

平成 24 (2012) 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6件）

#### **3rd International Symposium on Creation of Functional Materials -Coordination Chemistry at the Front- (Strategic Initiative (A), University of Tsukuba), Tsukuba, Japan (2012)**

Daisuke Uemura

Lovely Natural Products in the Marine Chest

#### **International Symposium on Natural Products Chemistry and Chemical Biology**

中国、杭州 (2012)

Daisuke Uemura

Intriguing Natural Products from Marine Sources

#### **International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012), Sendai, Japan (2012)**

Tadashi Sugawara, Kensuke Kurihara, Taro Toyota, Kentaro Suzuki

Vesicular Transport of Depleted Ingredients to a Self-reproduced Model Protocell

#### **2nd Discussion Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials, Sapporo, Japan (2012)**

Tadashi Sugawara

Plenary Lecture, PlenaProposal of an Evolvable Protocell

#### **2012 Exchange Symposium for Kanagawa University – National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2012)**

Tadashi Sugawara

Giant Vesicle-based Sustainable Protocell

#### **40th Annual Conference of North American Thermal Analysis Society, Orlando, Florida, USA (2012)**

Yuko Nishimoto

Detection of Water State in Methylcellulose Thermo Reversible Hydrogels using Melting of a Eutectic

**国際学会（一般講演、全 40 件）**

**EMBO Symposium on Microbial Sulfur Metabolism, Noorewijkerhout, Netherlands (2012)**

Hidehiro Sakurai, Takuro Ogawa, Michiko Shiga, Shouko Koike, Daisuke Seo, Kazuhito Inoue

Inorganic sulfur oxidizing system of the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*

**The 9th Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference, Kochi, Japan (2012)**

Hidehiro Sakurai, Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Kazuhito Inoue

A scheme for large-scale photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria

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

Creation of a mutant selectively expressing V-type nitiogenase from the *Anabaena* sp. strain PCC 7422 hydrogenase mutant ( $\Delta$ HupL)

Midoro Fukushima, Sayaka Kotaka, Naoaki Tsutsui, Marcy N, Wilder, Kiyoshi Asahina, Susumu Izumi, Tsuyoshi Ohira

Isolation and characterization of vitellogenesis-inhibiting hormones from the shiba shrimp *Metapenaeus joyneri*

**International Symposium on Phototrophic Prokaryotes, Porto, Portugal (2012)**

Hidehiro Sakurai, Masaharu Kitashima, Hajime Masukawa, Kazuhito Inoue

Our challenges for economic photobiological production of H<sub>2</sub> utilizing mariculture-raised cyanobacteria

Hajime Masukawa, Kazuhito Inoue, Hidehiro Sakurai, Robert P. Hausinger

Genetic Manipulation of *Anabaena* sp. PCC 7120 Nitrogenase to enhance Photobiological Hydrogen Production

**The 39th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC), Nagoya, Japan (2012)**

Vladimir Sychrovsky, Michal Straka, Ladislav Benda, Petr Bour, Tomomi Uchiyama, Takashi Miura, Hideo Takeuchi, Takenori Dairaku, Tomoyuki Komuro, Takuya Kawamura, Yoshinori Kondo, Akira Ono, Itaru Okamoto, Yoshiyuki Tanaka

Metallophilic attraction in mercury-mediated nucleic acids base pairs and their characterization with Raman spectroscopy

Hiroyuki Yabe, Syunichi Takasaki, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis and metal ion binding properties of uracil (thymine) dimers

Akihiro Mita, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis of oligodeoxyribonucleotides having ester groups

Kaoru Arakawa, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis of oligodeoxyribonucleotides carrying metal ion binding residues

Takahito Tomori, Naoki Sagawa, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis of short oligonucleotides having bio-degradable protecting groups

Tatsuya Funai, Yuki Miyazaki, Megumi Aotani, Eriko Yamaguchi, Osamu Nakagawa, Shun-ichi Wada, Hidetaka Torigoe, Akira Ono, Hidehito Urata

Silver(I) Ion-Mediated Cytosine-Adenine Base Pairs Recognized by DNA polymerases

### **XX International Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, Montreal, Canada (2012)**

Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Itaru Okamoto, Akira Ono

Efficient Synthesis of Oligonucleotides Consisting of Phosphodiester and Phosphotriester Linkages

Kentaro Ohno, Akira Ono, Itaru Okamoto

Preparation of a Novel RNA Detecting Probe which Increase Fluorescent Intensity by Binding to the 3'-End of a Target RNA

Syunichi Takasaki, Hiroyuki Yabe, Itaru Okamoto, Akira Ono

Synthesis and Metal-Ion Binding Properties of a Thymine Dimer Unit

### **40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, Spain (2012)**

Tatsuya Kawamoto, Manabu Mitsuhashi, Yuhei Miyazaki

Hydrogen Production from Water Using Nickel Complex with Non-innocent Ligand

Yukino Taniguchi, Yuhei Miyazaki, Tatsuya Kawamoto

Synthesis of Platinum(II) Complexes with Benzothiazole Derivatives as Photosensitizing Agents

Yuhei Miyazaki, Wasuke Mori, Tatsuya Kawamoto

Synthesis, Identifications, and Properties of Metal-Organic Frameworks With Pd Complex Ligand

### **15th International Conference on Catalysis (15-ICC), Munich, Germany (2012)**

Shuichi Naito, Tetsu Itou, Ryou Watanabe and Akihiro Yoshida

Mechanistic Study of NO<sub>x</sub> Storage and Reduction Behavior by In situ XPS and FT-IR over Pt/K/CeO<sub>2</sub> and Pt/K/ZrO<sub>2</sub> NSR Catalysts

Toshiaki Nozawa, Y. Mizukoshi, Akihiro Yoshida and Shuichi Naito  
Marked Effect of Re Addition upon Aqueous Phase Reforming of Ethanol over TiO<sub>2</sub>  
Supported Ir and Rh Catalysts

**7th International Conference on Environmental catalysis, Lyon, France (2012)**

Shuichi Naito, Toshiaki Nozawa, Yuichi Mizukoshi, and Akihiro Yoshida  
Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts

**20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan (2012)**

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Yusuke Kimura, Akane Takai  
Efficient Mineralization of a Cyclic Perfluoroalkyl Surfactant in Subcritical and  
Supercritical water

**Green Solvents for Synthesis 2013, Advanced Concepts for Solution Phase  
Chemistry and Processes, Boppard, Germany (2012)**

Hisao Hori, Yoshinari Noda, Akihiro Takahashi, Takehiko Sakamoto  
Decomposition of Fluorinated Ionic Liquids to Fluoride Ions in Subcritical and  
Supercritical Water

**2012 The Crustacean Society Summer Meeting, Athens, Greece (2012)**

Sayaka Kotaka, Naoya Saito, Tsuyoshi Ohira  
Gene silencing of an androgenic gland hormone (AGH) in the terrestrial isopod  
*Armadillidium vulgare* by RNA interference (RNAi)

**International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference  
(IACIS2012), Sendai, Japan (2012)**

Yumi Kan, Kensuke Kurihara, Taro Toyota, Masayuki Imai, Tadashi Sugawara  
Correlation between Membrane Composition and Mode of Division in Giant  
Vesicle-based Model Protocell

**The 12th Joint MMM/Intermag Conference, Illinois, USA (2013)**

M. Iwasaka, Y. Mizukawa, K. Suzuki, T. Toyota, T. Sugawara  
Biaxial Alignment Control of Hexagonal Organic Crystals by Diamagnetic Torques

**IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012),  
Yokohama, Japan (2012)**

T. Tsugoshi, Y. Mishima, Y. Nishimoto, and N. Saito

Polymer Discrimination Using Skimmer Interface-Connected [TG/DTA]/

[Ion Attachment Ionization-TOFMS]

S. Yamada, Y. Takayama, S. Onuki, Y. Miyazaki, T. Okabe, T. Tsugoshi, Y. Nishimoto  
VOC-Adsorption and Desorption Properties of Charcoal and Woodceramics Prepared  
from Apple waste

Y. Uehara, E. Shimoda, and Y. Nishimoto

Water State in Methylcellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and  
Polyethylene glycol

Y. Takayama, K. Utsumi, M. Tani, Y. Sasaki, J. Inagaki, F. Tanaka, Y. Nishimoto  
Analytical Study for Deodorization and Bactericidal Effects of Fine Water Droplets  
Generated by Electrostatic Atomization

**15th ICTAC (International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry),  
Osaka, Japan (2012)**

Y. Shimizu, H. Abe, R. Ozao, H. Kawaji, S. Kidokoro, T. Kimura, N. Koga,

Y. Sawada, Y. Nishimoto, A. Yamazaki, H. Yoshida, H. Kato

Round Robin Test on Validation of Cyclohexane as a Reference Material for  
Calibration of Differential Scanning Calorimeter

R. Ozao, Y. Shimizu, H. Abe, H. Kawaji, S. Kidokoro, T. Kimura, N. Koga,

Y. Sawada, Y. Nishimoto, A. Yamazaki, H. Yoshida, H. Kato

Standardization Working Group of ICTAC -Reviews and Prospects

S. Yamada, Y. Takayama, Y. Miyazaki, T. Tsugoshi, T. Okabe, Y. Nishimoto  
VOC-adsorption and desorption properties of charcoal and steam activated charcoal  
prepared from apple waste and sawdust

Y. Uehara, E. Shimoda, K. Shibata, Y. Nishimoto

Water State in Methylcellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and  
Polyethylene glycol

Y. Nishimoto, Y. Takayama, Y. Mishima, T. Tsugoshi, T. Okabe

Investigation of VOC-adsorption and desorption properties of woodceramics using  
EGA-IA QMS and TG-DTA/IA-TOF MS

**19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto, Japan (2012)**

H. K. Ijuin, M. Ohashi, M. Tanimura, N. Watanabe and M. Matsumoto

Marked difference in fragmentation pathway between chemi-excitation and  
collision-induced excitation of CT-induced decomposition products of dioxetanes in

negative-mode MALDI-TOF-MS/MS

**International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials, Yokohama, Japan (2012)**

Shigeharu Ito, Masayuki Watanabe, Miwa Saito and Hiroshi Yamamura

Electrical properties of new brownmillerite-type  $Ba_2M_{2-x}(M'Zr)_xO_5$  system (M = In, Yb; M' = Zn, Mg)

**2012 Exchange Symposium for Kanagawa University – National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2012)**

Junya Nishiyama, Yoshimasa Makita, Nobuhiro Kihara

Syntheses and properties of Rotaxane for the One-directional Translation of Wheel on the Axle

Kota Banzai

The analysis of *cis*-regulatory elements that direct *ChAT* gene expression in the silkworm, *Bombyx mori*.

**The 9th SPSJ International Polymer Conference, Kobe, Japan (2012)**

Masataka Nojima, Yoshihiro Ohta, and Tsutomu Yokozawa

Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Aromatic Monomers Containing C-C double bond

**国内学会（招待講演、全9件）**

静岡大学理学部 JST 「未来の科学者養成講座」、「静岡サイエンススクール」、静岡 (2012)

上村大輔

創薬シーズを海に求めて

エーザイ乳腺フォーラム –ハラヴェンのルーツを探る–、東京（虎ノ門病院） (2012)

上村大輔

クロイソカイメンとハリコンドリン B

エーザイ化学療法カンファレンス –ハラヴェンのルーツを探る–、東京（がん研究会がん研究所「吉田講堂」） (2012)

上村大輔

クロイソカイメンとハリコンドリン B

有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウム千葉 2012、千葉（千葉大学医薬系総合研究棟 II 薬学部 120 周年記念講堂）（2012）

上村大輔

天然医薬リードを海に求めて

エーザイ主催「ハラヴェン発売 1 周年記念講演会」、横浜（ベイシェラトンホテル）（2013）

上村大輔

ハリコンドリン B の発見

エーザイ主催「Meet The Expert 第 1 報」、名古屋（名古屋大学医学部）（2013）

上村大輔

ハリコンドリン B の発見

第 8 回理研「バイオのものづくり」シンポジウム（理化学研究所・和光キャンパス）（2013）

小野晶

核酸構造を利用する材料開発

第23回基礎有機化学討論会（2012）、京都

菅原正

分子システムとしてみた生体機能—自己複製、自己生産、自律運動—

第35回日本分子生物学会年会，セッション「自己組織化と生命：分子と生命をつなぐ架け橋」、福岡

菅原正、栗原顕輔、豊田太郎、鈴木健太郎

Sustainable Model of Giant Vesicle-based Protocell

国内学会（一般講演、144 件）

日本植物学会 第 76 回大会（2012）、姫路

北島正治、増川一、櫻井英博、井上和仁

柔軟プラスチックバッグを利用したシアノバクテリアによる水素生産性の検討

増川一、井上和仁、櫻井英博、Robert P. Hausinger

ラン藻のヘテロシスト形成頻度増大がニトロゲナーゼによる水素生産性に及ぼす影響

#### 第64回日本生物工学会大会 (2012)、神戸

増川一、井上和仁、櫻井英博、Robert P. Hausinger

ラン藻の光生物学的水素生産性向上に向けたヘテロシスト形成頻度の増大

#### 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合 第1回公開シンポジウム (2012)、東京

井上和仁

窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化

#### 第54回日本植物生理学会年会 (2013)、岡山

Shoko Koike, Yuki Homma, Daisuke Seo, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Effects of pretreatment of SoxYZ preparations with various reductants on subsequent thiosulfate oxidation activity of core TOMES in the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*.

北島正治、増川一、櫻井英博、井上和仁

柔軟プラスチックバッグを用いたシアノバクテリア改良株の光生物学的水素生産

#### 新規素材探索研究会第11回セミナー (2012)、横浜

大野修、千葉建彦、轟星児、吉村英明、丸範人、前川健、今川洋、山田薫、若宮淳志、末永聖武、上村大輔

クロイソカイメン由来新規セスキテルペンアルカロイドhalichonine類の構造と生物活性

山本啓太、丸範人、犬塚俊康、北村誠、Peter J. Schupp、上村大輔

サンゴ幼生変態誘導活性物質luminaolideの立体構造

阿部孝宏、久木田彬、秋山清隆、内藤隆之、上村大輔

クロイソカイメン由来メタゲノムライブラリーから単離した新規色素化合物の構造決定

増田駿、田中陽子、上村大輔

脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンのケミカルバイオロジー研究

#### 第2回CSJ化学フェスタ2012、東京

増田駿、鈴木祐太郎、丸範人、上村大輔

Lyngbyacyclamide A の合成研究

田中陽子、増田駿、川添嘉徳、上村大輔

脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンのケミカルバイオロジー研究

吉田拓也、野宮健司

金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しい金(I)クラスターカチオン種の形成

高山晃彦、野宮健司、力石紀子

L-アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性

松木悠介、坂井善隆、松永 諭、毛利有貴、野宮健司

チタン(IV)一置換 $\alpha$ -Keggin型ポリ酸塩単量体及び二量体の合成、分子構造とpHに依存性する単量体-二量体の平衡

野宮健司、青戸宏樹 (最優秀ポスター賞受賞)

Zr(IV)/Hf(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化

長田宏紀、石川晃央、佐久 惟、松木悠介、松永 諭、野宮健司

$\alpha$ -Keggin型シリコタンゲストレート欠損種でサンドイッチされたZr(IV)/Hf(IV)

二核稜共有及び面共有連結錯体の合成と分子構造

高倉 章、野宮健司、坂井善隆、太田和明、細谷恭章

ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩をルイス酸触媒とする向山アルドール反応

保田裕太、野宮健司、吉田拓也

金(I)/カルボン酸/ $PPh_3$ 系錯体と種々のポリ酸塩の反応による金(I)クラスターカチオン種の形成

#### 第54回天然有機化合物討論会 (2012)、東京

丸範人、増田駿、山本啓太、鈴木祐太郎、北村誠、Schupp Peter J.、山田薫、上村大輔

サンゴの生態に関与する特異な天然有機分子の多様性

#### 日本化学会第93春季年会 (2013)、滋賀

丸範人、山本啓太、北村誠、Schupp Peter J.、犬塚俊康、山田薫、上村大輔

サンゴ幼生変態誘引物質ルミナオライドの立体構造

阿部孝宏、久木田彬、秋山清隆、内藤隆之、上村大輔

クロイソカイメンメタゲノムからの色素生合成に関わる mono-oxygenase 遺伝子のクローニング

田中陽子、片桐佳祐、斉藤直紀、川添嘉徳、上村大輔

脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンのケミカルバイオロジー

増田駿、丸範人、上村大輔

環状ドデカペプチド *lyngbyacyclamide A* の合成研究

山本啓太、丸範人、川添嘉徳、上村大輔

クロイソカイメン由来の微量生物活性物質

横田佳祐、川添嘉徳、上村大輔

渦鞭毛藻の大量培養とシンビオイミンの生理活性

佐川直樹、友利貴人、岡本到、小野晶

生分解性リン酸保護基を結合した核酸の合成研究

大野健太郎、小野晶、岡本到

標的RNA 鎖3'末端と結合し蛍光強度が増加する新規RNA検出プローブの合成と性質

杉本真諭、岡本到、小野晶

DNA 二重鎖中のシトシン-シトシン塩基対とAg(I)イオンの結合

三觜学、小野岳士、吉田美喜子、宮崎雄平、片岡祐介、川本達也

ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体による水からの光水素発生

吉田拓也、野宮健司

金(I)/カルボン酸/ $P(m-FPh)_3$ 系錯体とKeggin型ポリオキソメタレートの反応による新しいクラスター間化合物の合成

松木悠介、松永諭、坂井善隆、毛利有貴、野宮健司

チタン(IV)一置換Keggin型ポリ酸塩単量体および二量体の合成、分子構造と単量体-二量体のpHに依存した相互変換

阿部稜司、松永諭、野宮健司

末端カルボキシ基を有するオルガノシリル基担持Keggin型ポリ酸塩を配位子とした鉄三核錯体の合成

長田宏紀、松永諭、野宮健司

$\beta$ -Keggin型シリコタングステート一欠損種でサンドイッチされたZr(IV)/Hf(IV)

二核稜共有および面共有連結錯体の合成と分子構造

井上ちさと、力石紀子、吉田拓也、伊能小百合、高山晃彦、野宮健司

L-リシン銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

古越裕也、力石紀子、伊能小百合、高山晃彦、野宮健司

ポリフルオロ安息香酸銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

中澤順、寺田昇太、山田将来、引地史郎

ニッケル-*m*CPBA 錯体の酸化活性

中水彩可、中澤順、引地史郎

Tp 配位子のシリカゲルへの固定化法とその応用

土井雄馬、中澤順、引地史郎

多座ピリジルアミン配位子を用いた均一および不均一系錯体触媒の酸化特性

堀 久男、坂本峻彦、吉川 遥、大村健太、藤田智行、森澤義富

高温高压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

菅悠美、栗原顕輔、豊田太郎、今井正幸、菅原正

DNA の鎖長が及ぼすベシクル自己生産ダイナミクスへの影響

鈴木健太郎、中島拓磨、菅原正

内封ベシクルによって区分けされた二重ベシクルの調整

大倉優作、栗原顕輔、豊田太郎、高倉克人、鈴木健太郎、菅原正

双性イオン型両親媒性分子の合成とベシクル形成

尾又清登、豊田太郎、松下未知雄、鈴木健太郎、菅原正

酸化還元活性のあるワイヤー分子で連結した金ナノ粒子ネットワーク

栗原顕輔、大倉優作、菅悠美、鈴木健太郎、豊田太郎、菅原正

ベシクル型人工細胞の継代的増殖

山田早季、片岡祐介、齋藤圭祐、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子

木綿炭の VOC 吸脱着特性と水蒸気賦活の影響

青柳佑希、山田早季、高岡真美、西本右子

刀剣研磨に用いる天然砥石の分析

山田早季、白石拓人、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子

廃材を原料とする炭及びウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性

佐々木雄也、岩沢篤郎、西本右子

次亜塩素酸のアミノ酸への作用に対する pH の影響-3

高塚光、渡辺信子、伊集院久子、松本正勝

ヒドロキシアリール置換ジオキセタンのトポケミルミネセンス

渡辺信子、入江花風、伊集院久子、山口和夫、松本正勝

$\omega$ -位を官能基化したリンカーで修飾されたジオキセタン型化学発光化合物

重田紗季江、品田麻実、中島愛乃、伊集院久子、渡辺信子、浅見崇比呂、松本正勝

コハクオナジマイマイの黄色蛍光物質

杉山佳代、渡辺信子、伊集院久子、松本正勝

環構造で立体を規制したレチクリン誘導体の分子内酸化カップリング

杉山雄樹、藤本貴大、桜田哲哉、岡本専太郎

1,6-ジインの Ni 触媒による重合反応挙動

藤本貴大、杉山雄樹、桜田哲哉、岡本専太郎

コバルト触媒によるシリルアセチレンの内部アルキンへの付加

田中輝彦、石田卓也、藤田広一、中西健人、加部義夫  
N-アシル置換穴あきフラーレンの合成と常温常圧における水内包  
西山淳也、牧田佳真、木原伸浩  
輪の一方向移動可能なロタキサンの合成と性質  
野嶋雅貴、太田佳宏、横澤勉  
炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーにおける触媒移動型連鎖縮合重  
合性の検討

### 錯体化学会第62回討論会 (2012)、富山

広瀬りさ、小宮啓、和田佳亮、宮崎雄平、川本達也  
硫黄架橋環状六核骨格を有する銅錯体の合成と性質  
高橋航、四ツ家大祥、宮崎雄平、川本達也  
環状八核銅錯体と分子状酸素との反応による硫黄架橋銅二核錯体の形成と性質  
三觜学、林佑希子、吉田美喜子、宮崎雄平、川本達也  
水の光還元反応におけるノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体の触媒  
作用  
小野岳士、川本達也  
ノンイノセントな配位子を有する錯体から導かれたN,S配位のニッケル(III)錯体  
野宮健司、力石紀子、高山晃彦、伊能小百合、吉川理絵  
L-アルギニン配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性  
吉田拓也、野宮健司  
金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しい金  
(I)クラスターカチオン種の形成と構造  
高久祥子、松木悠介、松永 諭、野宮健司  
Dawson型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体にカチオン性有機金属種を担持新  
規化合物の合成  
長田宏紀、青戸宏樹、松永 諭、野宮健司  
 $\alpha$ -Keggin型シリコタンゲステート一欠損種でサンドイッチされたZr(IV)二核ペ  
ルオキシ基配位ポリ酸塩の合成と分子構造  
中澤順、引地史郎  
ニッケル錯体による触媒的アルカン酸化とアシルペルオキシ中間体の同定  
金澤佑太、小松崎祐介、小松崎秀人、中澤順、穠田宗隆、引地史郎  
酸素活性化による金属チオアセタト錯体の硫黄酸化とC-S結合開裂  
土井雄馬、堀朋彬、中澤順、引地史郎  
多座ピリジルアミン配位子を用いた均一および不均一系錯体触媒の酸化特性  
鶴田智広、栗田真唯子、中澤順、引地史郎

カルボキシ基をリンカーとするイミダゾリルポレート配位子固定化錯体触媒の開発

千葉洋輔、中澤順、引地史郎

イミダゾリルポレート配位子を用いた配位不飽和な単核金属錯体の合成と酸化反応特性の検討

中水彩可、葛西健志、中澤順、引地史郎

ホウ素含有アニオン性ポレート配位子を有する固定化錯体触媒の開発

大槻大史、江口裕、小澤和幸、貴志礼文、小松崎秀人、中澤順、穂田宗隆、引地史郎

コバルト(II)スーパーオキシ錯体の合成・性質・基質酸化能

羽沢彰吾、高野与一、小松崎秀人、中澤順、穂田宗隆、引地史郎

窒素系三座配位子を有する種々金属カテコラト錯体の合成とそのカテコール環の酸化挙動

#### 第110回触媒討論会 (2012)、福岡

吉田暁弘、奥山高志、斎藤直樹、森吉永、内藤周弼

水素化マグネシウム上での水素吸放出に対する共役系炭素材料の添加効果

森吉永、大野直道、古屋佳、吉田暁弘、内藤周弼

ポリパラフェニレンと水素化リチウムの複合化による新規水素貯蔵材料の開発とその反応機構の検討

野澤寿章、水越優一、吉田暁弘、内藤周弼

種々の担持 8-10 族金属触媒による酢酸水溶液からの水素生成反応における金属粒子径依存性

伊藤哲、渡邊嶺、梶山貴大、崎山佳那子、吉田暁弘、内藤周弼

CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 KNO<sub>3</sub> 添加 Pt, Co, Cu 触媒上での NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応

鈴木洋平、三橋達也、吉田暁弘、内藤周弼

担持 8-10 族金属触媒上でのエタノールからの 1-ブタノール合成における最適反応条件の探索とエタノールと 2-プロパノールを原料とする C5 化合物の合成

中澤順、明石昂大、引地史郎

NNO型β-ketiminate配位子を有する固定化鉄錯体の構造と酸化触媒特性

#### 第111回触媒討論会 (2013)、大阪

佐藤隆介、吉田暁弘、内藤周弼

不均一系不斉触媒調製のためのメソポーラスシリカ細孔内へのペプチド導入法の開発

新垣知次、吉田暁弘、内藤周弼

メソポーラスアルミナおよびメソポーラスセリア担持 Rh 触媒上での CO の水素化反応

中澤順、寺田昇太、山田将来、引地史郎

ニッケル-*m*CPBA 錯体の酸化活性

### 日本防菌防黴学会第39回年次大会 (2012)、東京

高山晃彦、野宮健司、力石紀子、吉川理絵、伊能小百合

*L*-アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

野宮健司、力石紀子、吉川理絵、柳田貢助、伊能小百合、高木由貴、高山晃彦

*L*-ヒスチジンを配位子とするアニオン性三核銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

伊能小百合、野宮健司、力石紀子、高山晃彦、高木由貴

*L*-グルタミン酸を配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

佐々木雄也、内海恭兵、岩沢篤郎、西本右子

電解水中の活性酸素種とその測定法

佐々木雄也、内海恭兵、高山与貴、稲垣純、岩沢篤郎、西本右子

静電霧化により生成した微小水滴中の除菌及び脱臭効果に関する基礎検討

### 第45回酸化反応討論会 (2012)、名古屋

中澤順、引地史郎

ニッケル-*m*CPBA錯体の同定とその反応性

千葉洋輔、中澤順、引地史郎

N5ドナーセットからなる単核非ヘムFe(II)およびCo(II)錯体の酸素親和性および酸化反応特性の制御

鶴田智広、中澤順、引地史郎

非ヘム金属酵素に類似した活性点構造を与えるアニオン性キレート配位子を用いた固定化錯体触媒の開発とその酸化触媒特性

### 第21回環境化学討論会 (2012)、松山

堀 久男、田辺貴嗣、粕谷美有

金属を還元剤として用いた過塩素酸イオンの温水分解

### 2012年光化学討論会 (2012)、東京

石黒敦志、中島康平、前田紀仁、佐野泰三、堀 久男

酸化タンゲ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

柏原祐太、平田善則

PVAフィルム中のジフェニルアセチレンからtrans-スチルベンへのエネルギー移動

松本正勝、川島英久、高塚光、渡辺信子、伊集院久子、藤木道也

大きなヘリシティを有する光学活性なオキシアリール置換ジオキセタンの設計・合成とそれらの円偏光発光

松本海里、小田切洋介、菅原健太、渡辺信子、伊集院久子、松本正勝

4-(ベンゾアゾール-2-イル)-3-ヒドロキシフェニル基を有する双環性ジオキセタンのトポケミルミネッセンス

川島英久、高塚光、渡辺信子、伊集院久子、藤木道也、松本正勝

大きなヘリシティを有する光学活性なビアリール置換ジオキセタンの円偏光化学発光

高塚光、渡辺信子、伊集院久子、松本正勝

オリゴアリール置換ジオキセタンの合成とその化学発光

渡辺信子、小栗あずさ、堀越美帆、高塚光、伊集院久子、松本正勝

メターオキシフェニル置換ジオキセタンの分解発光とエミッターの蛍光との間のスペクトルの乖離現象の再検討

#### **第43回日本水環境学会年会 (2013)、大阪**

堀 久男、野田佳成、高橋明弘、坂本峻彦

フッ素系イオン液体の亜臨界水分解

#### **電気化学会第 80 回大会 (2013)、仙台**

津田喬史、Govindachetty Saravanan、小林玄器、松本 太

白金系金属間化合物担持光触媒の合成

#### **表面技術協会第 127 回講演大会 (2013)、南埼玉**

森田雄二、河野智洋、小林玄器、佐藤祐一、松本 太

電気化学反応を用いたマイクロ自立移動体の開発

#### **日本分析化学会第 61 年会 (2012)、金沢**

鈴木智弘、天野 力

ペンタノールクラスターの IR と NMR

三島有二、宮下康夫、森剛史、津越敬寿、齊藤直昭、西本右子、三井利幸

TG/PI-QMSによる樹脂製品分析・評価のためのデータ解析ソフトウェアの開発

西本右子、高岡真美、山田早季、藤代興里、高橋一夫、岸證、友瀧満広

刀剣研磨に用いる天然砥石の成分分析

山田早季、高山与樹、宮崎雄平、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子  
廃材を原料とする炭のVOC吸脱着特性に対する水蒸気賦活の影響（2）

**平成 24 年度日本水産学会秋季大会（2012）、山口**

川又龍也、奥村卓二、大平剛

クルマエビ卵黄形成抑制ホルモンの RNA 干渉による遺伝子ノックダウン

福島翠、星野遼、朝比奈潔、水藤勝喜、大平剛

クルマエビの成熟制御因子の探索

**第 37 回日本比較内分泌学会大会（2012）、福井**

甲高彩華、齊藤直也、長谷川由利子、大平剛

オカダンゴムシ造雄腺ホルモン (Arv-AGH) の RNA 干渉による遺伝子ノックダウン

**平成 25 年度日本水産学会春季大会（2013）、東京**

大内俊人、甲高彩華、大平剛

組換えイソスジェビ造雄腺ホルモン様分子の作製

杉岡浩行、鶴岡慎哉、石坂紀子、朝比奈潔、大平剛

クルマエビ造雄腺ホルモン様分子の組織学的な局在解析

**第6回分子科学討論会（2012）、東京**

栗原顕輔、菅悠美、大倉優作、鈴木健太郎、豊田太郎、菅原正

ジャイアントベシクル型人工細胞の継代的増殖を目指した基質補給条件の最適化

鈴木健太郎、網干亮、大倉優作、栗原顕輔、豊田太郎、菅原正

リン脂質の酸解離平衡を利用したベシクル内部への物質輸送

伊藤卓郎、鈴木健太郎、豊田太郎、樋口弘行、松下未知雄、菅原正

両極性分子で作製したFET構造に見られる電子・格子緩和の分子論的理解

笹本千怜、志村 亮、松原世明

補体たんぱく質C3が抗原を捕捉する際の結合機構に関する理論研究

浅井早織、神田篤人、松原世明

大規模分子系における環境の熱運動の効果に関する理論研究

小川耕平、手島拓哉、松原世明

化学反応における環境の熱運動の効果に関する理論研究

### 第23回基礎有機化学討論会 (2012)、京都

尾又清登、豊田太郎、松下未知雄、鈴木健太郎、菅原正  
酸化還元活性のあるワイヤー分子で連結した金ナノ粒子ネットワークの構築  
大倉優作、栗原顕輔、豊田太郎、高倉克人、菅原正  
双性イオン型膜分子の合成とベシクル形成  
西山淳也、牧田佳真、木原伸浩  
輪の一方向移動可能なロタキサンの合成と性質

### 第50回日本生物物理学会年会 (2012)、愛知

庄田耕一郎、菅原正、陶山明  
オイルフリーGUVに封入された分子演算システムRTRACS  
菅悠美、栗原顕輔、豊田太郎、今井正幸、菅原正  
PEG担持ジャイアントベシクルにおける膜組成と分裂様式の関係

### 第21回有機結晶シンポジウム (2012)、東京

伊藤卓郎、豊田太郎、松下未知雄、鈴木健太郎、樋口弘行、菅原正  
結晶内の両極性分子が示すキャリアのトラップおよび脱トラップ挙動の追跡

### 「細胞を創る」研究会5.0 (2012)、東京

栗原顕輔、菅悠美、大倉優作、鈴木健太郎、豊田太郎、菅原正  
ベシクル型人工細胞の継代的増殖を目指した基質補給条件の最適化  
庄田耕一郎、高橋慧、菅原正、陶山明  
生体分子反応システムを封入したオイルフリーGUV

### 化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会 (2013)、札幌

景山義之、池上智則、梶優太、谷掛成歩、鈴木健太郎、菅原正、武田定  
オレイン酸の自己集合挙動における添加分子の効果

### 第72回分析化学討論会 (2012)、鹿児島

三島有二、津越敬寿、西本右子、齊藤直明  
スキマーインターフェース接続[TG/DTA]/[IA-TOFMS]による結晶バンドの製品  
識別  
三島有二、津越敬寿、西本右子、齊藤直明  
イオン付着イオン化質量分析法による樹脂製品中の添加剤のスクリーニング分  
析  
山田早季、高山与樹、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子

廃材を原料とする炭のVOC吸脱着特性に対する水蒸気賦活の影響

上原弓弦、下田瑛太、西本右子

メチルセルロースヒドロゲル中の水の状態に対する塩及びポリエチレングリコールの影響 2

安富真央、佐々木雄也、岩沢篤郎、西本右子

次亜塩素酸を含有する電解水の殺菌機構に関する基礎検討ー各種アミノ酸との相互作用ー

#### 第17回高分子分析討論会 (2012)、名古屋

下田瑛太、上原弓弦、西本右子

メチルセルロースヒドロゲルに対する塩及びポリエチレングリコールの影響

西本右子、山田早季、下田瑛太、上原弓弦

親水性高分子の熱特性に対する紫外線照射の影響

#### 第48回熱測定討論会 (2012)、大阪

山田早季、小貫聖美、高山与樹、岡部敏弘、津越敬寿、西本右子

循環型ウッドセラミックスのVOC吸脱着特性評価

#### 第 42 回複素環化学討論会 (2012)、京都

杉山佳代、入江花風、渡辺信子、伊集院久子、松本正勝

立体的に規制したレチクリン誘導体の分子内酸化カップリング

#### 生物発光化学発光研究会 第 29 回学術講演会、東京

重田紗季江、品田麻美、中島愛乃、石井雅子、伊集院久子、渡辺信子、浅見崇比呂、松本正勝 (ポスター賞受賞)

コハクオナジマイマイの黄色蛍光物質に関する研究

#### 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012)、名古屋

伊藤滋啓、齋藤美和、山村博

新規複合ブラウンミラライト化合物  $Ba_2M_{2-x}(ZnZr)_xO_5$  系の合成と電気的特性  
( $M=In^{3+}, Yb^{3+}$ )

竹本寛直、齋藤美和、山村博

$Zn_{1-x-y}Ga_xIn_yO$  系における熱発電特性

#### 第59回有機金属化学討論会 (2012)、大阪

杉山雄樹、桜田哲哉、岡本専太郎

アルキン[2+2+2]環化付加反応による連鎖重合および自発的ブロック共重合

桜田哲哉、杉山雄樹、松野千加士、岡本専太郎

フタル酸エステル添加によるアルキン[2+2+2]環化付加コバルト触媒の活性化

### 第9回日本熱電学会学術講演会 (2012)、東京

川上博司、竹本寛直、斉藤美和、山村博、磯田幸宏、篠原嘉一

CaMnO<sub>3</sub>系熱電材料へのAサイト欠陥導入の効果

### 日本化学会生体機能関連化学部会若手の会第24回サマースクール (2012)、福岡

西山淳也、牧田佳真、木原伸浩

輪の一方向移動可能なロタキサンの合成と性質

### 第61回高分子学会年次大会 (2012)、横浜

野嶋雅貴、太田佳宏、横澤勉

鈴木-宮浦カップリング重合を用いたポリ(p-フェニレンビニレン)合成におけるPd触媒移動型連鎖縮合重合の検討

斎藤綾佑、野嶋雅貴、太田佳宏、横澤勉

ポリ(フェニレンビニレン)合成におけるHeckカップリング重合の連鎖重合性の検討

### 第61回高分子討論会 (2012)、名古屋

野嶋雅貴、太田佳宏、横澤勉

炭素-炭素二重結合を有する芳香族モノマーにおける触媒移動型連鎖縮合重合の検討

### 日本動物学会第83回大会 (2012)、大阪

坂西綱太、安達健、泉進

カイコのコリンアセチル基転移酵素 (ChAT) 遺伝子の発現調節機構の解析

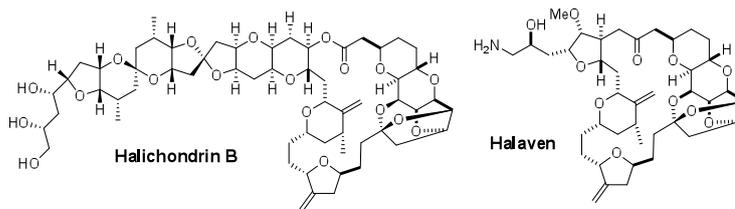
## Drug Lead Discovery-Present and Future

Daisuke Uemura

*Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1293, Japan*

Many compounds with surprisingly unique structures and marvelous 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* and was shown to have antitumor activity in 1986. The natural product showed a novel mechanism of action that disrupts the dynamics of tubulin polymerization, which makes it an interesting candidate for cancer therapy. However, developmental studies were hindered because of its limited availability. The complete synthesis of halichondrin B led to a turning point in 1992. This achievement made available a sufficient amount of material for future studies and made possible an examination of the structure-activity relationship, which revealed that a macrocyclic lactone moiety is essential for this activity. Finally, this moiety is now available on the market as the breast cancer drug Halaven, which offers hope to end-stage patients.



The total synthesis or large-scale culture of organisms can satisfy the demands for sufficient amounts of natural products. However, some natural products are too complex to synthesize, and some organisms are hard to cultivate. To overcome these difficulties, an alternative approach, the metagenome-assisted production of natural products, has recently been developed. The primary producer of natural products must possess metabolic enzymes to synthesize them. In the metagenomic approach, genomic fragments are inserted into appropriate bacteria to express these metabolic enzymes and to synthesize the natural products. We isolated the genes of symbiotic bacteria from the black sponge, *H. okadai*, and established a 160,000 fosmid library with an average length of 30 kbp to produce halichondrins, okadaic acid, and other compounds as leads for new drugs.

In our search for novel bioactive natural products, we recently identified two candidates for the treatment of osteoporosis and rheumatoid arthritis. Norzoanthamine, an alkaloid derived from *Zoanthus* sp., blocks the decrease in bone weight and density in mice. Symbioimine, a three-ring compound derived from a flatworm, inhibits the formation of osteoclasts from monocytes. These features encouraged us to develop two compounds as medications for the treatment of osteoporosis. In addition, norzoanthamine has been reported to interfere with the production of IL-6. Thus, this compound can be used for the treatment of rheumatoid arthritis.

In conclusion, we are conducting research aimed at discovering new leads that can be further developed into future medicines.

Title: **Intriguing Natural Products from Marine Sources**

Name of speaker(s): Daisuke Uemura

Affiliation: Faculty of Science, Kanagawa University

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

Abstract:

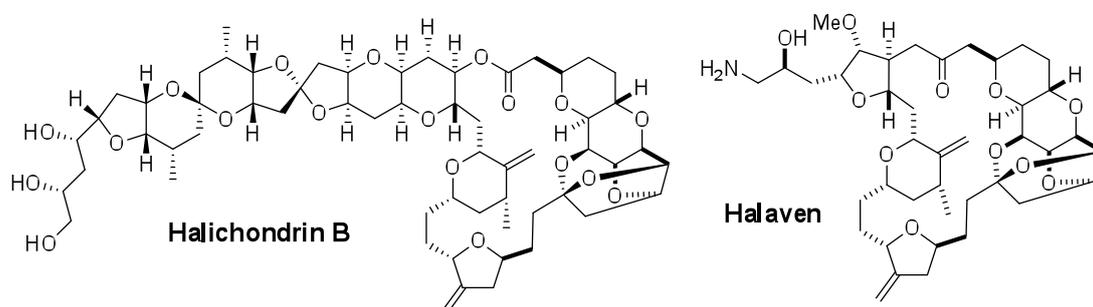
Many compounds with extraordinary chemical structures and brilliant bioactivities have been identified from marine organisms. In this presentation, I will describe the fascinating natural products I have been investigating to explore novel frontiers in both chemistry and bioscience. My presentation covers three main topics.

- 1. Halichondrin and metagenome-assisted production.**
- 2. Luminaolide, a metamorphosis enhancer in coral larvae**
- 3. Lyngbyacyclamides A and B, structure and total synthesis**

**1. Halichondrin and metagenome-assisted production**

Halichondrin B was isolated from the black sponge *Halichondria okadai*, in 1986. Interestingly, this polyether macrolide exhibited antitumor activity both *in vitro* and *in vivo*. The mechanism of action of halichondrin B was shown to be a novel one that disrupts the polymerization dynamics of tubulin, which makes this natural product an interesting candidate for the treatment of cancer. However, the difficulty of collecting sufficient material (only 12.5mg from 600kg of sponge)

impaired studies for its development. The complete synthesis of halichondrin B in 1992 represented a breakthrough. The total synthesis also revealed that the activity resides in the macrocyclic lactone C1-C38 moiety. Ultimately, the moiety derivative was approved for the treatment of breast cancer in several countries and is now available on the market as the drug Halaven.

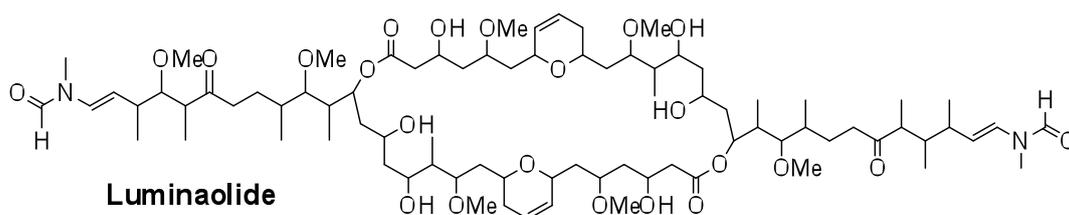


Although useful natural products such as halichondrins and okadaic acid have been isolated from extracts of *Halichondria okadai*, it is not clear whether the black sponge itself synthesizes these compounds. Recent studies have suggested that some as-yet-uncultivable symbiotic microorganisms are true sources of these compounds. Therefore, we isolated the genes of symbiotic bacteria in this black sponge and established a 160,000 fosmid library. I will discuss our marine meta-genome project in detail.

## 2. Luminaolide, a metamorphosis enhancer in coral larvae

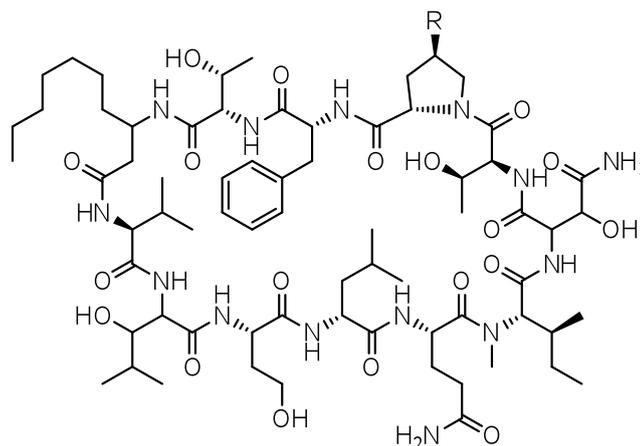
The settlement and metamorphosis of larvae of many marine invertebrates are known to be influenced by crustose coralline algae

(CCA). Some of these algae inhibit, while others induce, settlement and/or metamorphosis. In our search for bioactive substances in CCA, we found that fragments of coral rubble with the CCA *Hydrolithon reinboldii* induced larval metamorphosis in the scleractinian coral *Leptastrea purpurea*. Based on these observations, we isolated a novel macrodiolide, luminaolide, from *H. reinboldii* as a natural enhancer of larval metamorphosis by a simple bioassay with larvae of *L. purpurea*. This is the first example of a macrolide that enhances the metamorphosis of scleractinian coral larvae, and could help to protect coral reefs.



### 3. Lyngbyacyclamides A and B, structures and total synthesis

Cyanobacteria are photosynthetic prokaryotes and that are widely distributed throughout marine and terrestrial environments. Members of the marine cyanobacteria



genus *Lyngbya* are known to produce structurally interesting and biologically active secondary metabolites. We have purified new compounds lyngbyacyclamides A and B. The biological activities of these compounds are quite unique, since they show toxicity against B16 melanoma cells, but not brine shrimp. Efforts to synthesize these molecules are currently underway so that we can elucidate the mechanism of action of Lyngbyacyclamides.

#### References:

1. Exploratory research on bioactive natural products with a focus on biological phenomena., D. Uemura, Proc. Jpn. Acad., Ser. B, 86, 190-201 (2010)
2. Construction of a metagenomic library for the marine sponge, *Halichondria okadai*., T. Abe, F.P. Sahin, K. Akiyama, T. Naito, M. Kisigami, K. Miyamoto, Y. Sakakibara, and D. Uemura, Biosci. Biotechnol. Biochem., 76, 1233-1315 (2012)
3. Halichondrins-antitumor polyether macrolides from a marine sponge., Y. Hirata and D. Uemura, Pure Appl. Chem., 58, 701, (1986)

4. Luminaolide, a novel metamorphosis-enhancing macrodiolide for scleractinian coral larvae from crustose coralline algae., M. Kitamura, P. Schupp, Y. Nakano, D. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 50, 6606-6609 (2009)
5. Lyngbyacyclamides A and B, novel cytotoxic peptides from marine cyanobacteria *Lyngbya* sp., *Tetrahedron Lett.*, 51, 6384-6387 (2010)

This presentation is dedicated to the memory of the late Professor Youji Sakagami

## Vesicular transport of depleted ingredients to a self-reproduced model protocell

**Tadashi Sugawara,<sup>a,\*</sup> Kensuke Kuriharara,<sup>a,b</sup> Taro Toyota,<sup>a,b</sup> Kentaro Suzuki<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Research Center of Life Science as Complex Systems, <sup>b</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 3-8-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo, 153-8902, Japan

\*Corresponding author: suga@pentacle.c.u-tokyo.ac.jp

**Abstract:** In order to construct a recursive model protocell which consisted of synthetic amphiphiles, phospholipids, and encapsulated template DNA, we explored a pH-triggered molecular transport system for depleted phospholipids and deoxyribonucleosides triphosphates through vesicular adhesion and fusion.

**Keywords:** Model protocell, Giant vesicle, Phospholipids, Vesicular fusion, DNA, Vesicular transport

### 1. Introduction

Recently we have constructed a giant vesicle (GV)-based protocell model in which DNA-amplification and self-reproduction of GV containing amplified DNA were closely combined<sup>1</sup>. Our system satisfied the requirements for an artificial minimum cell proposed by Szostak and others<sup>2</sup>. In order to perform multiplication of informational substances and GVs repeatedly, additional phospholipids and the deoxyribonucleoside triphosphates (dNTPs) should be supplied from outside after combined self-reproductions. Once our protocell cell incorporates a vesicular transport system consisting of vesicular adhesion and fusion processes between the original GV with conveyer GVs containing those ingredients, the linked self-reproduction will continue repeatedly.

### 2. Experimental

Template DNA (1164bp) was derived from pBR322. A zwitterionic phospholipid vesicle (PC-rich vesicle) containing dNTPs was prepared with POPC, POPG, and cholesterol (the molar ratio was 80:10:10) by a freeze-and-thaw method. An anionic phospholipid vesicle (PG-rich vesicle) containing other PCR reagents was also prepared with POPG and cholesterol (the molar ratio was 90:10) by the same method. Two kinds of vesicles were mixed at pH 8. After acidification of this dispersion with hydrochloric acid to pH 3, the dispersion was incubated at room temperature for about 3 days to fuse with each other. After neutralization of the dispersion, DNA in fused GVs was amplified by a PCR method with thermal cycles of [94 °C for 15 sec and 68 °C for 90 sec] × 20. Amplification of DNA in GV was confirmed using an intercalator fluorescent probe (SYBR<sup>®</sup> Green I) under a fluorescent microscope.

### 3. Results and discussion

We prepared a mixture of the zwitterionic vesicles including dNTPs (PC-rich vesicle) and the anionic phospholipid vesicles including other PCR reagents (PG-rich vesicle). It was found that the surface charges of two kinds of phospholipid GVs respond differently to the pH value of the GV dispersion. By controlling the pH of the dispersion to be ca. 3 after mixing, PC- and PG-rich vesicles adhered and fused with each other. The template DNA in fused GVs was amplified by thermal cycling. Amplification of DNA was confirmed by the emitted fluorescence from the complex of double-stranded DNA and the intercalator fluorescent probe (Figure 1).

Another important feature for an evolving protocell model is the correlation between the DNA sequence (genotype) and the properties of GV (pheno-type). The investigation of this topic is in progress in collaboration with M. Imai (Tohoku University) and Y. Kan (Ochanomizu University). The results will be reported in the poster session.

### 4. Conclusions

The vesicular fusion between GVs with the potentially opposite surface charges was triggered by the pH jump of a vesicular dispersion, and this technique turned out to be effective to add depleted ingredients to a model protocell.

### References

- 1) K. Kurihara, M. Tamura, K. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara, *Nature Chem.* 3 (2011) 775.
- 2) J. W. Szostak, D. P. Bartel, P. L. Luisi, *Nature* 409 (2001) 387.

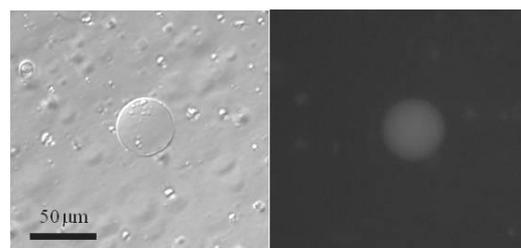


Figure 1. Differential microscopy images of fused GV after PCR in light field (left) and fluorescence field (right)

### **Giant Vesicle-based Sustainable Protocell**

Tadashi Sugawara<sup>1</sup>, Kensuke Kurihara<sup>2</sup>, Taro Toyota<sup>2</sup>, Kentaro Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Kanagawa, Japan

<sup>2</sup>Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

Recently we have constructed a giant vesicle (GV)-based protocell in which DNA(1229bp) amplification and self-reproduction of GV are closely linked<sup>1</sup>. Self-reproduction of this protocell, however, stops when deoxyribonucleoside triphosphate (dNTP) is depleted, associated with the birth of a second generation. To upgrade our protocell model to be sustainable, it is indispensable to restore the depleted dNTPs and unbalanced ratio of vesicular membranes of the second generation GV. For this purpose, we applied a vesicular fusion method using a conveyer vesicle containing dNTP to a target vesicle as a model of the second generation containing PCR reagents excepting dNTP. The conveyer GV was composed of POPC (zwitter ionic phospholipid), POPG (anionic phospholipid), membrane molecule **V**, acidic catalyst **C** and cholesterol, while the latter target GV composed of POPC, **V**, **C** and cholesterol. Because the surface charges of two kinds of hybrid GVs responded differently to low pH of the GV dispersion<sup>2</sup>, these two hybrid GVs adhered and fused with each other at pH 3. Amplification of DNA in the fused GV by thermal cycles was confirmed using an intercalator fluorescent probe. The fused GV with amplified DNA was divided after addition of the membrane precursor. Since the frequency of division sensitively depends both on the composition of vesicular membranes and the length of DNA (ca. 374, 1164, 3200 bp), our robustly sustainable protocell could evolve after repeated proliferation.

1) K. Kurihara, et al, *Nature Chem.* 3 (2011) 775. 2) K.Suzuki, et al, *Chem. Lett.*, 41, (2012) 789

## Detection of Water State in Methylcellulose Thermo Reversible Hydrogels using Melting of a Eutectic

Yuko Nishimoto, Yuzuru Uehara, Yuichi Iitaka

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1293, Japan.  
*e-mail*; y24moto@kanagawa-u.ac.jp

### ABSTRACT

Polyethylene glycol (PEG) is considered environmentally and biologically friendly materials, and has been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic and viscous polymer. PEG-water systems form a eutectic of PEG and water. PEG-water systems in various molar ratios of ethylene oxide (EOX) (constitutional repeating unit of PEG) to H<sub>2</sub>O were investigated by DSC, NIR (Near infrared spectroscopy) and <sup>17</sup>O NMR, in order to investigate the behavior of water molecules in PEG hydrogel. The results of melting peak of eutectics of PEG and water show the good agreement with those of NIR, NMR measurements. PEG-methylcellulose (MC) -water system forms thermo reversible gel in heating process. We found that the memory of the gel state was keeping for 3 days after gelling. The interaction of PEG and water was gradually weakened by addition of MC and was reached at steady state at the low molar fraction region. In this study, the MC-salt-water system at the water-rich region, the water state was investigated. We found that the memory of the gel state was keeping for several days after gelling of MC-salt-water system. The keeping period was influenced by cation. The keeping period of MC-CsCl-water system was the longest. The period of keeping the memory of the gel state after gelling agreed with the strength of MC-salt interaction in the gel state. It was considered that the hydrophobic interaction of MC with cesium ion was related to the mechanism of the gel state.

**Keywords** : Water state analysis, DSC, thermo reversible hydro gel, methylcellulose, eutectic

### INTRODUCTION

Aqueous solutions of methylcellulose (MC) are known to gel when the temperature increases. Gelation of methylcellulose solution is primarily caused by the hydrophobic interaction between molecules containing methoxy substitution. Owing to contact with water, hydrophobic blocks associate, leading to crosslinking. The viscosity increases leading to the formation a three dimensional network. These gels are completely reversible. Polyethylene glycol (PEG) is a simple synthetic and water soluble polymer. PEG is considered environmentally and biologically friendly materials, and has been applied to industrial or biological use as a highly hydrophilic and viscous polymer. PEG-MC-water system forms thermo reversible gel in heating process. PEG-water system forms a eutectic of PEG and water at lower temperature. In the case of ethanol or 1-propanol aqueous solutions, the water-alcohol interaction can be detected by examining the melting enthalpy of eutectic of alcohol and water [1, 2]. In this study, we focused on the eutectics of water and PEG in the PEG-MC-water system.

### EXPERIMENTAL

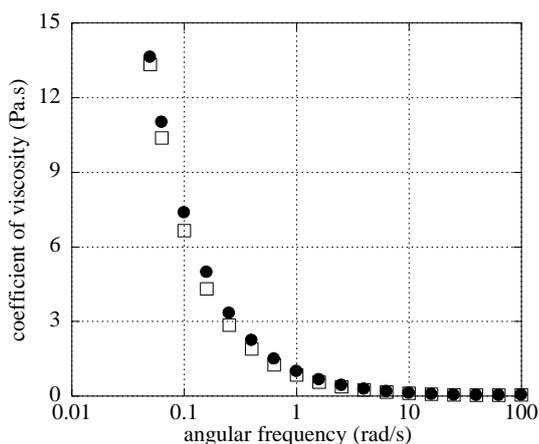
PEG6000, MC50, MC400, NaCl, KCl, RbCl and CsCl were purchased from Wako pure chemical industries, and used without further purification.

Measurements were made with an SIINT DSC Exstar6000 DSC100, X-DSC7000, RV-1D, a JEOL NMR JNM EX400, ECA400, a Jasco NIR V570, AND Sine wave Vibro Viscometer SV-10, and TA Instruments rheometer AR-G2, AR2000, ARES-G2.

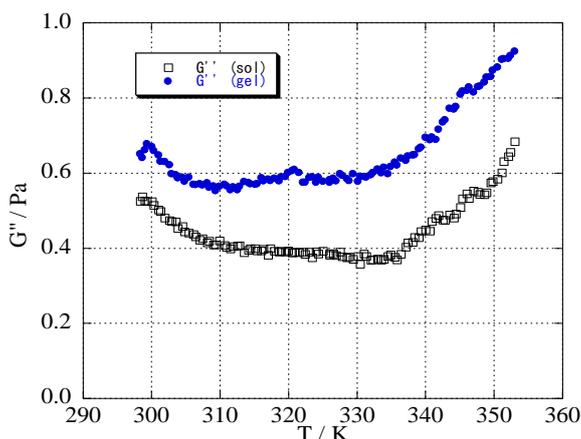
### RESULTS AND DISCUSSION

#### Viscoelastic properties

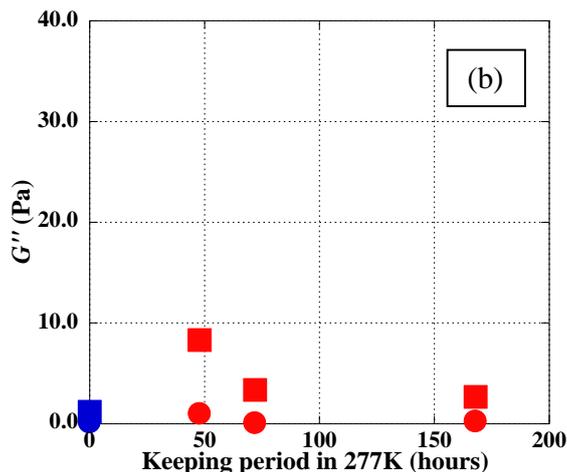
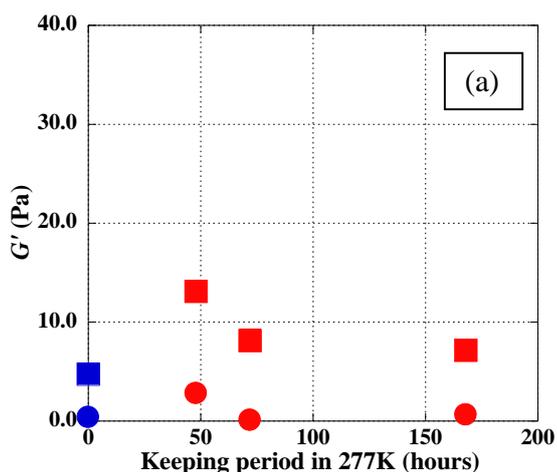
Fig.1 shows the results of viscosity of before gelation sample and held at 277 K for 48 hours after gelation sample (PEG6000 (0.07)-MC50 (1.00×10<sup>-3</sup>)-water sample). Fig.2 shows the results of Elastic modulus of before gelation sample and held at 277K for 48hours after gelation sample (PEG6000(0.07)-MC50 (1.00×10<sup>-3</sup>)-water sample). From these results, the viscoelastic properties of the sample held at 277 K for 48 hours was not in agreement with the value before gelling. So the influence of the maintain period at 277 K after gelation was investigated. Fig.3 shows the results. As for MC50 and 400, 72 hours afterward, viscoelastic property returned to the value before gelling.



**Fig. 1** Viscosity of before gelation sample and held at 277K for 48hours after gelation sample  
 PEG6000(0.07)-MC50 ( $1.00 \times 10^{-3}$ )-water sample  
 □ : before gelation sample  
 ● : held at 277K for 48h after gelation



**Fig. 2** Elastic modulus of before gelation sample and held at 277K for 48hours after gelation sample  
 PEG6000(0.07)-MC50 ( $1.00 \times 10^{-3}$ )-water sample  
 □ : before gelation sample  
 ● : held at 277K for 48h after gelation

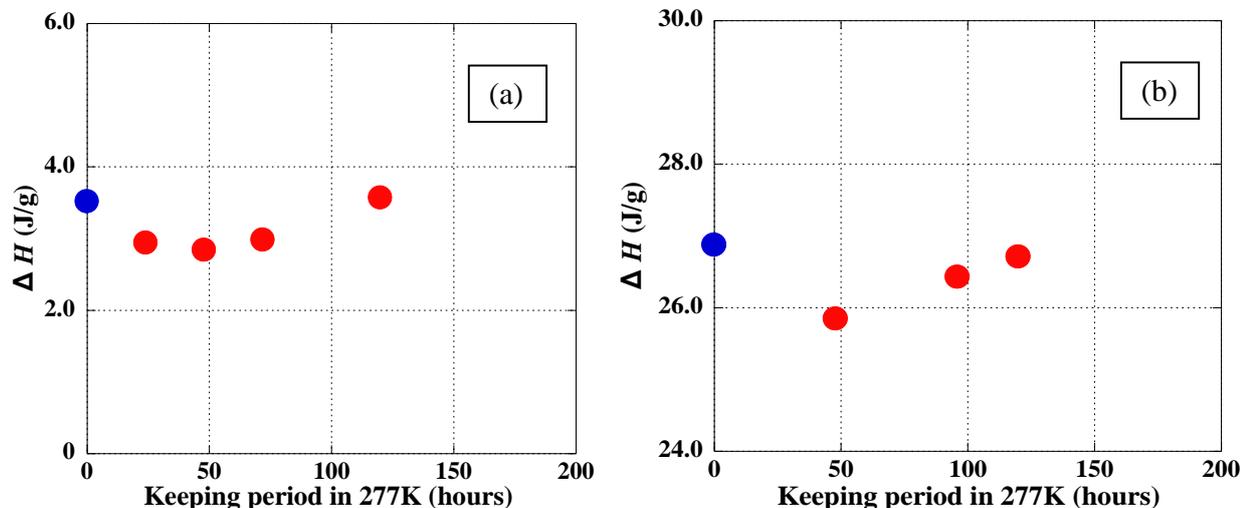


**Fig. 3** Influence of the keeping period on viscoelastic properties of samples after gelling (a):G', (b):G''  
 ■ : PEG6000(0.07)-MC400 ( $1.00 \times 10^{-3}$ )-water sample  
 ● : PEG6000(0.07)-MC50 ( $1.00 \times 10^{-3}$ )-water sample

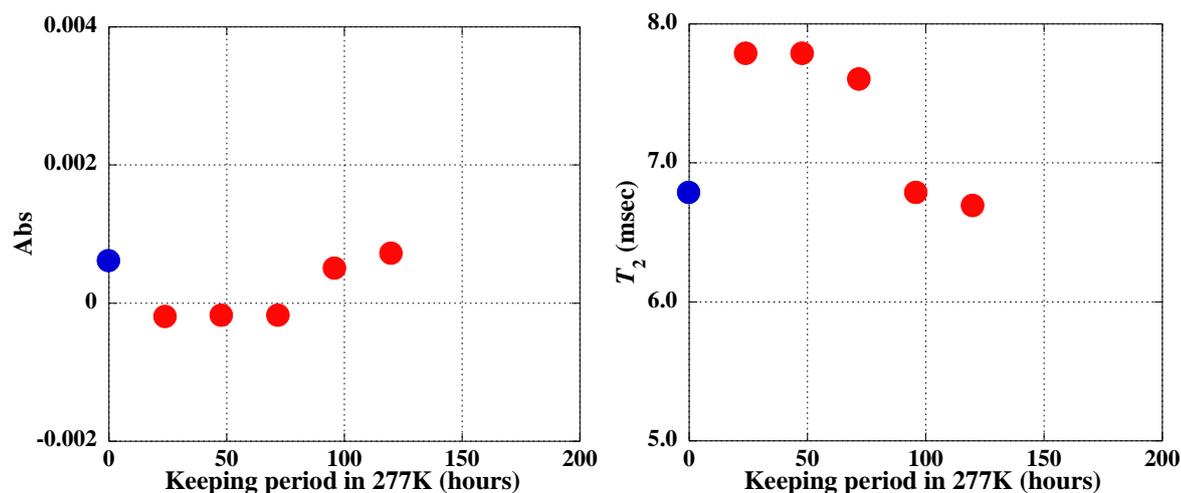
**Water state analysis**

The water in polymers affects their properties. Several techniques can be used to examine the different organization of water molecules in the hydrogels. The most extensively technique used is DSC [3]. Fig.4 shows the influence of the keeping period on melting enthalpy of eutectic of PEG and water after gelling. The melting enthalpy of the eutectic of PEG and water was decreased in after gelling sample. When the after gelling sample was kept at 277 K, the value of melting enthalpy returned to the original value gradually. Fig.5 shows the Influence of the keeping period on absorbance of peak near 1200nm (a) and  $T_2$  of  $^{17}\text{O}$  NMR (b) of PEG6000 (0.01)-MC400 ( $1.00 \times 10^{-3}$ )-water sample. The absorption peak of hydrogen bonded water molecule appeared in 1200 nm. The number of hydrogen bonded water molecule was decreased in after gelling sample and returned to the original value gradually. The value of  $T_2$  of  $^{17}\text{O}$  NMR changes reflecting the mobility of the water. The mobility of water was decreased in after gelling sample and returned to the original value gradually. From these data, water

state in methylcellulose thermo reversible hydrogel containing PEG can be detect using melting enthalpy of eutectic of PEG and water.



