドーピングができていることが確認できる。Fig. 1-(A)の結果から反応速度を求めるために、開口率 1 および 4% について各反応温度で反応時間に対するドーピングできた電極の枚数をプロットした結果を Fig. 1-(C) および(D)に示す。これらのプロットの傾きがドーピング速度を示している。Fig. 1-(C)の開口率 1% の場合においては、反応温度が高くなると反応速度も大きくなることが分かる。50°C の反応温度において開口率 1% の場合の反応速度は、0.17 枚(電極)/h であり、25°C の 0.08 枚(電極)/h の 2 倍になっている。一方、Fig. 1-(D)の開口率 4% の場合には、反応温度に対する速度変化が非常に小さいことがわかる。このような開口率が大きな場合に、温度の上昇による反応の促進効果が少ないことを考えると、積層 Gra 電極におけるドーピング反応は、細孔内のイオンの移動が律速段階であると結論できる。また、従来の方法で作成でき

る最小の開口径でドーピング実験を行ったところ(Fig. 2)、ドーピングは 1 枚目の電極しか進まず、本研究で作製した数十マイクロメートルの開口径がドーピング速度を向上させる重要な因子であることが明らかとなった。



**Fig. 1** (A) Dependence of the number of doped electrode in the graphite/porous Cu current collector (average pore diameter: 20 μm) anodes, which were laminated, after pre-doping reaction for 20(h), 40 (Δ,▲) and 60 (□) h on the reaction temperature. The opening rates of pore on the Cu current collectors are 1 (○, Δ, □) and 4 (●, ▲) %. (B) : a discharge curve of pre-doped graphite /porous Cu current collector (1% opening rate, 40 h pre-doping reaction) electrode at 8<sup>th</sup> from Li metal at 65°C. (C) and (D): The number of doped electrode vs. reaction time for the opening rate of 1(C) and 4 (D) % at 30 (●), 50 (○) and 65 (▲) °C in the case of (C), and 30 (●), 40 (○) and 50 (▲) °C in the case of (D).



**Fig. 2** (A) Micrographs of graphite/porous Cu current collector electrodes (average pore diameter: 350 μm, opening rate 0.5%) pre-doped for 40 h at 25°C. Schematic descriptions of (B) pore design on the Cu current collector and (C) cell design in the laminated cell.

3N08

## 水系バインダー適用のための $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 高電圧正極材料粒子の表面コーティングと充放電特性の安定化

○松本 太<sup>1</sup>, 田邊 豊和<sup>1</sup>, 郡司 貴雄<sup>1</sup>, 望月 康正<sup>1</sup>, 金子 信悟<sup>1</sup>, 大坂 武男<sup>1</sup>, 鶴川 晋作<sup>2</sup>, 大塚 巧治<sup>2</sup>, イ ホジン<sup>2</sup> (神奈川大<sup>1</sup>, JSR<sup>2</sup>)

Preparation of Water-Resistant Surface Coated High-Voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode and Its Cathode Performance to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries

Futoshi Matsumoto<sup>1</sup>, Toyokazu Tanabe<sup>1</sup>, Takao Gunji<sup>1</sup>, Yasumasa Mochizuki<sup>1</sup>, Shingo Kaneko<sup>1</sup>, Takeo Ohsaka<sup>1</sup>, Shinsaku Ugawa<sup>2</sup>, Ootsuka, Yoshiharu<sup>2</sup>, Hojin Lee<sup>2</sup> (Kanagawa Univ.,<sup>1</sup> JSR<sup>2</sup>)

### 1. 目的

リチウムイオン二次電池用正極材料のバインダーにおいて、有害な有機物質を溶剤として用いない水系バインダーの開発が注目されている。しかし、水系バインダーを用いた場合、溶媒として使用している水に正極材料の成分が溶出してしまふなどの問題があり、スラリーの pH の上昇に伴いアルミニウム集電体の溶出という深刻な結果を引き起こす。そこで我々は、正極材料の表面にカーボンや酸化物のコーティング処理を施すことにより、正極材料と水の接触を防ぐことにより耐水性を付与する研究を行ってきた[1]。本研究では、正極材料としてスピネル構造を有するニッケルマンガン酸リチウム( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )を取り上げ、カーボン及び金属酸化物のコーティング手法を検討することにより、水系バインダーを用いても、従来の溶剤系スラリーで観察されるものと同等の充放電特性を示すことを目指し、さらに7日間水に浸漬しても性能を保持する耐水性の高いコーティング処理を施した正極材料が調製することができたことを報告する[2]。