**Fig. 4 Influence of the keeping period on melting enthalpy of PEG-water eutectic after gelling (a): PEG6000(0.01)-MC400 (1.00 $\times 10^{-3}$ )-water sample, (b): PEG6000(0.07)-MC400 (1.00 $\times 10^{-3}$ )-water sample**



**Fig. 5 Influence of the keeping period on absorbance of peak near 1200nm (a) and  $T_2$  of  $^{17}\text{O}$  NMR (b) of PEG6000(0.01)-MC400 (1.00 $\times 10^{-3}$ )-water sample**

#### Methylcellulose hydrogel containing salt

The results cited above applied to methylcellulose hydrogel containing salt. Fig.6 shows the DSC melting curves eutectics of water and alkali chloride [4, 5]. The melting temperature of eutectic in the MC-salt -water system was agreed with that of eutectic in the salt-water system. Fig.7 shows the influence of the keeping period on melting enthalpy of salt-water eutectic after gelling. In the case of KCl, RbCl and CsCl, the melting enthalpy of the eutectic of PEG and water was decreased in after gelling sample. When the after gelling sample was kept at 277 K, the value of melting enthalpy returned to the original value gradually. On the other hand, in the case of NaCl, the melting enthalpy of the eutectic of PEG and water was increased in after gelling sample. The keeping period was influenced by cation. The keeping period of MC-CsCl-water system was the longest. The period of keeping the memory of the gel state after gelling agreed with the strength of MC-salt interaction in the gel state. It was considered that the hydrophobic interaction of MC with cesium ion was related to the

mechanism of the gel state. The heat which occurs with gelling is very small in this case. So the gelling process was investigated using DSC with optical observation (SIINT RV-1D).

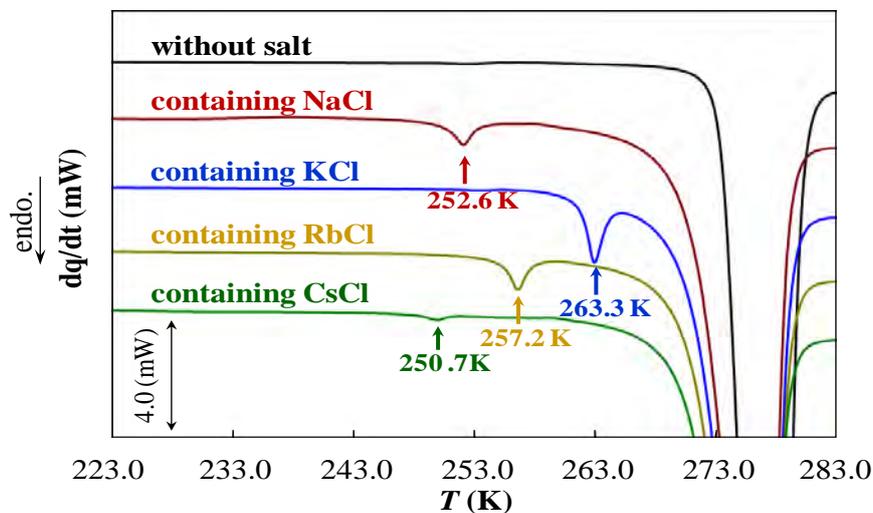


Fig. 6 DSC melting curves of eutectic of water and salt of alkali chloride (0.1)-MC4000 ( $1.00 \times 10^{-3}$ )-water sample.

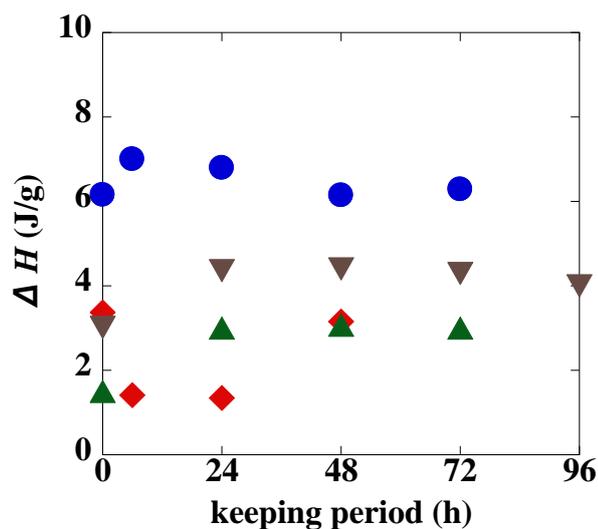


Fig.7 Influence of the keeping period on melting enthalpy of salt-water eutectic after gelling.

◆ : NaCl, ● : KCl, ▼ : RbCl, ▲ : CsCl

#### ACKNOWLEDGEMENT

Thanks due to Mr. T. Aikawa (TA Instruments) for the rheological measurements and Mr. K. Shibata (SII NT) for DSC with optical observation.

#### REFERENCES

1. Nishimoto Y., Kaneki Y., *Thermochimica Acta*, 2003; **399**, 139- 144
2. Nishimoto Y., Kaneki Y., Kishi A., *Anal. Sci.*, 2004; **20**, 1079- 1082
3. Nishimoto Y., Iitaka Y., Shibata K., Aikawa T., *Bunseki Kagaku*, 2011; **60**, 223-228 in Japanese
4. Nishimoto Y., *J. Therm Anal.*, 1993; **40**,413-418
5. Fujiwara S., Nishimoto S., *Anal. Sci.*, 1998; **14**,507-514

# EMBO Symposium on Microbial Sulfur Metabolism, Noorewijkerhout, Netherlands (2012)

P85

## Inorganic sulfur oxidizing system of the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*

**H. Sakurai\*<sup>1)</sup>, T. Ogawa<sup>2)</sup>, M. Shiga<sup>2)</sup>, S. Koike<sup>2)</sup>, D. Seo<sup>3)</sup>, K. Inoue<sup>1,3)</sup>**

*1) Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, Japan*

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

*3) Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan*

The phototrophic green sulfur bacterium *C. tepidum* uses various reduced sulfur compounds such as sulfide, elemental sulfur, and thiosulfate as the electron donors for growth<sup>1</sup>. The genome of this bacterium contains the *sox* gene cluster, which shares many similarities with that of *Paracoccus pantotrophus*, accompanied by some differences. We have purified the proteins encoded by the *sox* gene cluster from *C. tepidum*; SoxAXK<sup>2</sup>: diheme cytochrome *c* (sometimes called cyt *c*<sub>551</sub>) SoxYZ<sup>2</sup>; the acceptor for the oxidized intermediate of thiosulfate, Sox B<sup>2</sup>: proposed to catalyze the hydrolytic cleavage of sulfate from the SoxYZ-bound oxidized product of thiosulfate, SoxF<sup>3)</sup>: not essential for thiosulfate oxidation. The bacterium has no SoxCD, and does not form nor utilizes tetrathionate. In SoxAXK, one cyt *c* is bound to SoxA ( $E_0 < -550$  mV) and the other to SoxX (+161 mV), indicating that the protein functions as a one-electron carrier under physiological conditions. SoxK is a newly identified component without any prosthetic group, and strengthens the binding of SoxA and SoxX<sup>2</sup>. The SoxK homolog is present in several bacteria such as the purple sulfur bacterium *Allochromatium vinosum*, but absent in *Paracoccus pantotrophus*. The three proteins (the core TOMES), namely SoxAXK, SoxB, and SoxYZ are absolutely necessary for thiosulfate oxidation. SoxF is a monomeric flavoprotein that enhances the reaction rate catalyzed by the core TOMES without significant effect on the  $K_m$  for thiosulfate. SoxF alone has sulfide dehydrogenase activity. The metabolic pathway of sulfur compounds in *C. tepidum* will be discussed.

1. Sakurai H et al. (2010) Inorganic sulfur oxidizing system in green sulfur bacteria. *Photosynth Res.* 104: 163-176.
2. Ogawa T et al. (2008) SoxAX binding protein, a novel component of the thiosulfate-oxidizing multienzyme system in the green sulfur bacterium *Chlorobium tepidum*. *J Bacteriol.* 190: 6097-6110.
3. Ogawa T et al. (2010) Biochemical studies of a *soxF*-encoded monomeric flavoprotein purified from the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum* that stimulates in vitro thiosulfate oxidation. *Biosci Biochem Biotechnol.* 74 : 771-780.

# The 9th Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference, Kochi, Japan (2012)

## A Scheme for Large-scale Photobiological Hydrogen Production Utilizing Mariculture-raised Cyanobacteria

Sakurai H<sup>1</sup>, Kitashima M<sup>2</sup>, Masukawa H<sup>1,3</sup>, Inoue K<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, Hiratsuka, 259-1293 Japan, <sup>2</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka, 259-1293 Japan, <sup>3</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho Kawaguchi, 332-0012 Japan  
E-mail: sakurai@waseda.jp

Photobiological production of H<sub>2</sub> by cyanobacteria is considered to be one of the strong candidates of renewable energy source because both the source of energy (Sun light) and the electron donor (water) are sufficiently large in quantity. We have proposed large-scale H<sub>2</sub> production on the sea surface utilizing nitrogen-fixing cyanobacteria in floating flexible plastic bags<sup>1,2</sup>. In our system, the enzyme of H<sub>2</sub> production is nitrogenase, which produces H<sub>2</sub> as the inevitable by-product of the N<sub>2</sub>-fixation reaction. In the absence of N<sub>2</sub> (e.g. under Ar) all the electrons are allocated to H<sub>2</sub> production. The presence of hydrogenase activity should be eliminated because it reabsorbs the produced H<sub>2</sub>, and we have created several hydrogenase mutants. In order that microalgae can be used for energy production, it is essential to reduce the energy costs of nutrients (N, P, K etc.) and CO<sub>2</sub>. By optimizing the gas composition, the *Nostoc* sp. PCC sp. PCC 7422 hydrogenase mutant ( $\Delta$ Hup) cells produced H<sub>2</sub> for more than 60 days without renewing the culture medium. In the H<sub>2</sub> production stage, CO<sub>2</sub> is recycled because it is absorbed for saccharide synthesis by photosynthesis, and released during degradation of saccharides for the electron donors of H<sub>2</sub> production. Thus our system has potential to largely decrease the energy cost of nutrients and CO<sub>2</sub>. Amos<sup>4</sup> pointed out that that the cost of bioreactors should be within several US\$ per m<sup>2</sup> in order that fuels derived from algae are economically viable. We have shown that flexible transparent H<sub>2</sub>-barrier plastic bags (Wakhy bags) can be used as bioreactors for photobiological H<sub>2</sub> production. Our calculation shows that the leakage of H<sub>2</sub> over 60 days will be less than 1% of the H<sub>2</sub> produced<sup>5</sup>. One of our next challenges is to increase the energy conversion efficiency (from solar to H<sub>2</sub>) under outdoor conditions, and some of our efforts for it will be discussed.

### References:

1. Sakurai H, Masukawa H, *Mar. Biotechnol.* **2007**, 9, 128-145.
2. Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K, *Adv. Exp. Med. Biol.* **2010**, 675, 291-303.
3. Clarens AF, Resurreccion EP, White M, Colosi LM, *Env. Sci. Technol.* **2010**, 44, 1813.
4. Amos WA, *NREL Report*, **2004**, [www.nrel.gov/docs/fy04osti/35593.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35593.pdf).
5. Kitashima M, Masukawa H, Sakurai H, Inoue K, *Biosci. Biochem. Biotechnol.* **2012**, 76, 831-833..

# The 9th Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference, Kochi, Japan (2012)

## Creation of a Mutant Selectively Expressing V-type Nitrogenase from the *Anabaena* sp. Strain PCC 7422 Hydrogenase Mutant ( $\Delta$ HupL)

Sato A<sup>1</sup>, Kitashima M<sup>1</sup>, Masukawa H<sup>2,3</sup>, Sakurai H<sup>2</sup>, Inoue K<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka, 259-1293 Japan,

<sup>2</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, Hiratsuka, 259-1293 Japan, <sup>3</sup>PRESTO (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, 332-0012 Japan

E-mail: r201270161oe@kanagawa-u.ac.jp

We have proposed a scheme for large-scale photobiological production of H<sub>2</sub> on the sea surface by mariculture-raised cyanobacteria with Sun light as the energy source and water as the electron donor<sup>1,2</sup>. Cyanobacteria synthesize saccharides by ordinary photosynthesis, and a part of them is utilized for the nitrogenase reaction with H<sub>2</sub> as the inevitable by-product: [Eq 1] 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 + Pi). With respect to the catalytic metal cluster, three types of nitrogenase can be distinguished: Mo-type, V-type, and Fe-only-type. They are encoded by *nif*, *vnf*, and *anf* gene clusters, respectively, and their amino acid sequences show significant sequence identity. Conventional Mo-type nitrogenase is generally considered to be most efficient (n = 1, in [Eq 1]) of them in terms of nitrogen fixation (with the other two, n > 1), thus it is expressed in preference to V and Fe-only nitrogenases when Mo was present. With respect to H<sub>2</sub> production, the alternative enzymes could be more favorable than the Mo-type because they allocate more electrons than the latter to H<sub>2</sub> production in the presence of N<sub>2</sub>. All of nitrogen-fixing cyanobacteria reported to date have Mo-type, but some have V-type in addition<sup>3</sup>. The occurrence of Fe-only-type in cyanobacteria has not yet been reported. A heterocyst-forming *Nostoc* sp. strain PCC 7422 showed the highest nitrogenase activity among 13 strains tested, and the  $\Delta$ Hup mutant devoid of uptake hydrogenase activity had been created from it<sup>4</sup>. The strain has both Mo-type and V-type nitrogenase<sup>3</sup>, and we have sequenced a part of *nif* and *vnf* gene clusters: *nifB3'-fdx-nifS-nifU-glbN-nifH-nifD5'* and a part of *vnfDGK* genes.

In order to preferentially express V-type nitrogenase, we knocked out *nifH* by insertional gene inactivation. We have screened out several colonies using antibiotics (Sm and Sp) followed by selection of double-crossover mutants with *sacB* whose expression in the presence of sucrose is lethal to some cyanobacteria including this strain.

### References:

1. Sakurai H, Masukawa H, *Mar. Biotechnol.* **2007**, *9*, 128-145.
2. Sakurai H, Masukawa H, Kitashima M, Inoue K, *Adv. Exp. Med. Biol.* **2010**, *675*, 291-303.
3. Masukawa H, Zhang X, Yamazaki E, Iwata S, Nakamura K, Mochimaru M, Inoue K, Sakurai H, *Mar. Biotechnol.* **2009**, *11*, 397-409.
4. Yoshino F, Ikeda H, Masukawa H, Sakurai H, *Mar. Biotechnol.* **2007**, *9*, 101-112.

## Isolation and Characterization of Vitellogenesis-Inhibiting Hormones from the Shiba Shrimp *Metapenaeus joyneri*

Fukushima M<sup>1</sup>, Kotaka S<sup>2</sup>, Tsutsui N<sup>3</sup>, Wilder MN<sup>3</sup>, Asahina K<sup>1</sup>, Izumi S<sup>2</sup>, Ohira T<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Bioresource Science, Nihon University, 1866 Kameino, Fujisawa, Kanagawa, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

<sup>3</sup> Japan International Research Center for Agricultural Sciences, 1-1 Ohwashi, Tsukuba, Ibaraki, Japan

E-mail: [ohirat-bio@kanagawa-u.ac.jp](mailto:ohirat-bio@kanagawa-u.ac.jp)

Vitellogenesis-inhibiting hormone (VIH) in Crustacea belongs to the crustacean hyperglycemic hormone (CHH)-family. In order to characterize multiple VIH molecules in the shiba shrimp *Metapenaeus joyneri*, four CHH-family peptides designated as Mej-SGP-I, -II, -III, and -IV were purified by reversed-phase HPLC. The four peptides were separately subjected to N-terminal amino acid sequence analysis, which identified more than 55 amino acid residues, although these sequences were not complete. All four peptides showed considerable sequence similarity to the CHH-family peptides. The dose-response effects of these peptides on vitellogenin mRNA levels were examined using *in vitro* incubation of ovarian fragments of the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*.<sup>1)</sup> Mej-SGP-I and -II showed no significant inhibitory activities, while the other two peptides significantly reduced vitellogenin mRNA levels. Mej-SGP-III had more potent inhibitory activity than Mej-SGP-IV by this bioassay. Moreover, Mej-SGP-III was the most abundant CHH-family peptide in the sinus gland. Therefore, a cDNA cloning of this peptide was conducted in order to determine its complete primary structure. A cDNA encoding the Mej-SGP-III precursor was cloned by RT-PCR coupled with 5'- and 3'-RACE, and it was found that the mature Mej-SGP-III consisted of 72 amino acid residues containing 6 conserved cysteine residues and possessed an amidated C-terminus. Mej-SGP-III showed the highest sequence identity to Pej-SGP-V, which is one of six VIHs in *M. japonicus*,<sup>2)</sup> and was highly homologous to VIHs characterized from other penaeid shrimp species. These results indicate that Mej-SGP-III is possibly one of major molecules, which regulate vitellogenesis in *M. ensis*.

### References:

1. Tsutsui N, Katayama H, Ohira T, Nagasawa H, Wilder MN, Aida K, Gen Comp Endocrinol, **2005**, 144, 232-239.
2. Yang WJ, Aida K, Nagasawa H, Peptides, **1997**, 18, 479-485.

# International Symposium on Phototrophic Prokaryotes, Porto, Portugal (2012)

 **ISPP 2012**  
14<sup>th</sup> International  
Symposium on  
Phototrophic  
Prokaryotes



August 5 to 10 - Porto, Portugal

## Our challenges for economic photobiological production of H<sub>2</sub> by cyanobacteria

Hidehiro Sakurai<sup>1</sup>, Masaharu Kitashima<sup>2</sup>, Hajime Masukawa<sup>1,3</sup>, and Kazuhito Inoue<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

<sup>2</sup>Department of Biological Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

<sup>3</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), Kawaguchi, Saitama, Japan

We are proposing large-scale H<sub>2</sub> production on the sea surface utilizing nitrogen-fixing cyanobacteria [1]. Photobiological production of H<sub>2</sub> by cyanobacteria is considered to be one of the strong candidates for renewable energy because both the source of energy (Sun light) and the electron donor (water) are large in quantity. Nitrogenase catalyzes nitrogen fixation accompanied by uni-directional H<sub>2</sub> production, and in the absence of N<sub>2</sub>, all the electrons are allocated to H<sub>2</sub> production. By eliminating the uptake hydrogenase (Hup) activity through genetic engineering, nitrogen-fixing cyanobacteria can accumulate H<sub>2</sub> for a long time in the presence of O<sub>2</sub> evolved by photosynthesis. We have created more than 60 mutants ( $\Delta$ Hup, etc) from *Nostoc* sp. The *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ Hup mutant accumulated H<sub>2</sub> to 20-30% (v/v) in 3 to 8 days, and the efficiency of light energy conversion into hydrogen was 3.7% vs visible light (about 1.7% vs. total solar radiation). In order that microalgae can be used for energy production, it is essential to reduce the energy costs of nutrients (N, P, K etc.) and CO<sub>2</sub> [2]. Although cyanobacteria require nutrients in the growth stage, they can be managed to produce H<sub>2</sub> for a long time without renewing the culture medium. Moreover, combined nitrogen can be omitted from the culture medium in the growth stage for nitrogen fixing cyanobacteria. In the H<sub>2</sub> production stage, CO<sub>2</sub> is absorbed for the synthesis of saccharides, but released during degradation of the latter as the electron donor for H<sub>2</sub> production (recycling of CO<sub>2</sub>). By optimizing the gas compositions in the growth stage and in the H<sub>2</sub> production stage, we have shown that *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ Hup cells were able to produce H<sub>2</sub> for more than 60 days without changing the culture medium. In order that fuels derived from algae are economically viable, it was pointed out that the cost of bioreactors should be within several US\$ per m<sup>2</sup> [3]. We have shown that flexible transparent H<sub>2</sub>-barrier plastic bags (Wakhy bags) can be used as bioreactors for photobiological H<sub>2</sub> production. Our calculation of the applicability of H<sub>2</sub> production in the H<sub>2</sub>-barrier plastic bags in the future indicated that the leakage of H<sub>2</sub> over 60 days would be less than 1% of the H<sub>2</sub> produced [4]. One of our next important challenges is to increase the energy conversion efficiency (from solar to H<sub>2</sub>) under outdoor conditions.

[1] H. Sakurai, H. Masukawa (2007) Mar. Biotechnol. 9: 128-145

[2] Clarens et al. (2010) Env. Sci. Technol. 44: 1813

[3] Amos (2004) ([www.nrel.gov/docs/fy04osti/35593.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35593.pdf))

[4] M. Kitashima, H. Masukawa, H. Sakurai, K. Inoue (2012) Biosci. Biochem. Biotechnol. 76: 831-833

# International Symposium on Phototrophic Prokaryotes, Porto, Portugal (2012)

 **ISPP 2012**  
14<sup>th</sup> International  
Symposium on  
Phototrophic  
Prokaryotes



August 5 to 10 - Porto, Portugal

## Genetic Manipulation of *Anabaena* sp. PCC 7120 Nitrogenase to enhance Photobiological Hydrogen Production

Hajime Masukawa<sup>1,2</sup>, Kazuhito Inoue<sup>2,3</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>2</sup>, Robert P. Hausinger<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>JST (Japan Science and Technology Agency), PRESTO;

<sup>2</sup>Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, and <sup>3</sup>Department of Biological Sciences, Kanagawa University, Japan

<sup>4</sup>Department of Microbiology and Molecular Genetics, and <sup>5</sup>Department of Biochemistry and Molecular Biology, Michigan State University, USA

### Abstract

We are proposing large-scale photobiological hydrogen production by mariculture raised cyanobacteria where the microbes convert solar energy into hydrogen with water as the source of electrons to reduce protons (1). The hydrogen gas is produced as the inevitable by-product of nitrogen fixation by nitrogenase, an oxygen-labile enzyme typically containing an iron-molybdenum cofactor (FeMo-co) at the active site. In the absence of N<sub>2</sub>, the enzyme directs all electrons to hydrogen production.

In an effort to increase hydrogen production by this strain, six amino acid residues predicted to reside in the vicinity of the FeMo-co were mutated in an attempt to direct electron flow more selectively toward proton reduction. Many of the 49 variants created were deficient in N<sub>2</sub>-fixing growth and exhibited decreases in their *in vivo* rates of acetylene reduction. Of greater interest, several variants examined under an N<sub>2</sub> atmosphere significantly increased their *in vivo* rates of H<sub>2</sub> production, approximating rates equivalent to those under an Ar atmosphere, and accumulated high levels of H<sub>2</sub> compared to the reference strains. Of the variants tested, the R284H culture exhibited the most dramatically increased levels of accumulated H<sub>2</sub> compared to the reference strain cultures in an atmosphere containing N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> (2) and was able to accumulate H<sub>2</sub> for extended periods over several weeks without changing the culture medium.

### References

1. Sakurai H & Masukawa H (2007) Promoting R & D in photobiological hydrogen production utilizing mariculture-raised cyanobacteria. *Marine Biotechnology* 9(2):128-145.
2. Masukawa H, Inoue K, Sakurai H, Wolk CP, & Hausinger RP (2010) Site-Directed Mutagenesis of the *Anabaena* sp. Strain PCC 7120 Nitrogenase Active Site To Increase Photobiological Hydrogen Production. *Appl Environ Microbiol* 76(20):6741-6750.

# Synthesis and metal ion binding properties of uracil (thymine) dimers

Hiroyuki Yabe, Syunichi Takasaki, Itaru Okamoto and Akira Ono\*

Department of Material & Life chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

## ABSTRACT

Using alkyl derivatives as linkers, the 1N positions of two uracils were linked to give uracil dimers, then polymers (polymethacrylates) carrying the uracil dimer units were synthesized. Hg(II) ion binding properties of the uracil dimers and the polymers were examined.

## INTRODUCTION

Mercury and related compounds are included in all lists of priority pollutants [1]. Hg(II) is a common mercury pollutant species in the environment. Thus, the monitoring or removal of Hg(II) is important. Many methods have been reported to adsorb Hg(II) ions from aqueous media. In particular, polymer sorbents have become popular because of their increased adsorption capacity, higher efficiency, and easier preparation. However, these sorbents lack selectivity for Hg(II) ions.

Recently, Hg(II) has been shown to selectively bind thymine-thymine (T-T) mismatched pairs in DNA sequences by forming T-Hg(II)-T complexes (Fig. 1a) [2]. In this study, we synthesized uracil dimers and polymers carrying the uracil dimer units and their Hg(II) ion adsorption abilities were examined.

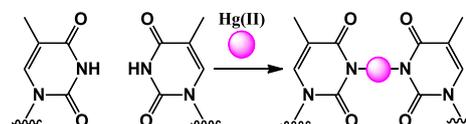
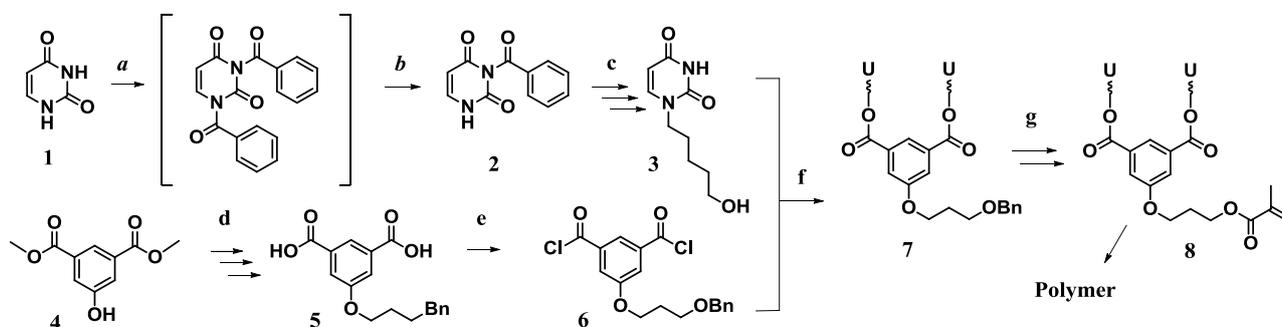


Figure 1. Structure of a T-Hg(II)-T complex

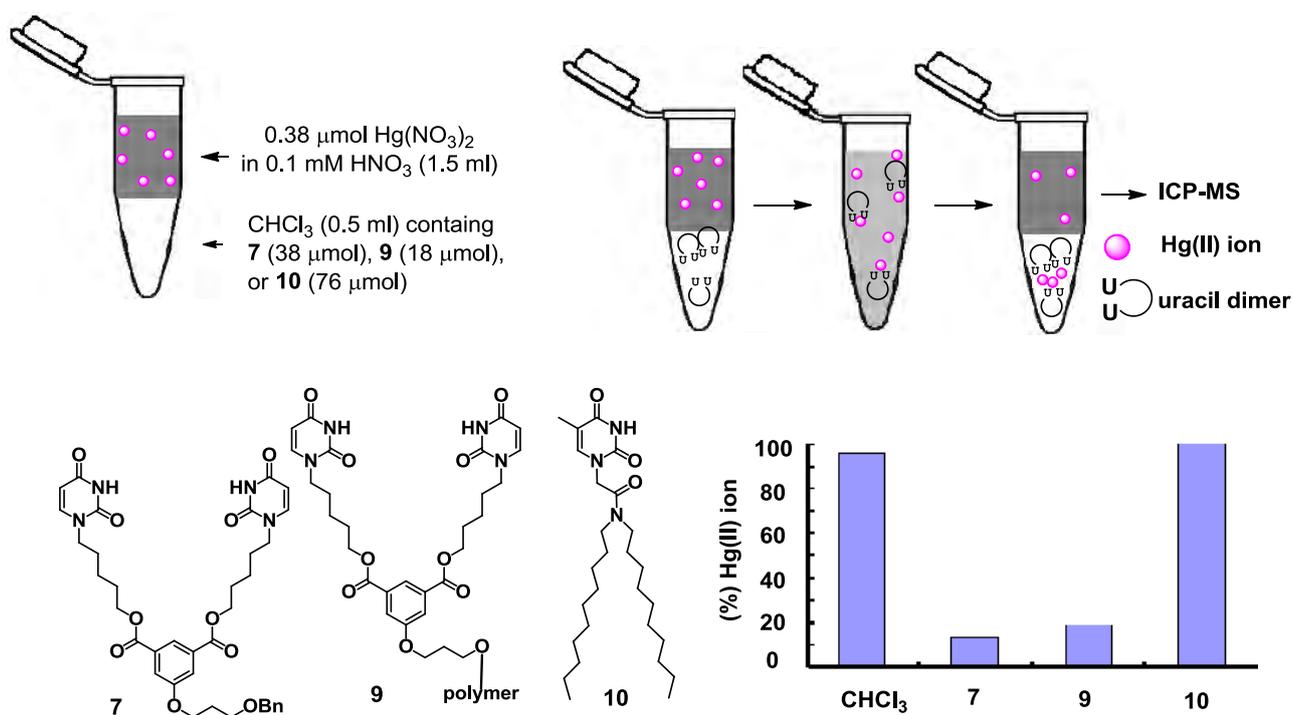
## RESULTS AND DISCUSSION

In scheme 1, a synthetic route for uracil dimers and polymers carrying uracil dimer units is shown.



**Scheme 1.** Reagents: a; Benzoyl chloride / acetonitrile-pyridine. b;  $K_2CO_3$  / 1,4-dioxane. c; (1)1,5-Dibromopentane, DBU /  $CH_3CN$ , (2)NaOAc / AcOH, (3) $NH_4OH$ . d; (1) $K_2CO_3$ , 3-bromo-1-propanol / EtOH, (2)Benzyl bromide, NaH / DMF, (3)3M KOH aq. / EtOH. e;  $SOCl_2$  / THF f;  $CH_2Cl_2$  / Pyridine. g; (1)10% Pd/C,  $H_2$  / MeOH. (2)Methacrylic anhydride, DMAP, TEA /  $CH_2Cl_2$ .

Hg(II) ion binding abilities of uracil dimers and polymers carrying uracil dimer units were estimated by Hg(II) ion extraction experiment from aqueous solution into organic phases containing Hg(II) binding ligands **7**, **9**, and **10** (Fig. 2). An aqueous solution containing mercuric ions, and an organic phase, CHCl<sub>3</sub>, containing the ligand were added into a tube, two phases were mixed vigorously, and centrifuged. Remaining Hg(II) ions in a supernatant (the aqueous phase) was measured by ICP-MS. Results are shown in a bar graph (Fig. 2). By adding uracil dimer **7**, or polymer carrying uracil dimer units **9**, amounts of remaining Hg(II) ions were largely decreased. On the other hand, alkylated thymine monomer **10** did not show any notable effects. The results may indicate that dimer structure is effective for binding Hg(II) ions. Other metal ions were not extracted by **7** or **9**, which may indicate that the uracil dimer units could be selective Hg(II) adsorbents.



**Figure 2.** Hg(II) ion binding ability of a uracil dimer, a polymer carrying uracil dimer units.

## CONCLUSION

Uracil dimers and polymers carrying uracil dimer units were prepared. From the extraction experiments, it was shown that uracil dimer units selectively capture Hg(II) ions.

## REFERENCES

1. T. Clarkson, & L. Magos, *Critical Reviews in Toxicology*, **2006**, 36, 609-662.
2. A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5855-5866.

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

# Synthesis of oligodeoxyribonucleotides having ester groups

Akihiro Mita, Syota Ito, Itaru Okamoto, Akira Ono\*

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

## ABSTRACT

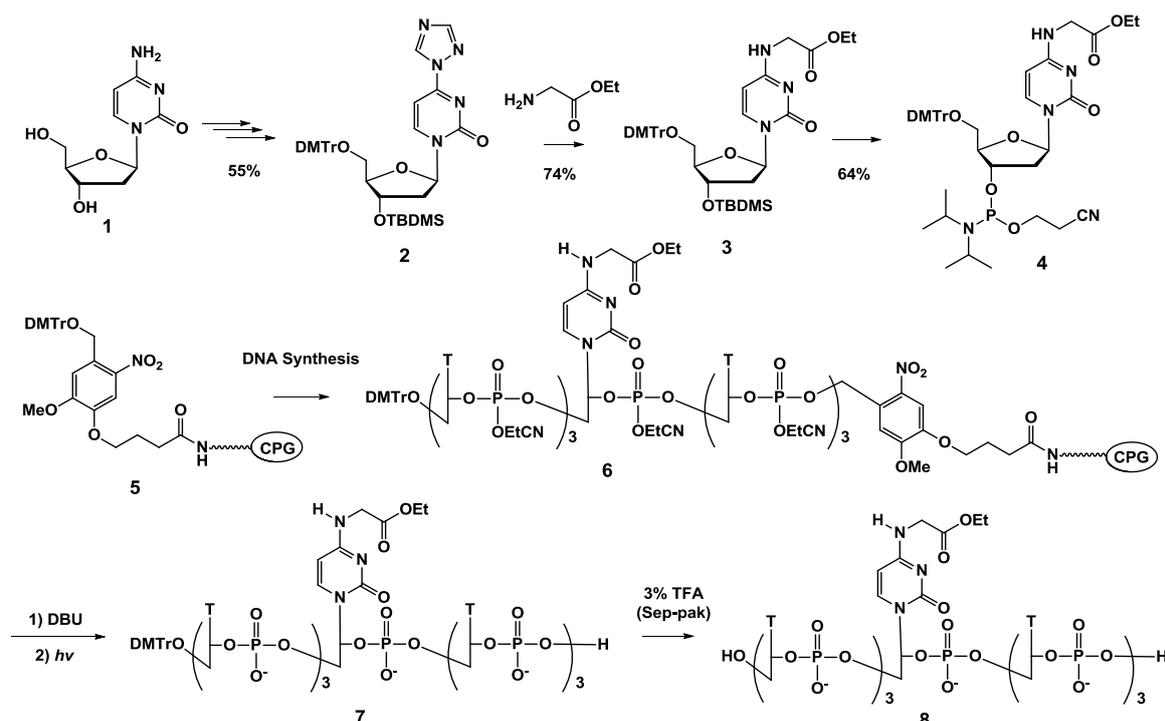
We investigated a method for synthesizing oligonucleotides having ester side chains which could be hydrolyzed in cells. .

## INTRODUCTION

The conjugation of lipophilic groups to oligodeoxyribonucleotides (ODNs) is closely linked to their use as antisense-based therapeutics [1]. In this report, we studied a method for synthesizing oligonucleotides carrying ester side chains as lipophilic groups.

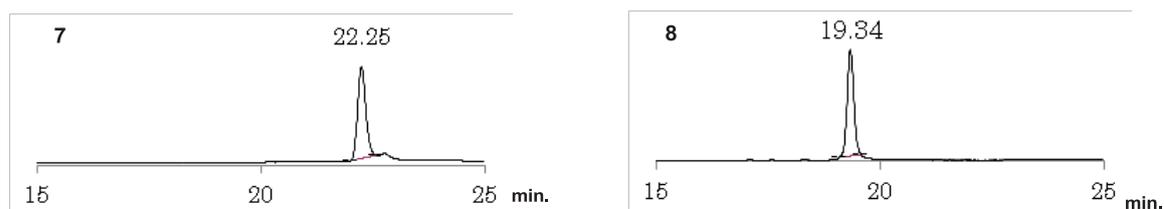
## RESULTS AND DISCUSSION

As a model experiment, an oligothymidylate having an ethyl ester was synthesized (Scheme 1). An amidite unit of 2'-deoxycytidine having an ethyl ester group at 4-amino group was synthesized and used for DNA synthesis. Starting from a solid support with a photo-reactive linker [2], an oligothymidylate



Scheme 1. A synthetic scheme for an oligothymidylate having an ester side chain.

was synthesized. The synthesized oligonucleotide was treated with a DBU solution (DBU : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 9) for removing cyanoethyl protecting groups at phosphodiester. Then, the solid support was suspended in a mixture of CH<sub>3</sub>CN and water (1 : 1) which was irradiated by a high pressure mercury lamp. An oligonucleotide **7** having DMTr group, released from the support, was adsorbed on a cartridge column, and a column was treated with 3% TFA, and a deprotected oligonucleotide **8** having an ester group was eluted and purified by HPLC. Purities of the oligonucleotides **7** and **8** were analyzed by HPLC (Fig. 1), and the structure of **8** was determined by MALDI-TOF MS.



**Figure 1.** HPLC profiles for oligonucleotides with a reverse phase silica gel column. Left: a linear gradient of CH<sub>3</sub>CN from 23% to 39% (20 min) to 50% (5 min) in 0.1 M triethylammonium acetate (pH 7). Right: a linear gradient of CH<sub>3</sub>CN from 3% to 21% (20 min) in 0.1 M triethylammonium acetate (pH 7).

**7** was incubated with esterase (PLE, from porcine liver, SIGMA) and reaction was analyzed by HPLC. The ester group of **8** was slowly hydrolyzed and a peak corresponding to an oligonucleotide having a carboxylic group, with several peaks for unknown products, was observed,

## CONCLUSION

An oligothymidylate having an ethyl ester side chain was synthesized on a DNA synthesizer starting from a solid support having photo sensitive linkers. By incubating with PLE, the ester group attached to ODN was slowly hydrolyzed.

## REFERENCES

1. Gissot, A., Camplo, M., Grinstaff, M. W., and Barthelemy, P., *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 1324-1333.
2. Brian M. Laing, Lisa Barrow-Laing, Maureen Harrington, Eric C. Long, and Donald E. Berestrom., (2010) *Bioconjugate Chem*, **21**, 1537-1544.

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

# Synthesis of oligodeoxyribonucleotides carrying metal ion binding residues.

Kaoru Arakawa, Itaru Okamoto, Akira Ono\*

Department of Material & Life chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

## ABSTRACT

We synthesized a nucleoside phosphoramidite unit carrying a diethyl iminodiacetate group which was chemically incorporated into oligodeoxyribonucleotides (ODN) on a DNA synthesizer. The fully protected ODNs were treated with conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  to give ODNs carrying iminodiacetamide functions attached to cytosine residues.

## INTRODUCTION

DNA duplexes containing metal ion mediated base pairs (metallo-base pairs) in which the hydrogen bonds in Watson–Crick (W–C)-type base pairs, as found in natural DNA, are replaced by metal–base bonds.<sup>1,2</sup> In such studies, hetero-aromatic rings (natural and artificial nucleobases) were used to bind the metal ions, thus, transition metal ions, which have plane coordination structures, were incorporated into the metal-mediated base pairs. On the other hand, Wengel and co-workers reported syntheses of ODNs carrying terpyridine group (metal ion binding group) through linkers and the ODNs formed duplexes in which the metal ion binding groups were placed in the minor grooves. Thermal stabilities of the duplexes were greatly improved in the presence of transient metal ions such as  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>3</sup>

The aim of this study is to synthesize novel DNA duplexes having a metal ion binding groups. Iminodiacetamide and iminodiacetic acids were employed as metal ion binding groups. As EDTA tightly captures various metal ions, two iminodiacetic acid groups could form stable complexes by capturing metal ions such as transition metals, alkaline earth metals (Fig. 1).

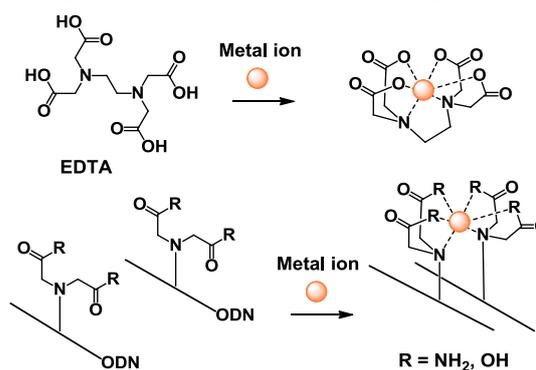
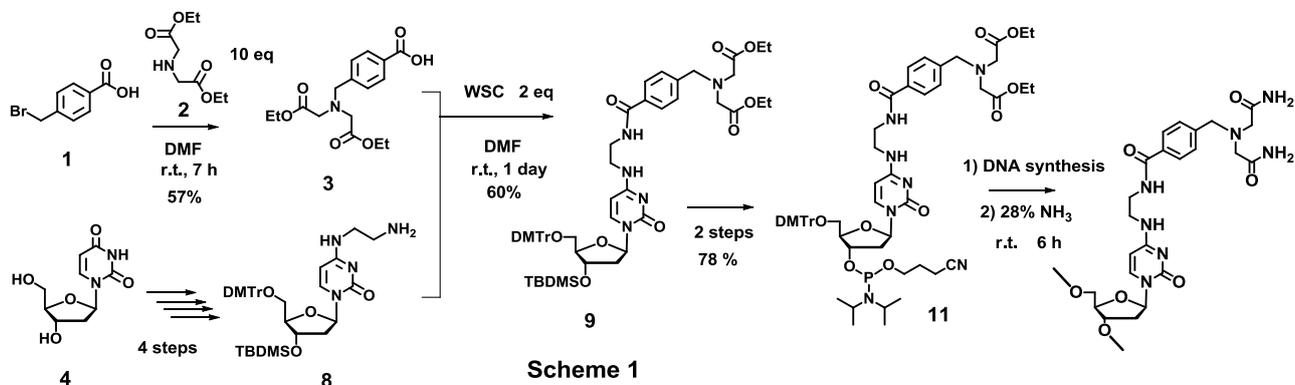


Figure 1. Schematic representation of ODNs having iminodiacetamide functions and their metal ion binding.

## RESULTS AND DISCUSSION

In Scheme 1, a synthetic route for the 2'-deoxycytidine derivative having iminodiacetate and its phosphoramidite unit is shown. Reaction of 4-(bromomethyl)benzoic acid **1** and diethyl iminodiacetate

**2** gave a imonodiacetate having carboxylic function **3**. Meanwhile, a 2-deoxycytidine having an aminoalkyl function **8** was synthesized according to the established method. Coupling of **3** and **8** gave a 2'-deoxycytidine derivative carrying iminodiacetate group **9**, which was converted into a nucleoside phosphoramidite unit **11** and used for ODN synthesis.



Fully protected ODNs were deprotected and purified by the established procedures those used for natural ODN synthesis. By the treatment with conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , the diethyl iminodiacetate groups were converted to iminodiacetamide groups, then, deprotected ODNs were purified to give desired products with moderate purities (Fig. 2). In order to obtain ODNs having iminodiacetic acid groups, the fully protected ODNs were treated with a NaOH solution, however, desired products have not been obtained.

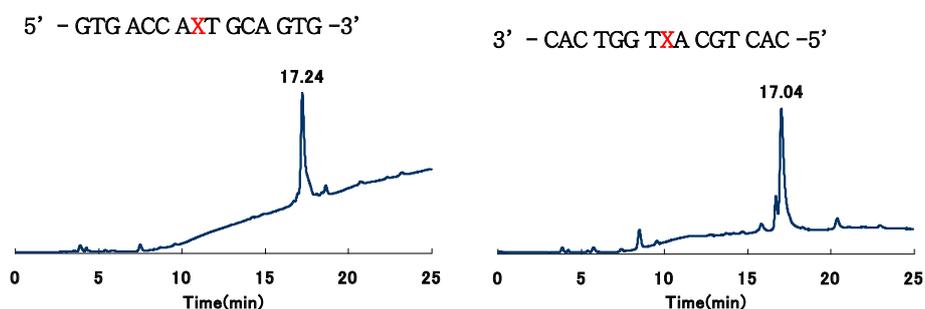


Figure 2. HPLC profile

Thermal denaturation studies of duplexes having the iminodiacetamide groups were performed in the presence of various metal ions, however, no metal ion showed obvious stabilization effect.

## CONCLUSION

ODNs carrying the iminodiacetamide groups have been synthesized and duplexes carrying the iminodiacetamide groups were used for thermal denaturation studies in the presence of metal ions, however, any metal ions did not show obvious duplex stabilization effect.s

## REFERENCES

1. G. H. Clever & M. Shionoya, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2391–2402.
2. A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, DOI: 10.1039/c1cs15149e.
3. M. Kalek, A. Madsen, J. Wengel, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9392 (2007)

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

# Synthesis of short oligonucleotides having bio-degradable protecting groups.

**Takahito Tomori, Naoki Sagawa, Itaru Okamoto, and Akira Ono\***

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

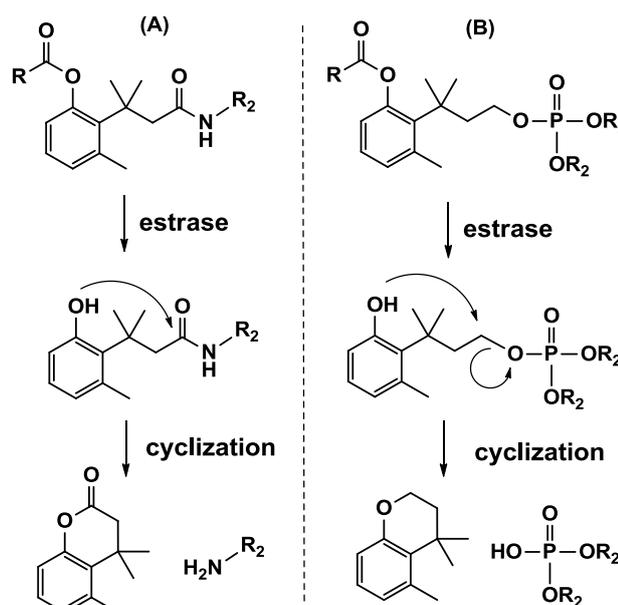
## ABSTRACT

Nucleoside-3'-phosphoramidite units with a biodegradable protecting group,  $\sigma$ -hydroxyphenylpropanol derivatives, were synthesized. A thymidyl-thymidine with the protecting group was synthesized by a liquid phase method. On treatment with an esterase, the protected thymidyl-thymidine was converted into a free dinucleotide.

## INTRODUCTION

Oligonucleotides and their conjugates are expected to have many applications in therapeutics and diagnostics, such as antisense, antigens, siRNA therapeutics, and so on. In order to increase their stability and cell permeability, methods for protecting phosphodiester groups with biodegradable protecting groups have been investigated. Such biodegradable conjugates should be taken into cells efficiently and then transformed into free nucleotides by the actions of cellular enzymes [1]. In this report, we propose new protecting groups for phosphodiester groups in oligonucleotides.

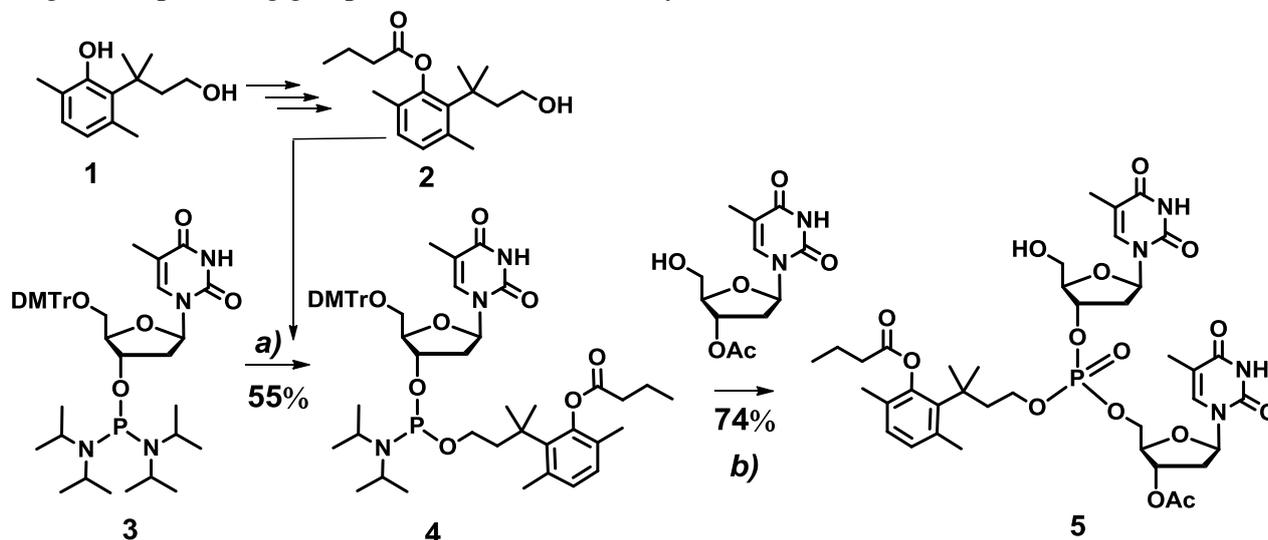
The lactonization of  $\sigma$ -hydroxyphenylpropionic acid derivatives has been used for preparing pro-drug type compounds. In such compounds, lactonization is accelerated by methyl substituents, usually referred to as trimethyl lock (TML) effect (Fig. 1A) [2]. If cyclic ether formation is accelerated by the TML effect, a protection group ( $\sigma$ -hydroxyphenylpropanol derivative) shown in Fig. 1B could be deprotected in cells.



**Figure 1.** (A) a schematic representation for lactonization accelerated by the TML effect. (B) for cyclic ether formation.

## RESULTS AND DISCUSSION

3-(2'-hydroxy-3',6'-dimethylphenyl)-3,3-dimethylpropanol **1**, prepared according to the reported method [2], was converted to 3-(2'-*O*-butyryl-3',6'-dimethylphenyl)-3,3-dimethylpropanol **2**, which was reacted with thymidine phosphordimidite **3** to give a new amidite unit **4** (Scheme 1). A coupling of **4** and 3'-*O*-acetylthymidine followed by oxidation and de-tritylation gave a thymidyl-thymidine having the biodegradable protecting group **5**, in a moderate overall yield.



**Scheme 1.** A Synthetic route for a thymidine 3'-phosphoramidite having a biodegradable group and a dimer having the protecting group. Reagents: **a)**; 1*H*-tetrazole / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **b)**; 1) 1*H*-tetrazole / CH<sub>3</sub>CN, 2) *t*-BuOOH / CH<sub>3</sub>CN, 3) 80% AcOH

A protected dinucleotide **5** was treated with esterase (PLE, from porcine liver, SIGMA). By HPLC analysis of the reaction mixture, as peaks corresponding to **5** (a diastereomer) were diminished, a peak for free thymidyl-thymidine was appeared.

## CONCLUSION

A new thymidine 3'-phosphoramidite unit having a protecting group (*o*-hydroxyphenylpropanol derivative) was prepared and used for synthesis of a thymidyl-thymidine having the protecting group. Treatment of the thymidyl-thymidine with PLE gave free thymidyl-thymidine. The data may indicate a usefulness of *o*-hydroxyphenylpropanol derivatives as biodegradable protecting groups for phosphodiester groups.

## REFERENCES

1. P. P. Virta, H. Lonnberg, *Current Medicinal Chemistry*, **2006**, *13*, 3441-3465.
2. R. B. Greenwald, *et al.*, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 475-487.

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

# EFFICIENT SYNTHESIS OF OLIGONUCLEOTIDES CONSISTING OF PHOSPHODIESTER AND PHOSPHOTRIESTER LINKAGES

Naoki Sagawa, Takahito Tomori, Itaru Okamoto and Akira Ono\*

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

\* Correspondence to: akiraono@kanagawa-u.ac.jp

## ABSTRACT

A new and efficient method for preparing oligonucleotides consisting of phosphodiester and phosphotriester linkages has been developed. A new nucleoside 3'-O-phosphoramidite unit having a dioxolenone structure was synthesized and used for oligonucleotide syntheses on a DNA synthesizer with a solid support having a light sensitive linker. Oligonucleotide synthesized using a general protocol was cleaved from the solid support by photo-irradiation, without NH<sub>4</sub>OH treatment, oligonucleotide consisting phosphodiester linkages were obtained. The dioxolenone groups were expected to be cleaved in the oxidation step with an I<sub>2</sub> solution.

## INTRODUCTION, RESULTS AND DISCUSSION, CONCLUSION

Chimeric oligonucleotides consisting of both phosphodiester and phosphotriester linkages have been expected to be efficiently applied for antisense strategy, since such chimeric oligonucleotides are sufficiently nuclease resistant and soluble in aqueous solutions. In one of the strategies for synthesizing chimeric oligonucleotides, a fully protected oligonucleotide having two kinds of protecting groups on phosphotriester linkages is synthesized, then one kind of the protecting groups is selectively deprotected to generate phosphodiester linkages but the other protecting groups are remained, thus a chimeric oligonucleotide is generated.

In this report, we describe a new strategy for preparing the chimeric oligonucleotides. We synthesized a new synthetic unit, thymidine 3'-O-phosphoramidite **1** which has a

dioxolenone structure in a protecting group for the phosphoramidite moiety (Figure 1) [1]. Using **1**, a commercially available methyl-phosphoramidite unit **2**, and a solid support having a light sensitive linker **3** [2], an oligodeoxyribonucleotide was synthesized on DNA synthesizer using a general protocol. Without NH<sub>4</sub>OH treatment, the synthesized oligonucleotide was released from the solid support by photo-irradiation and the structure of the oligonucleotide was analyzed by HPLC and MALDI-TOF MS. In the synthetic cycle, the dioxolenone protecting groups were deprotected, but the methyl groups were maintained through the synthesis and deprotection procedures, thus a chimeric oligonucleotide consisting of phosphodiester linkages and methyl-phosphotriester linkages was obtained.

Dioxolenone group have been used for protection of carboxyl group and phosphodiester groups, and the dioxolenone groups are deprotected by alkaline solutions and enzymatic activities such as esterases [3]. In above synthetic procedure, no alkaline condition and no enzymatic treatment were used. Namely, the dioxolenone groups are able to be deprotected in condition(s) in the synthetic protocol. At present, we expected that the dioxolenone groups are deprotected in an I<sub>2</sub> solution used for oxidization step.

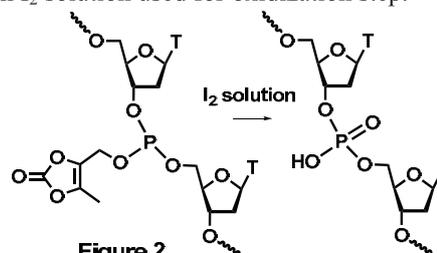


Figure 2.

Correspondingly, the new and efficient strategy for preparing chimeric oligonucleotides consisting of phosphodiester and phosphotriester linkages is described. Since no alkaline condition is used, the strategy could be used for preparing oligonucleotide having alkaline sensitive functional groups.

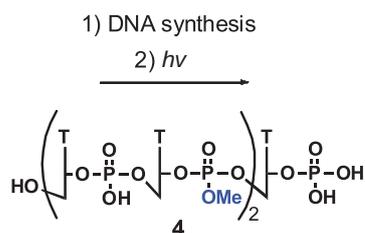
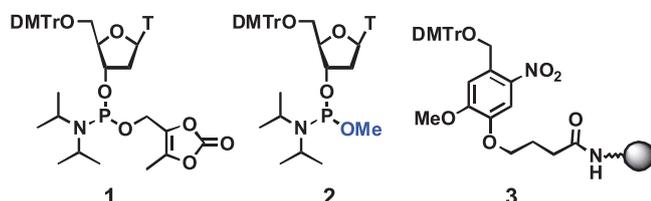


Figure 1.

## REFERENCES

1. S. Ito, *et al.*, *PACIFICHEM 2010*, Honolulu.
2. D. L. McMinn, M. M. Greenberg *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4155-4158
3. J. Alexander *et al.*, *J. Med. Chem.*, **1996**, 39, 480-486.

# PREPARATION OF A NOVEL RNA DETECTING PROBE WHICH INCREASE FLUORESCENT INTENSITY BY BINDING TO THE 3'-END OF A TARGET RNA.

Kentaro Ohno, Akira Ono and Itaru Okamoto\*

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

\* Correspondence to: [i-okamoto@kanagawa-u.ac.jp](mailto:i-okamoto@kanagawa-u.ac.jp)

## ABSTRACT

The aim of this study is to develop new RNA detecting probe which consisting of a DNA strand, a fluorescing group and a phenyl boronic acid residue. The DNA strand of the probe binds to a 3'-end sequence of a target RNA to form a double helical structure, then the boronic acid residue of the probe and a diol group at the 3'-end of RNA form boronate esters which results increasment of fluorescence intensity by cancelling photo-induced electron transfer (PET) between the fluorescing group and an amino group to which the phenyl boronic acid group attached.

## INTRODUCTION, RESULTS AND DISCUSSION, CONCLUSION

Recently, functions of RNA molecules in the cell have been of prime interest. For investigation of RNA functions, efficient methods for selectively detecting a target RNA molecule in a mixture of numerous numbers of RNA molecules in a cell have been desired.

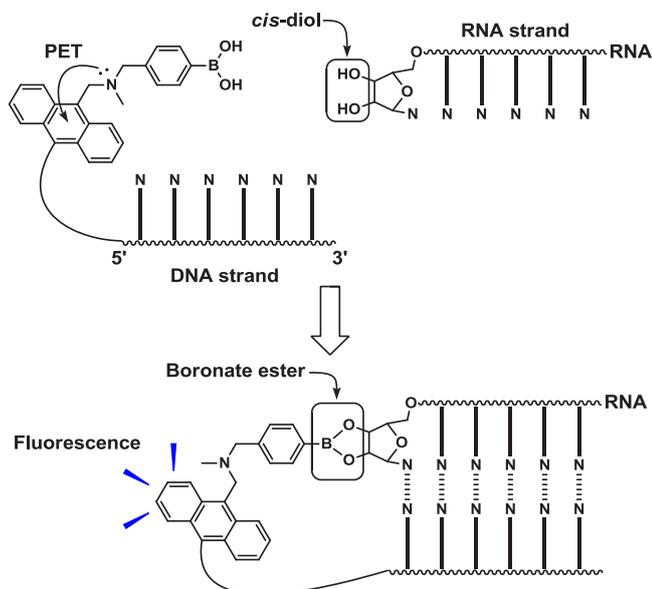


Figure 1. Schematic representation of the RNA detecting probe

In this report, we propose a new method for sequence specifically detecting a RNA molecule by using a novel synthetic DNA strand carrying a boronic acid group

attached to a fluorescent group (Figure 1) [1]. A fluorescence intensity of the fluorescent group is decreased by photo-induced electron transfer (PET) between the fluorescent group and an amino group to which the phenyl boronic acid attached [2]. The DNA strand of the probe binds to a 3'-end sequence of a target RNA to form a double helical structure, then, the boronic acid of the probe and a diol at the 3'-end of the RNA, those placed close to each other, form a cyclic boronate ester structure [3-5]. The formation of the cyclic boronate esters changes the electron density of the phenyl group, which may some degree cancel PET between the fluorescent group and the amino group. Consequently, the fluorescence intensity increases.

In Figure 2, fluorescence spectra of a probe in the presence of complementally strands are shown. By adding an oligonucleotide having a ribonucleoside residue at the 3'-end, the fluorescence intensity of the probe increased (solid line). Contrarily, the fluorescence intensity did not change at all by addition of a deoxyribo-strand (dotted line).

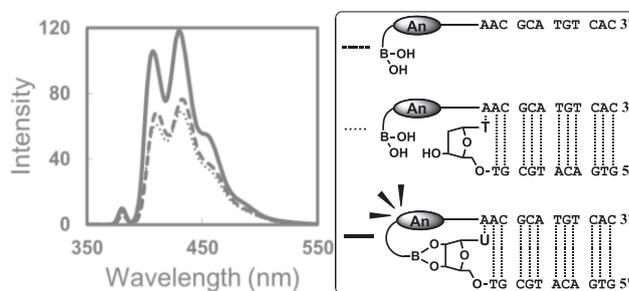


Figure 2. Fluorescence spectra of solutions containing an appropriate duplex ( $2 \mu\text{M}$  in 100 mM Phosphate buffer (pH 8), 1 M  $\text{NaClO}_4$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  379 nm.

## REFERENCES

1. Fujii, S. *et al.*, 89th Annual Spring Meeting of the Chemical Society of Japan, **2009**, Japan.
2. James, T. D. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8982-8987.
3. Cai, S. X., Keana, J. F. W. *Bioconjugate Chem.*, **1991**, *2*, 317-322.
4. Martin, A. R. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4193-4196.
5. Luvino, D. *et al.*, *Chem. Comm.*, **2008**, 2352-2354.

## SYNTHESIS AND METAL-ION BINDING PROPERTIES OF A THYMINE DIMER UNIT

Syunichi Takasaki, Hiroyuki Yabe, Itaru Okamoto and Akira Ono\*

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

\* Correspondence to: akiraono@kanagawa-u.ac.jp

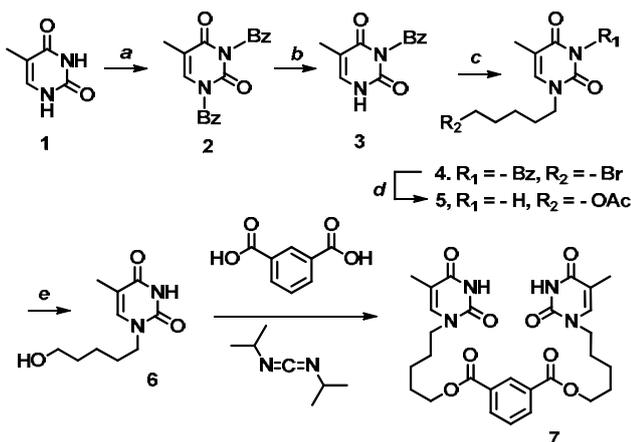
## ABSTRACT

Two thymines were connected by a linker to give a thymine dimer which selectively captured a Hg(II) ion, however, Ag(I) and Cu(II) ions were not bound to the dimer. The dimer will be converted to a methacrylate which will be used for polymerization

## INTRODUCTION, RESULTS AND DISCUSSION, CONCLUSION

Our previous work demonstrated that T-T and C-C mismatches could be stabilized by Hg(II) and Ag(I) ions, respectively, because of stable and selective formation of the metal-mediated base pairs T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C in DNA duplexes [1,2]. Moreover, these phenomena have been applied to making a DNA structure-based sensor to detect the metal ions [3]. In this report, we describe an attempt for preparing a functional polymer which selectively captures Hg(II) ions. We expected that Hg(II) ions could be captured by the thymine-dimer units attached the polymer.

According to the synthetic route shown in Scheme 1, a thymine dimer **7** was synthesized.



As gradually adding Hg(II) ions, absorption spectra of a solution containing **7** were measured (Figure 2A). Optical densities at 265 nm were plotted according to concentrations of added Hg(II) ions (Figure 2B). By adding Hg(II)

ions, absorbance decreased linearly, then a transition point was observed at around one equivalent, which indicated that one Hg(II) ion binds to **7**. ESI-MS spectra of a solutions containing **7** and appropriate metal ions are shown in Figure 2C. In the presence of Hg(II) ions, peaks corresponding to a 7-Hg(II) complex were observed. Contrary, no peak indicating formation of 7-metal ion complexes was observed in the presence of Ag(I) ions and Cu(II) ions. Above results indicate that a thymine dimer **7** selectively binds Hg(II) ion. An attempt for synthesizing novel polymers carrying thymine dimer units for developing materials which highly selectively binds Hg(II) ions is in progress.

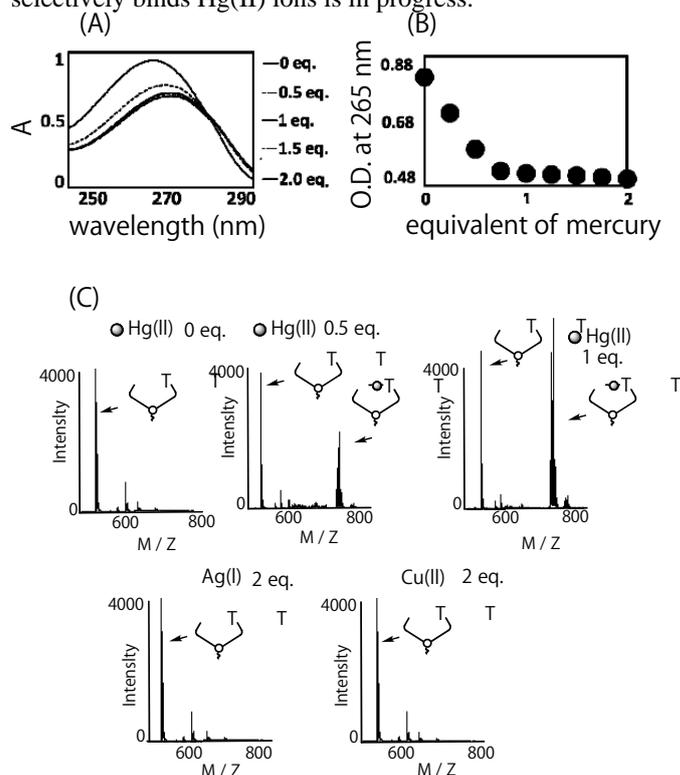


Figure 2. (A) Absorption spectra of **7** in the presence of Hg(II) ions. (B) Optical densities at 265 nm vs Hg(II) concentrations. (C) ESI-MS spectra of solution containing **7** and appropriate metal ions.

## REFERENCES

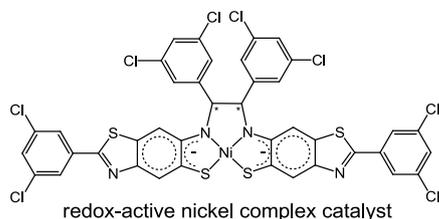
1. Y. Miyake, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 2172-2173.
2. A. Ono, *et al.*, *Chem. Comm.*, 2008, 4825-4827.
3. A. Ono & H. Togashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 4300-4302.

### Hydrogen Production from Water Using Nickel Complex with Non-innocent Ligand

Tatsuya Kawamoto, Manabu Mitsuhashi, Yuhei Miyazaki,  
*Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka,*  
*(Japan)*. E-mail: kaw@kanagawa-u.ac.jp

The production of hydrogen from water by visible light is one of the most challenging tasks for alternative energy resources. The multi-component systems employing a photosensitizer, a water reduction catalyst, a sacrificial reductant, and an electron relay have been widely studied as a photocatalytic system for hydrogen generation. However, in their systems expensive catalysts such as colloidal platinum have frequently been employed, and hence developing alternative cheaper catalyst is an important area of research for hydrogen production.

On the other hand, we have focused on studying the metal complexes with non-innocent ligands, and then succeeded in preparing some redox-active nickel complexes with N,S donor atoms [1]. Here we report that a nickel complex with non-innocent ligand exhibits good catalytic activity as a less expensive catalyst for the photocatalytic production of hydrogen from water when paired with  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$ , and  $\text{MV}^{2+}$ .



[1] T. Kawamoto, K. Takeda, M. Nishiwaki, T. Aridomi, T. Konno, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4239-4247.

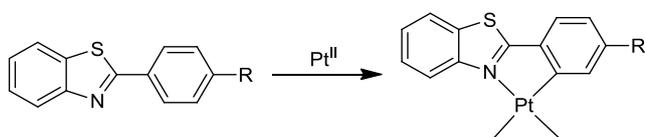
**Keywords:** hydrogen production, nickel complex, non-innocent ligand

**Synthesis of Platinum(II) Complexes with Benzothiazole  
Derivatives as Photosensitizing Agents**

Yukino Taniguchi, Yuhei Miyazaki, Tatsuya Kawamoto,  
*Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka,*  
*(Japan).* E-mail: r201270512ed@kanagawa-u.ac.jp

It is well known that 2-substituted benzothiazoles are a considerably important class of compounds due to their broad biological and pharmaceutical properties [1]. On the other hand, cyclometalated platinum(II) complexes have attracted much attention as organic light-emitting devices [2] and luminescent oxygen sensors [3].

Here we report synthesis of cyclometalated platinum(II) complexes containing benzothiazole derivatives as ligands and their photosensitizing ability for visible light-driven hydrogen production reaction from water in the multi-component systems comprised of a water reduction catalyst, a sacrificial reductant, and an electron relay.



[1] C. S. Lim, G. Masanta, H. J. Kim, J. H. Han, H. M. Kim, B. R. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11132-11135.

[2] A. Y. Y. Tam, D. P. K. Tsang, M. Y. Chan, N. Zhu, V. W. W. Yam, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3383-3385.

[3] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, J. Zhao, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5953-5963.

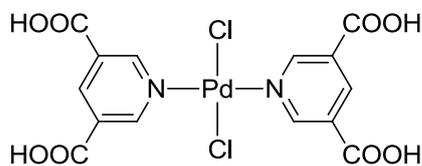
**Keywords:** benzothiazoles, cyclometalated platinum complex, photosensitizer

**Synthesis, Identifications, and Properties of Metal-Organic Frameworks With Pd Complex Ligand**

Yuhei Miyazaki, Wasuke Mori, Tatsuya Kawamoto, *Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, (Japan)*. E-mail: r201170258tz@kanagawa-u.ac.jp

Metal-organic frameworks (MOFs) have been attracted attentions because of potential applications in gas storage, heterogeneous catalysis, magnetism, and so on [1]. Specially, preparations of heterometallic MOFs with complex ligands instead of organic linkers in traditional MOFs are very important for these applications [2]. Synthesis and functional applications of some heterometallic MOFs have been reported so far, but there are still in a stage of development compared with traditional MOFs.

Our group have focused on applications of heterometallic MOFs using Pd(II) complex ligands, and recently succeeded to prepare some heterometallic Pd MOFs [3]. Here, we will report synthesis, identifications, and gas adsorption properties of novel M-Pd MOFs (M = Cu, Cd, Co) constructed from *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(3,5-pydc)<sub>2</sub>] (3,5-pydc = pyridine-3,5-dicarboxylic acid).



*trans*-[PdCl<sub>2</sub>(3,5-pydc)<sub>2</sub>]

[1] G. Ferey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1380. [2] C. D. Madhab, X. Shengchang, Z. Zhangjing, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2. [3] Y. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Kawamoto, W. Mori, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 5, 807.

**Keywords:** metal-organic frameworks, palladium complex, gas storage

## **Mechanistic Study of NO<sub>x</sub> Storage and Reduction Behavior by In situ XPS and FT-IR over Pt/K/CeO<sub>2</sub> and Pt/K/ZrO<sub>2</sub> NSR Catalysts**

*Shuichi Naito\**, Tetsu Itou, Ryou Watanabe and Akihiro Yoshida : Dept. of Material & Life Chem. , Kanagawa Univ., Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan

### **Introduction**

Since the pioneering work of NO<sub>x</sub> storage-reduction (NSR) catalysts by Toyota's research group, many studies have been reported on the mechanism of NSR reaction over Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The generally accepted mechanism on this reaction is "NO<sub>2</sub> transfer from Pt to BaO" forming Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> surface layers. Recently we have proposed a novel "K<sup>+</sup> transfer mechanism from and back to K rich titanate surface layers" for Pt/KNO<sub>3</sub>/K-titanate NSR catalysts [J.Catal.,280(2011)161]. In the present study we have investigated the mechanism of NSR process over Pt/KNO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> and Pt/KNO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> by means of in situ XPS and FT-IR during the reaction. We have found that under lean conditions KNO<sub>3</sub> like species are stored below the PtCeO<sub>3</sub>(PtO·CeO<sub>2</sub>) top layers, and under rich conditions K<sup>+</sup> may be stabilized in the K<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>O·Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) top layers in a way similar to "K<sup>+</sup> transfer mechanism".

### **Experimental**

Various amounts ( $x = 2.5, 3.5, 4.9$  mmol/g-cat.) of KNO<sub>3</sub> and 0.08 mmol/g-cat. of Pt were impregnated on ZrO<sub>2</sub> (s.a.=100m<sup>2</sup>/g) or CeO<sub>2</sub> (s.a.=150m<sup>2</sup>/g) supports. After reduction of a catalyst (0.2g) at 350°C, a NO<sub>x</sub> storage process (lean; 80mL/min of 930ppm NO/7%O<sub>2</sub>/He) was performed on a gas flow system and the output gas was analyzed by mass spectroscopy, followed by a rich process of 80mL/min of 4%H<sub>2</sub>/He flow. The lean-rich cycle experiments were carried out using an interval of 6 min of NO<sub>x</sub> (930ppm) and 4 min of H<sub>2</sub> (4%) with 80ml/min flow (catalyst; 0.1g).

### **Results and Discussion**

Table 1 summarizes the full NO trapping periods during a lean process, total amounts of stored NO<sub>x</sub> and desorbed N<sub>2</sub> over various catalysts. Both ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> supported catalysts exhibited excellent NRS behavior at 350°C. In the case of CeO<sub>2</sub> supported catalysts, the full trapping period and the amount of stored NO<sub>x</sub> increased with the increase of added KNO<sub>3</sub> and the highest storage capacity of 2.4 mmol/g with the longest trapping period of 29 min was achieved in the case of 4.9 mmol of KNO<sub>3</sub>-added catalyst. The particle size of Pt was very small and could not be detected by

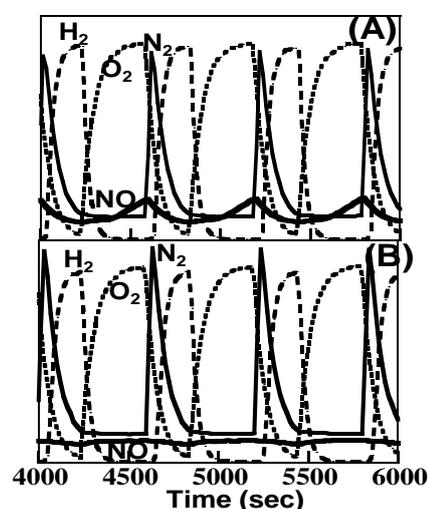
TEM after H<sub>2</sub> reduction. On the contrary over ZrO<sub>2</sub> supported catalysts, the decrease of the trapping periods and nearly constant NO<sub>x</sub> storage amounts were observed with the increase of added KNO<sub>3</sub>.

**Table1** Full trapping period (min), amounts of stored NO and desorbed N<sub>2</sub> (mmol/g-cat.)

Catalysts	trapping period	NO <sub>x</sub> stored	N <sub>2</sub> des
Pt/2.5K/ZrO <sub>2</sub>	20.7	1.2	0.7
Pt/3.5K/ZrO <sub>2</sub>	18.3	1.3	0.8
Pt/4.9K/ZrO <sub>2</sub>	15.8	1.5	0.9
Pt/2.5K/CeO <sub>2</sub>	18.6	1.1	0.7
Pt/3.5K/CeO <sub>2</sub>	24.1	1.6	0.9
Pt/4.9K/CeO <sub>2</sub>	28.6	2.4	1.5

Fig.1 shows the lean-rich cycle experiments over Pt/2.5K/CeO<sub>2</sub> and Pt/3.5K/CeO<sub>2</sub> catalysts. In the case of 3.5 mmol of KNO<sub>3</sub>-added catalyst, almost all of the NO<sub>x</sub> was stored for 6 min and the capacity was completely recovered by a 4 min H<sub>2</sub> reduction, indicating an excellent NO<sub>x</sub> trapping capacity with high stability. However, over 2.5 mmol of KNO<sub>3</sub>-added catalyst, a small amount of NO was detected at the later stage of the lean cycle.

In-situ XPS measurements were carried out to identify NO<sub>x</sub> stored and H<sub>2</sub> reduced states (Table 2). After NO<sub>x</sub> storage, the existence of KNO<sub>3</sub> species was confirmed by K2p(292.7eV), N1s(407.1eV) and O1s(532.6eV) transition peaks, although their intensities were not as strong as those of Pt4f(72.3eV;Pt<sup>2+</sup>) and Ce3d(889.0 eV;Ce<sup>4+</sup>) peaks. These results suggest that KNO<sub>3</sub> like species are stored below the PtCeO<sub>3</sub>(PtO·CeO<sub>2</sub>) top layers, which was confirmed by FT-IR during the cycle. After in situ reduction by H<sub>2</sub>, the N1s peak disappeared with the large increase of K2p(293.6eV) and the shift of Ce3d(88.5eV;Ce<sup>3+</sup>) peaks. At the same time, the Pt4f(70.6eV;Pt<sup>0</sup>) peak decreased significantly indicating the complete removal of KNO<sub>3</sub> together with the reduction of Pt. Accordingly under rich conditions K<sup>+</sup> may be stabilized as K<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>O·Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the top layers of ceria support. Similar XPS results were obtained in the case of Pt/2.5K/ZrO<sub>2</sub> indicating the operation of “K<sup>+</sup> transfer mechanism” on both catalysts.



**Fig.1** Lean-rich cycles at 350°C.

**Table 2** B.E.(eV) changes during NO<sub>x</sub> stored & reduction processes of Pt/2.5K/CeO<sub>2</sub> by in situ XPS

	Pt4f7/2	K2p3/2	Ce3d5/2	N1s	O1s
reference	71.0	292.7	883.1	398.1	533.2
NO <sub>x</sub> stored	72.3 (5)	292.7 (0.3)	889.0 (1.2)	407.1	532.6, 529.0
H <sub>2</sub> reduced	70.6 (1)	293.6 (1)	885.6 (1)	-	531.6, 529.0

(Numbers in the parentheses represent relative intensity ratios between oxidized and reduced peaks.)

## Marked Effect of Re Addition upon Aqueous Phase Reforming of Ethanol over TiO<sub>2</sub> Supported Ir and Rh Catalysts

*Toshiaki Nozawa, Y. Mizukoshi, Akihiro Yoshida and Shuichi Naito\**

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

The production of hydrogen by reforming of hydrocarbons or alcohols has attracted great attention for fuel cell applications. Among the liquid feedstocks for producing hydrogen, ethanol is one of the most promising candidates because of its relatively high hydrogen content, possibility to form from renewable origin, non-toxicity, and facile storage and handling. In the present work, we have found the large enhancement effect of Re addition upon the aqueous phase reforming of ethanol over Ir/TiO<sub>2</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub>, and studied the role of Re by kinetical investigation as well as physicochemical techniques.

### Experimental

TiO<sub>2</sub> supported Ir, Ir-Re, Rh, Rh-Re catalysts (5wt%, 1:1 molar ratio) were prepared by a conventional co-impregnation method. The reaction was carried out in a stainless steel autoclave (volume: 400 ml) connected to online TCD and FID gas chromatographs for measuring the time courses of gas-phase and liquid-phase products. After reduction of the catalyst (0.5g) with H<sub>2</sub> at 623 K for 6 hrs, 80 cm<sup>3</sup> of degassed aqueous solution of reactants was introduced into the reactor under nitrogen atmosphere and the reaction was started at 473 K under 2.5 to 3.0 MPa. During the reaction, the liquid phase content of the autoclave was stirred vigorously by a magnetic stirrer. The catalysts were characterized by means of TEM, XPS and XRD techniques.

### Results and Discussion

Table 1 summarizes the initial formation rates of various products in the aqueous phase reforming of ethanol and acetaldehyde (AcH) over various catalysts. In the case of EtOH-H<sub>2</sub>O reaction, dehydrogenation of ethanol gives AcH, which goes to two different pathways, (1) decomposition to form CH<sub>4</sub> and CO, and (2) hydration to form acetic acid (AcOH). Over Ir/TiO<sub>2</sub>, both pathways took place simultaneously and similar amounts of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> (formed by WHSR of CO), AcH and AcOH were

formed. While, over Rh/TiO<sub>2</sub> similar amounts of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were formed without AcH and AcOH indicating that pathway

Table 1. Initial rates of aqueous EtOH and AcH reactions at 473K

Catalysts	Reactant (vol%)	Initial formation rates (mmol/g-cat h)					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	AcH	AcOH	EtOH
Ir/TiO <sub>2</sub>	EtOH(10)	7.5	0.7	1.1	1.3	0.4	--
Ir-Re/TiO <sub>2</sub>	EtOH(10)	24.6	0.7	1.2	0	8.7	--
Rh/TiO <sub>2</sub>	EtOH(10)	12.0	5.6	5.9	0	0	--
Rh-Re/TiO <sub>2</sub>	EtOH(10)	41.8	12.7	16.2	0	5.4	--
Rh/TiO <sub>2</sub>	AcH(5)	5.1	4.6	7.1	--	2.4	1.4
Rh-Re/TiO <sub>2</sub>	AcH(5)	13.8	15.6	18.7	--	14.4	11.2

(1) was predominant. Re addition to Ir/TiO<sub>2</sub> enhanced the formation rate of H<sub>2</sub> for three times, and AcOH for six times, although the formation rates of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were almost the same. On the other hand the effect of Re addition to Rh/TiO<sub>2</sub> was much more drastic; the initial rates of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> formation increased two to three times accompanied with the formation of large amount of AcOH. In the case of AcH-H<sub>2</sub>O reaction, addition of Re enhanced the formation rates of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and AcOH, indicating the acceleration of both decomposition and hydration processes.

In order to study the role of added Re more clearly, the dependencies of the initial rates of various products upon the ratios of Re/Ir and Re/Rh were investigated as shown in Fig. 1. The initial formation rates of all the products increased with the increase of Re/metal ratios, which showed a plateau at around 0.5~1.0. These results suggest the formation of some surface bimetallic clusters between Re and Ir or Rh, which are the active species for this reaction. TEM images of the reduced catalysts indicated the increase of the particle sizes of the metals from 2-3 to 4-5 nm by the addition of Re, which also supported the formation of bimetallic cluster formation.

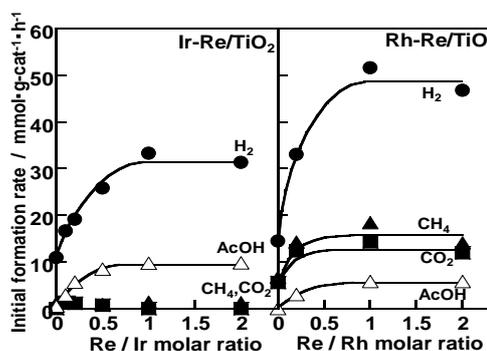


Fig.1 Dependence of Re/Ir and Re/Rh ratios

In XPS analyses of the reduced catalysts, the binding energies of Ir and Rh were almost zero valent in both Ir/TiO<sub>2</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub>, which did not change by adding Re. On the other hand, the binding energy of added Re indicated the presence of zero valent Re species again suggesting the formation of bimetallic clusters. By introduction of H<sub>2</sub>O vapor at 473K, in-situ XPS observation revealed partially oxidized Re species, which would be more similar to the actual aqueous EtOH reaction condition. Accordingly, well dispersed bimetallic clusters would work as the active sites for EtOH dehydrogenation and AcH decomposition, whereas partially oxidized Re sites may work for the hydration of AcH to form AcOH.

# Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts

S. Naito\*, T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida

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

(\*) corresponding author: naitos01@kanagawa-u.ac.jp

Keywords: Ru metal, particle size, Re addition, aqueous phase reforming, ethanol, acetic acid

## 1 Introduction

Aqueous phase reforming (APR) of oxygenated hydrocarbons such as alcohols and acids is one of the most promising processes for hydrogen production. As compared with a usual steam reforming reaction, the advantages of liquid phase reforming are the possibility to make more compact and simple reaction equipments and needless of evaporation energy of aqueous solutions. In spite of its importance, there are few researches that dealt with liquid phase reformings from the point of heterogeneous catalysis except for an anode reaction in direct methanol fuel cell (DMFC) [1, 2].

J. Dumesic et al. reported the liquid phase reaction of methanol and other oxygenates with water over supported Pt catalysts at 500K [3, 4]. Generation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by liquid-phase reforming at low temperatures, however, is accompanied by selectivity challenges, because the reaction of H<sub>2</sub> and CO or CO<sub>2</sub> to form alkanes is highly favorable at these low temperatures. The H<sub>2</sub> selectivity is dependent on the type of metals, the nature of supports, the feed reactant molecules and the reaction conditions.

In the present study, we have studied the particle size effect as well as Re addition effect on the APR reactions of ethanol and acetic acid over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts to clarify the controlling factors for the selectivity of this reaction.

## 2 Experimental

TiO<sub>2</sub> supported Ru and Ru-Re(1:1) catalysts were prepared by a conventional impregnation method employing RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> as precursors. The reaction was carried out in a stainless steel autoclave (volume: 400 ml) connected to online TCD and FID gas chromatographs for measuring the time courses of gas-phase and liquid-phase products. After reduction of the catalyst (0.5g) with H<sub>2</sub> at 623 K for 6 hrs, 80 cm<sup>3</sup> of degassed aqueous solution of reactants (EtOH:10 vol% , AcOH: 1 vol%) was introduced into the reactor under nitrogen atmosphere and the reaction was started at 473 K under 2.5 to 3.0 MPa. During the reaction, the liquid phase content of the autoclave was stirred vigorously by a magnetic stirrer. Particle sizes of the employed catalysts were controlled by changing the loading amounts of metal precursors in the impregnation procedure. Table 1 summarizes the estimated particle sizes determined by CO chemisorption and TEM observation, which shows almost linear relationship with loading amounts.

Table 1 Dispersion and particle sizes of Ru/TiO<sub>2</sub>

Loading amount (wt%)	Dispersion (CO) (%)	Particle size(nm)	
		CO	TEM
0.5	62.6	0.5	-
1.0	56.5	1.0	0.9
2.0	28.8	1.9	1.5
5.0	14.1	5.9	4.8

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Aqueous phase reforming of ethanol over Ru/TiO<sub>2</sub> and Ru-Re/TiO<sub>2</sub> catalysts at 473K

Figure 1 shows the time courses of the aqueous phase reforming of ethanol over (A) 5wt% and (B) 0.5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts at 473K. In both cases, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> are the major products in the gas phase with a small amount of acetaldehyde (AcH) and acetic acid (AcOH) in the liquid phase. Over 5wt% catalyst, the amounts of formed H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> showed the plateau after 200 min accompanied with a large increase of CH<sub>4</sub> formation, indicating the occurrence of successive methanation of CO<sub>2</sub>. On the other hand, over 0.5wt% catalysts main product was H<sub>2</sub> with a smaller amount of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> (1:1 ratio), indicating the possibility of the prevention of undesirable methanation by employing the catalysts with smaller particle sizes.

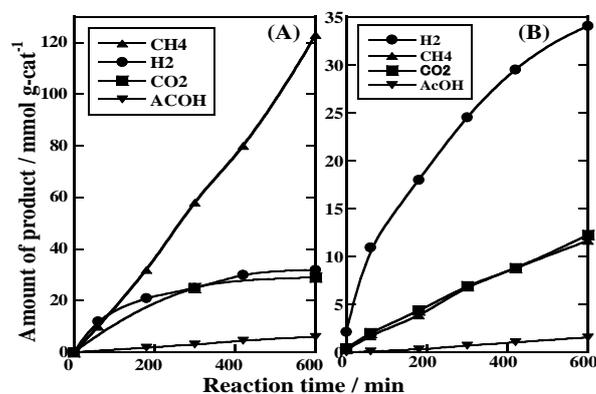


Fig.1 Time courses of aqueous EtOH-H<sub>2</sub>O reaction over (A) 5wt% and (B) 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> at 473K.

Table 2 summarises the effect of Re addition upon the product distribution of aqueous EtOH-H<sub>2</sub>O reaction at 473K over 5.0 and 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts. In both cases, Re addition enhanced the formation rates of H<sub>2</sub> and AcOH significantly probably because of the ef-

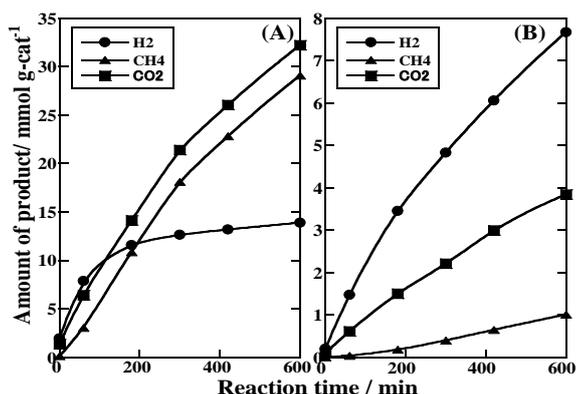
fective acceleration of hydration process by highly dispersed Re oxide layers.

**Table 2** Product distribution of EtOH-H<sub>2</sub>O reaction at 473K for 10 hours.

Cat.	wt %	mmol / g-cat					Conv. (%)
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	AcH	AcOH	
Ru	5.0	34.5	124	30.6	1.23	3.80	30.1
Ru-Re	5.0	85.2	109	33.8	0.52	36.8	40.9
Ru	0.5	34.1	11.6	12.3	0.83	1.56	25.0
Ru-Re	0.5	83.5	11.7	12.2	0.49	20.8	35.2

### 3.2 Aqueous phase reforming of acetic acid over Ru/TiO<sub>2</sub> and Ru-Re/TiO<sub>2</sub> catalysts at 473K

Similar particle size effect was observed for the aqueous phase reforming of acetic acid. Figure 2 shows the time courses of the acetic acid reforming over (A) 5wt% and (B) 0.5wt% Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts at 473K. In both cases, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> are the major products in the gas phase with small amount of liquid phase products. Over 5wt% catalyst, H<sub>2</sub> was rapidly formed only at the beginning of the reaction and its formation rate became very slow at the later stage. On the contrary, 1:1 ratio of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were formed continuously for 10 hours, suggesting the occurrence of simple decomposition of acetic acid. Over 0.5 wt% catalyst, the formation



**Fig.2** Time courses of aqueous AcOH-H<sub>2</sub>O reaction over (A) 5wt% and (B) 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> at 473K.

of H<sub>2</sub> continued for 10 hours and the formed amount of CH<sub>4</sub> was much less than CO<sub>2</sub>, clearly indicating the occurrence of the reforming process to form H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

Table 3 shows the product distribution after 10 hours of AcOH-H<sub>2</sub>O reaction at 473K over Ru/TiO<sub>2</sub> and Ru-Re/TiO<sub>2</sub> catalysts. By decreasing the particle sizes of Ru, the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratios were increased significantly from 1.1 to 3.4, indicating the occurrence of AcOH reforming to form H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> instead of simple AcOH decomposition. The effect of Re addition to 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> was also studied as shown at the last column in Table 3. The reaction was retarded significantly by adding Re, which is completely opposite to the case of EtOH-H<sub>2</sub>O reaction.

**Table 3** Product distribution of AcOH-H<sub>2</sub>O reaction at 473K for 10 hours.

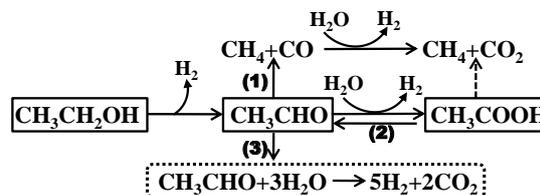
Cat.	wt%	mmol / g-cat.			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Conv (%)
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
Ru	5.0	13.9	29.1	32.2	1.1	78.3
	2.0	15.8	19.0	24.5	1.3	68.4
	0.5	7.23	0.90	3.04	3.4	10.5
Ru-Re	0.5	1.91	0.01	0.03	3.0	1.5

### 3.3 Reaction pathways and the selectivity controlling factors

As summarized in Fig. 3, dehydrogenation of ethanol gives acetaldehyde (AcH), which goes to three different reaction pathways, (1) decomposition to form CH<sub>4</sub> and CO followed by the water gas shift to form H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, (2) hydration to form acetic acid (AcOH) or (3) reforming to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> as summarized in Fig.3. Once CH<sub>4</sub> is formed, it is rather difficult to reform it into H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at lower temperatures. However, it may be possible to reform acetic acid with H<sub>2</sub>O into H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

In the case of 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>, EtOH-H<sub>2</sub>O reaction proceeded through the decomposition of AcH (Path 1) forming 1:1 ratio of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Successive methanation reaction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> was not observed at all, which was the predominant undesirable reaction in the case of 5 wt% catalyst. Addition of Re enhanced the hydration of AcH (Path 2) forming large amount of AcOH over both 5.0 and 0.5 wt% catalysts. However, no reforming of AcH (Path 3) seems to be operating on both catalysts, suggesting that particle size may not be the selectivity controlling factor for EtOH-H<sub>2</sub>O reaction.

On the contrary, in the case of AcOH-H<sub>2</sub>O reaction over 0.5 wt% catalyst, Ru metals with smaller particle sizes can participate in the reforming process of AcH (reverse reaction of Path 2 and Path 3), probably because of their stronger ability for H<sub>2</sub>O activation. The existence of such positively charged small Ru clusters was confirmed by in-situ XPS and FT-IR spectra of CO adsorption.



**Fig.3** Reaction scheme of EtOH-H<sub>2</sub>O reaction

## 4 Conclusions

- (1) Smaller Ru particles can prevent the undesirable methanation of CO<sub>2</sub> in EtOH-H<sub>2</sub>O reaction.
- (2) Smaller Ru particles can participate in the reforming of AcOH to form H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, through the dehydrogenation and hydration of AcOH.
- (3) In EtOH-H<sub>2</sub>O reaction, Re addition can accelerate the dehydrogenation of EtOH to AcH, followed by its hydration to form AcOH.
- (4) In AcOH-H<sub>2</sub>O reaction, Re addition showed the negative effect, suggesting the different active site structures between EtOH and AcOH reforming.

## 5 References

- [1] A. H. Igarashi, T. Suzuki, S. Matsumoto, *Phi. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 306-314.
- [2] M. Watanabe, T. Suzuki, S. Motoo, *Denki Kagaku*, 40 (1972) 210-211.
- [3] R. Cortright, R. Davda, J. Dumesic, *Nature*, 418 (2002) 964-967.
- [4] J. Shabaker, G. Huber, R. Davda, R. Cortright, J. Dumesic, *Catal. Lett.*, 88 (2003) 1-8.

## **Polymer Discrimination Using Skimmer Interface-Connected [TG/DTA]/[Ion Attachment Ionization-TOFMS]**

**T. Tsugoshi\***, Y. Mishima<sup>1)</sup> Y. Nishimoto<sup>2)</sup> and N. Saito<sup>3)</sup>

AIST, Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8563, <sup>1)</sup> Tsurui Chemical, 5-4-6 Kashuwnoha, Kashiwa 277-0882,

<sup>2)</sup> Kanagawa Univ., 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, <sup>3)</sup> AIST, Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8562

Evolved gas analyses by pyrolysis were carried out for polymer cable ties using a newly developed prototype of Skimmer interface-connected [TG/DTA]/[Ion Attachment Ionization-TOFMS]. This prototype instrument has an advantage of the real-time monitoring of pyrolyzed species because of no transformation of the evolved species with the skimmer interface and no fragmentation during ionization by the Ion Attachment Ionization technique. On the other hand, the combination of TG/DTA results and mass spectra offers the discrimination of polymers with the same chemical structure and different thermal properties.

Soft ionization technique for mass spectrometry offers no fragmentation during ionization, so that one peak indicates one chemical species with molecular weight. In the mass spectrum, evolved species can be distinguished without any separation techniques such as gas chromatography as pretreatment technique. The prototype instrument has been developed for this purpose, consisted with TG/DTA and TOF-MS with ion attachment ionization technique that is completely soft ionization with no fragmentation. These devices have been connected with skimmer interface.

Polymer specimens of 5 mg were heated in TG with helium gas flow, from 20 to 800 degree Celsius. The evolved gases were transferred through the skimmer interface to ionization field in vacuum chamber, without any transformation except inner-molecular reaction.

The polymer samples offered characteristic mass spectra. Each mass spectrum was compared with standard spectrum in our data library. Not only the substrate as polymer itself but some additives can be identified depending on the difference of polymer products.

**Keywords:** discrimination, polymer, evolved gas analysis, mass spectrometry, ion attachment ionization, skimmer interface

**Corresponding author\*:** tsugoshi.takahisa@aist.go.jp

## VOC-Adsorption and Desorption Properties of Charcoal and Woodceramics Prepared from Apple waste

S. Yamada<sup>1</sup>, Y. Takayama<sup>1</sup>, S. Onuki<sup>1</sup>, Y. Miyazaki<sup>1</sup>, T. Okabe<sup>2</sup>, T. Tsugoshi<sup>3</sup>, Y. Nishimoto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka, 259-1293 Japan

<sup>2</sup> AITC, Aomori, Aomori, 030-0142 Japan

<sup>3</sup> NMJ-AIST, Umezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-8563 Japan

The carbonaceous materials, such as activated carbon, are used as a deodorant of an air-conditioning machine. The volatile organic compound (VOC)-adsorption and VOC-desorption behavior from carbonaceous materials are interest from the viewpoint of indoor air-quality control. The VOC-adsorption properties of carbonized materials prepared from carbonaceous materials such as wood waste were estimated using head space gas chromatography (GC). EGA-ion attachment (IA) MS with skimmer interface can be used to monitor VOC desorption from carbonized woody materials that has adsorbed VOC. Woodceramics are the new functional porous carbon materials made from biomass like wood waste. Wood-based materials differ in physical properties, such as specific surface area, pore structure and size, depending on starting materials. These materials are attracting attention as good absorbers of VOCs. In this study, apple based woodceramics prepared using wood vinegar instead of phenol resin and charcoals prepared from apple waste were investigated for the adsorption and desorption properties. The adsorption and desorption properties of the steam activated charcoal prepared from apple waste also investigated. The UV irradiation at 280 nm influence of apple based woodceramics prepared using wood vinegar instead of phenol resin to the adsorption and desorption properties was studied. The VOC-adsorption property does not vary by UV irradiation. On the other hand, the VOC-desorption property varied by UV irradiation, and the amount of VOC desorbed from woodceramics reduced. The activated charcoals by steam process were also investigated.

### References

- 1) Y.Nishimoto et al., : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 937-940 (2006).
- 2) T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao :  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 1075-1078 (2007).

This work was supported by KAKENHI (20550141)

This study was carried out under the Cooperative Research Program for the Okazaki Large Spectrograph (11-504).

**Keywords:** VOC, adsorption, desorption, apple waste

**Corresponding author\*:** y24moto@kanagawa-u.ac.jp

## Water State in Methylcellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene glycol

Y. Uehara<sup>1)</sup>, E. Shimoda<sup>1)</sup>, and Y. Nishimoto\*<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Kanagawa Univ., Tsuchiya Hiratsuka Kanagawa 259-1293 Japan

Polyethylene glycol (PEG) is considered environmentally friendly materials, and has been applied to industrial use as a highly hydrophilic and viscous polymer. PEG-water systems in various molar ratios of ethylene oxide (constitutional repeating unit of PEG) to H<sub>2</sub>O were investigated by DSC, NIR (Near infrared spectroscopy) and <sup>17</sup>O NMR, in order to investigate the behavior of water molecules in PEG hydrogel. The results of DSC show the good agreement with those of NIR and NMR measurements. The PEG-methylcellulose (MC)-water system forms thermo reversible gel in heating process. We found that the memory of the gel state was keeping for 3 days after gelling. The interaction of PEG and water was gradually weakened by addition of MC and was reached at steady state at the low molar fraction region.

In this study, the MC-salt or PEG-water system at the water-rich region, the water state was investigated. MC (MC 400, 1500, 4000, Wako, molar fraction of MC:  $1.0 \times 10^{-3}$ ) and salt (NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Wako: 0.10 mol/L) or PEG (PEG600, PEG1500, PEG6000, PEG10000, Wako: molar fraction of EOX: 0.03 ~ 0.12) were used in this study. We found that the memory of the gel state was keeping for several hours after gelling of MC- salt-water system. The keeping period was influenced by cation. The period of keeping the memory of the gel state after gelling agreed with the strength of MC-salt interaction in the gel state. It was considered that the hydrophobic interaction of MC with cation was related to the mechanism of the gel state. The gelling process also investigated and compared.

### References:

- 1) T. Takei, K. Kurosaki, Y. Nishimoto, Y. Sugitani, *Anal. Sci.*, **18**, 681-684(2002),
- 2) Y. Nishimoto, Y. Kaneki, *Thermochimica Acta*, **399**, 139- 144 (2003),
- 3) Y. Nishimoto, Y. Kaneki, A. Kishi, *Anal. Sci.*, **20**, 1079- 1082 (2004),
- 4) Y.Nishimoto, S. Tanabe,D.Nishizaka, T. Wada, M. Takenouchi, 34th NATAS (2006),
- 5) Y. Nishimoto, K. Shibata, K. Atsuta, Y. Iitaka, I. Takenoshita, T. Aikawa, CATS2008 (2008),
- 6) Y. Nishimoto, Y. Iitaka, I. Takenoshita, T. Aikawa, ICCT2010 (2010),
- 7) Y. Nishimoto, Y. Uehara, M. Ianaba, H. Shimizu, ICAS2011 (2011),
- 8) Y. Nishimoto, Y. Iitaka, K. Shibata, T. Aikawa, *Bunseki Kagaku*, **60**, 223-228 (2011) in Japanese

**Keywords:** PEG, methylcellulose, water state analysis, thermo reversible hydrogel

**Corresponding author\*:** [y24moto@kanagawa-u.ac.jp](mailto:y24moto@kanagawa-u.ac.jp)

## Analytical Study for Deodorization and Bactericidal Effects of Fine Water Droplets Generated by Electrostatic Atomization

Y. Takayama<sup>1)</sup>, K. Utsumi<sup>1)</sup>, M. Tani<sup>1)</sup>, Y. Sasaki<sup>1)</sup>, J. Inagaki<sup>2)</sup>, F. Tanaka<sup>2)</sup>, Y. Nishimoto<sup>1\*)</sup>

<sup>1)</sup> Faculty of Science, Kanagawa Univ., Hiratsuka, Kanagawa 259-1293 Japan

<sup>2)</sup> Panasonic Ecology Systems Co., Ltd, Kasugai, Aichi 486-8522 Japan

The devices which cool a discharge electrode to cause condensation and electrostatically atomize the condensed moisture were applied to the air cleaner. The fine water droplets produced by this device shows a deodorization effect and a bactericidal effect. In this study, the deodorization effect of the irradiation of the generated fine water droplets was investigated using a kind of head space GC method which we developed. The kinds and their quantities of the active oxygen with which it trapped in the pH adjusted aqueous solution were investigated.

The deodorization effect on the perfumes, normal alcohol and normal aldehyde of the irradiation of the generated fine water droplets was investigated. It was proved that the deodorization effect on the perfumes depends on the materials. On the other hands, the deodorization effect on the normal alcohol depends on the carbon number. In the case of normal aldehyde, the deodorization effect was not observed.

The hydroxyl radical and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were observed in the pH adjusted aqueous solution trapped fine water droplets. The amount of hydroxyl radical shows the maximum value at around pH 1~2.

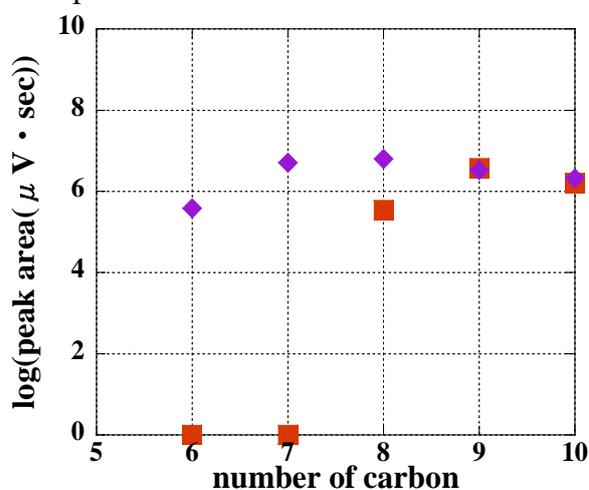


Fig.1 The deodorization effect on the normal alcohol

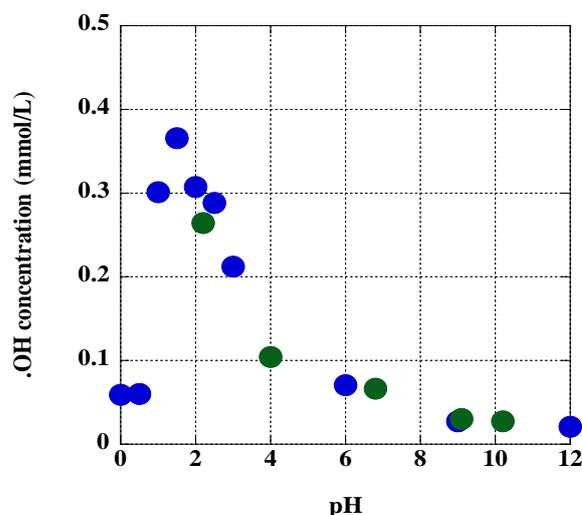


Fig.2 The amount of hydroxyl radical

■ : irradiation, ◆ : without irradiation

### References

- 1) Y. Nishimoto, Y. Notsu, K. Nakamura, M. Yoshiizumi, R. Ozao, T. Okabe, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 937-940 (2006),
- 2) T. Tsugoshi, M. Yoshiizumi, Y. Nishimoto, R. Ozao, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 1075-1078 (2007)
- 3) T. Yamauchi, H. Suda, Y. Matsui, *J. Aerosol Res.*, **22**, 5-10 (2007)

**Keywords:** fine water droplet, deodorizing effect, active oxygen, hydroxyl radical

**Corresponding author\*:** \*y24moto@kanagawa-u.ac.jp

# Round Robin Test on Validation of Cyclohexane as a Reference Material for Calibration of Differential Scanning Calorimeter

**Y. Shimizu\***, H. Abe, R. Ozao, H. Kawaji, S. Kidokoro, T. Kimura, N. Koga,  
Y. Sawada, Y. Nishimoto, A. Yamazaki, H. Yoshida, H. Kato

Working Group on Standardization, Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

\* E-mail:y-shimizu@aist.go.jp, Tel.: +81-29-861-6267 ; Fax: +81-29-861-6854

Working Group on Standardization in Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis conducted round robin tests (RRT) in the field of thermal analysis. One of the objectives of the RRT is validation of substances used for the RRT as reference materials for calibration of thermal analyzers. RRT on cyclohexane was conducted for the validation of cyclohexane as the reference material of differential scanning calorimeter (DSC) in low temperatures. Samples for the RRT were prepared by NMIJ/AIST and their homogeneities of temperatures and enthalpies of phase transitions were checked by adiabatic calorimetry prior to the RRT. Nineteen organizations participated in the RRT and they reported extrapolated onset temperatures, peak temperatures and enthalpies of solid-solid phase transition and fusion. In every result, standard deviation ( $\sigma$ ) among laboratories was larger than  $\sigma$  within each laboratory. An example is shown in Fig. 1. This result indicates that reproducibilities of temperatures and enthalpies of phase transitions of cyclohexane by each laboratory were good, however, some of the participants have biases in the measurement results. In this RRT, although, rough measurement procedure was provided, procedure and reference materials for calibration were not specified. Therefore, the biases might be caused by the inappropriate calibration for the measurement of cyclohexane. Another evidence of inappropriate calibration of some laboratories is trends in deviations of phase transition temperatures from their literature values found among the organizations with larger absolute values of the deviations (Fig. 2). That is, signs of the deviations of phase transitions agree and the deviation of solid-solid phase transition temperature was larger than that of melting point. These trends indicate that the bias in the temperature scale of DSC becomes larger as the measurement temperature separates further from the calibration temperature range. It is possible for DSC measurement in low temperature region below room temperature to be more accurate by appropriate calibration with cyclohexane because of the closeness of measurement temperature range to calibration temperature and its good reproducibilities of temperatures and enthalpies of phase transitions.

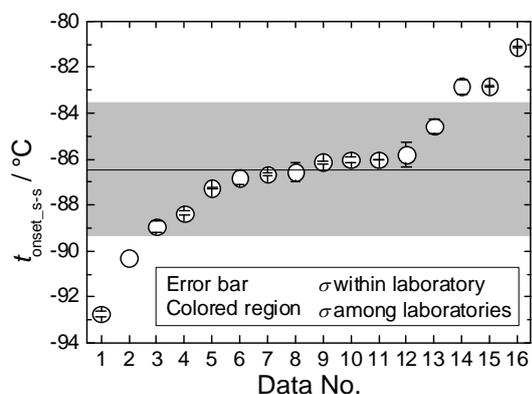


Fig. 1 Extrapolated onset temperatures of solid-solid phase transition

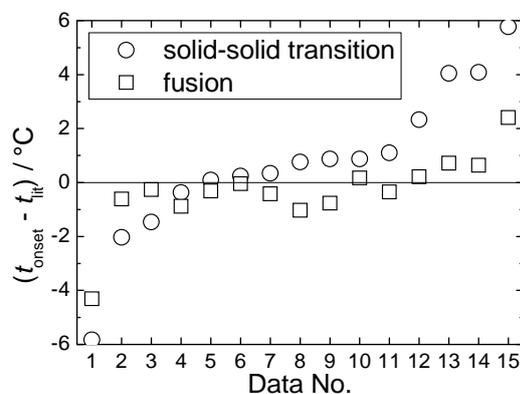


Fig. 2 Deviations of extrapolated onset temperatures from literature values

## Standardization Working Group of ICTAC - Reviews and Prospects

**R. Ozao<sup>\*</sup> Y. Shimizu, H. Abe, H. Kawaji, S. Kidokoro, T. Kimura, N. Koga,  
Y. Sawada, Y. Nishimoto, A. Yamazaki, H. Yoshida, H. Kato**

Working Group on Standardization, Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

<sup>\*</sup>Sony Institute of Higher Education, Atsugi, Kanagawa 243-8501, JAPAN

<sup>\*</sup> E-mail:ozao@shohoku.ac.jp , Tel.: +81-46-247-3131 ; Fax: +81-46-250-8936

Since 1978, ICTAC had been marketing and selling SRMs(Standard Reference Materials) in cooperation with NIST (US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, then NBS). In 2002, the ICTAC Committee of Standardization conducted round robin test to obtain magnetic transition temperatures,  $T_c$ , for Alumel, cobalt, nickel, and three alloys of Ni and Co, to provide magnetic materials for use as standard materials for temperature calibration of TG instruments. The three new Ni-Co alloys, namely Ni<sub>83</sub>Co<sub>17</sub>, Ni<sub>63</sub>Co<sub>37</sub>, and Ni<sub>37</sub>Co<sub>63</sub>, were candidates of calibration standards to be put into market. The tests were conducted by nine participants on eight instruments from Ulvac, MacScience, SETARAM, Seiko, Rigaku, Netzsch, TAI, and Mettler, the results of which were compared to use in further study of the alloys [1].

The Standardization Workshop held during ICTAC13 (2004) in Chia Laguna, Italy, focused on the guidelines for calibrating differential scanning calorimetry [2]. The calibration procedures were based on a series of publications developed by a working group of GEFTA (German Society of Thermal Analysis), and were adopted by ICTAC as recommendations to the members.

However, as a result of the legal opinion, NIST stopped to transfer collected funds to outside entities such as ICTAC, and so the SRMs were returned back to ICTAC.

The new task for the Workgroup would be the compilation of information on SRMs as well as on calibration procedures. A part of the activities of Standardization Workgroup in JSCTA (The Japan Society on Calorimetry and Thermal Analysis) is reported.

### References

- [1] Gallagher, P.K., Blaine, R., Charsley, E.L., Koga, N., Ozao, R., Sato, H., Sauerbrunn, S., Schultze, D. and Yoshida, H., Magnetic Temperature Standards for TG, *J. Therm. Anal. Cal.*, **72**, (2003) 1109-16.
- [2] DellaGatta, G., Richardson, M.J., Sarge, S.M., Stolen, S., *Pure Appl. Chem.*, **78**, (2006) 1455-76.

# VOC-adsorption and desorption properties of charcoal and steam activated charcoal prepared from apple waste and sawdust

**S. YAMADA<sup>a</sup>, Y. TAKAYAMA<sup>a</sup>, Y. MIYAZAKI<sup>a</sup>, T. TSUGOSHI<sup>b</sup>, T. OKABE<sup>c</sup>,  
Y. NISHIMOTO<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Kanagawa Univ.

<sup>b</sup> NMIJ AIST

<sup>c</sup> Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center

\* E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp, Tel.: +81-463-59-4111; Fax: +81-463-58-9684

The volatile organic compound (VOC)-adsorption and VOC-desorption behavior from carbonaceous materials are interest from the viewpoint of indoor air-quality control. The VOC-adsorption properties of carbonized materials prepared from carbonaceous materials such as wood waste were estimated using head space gas chromatography (GC). EGA- ion attachment (IA) MS with skimmer interface can be used to monitor VOC-desorption from carbonized woody materials that has adsorbed VOC. Wood-based materials differ in physical properties, such as specific surface area, pore structure and size, depending on starting materials. These materials are attracting attention as good absorbers of VOCs.

In this study, the VOC-adsorption and desorption properties of ‘Oga Tan’ (Japanese Briquette Charcoal) and apple based charcoal were investigated. The results obtained compared from steam activated ‘Oga Tan’ and apple based charcoal. The VOC-adsorption properties of steam activated charcoal have improved remarkably as compared with ‘Oga Tan’ and apple based charcoal. The VOC desorption properties were evaluated by prototype EGA-IA QMS using skimmer interface. Thermal properties, specific surface areas, pore diameters and pore volumes of steam activated charcoals were also investigated and discussed.

This work was supported by KAKENHI (20550141).

## References

- [1] Y. Nishimoto et al.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**,937-940 (2006).
- [2] T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao :  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**,1075-1078 (2007).
- [3] R.Ozao, Y.Nishimoto, T.Okabe: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**,925-928 (2007)
- [4]Y.Mishima, H.Yoshida, K.Hino, S. Onuki, T. Tsugoshi, N. Saito, Y. Nishimoto,  
*BUNSEKI KAGAKU*, **60**,261-267(2011) ( in Japanese)

# Water State in Methylcellulose Thermo Reversible Hydrogels Containing Salt and Polyethylene glycol

Y.UEHARA<sup>a</sup>, E.SHIMODA<sup>a</sup>, K. SHIBATA<sup>b</sup>, Y. NISHIMOTO<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Kanagawa Univ.

<sup>b</sup> SII NanoTechnology Inc.

\* E-mail:y24moto@kanagawa-u.ac.jp, Tel.: +81-463-59-4111; Fax: +81-463-58-9684

The Polyethylene glycol (PEG) is considered environmentally friendly materials, and has been applied to industrial use as a highly hydrophilic and viscous polymer. PEG-water systems in various molar ratios of ethylene oxide (constitutional repeating unit of PEG) to H<sub>2</sub>O were investigated by DSC, NIR (Near infrared spectroscopy) and <sup>17</sup>O NMR, in order to investigate the behavior of water molecules in PEG hydrogel. The results of DSC show the good agreement with those of NIR and NMR measurements. The PEG-methylcellulose (MC)-water system forms thermo reversible gel in heating process. We found that the memory of the gel state was keeping for 3 days after gelling. The interaction of PEG and water was gradually weakened by addition of MC and was reached at steady state at the low molar fraction region.

In this study, the MC-salt or PEG-water system at the water-rich region, the water state was investigated. MC (MC 400, 1500, 4000, Wako, molar fraction of MC:  $1.0 \times 10^{-3}$ ) and salt (NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Wako: 0.10 mol/L) or PEG (PEG600, PEG1500, PEG6000, PEG10000, Wako: molar fraction of EO: 0.03 ~ 0.12) were used in this study. We found that the memory of the gel state was keeping for several hours after gelling of MC- salt -water system. The keeping period was influenced by cation. The period of keeping the memory of the gel state after gelling agreed with the strength of MC-salt interaction in the gel state. It was considered that the hydrophobic interaction of MC with cation was related to the mechanism of the gel state. The gelling process investigated using RV-1D (SIINT); DSC with optical observation. The result was in agreement with the result of the temperature dependency of viscosity. The usefulness of RV-ID was shown.

## References

- [1] Y. Nishimoto, Y. Iitaka, K. Shibata, T. Aikawa,  
*BUNSEKI KAGAKU*, **60**,223-228 (2011) (in Japanese)

# Investigation of VOC-adsorption and desorption properties of woodceramics using EGA-IA QMS and TG-DTA/IA-TOF MS

**Y. NISHIMOTO<sup>a\*</sup>, Y. TAKAYAMA<sup>a</sup>, Y. MISHIMA<sup>b</sup>, T. TSUGOSHI<sup>c</sup>, T. OKABE<sup>d</sup>**

<sup>a</sup> Kanagawa Univ.

<sup>b</sup> Tsurui Chemical Co. Ltd.,

<sup>c</sup> NMIJ AIST,

<sup>d</sup> Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center

\* E-mail:y24moto@kanagawa-u.ac.jp, Tel.: +81-463-59-4111; Fax: +81-463-58-9684

Woodceramics as the recycling materials is a material of the carbon/carbon composite, and porous structure of the plant origin structure is possessed. This material is attracting attention as good absorbers of volatile organic compounds (VOC). The VOC-adsorption property of woodceramics prepared from waste was estimated using gas chromatography (GC) based on the finding that the peak area at a predetermined retention time in GC is directly related to the amount of VOC residue that was not adsorbed by carbonized materials. EGA- ion attachment (IA) MS with skimmer interface can be used to monitor VOC desorption from woodceramics that has adsorbed VOC.

In this study, the VOC-adsorption and desorption properties of ‘Oga Tan’ (Japanese Briquette Charcoal) and woodceramics prepared from ‘Oga Tan’, Bellpearl (functional particulate phenolic resin) and PVA were investigated. The VOC-adsorption and desorption properties of woodceramics have improved remarkably compared with ‘Oga Tan’. The VOC desorption properties were evaluated by prototype EGA-IA QMS using skimmer interface. The results were compared with the data obtained by the newly developed TG-DTA/IA-TOF MS. These two types of EGA IA MS were only different in MS system. The almost same results were obtained.

This work was supported by KAKENHI (20550141).

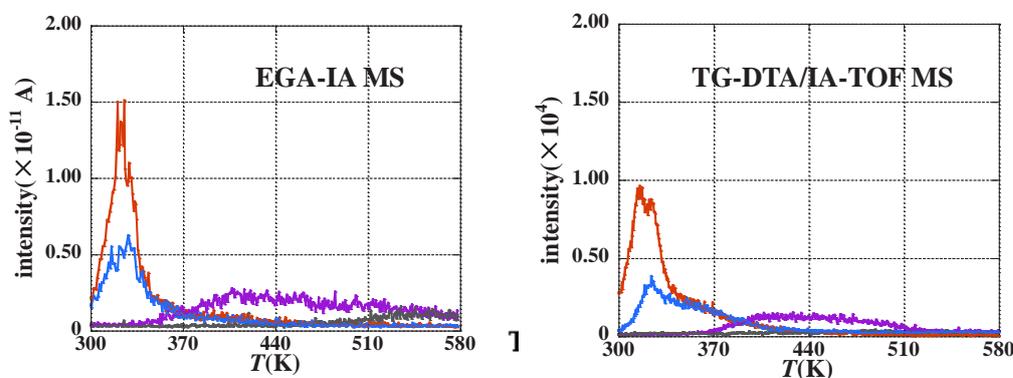


Fig. 1 EGA-IA MS curves of VOC (1-Octanol) desorbed from samples. ( $m/z = 137$ )

— Japan A      — Japan B      — China      — Malaysia

## References

- [1] Y. Nishimoto et al.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**,937-940 (2006).
- [2] T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao :  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**,1075-1078 (2007).
- [3] R.Ozao, Y.Nishimoto, T.Okabe: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**,925-928 (2007)
- [4] Y.Mishima, H.Yoshida, K.Hino, S. Onuki, T. Tsugoshi, N. Saito, Y. Nishimoto,  
*BUNSEKI KAGAKU*, **60**,261-267(2011) ( in Japanese)

**PWe-035**

11:10 – 12:20

**Marked difference in fragmentation pathway between chemi-excitation and collision-induced excitation of CT-induced decomposition products of dioxetanes in negative-mode MALDI-TOF-MS/MS**

Hisako K Ijuin, Mamoru Ohashi, Masatoshi Tanimura, Nobuko Watanabe, Masakatsu Matsumoto  
Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

**Keywords:**

Dioxetane, CTID, MALDI-TOF-CID-MS/MS, Collision-induced-excitation, Electronically-chemi-excitation

**Novel aspects:**

We found that molecule-related ion underwent different types of fragmentation depending on the excitation node, i.e. chemi excitation or vibrational excitation.

**Abstract:**

A high-energy molecule, dioxetane, bearing an aromatic electron donor displays chemiluminescence by intramolecular charge-transfer (CT) -induced decomposition (CTID) mechanism, in which CT occurs from the electron donor to dioxetane O-O to produce excited species.

On the other hand, we have very recently reported that electron-transfer ionization takes place for dioxetanes bearing a hydroxyphenyl moiety substituted further with an aromatic ring that acts as an antenna to capture an electron from a matrix, such as poly (3-octylthiophene-2,5-diyl) , with low oxidation potential in negative-mode MALDI-TOF-MS.

Herein, we disclose that dioxetane **1** bearing a 3-hydroxyphenyl moiety substituted with benzothiazol-2-yl group undergoes intramolecular CT-induced decomposition to give keto ester **2** in the electronic excited state through the ionization in MS<sup>1</sup> mode described above, while authentic **2** gives a species in the vibrational excited state in MS<sup>2</sup> mode.

Dioxetanes **1** produced characteristic fragment ions depending on the substituent at the 5-position in MS<sup>1</sup> mode. Thus, dioxetane, 1 - [4 - (benzothiazol-2-yl) -3-hydroxyphenyl] -5-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo [3.2.0] heptane **1a** produced fragment ions due to the elimination of 2-methyl-1-propene (56u) or pivalaldehyde (86u) (by  $\alpha$ -cleavage of ketone moiety) from molecule-related ions. These fragment ions could not form directly from a dioxetane if it retained the four-membered peroxide ring framework. One strong candidate capable of causing such fragmentation is keto ester, dimethyl-3-oxobutyl-4-(benzothiazol-2-yl) -3-hydroxybenzenecarboxylate **2a** which is generated by the CT-induced decomposition of dioxetane **1a**. Thus, the ionization of authentic keto ester **2a** was investigated in MS<sup>1</sup> mode. The observed molecule-related ions from **2a** resembled those of dioxetane **1a**. However, the expected fragment ions could hardly be detected. These results in MS<sup>1</sup> spectrum strongly suggested that keto ester produced by the decomposition of high-energy dioxetane through ionization in MS would be energetically different from authentic keto ester **2a**. Thus, we performed further in MS<sup>2</sup> mode measurements focusing on deprotonated ion for dioxetane **1a**. In the MS<sup>2</sup> spectrum of deprotonated ion from **1a** as the precursor ion, we observed the fragment ions generated by the loss of 56u or 86u from the precursor ion. On the other hand, by MS<sup>2</sup> measurement of the precursor ion [M-H]<sup>-</sup> from **2a**, we observed the same product ions as in the case of **1a**. Next, we carried out MS<sup>1</sup> and MS<sup>2</sup> of dioxetanes **1b-d** which were **1a** analogs in place of *tert*-butyl group at the 5-position, bearing isopropyl, ethyl or methyl, and their related keto esters **2b-2d**. In contrast to dioxetane **1a** and keto ester **2a**, dioxetane **1b-d** and the corresponding keto ester **2b-d** exhibited marked difference in the fragmentation between MS<sup>1</sup> and MS<sup>2</sup> spectra. In the MS<sup>1</sup> spectrum, **1b-d** gave the fragment ions due to  $\alpha$ -cleavage of ketone moiety, while in the MS<sup>2</sup> spectrum, both **1b-d** and **2b-d** underwent  $\beta$ -cleavage of an aromatic ester moiety to show fragment ions.

In conclusion, the present study showed that dioxetanes **1** underwent intramolecular CT-induced decomposition to afford keto esters **2** in the electronically excited state in MS<sup>1</sup>, while authentic keto esters **2** underwent vibrational excitation in MS<sup>2</sup>. Keto esters **2** in the vibrational excited state caused  $\alpha$ -cleavage of a ketone moiety and/or  $\beta$ -cleavage of an aromatic ester moiety in MS<sup>2</sup>, depending on the alkyl ketone moiety. The features of fragmentation for a vibrationally excited molecule may be affected by the ease of bond cleavage that was caused by acquiring collisional energy.

## Syntheses and Properties of Rotaxane for the One-Directional Translation of Wheel on the Axle

Junya Nishiyama (西山 淳也)

Department of Chemistry, Kanagawa University,  
Tsuchiya, Hiratsuka, Japan  
(神奈川県理学研究科化学専攻)

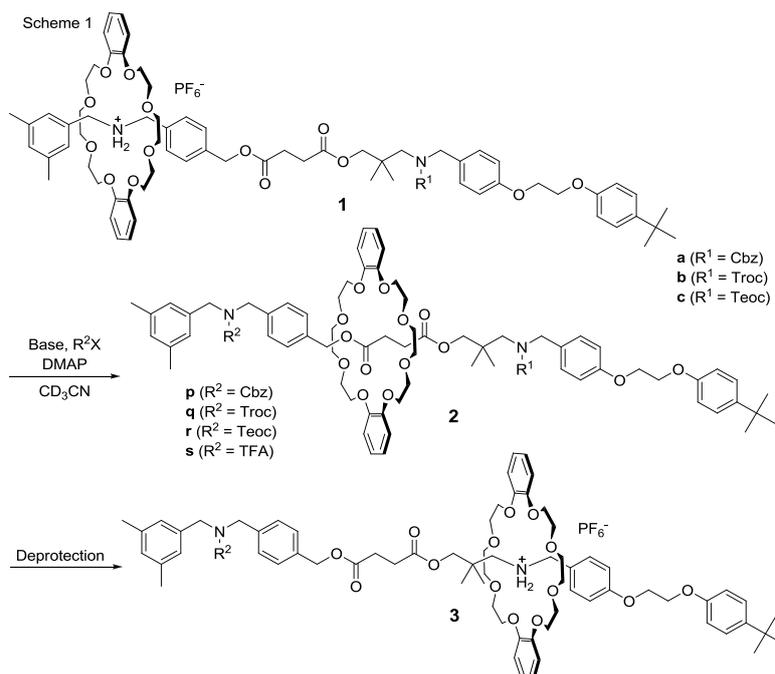


Unidirectional molecular motors play a key role in the biosystems, although it is difficult to realize the artificial unidirectional molecular motor. In a rotaxane using the interaction between crown ether and ammonium salt, the unidirectional translation of crown ether is possible by controlling kinetics of neutralization and acylation.<sup>1</sup> We have designed the rotaxane **1** that acts as the unidirectional molecular motor. Thus, **1** consists of crown ether wheel and bis-ammonium salt axle that has the 3,5-dimethylphenyl end-cap near one of the ammonium groups, neopentyl separator near the other ammonium group (pre-protected by the protective group R<sup>1</sup>), and *tert*-butyl end-cap at the other end.

The first step of the unidirectional translation of crown ether is the acylation of the ammonium salt moiety by the protective group R<sup>2</sup>. Because of the steep potential around the bulky end-cap, the crown ether wheel moved “right” side to form rotaxane **2**.

The second step of the unidirectional translation is the deprotection of R<sup>1</sup>. The Cbz group in **2aq** was deprotected

by the hydrogenolysis catalyzed by palladium(II) chloride in the presence of hydrochloric acid. The crown ether wheel moved “right” side beyond the neopentyl spacer to interact with the ammonium salt moiety formed by the deprotection. The third step of the unidirectional translation is expected to be driven by the acylation of the ammonium salt moiety in **3**.



1) Y. Makita, N. Kihara, T. Takata ; *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 9245-9250.

The analysis of *cis*-regulatory elements that direct *ChAT* gene expression  
in the silkworm, *Bombyx mori*

**Kota Banzai (坂西 綱太)**

Department of Biological sciences

University of Kanagawa

(神奈川大学生物科学専攻)

The feature of each neuron is determined by the phenotype of the neurotransmitter to be used, and the specific genes coding proteins to synthesize, accumulate and reabsorb neurotransmitters are expressed in each neuron. In the cholinergic neuron that uses acetylcholine as neurotransmitter, choline acetyltransferase (ChAT) catalyzes acetylcholine synthesis, vesicular acetylcholine transporter (VAChT) transports acetylcholine to the synaptic vesicle, and acetylcholinesterase (AChE) catalyzes breakdown of acetylcholine to choline and acetic acid in the synaptic cleft. Choline transporter carries choline into acetylcholine-synthesizing neurons. Moreover, cholinergic synaptic termini often contain autoreceptors to modulate synaptic signaling properties. However, little is known about the regulation of the cholinergic neuron specific gene expression. To understand a part of the regulation mechanisms, we analyzed the promoter activity of *ChAT* gene, which is one of the gene characterizing the cholinergic neuron, by use of the recombinant baculovirus for transient gene transfer system into *Bombyx mori*. We constructed "*ChATp2000::efgp*" virus containing the enhanced green fluoresce protein (EGFP) under the control of 2000 bp sequence upstream of 5'-flanking DNA from the *Bombyx ChAT* gene in baculovirus genome. After injection of the recombinant virus into silkworm larvae, the EGFP signals were observed some neurons in the central nerves system (CNS) 5 days after injection. This is consistent with the analysis data of tissue-specific gene expression by RT-PCR. For reasons mentioned above, it is suggested that the 2000 bp sequence upstream of *Bombyx ChAT* gene contains the regulatory element controlling the cholinergic neuron-specific gene. We also examined the four 5'-deletion promoter constructs (-1000 bp, -761 bp, -500 bp, -187 bp). Three deletion promoter constructs, -1000 bp, -761 bp and -500 bp showed EGFP signals similar to those seen in -2000 bp construct, but -187 bp construct revealed dramatic reduction of EGFP signals in the CNS. These results suggested that the cholinergic neuron specific regulatory element located in the sequence between position -500 bp and -187 bp upstream of 5'-flanking DNA of *ChAT* gene.