### 2. 実験

カーボン及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  の合成はスクロース( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )、 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$  を前駆体として用いた。例えば、スクロースの場合には乾式ボールミルの後、アルゴン雰囲気下  $600^\circ\text{C}$  で熱処理を施すことによりコーティング正極材料を得た。正極材料、導電助剤(アセチレンブラック : AB)、増粘剤 CMC(Carboxy methyl Cellulose Sodium)、および水系バインダー(TRD202A, JSR)を 91 : 5 : 1 : 3 の比率で混合し、 $100\ \mu\text{m}$  ギャップのドクターブレードを用いて Al 集電体上に塗工・乾燥して電極を作製した。作製した電極を用いてコインセルを組み立て、 $25^\circ\text{C}$ 、充放電レート 0.1C の条件で充放電試験を行った。

### 3. 結果および考察

Fig.1 にコーティングを行わない正極材を溶剤系の PVdF バインダーを用いて作製した正極とコーティングを行った上で水系バインダー TRD202A を用いて電池を作製した場合のサイクル試験結果を示す。コーティングを行った場合には、溶剤系と

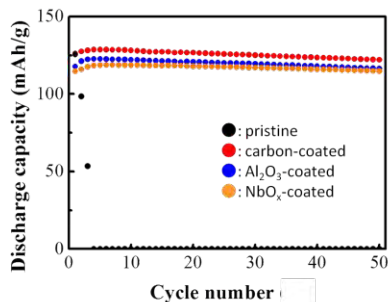
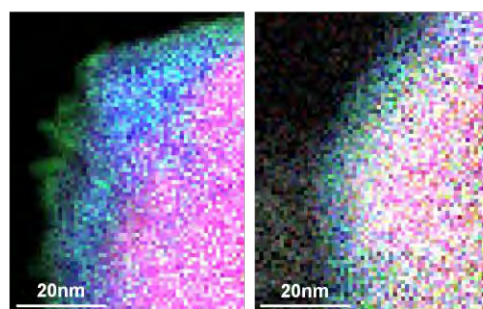


Fig. 1 Cycling performance obtained with the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  particles that were exposed to water for a week.



Pristine  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$   
Fig. 2 EELS map of Li (●), Mn (●) and Ni (●) atoms.

同様のサイクル特性を示すことがわかった。未処理の正極材と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のコーティングの正極材を水に浸漬した後の粒子表面の元素分布を STEM-EELS を用いて観察した結果を Fig.2 に示す。コーティングを行わない場合、粒子表面から Li が溶出し、Mn も一部溶出していることが観察できるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のコーティングの場合、水に漬けても粒子表面まで Li, Mn, Ni が均一に分散しており、水への金属イオンの溶出が防がれている。

(1) K.Notake, T. Gunji, S. Kosemura, Y. Mochizuki, T. Tanabe, S. Kaneko, S. Ugawa, H. Lee, F. Matsumoto, *J. Appl. Electrochem.*, **46**(3), 267-278 (2016). (2) Toyokazu Tanabe, Takao Gunji, Youhei Honma, Koki Miyamoto, Takashi Tsuda, Yasumasa Mochizuki, Shingo Kaneko, Shinsaku Ugawa, Hojin Lee, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, *Electrochimica Acta*, **224**, 429-438 (2017).

Theoretical study of the reaction mechanism of the  $\sigma$ -bond cleavage  
on the Ge=O bond of germanone

(Kanagawa Univ.) ○Tomoyoshi Ito, Toshiaki Matsubara

【緒言】 安定なケトン ( $R_2C=O$ ) に対し、シラノン ( $R_2Si=O$ ) やゲルマノン ( $R_2Ge=O$ ) は不安定なためこれまで単離されなかった。しかしながら、玉尾らは、置換基を工夫することで安定化することに成功し、2012 年、世界で初めてゲルマノンを合成・単離した<sup>1)</sup>。X 線回折による構造解析の結果から、中心の Ge は三配位であり、ゲルマニウム周りの結合角の和が  $360^\circ$  であることが明らかになった。また、ゲルマノンの Ge=O は極度に分極しているため、ケトンの場合には起こらない反応が容易に起こる。例えば、 $H_2O$  との反応では、室温で素早く  $H_2O$  の O-H 結合が Ge=O へ付加し、ゲルマンジオールが生成する。ゲルマノンの性質と反応性に関しては量子化学計算によっても解析されているが<sup>2,3)</sup>、Ge=O 上でどのように結合開裂が起こるのか反応機構の詳細は明らかにされていない。本研究では、量子力学的手法および分子動力学法を用い Ge=O 上での  $\sigma$  結合開裂の反応機構の解析を行った。