	Fluorescent cells in CNS
-2000 <i>ChAT</i> gene promoter EGFP	+
-1000	+
-761	+
-500	+
-187	-

## Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Aromatic Monomers Containing C-C double bond

<sup>1</sup>M. Nojima, <sup>1</sup>K. Ohta, and <sup>1</sup>T. Yokozawa

<sup>1</sup>Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University

13-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan

Phone: +81-045-481-5661, E-mail: [yokozt01@kanagawa-u.ac.jp](mailto:yokozt01@kanagawa-u.ac.jp)

### Introduction

We have reported Ni catalyst-transfer Kumada-Tamao coupling polymerization (Ni-CTCP) and Pd catalyst-transfer Suzuki-Miyaura coupling polymerization (Pd-CTCP) for the synthesis of well-defined  $\pi$ -conjugated aromatic polymers in which the molecular weight, molecular weight distribution, and the polymer end groups are controlled<sup>1-3</sup>. In this paper, we report investigation of the CTCP of aromatic monomers containing C-C double bond.

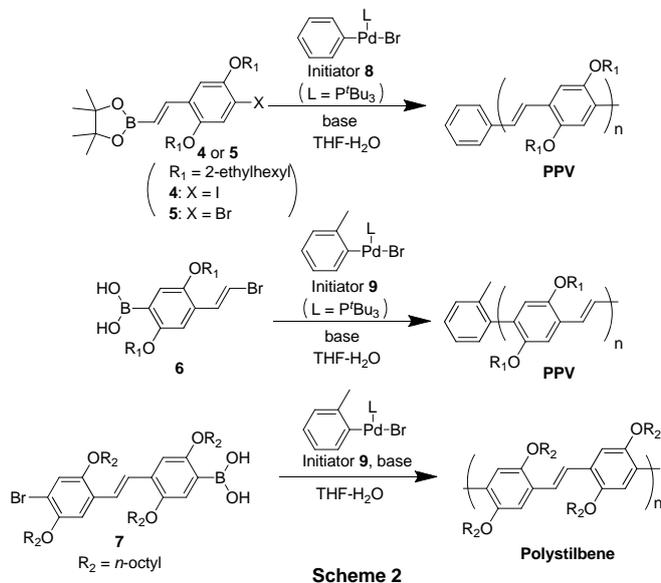
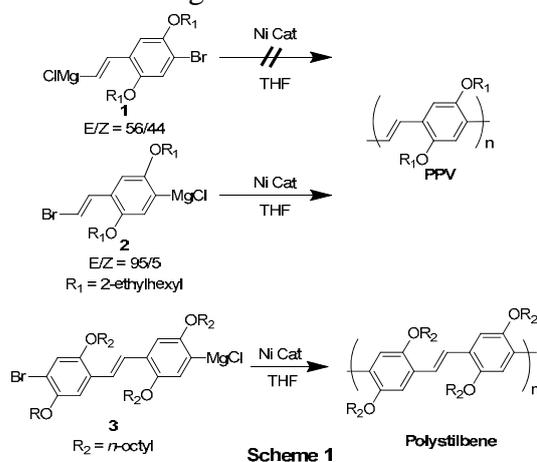
### Results and Discussion

The polymerization was sensitive to the position of metalation of Grignard type monomers (Scheme 1). The polymerization of vinyl Grignard type monomer **1** with Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> did not proceed, whereas aryl Grignard type monomer **2** and **3** afforded the corresponding oligomers with low molecular weight. The MALDI-TOF mass spectra of the obtained polymer from **2** implied that the Grignard end group was reacted with THF to terminate polymerization. Furthermore, the polymerization of **3** afforded many unknown polymer ends. Therefore, it was suggested that the C-C double bond disturbed the Ni-catalyzed polymerization.

On the other hand, Suzuki-Miyaura coupling polymerization of boronic acid ester or boronic acid type monomers **4-7** with a Pd initiator **8** or **9** yielded the corresponding polymers with high molecular weight within several minutes (Scheme 2). However, the molecular weight distribution was broad, and the MALDI-TOF mass spectra of the obtained polymers showed the peak of polymers without the initiator unit at the end group. These results indicated that intermolecular chain transfer of the Pd catalyst occurred as a side reaction.

### References

- 1) T. Yokozawa and A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595.
- 2) T. Yokozawa *et al.*, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095.
- 3) T. Yokozawa *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801.





# エーザイ乳腺フォーラム - ハラヴェン®のルーツを探る -

2012年 9月4日(火) 19:00~21:00

ホテルメトロポリタンエドモント 3階『春琴』

〒102-8130 東京都千代田区飯田橋三丁目10番8号 03-3237-1111

謹啓

時節の候、先生方におかれましては、益々ご清祥のこととお慶び申し上げます。

この度、下記の要領にて「エーザイ乳腺フォーラム-ハラヴェンのルーツを探る-」を開催する運びとなりました。

ご多用中とは存じますが、是非ご参加を賜りますようお願い申し上げます。

謹白

## PROGRAM

### 情報提供 (19:00~19:10)

「抗悪性腫瘍薬 ハラヴェン」

エーザイ株式会社

### 臨床成績報告 (19:10~19:25)

座長 国家公務員共済組合連合会 虎の門病院 臨床腫瘍科 部長

高野 利実 先生

### 『ハラヴェンの使用経験』

慶應義塾大学医学部 外科

村田 健 先生

### 講演 (19:25~19:55)

座長 慶應義塾大学医学部 外科 講師

神野 浩光先生

### 『転移性乳癌の治療戦略 ~Halavenの使い方を中心に~』

国家公務員共済組合連合会 虎の門病院 臨床腫瘍科 部長

高野 利実 先生

### 特別講演(19:55~20:55)

座長 国家公務員共済組合連合会 虎の門病院 乳腺・内分泌外科 部長

川端 英孝 先生

## 『クロイソカイメンとハリコンドリンB』

神奈川大学理学部 教授

上村 大輔 先生

※会終了後、立食による情報交換の場をご用意しております。

主催：エーザイ株式会社



# 化学療法カンファレンス — ハラヴェンのルーツを探る —

2012年 11月14日(水) 18:30~19:40

がん研究会がん研究所「吉田講堂」

東京都江東区有明3-8-31 TEL:03-3520-0111

謹啓

時節の候、先生方におかれましては、益々ご清祥のこととお慶び申し上げます。

この度、下記の要領にて「化学療法カンファレンス-ハラヴェンのルーツを探る-」を開催する運びとなりました。

ご多用中とは存じますが、是非ご参加を賜りますようお願い申し上げます。

謹白

## PROGRAM

### 情報提供 (18:30~18:40)

「抗悪性腫瘍薬 ハラヴェン」

エーザイ株式会社

### 特別講演(18:40~19:40)

司会 がん研有明病院 化学療法部  
部長 高橋 俊二 先生

## 『クロイソカイメンとハリコンドリンB』

神奈川大学 理学部

教授 上村 大輔 先生



りんかい線国際展示場駅から徒歩4分  
ゆりかもめ有明駅から徒歩2分

※会終了後、立食による情報交換の場をご用意しております。

主催：エーザイ株式会社



# Meet The Expert 第一報

2013年2月22日(金) 19:00~20:40(予定)

名古屋大学医学部 基礎医学研究棟 3階 第一講義室

〒466-8560 名古屋市昭和区鶴舞町65番地 TEL 052-741-2111

謹啓 時節の候、先生方におかれましては、益々ご清祥のこととお慶び申し上げます。  
昨今、新規抗悪性腫瘍剤の大多数が海外からの導入である中、Eribulinが名古屋大学発の抗癌剤として登場しました。今回、誕生から臨床で用いられるまでの開発秘話について、関係者の方からご講演を頂く集会を開催する運びとなりました。ご多忙中とは存じますが、万障お繰り合わせのうえ、ご参加を賜りますようお願い申し上げます。

謹白

## PROGRAM

司会:名古屋大学医学部附属病院 化学療法部 教授 安藤 雄一 先生

### 講演1

## 新規抗癌剤開発ストラテジー -Eribulinを例に-

渡辺 達夫

エーザイ株式会社  
エーザイ・プロダクトクリエーション・システムズ  
ジャパン/アジアクリニカルリサーチ創薬ユニット  
臨床開発オンコロジー室 課長

### 講演2

## ハリコンドリンBの発見

上村 大輔 先生

名古屋大学 名誉教授  
慶應義塾大学理工学部 元教授  
神奈川大学理学部 教授

なお、当日は軽食をご用意しております。

【裏面に会場地図をお示しいたします】

主催:



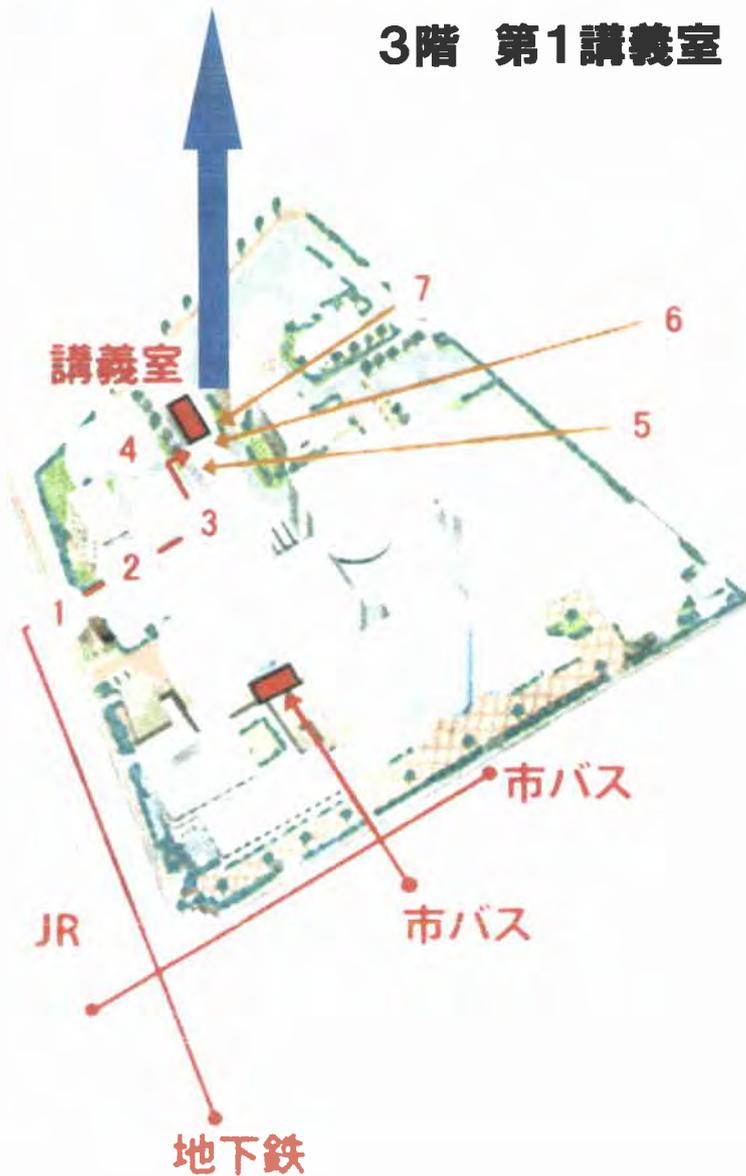
エーザイ株式会社

# 会場のご案内



③ 医学部基礎研究棟(講義棟) 生協購買部(1F)

## 3階 第1講義室



第 8 回理研「バイオのものづくり」シンポジウム  
 核酸構造を利用する材料開発  
 —金属含有 DNA 二重鎖—

小野晶(神奈川県立大学・工学部)

本発表では、金属含有塩基対を有する DNA 二重鎖の合成と、新規材料開発への展開に関して報告する。

DNA は直径約 2nm の糸状の分子であり、天然のナノワイヤーと呼ぶに相応しい構造を有する<sup>1)</sup>。2本の DNA 鎖が水素結合を介して結合し二本鎖構造(duplex 構造)を形成する(図 1 左)。内側に塩基対が積層し、その周囲に糖-リン酸バックボーンが巻きついており、螺旋階段の様に見える。上下の核酸塩基間の距離は平均 3.4 Å であり密に充填されている。芳香環である塩基間にはアロマトミックスタッキングが存在し、 $\pi$  電子の相互作用が導電性に結びついている。

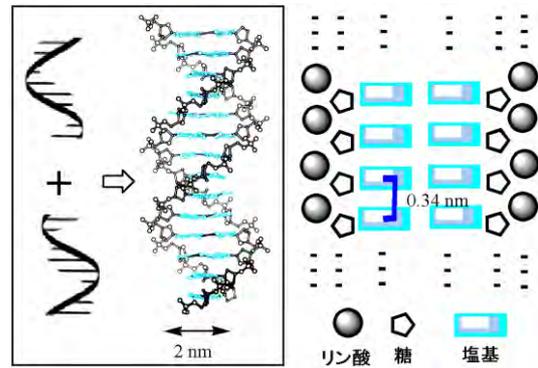


図 1 DNA 二本鎖(duplex)構造

さて、DNA 構造の特徴の一つに、簡単な構造単位が螺旋軸に沿って繰り返すことがある(図 1 右)。DNA の本来持っている構造単位を機能化することにより、機能性単位が規則正しく配列されたワイヤー状分子を合成することが可能となるであろう。

近年、塩基対間に金属イオンを結合することで、DNA 二重鎖構造に沿って金属イオンを集積化する研究が注目されている。

合成 DNA を利用することで、任意の鎖長と塩基配列の DNA 二重鎖を調製することが可能である。金属イオン結合部位として人工塩基を利用する手法が報告されている<sup>2)</sup>。

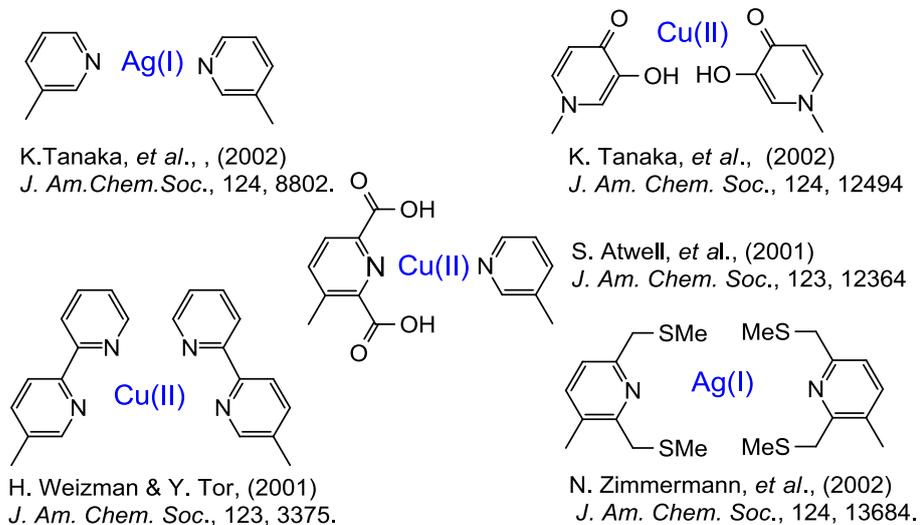


図 2 人工塩基による金属イオンの結合

一方、天然型のピリミジン—ピリミジン塩基対に金属イオンが高選択的に結合することが報告されている<sup>3)</sup>。我々は、DNA 二重鎖中のチミン—チミン(T—T)塩基対に Hg(II)イオンが、シトシン—シトシン(C—C)塩基対に Ag(I)イオンが高選択的に結合し、金属含有塩基対、T-Hg(II)-T および C-Ag(I)-C が形成されることを見出し、その構造を NMR 法で解析した。

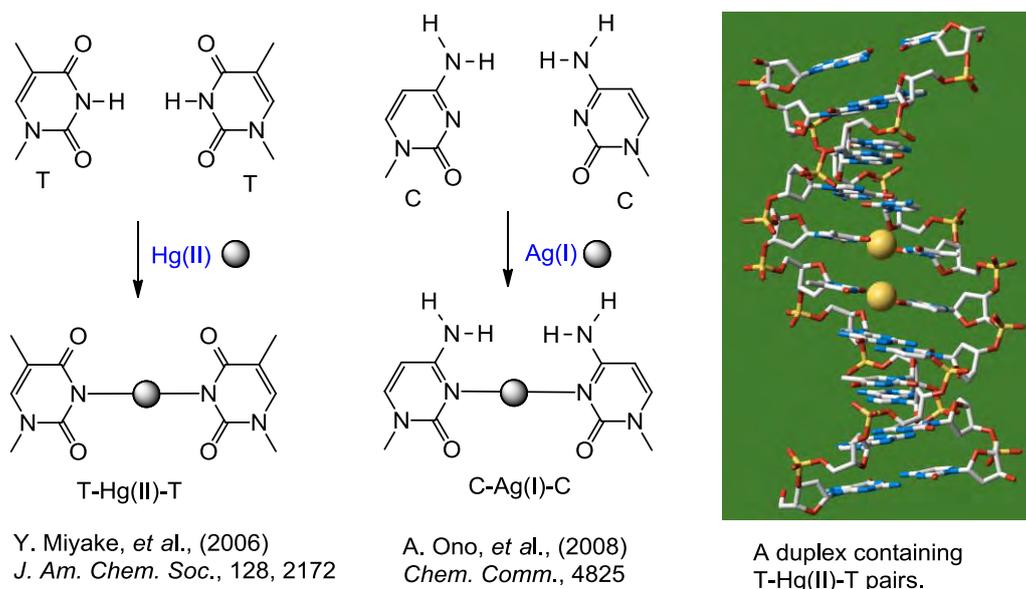


図 3 ピリミジン—金属イオン—ピリミジン塩基対

講演では、金属イオン含有 DNA 二重鎖の合成手法を報告するとともに、金属イオンセンサーや分子磁石の開発に利用する試みを紹介する。

#### 参考文献

- 1) W. Sanger Ed., “*Principles of Nucleic Acid Structure*” Springer-Verlag, New York (1984).
- 2) G. H. Clever, M. Shionoya, *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, *254*, 2391–2402
- 3) A. Ono, et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5855-5866.

# 第23回基礎有機化学討論会

第42回構造有機化学討論会・第62回有機反応化学討論会

2012年 9月19日(水)・20日(木)・21日(金) 京都テルサ

[交通] J R 京都駅(八条口西口)より南へ徒歩約15分

[交通] 地下鉄九条駅4番出口より西へ徒歩約5分

討論会HP

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/~poc23/>

## 申込期間

発表申込：6月6日(水) 14時～6月18日(月)14時

予稿投稿：7月5日(木) 14時～7月19日(木)14時

参加登録：7月11日(水) 14時～8月10日(金)14時

## 懇親会

9月20日(木) 京都テルサ内 テルサホール

## 特別講演



Prof. Harry L. Anderson  
Oxford University, UK  
Molecular Engineering of  
Extended  $\pi$ -Systems



戸部 義人先生  
大阪大学大学院基礎工学研究科・教授  
固体表面における多孔性二次元  
分子集合体の形成と制御



菅原 正先生  
東京大学大学院総合文化研究科  
複雑系生命システム研究センター  
センター特任研究員 東京大学名誉教授  
神奈川大学理学部化学科 特任教授  
分子システムとしてみた生体機能  
-自己複製、自己生産、自律運動-

主催：基礎有機化学会

共催：日本化学会

協賛：光化学協会、有機合成化学協会、日本薬学会、近畿化学協会、  
文科省科研費新学術領域研究「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」総括班

【お問い合わせ先】 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

京都大学大学院理学研究科化学専攻

第23回基礎有機化学討論会実行委員会（委員長 大須賀 篤弘）

Tel：075-753-4009；Fax：075-753-3970・E-mail: poc23@kuchem.kyoto-u.ac.jp

2aH04

### 柔軟プラスチックバッグを利用したシアノバクテリアによる水素生産性の検討

○北島 正治<sup>1</sup>, 増川 一<sup>2,3</sup>, 櫻井 英博<sup>2</sup>, 井上 和仁<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>神奈川大・理,  
<sup>2</sup>神奈川大・光合成水素生産研,<sup>3</sup>JST さきがけ)

シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422株を親株として、取り込み型ヒドロゲナーゼ (HupL) を破壊した変異株は、酸素発生条件下でも水素の再吸収を行わず、Ar気相下の密閉容器内で水素を約30% (v/v) に蓄積した。高濃度のN<sub>2</sub>ガスは水素生産持続性に阻害的で、約5%のCO<sub>2</sub>は水素の最終的な蓄積量を増大させた。本改良株を、硝酸塩類を含まないBG11<sub>0</sub>培地に移して密閉容器に分注後、培養気相をArガスで置換し、0.5% N<sub>2</sub>、5% CO<sub>2</sub>となるように培養気相を調整したところ、60日以上にわたり15-20%の水素を含む気体の収穫が可能であった。将来、水素生産を大規模かつ経済的に実施するためには低廉なバイオリアクターが必要で、われわれは水素バリア性の高いプラスチックフィルムを素材とするバッグを提案している。バッグを用いたときの内部のガスサンプル分取用に、ガスサンプリングポートを開発した。BG11<sub>0</sub>培地に移した細胞を密閉容器とプラスチックバッグ内の非密閉容器に分注したものを、初期培養気相を1% N<sub>2</sub>、5% CO<sub>2</sub>として約9日間の水素蓄積量を比較したところ、後者の方が3割程度高かった。これは、密閉型容器と比較して、柔軟プラスチックバッグ内では酸素分圧の上昇が緩和されたためだと考えられた。数十日間の水素の漏れもそれほど大きくないと試算され、バッグの実用化の可能性を示す結果が得られた。

2aH05

### ラン藻のヘテロシスト形成頻度増大がニトロゲナーゼによる水素生産性に及ぼす影響

○増川 一<sup>1,2</sup>, 井上 和仁<sup>2,3</sup>, 櫻井 英博<sup>2</sup>, Robert P. Hausinger<sup>4,5</sup> (JST さきがけ,<sup>1</sup> 神奈川大・光合成水素生産研,<sup>2</sup> 神奈川大・理,<sup>4</sup> Department of Microbiol. & Mol. Genet., Michigan State Univ.,<sup>5</sup> Department of Biochem. & Mol. Biol., Michigan State Univ.)

一部のラン藻は窒素固定酵素ニトロゲナーゼを持ち、その窒素固定反応の必然的副産物として水素を発生する。ニトロゲナーゼは酸素感受性だが、*Anabaena*属等の糸状性ラン藻の一部は、窒素固定に特化した異型細胞ヘテロシストを形成し、ニトロゲナーゼを酸素による失活から保護している。さらに、水素を再吸収する取込み型ヒドロゲナーゼ (Hup) の不活性化 ( $\Delta$  Hup 株作成) により、光合成による酸素発生を伴いながら水素の蓄積が可能である。

ヘテロシストは、窒素栄養欠乏条件下で、栄養細胞の一部が約10 - 20細胞間隔で分化し形成される。栄養細胞 (光合成による糖質供給) に対するヘテロシスト (ニトロゲナーゼによる水素生産) の割合を増加させれば、水素生産性が向上する可能性が考えられたので、本研究では、ヘテロシスト分化に関するこれまでの先行研究を基に、*Anabaena* PCC 7120  $\Delta$  Hup株を親株として、ヘテロシスト形成頻度が増加した変異株 (*patN*破壊株および *hetR*過剰発現株) を作成した。前者の変異株では、ヘテロシストが6 - 8細胞間隔で規則正しく形成されたが、後者では2個以上連続したヘテロシストが数多く見られた。これらの変異株におけるヘテロシスト形成頻度の増加が水素生産活性、アセチレン還元法によるニトロゲナーゼ活性に及ぼす影響について報告する。

3Da06 ラン藻の光生物的水素生産性向上に向けたヘテロシスト形成頻度の増大

○増川 一<sup>1,2</sup>, 井上 和仁<sup>2,3</sup>, 櫻井 英博<sup>2</sup>, Hausinger Robert<sup>4,5</sup>  
(<sup>1</sup> 科技団・さきがけ, <sup>2</sup> 神奈川大・光合成水素生産研, <sup>3</sup> 神奈川大・理・生物, <sup>4</sup> Dept. Microbiol. & Mol. Genet., Michigan State Univ., <sup>5</sup> Dept. Biochem. & Mol. Biol., Michigan State Univ.)  
jimimasu@gmail.com

一部のラン藻は窒素固定酵素ニトロゲナーゼを持ち、その窒素固定反応の必然的副産物として水素を発生する。ニトロゲナーゼは酸素感受性だが、糸状性ラン藻の一部は、窒素固定に特化した異型細胞ヘテロシストを形成し、ニトロゲナーゼを酸素による失活から保護している。さらに、水素を再吸収する取込み型ヒドロゲナーゼの不活性化により、光合成による酸素発生を伴いながら水素の蓄積が可能である。

ヘテロシストは、窒素栄養欠乏条件下で、栄養細胞の一部が約 10-20 細胞間隔で分化し形成される。栄養細胞（光合成による糖質供給）に対するヘテロシスト（ニトロゲナーゼによる水素生産）の割合を増加させれば、水素生産性が向上する可能性が考えられるので、本研究では、窒素固定ラン藻 *Anabaena* PCC 7120 を用いて、ヘテロシスト形成頻度が増加した変異株 (*patN* 破壊株および *hetR* 過剰発現株) を作成した。前者の変異株では、ヘテロシストが 6-8 細胞間隔で形成されたが、後者の変異株では、2 個以上連続したヘテロシストが数多く見られた。これらの変異株におけるヘテロシスト形成頻度の増加が水素生産活性、ニトロゲナーゼ活性(アセチレン還元活性)に及ぼす影響について報告する。

**Effects of increase of heterocysts on *Anabaena* PCC 7120 photobiological hydrogen production and nitrogenase**

○Hajime Masukawa<sup>1,2</sup>, Kazuhito Inoue<sup>2,3</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>2</sup>, Robert Hausinger<sup>4,5</sup>  
(<sup>1</sup> PRESTO, JST, <sup>2</sup> Res. Instit. for Photobiol. Hydrogen Production, Kanagawa Univ., <sup>3</sup> Dept. Biol. Sci., Kanagawa Univ., <sup>4</sup> Dept. Microbiol. & Mol. Genet., Michigan State Univ., <sup>5</sup> Dept. Biochem. & Mol. Biol., Michigan State Univ.)

**Key words** hydrogen production, cyanobacteria, heterocyst, nitrogenase

## 窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した水素生産の高効率化

(神奈川県大学・理学部) 井上和仁

【はじめに】シアノバクテリア (ラン藻) は、葉緑体を持つ高等植物や真核藻類と同様に水を電子供与体として、酸素発生型の光合成を行う原核生物である。シアノバクテリアの水素生産に利用出来る酵素は、ヒドロゲナーゼまたはニトロゲナーゼであり、後者は一部のものだけが持っている。ニトロゲナーゼは空気中の窒素ガスをアンモニアへと固定する酵素であるが、 $N_2 + 8 e^- + 8 H^+ + 16 ATP \rightarrow H_2 + 2 NH_3 + 16 (ADP + P_i)$ の式で示されるように、必然的副産物として水素が発生する。この反応は不可逆的で夜間など光合成が停止する条件下でも生産した水素を再吸収することがない。また、*Anabaena*, *Nostoc* 属等のシアノバクテリアは、硝酸塩類などの窒素栄養源が欠乏した条件下では、通常酸素発生型光合成を行う栄養細胞の一部が、約 10 - 20 細胞の間隔で異型細胞 (ヘテロシスト) へと分化し、そこでニトロゲナーゼ反応を行う。ヘテロシストは窒素固定に特化していて、光化学系 I のみを持ち、酸素発生を行う光化学系 II を持たず、厚い細胞壁に囲まれているために、細胞内の酸素濃度を低く保つことが出来るので光合成を行いながら酸素感受性であるニトロゲナーゼ反応が進む。

【結果と考察】*Nostoc* PC 7422株において取り込み型ヒドロゲナーゼ (HupL) を破壊した変異株は酸素発生条件でも水素の再吸収を行わず、Ar気相下の密閉容器内で水素を約30%(v/v)蓄積した。高濃度の $N_2$ ガスは水素生産性に阻害的で、約5%の $CO_2$ は水素の最終的な蓄積量を増大させた。この改良株を、硝酸塩類を含まないBG11<sub>0</sub>培地に移して密閉容器に分注後、培養気相をArガスで置換し、約0.5% $N_2$ 、5% $CO_2$ となるように培養気相を調整したところ、60日以上にわたり15-20%水素を含む気体を断続的に収穫できた。我々はHupLを破壊した*Anabaena* PCC 7120株や*Nostoc* PCC 7422株等を親株として遺伝子改変を行い、水素生産性を高めた株を30株以上作製している。本研究ではこれらの改変株の光水素生産性、光エネルギー変換効率を自然光に近い条件で明らかにする。さらに、柔軟プラスチックを利用したバイオリアクターの設計、バイオリアクター内部の $N_2 \cdot CO_2 \cdot O_2$ 等の気相成分の組成制御による水素生産性の最適条件の検討、ニトロゲナーゼの律速段階の一つである水素への電子配分速度を遺伝子工学的な改良などを行い、光生物学的なアプローチからの人工光合成システムの構築を目指す計画である。

### 【参考文献】

- 1) 増川一、北島正治、櫻井英博、井上和仁 (2012)ラン藻の窒素固定酵素ニトロゲナーゼを利用した大規模な水素生産構想, pp.80-87. 微細藻類によるエネルギー生産と事業展開 (竹山春子監修) CMC 出版.
- 2) Kitashima, M., Masukawa, H., Sakurai, H. and Inoue, K. (2012) Flexible plastic bioreactors for photobiological hydrogen production by hydrogenase-deficient cyanobacteria. *Biosci. Biotech. Biochem.* 76, 831-833.

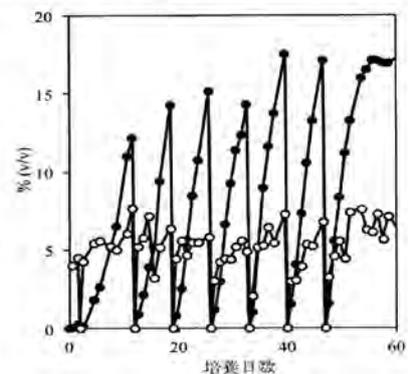


図 1.長期間にわたる持続的水素生産の実証。○は酸素 ●は水素の濃度。

### PF006 (0481)

Effects of pretreatment of SoxYZ preparations with various reductants on subsequent thiosulfate oxidation activity of core TOMES in the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*

Shoko Koike<sup>1</sup>, Yuki Homma<sup>1</sup>, Daisuke Seo<sup>2</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>1</sup>, Kazuhito Inoue<sup>1</sup>; <sup>1</sup>Dept. of Biol., Kanagawa Univ., <sup>2</sup>Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tec., Kanazawa Univ.

We reported purification and biochemical characterization of SoxYZ, SoxAXK and SoxB (the core TOMES), as the factors indispensable for thiosulfate-dependent reduction of cyt *c*-554 from the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*. Heterodimeric SoxYZ protein that binds oxidized product of thiosulfate on the cysteinyl-SH residue of SoxY (SoxY-SH) as the intermediate (SoxY-S)-SSO<sub>3</sub><sup>-</sup> to yield (SoxY-S)-SH. Some preparations of SoxYZ showed low activity in thiosulfate oxidation by the purified core TOMES, and pretreatment of SoxYZ with 1 mM sulfide increased the activity about 10-20 times. On the other hand, pretreatments of SoxYZ with DTT, thiosulfate and sulfite had no significant effects on the activity. We measured the mass of variously treated SoxY by MALDI-mass spectrometry. Compared with the sulfide-treated SoxYZ (m/z12856), the peaks of SoxY of as prepared SoxYZ with low activity in the TOMES assay had a mass number larger by about 30-80 than that of the former. The main mass peaks of both thiosulfate-treated and the sulfite-treated SoxYs also were larger by about 30-100. These results suggest that the inactive SoxY possibly binds -SO<sub>3</sub> group on the cysteinyl S.

### PF031 (0506)

柔軟プラスチックバッグを用いたシアノバクテリア改良株の光生物的水素生産

北島正治<sup>1</sup>, 増川一<sup>2,3</sup>, 櫻井英博<sup>2</sup>, 井上和仁<sup>1,2</sup>; <sup>1</sup>神奈川大・理・生物, <sup>2</sup>神奈川大・光合成水素生産研, <sup>3</sup>JSTさきがけ

取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子を破壊したシアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 ΔHupL 株は、硝酸塩を含まない培地に移して密閉容器に封入し、培養気相を Ar で置換し光照射下で培養を行うと、ニトロゲナーゼ反応の副産物である H<sub>2</sub> を、O<sub>2</sub> 存在下で気相濃度約 30%まで蓄積した。初期培養気相中のガス濃度を、N<sub>2</sub> は 1-80%、CO<sub>2</sub> は 0.03-5%と段階的に変えたところ、N<sub>2</sub> は 1%、CO<sub>2</sub> は 5%のとき H<sub>2</sub> 蓄積濃度が高かった。高濃度 N<sub>2</sub> 下では速やかに窒素栄養が充足されて、ニトロゲナーゼ活性が低下すると考えられた。長期的 H<sub>2</sub> 生産実験では、N<sub>2</sub> ガス濃度 0%では活性が次第に低下し、濃度 0.5-1%程度が最も適していた。以降、N<sub>2</sub> 濃度 0-1%、CO<sub>2</sub> 濃度約 5%の初期培養気相で実験を行った。培地の交換をせずに、密閉容器中で 1 週間ごとに気相の取替と更新を繰り返した結果、60 日以上にわたり H<sub>2</sub> を 15-20%含む気相の取替が可能であった。密閉容器と水素低透過性柔軟プラスチック膜製バッグで、9 日以上にわたり H<sub>2</sub> 蓄積量を比較したところ後者の方が多かった。これは、密閉容器に比べ、プラスチックバッグでは光合成に伴う O<sub>2</sub> の分圧上昇が緩和され、O<sub>2</sub> 感受性のニトロゲナーゼの失活が抑えられたためだと考えられる。このプラスチックバッグを用いて H<sub>2</sub> 生産時の細胞増殖等について調べた結果についても報告する。

クロイソカイメン由来新規セスキテルペンアルカロイド halichonine 類の構造と生物活性

○大野修<sup>1)</sup>、千葉建彦<sup>2)</sup>、轟星児<sup>1)</sup>、吉村英明<sup>3)</sup>、丸範人<sup>4)</sup>、前川健<sup>5)</sup>、今川洋<sup>5)</sup>、  
山田薫<sup>4)</sup>、若宮淳志<sup>6)</sup>、末永聖武<sup>1)</sup>、上村大輔<sup>4)</sup>

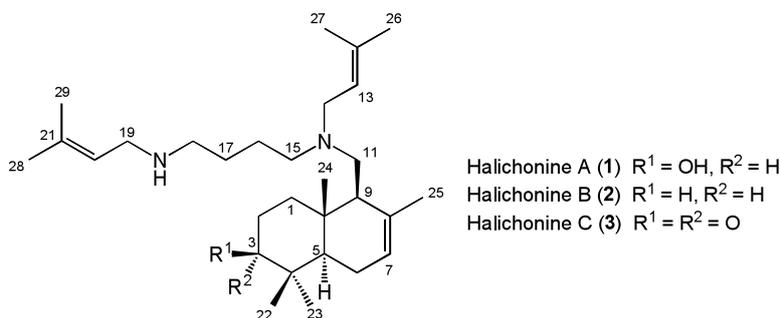
<sup>1)</sup>慶應義塾大学理工学部、<sup>2)</sup>静岡大学教養部、<sup>3)</sup>名古屋大学大学院理学研究科、

<sup>4)</sup>神奈川大学理学部、<sup>5)</sup>徳島文理大学薬学部、<sup>6)</sup>京都大学化学研究所

クロイソカイメン *Halichondria okadai* は房総半島以南の潮間帯に生息する海綿動物であり、多様な二次代謝産物を含有することから有用生物活性物質の探索源として注目されてきた。本研究では、三重県答志島で採集したクロイソカイメンより新たな生物活性物質の分離を試み halichonine A、B、C を単離した。各種 NMR、MS スペクトルデータの解析及び X 線結晶構造解析によりそれらの平面構造と相対立体配置を決定した。halichonine A、B、C は分子内に二つのプレニル基を有する新規セスキテルペンアルカロイドであり、それぞれ C3 位の炭素の酸化段階が異なる類縁体であることを見出した。

続いて、(±)-3β-hydroxydrimenol を出発原料に halichonine A の合成を試みた。TEMPO 酸化、還元的アミノ化を経て 7 段階の反応によりラセミ体 halichonine A の全合成を達成した。天然品とスペクトルデータが一致したことからその相対立体構造を確定した。また、halichonine C について CD スペクトル及びオクタント則を用いた分析を試み、その絶対立体配置を明らかにした。生合成的見地から halichonine A、B も同一の絶対立体配置を有していると考えられる。

次に、生物活性の解析を試み、halichonine A、B、C はいずれも培養癌細胞に対する増殖抑制活性を示すことを見出した。また、halichonine B はヒト前骨髄球性白血病細胞株 HL60 に対しアポトーシス誘導活性を示した。今後、その作用機構についてさらなる解析を試みる予定である。



[参考文献]

Ohno, O.; Chiba, T.; Todoroki, S.; Yoshimura, H.; Maru, N.; Maekawa, K.; Imagawa, H.; Yamada, K.; Wakamiya, A.; Suenaga, K.; Uemura, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12453-12455.

サンゴ幼生変態誘導活性物質 luminaolide の立体構造

山本啓太<sup>a</sup>, 丸範人<sup>a</sup>, 犬塚俊康<sup>b</sup>, 北村誠<sup>c</sup>, Peter J. Schupp<sup>c</sup>, 上村大輔<sup>a</sup>

a. 神奈川大学理学部化学科

b. 岐阜大学工学部応用化学科

c. University of Guam, Marine Laboratory

1. 目的

有機化合物の構造解析は X 線回折法及び NMR を中心とした方法に二分され、天然有機化合物やその合成品に限って言えば圧倒的に NMR が用いられることが多い。しかしながら、一般の NMR スペクトルによる解析では平面構造の決定までが中心である。小員環の立体配座の決定には NOE 相関による解析がよく用いられる。また、二級ヒドロキシ基は新 Mosher 法などを適用することで、その絶対立体配置を決定することができる。しかしながら、これらの手法は鎖状・大環状物質の配座解析や多数のヒドロキシ基を有する化合物においては、利用が難しい。より複雑な構造を持つ化合物に対する帰属法としては、村田道雄らにより考案された JBCA 法 (J-based configuration analysis) があげられ、これは一組の不斉炭素の相対立体配置を帰属する手法である。通常配座解析に用いられる水素-水素のスピン結合定数に加え、J 分解 HMBC を用いた炭素-水素のスピン結合定数を導入することで、取り得る 6 つの回転異性体を全て判別でき、もう一方の不斉炭素との間において同じことを繰り返すことで二つの離れた不斉炭素の相対立体配置を帰属することができる。この操作をそれぞれの不斉炭素の間で行うことで全体の立体配座を決定することができる。

本研究では NOE 相関の解析に加え、JBCA 法による luminaolide の立体構造の解析を行った。

2. 方法・結果

ROESY スペクトルによる NOE 相関、及び J 分解 <sup>1</sup>H スペクトルと J 分解 HMBC スペクトルによる J 値の分析により各配座における <sup>1</sup>H の相関関係を推定した。すべての相対配置の推定により図 1 に示す立体構造であることが解析できた。

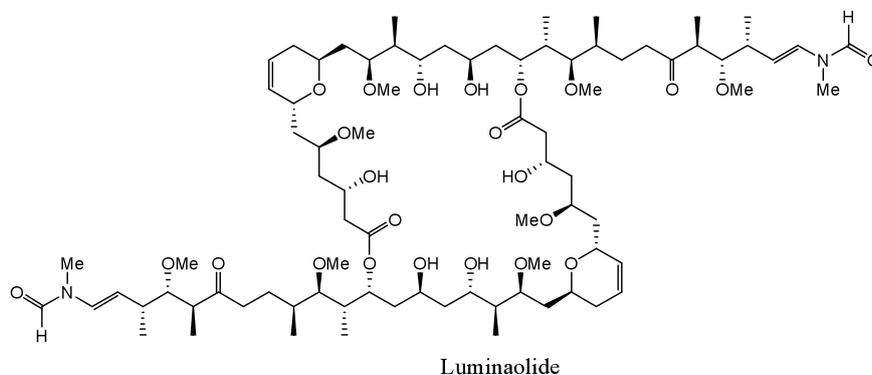


図 1. Luminaolide の立体構造

ポスター発表にて詳細に報告する。

## クロイソカイメン由来メタゲノムライブラリーから単離した新規色素化合物の構造決定

(<sup>1</sup>神奈川大学理・<sup>2</sup>沖縄科学技術研究基盤整備機構)  
<sup>1</sup>阿部孝宏○・<sup>1</sup>久木田彬・<sup>2</sup>秋山清隆・<sup>2</sup>内藤隆之・<sup>1</sup>上村大輔

目的：カイメンには多数の海洋微生物が共生しており、それらが産生する生理活性物質を多分に含有している。自然界に存在している微生物のうち、培養が可能なものはわずかであり、カイメン内の微生物の代謝産物を培養法により網羅的に探索することは難しい。一方、培養を経ないメタゲノム法はこれら共生微生物の生理活性物質に関する知見を得るのに有効な手法であると考えられる。既に演者らは、ハリコンドリン **B**<sup>1)</sup> などの、さまざまな生物活性物質を輩出してきたクロイソカイメン *Halichondria okadai* を用い、その共生微生物由来ゲノム DNA を抽出・150,000 クローンの Fosmid ライブラリーの構築に成功している<sup>2)</sup>。そこで、本ライブラリーを用いて物質生産株のスクリーニングを試みた。

方法：本ゲノムライブラリーに対しスクリーニングを行った結果、色素生産株の単離に成功した。本クローンを LB 培地で培養し、培養液を酢酸エチル抽出した。さらに抽出液を減圧濃縮後、ODS カラムを用いた HPLC 分取等の各種クロマトグラフィーで精製し、黄色色素を単離した。NMR を主とした機器分析を行い、構造解析を試みた

結果：本物質の平面構造を決定した (Fig. 1)。分子式  $C_{18}H_{16}N_2O$  のビスインドール様の新規化合物であることが明らかとなった。また、本化合物は B16 マウスメラノーマ細胞に対し、弱い細胞毒性を示した。

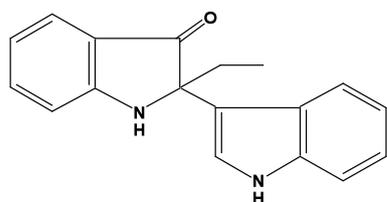


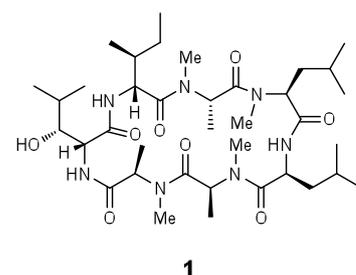
Fig. 1

- 1) D. Uemura, K. Takahashi, T. Yamamoto, C. Katayama, J. Tanaka, Y. Okumura, and Y. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4796-4798 (1985).
- 2) T. Abe, F. P. Sahin, K. Akiyama, T. Naito, M. Kishigami, K. Miyamoto, Y. Sakakibara, and D. Uemura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, in press

脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンのケミカルバイオロジー研究  
 神奈川大学大学院 理学研究科 増田 駿 田中陽子 上村大輔

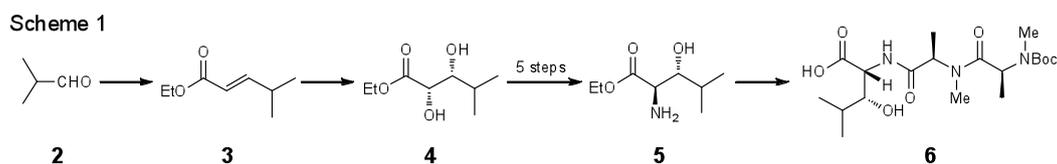
目的

近年、生活習慣病は社会的な問題となっており、高血圧、高脂血症、糖尿病の患者数は顕著な増加傾向にある。その原因の一つとして肥満が挙げられており、様々な予防法・治療法の開発が求められている。テルナチン **1** はカワラタケから得られた脂肪蓄積阻害物質であり、肥満に対する新たな予防法・治療法として医療への応用が期待される有用な化合物である<sup>1)</sup>。テルナチンは異常アミノ酸を含む環状ペプチドであり、すでに合成も行われているものの、生物試験に必要な量が十分に確保されておらず、その機能や作用メカニズムについて不明な点が多い。医療へ応用するためには新たな方法論を確立し、テルナチンの詳細な性質を明らかにすることが急務である。そこで本研究ではマウスを使った生物試験を行う上で必要な量を確保するためにテルナチン **1** の合成を行うこととした。

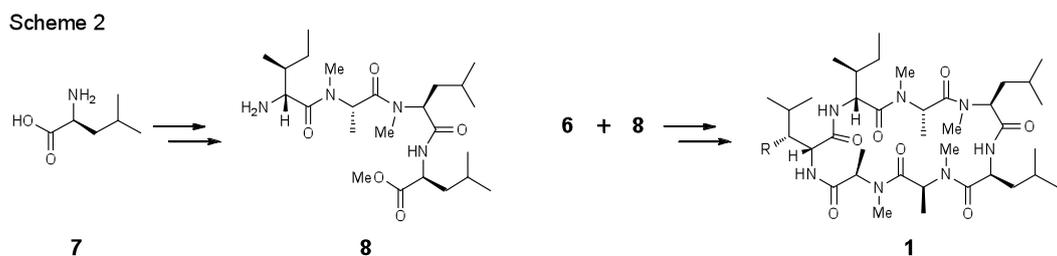


方法および結果

アルデヒド **2** を出発原料とし、Wittig 反応により  $\alpha,\beta$ -不飽和エステル **3** を、続くシャープレス不斉ジヒドロキシ化によりジオール **4** を合成し、さらに 5 ステップで異常アミノ酸 **5** を合成した。その後、液相合成法でのペプチド合成により左フラグメント **6** を合成した (Scheme 1)。



また、ロイシン **7** から右フラグメント **8** を合成し、これらのフラグメントのペプチド合成により、目的のテルナチン **1** を合成した (Scheme 2)。テルナチン **1** を 2 型糖尿病マウスに投与したところ、血糖値の低下が見られた。



1) Shimokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4445-4448.



## 脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンのケミカルバイオロジー研究

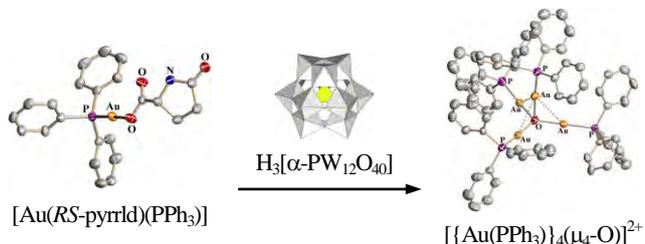
(神奈川大院理) ○田中陽子・増田駿・川添嘉徳・上村大輔

近年肥満は社会問題の一つとなっている。カララタケより単離されたテルナチンは環状ヘプタペプチド **Cyclo[D-*allo*-Ile-NMe-L-Ala-NMe-L-Leu-L-Leu-NMe-L-Ala-NMe-D-Ala-β-OH-D-Leu]** であり、強力な脂肪蓄積阻害活性を持つため、生活習慣病の新たな治療薬として期待される。本研究では作用メカニズム解明のため、テルナチンの *N*-Me-D-Ala 残基を *N*-Me-D-Lys 残基に変えた類縁体をケミカルプローブとして合成した。また、同時に本類縁体の立体異性体を合成し、**Negative Control** とした。現在、これら二種類の類縁体を用いて、生体内標的分子の同定を行っており、作用メカニズム解明を目指している。

## 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しい金(I)クラスターカチオン種の形成

(神奈川大理) ○吉田拓也・野宮健司

単核の金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{Hpyrrld} = 2$ -ピロリドン-5-カルボン酸)と Keggin 型ポリ酸塩を反応させ、カルボン酸配位子を脱離させると、 $\mu_4$ -O 原子や $\mu_3$ -O 原子を含む金(I)四核クラスターや金(I)七核クラスターが形成され、それらをカチオンとし、ポリ酸アニオンとの間でクラスター間化合物が形成されることを明らかにした。これらの反応でポリ酸塩の酸性度の影響を明らかにした。本研究ではホスフィン配位子のフェニル基のパラ位を置換した  $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$  と  $\text{P}(p\text{-FPh})_3$  を用いて同様の反応を行い、構造の異なる二種類の新規金(I)クラスターカチオン種 $[\{\{\text{Au}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$  ( $\text{R} = p\text{-tolyl}, p\text{-FPh}$ )を得た。



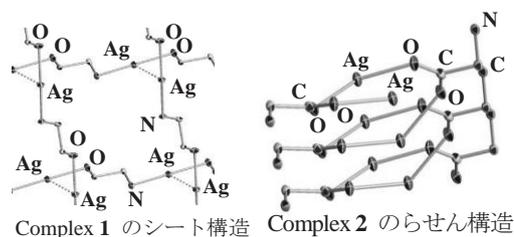
## L-アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性

(神奈川大・理) ○高山晃彦・野宮健司・カ石紀子

L-アルギニンを配位子とする銀(I)錯体は、合成条件により多様な結晶構造の化合物を得ることができる。本研究では、水中で  $\text{AgNO}_3$  と L-アルギニンの出発モル比 1 : 1、硝酸で pH を調整することにより 2 種の銀(I)錯体を単離し、結晶構造、抗菌活性の比較を行った。

pH 未調整 (pH 7.8) で得られた Complex 1 は、 $\text{Ag}^1$  付近でアミノ基の N 原子、カルボキシ基の O 原子と配位したシート構造の錯体であり、pH 6.5 で得られた Complex 2 はカルボキシ基の O 原子との結合を繰り返すらせんポリマーの錯体であった。

Complex 2 は Complex 1 に比べ、水に対する溶解性や光への安定性に優れていた。pH のわずかな変化により構造・物性の異なる錯体の合成が可能であることが分かった。



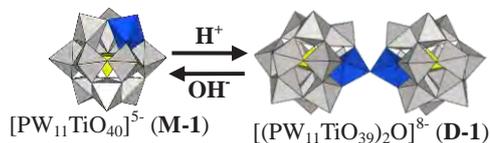
## チタン(IV)一置換 $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸塩単量体及び二量体の合成、 分子構造と pH に依存性する単量体-二量体の平衡

(神奈川大理) ○松木悠介・坂井善隆・松永諭・毛利有貴・野宮健司

$\alpha$ -Keggin 型ポリ酸塩一次損種 $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^7$ と  $\text{TiCl}_4$  の反応から得たチタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩単量体(**1**)の粉体を、塩酸酸性下から slow evaporation することで二量体(**D-1**)の結晶を得た。また EtOH による vaper diffusion で単量体(**M-1**)の結晶を得た。また  $^{31}\text{P}$  NMR により溶液中の pH に依存した単量体-二量体の平衡を確認した。

構造解析の結果、**D-1** は二量体構造であり BVS 計算から分子間の Ti-O-Ti 結合は  $\mu\text{-O}$  架橋によるものであった。**M-1** は結晶中の Ti 置換サイトを特定することは出来なかった。反応溶液の pH を変えた  $^{31}\text{P}$  NMR 測定では、 $\text{pH} > 1.5$  で単量体が、 $\text{pH} < 1.5$  で二量体が主生成物となることが分かった。

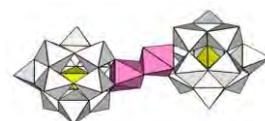
これまでチタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩は C. L. Hill や O. A. Kholdeeva らにより報告され、構造の推定がされていたが、構造解析されたのは今回が初めてである。



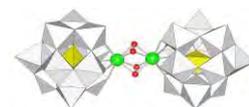
## Zr (IV)/Hf (IV) 含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした オレフィンのエポキシ化

(神奈川大理) 野宮健司・○青戸宏樹

ジルコニウム(IV)およびハフニウム(IV)を含有するポリ酸塩にはいくつかの M (M = Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup>) をサンドイッチしたポリ酸塩があり、それらを触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。特に、M 二核クラスターカチオンを Keggin 型一欠損種でサンドイッチした M 二核錯体  $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$  (Fig.1) は触媒反応後も構造が保持されており、触媒反応は二核錯体中の M 上で進行していると思われる。本研究では side on 配位のペルオキシ種  $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)_2(\text{a-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$  (Fig.2) を合成し、構造解析を行った。しかし、side on 配位のペルオキシ種はオレフィンのエポキシ化触媒活性を示さなかった。そこで、M 二核錯体と過剰のオレフィンとを混合してオレフィン配位種を *in situ* で誘導してから過酸化水素を反応させるとエポキシ化触媒活性が見られた。M 二核錯体の触媒活性種はオレフィン配位種であると思われる。



M 二核錯体 (Fig. 1)



Zr<sup>IV</sup>二核ペルオキシ種 (Fig. 2)

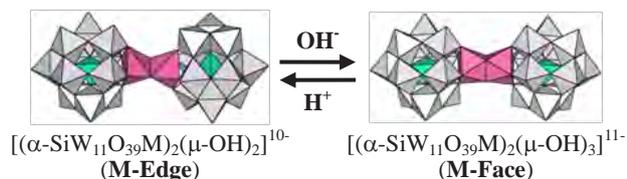
## α-Keggin 型シリコタングステート欠損種でサンドイッチされた Zr (IV)/Hf (IV) 二核稜共有及び面共有連結錯体の合成と分子構造

(神奈川大理) ○長田 宏紀・石川 晃央・佐久 惟・松木 悠介・松永 諭・野宮 健司

α-Keggin 型シリコタングステート欠損種  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  を用い、再結晶化の際に溶液の pH を 4.5, 9.5 にすることで、それぞれ構造の異なる 2 種類の Zr(IV)/Hf(IV) 二核サンドイッチ型ポリ酸塩 (**M-Edge**, **M-Face** ( $M = \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ )) の合成、構造解析に成功した。

構造解析の結果、pH 4.5 から得られた **M-Edge** は、二核の M を  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチし、2 つの OH 基で架橋した稜共有連結錯体  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  であった。一方 pH 9.5 から得られた **M-Face** は、3 つの OH 基で架橋した面共有連結錯体  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  であった。

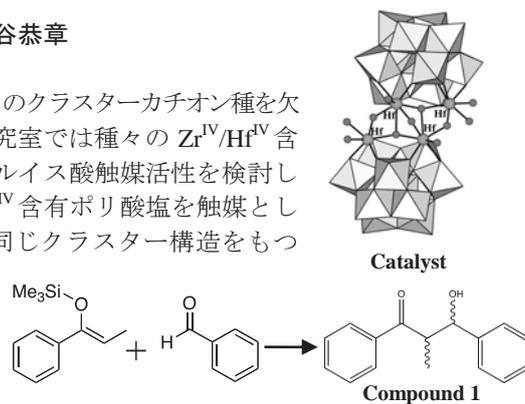
Zr(IV)/Hf(IV) 含有ポリ酸塩において、稜共有連結錯体は多数報告されているが、面共有連結錯体は報告例が無く、これが最初の例である。



## ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩をルイス酸触媒とする向山アルドール反応

(神川大・理) ○高倉章・野宮健司・坂井善隆・太田和明・細谷恭章

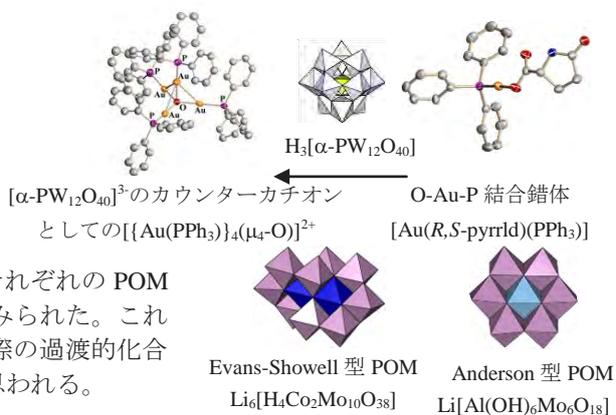
第4族元素を含むポリ酸塩(POM)において、いくつかの $Zr^{IV}$ や $Hf^{IV}$ のクラスターカチオン種を欠損型 POM でサンドイッチしたタイプの POM が得られている。当研究室では種々の  $Zr^{IV}/Hf^{IV}$  含有ポリ酸塩をルイス酸触媒とした向山アルドール反応を調べ、ルイス酸触媒活性を検討してきた。アルドール体生成物 (**Compound 1**) について、 $Zr^{IV}/Hf^{IV}$  含有ポリ酸塩を触媒とした場合 anti 体が優先的に生成した(syn/anti ratio = 14 : 86)。同じクラスター構造をもつ Keggin 型 POM と Dawson 型 POM の触媒活性の違いから、Zr/Hf 中心だけでなくポリ酸塩部分も反応に関与していると思われる。NMR 測定により反応基質とポリ酸塩の相互作用が確認され、それによる syn/anti 比への影響が考えられた。



## 金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と種々のポリ酸塩の反応による 金(I)クラスターカチオン種の形成

(神奈川大理) ○保田裕太・野宮健司・吉田拓也

Keggin 型ポリ酸塩 (POM) のフリーアシッド型と O-Au-P 結合錯体 $[\text{Au}(R,S\text{-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸) の反応により、カルボン酸配位子を脱離させると $\mu_4\text{-O}$ 原子を含む金(I)四核クラスターカチオン種が形成されることが明らかになっている。本研究では POM を Evans-Showell 型、Anderson 型に変えて同様の反応を行った。金(I)四核クラスターカチオンだけでなくそれぞれの POM 上に単核の $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}^+$ 種が配位した化学種の形成がみられた。これらは金(I)の単核錯体から四核クラスターを形成する際の過渡的化合物と考えられ、その形成機構を解明する上で重要と思われる。



サンゴの生態に関与する  
特異な天然有機分子の多様性

(神奈川大・理<sup>a</sup>、グアム大・海洋研<sup>b</sup>)

○丸範人<sup>a</sup>、増田駿<sup>a</sup>、山本啓太<sup>a</sup>、鈴木祐太郎<sup>a</sup>、  
北村誠<sup>b</sup>、Schupp Peter J.<sup>b</sup>、山田薫<sup>a</sup>、上村大輔<sup>a</sup>

地球表面の約 7 割の面積を占める海は、日照、圧力、塩分濃度、酸素濃度などにおいて陸上とはまったく違った世界である。そこには数多くの動物、海藻類、微生物が棲息し、非常に複雑な生態系を形成している。これらの生物は生態系の中において、種内、種間で様々な相互作用を及ぼし合っており、この生物間相互作用の場において、多様な生物活性物質が使用されている<sup>1)</sup>。今回、演者らは、特にサンゴの生態に関連して働いているこれらの天然有機分子群の多様性に着目し研究を進めた。

1) サンゴを被覆する生物由来の生物活性物質

生きた生物の表面は、トゲ、クチクラ、細胞壁のような物理的手段、また抗菌物質や毒性物質のような化学的手段などで守られており、他の生物の侵入を防いでいる。サンゴを被覆する生物には海綿、藻類、ホヤなどがあげられるが、これらのサンゴを被覆する生物の多くはすでに死んだサンゴの骨格に被覆するのみである。しかし、海綿 *Terpios hosinota* のように、生きたサンゴに被覆するという特異な生態を持つ生物がいくつか知られている。このような被覆状の生物は、他の生きた生物を被覆する際に、その生物の抵抗を打ち破るため強力な生物活性物質を作用させていることが考えられる。

沖縄県沿岸の潮間帯に分布する紅藻 *Laurencia papillosa* (パピラソフ) および *Lyngbya* 属の藍藻は、このような造礁サンゴを被覆するという特異な生態系を形成している (Fig. 1)。今回、採集した紅藻 *L. Papillosa* 及び *Lyngbya* 属の藍藻の抽出物から培養がん細胞に対する細胞増殖阻害活性を指標に活性物質の探索を行った。

沖縄県石垣島の沿岸にて採集した *L. Papillosa* を



Fig. 1. Red algae *Laurencia papillosa* which overgrows corals.

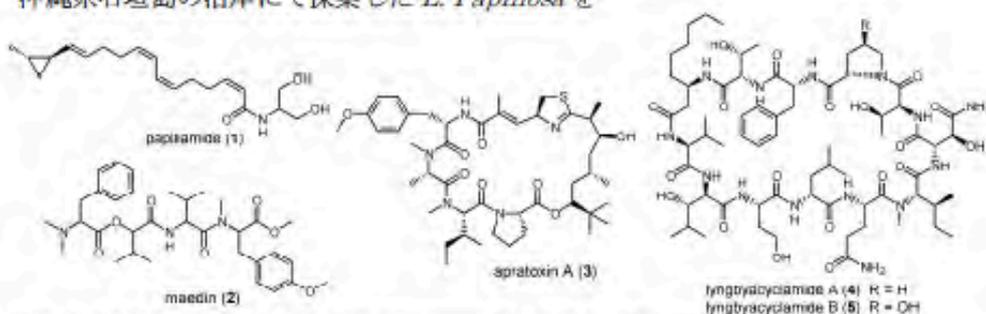


Fig. 2. Structures of bioactive compounds from *L. Papillosa* and *Lyngbya* sp.

含水エタノールにて抽出し、水/酢酸エチルにて分配した。マウスリンパ性白血病細胞(P388)に対する細胞増殖阻害活性の見られた酢酸エチル層を、各種クロマトグラフィーを用いて分離・精製し、パピラミド (1)<sup>9)</sup>を単離した(Fig. 2)。パピラミドは各種 NMR、MS スペクトルの解析により、その構造をシクロプロパン環を有する炭素数 17 の不飽和脂肪酸とアミノアルコールが縮合した脂肪酸アミドであると決定した。



Fig. 3. Cyanobacteria *Lyngbya* sp. which overgrows corals.