【計算方法】 ゲルマノンには  $Ph_2Ge=O$ 、基質には  $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $BH_3$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$  モデル分子を用いた。反応に含まれる平衡構造および遷移状態の構造最適化は B3LYP レベルで行った。基底関数は、ゲルマノンの Ph 基に 6-31G\*、それ以外は aug-cc-pVTZ を用いた。反応座標は IRC 計算により確認した。また、QM-MD 法<sup>4)</sup>によって反応のシミュレーションを行った。構造やエネルギープロファイルが再現されることを確認し、Ph 基を H 原子で置き換え、QM-MD シミュレーションのエネルギー計算は HF/6-31G\* レベルで行った。シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし 100 ps 行った。

【結果と考察】 基質が  $H_2O$  の場合の結果を図 1 に示す。Ge=O は大きく分極しているため、まず、Ge 原子に  $H_2O$  酸素が配位して中間体 **2** を生成する。中間体 **2** では、図 2 に示すように、 $H_2O$  酸素が非共有電子対を Ge の s 軌道性が強い空の軌道に供与することで相互作用していることが分かった。その相互作用エネルギーは 8.9 kcal/mol

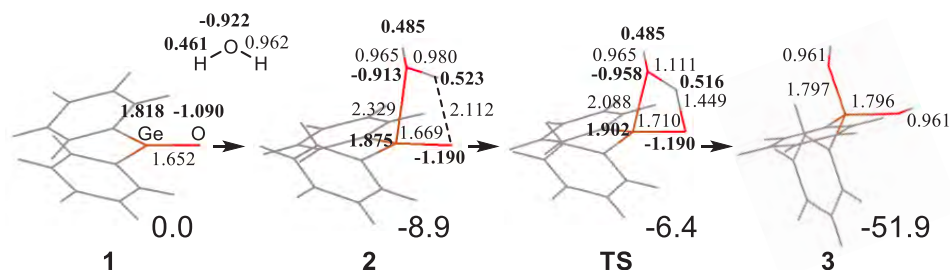


図 1. ゲルマノンと  $H_2O$  の反応の最適化構造(Å)、NBO 電荷(e)、相対エネルギー(kcal/mol)

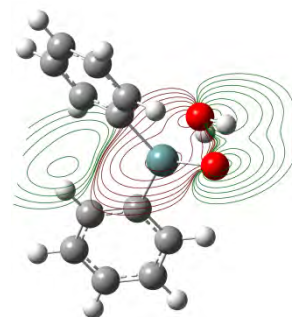
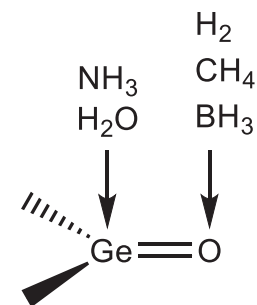


図 2. 中間体 **2** の Ge と  $H_2O$  酸素の相互作用を示す分子軌道

だった。この相互作用により、 $\text{H}_2\text{O}$  水素の電子が  $\text{H-O-Ge-O}$  結合を経由して  $\text{Ge=O}$  酸素に移動することが分かった。その結果、 $\text{H}_2\text{O}$  水素と  $\text{Ge=O}$  酸素はそれぞれより大きく正と負に帯電し、 $\text{H}_2\text{O}$  水素がプロトンとして  $\text{Ge=O}$  酸素に引き抜かれる。同じく非共有電子対を持つ  $\text{NH}_3$  の場合も、同様にして反応が起こる。 $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{NH}_3$  の場合、基質がもう 1 分子寄与して  $\text{Ge=O}$  酸素へのプロトン移動を仲介するとエネルギー障壁はさらに小さくなり反応はより容易になることが分かった。



一方、空の軌道を持つ  $\text{BH}_3$  の場合は、 $\text{B}$  原子がまず  $\text{Ge=O}$  酸素に配位し(図 3)、その後、 $\text{B-H}$  水素が  $\text{H}$  として  $\text{Ge}$  原子に引き抜かれる。この際、 $\text{Ge-O-B-H}$  結合を経由して  $\text{B-H}$  水素に電子が移動する。 $\text{BH}_3$  の場合は、エネルギー障壁は存在せず反応はダウンヒルであることが分かった。また、 $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  の場合は、

図 3. 反応の際、基質が先に相互作用するサイト

$\text{Ge=O}$  に配位することができないため  $\text{H}$  原子の 1 つが最初に  $\text{Ge=O}$  酸素と相互作用し(図 3)、その後  $\text{H-H}$  または  $\text{C-H}$  結合開裂が起こる。いずれの場合も  $\text{H}$  原子はプロトンとして  $\text{Ge=O}$  酸素に引き抜かれる。