また、沖縄県本島にて採集した藍藻 *Lyngbya* sp. の一株(Fig. 3)の含水エタノール抽出物について P388 細胞に対する増殖阻害活性試験を指標に分離・精製したところ、脂溶性画分よりペプチド化合物マエディン (2)およびアブラトキシシン A (3)<sup>10)</sup>を単離した。マエディンは各種スペクトルデータの解析により、高度に *N*メチル化・*O*メチル化された新規鎖状デプシペプチド化合物であると決定した。また既知環状ペプチド化合物アブラトキシシン A はその構造にポリケチド由来の部位を持ち、非常に強力な細胞毒性を示す。

藍藻の産生するペプチド類は多くの異常アミノ酸を含み、強力な生物活性を持つものが多いことから医薬リード化合物としても近年注目を集めている。

一方、石垣島で採集した別の *Lyngbya* 属の藍藻株(Fig. 4)についてマウスメラノーマ細胞(B16)に対する増殖阻害活性を指標として活性物質の探索を行った。含水エタノール抽出物を水/酢酸エチルにて分配し、酢酸エチル層を各種クロマトグラフィーにて分離・精製し活性成分としてリングピアシクラミド A (4)、B (5)<sup>11)</sup>を単離した。リングピアシクラミド A は高分解能 FAB マススペクトルにより分子式が  $C_{69}H_{114}N_{14}O_{19}$  である事が判明した。次に、アミノ酸組成分析を行ったところ、Thr、Pro、Val、Leu、Phe、Glu または Gln が確認されたが、この他に未同定の化合物ピークが複数確認された。各種 2 次元 NMR の解析により、リングピアシクラミド A の構成アミノ酸として Val、Thr ( $\times 2$ )、Pro、Gln、Phe、Leu、および異常アミノ酸である *N*-methyl Ile (NMeIle)、homoserine (Hse)、 $\beta$ -hydroxy Leu (hyLeu)、 $\beta$ -hydroxy Asn (hyAsn)、 $\beta$ -aminodecanoic acid (Ada)であると決定した。次に、HMBC スペクトルにおいて各アミノ酸残基の連結を試みたところ、Leu-Gln-NMeIle-hyAsn-Thr-1 と、Phe-Thr-2-Ada-Val-hyLeu-Hse の一連のペプチドフラグメントの繋がりが明らかとなった(Fig. 5)。また、NOESY スペクトルにおいて Hse の  $\alpha$  位プロトンと Leu の NH プロトンの間に相関が観測され、Pro の  $\alpha$  位プロトンと Phe の NH プロトン間の相関、Pro の  $\gamma$  位プロトンと Thr-1 の  $\alpha$  位プロトン間の相関が観測されたことから Hse-Leu および Thr-1-Pro-Phe の繋がりが明らかになった。以上より、リングピアシクラミド A の平面構造を 12 アミノ酸残基が結合した、環状ペプチドであると決定した。

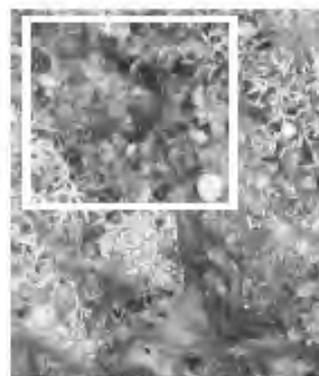


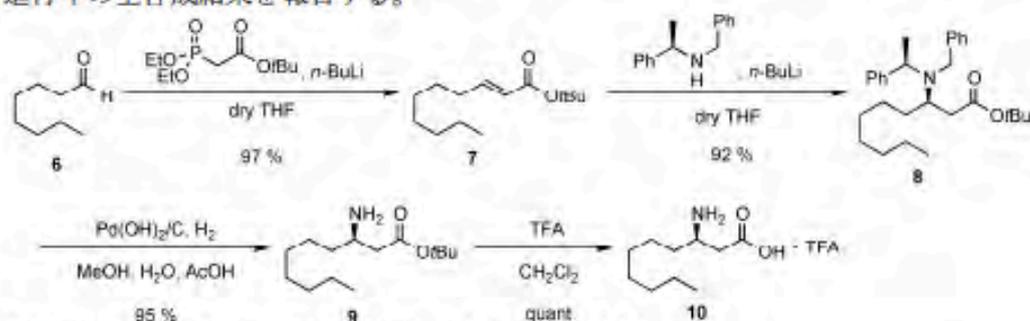
Fig. 4. Cyanobacteria *Lyngbya* sp

リングピアシクラミド B の NMR スペクトルをリン

グビアシクラミド A と比較したところ、プロリン残基の 4 位のシグナルが大きく低磁場シフトしていることがわかった。また、マススペクトルにおいてリングピアシクラミド B はリングピアシクラミド A より 16 マスユニット大きいことから、プロリン残基の 4 位にヒドロキシ基が挿入された 4-hydroxy Pro (hyPro) であることが判明した。各種 NMR スペクトルを詳細に解析したところ、プロリン残基を除いてリングピアシクラミド A とリングピアシクラミド B は同一の構造であることが確認された。

さらにリングピアシクラミド A、B の酸加水分解物に対し、Marfey 法<sup>5)</sup>を適用することにより、各アミノ酸残基の立体構造を解析した。その結果、それぞれ L-Thr、L-Val、L-Glu、D-Phe、D-Leu、L-NMelle、L-Hse、L-Pro または L-trans hyPro について立体を明らかとすることが出来た。

リングピアシクラミド A、B は B16 細胞に対しそれぞれ 0.7 μM で 50% 細胞増殖阻害活性を示すのに対し、ブラインシュリンブに対しては 100 倍の濃度でも毒性を示さないという興味深い活性を示した。そのため、全構造の決定とさらなる活性試験に供するため、全合成を行うこととした。まず、octanal (6) を出発原料とし、4 段階で (R)-β-Ada (10) を合成した (Scheme 1)。各異常アミノ酸の合成を含め、現在進行中の全合成結果を報告する。



Scheme 1. Synthesis of (R)-β-aminodecanoic acid.

## 2) サンゴ幼生着底・変態誘引物質ルミナオライドの構造解析

サンゴは幼生からポリプに変態する際に、紅藻やバクテリアからの刺激により着底・変態が誘起されることが知られている (Fig. 6)。演者らはこの現象の化学的解明を目指して研究を行ってきた。マクロライド化合物ルミナオライド(11)<sup>6)</sup>は造礁サンゴ *Leptastrea purpurea* (ルリサンゴ) 幼生の着底・変態誘引物質として 2009 年にグアム島産の紅藻類の一種、無節サンゴモ *Hydrolithion reinboldii* (コブイシモ) より単離された。ルミナオライドの平面構造は既に決定しているが、立体構造に関しては明らかになっていない。今回、ルミナオライドの相対立体構造について検討を行ったので報告する。

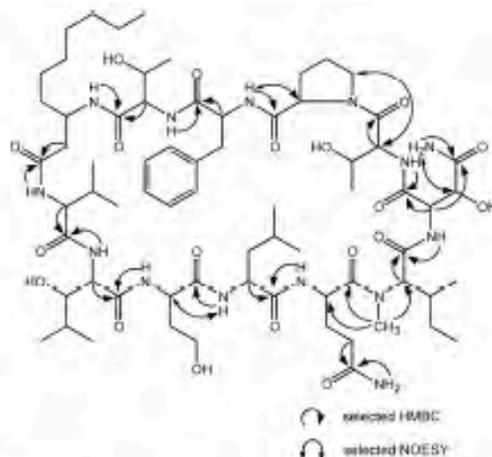


Fig. 5. Planar structure of lynybyacyclamide A

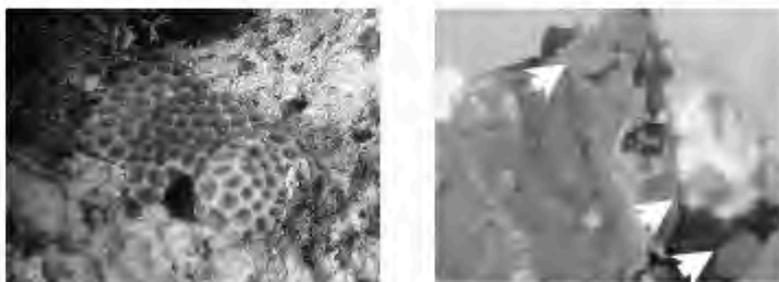


Fig. 6. Coral *Leptastrea purpurea* and juvenile coral polyps on crustose coralline red algae *Hydrolithion reinboldii*.

まず、ルミナオライドの  $^3J_{HH}$  スピン結合定数および ROESY スペクトルを用いて立体構造の解析を行った(Fig. 7)。7～11位のジヒドロピラン環部分においては6位と11位のプロトン間に ROE 相関が観測されたことから、ハーフチェア形の構造をとっていることがわかった。また、3～7位、17～22位、26～28位について、炭素鎖がジグザグ構造をとっていると仮定して解析し、一連の立体配置を得ることが出来た。

一方、11～17位の立体構造については NMR データより炭素鎖がジグザグ構造をとっていないと考えられたため、ROE相関および  $^3J_{HH}$  スピン結合定数に加え、 $J$ 分解 HMBC スペクトルの解析により得られた  $^2J_{CH}$ 、 $^3J_{CH}$  について村田らの報告した JBCA 法<sup>7)</sup>を適用し立体配座を推定することとした。その結果、12～13位、14～15位、16～17位において炭素鎖がゴーシュ配座をとっていることがわかった(Fig. 8)。これにより、ルミナオライドの全立体配置が明らかとなった。しかしながら、3～22位と26～28位の一連の立体配置はそれぞれ独立のものであるため、2つの部分構造間の立体化学の決定について現在検討を行っている。

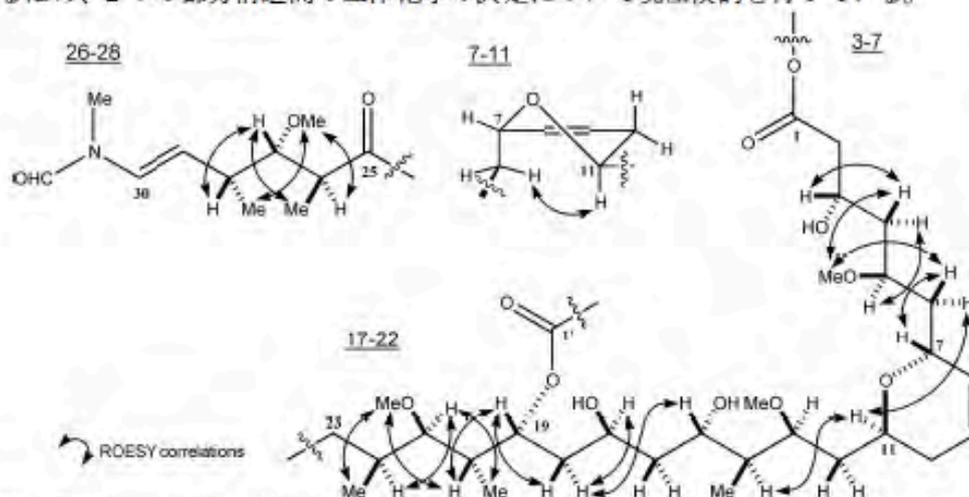


Fig. 7. Roesy correlations at luminaolide

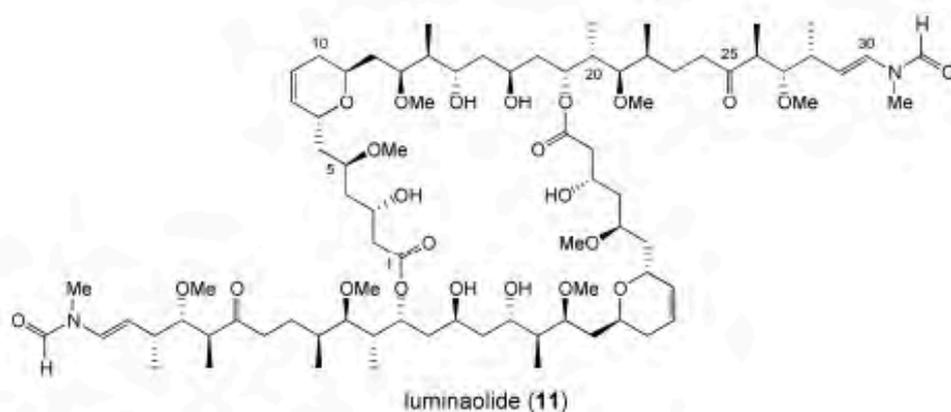


Fig. 8. Relative stereo structure of luminaolide.

#### 謝辞

本研究を行うにあたりまして NMR スペクトルの測定を行っていただきました岐阜大学生命科学総合研究支援センター犬塚俊康助教に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) D. Uemura, C. Han, N. Hanif, T. Inuzuka, N. Maru, H. Arimoto, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, 1297.
- 2) N. Maru, O. Ohno, T. Koyama, K. Yamada, D. Uemura, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 366.
- 3) H. Luesch, W. Y. Yoshida, R. E. Moore, V. J. Paul, T. H. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5418.
- 4) N. Maru, O. Ohno, D. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 6384.
- 5) P. Marfey, *Carlsberg Res. Commun.* **1984**, *49*, 591.
- 6) M. Kitamura, P. J. Schupp, Y. Nakano, D. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 6606.
- 7) N. Matsumori, D. Kaneno, M. Murata, H. Nakamura, K. Tachibana, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 866.

Diversity of Naturally Occurring Molecules Related to Coral Ecology

Maru, N.<sup>a</sup>, Masuda, S.<sup>a</sup>, Yamamoto, K.<sup>a</sup>, Suzuki, Y.<sup>a</sup>, Kitamura, M.<sup>b</sup>,  
Schupp, P. J.<sup>b</sup>, Yamada, K.<sup>a</sup>, Uemura, D.<sup>a</sup>

(Kanagawa University Department of Chemistry<sup>a</sup>,  
University of Guam Marine Laboratory<sup>b</sup>)

The coral reef is very important as primary producer and as places for an ecosystem at the tropical and the subtropical zone. To keep and protect corals, we have studied chemical substances which influent on their ecosystems.

We have been interested in biologically intriguing phenomena that several kind of marine organisms overgrow live corals. Thus, it was expected that they may produce some toxic compounds against corals. Red algae *Laurencia papillosa* and Cyanobacteria *Lyngbya* spp. that overgrew hermatypic corals were collected at Okinawa. The extracts of these algae were purified using chromatography to give new compounds papillamide (1), maedin (2), lyngbyacyclamides A (4) and B (5). The structures were determined by the combinations of NMR and MS spectroscopic analyses, degradations and synthetic studies. The biological activities of 4 and 5 are quite interesting, since they showed significant cytotoxicity toward B16 cells but no toxicity toward brine shrimp.

Macrodilide luminaolide (11) was isolated from the crustose coralline algae *Hydrolithon reinboldii* as a novel metamorphosis-enhancing compound for scleractinian coral larvae. The planar structure was already reported, and relative stereo chemistries were described this report. The stereo chemistries of DHP ring of C7-C11 and zigzag carbon chain parts of C3-C7, C17-C22 and C26-C28 were determined by ROESY spectra and <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> coupling constants. Remaining part of C11-C17 was elucidated by JBCA method.

## サンゴ幼生変態誘因物質ルミナオライド の立体構造

(神奈川大理・グアム大海洋研・岐阜大生命セ) ○丸範人・山本啓太・北村誠・SCHUPP P. J.・犬塚俊康・山田薫・上村大輔

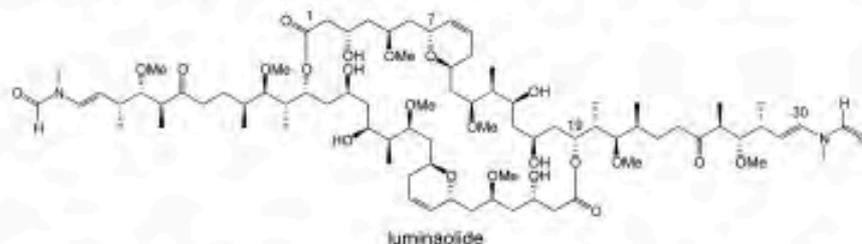
Stereochemical Analysis of Luminaolide (Kanagawa Univ., Univ. of Guam, Gifu Univ.) ○MARU, Nonhito; YAMAMOTO, Keita; KITAMURA, Makoto; SCHUPP, P.J.; INUZUKA, Toshiyasu; YAMADA, Kaoru; UEMURA, Daisuke

**Abstract :** Macrodiolide luminaolide was isolated from the crustose coralline algae *Hydrolithon reinboldii* as a novel metamorphosis-enhancing compound for scleractinian coral larvae. The planar structure was already reported, and relative stereochemistries were described this report.

**Keywords :** Macrolide; Stereochemistry; Metamorphosis-enhancing compound

サンゴ礁は熱帯、亜熱帯の一次生産者として、また様々な生物を育む生態系として非常に重要である。しかし近年の環境の悪化に伴い、白化現象や捕食動物の増加などによってサンゴは著しく減少しており、将来のサンゴ礁の存続が危惧されている。私たちはサンゴの生態に関与する化学物質を解明し、サンゴ礁の保全に貢献することを目指している。サンゴは幼生からポリプに変態する際に、紅藻などの植物からの化学的な刺激により着底・変態が誘起されることが知られている。マクロリド化合物 luminaolide<sup>1)</sup>は造礁サンゴ *Leptastrea purpurea* (ルリサンゴ)幼生の着底・変態誘引物質として 2009 年に紅藻類 *Hydrolithon reinboldii* (コブイシモ)より単離した。Luminaolide の平面構造は既に決定しているが、立体構造に関しては明らかになっていない。今回、luminaolide の立体構造の解明を含め、新しい知見が得られたので合わせて報告する。

Luminaolide の  $^3J_{HH}$ 、 $^2J_{CH}$ 、 $^3J_{CH}$  のスピン結合定数および ROESY スペクトルを用いて、相対立体構造について解析した。ROESY スペクトルによって得られた ROE 相関および  $^3J_{HH}$  の解析により、ジヒドロピラン環を含む C3-C11 位、側鎖部の C19-C22 位、C26-28 位の相対立体化学について決定した。一方、C13-C17 位の立体構造については NMR データより炭素鎖がジグザグ構造をとっていないと考えられたため、J 分解 HMBC スペクトルの解析により得られた  $^2J_{CH}$ 、 $^3J_{CH}$  について村田らの報告した JBCA 法<sup>2)</sup>を適用し立体配座を推定することとした。その結果、C12-C13 位、C14-C15 位、C16-C17 位において炭素鎖がゴーシェ配座をとっていることがわかった。これにより、luminaolide の全立体配置について明らかとなった。C3~C23 位と C26~C28 位の一連の立体配置はそれぞれ独立のものであるため、2つの部分構造間の立体化学の決定について現在検討を行っている。



1) M. Kitamura, P. J. Schupp, Y. Nakano, D. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 6606. 2) N. Matsumori, D. Kaneno, M. Murata, H. Nakamura, K. Tachibana, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 866.

## クロイソカイメンメタゲノムからの色素 生合成に関わる monooxygenase 遺伝子 のクローニング

(神奈川大学理・沖縄科学技術研究基盤整備機構)  
阿部孝宏○・秋山清隆・内藤隆之・上村大輔

Cloning monooxygenase gene from *Halichondria okadai* metagenomic clone that produce pigments (Faculty of science, Kanagawa University; Okinawa Institute of Science and Technology) ABE, Takahiro; AKIYAMA, Kiyotaka; NAITO, Takayuki; UEMURA, Daisuke

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

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

カイメンには多数の微生物が共生しており、それらが産生する生理活性物質を多分に含有しているが、そのうち培養が可能なものはわずかである。一方、培養を経ないメタゲノム法はこれら共生微生物の生理活性物質に関する知見を得るのに有効な手法であると考えられる。既に演者らはハリコンドリノ B<sup>1)</sup> などのさまざまな生物活性物質を輩出してきたクロイソカイメン *Halichondria okadai* を用い、その共生微生物由来ゲノム DNA を抽出・Fosmid ライブラリ<sup>2)</sup> 及び BAC ライブラリの構築に成功している。

次に演者らは Fosmid ライブラリより色素生産株を単離し(Fig. 1)、本クローンの培養液を酢酸エチル抽出し、ODS カラムを用いた HPLC 分取等の各種クロマトグラフィーで精製し、黄色色素を単離した。構造解析を試みた結果、本物質は、分子式 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O のビスインドール様の新規化合物であることが明らかとなった(Fig. 2)<sup>3)</sup>。そこで本研究では色素生産クローンのシーケンス解析を行った。

結果、本クローン中に部分的だが *Rhodobacteriales bacterium* のモノオキシゲナーゼと 79% と高い相同性を示す配列を確認した。

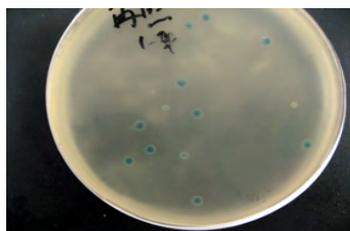
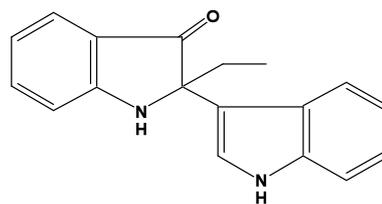


Fig. 1



halichrome A

Fig. 2

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

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

3) T. Abe, A. Kukita, K. Akiyama, T. Naito, D. Uemura, *Chem. Lett.*, 41, 728-729 (2012).

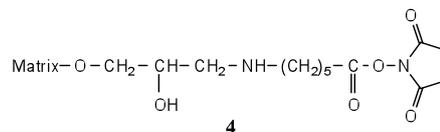
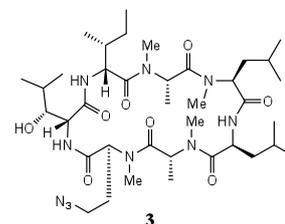
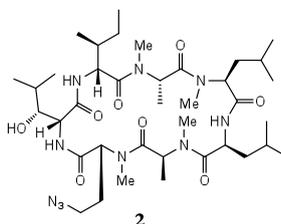
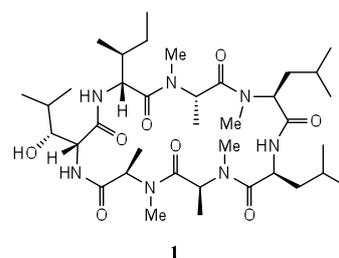
## 脂肪蓄積阻害活性物質テルナチンの ケミカルバイオロジー

(神奈川大理) ○田中陽子・片桐佳祐・斎藤直紀・川添嘉徳・上村大輔  
Chemical biology of a fat accumulation inhibitor, ternatin (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry)  
○TANAKA, Yoko; KATAGIRI, Keisuke; SAITO, Naoki; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Recently, an obesity is one of the big problems all over the world. Ternatin, a cyclic heptapeptide isolated from the mushroom *Coriolus versicolor*, shows a strong inhibitory effect for fat accumulation, which makes this natural product promising candidate for treatment of metabolic syndrome. In this study, we tried to elucidate the mechanism of action of ternatin. To this end, we synthesized two ternatin derivatives. One is the substitution of amino acid, as a positive control. Another is a stereoisomer of positive control compound. We will identify the target protein of ternatin with theses two analogues.

**Keywords** : bioactivity; natural product; chemical biology; cyclic peptide

近年社会問題となっている生活習慣病の原因の一つに肥満が挙げられる。カワラタケより抽出されたテルナチン **1** は強力な脂肪蓄積阻害活性を持つ。さらに、糖尿病マウスを用いた実験の結果、血糖値の低下も確認された。<sup>[1]</sup>本研究では、テルナチン **1** の作用機構解明を目指して、まずは二種類のテルナチン類縁体の合成を行った。テルナチン **1** の NMe-D-Ala<sup>6</sup> 残基を D-Hse より合成されるアジド誘導体に置換した類縁体 **2** を positive control として設計した。さらに、D-allo-Ile<sup>1</sup>, NMe-L-Ala<sup>5</sup>, NMe-D-Ala<sup>6</sup> 残基をそれぞれ D-Ile<sup>1</sup>, NMe-D-Ala<sup>5</sup>, NMe-L-Ala<sup>6</sup> 残基に変えた立体異性体に大幅な活性の低下が見られる<sup>[2]</sup>ことから、立体異性体の NMe-L-Ala<sup>6</sup> 残基をアジド誘導体に置換した類縁体 **3** を negative control とした。これらをビーズ **4** にカップリングし、標的生体分子を同定することによって作用機構を明らかにしていく。



Hse よりアジド誘導体を合成し、液相合成によるペプチド縮合により二つの誘導体の合成を完了した。今後は、これらを用いてテルナチンの親和性カラムを作成し、その細胞内標的タンパク質を同定する。

[1] Kobayashi, K.; Kawashima, H.; Takemori, K.; Ito, H.; Murai, A.; Masuda, S.; Yamada, K.; Uemura, D.; Horio, F.

*Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2012**, 427, 299-304

[2] Simokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Ohno, T.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 438-446.

## 環状ドデカペプチド lyngbyacyclamide A の合成研究

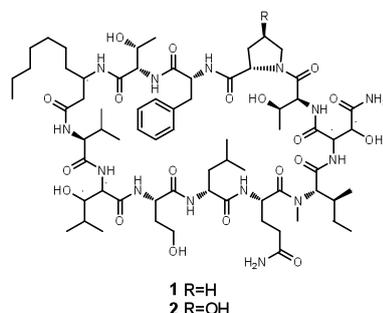
(神奈川大理) ○増田駿・丸範人・上村大輔

Synthetic study of lyngbyacyclamide A, a cyclic dodecapeptide (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○MASUDA, Shun; MARU, Norihito; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Lyngbyacyclamide A is a cyclic dodecapeptide that was isolated from the marine cyanobacteria *Lyngbya* sp. The natural product contains many uncommon amino acids and shows significant cytotoxicity toward B16 cells but not toward brine shrimp. However, it was hard to carry out further study because of the limiting availability. In the current study, we tried to achieve the total synthesis of lyngbyacyclamide A in order to supply the sufficient amount of material.

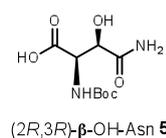
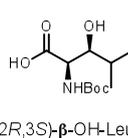
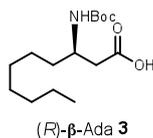
**Keywords** : natural products; total synthesis; cyclic peptide

1. 緒言 藍藻の一種である *Lyngbya* 属は強力な生物活性を示す二次代謝産物を生み出すことで知られている。lyngbyacyclamide A (1) および B (2) は 2010 年に海洋藍藻 *Lyngbya* sp. から単離された環状ドデカペプチドである。これらは多数の異常アミノ酸を含み、マウスメラノーマ細胞(B16) に対して強力な細胞毒性を示す一方で、ブラインシュリンプに対してはほとんど毒性を示さないことが明らかとなっている<sup>1)</sup>。しかしながら、単離によって得られる天然物は微量であり、さらなる機能の解明には合成による供給が必要である。また、3 つのアミノ酸残基の絶対配置が未だ決定していない。そこで本研究では推定される絶対配置を有するアミノ酸の合成を行い、液相合成法によるペプチド合成によって lyngbyacyclamide A の全合成を達成し、量的供給を可能にすることを目指した。

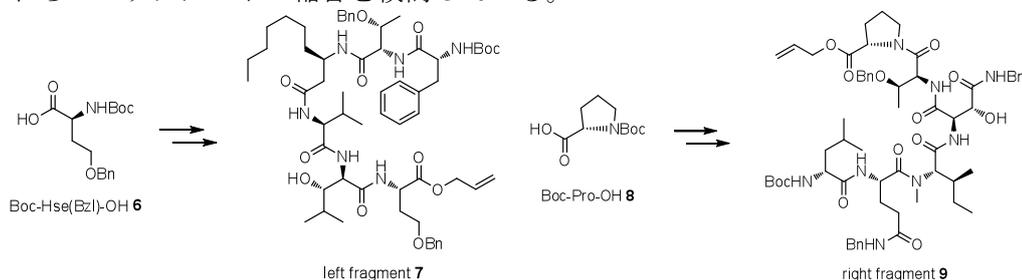


2. 結果 まず絶対配置の不明なアミノ酸について調査し、それぞれ(R)-Ada 3 (3-aminodecanoic acid), (2R,3S)-β-OH-Leu 4 (3-hydroxyleucine), (2R,3R)-β-OH-Asn 5 (3-hydroxy-asparagine) と推定し、これらの Boc 体を合成した<sup>2)3)</sup>。

lyngbyacyclamide A を合成するに当たり、2 つのフラグメントに分けることとした。Boc-Hse(Bzl)-OH 6 から



left fragment 7 を、Boc-Pro-OH 8 から right fragment 9 をそれぞれ液相合成法にて合成した。現在これらのフラグメントの縮合を検討している。



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

2) Davies, S. G.; Mulvaney, A. W.; Russell, A. J.; Smith, A. A. D. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2007**, *18*, 1554-1566

3) Shimokawa, K.; Mashima, I.; Asai, A.; Yamada, K.; Kita, M.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4445-4448

## クロイソカイメン由来の

### 微量生物活性物質

(神奈川県) ○山本啓太・丸範人・川添嘉徳・上村大輔

Minor Bioactive Compounds from *Halichondria okadai* (Kanagawa Univ. Dept. of Chemical)

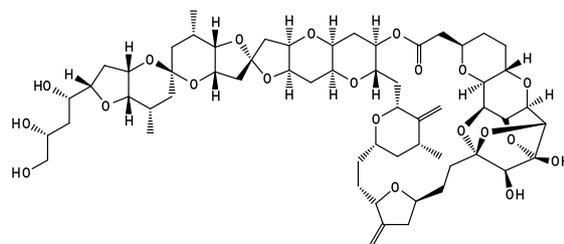
○YAMAMOTO, Keita; MARU, Norihito; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Anticancer drug eriblin was developed using halichondrin B, isolated from black sponge, *Halichondria okadai*, as a lead compound. In this study, we looked for minor bioactive compounds from the sponge. Our procedure successfully isolated a kind of the galactosylceramide. The compound showed potency with  $IC_{50}$  of 13.7  $\mu\text{g/mL}$  against B16 mice melanoma cells.

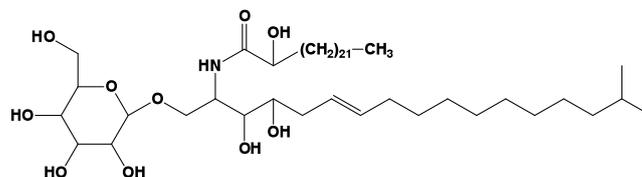
**Keywords** : natural products, *Halichondria okadai*, galactosylceramide

房総半島以南の海岸で生育するクロイソカイメン *Halichondria okadai* からは、強力な抗腫瘍物質である halichondrin B<sup>1)</sup>の単離が報告されている。最近、この halichondrin B をリード化合物とした抗癌剤 eriblin<sup>2)</sup>が開発され上市された。このように海洋天然物由来の新規化合物の発見は医薬品リードへ繋がる可能性を秘めている。また halichondrin A は最近全合成されたが<sup>3)</sup>、天然物としては未だ発見されていない。そのため、クロイソカイメンの微量成分の探索を行った。

クロイソカイメンの含水メタノール抽出物を酢酸エチルと水により分配した。酢酸エチル層を G3000S ゲルカラムクロマトグラフィーでさらに分離した。そのうちエタノール画分は B16 メラノーマ細胞に対する毒性を示したため、この画分に対してアルカロイド抽出を行った。アルカロイド抽出後の有機層をメタノール中で再結晶化し、B16 メラノーマ細胞に対して強い毒性 ( $IC_{50} = 13.7 \mu\text{g/mL}$ ) を持つ無色の結晶が得られた。この結晶は各種 NMR 及びマススペクトルの結果より、下図の平面構造をもつことが判明した。水溶性の新規物質であり、halichosphin と名づけた。現在、詳細な立体構造を解析中である。



Halichondrin A



Halichosphin

1) Y. Hirata and D. Uemura, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 701 (1986)

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

3) 岸義人ハーバード大学名誉教授私信

4) Natori T, Morita M, Akimoto K and Kozuka Y, *Tetrahedron*, **50**, 2771-2784 (1994)

## 渦鞭毛藻の大量培養とシンビオイミンの生理活性

(神奈川大院) ○横田佳祐・川添嘉徳・上村大輔

Large scale culture of dinoflagellate and Physiological activity of symbioimine (Kanagawa University Graduate school) ○YOKOTA, Keisuke; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

**Abstract** : Marine dinoflagellates are known as the rich sources of the extremely bioactive compounds. Huge polyols and polyethers composed of a long carbon backbone that is highly functionalized by oxygen are some of the most unusual compounds isolated from dinoflagellates. In this study, we aim at isolation for new long-carbon-chain polyols from the flatworm symbiotic dinoflagellates, *Symbiodinium* sp., which produces symbiodinolide. The ethanol extract of cultured dinoflagellates were partitioned with water and EtOAc. We have tested for a cytotoxicity against B16 cells for each portions.

**Keywords** : symbiotic dinoflagellate; large scale culture; bioactive symbioimine analogues; inhibitory activity of GSK-3 $\beta$

海洋生物の二次代謝産物には特異な構造や強力な生物活性を示すものが多く知られている。特に腔腸動物毒パリトキシンや海綿より単離されたハリコンドリニン B など、炭素鎖が長く連なり多数の酸素官能基を持った長鎖ポリオール・ポリエーテル化合物は海洋生物に独特のものである。このような二次代謝産物は、腔腸動物や海綿に共生する微生物が生産しているとされており、共生微細藻類の一種である渦鞭毛藻がこれら巨大炭素鎖有機分子の真の生産者であると推測されている。巨大炭素鎖有機分子の特異な化学構造は、天然物化学者にとって全合成・構造決定・生物活性の解析とも絶好のターゲットになっている。

このような背景のもと、共生渦鞭毛藻からの新規化合物の探索が行なわれてきた。今回、沖縄県瀬底で採集したヒラムシ *Amphiscolops* sp. に共生する渦鞭毛藻 *Symbiodinium* sp. の培養藻体より新規巨大炭素鎖有機分子の単離が試みられた。*Symbiodinium* sp. 抽出物からはこれまでに分子量 2860 のシンビオジノライド<sup>1)</sup>や 1280 のシンビオスピロール A<sup>2)</sup>などが単離されている。これを含む当研究室で継代培養されている渦鞭毛藻について GSK-3 $\beta$  阻害活性試験を指標としてサンプルとなる渦鞭毛藻を選択した。培養された渦鞭毛藻の抽出物から水と酢酸エチルで分配した。得られたそれぞれの分配液を B16 細胞に対する阻害活性試験を行った。また、シンビオイミン類縁体の生理活性についてのこれまでに得られた知見について報告する。

Huge Molecules from Symbiotic Dinoflagellate

No	Host	Estimated Molecular Weight (m/z) > 2000 mmu (in mmu)*
1	Flatworm	2465, 2898, 3249, 3487, 4977, 5202
2	Nudibranch	2250, 2465, 2928, 3208, 4076, 4317
3	Zoanthid, <i>Palythoa</i> sp.	2200, 2642, 2973, 4000, 4304, 4330, 5389, 8245
4	Zoanthid, <i>Palythoa</i> sp.	Cluster 2000-2750, 3250, 3442, 4327, 5215, 5796
5	Zoanthid, <i>Palythoa</i> sp.	3101, 3292, 3631, 3957, 4246, 4346, 5198, 5383, 6026
6	Flatworm	2353, 2458, 4370, 4815, 5815, 6176

\*Molecular weight was measured by MALDI-TOF using  $\alpha$ -CHCA as a matrix.

(by Novriyanidy Hanif)

1) M. Kita, N. Ohishi, K. Konishi, M. Kondo, T. Koyama, M. Kitamura, K. Yamada, D. Uemura, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 6241.

2) Y. Tsunematsu, O. Ohno, K. Konishi, K. Yamada, M. Suganuma, D. Uemura, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2153.

# 生分解性リン酸保護基を結合した

## 核酸の合成研究

(神奈川大工・遺伝子有機化学研) ○佐川直樹・友利貴人・岡本到・小野晶

Synthesis of oligonucleotides having biodegradable protecting group on phosphodiester linkages.

(Kanagawa Univ.) ○SAGAWA, Naoki; TOMORI, Takahito; OKAMOTO, Itaru; ONO, Akira;

**Abstract** : The aim of this research is to develop oligonucleotides of which phosphoric acid sites are protected by enzyme degradable protecting groups. The protecting group was degraded in cell by hydrolyzing a ester function in the structure of protecting group.

**Keywords** : Biodegradable protecting group; Estrase; Oligonucleotide

オリゴヌクレオチドはリン酸ジエステル部位に負電荷を有している為、細胞膜を透過することができない。これは、核酸医薬(オリゴヌクレオチドを基本骨格とする医薬品)を開発する上で大きな障害である。解決策の一つにプロドラック型オリゴヌクレオチド(**Prooligo**)がある。**Prooligo**はリン酸ジエステル部位に酵素分解性保護基を有しており、負電荷を持たないため細胞膜を透過する。透過後、細胞内の酵素作用により脱保護され、生物活性を有するオリゴヌクレオチドに変換される。本研究の目的は、リン酸部位を保護するための新規生分解性保護基を開発することである。

Wangらはシス型 *o*-Coumaric acid 誘導体をアミノ基の保護基とする手法を報告している<sup>[1]</sup> (Fig. 1) アシル基が酵素水解されることで生成するフェノール水酸基がアミド部位を攻撃し、環状エステルを形成するとともに、フリーのアミノ基が生成する。

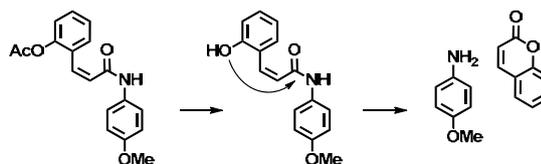
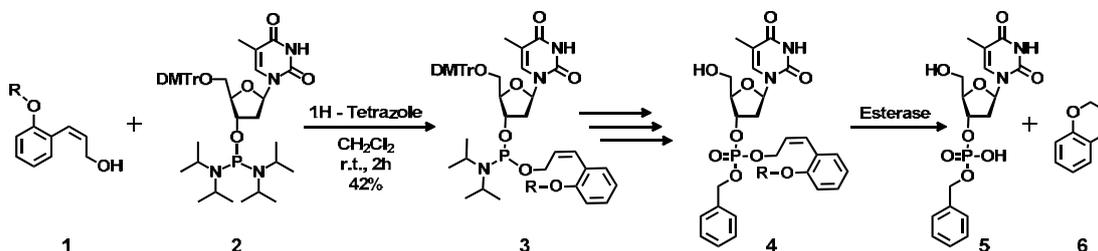


Figure 1.

本研究では、シス型 *o*-hydroxycinnamyl alcohol (**1** in Scheme 1) 誘導体を生分解性リン酸保護基開発に応用した。アルコール **1** は Wang らの報告に準じて合成した。本実験では、オリゴマー中のホスホジエステル結合のモデルとして、ベンジルアルコールを結合したリン酸トリエステル **4** を合成した。**4** を市販のエステラーゼで処理し、反応液を HPLC で分析したところ、脱保護体 **5** が生成したことを確認したが、同時に、複数の構造不明のピークが観測された。現在、**4** の安定性を検討している。また、**6** の検出実験を行っている。



R = Acetyl, Butyryl

Scheme 1.

[1] B. Wang, *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 1998, 6, 417-426.

## DNA 二重鎖中のシトシンーシトシン

## 塩基対と Ag(I)イオンの結合

(神奈川県大学・工学部)○杉本真諭・岡本到・小野晶

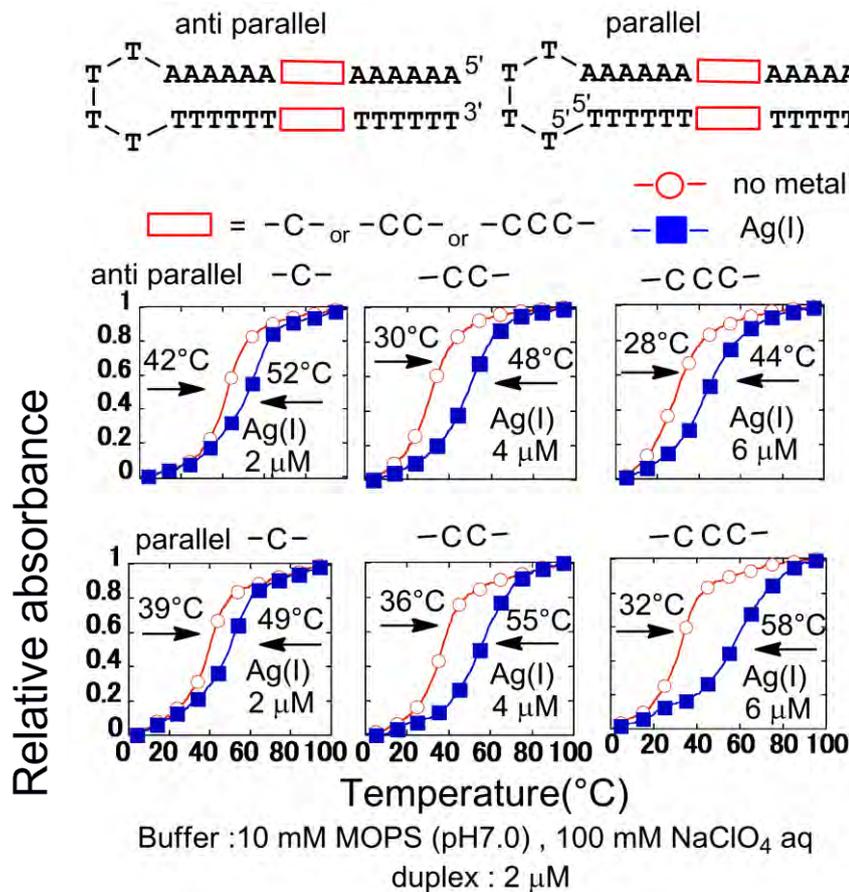
Binding of Ag(I) ions to cytosine-cytosine pairs in DNA duplexes. (Univ. of Kanagawa,)

○SUGIMOTO, Masato; OKAMOTO, Itaru; ONO, Akira

**Abstract** : It has been known that a Ag(I) ions selectively bind to a cytosine-cytosine pair in DNA duplex to form a stable metal ion mediated pair, C-Ag(I)-C. In this report, stabilities of C-Ag(I)-C pairs in an anti-parallel duplex and in a parallel duplex were examined.

**Keywords** : DNA duplex; silver ion; metal ion mediated base pairs

DNA 二重鎖中のシトシンーシトシン塩基対に Ag(I) イオンが結合して安定な金属含有塩基対、C-Ag(I)-C、が形成されることが分かっている。本研究では、逆平行型および平行型 duplex における C-Ag(I)-C の安定性を検討した。ヘアピン構造のステム部分を逆平行型および平行型 duplex とし、C-C ペアを導入した。Ag(I)イオン存在下、非存在下で熱変性実験を行ったところ、逆平行、平行ともに、Ag(I)イオン存在下で duplex が安定化された。特に、平行型で連続する三つの C-C ペアを有する duplex は、Ag(I)イオン存在下、大きく安定化された。



## ノニノセントな配位子を有する

## ニッケル錯体による水からの光水素発生

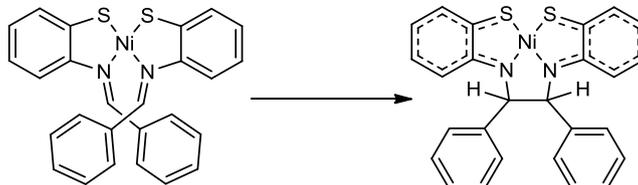
(神奈川大理) ○三觜学・小野岳士・吉田美喜子・宮崎雄平・片岡祐介・川本達也  
 Hydrogen Photoproduction from Water Using Nickel Complexes With Non-innocent Ligands  
 (Kanagawa Univ.) ○MITSUHASHI, Manabu; ONO, Takeshi; YOSHIDA, Mikiko; MIYAZAKI,  
 Yuhei; KATAOKA, Yusuke; KAWAMOTO, Tatsuya

**Abstract** : It is well-known that a nickel complex with a non-innocent ligand is prepared from a Schiff base nickel complex derived from benzothiazolines. On the other hand, photogeneration of hydrogen from water has received much attention in recent years. Then, we performed the photoreduction reaction of water using a nickel complex with a non-innocent ligand as a catalyst.

**Keywords** : Nickel Complex, Catalyst, Water Splitting, Hydrogen Production

## 1. 緒言

触媒を利用した水の光還元反応は、環境やエネルギー問題の観点から、クリーンなエネルギーとして利用可能な水素分子を得るための有効な手段のひとつとして注目されている。これまでは、特に Pt、Pd、Fe などの分子触媒を用いた研究が精力的に行われてきた。また、ジチオレン錯体を含む水溶液に光を照射することにより水素が発生することも報告されている。一方、我々はベンゾチアゾリン類から得られるシッフ塩基ニッケル(II)錯体からジチオレン錯体と類似した性質を示すノニノセントな配位子を有するニッケル錯体が生成することを明らかにした。そこで本研究では、Pt、Pd と比べて安価な金属である Ni を中心金属にもつ錯体を触媒とする水の光還元反応の開発を目的とした。具体的には、シッフ塩基ニッケル(II)錯体からノニノセントな配位子を有するニッケル錯体(右図)を合成し、それを水の光還元反応における触媒として使用した。



## 2. 結果と考察

シッフ塩基ニッケル(II)錯体をトルエン中で還流することで得られた溶液を、シリカゲルカラムで分離・精製することでノニノセントな配位子を有するニッケル錯体を得た。これらの化合物はすべて  $^1\text{H-NMR}$ 、吸収スペクトル、元素分析により同定した。また、ノニノセントな配位子を有するニッケル錯体では、CV 測定において二つの可逆な酸化還元波が観測された。水の光還元反応は、そのノニノセントな配位子を有するニッケル錯体を触媒として  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  (光増感剤)、 $\text{THF}:\text{H}_2\text{O}:\text{TEOA}$  (犠牲剤) = 9:3:1 の存在下、420 nm 以下の可視光照射により閉鎖系循環装置を用いて行った。触媒 40  $\mu\text{M}$ 、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  2.5 mM において TON 1400 の活性を示した。シッフ塩基ニッケル(II)錯体を触媒に用いた場合、活性がノニノセントな配位子を有するニッケル錯体に比べて低下することもわかった。さらに、ノニノセントな配位子を有するニッケル錯体の側鎖ベンゼン環の 2,6 位に塩素原子を導入することで中心金属の上下を塞いだが、触媒活性に大きな変化は見られなかった。このことから、ノニノセントな配位子を有するニッケル錯体の活性部位は硫黄原子であると推測できる。

## 金(I)/カルボン酸/P(*m*-FPh)<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリオキソメタレートの反応による新しいクラスター間化合物の形成

(神奈川大理) ○吉田拓也・野宮健司

Formation of Novel Intercluster Compound by Reaction of the Gold(I)/Carboxylate/P(*m*-FPh)<sub>3</sub> Complex with Keggin-type Polyoxometalate (POM)

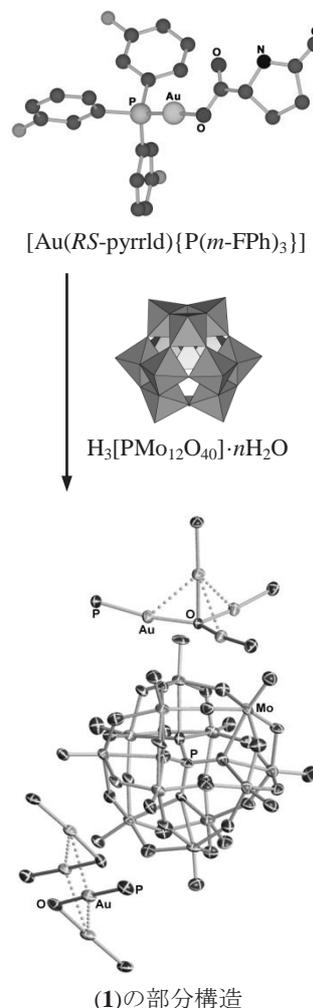
(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ○YOSHIDA, Takuya; NOMIYA, Kenji

**Abstract:** Novel POM-based intercluster compound containing both the tetragold(I) cluster cation and dinuclear gold(I) dimer cation was formed by a reaction of the gold(I)/carboxylate/P(*m*-FPh)<sub>3</sub> complex with free-acid form of saturated Keggin-type POM. The product was characterized by CHN elemental analysis, TG/DTA, IR, NMR and X-ray crystallography.

**Keywords:** Tetragold(I) cluster cation; Dinuclear gold(I) dimer cation; Keggin-type polyoxometalate; Intercluster compound; Phosphinegold(I) carboxylate precursor

**緒言** 最近我々は単核の金(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カルボン酸配位子を脱離させると、架橋 O 原子を含む金(I)四核クラスターや金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩が得られることを明らかにした。<sup>1,2)</sup> またフェニル基の *p*-位を置換したホスフィン配位子を用いることで、μ-OH 基二つを含む金(I)二核錯体二量体の形成も明らかにしている。<sup>3)</sup> 本研究では金(I)/カルボン酸/P(*m*-FPh)<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリ酸塩を反応させ、金(I)四核クラスターと金(I)二核錯体二量体の両方をカチオンとする新しいクラスター間化合物(1)を得たので報告する。

**方法・結果・考察** [Au(*RS*-pyrrld){P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}] (Hpyrrld = 2-ピロリドン-5-カルボン酸)の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液に、H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O の EtOH/H<sub>2</sub>O 溶液をモル比 6 : 1 となるように混合し、得られた溶液をろ過後 slow evaporation し、(1)の黄橙色透明柱状結晶を得た(収率 36.4%)。構造解析の結果、μ<sub>4</sub>-O を含む C<sub>3v</sub> 対称の金(I)四核クラスターカチオンと、μ-OH 基二つを含む金(I)二核錯体二量体の両方をカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩であった。CHN 元素分析の結果は、構造解析から得られた組成に <sup>1</sup>H NMR で観測された溶媒和の EtOH 一個分を加えた組成 [(Au{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>})<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>2</sub>[(Au{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>})<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub>-[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·EtOH (1)であった。ホスフィン配位子のフェニル基の置換位置が、金(I)クラスターカチオン種の形成に重要な影響を及ぼすことが明らかになった。



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

2) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10085.

3) T. Yoshida, K. Nomiya, 2nd CSJ Chemistry Festa, Tokyo, **2012**, Abstr., No. P2-21.

## チタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩単量体および二量体の合成、分子構造と単量体-二量体の pH に依存した相互変換

(神奈川県立) ○松木悠介・松永諭・坂井善隆・毛利有貴・野宮健司

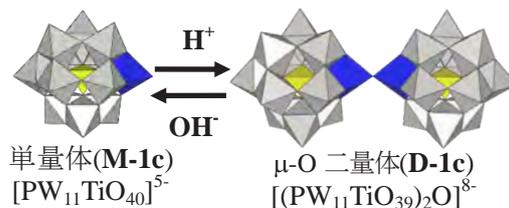
Synthesis and molecular structures of monomeric and dimeric species of mono-titanium(IV)-substituted Keggin polyoxometalate, and pH-dependent interconversion of monomer-dimer in solution

(Kanagawa Univ. Faculty of Science) ○MATSUKI, Yuhisuke; MATSUNAGA, Satoshi; SAKAI, Yoshitaka; MOURI, Yuki; NOMIYA, Kenji ;

**Abstract :** Dimeric and monomeric species of mono-titanium(IV)-substituted Keggin polyoxometalate were prepared and their molecular structures were first determined. They were characterized by X-ray crystallography, CHN elemental analysis, TG/DTA, FT-IR, ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{183}\text{W}$ ) NMR and solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR. The pH-dependent interconversion of monomer-dimer in solution was confirmed by  $^{31}\text{P}$  NMR.

**Keywords :** Mono-titanium(IV)-substituted Keggin polyoxometalate; Monomeric and dimeric structures; X-ray crystallography; pH-dependent interconversion

**緒言** これまで当研究室では  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  一置換  $\alpha_2$ -Dawson 型ポリ酸塩単量体、 $\mu\text{-O}$  二量体、分子内の酸素原子にプロトネーションした  $\mu\text{-O}$  二量体プロトネーション種を合成し、pH に依存した平衡を確認している。<sup>1)</sup> 二量体種は全て X 線構造解析からプロトネーションの有無とその位置が決定された。一方、 $\text{Ti}^{\text{IV}}$  一置換 Keggin 型ポリ酸塩は C. L. Hill らによって単量体、 $\mu\text{-O}$  二量体、分子間の酸素原子にプロトネーションした  $\mu\text{-OH}$  二量体が報告されているが、X 線構造解析による構造決定はなかった。<sup>2,3)</sup> 本研究では単量体および  $\mu\text{-O}$  二量体の結晶化条件を明らかにし、単量体および  $\mu\text{-O}$  二量体の構造を X 線構造解析で明らかにしたので報告する。<sup>4)</sup>



**実験・結果・考察** NaOAc 存在下で一欠損 Keggin 型ポリ酸塩と  $\text{Ti}(\text{IV})$  を反応させ、 $\text{Et}_2\text{NH}_2^+$  を加えることで単量体の粉体サンプル  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$  (**M-1**) を得た(収率 77.7 %)。次に **M-1** を塩酸酸性下から濃縮することで二量体  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{O}]^{8-}$  (**D-1c**) を(収率 65.3 %)、また NaOAc/ $\text{Et}_2\text{NH}_2^+$  存在下から濃縮することで単量体  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$  (**M-1c**) をそれぞれ結晶として得た(収率 80.3 %)。キャラクターゼーションは単結晶 X 線構造解析、CHN 元素分析、TG/DTA、FT-IR、固体  $^{31}\text{P}$  NMR、溶液中の ( $^{183}\text{W}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) NMR で行った。**M-1c** は disorder のため Ti 原子の位置決定には至らなかったが、単量体構造であることは分かった。**D-1c** は Keggin unit 二つが縮合した二量体構造であり、BVS 計算から架橋酸素原子は  $\mu\text{-O}$  であった。 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (10/1) 中の **M-1** の pH を変えた  $^{31}\text{P}$  NMR の結果 (Fig. 1)、pH 3.2 未調整では単量体のピーク (-13.72) のみで、pH 2.0 で二量体のピーク (-13.79) が観測され始め、pH 0.5 で二量体のピーク (-13.78) のみとなった。pH 2.0 付近で単量体-二量体の相互変換が可能であった。

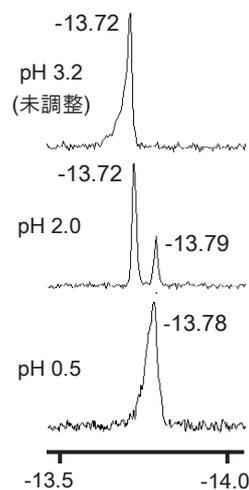


Fig. 1 solution  $^{31}\text{P}$  NMR of **M-1**

- <sup>1)</sup> S. Yoshida et al, *Dalton Trans.*, 4630 (2008).
- <sup>2)</sup> C. L. Hill et al, *Inorg. Chem.*, **39**, 3828 (2000).
- <sup>3)</sup> G. M. Maksimov et al, *J. Struct. Chem.*, **50**, 618 (2009).
- <sup>4)</sup> Y. Matsuki et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) in press.

# 末端カルボキシ基を有する オルガノシリル基担持 Keggin 型ポリ酸塩 を配位子とした鉄三核錯体の合成

(神奈川大理) ○阿部稜司・松永諭・野宮健司

Synthesis of carboxylate-bridged triiron complex formed by mono-lacunary Keggin polyoxometalate having carboxylate-terminated organosilyl groups (Faculty of Science, Kanagawa University) ○ABE Ryoji, MATSUNAGA Satoshi, NOMIYA Kenji

**Abstract** : Organosilyl groups, which contain terminal carboxy groups, supported on mono-lacunary Keggin polyoxometalate reacted with triiron acetato complex in acetonitrile in water bath at 65 °C for 1 hour, followed by liquid - liquid diffusion with dichloromethane to give the title complex. The complex was characterized by CHN elemental analysis, TG/DTA, FT-IR, solution (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) NMR and X-ray crystallography.

**Keywords** : Mono-Lacunary Keggin Polyoxotungstate, Organosilyl Group, Carboxy Group, Triiron Acetato Complex, Inorganic-Organic Hybrid Compound

**1. 緒言** 近年、シランカップリング剤を用いてポリ酸塩 (POM) の欠損部位にオルガノシリル基を導入した無機-有機ハイブリッド化合物が数多く報告されている。<sup>1)</sup> 当研究室では、末端にカルボキシ基を有する有機鎖を導入したオルガノシリル基担持 Keggin 型一欠損種 (化合物 **1**, Fig. 1) の合成を行ってきた。<sup>2)</sup> 化合物 **1** は末端カルボン酸を利用して、様々なアセト架橋金属錯体・クラスターの合成へと展開することが可能である。本研究では、化合物 **1** とアセト架橋鉄三核錯体を反応させ、鉄三核部分に有機鎖を介してポリ酸が連結した化合物 **2** (Fig. 2) の合成、構造解析に成功したので報告する。

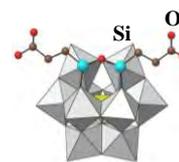


Fig. 1: (化合物 **1**)  
[ $\alpha$ -PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>(R<sub>1</sub>Si)<sub>2</sub>O]<sup>3-</sup>  
R<sub>1</sub> = {HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}

**2. 方法・結果・考察** 末端にカルボキシ基を有するオルガノシリル基担持 Keggin 型一欠損種とアセト架橋鉄三核錯体 [Fe<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>) をアセトニトリル中 65 °C で 1 時間加熱攪拌した。反応溶液にジクロロメタンを拡散することで化合物 **2** の橙色柱状結晶 (収率 ca. 75 %) を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、オルガノシリル基担持 Keggin 型ポリ酸塩 3 分子がそれぞれの末端のカルボン酸で鉄三核錯体を形成した構造であった。CHN 元素分析と TG の結果から組成を (Bu<sub>4</sub>N)<sub>8</sub>[{PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> - ((OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>O)}<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>O(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] · 10H<sub>2</sub>O と決定した。当日は、磁化率測定の結果も報告する。

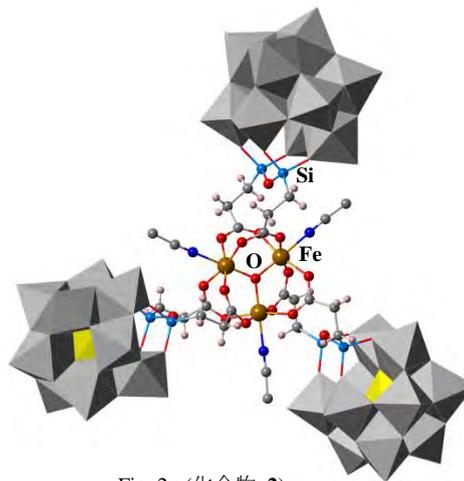


Fig. 2: (化合物 **2**)  
[ $\{PW_{11}O_{39}(R_2Si)_2O\}_3Fe_3O(OH_2)_3\}^{8-}$   
R<sub>2</sub> = OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}

1) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer and P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009 - 6048.

2) C.N.Kato, Y. Kasahara, K. Hayashi, A. Yamaguchi, T. Hasegawa and K. Nomiya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4834-4842.

## β-Keggin 型シリコタングステート一欠損種で サンドイッチされた Zr(IV)/Hf(IV) 二核稜共有および 面共有連結錯体の合成と分子構造

(神奈川大理) ○長田宏紀・松永諭・野宮健司

Syntheses and Molecular Structures of Dinuclear Zr(IV)/Hf(IV) Edge- and Face-Sharing Linkage Complexes Sandwiched between Two Mono-Lacunary β-Keggin-Type Silicotungstates

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ○OSADA, Hironori; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

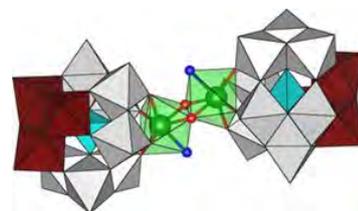
**Abstract** : Four novel dinuclear Zr(IV)/Hf(IV) edge- and face-sharing linkage complexes were obtained. These molecular structures were successfully determined. The dinuclear Zr(IV) and Hf(IV) complexes were isostructural.

**Keywords** : Polyoxometalate; Zirconium(IV); Hafnium(IV); Edge-sharing linkage complex; Face-sharing linkage complex

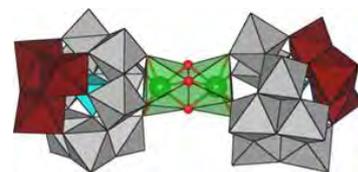
**緒言** Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup> を含有するポリオキソメタレート (POM) は、配位数の多様性 (6, 7, 8 配位) に由来する多様な分子構造を示すことが知られている。<sup>1)</sup> 最近我々は Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup> を含有する POM として、α-Keggin 型シリコタングステート一欠損種 [α-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> を使い、異なる pH 条件下 (pH 4.5, 9.5) からの結晶化により稜共有連結錯体 [(α-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> (α-M-Edge (M = Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>)) と面共有連結錯体 [(α-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]<sup>11-</sup> (α-M-Face) の 2 種類のサンドイッチ型 POM の合成、構造解析に成功した。<sup>2)</sup> 本研究では、[α-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> の幾何異性体である [β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> を出発物として新たな Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 含有サンドイッチ型 POM を合成したので報告する。

**実験** 別途合成した Na<sub>8</sub>[β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]·10H<sub>2</sub>O と ZrCl<sub>2</sub>O·8H<sub>2</sub>O, HfCl<sub>2</sub>O·8H<sub>2</sub>O をそれぞれモル比 1 : 1 となるように水中で反応させ、過剰量の Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl を加えることで白色粉体を得た。この粉体を水に溶解し、HCl aq. で pH 4.5 に調整後、slow evaporation することで無色透明板状結晶 (β<sub>1</sub>-M-Edge) を得た。また KOH aq. で pH 9.5 に調整後、slow evaporation することで無色透明柱状結晶 (β<sub>1</sub>-M-Face) を得た。キャラクタリゼーションは、単結晶 X 線構造解析, CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, NMR により行った。

**結果・考察** 構造解析の結果、β<sub>1</sub>-M-Edge は二核の M を [β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> でサンドイッチし、2 つの OH 基で架橋した稜共有連結錯体であったが、各 Zr<sup>IV</sup> に H<sub>2</sub>O 分子が 1 つずつ配位した構造 [(β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> であった。これは α-M-Edge とは異なっており、[α-PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> でサンドイッチされた既報の POM <sup>3)</sup> と同様のクラスター構造であった。一方 β<sub>1</sub>-M-Face は、3 つの OH 基で架橋した面共有連結錯体 [(β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]<sup>11-</sup> であった。Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> 含有 POM において、[β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> を基本骨格に持つ化合物は報告例が無く、これらが最初の例である。



[(β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M(H<sub>2</sub>O))<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup>  
(β<sub>1</sub>-M-Edge)



[(β<sub>1</sub>-SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>]<sup>11-</sup>  
(β<sub>1</sub>-M-Face)

1) K. Nomiya, Y. Sakai, and S. Matsunaga, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 179-196.

2) H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Polyhedron* **2012**, in press.

3) K. Nomiya et al., *Dalton Trans.* **2009**, 5504-5511.

## L-リシン銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

(神奈川大理) ○井上ちさと・力石紀子・吉田拓也・伊能小百合・  
高山晃彦・野宮健司

Synthesis, Molecular Structure and Antimicrobial Activities of Silver(I) *L*-Lysinate  
(Kanagawa Univ., Faculty of Science) ○INOUE Chisato, CHIKARAISHI Noriko, YOSHIDA Takuya,  
IYOKU Sayuri, TAKAYAMA Akihiko, NOMIYA Kenji.

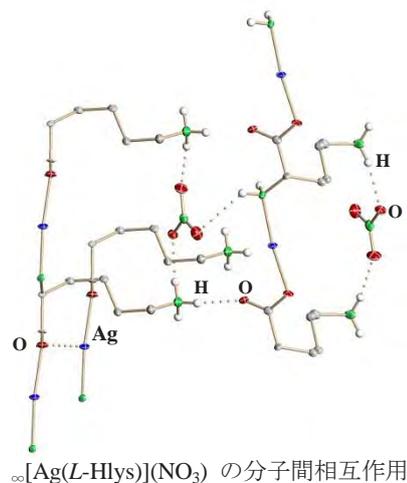
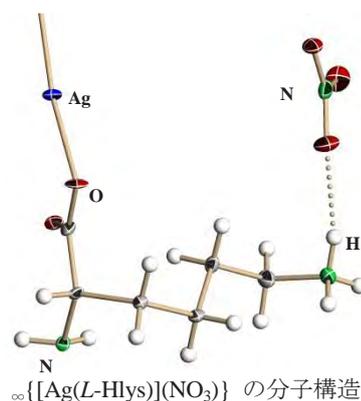
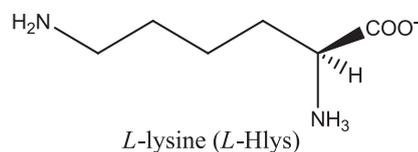
**Abstract** : Reaction of *L*-lysine and silver nitrate in water gave silver(I) *L*-lysinate which was characterized with elemental analysis, TG/TDA, FT-IR, and solution  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Crystal and molecular structures of the complex were determined by single-crystal X-ray analysis. Its antimicrobial activities were also evaluated by minimum inhibitory concentration.