$\text{Ge=O}$  に配位することができない  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  の場合、反応のエネルギー障壁は大きい。このように、いずれの基質の場合も

ヘテロリティックに結合が開裂し、基質の  $\text{Ge=O}$  への配位の重要であることが示された。

さらに、 $\text{H}_2\text{O}$  の場合について、QM-MD 法によって熱運動を考慮して解析を行った。熱運動を考慮しても  $\text{H}_2\text{O}$  酸素の  $\text{Ge}$  への配位は維持され、図 4(A)に示すように、運動エネルギーは  $\text{H}_2\text{O}$  酸素に多く集中していることが分かった。反応が起こる直前は、特に  $\text{H}_2\text{O}$  酸素に運動エネルギーが集中して  $\text{Ge}^2\text{-O}^3$  の伸縮振動が激しくなり、反応の際は、 $\text{Ge}^2\text{-O}^3$  の距離が最も短くなる(図 4(B))。また、この発熱反応の際生じたエネルギーは、 $\text{H}_2\text{O}$  酸素の運動エネルギーに変換され消失する。このように、 $\text{H}_2\text{O}$  酸素の  $\text{Ge}$  への配位が重要であるとともに、実際に反応が起こる際は  $\text{H}_2\text{O}$  酸素の運動が鍵を握っていると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.*, **4**, 361–365 (2012).
- 2) A. K. Jissy, S. K. Meena, A. Datta, *RSC Adv.*, **3**, 24321–24327 (2013).
- 3) K. K. Pandey, *Comp. Theor. Chem.*, **1073**, 20–26 (2015).
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138–142 (2007).

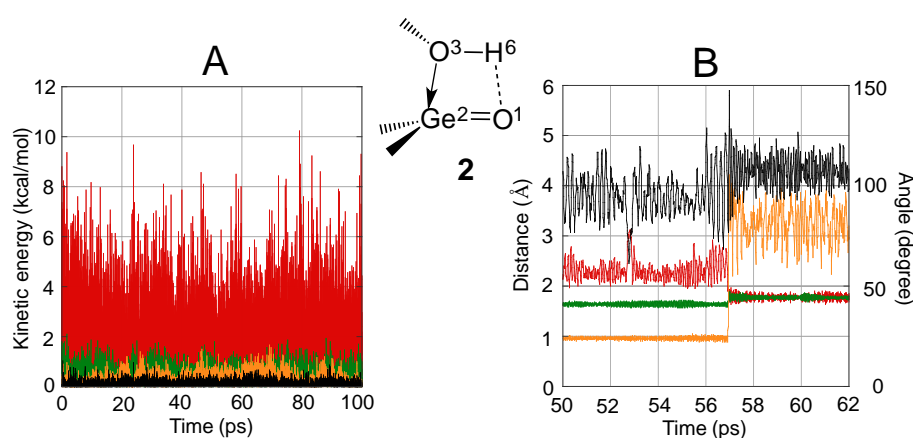


図 4. 300 K における **2** の運動エネルギーの経時変化(A)と 1600 K における **2** の構造パラメータの経時変化(B). A において、黒色： $\text{Ge}^2$ 、橙色： $\text{O}^1$ 、緑色： $\text{H}^6$ 、赤色： $\text{O}^3$ . B において、黒色： $\angle \text{O}^3\text{-Ge}^2\text{-O}^1$ 、橙色： $d(\text{O}^3\text{-H}^6)$ 、緑色： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^1)$ 、赤色： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^3)$ .

## 第 87 回日本動物学会(2016)、沖縄

Molecular cloning of a cDNA encoding an insulin-like androgenic gland factor (IAG) from the crayfish *Procambarus clarkii*.

Sayaka Kotaka<sup>1</sup>, Kagetsu Ochiai<sup>1</sup>, Tsuyoshi Ohira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan.

Androgenic gland hormone (AGH) is synthesized in and secreted from the androgenic gland (AG), that is specific organ in crustacean male, and is responsible for sex differentiation in crustaceans. Until now, AGH molecules were identified from only three isopod species, but not from decapod crustaceans. Recently, however, an androgenic gland specific gene, a transcript of which was designated as an insulin-like androgenic gland factor (IAG), has been identified from the red-claw crayfish (*Cherax quadricarinatus*). Subsequently, IAG cDNA was cloned from the giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*). These studies suggested that IAG might be involved in the controlling sex differentiation in decapod crustaceans, but it has been still unclear whether IAG is a real AGH in decapod species. The marbled crayfish *Procambarus fallax* f. *virginalis* is a parthenogenetic crayfish, therefore this species is thought be able to use a model animal for AGH research in decapod crustaceans. In this species, however, all individuals are female, so the AG is not able to be isolated. Therefore, the implantation of American crayfish *Procambarus clarkii* AG was conducted and subsequently induced partial masculinization in *P. fallax* f. *virginalis*. In this study, we cloned *P. clarkii* IAG (Prc-IAG) cDNA and elucidated its deduced amino acid sequence for chemical synthesis of this peptide in the future. Adult male crayfishes were collected from natural populations. Whole male reproductive organ was dissected out under stereoscopic microscope, and subsequently the apical part of the vas deference with the AG was cut out. Total RNA from the apical part of the vas deferens was prepared by the acid guanidium thiocyanate-phenol-chloroform extraction method. First strand cDNA was synthesized with 500 ng of the total RNA using a reverse transcriptase. For RT-PCR, two degenerate primers were designed based on the amino acid sequences of other known IAGs. The first strand cDNA was used as a template and amplification was primed by a pair of the two degenerate primers. PCR products were subcloned into a pMD-20T vector and then nucleotide sequences of plasmid DNAs were analyzed. The 5'- and 3'-regions of the Prc-IAG cDNA were amplified by 5'- and 3'-RACE using specific primers based on the nucleotide sequences obtained by RT-PCR. Amino acid sequence of Prc-IAG was deduced from the nucleotide sequence. Prc-IAG consisted of a signal peptide, a B chain, a C peptide and an A chain, and exhibited the same organization as that of the known IAGs. Prc-IAG showed low sequence identity to *Cherax destructor* IAG (37%) and *C. quadricarinatus* IAG (35%). Because amino acid length of a A chain in Prc-IAG (79 amino acid residues) was longer than those of A chains in *C. destructor* IAG and *C. quadricarinatus* IAG (46 amino acid residues). However, six conserved Cys residues were observed in Prc-IAG. Now, analysis of tissue-specific gene expression of Prc-IAG by RT-PCR are being conducted.

## 第 87 回日本動物学会(2016)、沖縄

Expression of a recombinant vitellogenesis-inhibiting hormone of the southern rough shrimp *Trachysalambria curvirostris* in *Escherichia coli*

Masafumi Hanazuka<sup>1</sup>, Keisuke Kaji<sup>1</sup>, Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Naoaki Tsutsui<sup>2</sup>, Tsuyoshi Ohira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan

<sup>2</sup>Ushimado Marine Institute, Faculty of Science, Okayama University, Japan

Vitellogenesis is an essential physiological event in the reproduction of oviparous animals. Various nutritive materials including carbohydrates, proteins, lipids, minerals, and vitamins destined for utilization in embryonic development are accumulated in the oocytes during this process. In crustaceans, vitellogenesis is negatively regulated by a neuropeptide, vitellogenesis-inhibiting hormone (VIH), which is synthesized in and secreted from the X-organ/sinus gland complex in the eyestalk. Until now, two VIHs of the southern rough shrimp *Trachysalambria curvirostris* (Trc-VIH-I and -II) have been isolated and characterized. Subsequently, two cDNA clones encoding Trc-VIH-I and -II have been isolated and those nucleotide sequences have been determined. The mature Trc-VIH-I and -II consisted of 72 amino acid residues containing six conserved cysteine residues and possess an amidated C-terminus. However, their biological activities have not yet been characterized. In this study, we tried to express recombinant Trc-VIH-I and -II (rTrc-VIH-I and -II) using an *Escherichia coli* expression system. Trc-VIH-I and -II cDNAs were processed using PCR and the products were ligated into pGEM-T easy vector. Nucleotide sequences of the two cDNA inserts were analyzed and subsequently digested with two restriction enzymes, *Spe* I and *Hind* III. The Trc-VIH-I and -II cDNA inserts were ligated into an expression vector pET44a digested with *Spe* I and *Hind* III. The two expression constructs were designed to produce rTrc-VIH-I and -II with an N-terminally fused Nus-tag for conferring higher solubility on concomitantly expressing rTrc-VIH-I and -II. In addition, the resulting fusion protein contained two regions of hexahistidine-tag (His-tag) on both sides of the Nus-tag, providing more effective affinity purification by a Ni-NTA column. Furthermore, an additional Gly residue added to each VIH at the C-terminus as a donor for C-terminal amidation. *E. coli* strain BL BL21-CodonPlus(DE3)-RILP were transformed separately with the two expression constructs. Transformants were selected on LB medium containing ampicillin. The two transformed bacterial cells were picked up from a single colony and incubated in LB medium containing ampicillin, and then IPTG was added to each culture to a final concentration at 1.0 mM. After harvest the two bacterial cells by centrifugation, the cell suspensions were subjected to SDS-PAGE. Band of the rTrc-VIH-I fusion protein (His-Nus-His-tagged rTrc-VIH-I) from *E. coli* cells transformed with pET44a containing Trc-VIH-I cDNA insert was observed. This molecular weight was almost the expected size. On the other hand, No band of the rTrc-VIH-II fusion protein was not detected by SDS-PAGE. After sonication for bacterial cell breakage, the rTrc-VIH-I fusion protein was recovered in a soluble fraction. Now, we are attempting to purify the rTrc-VIH-I fusion protein by Ni-NTA affinity chromatography.