**Keywords** : Silver(I) complex, *L*-lysine, Crystal and molecular structures, Antimicrobial activity

**1. 緒言** これまで我々は種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析を行い、抗菌活性について調べてきた。<sup>1)</sup>本研究では、塩基性アミノ酸の *L*-リシン (*L*-Hlys) を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験を行った。

**2. 方法・結果・考察** 純水中で  $\text{AgNO}_3 : \text{L-Hlys} = 1 : 1$  のモル比で反応させ、メタノールを加えた後に反応溶液を内部溶媒、外部溶媒にジエチルエーテルを用いて vapor diffusion により結晶化させ無色透明柱状結晶

$\infty\{[\text{Ag}(\text{L-Hlys})](\text{NO}_3)\}$  を 25.3% の収率で得た。キャラクターゼーションは、FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR TG/DTA, CHN 元素分析、単結晶 X 線構造解析により行った。それは  $\text{Ag}^{\text{I}}$ 、中性の *L*-Hlys 配位子、 $\text{NO}_3^-$  が 1 : 1 : 1 の組成の錯体であった。単結晶 X 線構造解析の結果、中心金属付近はカルボキシレートの O 原子、 $\alpha$ -炭素側のアミノ基が配位し、別分子のカルボキシレートの O 原子との  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  相互作用 (2.122 (4) Å) を含んだ 3 配位構造であった。この錯体は結晶構造中で N-Ag-O 結合を繰り返すポリマーを形成し、カルボキシレートの O 原子との  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  相互作用 (2.792 (4) Å) で繋がった 2 次元シート構造を形成しており、カウンターアニオンである  $\text{NO}_3^-$  は *L*-Hlys 中の  $\epsilon$ -炭素側のアミノ基と水素結合をし、シート構造を形成していた。 $^{13}\text{C}$  NMR ではカルボキシレートに基づくピーク、 $\alpha$ -炭素側のピークが配位子と比べシフトしていた。このことにより単結晶 X 線構造解析で観測された構造を溶液中でも保持しているといえる。またこの錯体の抗菌活性を、関連する塩基性アミノ酸銀(I)錯体  $\infty\{[\text{Ag}(\text{L-Harg})]\text{NO}_3\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と比較した。



1) K. Nomiya, I. Azaumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Curr.Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).

## ポリフルオロ安息香酸銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

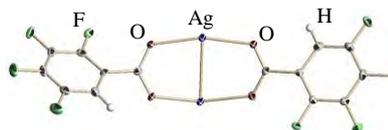
(神奈川大理) ○古越裕也・力石紀子・伊能小百合・高山晃彦・野宮健司

Synthesis, Molecular Structures and Antimicrobial Activities of Silver(I) Polyfluorobenzoate (Faculty of Science, Kanagawa University) ○FURUKOSHI, Yuya; CHIKARAIISHI, Noriko; IYOKU, Sayuri; TAKAYAMA, Akihiko; NOMIYA, Kenji

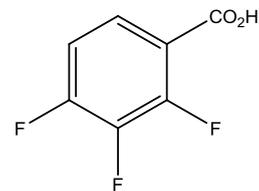
**Abstract** : Novel silver(I) complexes were obtained by reaction of silver oxide with 2,3,4,5-tetrafluorobenzoic acid or 2,3,4-trifluorobenzoic acid. These complexes were characterized by elemental analysis, TG/TDA, FT-IR, and solution ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) NMR spectroscopy. Crystal and molecular structures were determined by single-crystal X-ray analysis. Their antimicrobial activities were also evaluated by minimum inhibitory concentration.

**Keyword** : Silver(I) complex, 2,3,4,5-Tetrafluorobenzoic acid, 2,3,4-Trifluorobenzoic acid, Crystal and molecular structures, Antimicrobial activities

**1. 緒言** これまでにポリフルオロ安息香酸を配位子とした銀(I)錯体として、ペンタフルオロ安息香酸銀(I)  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  (Hpfba = ペンタフルオロ安息香酸) が報告されており、構造解析の結果 Ag-O 結合を有する二核錯体であった。<sup>1)</sup> この錯体は溶解性に富み、光に安定な銀(I)錯体である。ポリフルオロ安息香酸の水、有機溶媒の優れた溶解性、光安定性の鍵となる部分は F 原子の数に関与しているのではないかと考え、本研究では 2,3,4,5-テトラフルオロ安息香酸 (2,3,4,5-Htefba) 及び 2,3,4-トリフルオロ安息香酸 (2,3,4-Htrifba) を配位子に用いて銀(I)錯体を合成し、構造解析を行い、光安定性と溶解性について比較を行った。また抗菌活性を調べ  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  と比較した。



$[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$   
(2,3,4,5tetrafluorobenzoic acid)



2,3,4-trifluorobenzoic acid  
(2,3,4-Htrifba)

**2.3.4 実験・結果・考察** 合成は 2,3,4,5-Htefba と  $\text{Ag}_2\text{O}$  を水中でモル比が 1 : 2 となるように反応させ、アセトニトリルに溶解し、暗所室温で slow evaporation を行う事で無色透明針状結晶の  $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$  を収率 65.8 % で得た。2,3,4-Htrifba は  $\text{Ag}_2\text{O}$  と水 : アセトニトリル = 4 : 1 の混合溶媒中でモル比が 1 : 2 となるように反応させ、アセトニトリルに溶解し、暗所室温で slow evaporation を行う事で無色透明針状結晶の  $[\text{Ag}(2,3,4\text{-trifba})]_2$  を収率 16.5 % で得た。キャラクターゼーションは、CHN 元素分析、TG/DTA、FT-IR、solution  $^{13}\text{C}$  NMR、単結晶 X 線構造解析により行った。単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$  は  $\text{Ag}_2\text{O}_4$  コアを有する二核錯体であり、 $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  と同じ構造であった。FT-IR の結果、カルボキシレートに基づく振動バンドが配位子と比べシフトしていた。CHN 元素分析の結果、組成をそれぞれ  $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及び  $[\text{Ag}(2,3,4\text{-trifba})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と決定した。 $\text{CD}_3\text{CN}$  中の  $^{13}\text{C}$  NMR の結果、カルボキシレートが配位子と比べシフトしており、構造が溶液中でも保持されていると思われる。 $[\text{Ag}(2,3,4,5\text{-tefba})]_2$  は  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  と同様に水、有機溶媒に対して優れた溶解性を示したが、 $[\text{Ag}(2,3,4\text{-trifba})]_2$  は水及び特定の有機溶媒に対して  $[\text{Ag}(\text{pfba})]_2$  よりも溶解性が低くなっていた。光に対しては共に安定な傾向を示した。現在抗菌活性試験を依頼中である。

1) H. Weigand, W. Tyrre and D. Naumann, *Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 2125-2126.

ニッケル-*m*CPBA 錯体の酸化活性

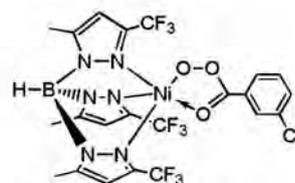
(神奈川大工) ○中澤順・寺田昇太・山田将来・引地史郎

Oxidation Reactivity of a Nickel-*m*CPBA Complex (Kanagawa Univ.) ○NAKAZAWA, Jun; TERADA, Shota; YAMADA, Masaki; HIKICHI, Shiro

**Abstract:**  $[\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}})(\text{mCPBA})]$  has been isolated and characterized by X-ray crystallography. In stoichiometric study, this acylperoxo complex oxidizes various external substrates, although the complex is stable under room temperature. The complex shows oxygen atom transfer to  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PhSMe}$ , and styrene. In addition, the complex shows hydrogen atom abstraction reaction of alkane substrates. Kinetic analysis of these oxidations has been performed in this work. Michaelis-Menten type rate dependence of on  $[\text{PhSMe}]$  suggests pre-equilibrium of the complex and  $\text{PhSMe}$ . In contrast, the reaction with easily oxidizable hydrocarbons follows second-order kinetics on  $[\text{complex}]$  and  $[\text{substrate}]$ .

**Keywords:** Oxidation; Nickel Complex Catalyst; Acylperoxo Species; Reaction Mechanism

金属-活性酸素種の構造および酸化活性に関する知見は金属含有酸化酵素の機構解明や高機能触媒の開発のために非常に重要である。我々はこれまでに *m*-クロロ過安息香酸 (= *m*CPBA) を酸化剤としたアルカン酸化反応に対して、 $[\{\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\}_2(\mu\text{-OH})_2]$  ( $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  = hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl) borate) が触媒活性を示す事を報告している。[1] さらに支持配位子の Me 基を  $\text{CF}_3$  基に置換した系において *m*CPBA を配位子とした錯体  $[\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}})(\text{mCPBA})]$  (**1**) の単離・X 線結晶構造解析に成功した。[2] 今回は、本錯体の外部基質に対する量論的な酸化反応活性を生成物分析および UV-Vis 分光法による速度論的解析により評価した。



$[\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}})(\text{mCPBA})]$  (**1**)

**1** は  $\text{PPh}_3$  や  $\text{PhSMe}$  に対しては  $-40^\circ\text{C}$  で、またスチレンおよびシクロヘキセンに対しては  $60^\circ\text{C}$  でほぼ定量的な酸素添加生成物を与えた。 $\text{PhSMe}$  の酸化速度は基質濃度に対して Michaelis-Menten 型の依存性を示した。基質パラ置換基変化から、電子豊富な基質では前平衡(会合  $1/K_m$ )および後続の酸化速度( $V_{\text{max}}$ )ともに大きくなった。スチレンの反応は **1** および基質濃度に依存した二次反応であり、パラ置換基変化からこちらも親電子的な酸素添加であることが確認された。アルカンに対しては  $60^\circ\text{C}$  以上で水素原子引き抜き反応が進行し、1,4-シクロヘキサジエン(CHD)および9,10-ジヒドロアントラセン(DHA)からは脱水素生成物が得られた。CHD、DHA、キサンテンおよびフルオレンの反応速度はスチレンと同様に二次反応として解析できた。これら反応では **1** の O-O 均等開裂で生じる  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$  ではなく、**1** 自身が活性種だと考えられる。これらの速度は基質 C-H 結合解離エネルギー(BDE)に依存せず、この四種の基質中で CHD の反応が早かった。これは活性点周辺の立体障害の影響と考えられる。 $70^\circ\text{C}$  におけるシクロヘキサンの酸化ではシクロヘキサノールおよび逐次酸化にてシクロヘキサノンが生成した。この場合の反応速度は **1** の自己分解速度に近く、BDE の大きい基質では **1** の O-O 均等開裂で生じる  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$  も関与する可能性がある。メチルシクロヘキサン酸化では、*m*CPBA は3級炭素を選択的に水酸化するのに対し、本錯体では2級炭素の水酸化も進行した。この結果は立体障害に囲まれた Metal-based oxidant の存在を示唆している。

[1] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* ASAP (2013). [2] 中澤順, 引地史郎, 第45回酸化反応討論会 10-08 (2012); 第63回錯体化学討論会 3E-14 (2012).

## Tp 配位子のシリカゲルへの固定とその応用

(神奈川大工) ○中水彩可・葛西健志・中澤順・引地史郎

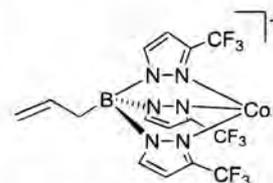
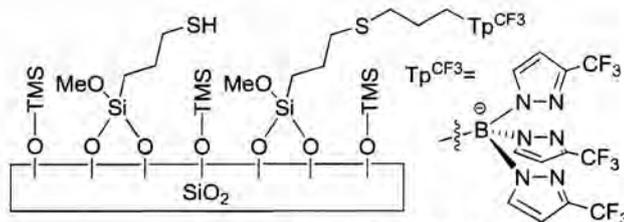
Anchoring of Tp Ligand on Silica Gel and Application for Immobilized Metal Complex

(Kanagawa Univ.) ○NAKAMIZU, Ayaka; KASAI, Takeshi; NAKAZAWA, Jun; HIKICHI, Shiro

**Abstract:** To develop silica immobilized metal complex catalysts, we have synthesized a series of allyl substituted Tp ligands. Ligand immobilized supports were prepared via thiol-ene coupling reaction with the thiol-functionalized silica-gel. Resulting cobalt and copper catalysts mediated allylic oxidation of cyclohexene with alkylperoxide.

**Keywords :** Tris(pyrazoryl)borate; Immobilized metallocomplex catalyst; Thiol group

近年、我々を含む多くの研究者により、配位子を担体上に固定した不均一系錯体触媒の開発が報告されている。[1] 高い金属配位能を有するアニオン性ポレート配位子  $\text{Tp}^{\text{R}}$  を共有結合を介してシリカに固定することで、金属や錯体成分を溶出しない固定化錯体触媒が得られるものと考えられるが、これまでの報告例では錯体分子がシリカ表面に吸着されているだけである。そこで本研究では、 $\text{Tp}^{\text{R}}$  のホウ素上に官能基を組み込むことで、これを担体に共有結合により固定した新規触媒を開発し、その酸化触媒としての適用性を検討した。アリルジイソプロポキシボランに対し 3 等量のピラゾール(=  $\text{pz}^{\text{CF}_3}$ ) および 1 等量の KOH を添加し、トルエン中で加熱還流を行うことにより  $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  を合成した。合成した配位子の錯形成能を確認するため、 $\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3}$  と 1 当量の  $\text{CoBr}_2$  を反応させた。得られた紫色錯体のメタノール溶液は、ESI-MS スペクトルにおいて  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  (図 1) の組成に一致するイオンピーク ( $m/z = 518$ ) を与えた。 $\text{Tp}^{\text{CF}_3}$  配位子を AIBN を開始剤とするチオール-ene カップリング反応により、チオール基修飾メソポーラスシリカ ( $\text{SH}$  固定量 =  $0.077 \text{ mmol/g}$ ) に配位子を固定した担体  $\text{SBA}^{\text{SH-TpCF}_3}$  (図 2) (配位子固定量 =  $0.065 \text{ mmol/g}$ ) を調製した。調製した担体に嫌気下で種々の金属 ( $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ) 塩溶液を作用させ、対応する固定化金属錯体触媒  $\text{M} / \text{SBA}^{\text{SH-TpCF}_3}$  を得た。金属固定量を分析したところ、 $\text{Co}$  触媒では配位子と金属がほぼ 1 対 1 であり、図 1 に示すような錯体種が担体表面に形成していると推測される。であると思われる。嫌気下におけるシクロヘキセンの酸化反応に対する触媒活性を比較したところ、酸化剤として  $\text{tert-BuOOH}$  を用いた場合、アリル位酸化が優先的に進行した。24 時間後の主生成物は、 $\text{Co}$  触媒ではケトン、 $\text{Cu}$  触媒はペルオキシドであることが判明した。反応後に金属及び配位子の溶出は見られなかった。

図1  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})]^+$ 図2  $\text{SBA}^{\text{SH-TpCF}_3}$  の推定構造

[1] S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **52**, 845 (2009)

## 多座ピリジルアミン配位子を用いた 均一および不均一系錯体触媒の酸化特性

(神奈川大工) ○土井雄馬・中澤順・引地史郎

Oxidation catalyses of homo- and hetero-geneous complex catalysts with polydentate pyridylamine ligands. ○DOI, Yuma; NAKAZAWA, Jun; HIKICHI, Shiro

**Abstract** : We have prepared metal complex catalysts immobilized on the mesoporous silica. Loading of the pyridylamine chelating ligands has been controlled on the support. Corresponding homogeneous reference complexes have been also prepared to confirm their structures and catalytic performances. In the oxidation catalyses, the reactivity depended on the homo- or hetero-geneous system and substituents on the pyridylamine ligands.

**Keywords** : Oxidation catalyst, Immobilized metal complex catalyst, Pyridylamine ligand

金属錯体触媒の不均一化は触媒の分離・再利用の利点だけでなく、錯体分子の担体上での孤立化を図ることで、錯体分子同士の接触を抑え安定性向上が期待できる。これまでに我々はアルキニル基とアジド基のクリック反応を用いて、多孔性シリカ担体表面に Ni-TPA 類似錯体を固定化した Ni/SBA-L<sup>Py2</sup> (Figure 1 参照)を開発し、シクロヘキサンの酸化触媒として機能することを見出している。<sup>1)</sup> 本研究では Que らによって報告されている Fe/TPA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系システムを参考にして Fe/SBA-L<sup>Py2</sup> を合成し、酸化剤を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> としたアルケンの酸化触媒能について比較検討した。<sup>2)</sup> また担体表面上に形成される金属錯体種の構造および触媒特性を考察するため、対応するモデル錯体 Fe/L<sup>Py2</sup> を合成し、その同定及び液相均一系における触媒特性を検討した。さらに中心金属の電子的環境の変化および、キレート効果と静電効果の相乗作用による錯体の安定化を期待して L<sup>Py2</sup> および SBA-L<sup>Py2</sup> における一つのピリジル基をカルボキシル基に置換したアニオン性配位子 L<sup>Py,COOH</sup>、SBA-L<sup>Py,COOH</sup> を調製し、これらの錯形成能および触媒特性を検討した。

L<sup>Py,R</sup> (R = Py, COOH)と Fe(OTf)<sub>2</sub> との反応により得た Fe/L<sup>Py,R</sup> は、いずれも ESI-MS スペクトルにより L:M=1:1 の組成からなる錯体の生成が確認された。また Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup> における配位子固定量および金属固定量を算出した結果、L:M=1:1 の組成であることが確認された。よって Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup> における表面錯体種も L:M=1:1 の組成からなるものであると推測される。

調製した触媒について酸化剤に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いたシクロヘキサンの酸化能を検討(触媒 : 酸化剤 : 基質 = 1 : 1000 : 1000)したところ、置換基(R)の種類および錯体の固定化による反応の不均一化に応じて反応性に変化が生じることが確認された。Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup> による不均一系反応において、R=Py のもののほうが R=COOH よりも活性(TON)が高かった(R=Py : 16.7, COOH : 7.4)のに対し、アリル位酸化物に対するエポキシドの比率は R=COOH のほうが高かった(R=Py : 0.9, COOH : 1.2)。これらの配位基 R と触媒活性および反応選択性の相関は Fe/L<sup>Py,R</sup> による均一系反応の場合と一致していたが、均一系反応では生成していたジオールが不均一系反応ではほとんど得られなかった。また反応中の Fe/SBA-L<sup>Py,R</sup> からの金属溶出を検討したところ、アニオン性配位子として機能しているものと考えられる R=COOH では R=Py よりも溶出が抑制されることが判明した。

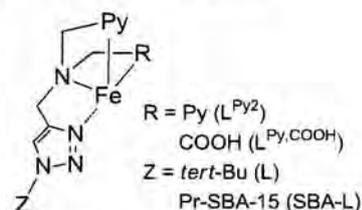


Figure 1 調製した錯体の推定構造

- 1) 中澤 順ほか, 第 44 回酸化反応討論会講演要旨集, 20-02 (2011)
- 2) R. Mas-Balleste, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15964-15972 (2007)

## 高温高压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

(神奈川大理<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>・旭硝子<sup>3</sup>) ○堀 久男<sup>1,2</sup>・坂本峻彦<sup>2</sup>・吉川 遥<sup>2</sup>・大村健太<sup>2</sup>・藤田智行<sup>3</sup>・森澤義富<sup>3</sup>

Efficient decomposition of PVDF and related chemicals to fluoride ions by using subcritical and supercritical water (Kanagawa Univ., National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Asahi Glass Company) ○HORI, Hisao; SAKAMOTO, Takehiko; YOSHIKAWA, Haruka; OHMURA, Kenta; FUJITA, Tomoyuki; MORIZAWA, Yoshitomi

**Abstract :** Decomposition of polyvinylidene fluoride (PVDF) and related chemicals in subcritical and supercritical water was investigated. Introduction of oxygen gas in the reaction system markedly accelerated the mineralization of the polymers: when the PVDF was heated in supercritical water at 380 °C for 6 h, 97% and 99% of the fluorine content and carbon content in the initial polymer was successfully transformed to F<sup>-</sup> ions and CO<sub>2</sub>, respectively. When the supercritical water reaction was performed with a stoichiometric amount of Ca(OH)<sub>2</sub>, X-ray spectrometrically pure CaF<sub>2</sub> was obtained with a yield of 71%.

**Keywords :** Fluorine; Polymer; Recovery; Supercritical water; Subcritical water

1. フッ素ポリマーは耐薬品性等の高い機能性を有し、産業界は勿論、我々の生活にも必要な材料であるが、廃棄物の分解処理方法は十分には確立されていない。焼却は可能であるが、高エネルギーや生成するフッ化水素ガスに耐えうる特殊な炉材が必要である。これらを穏和な条件でフッ化物イオンまで分解できれば、カルシウムイオンと反応させることでフッ化カルシウムに変換でき、フッ化カルシウムはフッ化水素酸の原料なのでフッ素資源の循環利用にも貢献できる。我々は以前、高温高压水（亜臨界水、超臨界水）を用いたペルフルオロスルホン酸ポリマーの分解について報告したが<sup>1)</sup>、今回はポリフッ化ビニリデン (PVDF) およびその関連物質について検討した。その結果、酸素ガスの導入により F<sup>-</sup> および CO<sub>2</sub> まで高効率に分解、すなわち無機化できることを明らかにしたので報告する。

2. 反応は耐圧リアクタに試料と純水を入れ、酸素あるいはアルゴンガスを導入した後密封し、加熱することで行った。一定時間経過後、室温まで冷却し、気相および水中の成分を分析した。

3. PVDF を酸素ガスの共存下、6 時間反応させた場合、200°C 以下では F<sup>-</sup> および CO<sub>2</sub> はほとんど生成しなかった。250°C 以上ではこれらの生成が顕著となり (図 1)、350°C の亜臨界水状態では F<sup>-</sup> および CO<sub>2</sub> の収率 (反応前のポリマー中のフッ素量および炭素量を基準とした値) はそれぞれ 99% および 91%、380°C の超臨界水状態では 97% および 99% に達し、事実上完全に無機化した。一方アルゴン雰囲気中で反応させた場合には 350°C では F<sup>-</sup> および CO<sub>2</sub> の収率はそれぞれ 84% および 6%、380°C では 85% および 10% となり、無機化が抑制された。この場合、黒色粉末も生成し、元素分析より大部分は炭素であることが分かった。ポリマー中のフッ素原子のモル数に対して 1/2 倍モルの Ca(OH)<sub>2</sub> を添加し、酸素ガスを導入して 380°C で反応させたところ、X 線回折的に純粋な CaF<sub>2</sub> が 71% の収率で得られた。講演では他のフッ素ポリマーの場合についても論じる。

<sup>1)</sup> Hori et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 464-471.

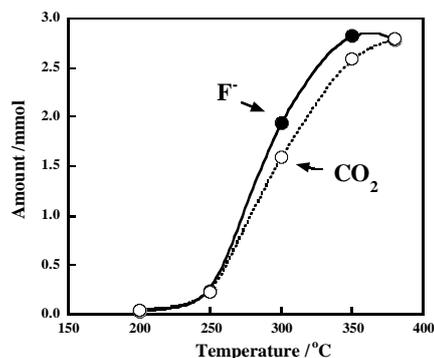


図 1. 高温高压水を用いた PVDF 分解反応の温度依存性 (酸素ガスを共存させた場合)

## DNA の鎖長が及ぼすベシクル自己生産ダイナミクスへの影響

(お茶大院・東大院) ○菅悠美・栗原顕輔・豊田太郎・今井正幸・菅原正

Effect of length of amplified DNA inside vesicle on the self-reproducing dynamics (Ochanomizu Univ., The Univ. of Tokyo, Tohoku Univ., Kanagawa Univ.) ○KAN, Yumi; KURIHARA, Kensuke; TOYOTA, Taro; IMAI, Masayuki; SUGAWARA, Tadashi

**Abstract:** Self-reproducing dynamics of a new model protocell containing a PEG-grafted phospholipid was largely suppressed when a long PEG-grafted phospholipid was added, suggesting the importance of the interaction between amplified DNA and the vesicular membrane containing a cationic amphiphile. Moreover, the frequency of vesicular self-reproduction depended on the length of amplified DNA inside GV. In this presentation, we will focus on the correlation between the vesicular self-reproducing dynamics and length of DNA.

**Keywords:** model protocell, giant vesicle, length of DNA, self-reproducing dynamics

我々はこれまでに、情報伝達物質である DNA の複製系と膜の自己生産系とが連動したベシクル型人工細胞の構築を報告している[1]。本研究では、この結果を基に、ポリエチレングリコール (PEG) 修飾型リン脂質を膜組成に含むベシクルを構築し、鎖長の異なる 3 種類の DNA (374 bp, 1164 bp, 3200bp) をそれぞれ封入した。PCR により内部で DNA を増幅させた後、膜分子前駆体を添加し、ベシクルの変形過程を共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡で追跡した。その結果、PEG の分子量及び、DNA の鎖長によって、ベシクルがほぼ同体積にコンパートメント化されるダイナミクス (自己生産ダイナミクス) に違いが生じることを明らかにした。まず、PEG の分子量 (PEG の鎖長) に関しては、PEG 鎖長の長い修飾型リン脂質ほど、自己生産を起こす割合 (自己生産頻度) が減少する傾向が認められた。これは、PEG 鎖の立体的な障害が DNA と膜との相互作用を弱めたためと考察される。次に、DNA の鎖長に関しては、以下の知見が得られた。短鎖長の DNA (374 bp) を封入したベシクルでは、ベシクルは肥大せず budding 変形が起こり、外側に極小さなベシクルが形成する変形 (観測検体数  $n$  / 全検体数  $N = 13 / 38$ )、ベシクル内で小ベシクルが生成しそれが外膜から出かかる変形 ( $n / N = 25 / 38$ ) は観測されたが、自己生産ダイナミクスは起こらなかった。一方、長鎖長の DNA (3200 bp) を封入したベシクルは、ベシクル膜は外側に膨れて肥大し括れるが、分裂までは至らなかった場合が多く ( $n / N = 6 / 33$ )、自己生産頻度は、1164 bp の DNA を封入した場合 ( $n / N = 7 / 28$ ) に比べて有意に低かった。

DNA は PEG 鎖に比べると剛直な鎖と見なすことができ、膜上の PEG 鎖を押しつけることが予想される[2]。このことから、DNA の鎖長によって膜への貼り付きの程度に違いが生じ、DNA の鎖長が変形ダイナミクスに影響を与えたと考えられる。

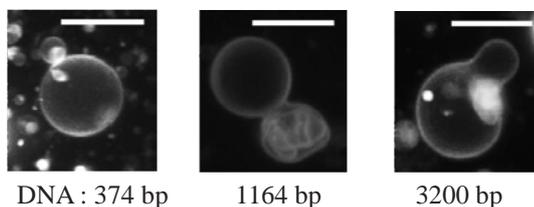


図 1. DNA の鎖長に依存したベシクル変形の共焦点蛍光顕微鏡写真 (bar = 10  $\mu$ m)

[1] K. Kurihara et al, *Nature Chem.*, **3**, 775-781 (2011).

[2] D.Marsh et al, *Biochim. Biophys. Acta* **1615**, 33-59 (2003).

## 内封ベシクルによって分けられた 二重ベシクルの調整

(神奈川大理・東大院複雑系生命システム研究セ) ○鈴木健太郎・中島拓磨・菅原正  
Construction of Giant Vesicles with Segmented Inner Pool by Inner Vesicles (Kanagawa Univ.;  
Research Center for Complex Systems Biology, Univ. of Tokyo) ○SUZUKI, Kentaro;  
NAKAJIMA, Takuma; SUGAWARA, Tadashi

**Abstract** : Giant Vesicles (GVs) with segmented inner water pool by inner-vesicles were constructed by a two-step w/o emulsion centrifugation method (ECM). Dispersion of inner-vesicles composed of phospholipids was prepared by the first ECM using a sonicated w/o emulsion. Then, the second ECM using a w/o emulsion containing the dispersion of inner-vesicles provided GVVs with inner-vesicles. Segmentation between components existing in an outside vesicle and in inner-vesicles with sodium fluorescein was confirmed by fluorescence microscopy.

**Keywords** : Giant Vesicles; w/o emulsion centrifugation method; Protocell

生体細胞と類似した膜によって外界と切り離された内部空間を持つベシクルを基盤とする人工細胞モデル研究が、近年活発に進められている。我々は、「情報複製と自己生産とが共存する人工細胞モデル」の構築に成功し、その際、情報複製と自己生産の二つの反応系との相互作用の重要性を示した[1]。さらに実際の細胞のような、複雑な反応ネットワークを有する高度な人工細胞を構築するためには、真核細胞における核膜やゴルジ体のような、分けられた領域を人工細胞内部に持つことが重要である。そこで本研究では、二段階の遠心沈降法を利用して、内部に小ベシクルが封入された二重のベシクルの調整を目指した。

二重ベシクルの調整は、Weitz らの方法[2]を参考に調整した。双性イオン型リン脂質 POPC、アニオン性リン脂質 POPG、およびコレステロール(Chol)を溶解したドデカン溶液に水を加え、w/o エマルションを作製した。この際、水滴の大きさは、短時間の超音波照射により数  $\mu\text{m}$  程度に制限した。このエマルションを水相上に浮かべた二層に分離した試料に、遠心機により約 13,000 G の重力を 30 分間作用させ、エマルション中の水滴を水中へと移動させることで、POPC/POPG/Chol からなるジャイアントユニラメラベシクル(GUV)を調整した。続いて、この GUV 分散液を、先ほどと同様に調製した POPC/POPG/Chol のドデカン溶液を加え、GUV 分散液を水滴として持つ w/o エマルションを作製した。これを再度水相上に浮かべ、高速遠心器により水滴を水相へと移動させることで、数  $\mu\text{m}$  の大きさのベシクルが封入されたベシクルを得た(図1)。

このベシクルを、微分干渉顕微鏡により観測したところ、内部の小ベシクルが、外部のベシクルとは独立にブラウン運動する様子が確認された。このことは、内側に封入されたベシクルが、外部のベシクルの内壁から完全に切り離されていることを示唆しており、理想的な二重ベシクルが形成されたことを意味する。

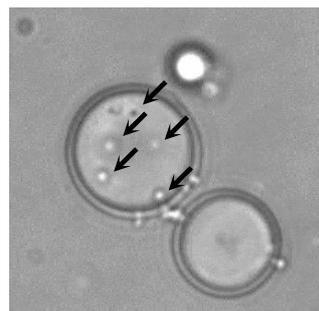


図1 数  $\mu\text{m}$  の GUV(矢印)を内封した二重ベシクル

[1] K. Kurihara, M. Tamura, K. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara, *Nature Chem.* **3**, 775 (2011).

[2] S. Pautot, B.J. Frisken, D. A. Weitz, *Langmuir* **19**, 2870 (2003).

## 双性イオン型両親媒性分子の合成とベシクル形成

(東大院総合<sup>1</sup>・鈴鹿高専<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>) ○大倉 優作<sup>1</sup>・栗原 顕輔<sup>1</sup>・豊田 太郎<sup>1</sup>・高倉 克人<sup>2</sup>・鈴木 健太郎<sup>3</sup>・菅原 正<sup>3</sup>

Synthesis of zwitterionic amphiphile and formation of giant vesicles (<sup>1</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University.) ○Yusaku Okura<sup>1</sup>, Kensuke Kurihara<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Katsuto Takakura, Kentaro Suzuki, and Tadashi Sugawara

**Abstract** : A novel zwitterionic imidazole-based amphiphile, carrying a carboxyethyl group on N<sub>1</sub> and a formylphenoxydecyl group on N<sub>3</sub> of the imidazole ring, was prepared. Giant vesicles prepared by this zwitterionic amphiphile demonstrated the distinct pH dependence of their size distribution. The pH dependence of the surface charge of this giant vesicle was discussed on the basis of the zeta potential data. The vesicular dynamics, which is induced by the addition of the precursor of the zwitterionic amphiphile, will also be reported.

**Keywords** : giant vesicle, zwitterionic amphiphile, pH-dependence, zeta-potential

内水相を有する、袋状に閉じた二分子膜構造体であるベシクルの内、ジャイアントベシクル(GV)と呼ばれるマイクロメートルスケールのベシクルは、その膜構造やサイズの類似性から原始細胞モデルとして興味をもたれており、GVの機能やダイナミクスから生命の起源を探究する試みが活発に行われている。これまでに、合成されたカチオン性膜分子やアニオン性膜分子からなるGVについて、外部から膜分子前駆体を添加することで肥大し分裂するベシクル自己生産系が構築されている。本研究では、このような細胞モデルとしての可能性を広げるために、生体膜構成分子に多く存在する双性イオン型

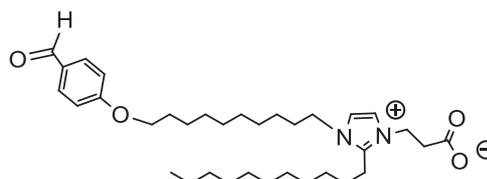


図1. 膜分子Vの構造

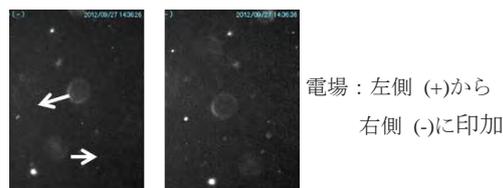


図2. 形成したベシクルの電場応答性

膜分子に着目した。双性イオン型膜分子として、親水部にカルボキシ基とイミダゾリウム基を有し、一方の疎水部の末端にホルミル基を導入した両親媒性分子(V)(図1)を設計し、合成した。両親媒性分子Vを用いて凍結乾燥法によるGVの調製を行ったところ、生成するGVのサイズは顕著なpH依存性を示した。強酸性条件や強塩基条件下での粒径は、より中性に近いpHでの粒径に比べ小さいことから、カルボキシル基の酸解離平衡による2種の組成の比が粒径に大きく関与していることが考えられる。そこで、ゼータ電位の測定(マイクロテックニチオン社製 ZEECOM ZC-3000)等を行い、形成したGVの膜電荷と電場応答性の相関を精査した。また、外水層から分散液中への膜分子前駆体(V\*)添加が引き起こすGV膜のダイナミクスについても報告したい。

なおゼータ電位測定の測定に、ご協力いただいたマイクロテックニチオン社に感謝します。

## 酸化還元活性のあるワイヤー分子で 連結した金ナノ粒子ネットワークの構築

(東大院総合文化) ○尾又 清登・豊田 太郎・松下 未知雄・鈴木 健太郎・菅原 正

Construction of a Network Structure of Gold Nanoparticles Connected with Redox-active Wire Molecules (Graduate School of Arts and Science, The Univ. of Tokyo) ○OMATA, Kiyoto; TOYOTA, Taro; MATSUSHITA, Michio M.; SUZUKI, Kentaro; SUGAWARA, Tadashi

Abstract: A molecular network of gold nano-particles with the average diameter of 4 nm connected by a redox-active bipyridinium unit (dication) which is located at the center of an  $\alpha,\omega$ -hexamethylenedithiol was prepared. Temperature dependence of  $I$ - $V$  characteristics and conductance of the above network was compared with that of the electrochemically reduced network (cation radical).

Keywords: Viologen; Nanoparticle; Redox reaction; Conductance; Concerted tunneling

本研究はビオローゲン型ワイヤー分子(図 1) と金ナノ粒子を連結した分子ネットワークを構築し、ビオローゲンの酸化還元状態でネットワーク全体の導電性を制御することを目的とする。STM を用いた計測の前例<sup>†</sup>はあるが、このネットワークの特徴は、金ナノ粒子がクーロンブロックードとして働き、ワイヤー分子を介して単電子輸送が起こるところにある。

電子伝導のトンネル障壁を低くするため、アルキル鎖の短いワイヤー分子(C3V; 図 1) を合成し、それを用いて金ナノ粒子 (平均粒径 4 nm) とのネットワ

ーク構造体を楕形電極上に作製した。これを電解溶液中で電界還元して還元型ネットワークを調製し、両者のコンダクタンスの温度特性および  $I$ - $V$  特性を計測した。

還元型ネットワークのコンダクタンスは、特に低温域 (20 K 未満) において還元前より約 1000 倍上昇し、しかもコンダクタンスの温度依存性をほとんど示さない (図 1)。また、10 K での  $I$ - $V$  特性は、還元前の  $I \propto V^3$  から、還元後は  $I \propto V^{1.8}$  に変化した。還元前は電子が協奏的トンネル機構で輸送されるのに対し、還元後は、ワイヤー分子の LUMO を一電子が占有することで、金ナノ粒子の波動関数がワイヤー分子を介してより連結した状態になったことを示唆している。

<sup>†</sup>D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Nature*, **408**, 67 (2000)

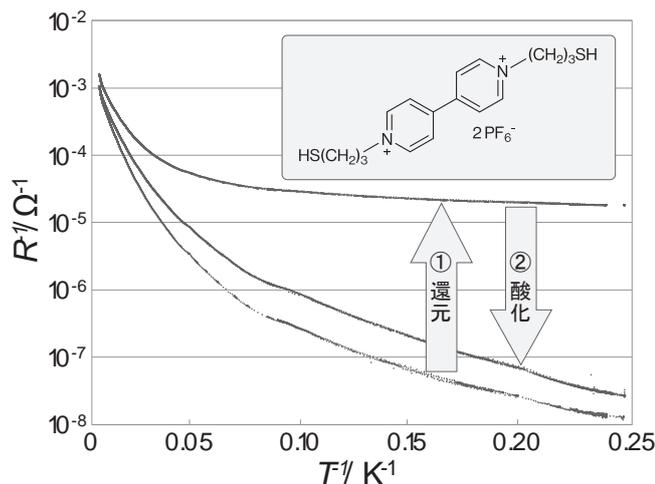


図1. C3Vの酸化還元によるコンダクタンスの温度特性の変化 (挿入図: C3Vの構造)

## ベシクル型人工細胞の継代的増殖

(東大院総合・複雑系生命システム研究セ) ○栗原顕輔・大倉優作・菅悠美・鈴木健太郎・豊田太郎・菅原正

Successive Self-reproduction of Vesicular Model Protocell (Univ. of Tokyo, Research Center for Complex System Biology) ○KURIHARA, Kensuke; OKURA, Yusaku; KAN, Yumi; SUZUKI, Kentaro; TOYOTA, Taro; SUGAWARA, Tadashi

**Abstract :** For repeatable vesicular self-reproduction, it is indispensable for a vesicular model protocell to restore the lipid membrane composition and replenish information substances depleted associated with the progression of reproduction. By fusing the anionic phospholipid giant vesicles (conveyer GV) including deoxyribonucleoside triphosphates and zwitterionic phospholipid vesicles (target GV) including template DNA, we amplified DNA in the fused GV. We will discuss the successive GV system consisting of following multi steps: (i) replenishment of PCR reagents by fusing GV, (ii) amplification of DNA in the fused GV, (iii) self-reproduction of the fused GV with amplified DNA.

**Keywords :** Vesicle; Fusion; DNA; Self-reproduction; Protocell

我々の人工細胞型増殖系[1]を繰り返し行わせるには、ジャイアントベシクル(GV)増殖に伴う「内部情報物質の原料補給」と「脂質膜組成の回復」が必須である(図1)。一方でGVを構成する双性イオン型およびアニオン型リン脂質のpH応答性の違いを利用したGV融合により、内水相の物質輸送が可能であることを報告している[2]。今回、進化も視野に入れ、継代的増殖の可能なベシクル型人工細胞モデルを目指した系として、PCR原料を枯渇させたベシクルに、原料を含むコンベイヤベシクルを融合させて、PCRとそれに続く自己生産ダイナミクスを起こさせることを目的とした。

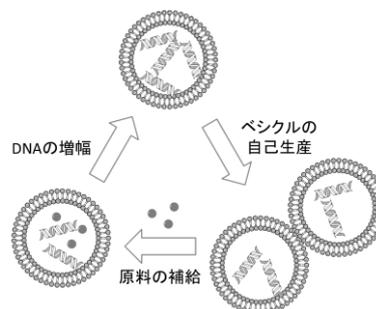


図1. 繰り返し自己生産可能なベシクルに必要なサイクル

PCR原料が枯渇した双性イオン性のリン脂質POPCを主成分とするGVに、鋳型DNA以外のPCR物質を封入したコンベイヤGVを混合後、分散液のpHを3に低下させて、24時間23°Cで静置してGVどうしを融合させた。融合させた後に分散液のpHを8へ戻して、PCRを行ない、DNAの増幅を確認した。この融合GVに、前駆体を添加すると自己生産ダイナミクスが進行した(図2)。



図2. 融合・PCR後のGVの自己生産ダイナミクス(微分干渉顕微鏡写真; 5分間隔)。

[1] K. Kurihara et al, *Nature Chem.*, **3**, 775-781 (2011). [2] K. Suzuki et al, *Chem. Lett.* **41**, 789-791 (2012).

3PB-159

## 木綿炭の VOC 吸脱着特性と水蒸気賦活の影響

(神奈川大理<sup>1)</sup>、青森県産業技術センター<sup>2)</sup>、産総研計測標準<sup>3)</sup>)

○山田早季<sup>1)</sup>、片岡祐介<sup>1)</sup>、齋藤圭祐<sup>1)</sup>、岡部敏弘<sup>2)</sup>、津越敬寿<sup>3)</sup>、西本右子<sup>1)</sup>

VOC-Adsorption and Desorption Properties of Charcoal and Steam Activated Charcoal Prepared from Cotton

(Kanagawa Univ.<sup>1)</sup>, AITC<sup>2)</sup>, AIST<sup>3)</sup>) ○YAMADA, Saki<sup>1)</sup>; KATAOKA, Yusuke<sup>1)</sup>; SAITO, Keisuke<sup>1)</sup>; OKABE, Toshihiro<sup>2)</sup>; TSUGOSHI, Takahisa<sup>3)</sup>; NISHIMOTO, Yuko<sup>1)</sup>

**Abstract** : The VOC (volatile organic compounds)-adsorption and desorption properties of charcoal and steam-activated-charcoal prepared from cotton were investigated by head space GC and EGA ion attachment MS with skimmer interface. The results were compared with that of apple charcoal and Oga Tan.

**Keywords** : Activated Charcoal; EGA-MS; Volatile Organic Compounds

### 1. 緒言

室内空気汚染対策の一環として、木質系炭素材料の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)の吸脱着特性の検討を行っている。木質系炭素材料の VOC 吸着特性はガスクロマトグラフィー(GC)により<sup>1)</sup>、VOC 脱着特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型 MS(IA MS)によりそれぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた<sup>2)</sup>。綿は塩害に強く、栽培により土壌の塩分濃度を低下させることができる。綿の用途開発の一環として木綿炭及び木綿炭を 1273 K で 1 時間水蒸気賦活処理を行った活性炭の VOC 吸脱着特性を評価し、結果をリンゴ炭及びオガ炭と比較した。

### 2. 実験

試料は木綿及び木綿炭、マツ、スギのおが屑を焼成したオガ炭、リンゴ炭、1273 K で 1 時間水蒸気賦活処理を行った木綿炭、オガ炭及びリンゴ炭を使用した。比較として炭化前の木綿についても併せて検討した。におい物質にはこれまでの結果を考慮し、室内に存在しうる VOC として carvone, pulegone, menthone, citronellol, geraniol, benzene, toluene, *p*-xylene の計 8 種を用いた。実験操作及び GC 測定条件は既報<sup>1)</sup>と同一とした。次に、におい物質吸着後の試料をバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離発生気体質量分析装置(Canon ANELVA Technix, TIAS-254 型)により He 雰囲気下、300 K~573 K, 10 K/min で昇温測定した。また Micromeritics ASAP2010 により比表面積・細孔径分布測定を行った。

### 3. 結果

木綿の VOC 吸着率は 10~50%程度であったがアルコール類が 50%程度と比較的高い値であった。炭化試料では 1~40%の VOC 吸着率の増加がみられたが、特に芳香族化合物の吸着率が高くなった。賦活処理した試料ではいずれも 90%以上となった。リンゴ炭、オガ炭同様水蒸気賦活処理によって吸着特性が著しく向上することが確認された。脱離特性は、未賦活の試料では VOC の種類によって異なったが、賦活処理した試料では、脱離開始温度、終了温度共に高温側に移行することがわかった。比表面積は炭化試料ではオガ炭>リンゴ炭>木綿炭であり、賦活処理した試料ではリンゴ炭>木綿炭=オガ炭であった。

1) Y.Nishimoto et al., : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 937-940 (2006)

2) T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 1075-1078 (2007)

3PB-160

## 刀剣研磨に用いる天然砥石の分析

(神奈川県) ○青柳佑希・山田早季・高岡真美・西本右子

Analytical study of Natural Whetstone used for Japanese Swords

(Kanagawa Univ.) ○ AOYANAGI, Yuki ; YAMADA, Saki; TAKAOKA, Manami ; NISHIMOTO, Yuko

**Abstract :** The hard and small grain is contained in the natural whetstone with the pore between rocks. It was divided by the main kinds of rock and sizes of a grain, and has been used for various polishes by combining a whetstone. In this study, the natural whetstone used for sword polish was taken up, and elemental analysis was mainly performed by X-ray fluorescence analysis, and also surface element distribution measurement was performed.

**Keywords :** natural whetstone; X-ray fluorescence analysis; element distribution; sword polish

### 1. はじめに

天然砥石は岩石の間に気孔と共に、硬く、小さな砥粒が含まれている。主な岩石の種類や砥粒の大きさによって荒砥、中砥、仕上げ砥に分けられ、砥石を組み合わせることで様々な研磨に使用されてきた。本研究では、刀剣研磨に用いられる天然砥石を取り上げ、主に蛍光 X 線分析により、成分分析を行い、さらに表面のマッピング測定を行った。

### 2. 実験

測定には RIGAKU3370 (波長分散型蛍光 X 線分析装置), SII NT SEA5200 (エネルギー分散型蛍光 X 線分析計) を使用した。SII NT SEA5200 では 1 mm φ のマッピング測定も行った。

試料には刀剣研磨に使用される天然砥石として、鳴滝砥 9 試料、青砥 2 試料、内曇 2 試料、改正 2 試料、名倉 2 試料、対馬砥、伊予砥、備水、大村各 1 試料の計 9 種、21 試料を用いた。

### 3. 結果・考察

蛍光 X 線分析による定性分析の結果、主として Si, Al, Ca, Ti, Mg, Na, K, Rb が検出され、砥石の種類によって成分濃度に違いがみられることがわかった。9 試料測定した鳴滝砥では Fe の含有量に試料による差異がみられた。表裏面のマッピング測定の結果、Si と Al の分布が類似した傾向を示した。また外観で均質でない部分に元素の偏在も確認された。

砥石の試料をご提供いただいた藤代興里氏に深謝いたします。

3PB-161

## 廃材を原料とする炭及びウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性

(神奈川大理<sup>1)</sup>、青森県産業技術センター<sup>2)</sup>、産総研計測標準<sup>3)</sup>  
山田早季<sup>1)</sup>、○白石拓人<sup>1)</sup>、岡部敏弘<sup>2)</sup>、津越敬寿<sup>3)</sup>、西本右子<sup>1)</sup>

VOC-Adsorption and Desorption Properties of Charcoal and Woodceramics Prepared from Carbonaceous Waste

(Kanagawa Univ.<sup>1)</sup>, AITC<sup>2)</sup>, AIST<sup>3)</sup> YAMADA, Saki<sup>1)</sup>; ○SHIRAISHI, Takuto<sup>1)</sup>; OKABE, Toshihiro<sup>2)</sup>; TSUGOSHI, Takahisa<sup>3)</sup>; NISHIMOTO, Yuko<sup>1)</sup>

**Abstract** : The Volatile organic compounds (VOC)-adsorption and desorption properties of charcoal and woodceramics prepared from carbonaceous waste were investigated by head space GC and EGA ion attachment MS with skimmer interface. In this study, normal alcohol and normal aldehyde were taken up as the VOC. The results were compared with that of apple charcoal and Oga Tan.

**Keywords** : Charcoal, Woodceramics, Volatile organic compounds (VOC), adsorption, desorption

### 1. 緒言

室内空気汚染対策の一環として、木質系炭素材料の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)の吸脱着特性の検討を行っている。木質系炭素材料の VOC 吸脱着特性はガスクロマトグラフィー(GC)により<sup>1)</sup>、VOC 脱着特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型 MS(IA MS)によりそれぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた<sup>2)</sup>。VOC として炭素数 4~8 の直鎖アルコール及び直鎖アルデヒドを取り上げ、建築廃材を原料とするウッドセラミックスの VOC 吸着特性を GC で、吸着後の試料からの脱離特性を、スキマーインターフェースを用いたイオン付着型 MS により評価し、結果をリンゴ炭及びオガ炭と比較した。

### 2. 実験

試料は建築廃材(主としてスギ材)より調製したウッドセラミックス、マツ、スギのおが屑を焼成したオガ炭、リンゴ炭を使用した。におい物質には炭素数 4~8 の直鎖アルコール及び直鎖アルデヒド(1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-butanal, 1-pentanal, 1-hexanal, 1-heptanal, 1-octanal)計 10 種を用いた。実験操作及び GC 測定条件は既報<sup>1)</sup>と同一とした。次に、におい物質吸着後の試料をバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離発生気体質量分析装置(Canon ANELVA Technix, TIAS-254 型)により He 雰囲気下、300 K~573 K, 10 K/min で昇温測定した。

### 3. 結果

直鎖アルコール吸着率は ウッドセラミックスが 20~54%程度、オガ炭、リンゴ炭が 10~40%であり、炭素鎖が長くなるにつれて低下した。直鎖アルデヒドではウッドセラミックスの吸着率は 17~34%程度であり、アルコールと同様、炭素鎖が長くなるにつれて減少したが、オガ炭、リンゴ炭ではいずれも 10~40%程度であり炭素鎖数による差異は小さくなった。ウッドセラミックスでは水洗により直鎖アルデヒドの吸着率が増加することもわかった。

オガ炭、リンゴ炭からの直鎖アルコールの脱離は 330 K 付近でみられ、炭素鎖が長くなるにつれて脱離ピークも小さくなった。さらに詳細な検討を進めている。

1) Y.Nishimoto et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**, 937-940 (2006)

2) T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, 1075-1078 (2007)

3PB-169

## 次亜塩素酸のアミノ酸への作用に対する pH の 影響—3

(神奈川大理<sup>1)</sup>、東工大院生命理工<sup>2)</sup>) ○佐々木雄也<sup>1)</sup>・岩沢篤郎<sup>2)</sup>・西本右子<sup>1)</sup>  
Basic study of the Bactericidal effects of electrolyzed water containing hypochlorous acid -3  
-The effect of pH on the interaction with amino acids-  
(Kanagawa Univ., Tokyo Institute of Technology)

○SASAKI, Yuya; IWASAWA, Atsuo; NISHIMOTO, Yuko

**Abstract** : The bactericidal effect of acidic electrolyzed water is explicable on the basis of dissolved amino acid structure effected by hypochlorous acid. In this study, we investigated pH effects on the interaction of hypochlorous acid and neutral amino acid. The CD peak intensity of amino acid was weakened by addition of hypochlorous acid at pH3. The negative peak of CD was observed in pH9. Moreover, the time variation of the peak intensity was observed.

**Keywords** : hypochlorous acid; amino acid; Circular Dichloism; pH effect

### 1. 緒言

強酸性電解水は栄養型細菌、抗酸菌、ウイルス、真菌をはじめ芽胞形成菌まで、広範な抗菌スペクトルを有し、殺菌因子である有効塩素(次亜塩素酸)の作用により即効的な殺菌効果を呈する。殺菌機構に関する基礎検討として、細菌や動植物に存在し、チオール基を有するグルタチオンや含硫アミノ酸である L-Cysteine(Cys), L-Methionine(Met)に対する次亜塩素酸の作用を円二色性(CD)測定や<sup>13</sup>C NMR で検討した結果、アミノ酸の溶存状態変化から殺菌機構の検討が行えることがわかってきた。酸性電解水中の次亜塩素酸は-COOH に結合している $\alpha$ 炭素に結合した-NH<sub>2</sub>に作用すると考えられた。弱酸性からアルカリ性領域では次亜塩素酸の作用によりアミノ酸の溶存状態が変化していることがわかってきたため、詳細に検討した。

### 2. 実験

電解水モデル溶液は、次亜塩素酸ナトリウム溶液を希釈しHClまたはNaOHでpH3~pH9に調整した。中性アミノ酸としてL-Alanine(Ala), L-Valine(Val), L-Isoleucine(Ile)を使用し、試料中のアミノ酸に対して次亜塩素酸をモル比で1:1になるよう混合した。アミノ酸の溶存状態をCD(JASCO J 820)、アミノ酸の分子構造変化をD<sub>2</sub>Oを混合後に<sup>13</sup>C NMR(JEOL JNM ECP500)で測定した。

### 3. 結果

CD測定では、検討したすべてのアミノ酸において、200 nm付近にピークが観測されるが、次亜塩素酸を等モル添加した試料ではピーク強度が減少した。pH6以上ではピーク形状の変化も観測され、長波長側に新たに負側にピークが観測された。負側にみられたピークには経時変化が観測され、徐々にピーク強度が小さくなった。そこでアミノ酸と次亜塩素酸の混合直後の経時変化を15~30°Cで検討した。ピーク強度の変化には温度依存性があることがわかった。15°Cでは負側のピークは2時間以上維持できることもわかった。

アミノ酸と次亜塩素酸を混合直後の試料について10°Cで<sup>13</sup>C NMRの測定を行い、充分時間が経過して負側のピークが見られなくなった試料と結果を比較した。

1) 防菌防黴誌, **37** (4), 243-252 (2009), 2) 防菌防黴誌, **38** (2), 69-74 (2010), 3) 防菌防黴誌, **39** (11), 673-677 (2011)

## ヒドロキシアリール置換ジオキセタンの トポケミルミネセンス

(神奈川大理) ○高塚光・渡辺信子・伊集院久子・松本正勝

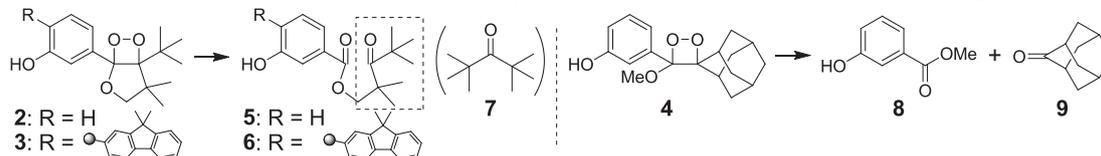
Topochemiluminescence of Hydroxyaryl-substituted Dioxetanes (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry)

○TAKATSUKA, Hikaru; WATANABE, Nobuko; IJUIN, Hisako; MATSUMOTO, Masakatsu

**Abstract** : Dioxetanes bearing a hydroxyaryl group decompose with the accompanying emission of bright light by intramolecular CT-induced decomposition (CTID) mechanism. For these dioxetanes, any substituents on the dioxetane ring little affect their chemiluminescence spectra as far as the emitter has the same  $\pi$ -electron system for chemiluminescent decomposition in a solution. On the other hand, they showed characteristic chemiluminescence spectra when decomposed in a crystalline state. For such the chemiluminescent decomposition in the solid state, intermolecular hydrogen-bonding was suggested to play an important role.

**Keywords** : Chemiluminescence, Dioxetane

【緒言】高い化学発光効率を示す CTID (Charge-transfer-induced decomposition) 型ジオキセタンの一つである **1** は、非プロトン性極性溶媒中単なる熱分解でも発光効率のよい溶媒促進分解 (SPD) を示す。SPD では塩基誘発分解 (BID) と同じ発光色調を示すが、BID とは異なり溶媒との水素結合により活性化した化学種から進行する<sup>[1]</sup>。さらに近年、CTID 型ジオキセタンの新たな発光場である固相発光について **1** を含むベンゾアゾリル置換体を中心に検討を開始しており、これらの熱分解 (TD) では ESIPT により固相と液相での発光がほぼ同様の色調を示す。このようにベンゾアゾリル置換体は分子内水素結合により SPD および TD で特徴的な発光特性を示す。そこで本研究では CTID 型ジオキセタンの固相発光の基礎検討として、母核化合物であるジオキセタン **2** について改めて検討することにした。さらに分子内水素結合能はないものの、SPD 発光を示したビアリール体 **3** および 2 分子に分解する単環性ジオキセタン **4** についても検討した。



【結果】ジオキセタン **2**, **3**, **4** の液相と固相での TD および TBAF/CH<sub>3</sub>CN 系での BID の最大発光波長について Table 1 に示す。液相の TD では、ジオキセタン **3** の最大発光波長が分解物である標品ケトエステル体 **6** の蛍光と一致したのに対し、**2** は **5** の蛍光と一致しなかった。一方ジオキセタン **4** の発光はアダマンタン **9** の蛍光と一致し、**2** の発光は **5** のケトン構造に対応する **7** の蛍光と一致することがわかった。一方固相の TD では、ジオキセタン **3** は溶液中の TD とほぼ同じであったのに対し、ジオキセタン **2**, **4** では予想に反し BID に近い最大発光波長を示した。そこでフェノールとの水素結合能がある *N,N'*-ジフェニルウレアの存在下で加熱したところ **2**, **4** では同じ BID に近い発光が増強し、**3** においても BID に近い発光が観測された。これらの結果からジオキセタン **2**, **4** の固相での TD やウレア存在下での **3** の発光はフェノール性 OH 基の分子間水素結合に基づく部分的解離によると推定される。

Table 1. Chemiluminescent properties of dioxetanes **2**, **3**, **4**

	$\lambda_{\max}^{\text{CL}} / \text{nm}$					
	in <i>p</i> -xylene		in solid state			BID in CH <sub>3</sub> CN
	TD	Fluorescence of authentic emitters:	TD	Fluorescence of authentic emitters	TD + <i>N,N'</i> -Diphenylurea	
<b>2</b>	406	<b>5</b> : 341, <b>7</b> : 407	463	<b>7</b> : 350	461	472
<b>3</b>	377	<b>6</b> : 381	397	<b>6</b> : 388	488	500
<b>4</b>	428	<b>8</b> : 336, <b>9</b> : 430	451	<b>9</b> : 352	450	466

の発光は **5** のケトン構造に対応する **7** の蛍光と一致することがわかった。一方固相の TD では、ジオキセタン **3** は溶液中の TD とほぼ同じであったのに対し、ジオキセタン **2**, **4** では予想に反し BID に近い最大発光波長を示した。そこでフェノールとの水素結合能がある *N,N'*-ジフェニルウレアの存在下で加熱したところ **2**, **4** では同じ BID に近い発光が増強し、**3** においても BID に近い発光が観測された。これらの結果からジオキセタン **2**, **4** の固相での TD やウレア存在下での **3** の発光はフェノール性 OH 基の分子間水素結合に基づく部分的解離によると推定される。

[1] Matsumoto, M.; Tanimura, M.; Akimoto, T.; Watanabe, N.; Ijuin, H. K. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 4170–4173

## $\omega$ -位を官能基化したリンカーで修飾されたジオキセタン型化学発光化合物

(神奈川県) 渡辺信子・○入江花風・伊集院久子・山口和夫・松本正勝  
 Dioxetane-Based Chemiluminescent Compounds Bearing an  $\omega$ -Functionalized Linker  
 (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) WATANABE, Nobuko; ○IRIE, Urara; IJUIN, Hisako;  
 YAMAGUCHI, Kazuo; MATSUMOTO, Masakatsu

**Abstract** : CTID of dioxetanes bearing a 4-benzimidazolyl-3-hydroxyphenyl group effectively gives light even in an aqueous system. Among these dioxetanes, a benzimidazolyl-derivative possesses a nitrogen to which an alkyl group can easily be introduced. We synthesized dioxetanes bearing a 4-benzimidazolyl-3-hydroxyphenyl group which possessed an  $N$ -( $\omega$ -functionalized)alkyl moiety. The thus-realized dioxetanes was attempted to be supported on a protein or a silica.

**Keywords** : Dioxetane; Chemiluminescence

【緒言】ヒドロキシフェニル置換ジオキセタンに代表される CTID (Charge-transfer-induced decomposition) 型ジオキセタンは、塩基処理により生成するオキシドアリアル基からの分子内電荷移動(CT)に誘発されてジオキセタン環が開裂し、効率のよい発光を示す[1][2]。このジオキセタンは任意にトリガリング可能なため、さまざまな分野での利用が期待される。なお、ジオキセタン **1** の母核である 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** は、生化学分析で用いられる水系溶媒中でも高い発光効率を示すほか、非プロトン性極性溶媒中単なる熱分解でも効率の良い発光 (SPD) を示す。さらには固体状態でもその熱分解で目視可能な効率のよい発光を示すなどの特徴を有する。

【結果】まず基礎検討としてジオキセタン **2** (X = NH) の  $N$ -位に  $\omega$ -HOSu カルボキシレートに有する炭素鎖で置換した化合物 **1** を合成した。化合物 **1** は一級アミンであるフェネチルアミンおよび NH シリカゲルと容易に反応、相当するアミド体 **3** および **4** を生成し、トリガリングにより発光することが分かった (Fig. 1)。様々な素材への担持を検討し、その発光特性についても報告する。

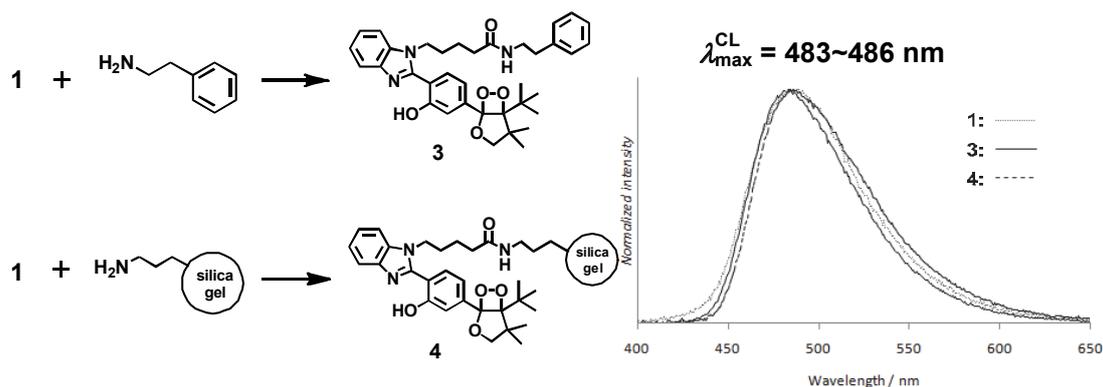


Fig. 1. Chemiluminescence spectra of dioxetanes

[1] Matsumoto, M.; Watanabe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn. Accounts*, **2005**, 78, 1899-1920

[2] Matsumoto, M.; Watanabe, N.; Hoshiya, N.; Ijuin, H. K. *Chemical Record*, **2008**, 8, 213-228

## コハクオナジマイマイの黄色蛍光物質

(神奈川大理<sup>1</sup>、信州大理<sup>2</sup>) ○重田紗季江<sup>1</sup>・品田麻実<sup>1</sup>・中島愛乃<sup>1</sup>・伊集院久子<sup>1</sup>・渡辺信子<sup>1</sup>・浅見崇比呂<sup>2</sup>・松本正勝<sup>1</sup>

Yellow Fluorescent Pigment in a Snail, *Bradybaena pellucida* (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry, Shinshu Univ. Dept. of Biology) ○SHIGETA, Sakie; SHINADA, Asami; NAKAJIMA, Akino; IJUIN, Hisako; WATANABE, Nobuko; ASAMI, Takahiro; MATSUMOTO, Masakatsu

**Abstract** : The land snail, *Bradybaena pellucida*, has yellow fluorescent pigment in the dorsal mantle. This fluorescence compound was extracted with an aqueous MeOH from the dried and powdered sample. Its isolation was attained by the use of TLC and HPLC. <sup>1</sup>H-NMR, ESI-MS spectrometric analyses and comparison with the authentic sample showed that the yellow pigment was riboflavin. We will report the investigation whether or not the yellow fluorescent pigment exists in other snails which are taxonomically close to *Bradybaena pellucida*.

**Keywords** : *Bradybaena pellucida*; Yellow fluorescent pigment; Riboflavin

[緒言]コハクオナジマイマイ(*B. pellucida*)は殻の直径は1 cm程度で、殻の中心部が黄色をしており、殻の下の外套膜に蛍光性の色素を有していることが最近分かった世界初のカタツムリである[1]。元々西日本に生息する日本固有の種類であるが、近年関東でも房総半島や平塚市土屋地区の他、数か所で生息が確認されている。何故に蛍光物質が蓄積されるのかはまだ明確ではないがコハクオナジマイマイは日中にも行動するということから、紫外線からのダメージを軽減するためではないかと考えられる。そこで、この黄色蛍光物質の単離・同定を試みたところ、コハクオナジマイマイが有する黄色蛍光物質の1つを単離した。その<sup>1</sup>H-NMR および ESI-MS スペクトルから riboflavin と推定し、標品とスペクトルが一致(Fig.1)することをすでに報告した[2]。

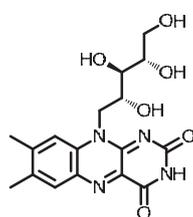


コハクオナジマイマイ  
(*B. pellucida*)

また、コハクオナジマイマイ以外にも外套膜に黄色蛍光物質を有するカタツムリとしてウスカワマイマイモドキが昨年発見された。一方、コハクオナジマイマイの近縁種であるオナジマイマイ、ウスカワマイマイモドキの近縁種であるウスカワマイマイは外套膜に黄色蛍光物質を持たない。これら近縁種間での黄色蛍光物質の蓄積に関する相違は明確ではない。

[結果]コハクオナジマイマイの黄色蛍光物質としては riboflavin 以外にも少なくとも2種類存在することが分かった。今回はこれらの黄色蛍光物質について報告を行う。

また、コハクオナジマイマイと同様に近縁種であるオナジマイマイ、ウスカワマイマイモドキ、ウスカワマイマイについて外套膜切片の蛍光スペクトルを測定し(Fig.2)、さらに体内の黄色蛍光物質の有無とその量関係を調べたので報告する。



riboflavin

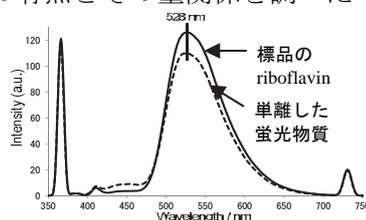


Fig.1 単離した黄色の蛍光物質と標品の riboflavin の蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex}=366$  nm)

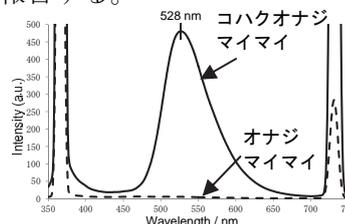


Fig.2 コハクオナジマイマイとオナジマイマイの外套膜切片の蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex}=366$  nm)

[1] K. Seki, A. Wiwegweaw, T. Asami, *Zoological Sci.* **2008**, *25*, 1212-1219.

[2]重田、品田、中島、石井、伊集院、渡辺、浅見、松本 生物発光化学発光研究会 第29回学術講演会(東京)(2012)

## 環構造で立体を規制したレチクリン誘導体の分子内酸化カップリング

(神奈川県) ○杉山佳代・渡辺信子・伊集院久子・松本正勝

Intramolecular oxidative coupling of reticuline derivatives regulated sterically by the introduction of a new ring system (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry) ○SUGIYAMA, Kayo; WATANABE, Nobuko; IJUIN, Hisako; MATSUMOTO, Masakatsu

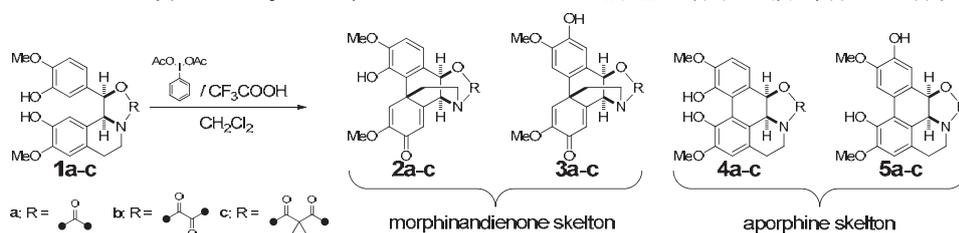
**Abstract :** The morphine alkaloids are biosynthesized in opium poppy plant through characteristic intramolecular oxidative coupling of an isoquinoline alkaloid, reticuline, giving salutaridine. In this plant, the reaction should occur for reticuline with a highly-regulated stereochemistry. In this work, we synthesized *N*-norreticuline derivatives bearing a cyclic half-amide/half-ester (lactone/lactam), the stereochemistry of which was considerably controlled and investigated whether or not they underwent the desired intramolecular oxidative coupling.

**Keywords :** Oxidative coupling; Morphine alkaloids; Reticuline

**1. 緒論** モルフィンアルカロイドの生合成では、レチクリンから特異な4環性モルフィナンジェノン骨格を持つサルタリジンの選択的生成が進行するが、この変換反応は有機合成としても大変魅力的なものである。この変換反応はシトクロム P450 に属する酵素サルタリジンシンターゼ CYP719B1 の働きによることが明らかとされている[1]。この酵素はレチクリン骨格中の所望の反応点 *p* および *o'*-位を立体的に接近させることにより、高い位置および立体選択性を発現していると考えられる。われわれはこのことに着目し、もともと2つの反応点が接近していることにより、高い位置および立体選択的にサルタリジン骨格に変換できると考え、立体的に制御したレチクリン誘導体の設計を試みてきた[2]。その中で、鍵中間体となる側鎖ベンジル位にヒドロキシ基を導入した *N*-ノルレチクリン誘導体から、ヒドロキシ基と *N*-位を環状の5、6および7員環のラクタム/ラクトン構造として縛った誘導体を合成し、それらの分子内酸化カップリング反応を行った。

**2. 結果** 5~7員環構造を有する誘導体 **1a-c** を合成し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中、トリフルオロ酢酸存在下、酸化剤として iodosobenzene diacetate を用いてこれらの誘導体の分子内酸化カップリング反応について検討した。その結果、5員環構造を持つ誘導体 **1a** の分子内酸化カップリングでは、アポルフィン骨格を有する誘導体 **5a** が主生成物として得られた(以前の発表を修正)。これに対し **1b**、**1c** の酸化カップリングでは、モルフィナンジェノン骨格を有する誘導体が高い選択性で得られた。特に、7員環構造を持つ誘導体 **1c** では分子内酸化カップリングによりモルフィナンジェノン **2c**、**3c** を合わせて転化収率 67% (収率 56%) で得られることが分かった。また、ラクタム/ラクトン構造を有する誘導体の立体異

性体の酸化カップリング反応についても報告する。



[1] Gesell, A.; Rolf, M.; Ziegler, J.; Diaz-Chávez, M. L.; Huang, F. C.; Kutchan, T. M. *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 24432-24442.

[2] 杉山、渡辺、伊集院、松本 第42回複素環化学討論会 (京都) (2012)

# 1,6-ジインのNi触媒による重合反応挙動

(神奈川大工) ○杉山雄樹・藤本貴大・桜田哲哉・岡本専太郎

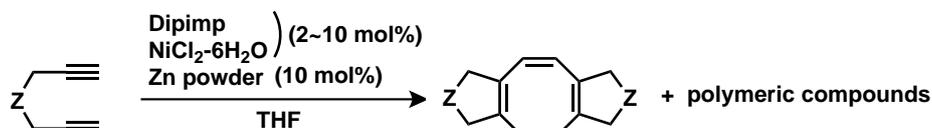
Polymerization of 1,6-Diynes Catalyzed by Nickel Complexes

(Kanagawa University) ○SUGIYAMA, Yu-ki; FUJIMOTO, Takahiro; SAKURADA, Tetsuya; OKAMOTO, Sentaro

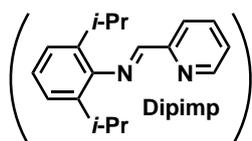
**Abstract** : Treatment of 1,6-diynes with a catalytic amount of iminomethylpyridine-ligand, NiX<sub>2</sub> and Zn powder afforded polymeric product with a narrow PDI, which was considered as cyclic polymers based on investigation of polymerization behavior and analysis of the product.

**Keywords** : Cycloaddition Polymerization; Nickel Catalyst; Cyclic Polymer; 1,6-Diyne

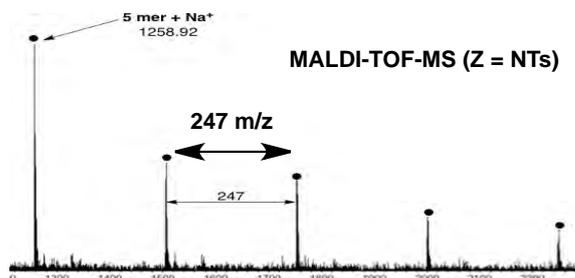
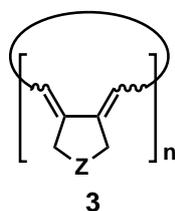
当研究室では、これまでに、Dipimp/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn触媒によるアルキンの[2+2+2]型環化付加反応を開発してきた。<sup>1)</sup> これらの研究の途上、1,6-diyne化合物 **1** にDipimp/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn触媒を作用させた所、環化二量化したcyclooctatetraene(COT)化合物 **2** とともに相当量の高分子量体が生成した。<sup>2)</sup> 生成した高分子量は、GPC分析で単峰性であり、比較的分子量分散が小さい事が明らかになった。精製後も着色(黄色~赤)しており、共役系高分子である事が推測された。10 mol%の触媒を用いると75%収率で高分子が得られ、その<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMR分析、MALDI-TOF-MS分析を行なった。以上の結果から、生成する高分子は、末端構造を持たず、ポリエン構造を有する環状高分子であり、重合は連続する分子内環化付加/挿入反応を繰り返して進行するものと考えられる。理由は定かでないが、触媒量に関わらず一定の環サイズで反応が停止(あるいは還元脱離)している事が明らかと成った。



Z = C(CO<sub>2</sub>Et or NTs)



(Z = NTs)		M <sub>n</sub>	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	Yield of polymer
Catalyst mol%	Conversion %			
10	>99	2.3 x 10 <sup>3</sup>	1.23	75%
5	>99	1.9 x 10 <sup>3</sup>	1.21	46%
2	>99	2.1 x 10 <sup>3</sup>	1.23	21%



**References:** (1) Saino, N.; Amemiya, F.; Tanabe, E.; Kase, K.; Okamoto, S. *Org. Lett.* **2006**, 8 1439. (b) Goswami, A.; Ito, T.; Okamoto, S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2368. Saino, N.; Kawaji, T.; Ito, T.; Matsushita, Y.; Okamoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1313. Watanabe, J.; Sugiyama, Y.; Nomura, A.; Azumatei, S.; Goswami, A.; Saino, N.; Okamoto, S. *Macromolecules* **2010**, 43, 2213. Sugiyama, Y.; Kato, R.; Sakurada, T.; Okamoto, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9712. (2) Goswami, A.; Ito, T.; Saino, N.; Kase, K.; Matsuno, C.; Okamoto, S. *Chem. Commun.* **2009**, 439.

# コバルト触媒によるシリルアセチレンの 内部アルキンへの付加

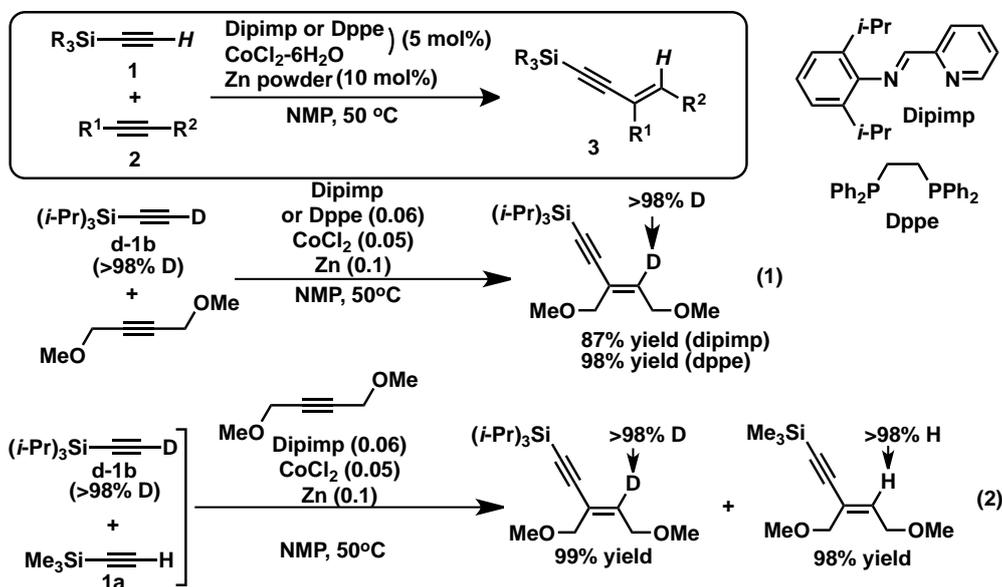
(神奈川大工) ○藤本貴大・杉山雄樹・桜田哲哉・岡本専太郎

Cobalt-Catalyzed Addition of Silylacetylenes to Internal Alkynes (Kanagawa University) ○  
FUJIMOTO, Takahiro; SUGIYAMA, Yu-ki; SAKURADA, Tetsuya; OKAMOTO, Sentaro

**Abstract** : A  $\text{CoCl}_2$ /ligand/Zn powder catalyzed an addition reaction of silylacetylenes to internal alkynes, which was proved to undergo through a hydroalkynylation pathway.

**Keywords** : Cobalt Catalyst; Hydroalkynylation; Silylacetylene; Internal Alkyne

当研究室では、これまでに、Dipimp/ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Zn 触媒によるアルキンの[2+2+2]型環化付加反応や Dppe/ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Zn 触媒によるアルキンとニトリルの[2+2+2]型共環化付加反応を開発してきた。<sup>1)</sup> これらの研究の途上、シリルアセチレンを基質とした場合には、環化付加が進行し辛く、適当な内部アルキンが存在すると下式のような内部アルキンに対するヒドロアルキン化反応が効率よく進行する事を見いだした。これらの触媒系について、幾つかの重水素化基質での検討を行った結果、生成するアルケン上の水素はシリルアセチレンから確実に移動している事(式1)、さらに、シリルアセチレン末端の水素間に交換反応が起きていない事(式2)が明らかとなった。これらより、反応は単一コバルト原子上で C-H 解裂、C-C 結合生成、C-H 結合生成が進行しているものと推測される。発表では、種々の基質に対する反応結果を示し、基質適用範囲を明確にする。また、非対称な内部アルキンへの一選択的ヒドロアルキン化について検討したところ、アリールプロパルギルアルコールやアルケニルプロパルギルアルコールに対して高位置選択的に反応が進行することが分かった。



**References:** (1) Saino, N.; Amemiya, F.; Tanabe, E.; Kase, K.; Okamoto, S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1439. Goswami, A.; Ito, T.; Okamoto, S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2368. Saino, N.; Kawaji, T.; Ito, T.; Matsushita, Y.; Okamoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1313. Watanabe, J.; Sugiyama, Y.; Nomura, A.; Azumatei, S.; Goswami, A.; Saino, N.; Okamoto, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2213. Sugiyama, Y.; Kato, R.; Sakurada, T.; Okamoto, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9712.

## N-アシル置換穴あきフラーレンの合成と 常温常圧における水内包

(神奈川大理) ○田中輝彦・石田卓也・藤田広一・中西健人・加部義夫

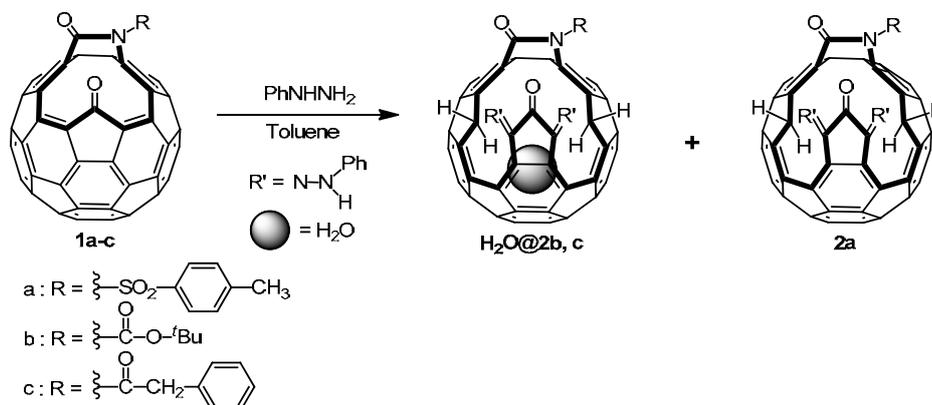
Synthesis of *N*-acylsubstituted open-cage fullerenes and H<sub>2</sub>O encapsulation at ordinary temperature and pressure (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa Univ.) ○ TANAKA, Teruhiko; ISHIDA, Takuya; FUZITA, Hirokazu; NAKANISHI, Kento; KABE, Yoshio

**Abstract** : We have already reported that double hydroamination of open-cage ketolactam derivatives of C<sub>60</sub> (**1a, b**) provided orifice expansion products (**2a**, H<sub>2</sub>O@**2b**) with encapsulation of a water molecule at ordinary temperature and pressure. When reaction of benzylcarbonyl substituted open-cage fullerenes with hydrazine was carried out, we confirmed double hydroamination took place with encapsulation of a water molecule at same condition.

**Keywords** : Fullerene chemistry; Open-cage fullerene; Orifice; Encapsulation

当研究室ではこれまでに、スルホニル置換穴あきフラーレン(**1a**)とフェニルヒドラジンとの反応で、2重ヒドロアミノ化反応により開口部が拡大された穴あきフラーレン(**2a**)が生成し、*t*-ブトキシカルボニル(Boc)置換体(**1b**)では常温、常圧で水分子を内包することを報告した<sup>1)2)</sup>。そこで同様の電子吸引基であるベンジルカルボニル置換体(**1c**)とフェニルヒドラジンとを反応させ、生成物の構造の確認を行い、常温常圧下での水の内包を検討した。

Scheme 1



まず、ベンジルカルボニル置換穴あきフラーレン (**1c**)とフェニルヒドラジンとの反応では予想される <sup>1</sup>H NMR でフラーレン骨格に新たにできたメチレンが非等価にダブルダブレットとして1組ではなく2組分確認された。またNHのプロトンも2プロトン分確認され、さらに-9.8 ppmにシングレットのピークが確認されたことから、2重ヒドロアミノ化生成物(H<sub>2</sub>O@**2c**)に常温常圧で水が内包されたことが示唆された。一方、スルホニル置換2重ヒドロアミノ化生成物(**2a**)には水が内包されないが、今回ベンジルカルボニル置換穴あきフラーレンは*t*-ブトキシカルボニルと同様に水を内包することができた。これはスルホニル基に較べてベンジルカルボニル基は*t*-ブトキシカルボニル基と同様に開口部をより塞いでいるためと考えられた(Scheme 1)。

- 1) 志村慶太, 胡谷和希, 金子愛, 比留川要, 綿貫宣裕, 加部義夫, 日本化学会第90春季年会 (2010)
- 2) 石田卓也, 志村慶太, 鈴木康之, 関野隼人, 古家淳子, 加部義夫, 日本化学会第92春季年会 (2012)

## 輪の一方方向移動が可能なロタキサンの 合成と性質

(神奈川大理・大歯大) ○西山淳也・牧田佳真・木原伸浩  
Syntheses and properties of rotaxanes for the one directional translation of wheel component  
(Kanagawa Univ., Osaka Dental Univ.) ○NISHIYAMA, Junya; MAKITA, Yoshimasa;  
KIHARA, Nobuhiro

**Abstract** : Based on the active transport on the rotaxane consisting of the ammonium salt axle and the crown ether wheel, unidirectional translation system was designed. Unidirectional translation of the wheel on the axle was driven by the sequential and alternative protection-deprotection of two ammonium groups by acylating agents such as Cbz, Troc, Teoc, and TFA.

**Keywords** : Rotaxane; Molecular motor; Active transfer; Protection-deprotection; Ammonium salt

1. 分子モーターは一方方向に回転あるいは移動する分子系である。分子モーターは能動輸送系であるため、その機能を人工的に実現した系は非常に限られている。クラウンエーテルとアンモニウム塩の相互作用を利用したロタキサンでは、アンモニウム塩近傍のポテンシャルを利用してアシル化によってクラウンエーテルを能動輸送することができる<sup>1)</sup>。このことを基に、クラウンエーテルが一方方向に順に移動するような一方方向移動分子モーターとしてロタキサン **1** を分子設計した。**1** は 2 つのアミノ基を交互にアシル化-脱アシル化することでクラウンエーテルを右方向に一方方向移動できると期待される。

2,3. **2ap** を 2 当量の DB24C8 と加熱し、スリッピングにより輪を左から入れた。スリッピングは 78 日間で 97% 進んだが、*p*-アルコキシベンジルアミンの熱分解により **1c** が大量に副生した。そこで、**2b** を用いてスリッピングを検討した。一方、エンドキャップ法で **3** を合成し、アシル化による能動輸送を検討した (Table 1)。Cbz, TFA,

Troc によるアシル化で輪は定量的に能動輸送された。さらに、**4** ( $R^1 = \text{Cbz}$ ,  $R^2 = \text{Troc}$ ) の脱 Cbz による輪の右側への輸送を検討したが軸のベンジルエステル部位の水素化分解が併発し、約 30% しか輸送されなかった。**4** ( $R^1 = \text{Troc}$ ,  $R^2 = \text{TFA}$ ) で輸送を検討している。

1) Y. Makita, N. Kihara, T. Takata, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 9245-9250.

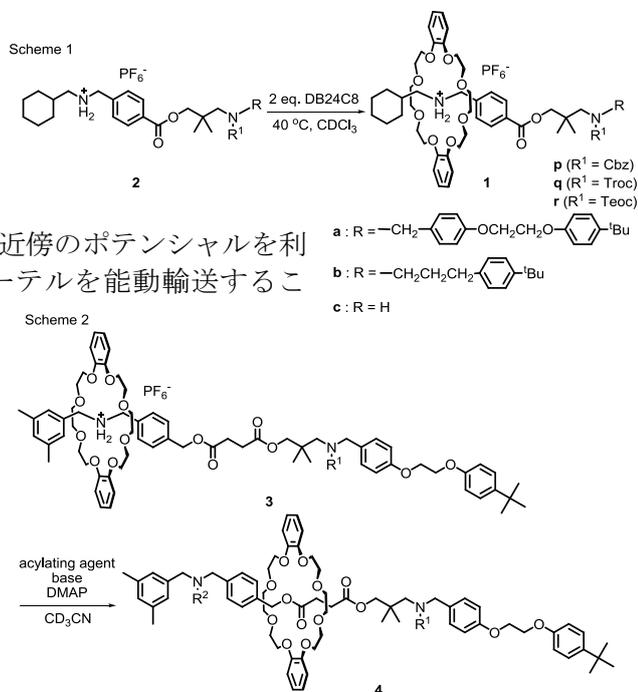


Table 1. Active transport of wheel component of **3**

entry	time	$R^1$	acylating agent <sup>a</sup> (eq.)	Base (eq.)	active transport <sup>a</sup> (%)
1	30 min	Troc	CbzCl (50)	$\text{Et}_3\text{N}$ (50)	33
2	60 min	Troc	CbzCl (50)	$\text{Pr}_2\text{NEt}$ (50)	86
3	16 days	Troc	TeocOSu (10)	$\text{Et}_3\text{N}$ (50)	76
4	60 min	Troc	TFAA (50)	$\text{Et}_3\text{N}$ (100)	99
5	20 min	CBz	TrocCl (50)	$\text{Et}_3\text{N}$ (50)	>99

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR spectra.

## 炭素-炭素二重結合と芳香環との共役モノマーにおける触媒移動型連鎖縮合重合性の検討

(神奈川大工) ○野嶋雅貴・太田佳宏・横澤 勉

Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Monomers with Conjugation between C-C Double Bond and Arene (Kanagawa Univ.) ○NOJIMA, Masataka; OHTA, Yoshihiro; YOKOZAWA, Tsutomu

**Abstract:** We have reported Ni- and Pd-catalyst-transfer condensation polymerization (CTCP) for the synthesis of well-defined  $\pi$ -conjugated aromatic polymers. We now report development of CTCP for the synthesis of polymers containing C-C double bond conjugated with aromatic ring by means of model reactions.

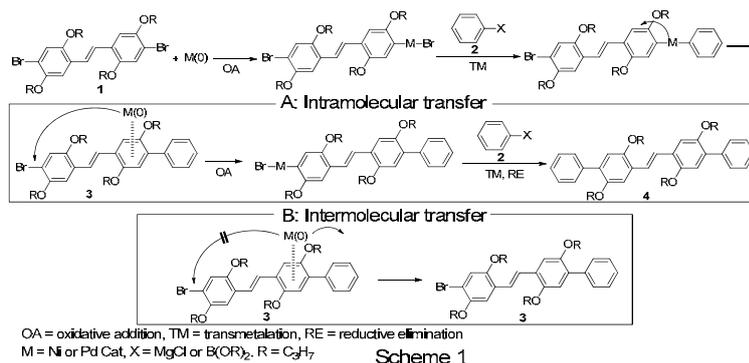
**Keywords:** Catalyst-Transfer Condensation Polymerization; Poly(phenylene vinylene);  $\pi$ -Conjugated Polymer; Suzuki-Miyaura coupling reaction; Kumada-Tamao coupling reaction

### [緒言]

我々は Ni および Pd 触媒を用いた触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) によって種々の芳香族  $\pi$  共役系高分子の分子量制御を達成している<sup>1)</sup>。今回、炭素-炭素二重結合と芳香環が共役したモノマーにおいても触媒移動型連鎖縮合重合を達成するため、モデル反応によって分子内触媒移動を検討した。

### [結果と考察]

CTCP を達成するには、 $\pi$  平面上を分子内移動する触媒の選択が重要であるため、右のようなモデル反応を検討した (Scheme 1)。すなわち、ジプロモスチルベン誘導体 **1** に対し、等量のフェニルマグネシウムクロライドまたはフェニルボロン酸エステル **2** を加えて、種々の Ni または Pd 触媒存在下、熊田-玉尾反応および鈴木-宮浦反応を行った。この反応ではまず、**1** の一方の C-Br 結合へ M(0) 触媒 (M = Ni or Pd) が挿入し、**2** とのトランスメタリゼーションおよび触媒の還元的脱離を経て、一置換体 **3** と M(0) 触媒が生成する。このとき、触媒が **3** の  $\pi$  平面に配位しながら分子内移動し、もう一方の C-Br 結合へ挿入して再び **2** と反応すると二置換体 **4** が得られる (Scheme 1A)。一方、**3** が生成した後に M(0) 触媒が **3** に配位することなく系中に拡散し、他の **1** へ分子間移動すると一置換体 **3** が主生成物になる (Scheme 1B)。Ni 触媒による CTCP と同様に、Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を触媒として用いたモデル反応では **3** が主生成物として得られ、炭素-炭素二重結合が存在すると Ni 触媒は優先的に分子内移動せずに分子間移動する事が明らかになった。一方、Pd 触媒による CTCP と同様に、P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> 配位子を有する Pd 触媒を用いるとほぼ **4** のみが生成し、Pd 触媒はベンゼン環および二重結合上を配位しながら優先的に分子内移動することが示唆された。発表ではこの他に様々な触媒、条件におけるモデル反応の結果を述べる。



OA = oxidative addition, TM = transmetalation, RE = reductive elimination  
M = Ni or Pd Cat, X = MgCl or B(OR)<sub>2</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>

Scheme 1

1) T. Yokozawa and A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595.

# 1PA-084

## 硫黄架橋環状六核骨格を有する銅錯体の合成と性質

(神奈川大理) ○広瀬 りさ・小宮 啓・和田 佳亮・宮崎 雄平・川本 達也

## Synthesis and Properties of Copper Complexes with Sulfur-Bridged Cyclic Hexanuclear Frameworks

(Kanagawa Univ) Risa HIROSE, Hajime KOMIYA, Keisuke WADA, Yuhei MIYAZAKI, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】ベンゾチアゾリン類は、銅イオンと反応させることで硫黄原子によって架橋された環状八核錯体を生成する。その錯体は酸化還元活性であり、+2, +1, 0 価の 3 つの酸化状態をとりうるということが知られている。そのうち +2 と +1 価種はいずれも特徴的な吸収ピークを 1200 nm 付近と 1750 nm 付近にそれぞれ示す。今回新たな配位子を用いて合成した錯体の吸収スペクトルは、環状八核錯体のものとは明らかに異なる位置に吸収ピークを示した。また、錯体のジクロロメタン溶液から得られた結晶の X 線構造解析を行ったところ、この錯体は環状六核構造を有することが明らかとなった。

【結果と考察】窒素雰囲気下、2-(3,5-ジメチル)フェニルベンゾチアゾリンとテトラキシアセトニトリル銅 (I) 過塩素酸塩を反応させることにより得られた粉末状態の錯体をジクロロメタンに溶かし、貧溶媒としてペンタンを用いた蒸気拡散法により窒素下で結晶化を行ったところ、黒色ブロック状の結晶が得られた。X 線構造解析の結果から、これまで合成されてきた環状八核構造ではなく、環状六核銅錯体 (錯体 1, Fig. 1) であることが明らかとなった。また、この錯体の 1,2-

ジクロロエタン溶液での吸収スペクトルを測定したところ、1400 nm 付近にブロードな吸収帯が見られた。これは環状六核銅錯体に特有な吸収ピークであると考えられるが、その詳細については現在調査中である。さらに、同溶媒を用い空气中で結晶化を行ったところ、同様な黒色ブロック状結晶が得られたが、X 線構造解析の結果から、硫黄架橋二核銅錯体 (錯体 2, Fig. 2) であることが明らかとなった。このことから、元々合成された錯体は環状六核構造であるが、空气中で酸化されることにより硫黄架橋二核構造へと変化したものと推測される。

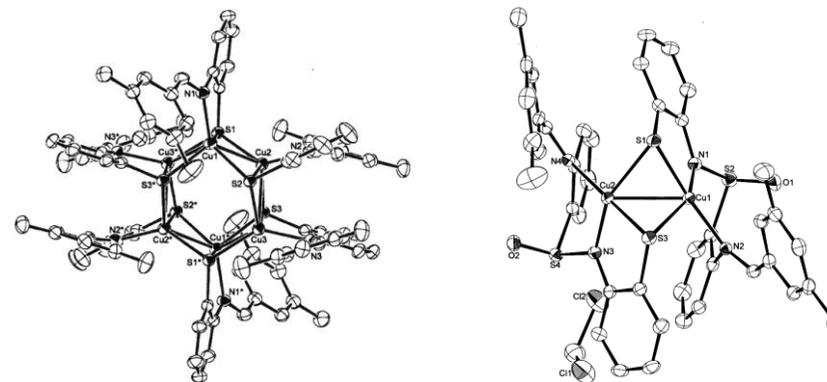


Fig. 1 環状六核銅錯体 (錯体 1) Fig. 2 硫黄架橋二核銅錯体 (錯体 2)

# 1PA-094

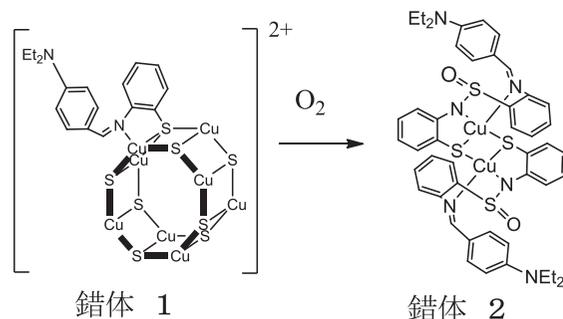
## 環状八核銅錯体と分子状酸素との反応による硫黄架橋銅二核錯体の形成と性質

(神奈川県) ○高橋 航・四ツ家 大祥・宮崎 雄平・川本 達也

Properties of Sulfur-Bridged Dinuclear Copper Complex Formed by the Reaction of Cyclic Octacopper Complex with Molecular Oxygen

(Kanagawa Univ.) Wataru TAKAHASHI, Hiroyoshi YOTSUYA, Yuhei MIYAZAKI, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】レドックス活性な遷移金属錯体は配位子のノンイノセントな特性を用いることで合成されてきた。そして、その電子構造だけではなく、光学的あるいは磁気的特性についても広く研究されてきた。一方、当研究室では金属原子を含めた錯体の骨格部分で電子が出入りするレドックス活性な環状八核銅錯体（錯体 **1**）の合成に成功している。さらに側鎖にジエチルアミノ基を導入した銅錯体においては、酸素との反応により硫黄によって架橋された二核錯体（錯体 **2**）へと変化することが、これまでの研究からわかっている。しかし、その合成法は確立されておらず、錯体の詳細な性質についても明らかになっていない。今回、その硫黄架橋銅二核錯体を再現性よく合成する方法を確立するとともに、各種測定を行ったので報告する。



【実験と考察】まず、既に報告されている方法で錯体 **1** を合成した。この錯体を分子状酸素と反応させる際の溶媒として、これまでは1, 2-ジクロロエタンを用いていたが、比較のため

にジクロロメタン、クロロホルムを使用して錯体 **1** を酸化した。その結果、クロロホルムを溶媒として用いた場合だけ、吸収スペクトルにおいて錯体 **1** とは異なる挙動が観測された（図1）。そして、そこから単離された化合物は、単結晶 X線解析から目的物である錯体 **2** であることが明らかとなった。また、配位子の側鎖の置換基を置き換えた銅錯体においても二核錯体の形成が確認されたので併せて報告する。現在、これらの錯体のさらに詳細な性質や生成機構について検討中である。

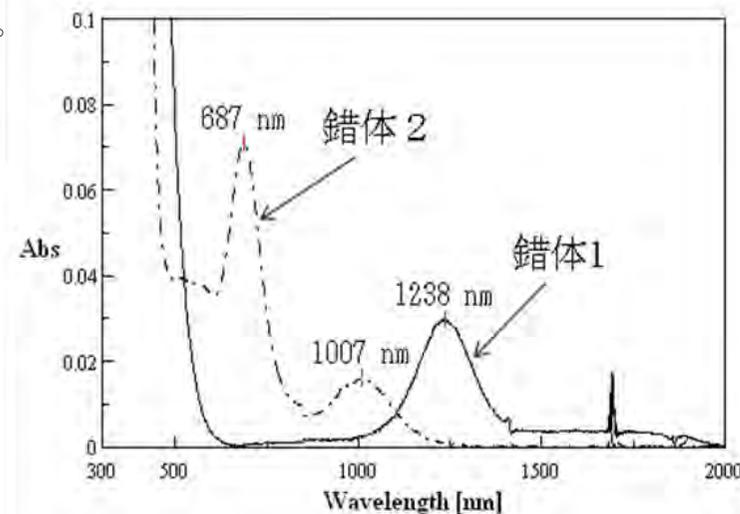


図1. 錯体 **1** と **2** のクロロホルム中の吸収スペクトル

## 1PF-10

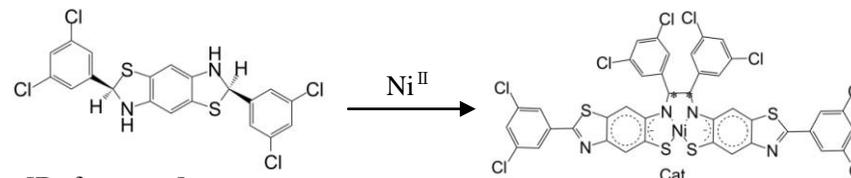
水の光還元反応におけるノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体の触媒作用  
(神奈川大理) 〇三 賢 学・林佑希子・吉田美喜子・宮崎雄平・川本達也

Catalytic activity of nickel complexes with non-innocent ligands for photoreduction of water  
(Kanagawa Univ.) Manabu MITSUHASHI, Yukiko HAYASHI, Mikiko YOSHIDA,  
Yuhei MIYAZAKI, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】我々はベンズチアゾリン類から得られるシッフ塩基ニッケル(II)錯体からイミノ炭素間での結合形成を介して、ジチオレン錯体と類似した性質を示すノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体が生成することを明らかにするとともに、その共役系を拡張することにも成功した。また、ジチオレン錯体を含む水溶液に光を照射することにより水素が発生することが以前から知られている<sup>1)</sup>。一方、触媒を利用した水の光還元反応は、環境やエネルギー問題の観点から水素分子を得るための有効な手段のひとつとしてここ数年注目されている。特に Pt、Pd、Fe などの分子触媒を用いた研究がこれまで精力的に行われてきた<sup>2)</sup>。そこで本研究では、Pt、Pd と比べて安価な金属である Ni を中心金属とするノンイノセントな配位子を有する錯体を合成し、それを水の光還元反応の触媒として適用することを目的とした。ここでは、図に示すようなノンイノセントな共役拡張型配位子を有するニッケル錯体を合成後、それを水の光還元反応における触媒として使用した。

【実験】 2,6-ビス(3,5-ジクロロフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスチアゾリンを配位子として用いて、酢酸ニ

ッケル(II)四水和物を反応させることで共役拡張型ニッケル錯体を合成した。このニッケル錯体は、元素分析、吸収スペクトル、NMR スペクトル、サイクリックボルタンメトリーにより同定した。また、ニッケル錯体を過酸化水素水で酸化した場合、吸収スペクトルに変化がみられた。水の光還元反応は閉鎖系循環装置で行い、過酸化水素による酸化後のニッケル錯体を触媒として用いて、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (光増感剤)、MV<sup>2+</sup> (電子伝達剤)、EDTA-2Na (犠牲剤) の存在下、420 nm より長波長の可視光照射下において水素発生を確認することができた。その際、触媒反応前後の錯体の安定性を調べるために吸収スペクトルと FT-IR スペクトルを測定した。その結果、吸収スペクトルから触媒反応後の錯体は、酸化する前の状態に戻っていることがわかった。また、このニッケル錯体はシクロオクテンのエポキシ化における酸化触媒として作用することもわかった。



## [References]

1. E. Hontzopoulos, et al., *J. Mol. Cat.*, **31**, 327 (1985).
2. P. Lei, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 26 (2008).

## 2PA-115

### ノンイノセントな配位子を有する錯体から導かれた N,S 配位のニッケル(III)錯体 (神奈川県) ○小野岳士・川本達也

N,S-coordinated nickel(III) complexes derived from complexes with non-innocent ligands  
(Kanagawa Univ.) Takeshi ONO, Tatsuya KAWAMOTO

【緒言】ベンゾチアゾリン類は、シッフ塩基部位を有する N,S キレート配位の四配位平面型金属錯体を得るのに適した出発物質であることが知られている。また、当研究室のこれまでの研究により、塩素原子を側鎖ベンゼン環の 2,6 位に導入したベンゾチアゾリン類から得られるシッフ塩基ニッケル(II)錯体のトルエン溶液を還流した場合、様々な構造のニッケル錯体が生成することが明らかにされている。そこで本研究では、ベンゾチアゾリン類の側鎖ベンゼン環にフッ素を導入した 2-(2,6-ジフルオロフェニル)ベンゾチアゾリン及び 2-(2-クロロ-6-フルオロフェニル)ベンゾチアゾリンから二種類のシッフ塩基ニッケル(II)錯体を新たに合成し、それらを還流したところ、新しいタイプのニッケル(III)錯体が生成したので報告する。

【実験】シッフ塩基ニッケル(II)錯体を出発物質としてトルエン中にて 2 時間還流することにより析出した沈殿物をろ別後、得られたろ液をシリカゲルカラムにて分離精製したところ、いくつかのバンドが観測された。そして、各バンドの結晶化を行い、どのようなニッケル錯体が生成しているか検討した。その結果、二種類のシッフ塩基ニッケル(II)錯体からは、これまで観測されたことのない新しいタイプの錯体が生成していることが、最終的には単結晶 X 線結晶解析からわかった。それは Fig. 1 に示すように四配位平面型錯体を 2 つ重ねあわせたような構造を有しており、各ニ

ッケルまわりは四角錐構造とみなせる。フッ素原子は失われており、C-F 結合が切断されている。なお、全体の電荷バランスから中心金属のニッケルは 3 価であると考えられる。また、ESR スペクトルでは特徴的なシグナルが見られ、さらに、CV 測定を行ったところ、2 つの酸化還元波が観測された。

1 つの炭素-炭素結合生成によるノンイノセントな配位子を有する錯体と、その錯体を 2 つ重ね合わせた構造を有する二核錯体の生成も同時に確認できた(Fig. 2)。

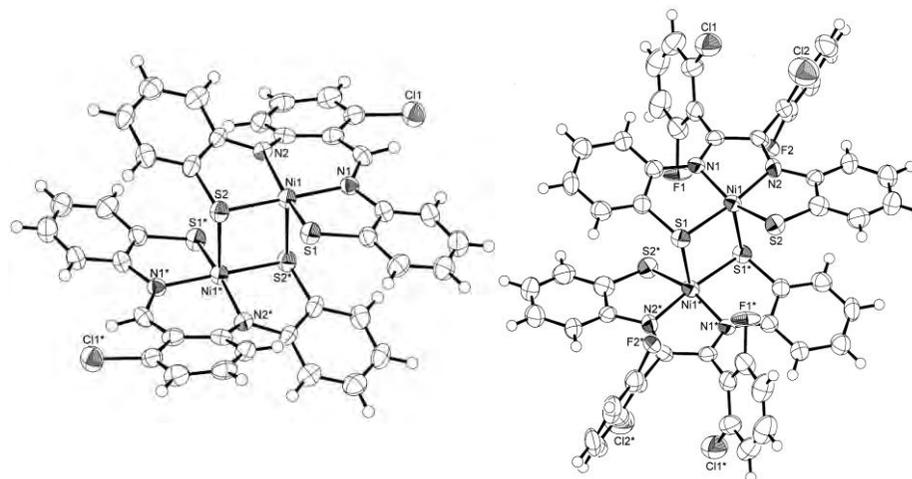


Fig. 1 二核ニッケル(III)錯体の ORTEP 図 Fig. 2 二核ニッケル(II)錯体の ORTEP 図

# 1PA-052

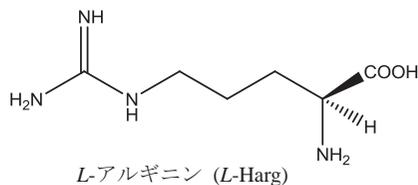
## L-アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性

(神奈川大理)野宮健司・力石紀子・☆高山晃彦・伊能小百合・吉川理絵

Synthesis, Crystal Structure and Antimicrobial Activities of Polymeric Silver(I) L-Arginate  
(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.)

Kenji Nomiya, Noriko Chikaraishi, Akihiko Takayama, Sayuri Iyoku, Rie Yoshikawa

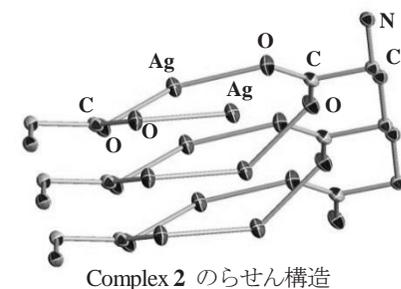
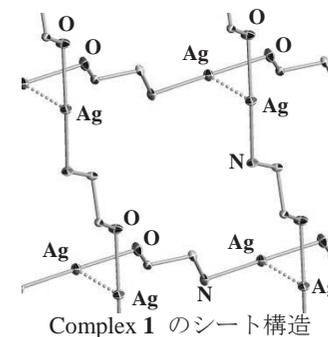
【緒言】天然のアミノ酸を配位子とした銀(I)錯体は広いスペクトルの抗菌性を示すと同時に、人の肌に対する毒性が低いことが知られている。<sup>1)</sup>



これまでに我々は種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性について調べてきており、バクテリア、酵母、カビに対して広いスペクトルの優れた抗菌性を示すことを報告している。<sup>2)</sup> その中でも L-アルギニン (L-Harg) は末端に水素結合能の高いグアニジウム基を持ち、多様な構造が期待できる。昨年度、中性の L-Harg を配位子とする二次元シート構造の銀(I)錯体  $\infty\{[Ag(L-Harg)]NO_3\}_2 \cdot H_2O$  (Complex 1) の合成、構造解析及び抗菌活性を報告した。<sup>3,4)</sup> この錯体は pH や反応モル比を変更することで異なる構造の銀(I)錯体が数多く形成される事が示唆されている。本研究では、HNO<sub>3</sub> を用いて pH を 6.5 にし、カチオン性の L-アルギニン ( $L-H_2arg^+$ ) を配位子とする新規銀(I)錯体 (Complex 2) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。

【実験・結果・考察】水中で AgNO<sub>3</sub> と L-Harg をモル比 1:

1 で反応させ、0.1 M HNO<sub>3</sub> を用いて pH を 6.5 に調整することで  $\infty\{[Ag(L-H_2arg)(NO_3)]NO_3\}$  (Complex 2) を得た (収率 39.0%)。単結晶 X線構造解析の結果、この錯体はカルボキシ基の O 原子と Ag-O 結合を繰り返すらせんポリマーを形成しており、pH 調整無しで合成した Complex 1 の二次元シート構造とは異なっていた。また、今回合成した Complex 2 の方が Complex 1 よりも光に対する安定性や水への溶解性が優れていた。



- 1) K. H. Williams, R. P. Bax, *Curr. Opin. Invest. Drugs*, **10**, 157 (2009).
- 2) K. Nomiya and H. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2483 (2002).
- 3) 野宮健司, 力石紀子, 高山晃彦, 吉川理絵, 伊能小百合 日本化学会第 92 春季年会 1PB-060 (2012).
- 4) A. Takayama, R. Yoshikawa, S. Iyoku, N. C. Kasuga and K. Nomiya, *Polyhedron*, (2012) in press.

# 1Ad-01

## 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しい金(I)クラスターカチオン種の形成と構造

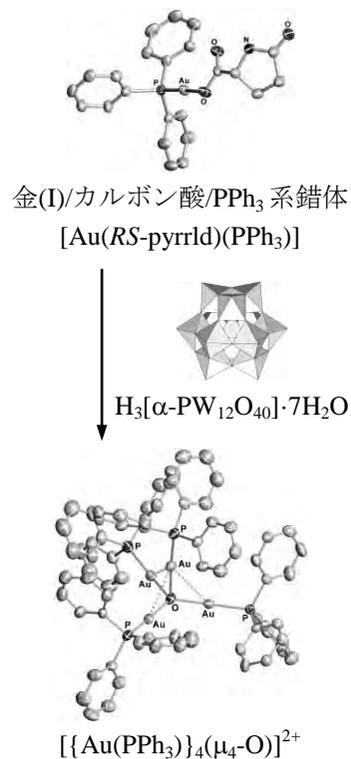
(神奈川大理) ○吉田拓也・野宮健司

Synthesis and Structure of Novel Gold(I) Cluster Species by a Reaction of the Gold(I)/Carboxylate/Phosphine Complex with Keggin-type Polyoxometalate

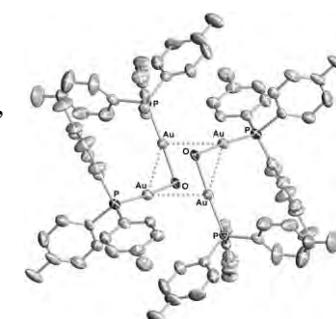
(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Takuya YOSHIDA, Kenji NOMIYA

**緒言** 最近我々は単核の金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から、カルボン酸配位子を脱離させると、金(I)四核クラスターや金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩が得られることを明らかにした。<sup>1,2)</sup> 本研究では金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(p\text{-FPh})_3$ 系錯体と Keggin 型ポリ酸塩のフリーアシッド型を反応させ、二つの金(I)が OH 基で架橋された二核錯体がダイマー化した新たな金(I)クラスターをカウンターカチオンとするポリ酸塩を形成させた。キャラクター化は CHN 元素分析, TG/DTA, IR, NMR, 単結晶 X 線構造解析で行った。

**実験・結果・考察** 単核の金(I)錯体前駆体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\}]^3$  ( $\text{Hpyrrld} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$ ) のジクロロメタン溶液に、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  をエタノール : 水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル



比 6 : 1 となるように混合し、得られた溶液をろ過し、暗所・室温で slow evaporation することで黄橙色透明板状結晶を収率 28.5% で得た。単結晶 X 線構造解析の結果、OH 基で架橋された二核錯体が **aurophilic interaction** でダイマー化した  $[\{\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\}_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$  をカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩であった。結晶構造中では、金(I)クラスターカチオンとポリ酸アニオンの間に直接的な結合は無いが、相互作用 ( $\text{Au} \cdots \text{O}$ ,  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ ) による二次元層状構造を形成していた。CHN 元素分析の結果、構造解析と対応する組成  $[\{\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\}_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot \text{EtOH}$  であった。溶媒和の EtOH 分子の存在は X 線構造解析, TG/DTA,  $^1\text{H NMR}$  で確認された。ホスフィン配位子のフェニル基のパラ位の置換基の影響を受け、ポリ酸塩上で様々な構造の金(I)クラスターカチオン種が形成されることを見出した。



- 1) K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247.
- 2) T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.*, **2012**, in press.
- 3) R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *9*, 355.

## 2PA-072

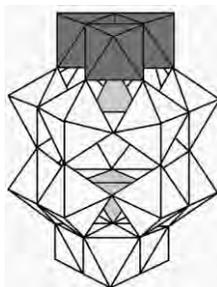
## Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体にカチオン性有機金属種を担持した新規化合物の合成

(神奈川大理)○高久祥子・松木悠介・松永諭・野宮健司

## Synthesis of Tri-Titanium(IV)-Substituted Dawson Polyoxometalate-Supported Organometallic Species

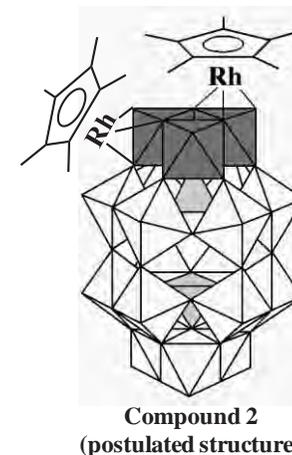
(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Shoko TAKAKU, Yuhsuke MATSUKI, Satoshi MATSUNAGA, Kenji NOMIYA

【緒言】最近、当研究室では、Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体“ $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ”(1)が生成する可能性を見出した。<sup>1)</sup> 合成はチタン(IV)三置換体の架橋あり四量体 $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]^{21-}$ <sup>2)</sup>と NaOH の反応から得られ、Dawson 型ポリ酸塩三欠損種 $[\text{B}\text{-}\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ とチタン(IV)の直接反応からは得られない事が明らかにされている。<sup>3)</sup> このチタン(IV)三置換体単量体(1)はそれ自身に触媒作用が期待できる他に、高い表面負電荷密度をもつ(塩基性度が高い)ため、チタン(IV)の多中心活性部位上にカチオン性の有機金属種を担持した新規化合物の生成が期待できる。本研究では、チタン(IV)三置換体単量体(1)を合成し、さらにカチオン性有機金属種の  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基 ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) を反応させることで、 $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基が 2 つ担持された化合物 (Compound 2) を合成した。

チタン(IV)三置換体単量体  
“ $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ”(1)

【実験・結果・考察】別途合成したチタン(IV)三置換体架橋あり四量体 $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]^{21-}$ を純水に溶解し、NaOH を用いて溶液の pH を 9.0 に調整した。そこへ過剰の NaCl を加えることでチタン(IV)三置換体単量

体(1)のナトリウム塩を白色粉体として収率 43.6% で得た。このチタン(IV)三置換体単量体(1)を純水に溶解し、別途、市販の  $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  を  $\text{CH}_3\text{CN}$  に溶解した溶液を加えて反応させ、EtOH で再沈殿させることで Compound 2 を赤橙色粉体で得た(収率 90.0%)。Compound 2 は  $\text{D}_2\text{O}$  中の  $^1\text{H}$  NMR で  $\text{Cp}^*$  のメチル基に基づく 1.86 ppm のピークを観測した。 $^{31}\text{P}$  NMR では Dawson 構造に基づく 1 対の 2 本線 peak (-5.59, -14.54 ppm) を観測し、前駆体のチタン(IV)三置換体単量体(1)のピーク (-4.98, -14.63 ppm) と比較し、-0.61, 0.09 ppm シフトしていた。さらに CHN 元素分析、TG/DTA から、 $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基 2 個分の存在が示唆され、Compound 2 の組成をチタン(IV)の多中心活性部位上に 2 つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  基が担持された “ $\text{Na}_8[\{(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}\}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ” と推定した。



Y. Sakai, S. Ohta, Y. Shintoyo, S. Yoshida, Y. Taguchi, Y. Matsuki, S. Matsunaga and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **50**, 6575-6583 (2011).

2) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato and K. Nomiya, *Chem. Eur. J.*, **9**, 4077 (2003).

3) 松木悠介, 高久祥子, 野宮健司, 日本化学会第 92 春季年会, **1PB-006**, (2012).

## 2PA-107

### $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種でサンドイッチされた Zr (IV) 二核ペルオキソ基配位ポリ酸塩の合成と分子構造

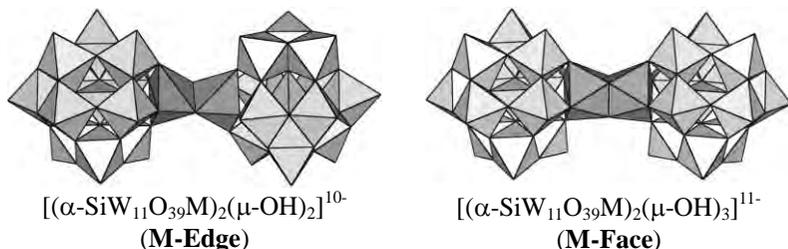
(神奈川大理) ○長田 宏紀・青戸 宏樹・松永 諭・野宮 健司

Syntheses and Molecular Structures of Peroxo-Dinuclear Zr(IV)-Containing Polyoxometalates Sandwiched between Two Mono-Lacunary  $\alpha$ -Keggin-type Silicotungstates

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Hironori Osada, Hiroki Aoto, Satoshi Matsunaga, Kenji Nomiya

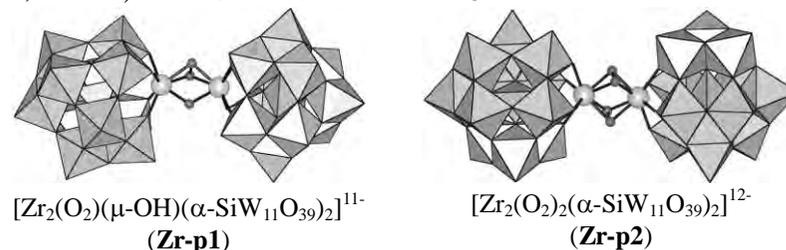
**緒言** 近年、Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup> を含有するポリ酸塩 (POM) は配位数の多様性 (6, 7, 8 配位) に由来する多様な分子構造を示すことから、その構造や物性に興味を持たれている。最近我々は、Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup> を含有する POM として、 $\alpha$ -Keggin 型シリコタングステート一欠損種  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  を用いた構造の異なる 2 種類のサンドイッチ型 POM (**M-Edge**, **M-Face** (M = Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>)) の合成、構造解析に成功した。<sup>1)</sup> このうち、**M-Edge** は二核の M を  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチし、2つの OH 基で架橋した稜共有連結構造  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  であり、**M-Face** は 3つの OH 基で架橋した面共有連結構造  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  であった。

本研究では、 $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  (**Zr-Edge**),  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  (**Zr-Face**) をそれぞれ過酸化水素と反応させることで、構造の異なるペルオキソ基配位 POM (**Zr-p1**, **Zr-p2**) を合成した。



**実験** 別途合成した  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_{10}[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**Zr-Edge**),  $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_{11}[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr})_2(\mu\text{-OH})_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (**Zr-Face**) を純水中でそれぞれ 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  aq. と反応させ、slow evaporation することで淡黄色透明板状結晶 (**Zr-p1**, **Zr-p2**) を得た。キャラクタリゼーションは、単結晶 X 線構造解析, CHN 元素分析, TG/DTA, FT-IR, NMR により行った。

**結果・考察** 構造解析の結果、**Zr-p1** は、二核の Zr<sup>IV</sup> を  $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  でサンドイッチし、1つの OH 基と1つのペルオキソ基で架橋した構造  $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)(\mu\text{-OH})(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$  であった。一方 **Zr-p2** は、2つのペルオキソ基で架橋した構造  $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)_2(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12-}$  であり、この構造は既に報告されている POM  $[\text{M}_2(\text{O}_2)_2(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12- 2)}$  (M = Zr<sup>IV</sup>, X = Si, Ge; M = Hf<sup>IV</sup>, X = Si) と同様の構造であった。



- 1) H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, and K. Nomiya, under submission.
- 2) S. S. Mal, N. H. Nsouli, M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, H. Oelrich, L. Walder, M. Bonchio, and U. Kortz, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 7-9.

【緒言】金属-活性酸素種の構造および酸化活性に関する知見は金属含有酸化酵素の機構解明や高機能触媒の開発のために非常に重要である。我々はこれまでに *m*-クロロ過安息香酸(= *m*CPBA)を酸化剤としたアルカン酸化反応に対して、 $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$  ( $1^{\text{Me}_2}$ ) (Fig 1 の配位子参照) が触媒活性を示す事を報告している。<sup>1</sup> 今回は Ni 錯体と *m*CPBA の反応において、Tp 配位子上への置換基導入によりその中間体の安定性制御と単離・同定ができたので報告する。

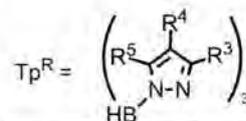
【結果と考察】各種置換基を導入した前駆錯体  $[(\text{Tp}^{\text{R}}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$  ( $1^{\text{R}}$ ) を調製した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中 0°C において  $1^{\text{Me}_2}$  およびピラゾール上に電子吸引基を導入した  $1^{\text{Me}_2\text{Br}}$  ( $\lambda_{\text{max}} \sim 395 \text{ nm}$ ) に対して 2 当量の *m*CPBA を添加して UV-vis スペクトルにより追跡したところ、両錯体とも瞬時に新たな種 ( $2^{\text{R}}$ ) ( $\lambda_{\text{max}} \sim 385 \text{ nm}$ ) へと変化し、さらにこの種は次第に分解して  $[\text{Ni}(\text{mCBA})(\text{Tp}^{\text{R}})]$  ( $3^{\text{R}}$ , *m*CBA = *m*-クロロ安息香酸) と  $[\text{NiCl}(\text{Tp}^{\text{R}})]$  ( $4^{\text{R}}$ ) の混合物を与えた。 $2^{\text{R}}$  の分解速度 ( $2^{\text{Me}_2}$ :  $4.2 \times 10^{-3} > 2^{\text{Me}_2\text{Br}}$ :  $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) より、Tp 配位子への電子吸引基導入は中間体  $2^{\text{R}}$  の安定化に寄与することがわかった。

金属近傍にかさ高い置換基を導入した  $1^{\text{iPr}_2}$  および  $1^{\text{iPr}_2\text{Br}}$  でも同様に  $2^{\text{R}}$  の生成に対応するスペクトル変化がみられ、最終的に  $3^{\text{R}}$  と *iPr* 基が水酸化された錯体の混合物となった。その分解速度 ( $2^{\text{iPr}_2}$ :  $2.5 \times 10^{-3} > 2^{\text{iPr}_2\text{Br}}$ :  $5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , in Et<sub>2</sub>O 0°C) は金属まわりの立体障害が中間体  $2^{\text{R}}$  をさらに安定化

することを示唆した。比較的安定な  $2^{\text{iPr}_2\text{Br}}$  については低温下で単離可能であったが、結晶構造解析には至っていない。

かさ高くかつ電子吸引性の CF<sub>3</sub> 基を金属近傍に導入した  $1^{\text{CF}_3\text{Me}}$  は溶解度が低いことから、 $3^{\text{CF}_3\text{Me}}$  を代替前駆体とした。 $3^{\text{CF}_3\text{Me}}$  に対して *m*CPBA を添加すると  $2^{\text{R}}$  に特徴的な吸収帯が室温においても観測された。この  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$  の単離および結晶構造解析に成功し、カルボニル酸素も配位に関与した *m*CPBA 付加体  $[\text{Ni}(\kappa^2\text{-mCPBA})(\text{Tp}^{\text{CF}_3\text{Me}})]$  と決定できた。

これら 5 種類の  $2^{\text{R}}$  は低温 (or 常温) IR スペクトルにおいてどれも 1640~60 cm<sup>-1</sup> に νC=O ピークを示し、この値は *m*CPBA/*m*CBA (νC=O 1726/1696 cm<sup>-1</sup>) より低波数かつ既報の  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\kappa^2\text{-mCPBA})(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})]$  (1640 cm<sup>-1</sup>)<sup>2</sup> と一致することから、 $2^{\text{R}}$  は全て  $\kappa^2$  配位様式を有する *m*CPBA 付加錯体と帰属した。



[1] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Chem. Eur. J.* **2012**, Submitted.

[2] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 357-358.