## 第 87 回日本動物学会(2016)、沖縄

Biological activity of a crayfish gonadotropin-releasing hormone on *in vivo* bioassay using heterologous species, the freshwater shrimp *Palaemon paucidens*

Junya Kogure<sup>1</sup>, Hidekazu Katayama<sup>2</sup> and Tsuyoshi Ohira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan; <sup>2</sup>Department of Applied Biochemistry, School of Engineering, Tokai University, Japan

Gonadotropin-releasing hormone (GnRH) is a neuropeptide known to regulate and maintain reproductive functions. The function of GnRH molecules are conserved in both vertebrate and invertebrate species. Recently, new GnRH molecule has been purified from the ovary of the American crayfish *Procambarus clarkii* and its primary structure has been determined. The amino acid sequence of the crayfish GnRH (pcGnRH) is pQSYHFSLGWKP-NH<sub>2</sub>, which is different from the known forms of the vertebrate and invertebrate GnRHs. This was the first GnRH molecule from crustacean species. In our previous study, the biological activity of pcGnRH was evaluated by *in vivo* injection into adult crayfishes. Gonadosomatic indexes (GSI) of the pcGnRH injected group were significantly higher than those of the saline solution injected group. However, since it was difficult to select immature females from adult crayfishes captured in the wild, some crayfishes in the saline solution injected group had matured ovaries. In this study, we examined the biological activity of pcGnRH by *in vivo* bioassay using heterologous species, the freshwater shrimp *Palaemon paucidens*. The pcGnRH was chemically synthesized and applied to the following *in vivo* bioassay. The synthesized pcGnRH (1 µg/g BW) or saline solution was injected into immature adult females of *P. paucidens* (average body weight 0.308 g), which were sorted by the observation of the ovaries in live shrimps. This shrimp species has a clear carapace shell, and therefore the ovaries inside the body is able to be observed. As positive control, both eyestalks of shrimps were ablated at the same day. At 12 days after injection and eyestalk ablation, the hepatopancreases were dissected out and subsequently subjected to RT-PCR for the detection of vitellogenin gene expression. Clear amplified PCR bands were detected in all shrimps of the pcGnRH injected group and of the eyestalk ablated group. On the other hand, no bands were observed in all shrimps of the saline injected group. In order to confirm the reproducibility of this experiment, we carried out the same *in vivo* injection assay except for the increasing dosage of the pcGnRH (10 µg/g BW) and the measurement of vitellogenin mRNA levels by quantitative RT-PCR. At 13 days after injection and eyestalk ablation, the hepatopancreases were dissected out and subjected to quantitative RT-PCR. As a result, vitellogenin mRNA level of the eyestalk ablated group was the highest in the three groups. Vitellogenin mRNA level of the pcGnRH injected group was significantly higher than that of saline injected group. These results indicate that *P. paucidens* is a good experimental animal for the examination of the biological activity of pcGnRH. Now, we are developing the pcGnRH agonists (pcGnRH analogs) with higher activity than the native pcGnRH, which are designed based on mammalian LH-RH analogs. In the near future, biological activities of those pcGnRH analogs will be examined by *in vivo* bioassay using *P. paucidens*.

ベンゾアゾリルフェノール置換ジオキセタンの  
固体発光分解

(神奈川県) 渡邊信子・○若月愛結・大塚滯・伊集院久子・加部義夫・松本正勝

Chemiluminescent thermal decomposition of dioxetanes bearing a benzazolyl-substituted phenol moiety in solid state.

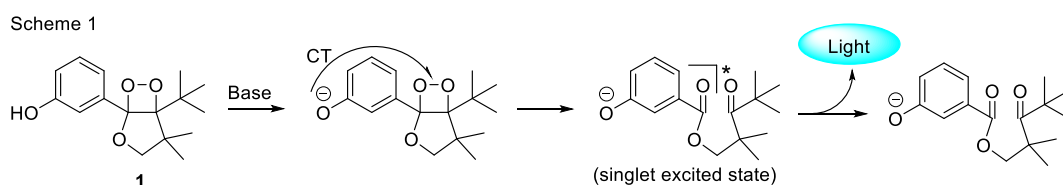
(Department of Chemistry, Kanagawa University,) Nobuko Watanabe・○Ayu Wakatsuki・Rei Ohtuka・Hisako K. Ijuin・Yoshio Kabe・Masakatsu Matsumoto

E-mail (Corresponding author): nwatanab@kanagawa-u.ac.jp

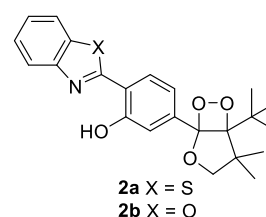
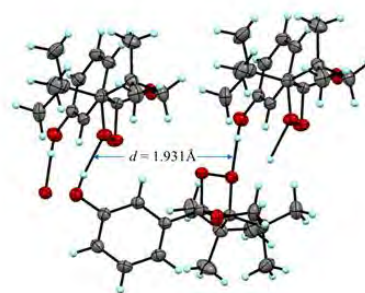
A 3-hydroxyphenyl-substituted bicyclic dioxetane has very recently been found to undergo intermolecular hydrogen bonding-assisted CTID (charge-transfer-induced decomposition) with the accompanying bright blue light in crystalline state. On the other hand, bicyclic dioxetanes bearing a 4-(benzazol-2-yl)-3-hydroxyphenyl group thermally decomposed to give light due to intramolecular hydrogen bonding. We further designed and synthesized bicyclic dioxetanes bearing a 4-(benzazol-2-yl)-3,5-dihydroxyphenyl group and investigated their chemiluminescent thermal decomposition in solid state as well as base-induced decomposition in an aprotic polar solvent and thermal decomposition in apolar solvent.

1. 緒言

3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **1** に代表される1,2-ジオキセタンは非プロトン性溶媒中、塩基処理によって分子内電荷移動誘発分解 (CTID) を起こし、効率よく発光する (Scheme 1)。<sup>[1]</sup>



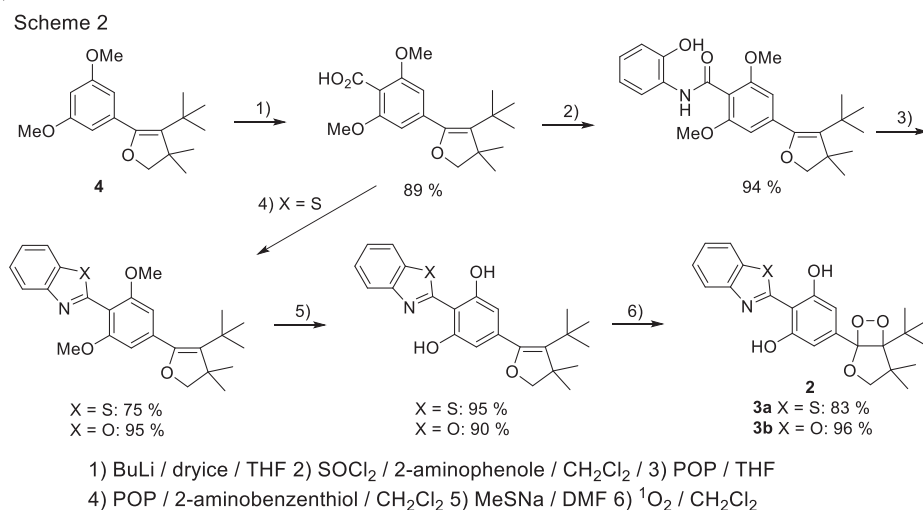
さらにジオキセタン **1** が結晶状態において加熱によりCTID型発光を示すことをごく最近見出した。この現象は、X線単結晶構造解析の結果より、ジオキセタン **1** のフェノール性ヒドロキシ基が近隣にある他のジオキセタン環の酸素との間に分子間水素結合を形成し、熱によりCTIDを誘発することによる (Figure 1)。即ち水素結合を介してフェノール性ヒドロキシ基のプロトン解離とジオキセタン環の不安定化が起こりCTID型の発光が起こると考えられた。<sup>[2]</sup> ここでは*p*-xyleneのような非極性溶媒中での加熱によりESIPT型の発光を示す4-ベンゾアゾリル-3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **2**<sup>[3]</sup>の固体状態での発光について調べた。さらに、分子内および分子間水素結合がともに可能な4-ベンゾアゾリル-3,5-ジヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **3** を合成し、3-ヒドロキシ体 **2a** を対照としながらそれらの



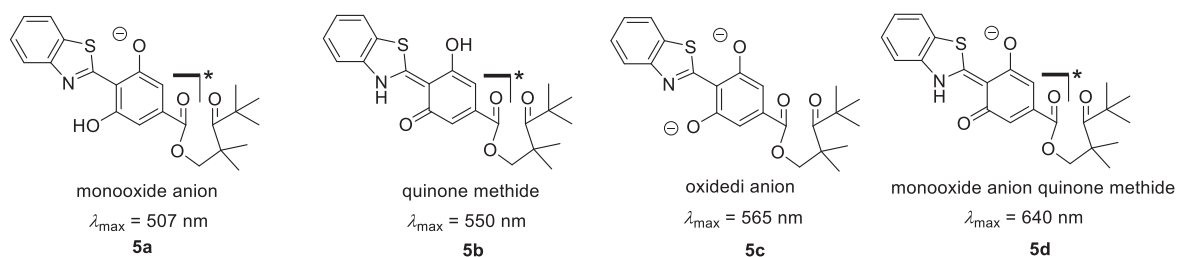
## 複素環化学討論会 (2016)、金沢

液相および固相での発光特性について調べた。ジオキセタン **3** は、3,5-ジメトキシフェニル置換ジヒドロフラン体 **4** より Scheme 2 に従って合成した。

得られた3,5-ジヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **3a** (X = S) についてまず基本となる溶液中の塩基誘



発分解であるTBAF/CH<sub>3</sub>CN系での発光特性を調べたところ、用いる塩基の量により異なる発光を示した。塩基が20当量以上の場合、下図に示した $\lambda_{\max} = 565$  nmのジアニオン **5c** からの発光が起こるのに対し、塩基が5当量以下の場合 $\lambda_{\max} = 507$  nmと640 nmの2つの発光を示した。これらはモノアニオン **5a** から、そしてさらにESIPTが進行したモノオキシドアニオンキノンメチド **5d** からの発光と考えられた。一方、*p*-xylene



を用いた100°Cでの熱分解では $\lambda_{\max} = 550$  nmの発光、すなわちESIPTに基づく中性キノンメチド **5b** からの発光となった。一方、対応するモノヒドロキシ体 **2a**

のTBAF/CH<sub>3</sub>CN系および*p*-xylene中の熱分解では $\lambda_{\max} = 492$  nmおよび536 nmの発光を示す。このことから5位に導入したヒドロキシ基により発光は約15 nm長波長側にシフトすることがわかる。

モノヒドロキシ体 **2a** およびジヒドロキシ体 **3a** は結晶状態での加熱により $\lambda_{\max} = 548$  nmおよび545 nmの発光を示す。これは*p*-xylene中での加熱により生成する中性キノンメチドに対応する発光を示すことが分かった(Figure 2)。他のアゾール系についても報告する。

参考文献

[1]Matsumoto, M.; Watanabe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn, Accounts.*, **2005**, 78, 1889-1920.

[2]Watanabe, N.; Takatsuka, H.; Ijuin, H. K.; Wakatsuki, A.; Matsumoto, M. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2558-2562

[3]Tanimura, M.; Watanabe, N.; Ijuin, H. K.; Matsumoto, M. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 902-908

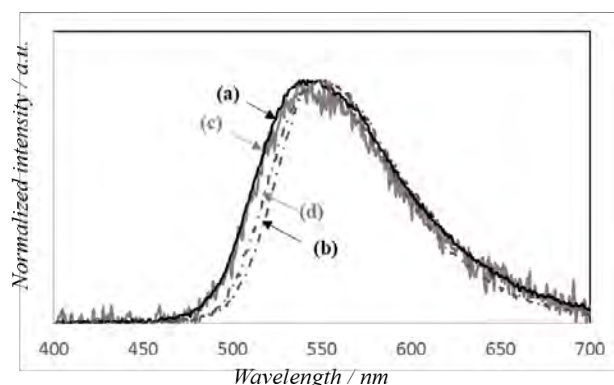


Figure 2. Chemiluminescence spectra of dioxetane **2a** and **3a**  
(a) for TD of **2a** in solid state. (b) for TD of **2a** in *p*-xylene.  
(c) for TD of **3a** in solid state. (d) for TD of **3a** in *p*-xylene.  
(TD: Thermal decomposition)