R =	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
Me <sub>2</sub>	Me	H	Me
Me <sub>2</sub> Br	Me	Br	Me
iPr <sub>2</sub>	iPr	H	iPr
iPr <sub>2</sub> Br	iPr	Br	iPr
CF <sub>3</sub> Me	CF <sub>3</sub>	H	Me

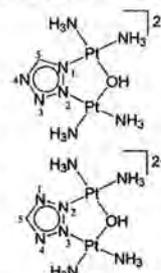
Fig 1. Tp<sup>R</sup> 配位子の略称

【緒言】次世代白金制がん剤として臨床応用が期待されているアゾラト架橋白金(II)二核錯体  $[\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-azolato})]^{2+}$  の創薬基盤を構築するため、一連の錯体の細胞毒性を測定し、臨床白金制がん剤のそれらと比較した。また、制がん白金錯体の標的分子である DNA との相互作用様式について検討を行った。

【方法】39 種類のヒト由来がん細胞 (ヒトがん細胞パネル) に対する一連のアゾラト架橋白金(II)二核錯体の細胞毒性を測定し、その結果を基にそれぞれの錯体のフィンガープリントを作成した。また、テトラゾレートで架橋された 2 つのテトラゾラト架橋白金(II)二核錯体 (結合異性体)  $[\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-tetrazolato-N1,N2})]^{2+}$  および  $[\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-tetrazolato-N2,N3})]^{2+}$  と、9-エチルグアニン、子牛胸腺 DNA および T4 phage DNA との水溶液中での相互作用様式について、それぞれ <sup>1</sup>H NMR スペクトル、CD スペクトルおよび蛍光顕微鏡を用いて観察した。

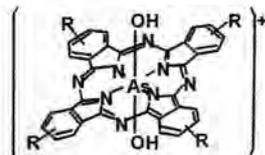
【結果と考察】一連のアゾラト架橋白金(II)二核錯体のフィンガープリントはお互いに相関が高く、それぞれ同様のメカニズムで細胞を死に至らしめていることがわかる。次に、これらと白金制がん剤のフィンガープリントの比較を行っ

たが、ほとんど相関は得られなかった。つまり、アゾラト架橋白金(II)二核錯体は、従来の白金制がん剤とは異なるメカニズムで細胞毒性を発揮していると推定される。核酸との相互作用においては、テトラゾラト架橋白金(II)二核錯体と 9-エチルグアニンが複合体を形成する際に、ウェルナー型正方形平面錯体としては非常に珍しい白金(II)イオンの転位反応が起こることが確認された。また、テトラゾラト架橋白金(II)二核錯体と子牛胸腺 DNA を相互作用させた結果、B 型 DNA から C 型 DNA への二次構造変化が観測された。さらに、それぞれのテトラゾラト架橋白金(II)二核錯体共存下で T4 phage DNA の高次構造変化を蛍光顕微鏡で観察した結果、一方の錯体共存下で非常に高効率な DNA の凝集が認められた。本研究で得られたテトラゾラト架橋白金(II)二核錯体と DNA との相互作用様式は、臨床白金制がん剤のそれとは全く異なるものであり、このことが、アゾラト架橋錯体のユニークなフィンガープリントに深く関与していると推定した。



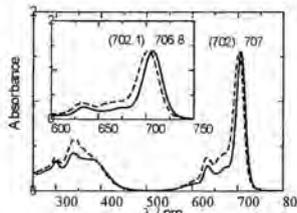
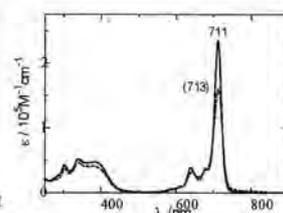
テトラゾラト架橋白金(II)二核錯体 (結合異性体)

【緒言】フタロシアニン Pc は、種々の特性によって機能性材料として多くの実用化や研究例がある。演者らは、これまで報告例のなかった中心金属を五価ヒ素とするフタロシアニンを合成し報告してきた<sup>1)</sup>。本研究では、軸配位子 OH<sup>-</sup>を介しての反応が期待される[Sb(Pc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Pc: 'Bupc(R<sub>4</sub>pc<sup>2-</sup>); R: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) (図1)を合成し、トリメチルシリル化剤との反応によって得られた化学種の性質を調べた。

図1 [As(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体

【実験】[As(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体は既知の方法により合成した<sup>1)</sup>。17.8mg [As(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (1.8×10<sup>-5</sup> mol) を15ml 脱水アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)に溶解し、60℃に加熱後、0.15ml N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA: 5.4×10<sup>-4</sup> mol) を加え10分間攪拌。さらに0.05ml BSTFA (1.8×10<sup>-4</sup> mol) を加えて10分間攪拌後、反応の終了とした。反応溶液をろ過し、ろ液を加熱・減圧により濃縮。得られた濃縮液を80ml 脱水ヘキサン中に滴下して沈殿を生成させて12.0mgの緑色固体[Sb(pc)(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>を得た(収率: 58.7% vs. [Sb(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)。ESI-MSはm/z=989(<sup>75</sup>As(Bupc)(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>に存在を示した。

【結果・考察】BSTFAの添加に伴って、反応溶液の吸収スペクトルは、Pcに特徴的な強い吸収(Q帯)が100cm<sup>-1</sup>レッドシフトを示し、250-400nm領域のスペクトルが大きく異なることから、軸配位子OH<sup>-</sup>の変化が確認された(図2)。反応生成物(緑色固体)の吸収スペクトルは、Q帯付近では、[As(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体で観測されたブロード化やテーリングが観測されず、単量体と考えられる。モル吸光係数ε(M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)は、[As(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体1.8×10<sup>5</sup>に比べて[Sb(pc)(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> 2.4×10<sup>5</sup>となって約30%上昇した(図3)。

図2 反応溶液の吸収スペクトル(CH<sub>3</sub>CN)図3 緑色固体の吸収スペクトル(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

実線: [Sb(pc)(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, 破線、括弧: [Sb(Bupc)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>

1)加賀屋豊・砂金宏明、日本化学会第92春季年会1PB-071(2012)、慶応義塾大学

【緒言】近年、システインの硫黄原子の二原子酸素添加を触媒するシステインジオキシゲナーゼの存在が明らかにされ、そのモデル錯体研究が展開されている。我々は、今回、トリスピラゾリルポレート配位子(Tp)を有する単核コバルト(II)チオアセタト錯体が酸素と反応すると、チオアセタト配位子の硫黄原子が酸化され、C-S結合が開裂することを報告する。また、同様に単核亜鉛(II)チオアセタト錯体を合成し、コバルト錯体との比較検討を行ったので併せて報告する。

【実験・結果・考察】濃青色を呈するチオアセタト錯体1は、ナイトラト錯体にチオ酢酸ナトリウムを作用させることで合成した。各種スペクトルから、単核構造からなる錯体1の生成が示唆された。X線構造解析の結果、錯体1はN3O1S1リガンドからなり、Co(II)中心はチオアセタト配位子が二座で配位し、歪んだ四角錐構造(τ=0.43)を形成していることが明らかとなった(図1)。

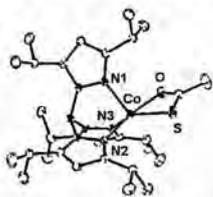
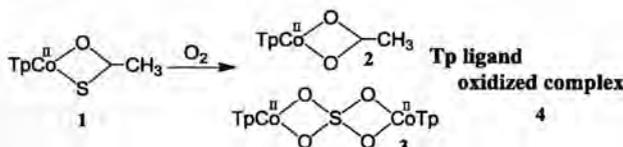


Fig.1 ORTEP of complex 1

錯体1と酸素をCH<sub>3</sub>CN中で反応させた結果、溶液色は徐々に濃紺に変化し、最終的には紫色になった。得られた生成物は<sup>1</sup>H NMR、MSスペクトルより、単核コバルト(II)アセタト錯体2と、硫黄原子が酸化されSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>で架橋した二核コバルト(II,II)μ-スルファナト錯体3であることが明らかとなった。さらにESI-MSからは、生成物の一種にTp配位子のイソプロピル基が水酸化された錯体4の生成も確認された。次に<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を用いた同位体実験を行ったところ、それぞれの生成物(2,3,4)に<sup>18</sup>Oの導入が認められた。また反応系の水からも酸素原子が導入されていることが明らかとなった。



同様に、Zn(II)チオアセタト錯体を合成し、酸素との反応を試みた結果、反応は進行しなかった。そのため、錯体1のO<sub>2</sub>活性化はCo(II)が関与して進行するものと考えられる。

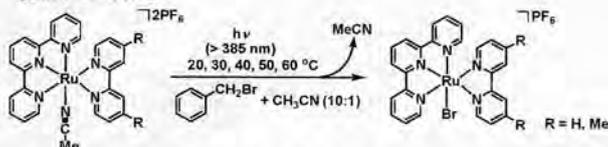
(首都大院・都市環境) O金曾 祐一・伊藤 宗宣・佐藤 潔・山口 素夫

Dehalogenation of organohalide under visible light irradiation using Ruthenium complex

(Tokyo Metropolitan Univ.) Yuichi KANESO, Munenobu ITO, Kiyoshi SATO, and Motowo YAMAGUCHI

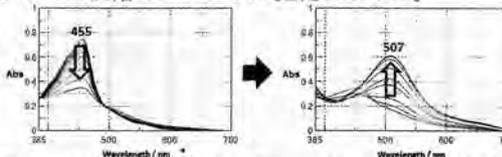
【緒言】当研究室では、三座二座混合配位型錯体[Ru(bpy)MeCN(tpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>の溶液に光照射を行うと、溶媒のジクロロエタンからクロロイオンを引き抜き、[Ru(bpy)Cl(tpy)]<sup>+</sup>が生成することを見出した。さらに検討したところ、各種の有機ハロゲン化物からハライドイオンを引き抜く脱ハロゲン化反応が、可視光照射により進行する、これまで報告例の少ない興味深い反応を見出した。<sup>1)</sup>そこで、本研究ではより詳細な実験を行い、反応の理解を深めることを目的とした。

## 【結果と考察】



プロモベンジルとアセトニトリルの混合溶媒中で光照射するとプロモベンジルの脱ハロゲン化反応が進行した。反応溶液を乾固し、ESI-MSにより測定を行った結果、プロモ錯体に対応する分子イオンピークが観測された。また、温度依存性の検討を20-60 °Cの範囲で10 °C間隔で温度を変化させながら光を照射して行い、各温度での反応速度定数を求め、アイリングの式から活性化パラメータを算出したと

ころ、 $\Delta H = -19.39$  kJ/mol、 $\Delta S = -234.5$  J/(mol·K)、 $\Delta G(298\text{ K}) = 50.53$  kJ/mol となった。また、イオン液体(1-メチル-1-n-ブチルピロリジニウム塩)を用いてクロロベンジル/イオン液体混合溶媒中で同様の実験を行ったところ、UV-vis スペクトルで二段階のスペクトル変化を示した。



有機ハロゲン化物からの光脱ハロゲン化反応は何らかの反応中間体を經由して進行していることが示唆される。今後、分子軌道計算より、反応中間体の推定を試みる予定である。また、プロモベンジル/アセトニトリル混合溶媒中で、4,4'-ジメチルピピリジン(Me<sub>2</sub>-bpy)錯体を用いて量子収率を測定し無置換のピピリジン(bpy)錯体と比較したところ、Me<sub>2</sub>-bpy錯体の量子収率はbpy錯体に比べ大きかった。今後、ピピリジンに電子求引性基を導入した場合の反応性も検討し比較する予定である。

1) 伊藤、佐藤、山口、第21回配位化合物の光化学討論会、P-37、(2008)

(神奈川大工) O土井雄馬・堀 智彬・中澤 順・引地 史郎

Oxidation catalyses of homo- and hetero-geneous complex catalysts with a pyridylamine ligand.

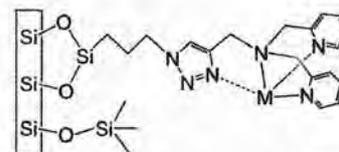
(Kanagawa Univ.) Yuma DOI, Tomoaki HORI, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

【緒言】Tris(pyridylmethyl)amine(=TPA)を配位子とするNi(II)錯体触媒は、液相均一系におけるmCPBAを酸化剤に用いたアルカンの酸化反応において、高いアルコール選択性および高触媒回転数を示すことが報告されている。<sup>1)</sup>これまでに我々は、多孔性シリカ担体表面にNi-TPA類似錯体を固定化したNi/SBA-L<sup>Py2</sup>を開発し、この触媒が既報のNi-TPA錯体と同様にシクロヘキサンの酸化触媒として機能することを見出している。本研究ではCu, Fe, Mnを導入したM/SBA-L<sup>Py2</sup>を合成し、そのシクロヘキサンの酸化触媒能について比較検討した。また対応するモデル錯体としてM(II)/L<sup>Py2</sup>(L<sup>Py2</sup>=Bis(2-pyridylmethyl(1-*t*-butyl-1H-1,2,3-triazole-4-yl)methyl)amine))を合成し、その同定および液相均一系における触媒特性を検討した。

【実験】既報に従い調製したL<sup>Py2</sup>及びSBA-L<sup>Py2</sup>に対し、+2価金属塩(Cu(OAc)<sub>2</sub>, Fe(OTf)<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>)を作用させることにより、対応するM(II)/L<sup>Py2</sup>及びM/SBA-L<sup>Py2</sup>を得た。これらの触媒について酸化剤にmCPBAを用いたシクロヘキサンに対する酸化活性試験を行った。

【結果と考察】M(II)/L<sup>Py2</sup>は、いずれもESI-MSスペクトルによりL:M=1:1の組成からなる錯体の生成が確認された。さらに[Cu(OAc)(L<sup>Py2</sup>)](BF<sub>4</sub>)についてはX線単結晶構造解析に成功し、L<sup>Py2</sup>のピリジル基、アミノ基およびトリアゾール基の銅への配位が確認された。さらにM/SBA-L<sup>Py2</sup>におけ

る配位子固定量、金属固定量をそれぞれUV-visスペクトル、原子吸光により算出した結果、1:1で固定化されていることが確認された。よってM/SBA-L<sup>Py2</sup>における表

Figure 1. M/SBA-L<sup>Py2</sup>の推定構造

面錯体種もFigure 1に示すようなL:M=1:1の組成からなるものであると推測される。調製した触媒についてmCPBAを酸化剤としたシクロヘキサンの酸化能を検討したところ、液相均一系におけるM(II)/L<sup>Py2</sup>の触媒活性(TON)の序列(Ni>Fe>Mn>Cu)は既報のM(II)/TPA錯体のものと一致した。<sup>1)</sup>Cu及びFe触媒では不均一化に伴い活性及びアルコール選択性が低下していたのに対し、Mn及びNiでは活性・選択性の変化が少なかった。また触媒反応後に回収したM/SBA-L<sup>Py2</sup>の金属固定量を測定したところ、金属の流出が確認された。そこでキレート効果と静電的相互作用の相乗効果による金属流出の抑制を期待して、L<sup>Py2</sup>およびSBA-L<sup>Py2</sup>における一つのピリジル基をカルボキシル基に置換したアニオン性配位子L<sup>Py,COOH</sup>、SBA-L<sup>Py,COOH</sup>を調製し、これらの錯形成能および触媒特性を検討している。

1) T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, *Chem. Commun.* 4016-4018 (2006)

【緒言】酸化酵素の触媒活性点に類似した配位環境の構築が可能なビス(イミダゾリル)ボレート配位子(= L)を用いた新規シリカ固定化錯体触媒を開発した。シリカ表面に固定したカルボキシ基とボレート化合物の反応により配位子を固定した。得られた配位子固定化担体に遷移金属を導入し、その酸化触媒としての適用性を検討した。

【結果と考察】担体上のカルボキシ基に L を固定する際、高密度にカルボキシ基が存在する場合においても、L は 0.1 mmol/g で飽和する。そこで鑄型となる界面活性剤の存在下において Si(OEt)<sub>4</sub>(= TEOS)と Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiO(OH)<sub>2</sub>(= CES)を縮合させるメソ多孔体シリカの調製に際し、TEOS と CES の仕込み比を調節することで、担体表面のカルボキシ基量を制御した担体を合成した(= SBA<sup>COOH</sup>; 表 1 の COOH<sub>1</sub>)。これらにクロロ基含有配位子 L<sup>Cl</sup> を作用させることで配位子固定化担体 SBA<sup>COOH-L</sup>を得た。これらの担体上に Co(II)及び Fe(II)を導入した触媒を用いて、TBHP または H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸

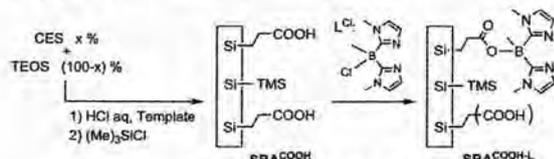


図 1 カルボキシ基量の制御と配位子の固定化

化剤とするシクロヘキセンの酸化活性試験を実施した(表 1)。Co 触媒と TBHP を用いた反応は主生成物がアリル位ラジカルとアルキルペルオキシラジカルのカップリング生成物である過酸化物であった。また残留カルボキシ基(COOH<sub>R</sub>)がなく、かつ L : Co ≒ 2 : 1 である触媒が最も高活性であることから、[CoL<sub>2</sub>]が有効な活性点構造と推測できる(Entry 2)。酸化剤を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> とした場合、Co 触媒では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解反応が進行したが、Fe 触媒ではアリル位酸化物の生成に加え、エポキシドも生成した(Entry 4)。ここで H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を一度に投入する方法から逐次的に滴下することで H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解を抑制したところ、エポキシド選択性(E/etc)が向上した(Entry 5)。このことから、担体表面に親電子的な反応性を示す Fe 錯体が生成していることが明らかとなった。

表 1 シクロヘキセンの酸化反応結果

Entry	M	Oxidant	Loading (mmol/g)				E/etc <sup>[a]</sup>	TON <sup>[b]</sup>
			COOH <sub>1</sub>	COOH <sub>R</sub>	L	M		
1			0.06	0	0.06	0.04	<0.01	29.3
2	Co	TBHP	0.12	0	0.12	0.05	<0.01	48.7
3			0.25	0.12	0.13	0.08	<0.01	18.1
4	Fe	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.12	0	0.12	0.12	0.31	6.62
5 <sup>[c]</sup>			0.12	0	0.12	1.01	1.01	5.45

[a] TBHP: E/(A+K+P), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: E/(A+K). [b] TON = (E+A+2K+P)/M

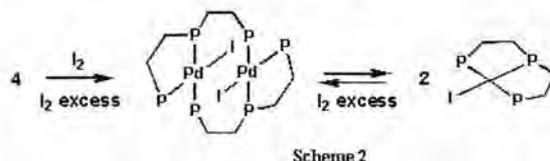
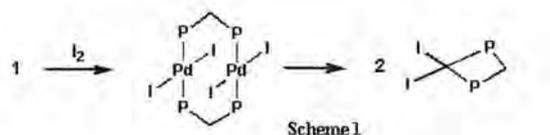
[c] H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 次滴下(0.04 mmol/g)

【緒言】これまで Pd(II)および Pt(II)錯体の配位子置換反応や溶媒交換反応の速度論的研究は広く行われており、多くの知見が得られている。一方、Pd(0)錯体については、炭素-炭素カップリング触媒として広く用いられており、酸化的付加を伴う反応機構が提唱されている。しかしながら、Pd(I)および Pt(I)錯体の速度論的研究はほとんどなく、その反応機構についてもほとんど知見が得られていない。そこで本研究では、有用なハロゲン化アリールあるいはアルキルの解裂反応に利用できる可能性がある Pd(I)や Pt(I)の二核錯体の酸化的付加反応や配位子置換反応の反応機構論的研究を試みた。

【実験】配位子としてビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(dppm)とビス[(2-ジフェニルホスフィノ)エチル]フェニルホスフィン(P<sub>3</sub>)を用いて、二核錯体[M<sub>1</sub>L(μ-dppm)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>] (M<sub>1</sub> = M<sub>2</sub> = Pd(I) (1); M<sub>1</sub> = M<sub>2</sub> = Pt(I) (2); M<sub>1</sub> = Pd(I), M<sub>2</sub> = Pt(I) (3))および [Pd<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4)を合成した。いずれの錯体とも I<sub>2</sub> 大過剰の擬一次の反応条件で酸化的付加反応の反応速度を測定した。

【結果と考察】<sup>31</sup>P NMR スペクトルより CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中で 1 あるいは 4 をそれぞれ過剰の I<sub>2</sub> と反応させると、二核構造を保ったまま酸化的付加が起き Pd(II)-Pd(II)二核錯体が生成すること

がわかった。1 はその後ゆっくりと単核化するが、4 は I<sub>2</sub> 濃度が低くなれば二核錯体の構造を維持することが明らかになった。さらに、単核化した後に過剰の I<sub>2</sub> を反応させると Pd(II)二核錯体への逆反応が生じることも明らかになった (Scheme 1 および 2)。これらの反応機構を 2 や 3 と比較する。



【緒言】病原性細菌の中にはヘム生成に必要な全酵素を持たないため、生存に必須のヘムを感染先の組織から菌体内へと取り込むシステムを有するものがある。こうしたプロセスは、細胞外へと分泌されたヘモフォアがヘムを捕獲し、細菌の外膜に存在する受容体へとヘムを渡すことから始まる。本発表では、歯周病の原因細菌の一つである *Porphyromonas gingivalis* から、単離したヘモフォア HmuY と受容体 HmuR 遺伝子にコードされているタンパクを発現、精製し、その特徴を調べた結果を報告する。そして、これまでに調べた *Pseudomonas aeruginosa* や *Yersinia pseudotuberculosis* 由来のヘモフォア HasA や受容体 HasR の結果と比較する。

【実験】PCR で増幅した HmuY と HmuR の遺伝子は、N 末端に His-tag を付加して *E. coli* を用いて発現させた。ヘモフォア HmuY については、菌体破砕液の上清から His-tag タンパク用のアフィニティカラムを用いて精製した。ヘムを保持していないアポ HmuY は、ホロ HmuY を 0.2% HCl 含有冷アセトンで処理することで調製した。ヘムの移動過程は、アポ-HmuY と遊離のヘム、あるいは、ヘモグロビン(Hb)とを混合し、吸収スペクトル変化をモニターすることで追跡した。受容体 HmuR については、発現が充

分でなかったため、N-末端を His-tag から flag-tag に変え、Western Blotting などによりタンパクの発現、局在を検証した。

【結果】野生型 HmuY のホロ型は、ヘム鉄が3個の時最大吸収が 412nm で、結晶構造から示唆される bis-His 型6配位低スピンのヘムを持つタンパクの特徴と一致していた。野生型 HmuY のアポ型が遊離のヘムを掴む速度は 0.63s<sup>-1</sup> で、Tyr 残基を利用してヘムを掴み取る *P. aeruginosa* や *Y. pseudotuberculosis* の HasA におけるヘム取り込み速度と比較して2桁以上遅かった。実際、HmuY のアポ型と Hb を混合しても、Hb から HmuY へとヘムが移動することはなかった。これは、HasA のアポ型が Hb から外れたヘムを即座に掴まえることができるのと大きく異なっていた。こうした観察結果は、Hb からヘムの引き抜きには、HmuY のみならず Hb を分解する gingipain も必要であるという結果と一致するものであった。

次に、HmuY によって掴まえられたヘムが HmuR へと移動する過程を検証するために HmuR の発現、精製を試みた。Western Blot などの結果から、HmuR の存在を、僅かに membrane fractions で、主として inclusion bodies で確認した。今後、両者の相互作用を検証していく予定である。

【緒言】単核非ヘム鉄中心を有する酸化酵素における酸素分子活性化の第一段階は、配位不飽和な Fe(II) 中心と O<sub>2</sub> の反応による Fe(III)-O<sub>2</sub> 種の生成である。最近、モデル錯体において Fe(III)-O<sub>2</sub> 種による炭化水素からの水素引き抜き反応の進行<sup>[1]</sup>が報告されるなど、単核非ヘム Fe(III)-O<sub>2</sub> 種の反応性に関心が寄せられているがその同定例はほとんどない。そこで本研究ではイミダゾリルボレート配位子(= [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(O<sup>i</sup>Pr)]<sup>-</sup>; L<sup>OiPr</sup>) と Tp<sup>Me2</sup> (= hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borate) からなる配位不飽和な単核金属-混合配位子錯体[M<sup>II</sup>(L<sup>OiPr</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] (M = Fe, Co; 図1)を合成し、酸素との反応により生じる種の同定を試みた。

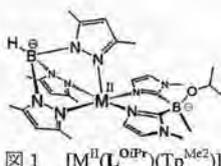
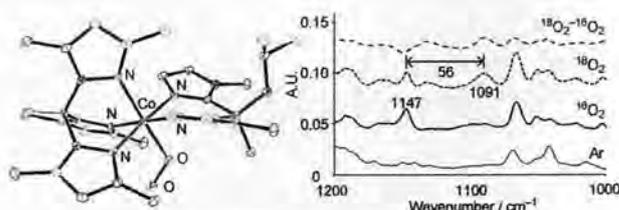
図1 [M<sup>II</sup>(L<sup>OiPr</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)]

図2 左) Co(III)-スーパーオキシ錯体 2', 右) 1' の O-O 伸縮振動

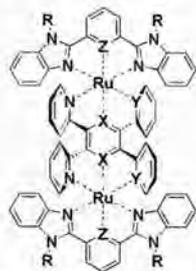
ことを明らかにした(図2左)。さらに鉄-酸素付加体 1' の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液について低温下での IR スペクトルを測定したところ、<sup>16</sup>O<sub>2</sub> では 1147 cm<sup>-1</sup>、<sup>18</sup>O<sub>2</sub> では 1091 cm<sup>-1</sup> に O-O 伸縮振動由来のピークが観測された(図2右)。錯体 2' においても同様の伸縮振動値が観測されたことから、錯体 1' は単核 Fe(III)-スーパーオキシ錯体であると同定した。この錯体 1' の反応性について検討したところ、THF の酸素原子に隣接する C-H 部位の水素引き抜くことで開始されたものと推測される酸化反応が観測された。

[1] Y.-M. Lee, S. Hong, Y. Morimoto, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10668.

[2] 千葉, 中澤, 引地, 錯体化学会第 61 回討論会, 1PE-04, 2011.

【緒言】分子ナノデバイスの構築には分子内の電荷移動・分子の配向・配列の精密構造制御および電極表面への分子組織化・集積化などが重要である。混合原子価錯体は高い分子内電荷移動および分子分極を持つ事が知られており、高電気伝導性や誘電性など興味深い現象を示すデバイスとしての応用が期待されている。しかしながら電極表面上に積層・集積化させた報告ほとんどない。本研究では、三座架橋配位子内にシクロメタル結合を持つ Ru 二核錯体 2-4 を合成し (図 1)、これまでに当研究室で報告した 2,3,5,6-テトラピリジルピラジン系を有する混合原子価錯体 1 と Ru-Ru 間相互作用について比較した。さらに、末端配位子にホスホン酸アンカー部位を持たせることで、多層化した場合の混合原子価状態の生成および層間の錯体ユニットの相互作用について考察した。

【結果・考察】新規に合成した Ru 二核錯体 1-4 の CV を図 2 に示す。Ox<sub>1</sub>、Ox<sub>2</sub> は、



(X, Y, Z) = (N, N, N): complex 1  
 = (C, N, N): complex 2  
 = (N, C, N): complex 3  
 = (N, N, C): complex 4

R = Me or phosphonate anchor group

図 1 合成したルテニウム二核錯体の化学構造

Ru(II/III)の酸化過程、Ox<sub>3</sub>、Ox<sub>4</sub>は Ru(III/IV)の酸化過程を観測した。ルテニウム錯体の酸化過程において、安定な Ru(II)-Ru(III)および Ru(III)-Ru(IV)混合原子価状態が生成していることが明らかとなった。

シクロメタル結合を有する錯体 2-4 の酸化電位は錯体 1 に比べて、負電位側にシフトした。これはシクロメタル化 Ru-C 結合の導入により、強いドナー性を示し、中心金属の電荷密度を増加させ、HOMO エネルギーを上昇させたためである。さらに錯体 2-4 の分光電気化学の比較、多座アンカー基であるホスホン酸基を導入した Ru 二核錯体とジルコニウムイオンを用いて逐次積層膜の構築、および積層膜の電気化学測定の詳細は当日報告する。

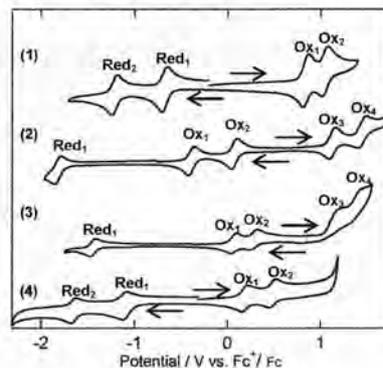


図 2 錯体 1-4 のサイクリックボルタモグラム (CH<sub>3</sub>CN, Scan rate 0.1 V/s)

【緒言】近年、我々を含む多くの研究者により、配位子を担体に固定した不均一系錯体触媒の開発が報告されている。<sup>1</sup> 高い金属配位能を有するアニオン性ポレート配位子Tp<sup>R</sup>を共有結合を介してシリカに固定することで、金属や錯体成分を溶出しない固定化錯体触媒が得られるものと考えられるが、これまでの報告例では錯体分子がシリカ表面に吸着されているだけである。そこで本研究では、Tp<sup>R</sup>のホウ素上に官能基を組み込むことで、これを担体に共有結合により固定した新規触媒を開発し、その酸化触媒としての適用性を検討した。

【結果・考察】アリルジイソプロポキシボランに対し 3 等量のピラゾール(=pz<sup>R</sup>H)および 1 等量の KOH を添加し、トルエン中で加熱還流を行うことにより allyl-Tp<sup>R</sup> を合成した。AIBN を開始剤とするチオール-ene カップリング反応により、チオール基修飾メソポーラスシリカ(SH 固定量=0.097 mmol/g)に配位子を固定した担体 SBA<sup>SH-Tp<sup>R</sup></sup>(図 1)を調製した。この配位子固定量は 0.048 mmol/g であることを元素分析により確認した。調製した担体に嫌気下で種々の金属塩(Co(OAc)<sub>2</sub>, Cu(OAc)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>)の MeOH/MeCN 溶液を作用させ、対応する固定化金属錯体触媒 M/SBA<sup>SH-Tp<sup>R</sup></sup>を得た。金属固定量を分析したところ、Cu の場合、金属塩の種類により固定量が異なっていた。これらの固定化 Co 及び Cu 錯体触媒について、嫌気下におけるシクロヘキセンの酸化反応に対する触媒活性を比較したところ、配位子と金属の組合

せに応じて活性や反応選択性は異なっていた。Tp<sup>H</sup>を配位子とする触媒で *tert*-BuOOH を酸化剤に用いた場合(表 1)、アリル位酸化が優先的に進行した。また反応後に金属及び配位子の溶出は見られなかった。

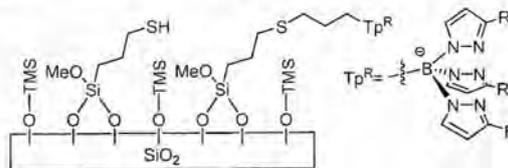


図 1 SBA<sup>SH-Tp<sup>R</sup></sup>の推定構造

表 1 M/SBA<sup>SH-Tp<sup>R</sup></sup>における金属固定量及びシクロヘキセン酸化活性

金属源	金属固定量 [mmol/g]	総生成量 <sup>[a]</sup>	E(A+K) <sup>[b]</sup>	TON <sup>[c]</sup>
Co(OAc) <sub>2</sub> <sup>[d]</sup>	0.077	250	0.0074	65
Cu(OAc) <sub>2</sub>	0.044	92	0.21	40
CuSO <sub>4</sub>	0.11	186	0.28	32

[a]={cyclohexene oxide} + {2-cyclohexen-1-ol} + 2{2-cyclohexen-1-one} + {*t*Bu-peroxy-1-cyclohexene} [μmol]

[b]=epoxide / (alcohol + ketone) [c]=総生成量/金属量

[d]=配位子固定量:0.086 [mmol/g], チオール基固定量:0.12 [mmol/g]

[1] S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **52**, 845 (2009).

## 【緒言】

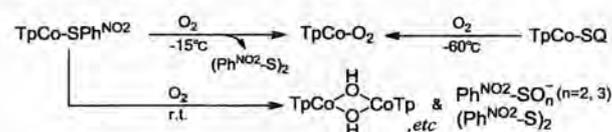
我々は、これまでにコバルト(II)チオラト錯体と酸素との反応(室温)により、酸素錯体を経由し、ヒドロキソ二核錯体等が生成することを報告してきた<sup>1)</sup>。今回は、チオラト配位子の *p* 位に種々の置換基を導入した錯体を合成し、反応性の違いについて検討を行ったので報告する。また、この反応を低温下で行うと単核コバルト(II)スーパーオキシ錯体が生成したため、その基質酸化能についても検討を行った。チオラト錯体の他に、*p*-セミキノナト錯体を原料にすることも、スーパーオキシ錯体が生成することが明らかになったので併せて報告する。

## 【実験・結果・考察】

既報に基づき、トリスピラゾリルポレート配位子(Tp)を有するコバルト(II)チオラト錯体(TpCo-SPh<sup>X</sup>, X=OMe, Me, H, Cl, NO<sub>2</sub>)及びコバルト(II)*p*-セミキノナト錯体(TpCo-SQ)を合成した。チオラト錯体は酸素との反応において、置換

基の電子的要因により、反応速度が異なることが分かった。ニトロ基の場合を除き、X が電子供与性である程、反応は速く進行した。また反応後、チオラト配位子(X=NO<sub>2</sub>のとき)は、LC よりジスルフィド(Ph<sup>NO<sub>2</sub></sup>-S)<sub>2</sub>の他に、S 原子が酸化された種も確認することができた。

チオラト錯体及びセミキノナト錯体を低温条件下で酸素と反応させると、スーパーオキシ錯体(TpCo-O<sub>2</sub>)が得られ、その外部基質への酸化能を検討した結果、TEMPO-H や NHPI 等からの水素引き抜き反応の進行が確認された。



- 1) 江口、小松崎 他、第 5 回関東支部大会、pp139 (2011)。
- 2) J.Nakazawa; S.Hikichi *et al.* *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 9933.

四座配位子 *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-(pyridin-2-yl)pyrimidine-4,6-diamine を持つ Ru-MeCN 単核錯体の合成、構造と二核化反応

(明治大理工)○牧瀬貴士・外山真理・長尾憲治

Synthesis, Structure and Dimerization Reaction of Ru-MeCN Mononuclear Complex with a Tetradentate Ligand *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-(pyridin-2-yl)pyrimidine-4,6-diamine

(Meiji Univ.) Takashi MAKISE, Mari TOYAMA, Noriharu NAGAO

【緒言】 昨年の錯体化学討論会では、四座配位子 ddppmd を持つ単核錯体 *trans*(Cl)-[RuCl<sub>2</sub>(ddppmd)(dmsO-S)<sub>2</sub>] (1)、二核錯体 *trans*(Cl)-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-ddppmd) (2) について報告した。DMSO 溶媒中で 2 は一つの Ru が解離し 1 に戻る。これは二つの内側の嵩高い dmsO 配位子の立体効果の原因であると推定した<sup>1)</sup>。そこで、1 から dmsO 配位子を持たない tetra-MeCN 単核錯体 [Ru(ddppmd)(MeCN)<sub>4</sub>](OTf)<sub>2</sub> (3·(OTf)<sub>2</sub>) を合成した。この 3·(OTf)<sub>2</sub> を原料に非対称二核錯体 *trans*(Cl)-[(MeCN)<sub>4</sub>Ru(ddppmd)RuCl<sub>2</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (4·(OTf)<sub>2</sub>) を合成した。また、DMSO 溶媒中での 2 と 4·(OTf)<sub>2</sub> の Ru の解離反応を <sup>1</sup>H NMR を用いて検討した。

【実験】 単核錯体 3·(OTf)<sub>2</sub> の合成: MeCN 中で 1 と Ag(OTf) を 1:2 で 6 h リフラックスし、AgCl を濾過で取り除いた後、溶媒を除去した。濃縮物に acetone、Et<sub>2</sub>O を加え、淡黄色結晶 3·(OTf)<sub>2</sub> を得た (80%)。二核錯体 4·(OTf)<sub>2</sub> の合成: 錯体 3·(OTf)<sub>2</sub> と *trans*(Cl)-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO-S)<sub>2</sub>] を 1:1 で H<sub>2</sub>O-EtOH (1:2) 中、275 K で 72 h 反応させた。溶媒を除去し、acetone を加え、濃黄色沈殿 4·(OTf)<sub>2</sub> を得た (20%)。

【結果と考察】 Fig. 1 に 4·(OTf)<sub>2</sub> の DMSO-*d*<sub>6</sub> 中の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示した。芳香族領域に注目すると、ddppmd 由来のシグナルが 10H 分観測された。また高磁場領域では、

ddppmd の Me 基由来のシグナルが 3H×2 本、配位 dmsO 由来のシグナルが 2 分子分、配位 MeCN 由来のシグナルが 4 分子分観測された。以上のことから、目的の非対称二核錯体 4·(OTf)<sub>2</sub> が得られたことがわかった。

次に、2 と 4·(OTf)<sub>2</sub> の DMSO-*d*<sub>6</sub> 中での反応を <sup>1</sup>H NMR を用いて追跡した。それぞれを 323 K で 4 h 加熱すると、2 では一方の Ru が解離する反応が約 50% 進行した。錯体 4·(OTf)<sub>2</sub> は約 20% の解離が進行するのみであった。これは、狙い通りに 4·(OTf)<sub>2</sub> の内側にスリムな MeCN 配位子を配置させたことが、2 つの錯体ユニット間の立体効果を緩和し、解離反応を減速させたと考えている。

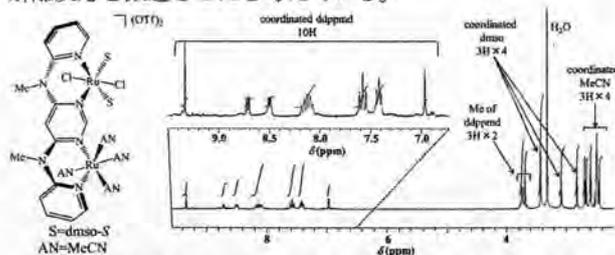


Fig. 1. Proposal structure and <sup>1</sup>H NMR spectrum of 4·(OTf)<sub>2</sub> in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

- 1) 牧瀬、外山、長尾、第61回錯体化学討論会 1PA-30 (2011)。

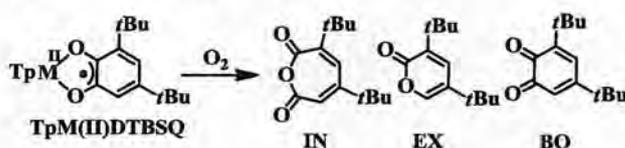
【緒言】我々は、これまでにトリスピラゾリルボレート配位子(Tp)を有するマンガンカテコールジオキシゲナーゼの基質結合体モデルとして、単核マンガン(II)セミキノナト錯体の合成と反応性を報告してきた<sup>1)</sup>。今回は、中心金属としてMnの他にCo、Ni、Mg、Caを有するカテコラト錯体を合成し、酸素活性化に伴いカテコール環がどのように酸化されるか、検討を行ったので報告する。

【実験・結果・考察】TpM(II)ビス(μ-ヒドロキソ)二核錯体(M=Co, Ni)のトルエン溶液に2当量の3,5-ジtert-ブチルカテコール(CatH<sub>2</sub>)を加え、それを酸化させてそれぞれ緑色錯体を得た。Co、Niのどちらの錯体でも、IRおよび電子スペクトルから、金属に結合したカテコール部位が1電子酸化されてセミキノナト種になっていることが示された。また、CV測定において、Co錯体ではMn錯体と同様のシグナルが観測されたことから、セミキノナト錯体(TpCo(II)DTBSQ)の生成が確認できた。

Coセミキノナト錯体に酸素を作用させると、エクストラジオール型開裂物(EX)がわずかに生成した他、1,2-ベンゾキ

ノン(BQ)への生成が認められた。また、この反応に5当量のCatH<sub>2</sub>を共存させたが、開裂物の収率は増加せず、ベンゾキノンの収率の増加が確認された。

Mg、Ca錯体については、TpMg(II)アルキル錯体やTpCa(II)ジシラザン錯体にCatH<sub>2</sub>を作用させて、カテコラト錯体を合成し、それを酸化することで青色を呈するセミキノナト種へと誘導した。Mgセミキノナト錯体のトルエン溶液に、酸素を作用させると(19時間)、溶液色が青色から緑黄色へと変色した。<sup>1</sup>H-NMRおよびIRより、少量のイントラジオール型開裂物(IN)、エクストラジオール型開裂物(EX)に加え、1,2-ベンゾキノン(BQ)の生成が確認された。



1) 高野、西連地、小松崎、第3回関東支部大会、pp112(2009)

【緒言】我々は以前に、三座配位子 *N,N*-dimethyl-*N,N*-di-(2-pyridyl)pyridine-2,6-diamine (ddppd) を1つ持つ中性錯体 *cis*(Cl),*trans*(Cl,S)-[RuCl<sub>2</sub>(ddppd-κ<sup>3</sup>)(dmsO-S)]の合成と結晶構造について報告した<sup>1)</sup>。また、カチオン性錯体 *trans*(S)-[RuCl(ddppd-κ<sup>3</sup>)(dmsO-S)<sub>2</sub>](OTf)の配位性溶媒中でのdmsO配位子の置換反応について報告した<sup>2)</sup>。今回はこの中性錯体又はカチオン性錯体から得られたジカチオン性錯体の合成と構造及び反応について報告する。

【実験】[Ru(ddppd-κ<sup>3</sup>)(dmsO)<sub>3</sub>](OTf)<sub>2</sub> (1-(OTf)<sub>2</sub>)の合成：*cis*(Cl),*trans*(Cl,S)-[RuCl<sub>2</sub>(ddppd-κ<sup>3</sup>)(dmsO-S)]をDMSO-MeOH(1:10)混合溶媒中で1h refluxした後、2当量のAg(OTf)を加えた。生成したAgClを取り除き、Et<sub>2</sub>Oを加え1-(OTf)<sub>2</sub>を得た(収率70%)。

*trans*(N<sub>MeCN</sub>)-[Ru(ddppd-κ<sup>3</sup>)(MeCN)<sub>3</sub>](OTf)<sub>2</sub> (2-(OTf)<sub>2</sub>)の合成：*trans*(N<sub>MeCN</sub>)-[RuCl(ddppd-κ<sup>3</sup>)(MeCN)<sub>2</sub>](OTf)をMeCN溶媒中で1h refluxした後、1当量のAg(OTf)を加えた。生成したAgClを取り除き、Et<sub>2</sub>Oを加え2-(OTf)<sub>2</sub>を得た(収率70%)。

【結果と考察】Fig. 1に1<sup>2+</sup>と2<sup>2+</sup>のDMSO-d<sub>6</sub>中での<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示した。錯体2<sup>2+</sup>のシグナルはこれまでのモノ(ddppd)錯体のスペクトルパターンと類似している。一方、1<sup>2+</sup>のスペクトルパターンは2<sup>2+</sup>と異なっており、2<sup>2+</sup>と比べて

中央のpy環由来のシグナルが低磁場に、両端のpy環由来のシグナルが高磁場にシフトしている(Table 1)。この事は、1<sup>2+</sup>のddppdのコンフォメーションが他のモノ(ddppd)錯体と大きく異なっている事を示唆する。これまでのモノ(ddppd)錯体のエカトリアル位には、ClやMeCNが配位しているのに対して、1<sup>2+</sup>ではより嵩高いdmsOが配位している。この嵩高いdmsOがddppdのコンフォメーションに変化をもたらしたと考えている。

錯体1<sup>2+</sup>をMeCN-d<sub>3</sub>に溶かした直後の<sup>1</sup>H NMRスペクトルには1つのdmsOが置換された錯体[Ru(ddppd-κ<sup>3</sup>)(dmsO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sup>2+</sup>が観測され、置換活性なdmsOが1つあることがわかった。

1) 奥田、外山、長尾、第61回錯体化学討論会 2PA-03 (2011)

2) 奥田、外山、長尾、日本化学会第92年春季会 1PB-119(2012)

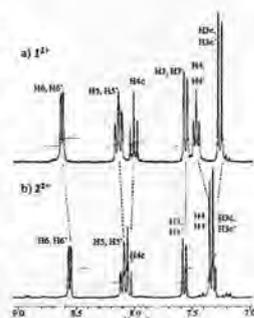


Fig. 1. <sup>1</sup>H NMR spectra of 1<sup>2+</sup> and 2<sup>2+</sup> in DMSO-d<sub>6</sub>.

Table 1. Chemical Shifts of <sup>1</sup>H NMR spectra of 1<sup>2+</sup> and 2<sup>2+</sup>

	H6/6'	H5/5'	H4c
1 <sup>2+</sup>	8.62	8.15	8.00
2 <sup>2+</sup>	8.56	8.08	8.05
Δδ	0.08	0.07	-0.05
	H3/3'	H4/4'	H3c/3c'
1 <sup>2+</sup>	7.56	7.45	7.26
2 <sup>2+</sup>	7.56	7.34	7.32
Δδ	0.00	0.11	-0.06

## 水素化マグネシウム上での水素吸放出に対する共役系炭素材料の添加効果

(神奈川大) 吉田<sup>よしだ</sup> 暁弘<sup>あきひろ</sup>・奥山<sup>おくやま</sup> 高志<sup>たかし</sup>・齋藤<sup>さいとう</sup> 直樹<sup>なおき</sup>・森<sup>もり</sup> 吉永<sup>よしのり</sup>・内藤<sup>ないとう</sup> 周式<sup>しゅういち</sup>

我々は、LiH にグラファイト、フラーレン、ポリアセチレン(PA)等の共役構造を持つ炭素材料を添加することで、新たな水素吸放出系の構築に成功してきた。本研究では、これらの炭素材料と MgH<sub>2</sub> を複合化して水素吸放出特性を検討したところ、MgH<sub>2</sub>-PA 複合体が最も優れた特性を示すことを見出した。PA は、水素吸放出時に Mg<sup>2+</sup> と H 間の電荷移動を促進する等の作用により水素吸放出を促進することが示唆された。

水素貯蔵材料・共役系炭素材料・水素化マグネシウム

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

MgH<sub>2</sub> は安価に製造可能で高い水素吸放出容量を示すことから有望な水素吸蔵材料の一つであるが、MgH<sub>2</sub> 単独では水素吸放出速度が遅い点が問題となっている。この問題点の改善には、ボールミリングによる MgH<sub>2</sub> の微細化や、炭素材料との複合化が有効であることが報告されている<sup>1)</sup>。我々は LiH とポリアセチレン(PA)を複合化することで、600°C以上の高温が必要な LiH の水素放出が、300°C程度で進行することを明らかとしている<sup>2)</sup>。本研究では、PA が他の金属水素化物においても同様の水素吸放出促進能を示すことを期待して、MgH<sub>2</sub> と PA の複合体を調製し、その水素吸放出特性について検討した。また、様々な炭素材料と MgH<sub>2</sub> の複合化を行い、それらの水素吸放出能を比較することで、PA が最も優れた水素吸放出促進作用を示すことを明らかとした。

## 2. 実験

MgH<sub>2</sub> と PA 等の炭素材料の複合化は、遊星ボールミルにて 1 MPa のアルゴン雰囲気下でミリングを行うことにより行った。得られた複合体の水素放出特性は、He 気流中での昇温脱離(TPD)測定により検討した。また、573 K で水素放出を行った後、1.5 MPa の水素加圧下 423 K で水素吸蔵を行い、水素圧の減少から水素吸蔵速度を求めた。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に、MgH<sub>2</sub>、ボールミリングした MgH<sub>2</sub>、MgH<sub>2</sub>-PA 複合体(Mg/C = 1, 5 及び 10)の TPD 測定結果を示す。MgH<sub>2</sub> 単独でボールミリングした場合でも未処理の MgH<sub>2</sub> に比べ水素放出温度の低下が観測されたが、PA との複合化により水素放出温度がより低温化することが明らかとなった。この際、PA の添

加量が触媒的な量(Mg/C = 5, 10)であっても低温化が起こった。これは、LiH-PA 複合体において化学量論量(Li/C = 0.5)のポリアセチレンの添加が必要であったのと異なる結果であった。LiH-PA 複合体では水素放出時の生成物が xLi<sup>+</sup>・[(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>x-</sup>と推測されているが、MgH<sub>2</sub>-PA 複合体(Mg/C = 5)における水素吸放出後の Mg 種を XRD により検討したところ、水素放出後は金属 Mg、水素化後は MgH<sub>2</sub> が観測された。したがって MgH<sub>2</sub>-PA 複合体において、PA は化学量論的に水素吸放出に関与するのではなく、H から Mg<sup>2+</sup> への電荷移動を促進するメディエーターとして機能しているものと考えられる。

次に、Mg/C = 5 の組成で調製した炭素材料(PA, グラファイト, フラーレン)と MgH<sub>2</sub> の複合体の水素吸放出特性を比較した。いずれの炭素材料にも水素吸放出の促進効果が見られたが、MgH<sub>2</sub>-PA が最も低温で水素を放出し、水素吸蔵速度も最も高かった。XRD により MgH<sub>2</sub>-炭素材料複合体中の MgH<sub>2</sub> 粒径を比較したところ、添加した炭素材料によらず 10 ~ 12 nm であり、粒子径が同程度であったことから、水素吸放出能の差異は炭素材料が粉砕助剤となることで生じた Mg 種の粒径の違いに由来するものではなく、電荷移動を促進する能力の差異に由来するものと推測された。

- 1) M. Paskevicius, H. Tian, D. A. Sheppard, C. J. Webb, M. P. Pitt, E. M. Gray, N. M. Kirby, C. E. Buckley, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1157 (2011)
- 2) 吉田, 奥山, 齋藤, 内藤, 第 109 回触媒討論会 B, 1B03 (2012)

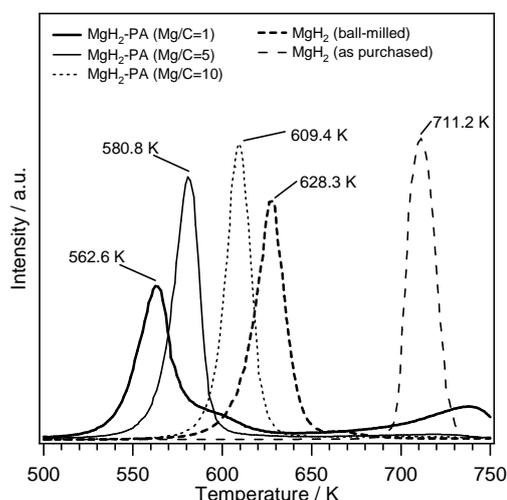


Fig. 1. H<sub>2</sub>-TPD profiles for MgH<sub>2</sub> and MgH<sub>2</sub>-PA composites.

# ポリパラフェニレンと水素化リチウムの複合化による新規水素貯蔵材料の開発とその反応機構の検討

(神奈川大) 森<sup>もり</sup> 吉永<sup>よしりのり</sup>・大野<sup>おおの</sup> 直道<sup>なおみち</sup>・古屋<sup>ふるや</sup> 圭<sup>けい</sup>・吉田<sup>よしだ</sup> 暁<sup>あきひろ</sup>・内藤<sup>ないとう</sup> 周<sup>しゅう</sup> 式<sup>いち</sup>

本研究では新規水素貯蔵材料の開発を目指して、LiH とポリパラフェニレンの複合体を調製し、その水素吸放出特性を検討した。LiH とポリパラフェニレンを複合化することによりピーク温度 700 K で 6.03 wt%の水素が放出された。また、573 K, 5 h 保持の条件での水素放出量は 2.76 wt%であり、繰り返し特性を有することが明らかとなった。

水素貯蔵材料・ポリパラフェニレン・水素化リチウム

naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

我々は既に LiH とポリアセチレンの複合体が水素吸放出能を持つことを見出しており、その機構として LiH-ポリアセチレン複合体の LiH の H の電子がアセチレンに移動することにより水素が吸放出されることを明らかにした<sup>1)</sup>。本研究では新規水素貯蔵材料の開発を目指し、ポリアセチレン同様の共役系炭化水素ポリマーであるポリパラフェニレン(PPP)と LiH の複合体を調製し、その水素吸放出能と反応機構を検討した。

## 2. 実験

CuCl<sub>2</sub> と AlCl<sub>3</sub> の存在下でベンゼンを酸化重合して得た PPP と水素化リチウムを Li: C = 1: 2 のモル比となるように計量し、遊星ボールミルにて 1 MPa のアルゴン雰囲気下でミリングをすることで LiH-PPP 複合体を調製した。得られた複合体試料は昇温脱離(TPD)測定により水素放出特性の検討を行った。水素化は 3 MPa の水素加圧下 523 K で行った。繰り返し特性の検討は 573 K で 5 h 保持の条件で水素放出を行い、初めの水素放出を 0 サイクル、その後、水素化した試料の測定を 1 サイクル目とした。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に LiH, PPP 及び LiH-PPP 複合体の TPD 測定結果を示す。LiH 及び PPP 単独では 823 K までに大きな水素放出は観測されないのに対し、複合体では 700 K に水素放出ピークが観測され、823 K までに 6.03 wt%の水素が放出された。この結果から、LiH-PPP 複合体が新たな水素貯蔵材料となる可能性が示唆された。

そこで、LiH-PPP 複合体による 573 K までの可逆的水素吸放出能を検討した。Fig. 2 に各サイクルの水素放出量を示す。1 サイクル目で 2.76 wt%の水素放出が観測され、その後のサイクルにおいても水素

放出量は徐々に低下するものの、8 サイクル目においても 1 サイクル目の 77%の水素を放出した。したがって、LiH-PPP 複合体は可逆的な水素吸放出能を有することが明らかとなった。また、緒言で述べた LiH-ポリアセチレン複合体では 0 サイクル目の水素放出量が 1 サイクル目の放出量より多い結果が得られているが、LiH-PPP 複合体では、0 サイクル目比べて 1 サイクル目以降で多量の水素が放出されることから、0 サイクル目の TPD 測定後の水素化過程で、Li 種だけでなく PPP の部分的な水素化が起こり、これと Li 種との複合体が可逆的な水素吸放出能を示すものと考えられる。

1) 吉田, 奥山, 斎藤, 内藤, 第108回触媒討論会A, 1E31 (2011)

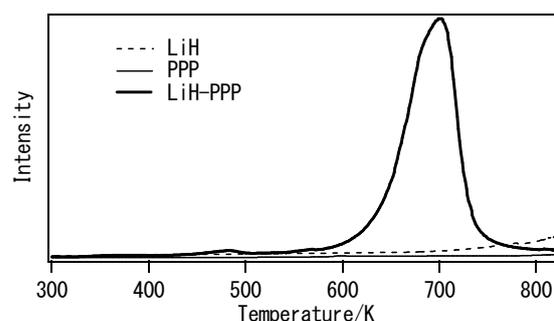


Fig. 1 LiH, ポリパラフェニレン(PPP), LiH-ポリパラフェニレン(Li-PPP)の H<sub>2</sub>-TPD.

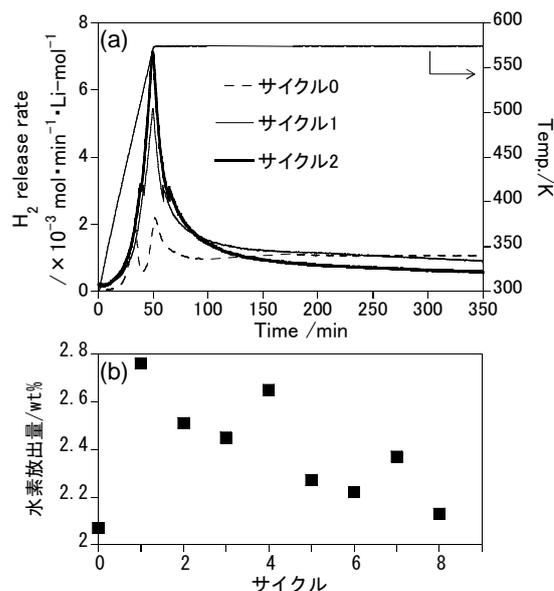


Fig. 2 573 K, 5 h 保持条件での LiH-ポリパラフェニレン複合体からの水素放出((a)H<sub>2</sub>-TPD, (b)各サイクルでの水素放出量).

## 種々の担持 8-10 族金属触媒による酢酸水溶液からの水素生成反応における金属粒子径依存性

(神奈川大) 野澤<sup>のざわ</sup> 寿章<sup>としあき</sup>・水越<sup>みずこし</sup> 優一<sup>ゆういち</sup>・吉田<sup>よしだ</sup> 暁弘<sup>あきひろ</sup>・内藤<sup>ないとう</sup> 周式<sup>しゅうしち</sup>

種々の担持 8-10 族金属触媒による酢酸水溶液から液相改質反応を検討した。Ru/TiO<sub>2</sub> 及び Rh/TiO<sub>2</sub> は酢酸の転化率で高い値を示したが、メタン化によりメタンが多量に副生した。改質反応の Ru 粒子径依存性を検討したところ、Ru 粒子径の小さい触媒はメタン化を抑制し、水素と二酸化炭素が選択的に生成することが明らかとなった。

酢酸・液相改質・粒子径効果

naitos@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

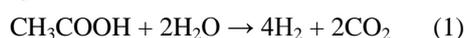
現在、代替エネルギー源として水素が注目されており、持続可能資源であるバイオマスを原料とした水素製造が重要な研究課題となっている。バイオマス由来物質はその多くが液体及び固体であり、気化プロセスが不要で、低温で反応を行える液相改質は省エネルギー化が図れ、バイオマス由来物質からの水素製造に適した方法である。本研究では、種々の担持 8-10 族金属触媒を用いた酢酸水溶液からの液相改質反応を行い、活性や選択性の差異を検討した。Ru 触媒に関しては担持金属粒子径効果も検討した。

## 2. 実験

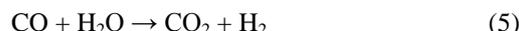
TiO<sub>2</sub> 担持 8-10 族金属触媒は含浸法により調製した。Ru, Rh, Ir, Pt の担持量は 5 wt% として、Ru 粒子径依存性の実験では Ru 担持量を 0.1-5.0 の範囲で調製した。反応の前処理として触媒を 623 K で 5 時間水素還元した。反応溶液には 1 vol% 酢酸(AcOH)水溶液 80 mL を使用し、ステンレス製オートクレーブ中、473 K で反応を行った。気相成分は TCD-GC で、液相成分は FID-GC で分析を行い、触媒のキャラクタリゼーションとして H<sub>2</sub>, CO 化学吸着量測定, TEM, XPS, FT-IR を行った。

## 3. 結果と考察

種々の 8-10 族金属触媒上、473 K, 1 vol% AcOH 80 mL 液相反応 10 時間後の生成物量と AcOH 転化率を Table 1 に示す。5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> は AcOH 転化率が最も高く (78.3%), 次いで Rh/TiO<sub>2</sub> > Ir/TiO<sub>2</sub> > Pt/TiO<sub>2</sub> という序列になった。しかし、高活性を示した Ru や Rh は H<sub>2</sub> 選択率が CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> よりも低く、CH<sub>4</sub> が多量に副生した。5 wt Ru/TiO<sub>2</sub> の反応の経時変化を見ると (Fig. 1(a)), 反応初期では H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が主生成物であることから、酢酸の改質反応(1)が進行すると考えられる。



しかし、反応経過ともに H<sub>2</sub> の生成速度は減少し、CH<sub>4</sub> の生成速度が増大した。反応後期は生成した H<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> のメタン化(2)及び AcOH の水素化による AcH の生成(3)、続く分解(4)により CH<sub>4</sub> が生成していることが考えられる。また、CO は水性ガスシフト(5)により急速に CO<sub>2</sub> へと転換する。

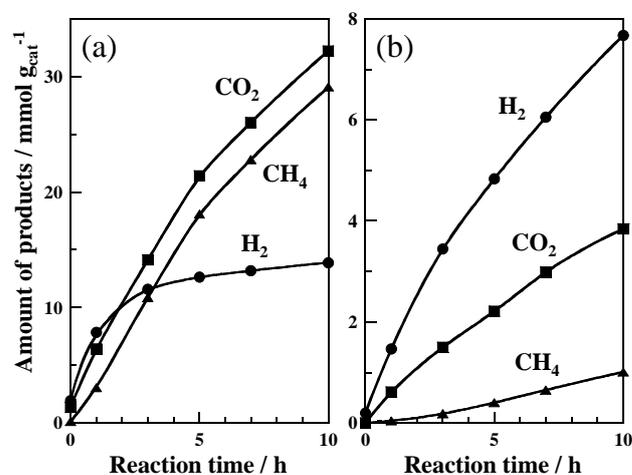


高活性を示した Ru 触媒において、Ru 粒子径依存性を検討した。5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>(a)とは異なり、0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>(b)では、改質反応が選択的に進行し、副反応は大きく抑制された。H<sub>2</sub>, CO 化学吸着量測定, TEM 観測を行ったところ、0.5 wt% Ru 触媒の方が、Ru 粒子径が小さいことが確認され(5 wt% Ru = 5.4 nm, 0.5 wt% Ru = 1.4 nm), さらに XPS 測定から、0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> の Ru の電子状態は 5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub> のものと変化することが確認された(Ru<sup>δ+</sup>/Ru<sup>0</sup> 強度比, 5 wt% Ru = 0.26, 0.5 wt% Ru = 0.80)。粒子径の制御による電子状態の変化が副反応を抑制し、改質反応を選択的に進行することが考えられる。

Table 1. 酢酸液相改質反応 10 時間後の結果

触媒*1	生成量 / mmol g <sup>-1</sup>			転化率 / %
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Ru/TiO <sub>2</sub>	13.9	32.2	29.1	78.3
Rh/TiO <sub>2</sub>	20.0	21.5	13.7	45.1
Ir/TiO <sub>2</sub>	2.0	1.3	1.0	4.1
Pt/TiO <sub>2</sub>	1.7	-*2	-*2	3.8

\*1 金属担持量: 5 wt%, \*2 検出限界

Fig. 1. 1 vol% 酢酸液相改質反応(473 K)における経時変化, (a) 5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>, (b) 0.5 wt% Ru/TiO<sub>2</sub>.

# CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 KNO<sub>3</sub> 添加 Pt, Co, Cu 触媒上での NO<sub>x</sub> 貯蔵還元挙動の比較

(神奈川県) 伊藤 哲・渡邊 嶺・梶山 貴大・崎山 佳那子・吉田 暁弘・  
内藤 周式

CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 Pt-K, Co-K, Cu-K 触媒上での NO<sub>x</sub> 貯蔵還元挙動を比較した。その結果, Pt-K/CeO<sub>2</sub> 触媒が, 最も高い NO<sub>x</sub> 貯蔵還元能と耐久性を示した。Pt を卑金属の Co や Cu に代えた場合, Co では酸化過程で良好な触媒挙動を示したのに対し, Cu では還元過程で良好な挙動を示した。

NO<sub>x</sub> 貯蔵還元触媒・in-situ XPS・Pt 代替触媒  
naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周式)

## 1. 緒言

我々は既に, ナノベルト構造を持つカリウムチタネート(K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>:KTN)を担体として, Pt-K を担持させた触媒(Pt-K/KTN)が 350°Cにおける NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応で高い NO<sub>x</sub> 貯蔵能(2.3 mmol/g)を示すことを報告している<sup>1)</sup>。そこで本研究では, 更に NO<sub>x</sub> 貯蔵容量が多く高活性であり, 耐久性に優れた触媒の開発や性能の良い Pt 代替触媒の開発を目指し, CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 Pt-K, Co-K, Cu-K 触媒を調製し, NO<sub>x</sub> 貯蔵還元挙動の比較を行った。

## 2. 実験

CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 Pt-K, Co-K, Cu-K 触媒は, 含浸法により調製した。Pt 金属の担持量は 1.5 wt%, Co 及び Cu 金属の担持量は 5 wt% とした。触媒の NO<sub>x</sub> 貯蔵還元能は, 固定床常圧流通系パルス反応装置を用いて評価した。反応温度 350°C で触媒 0.1 g を初期還元後, O<sub>2</sub> と NO/He 混合ガスを流すことで NO<sub>x</sub> の貯蔵を行い, 次に H<sub>2</sub>/He 混合ガスを流すことで触媒の NO<sub>x</sub> 還元特性を調べた。触媒の分析は XRD, BET, in-situ XPS, FT-IR, TEM 観察等で行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 Pt-K, Co-K, Cu-K 触媒上での 350°Cにおける NO<sub>x</sub> 貯蔵過程, Fig. 2 にはそれに続く NO<sub>x</sub> 還元過程の経時変化を示す。Pt-20wt%K/CeO<sub>2</sub> 触媒と Pt-20wt%K/ZrO<sub>2</sub> 触媒の NO<sub>x</sub> 貯蔵量を比較すると ZrO<sub>2</sub> 担持触媒(1.3 mmol/g)の方が CeO<sub>2</sub> 担持触媒(1.1 mmol/g)よりも高い NO<sub>x</sub> 貯蔵容量を持つことが分かった。しかし, ZrO<sub>2</sub> 担持触媒では, 貯蔵/還元サイクルを繰り返すと, NO<sub>x</sub> 貯蔵量が大きく減少してしまうのに対し, CeO<sub>2</sub> 担持触媒では, 貯蔵/還元サイクルを繰り返しても NO<sub>x</sub> 貯蔵量は減少することなく高い触媒耐久性を示した。また, ZrO<sub>2</sub> 担持触媒では K の添加量を増やしても NO<sub>x</sub> 貯蔵量はほとんど変化しないのに対し, CeO<sub>2</sub> 担持触媒の場

合, K の添加量を増やすことで NO<sub>x</sub> 貯蔵量の劇的な増加が観測され, KTN 担持触媒の NO<sub>x</sub> 貯蔵量に匹敵する高い容量(2.2 mmol/g)であった。各過程における in-situ XPS の結果から CeO<sub>2</sub> 担持触媒では, 貯蔵過程では PtCeO<sub>3</sub>, 還元過程では KCeO<sub>2</sub> の複合酸化物の形成が高性能の原因であることが示唆された。次に Pt を卑金属の Co や Cu に代えて, NO<sub>x</sub> 貯蔵還元挙動を比較検討した。Co や Cu 触媒でも Pt 触媒と同様に NO<sub>x</sub> の貯蔵及び還元反応が進行した。Pt 触媒の挙動と比較して, 酸化/還元のレスポンスは遅くなるものの Co では酸化過程がすみやかに進行したのに対し, Cu では還元過程で良好な挙動を示した。

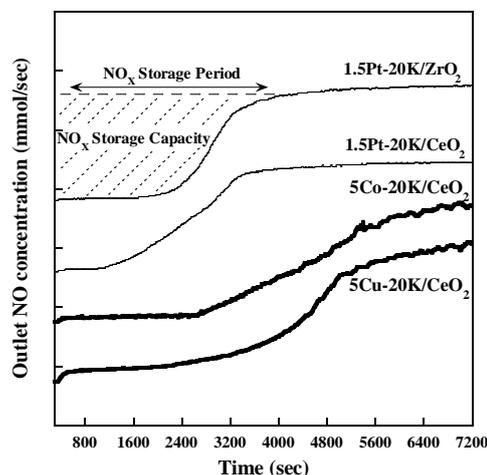


Fig. 1. Time courses of outlet NO concentration during isothermal NO<sub>x</sub> storage tests at 350°C.

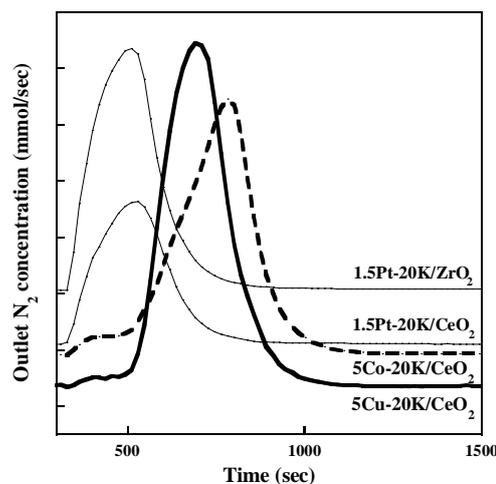


Fig. 2. Time courses of outlet N<sub>2</sub> concentration during isothermal NO<sub>x</sub> reduction tests at 350°C.

1) W. Shen, A. Nitta, Z. Chen, T. Eda, A. Yoshida, S. Naito, *J. Catal.*, **280**, 161 (2011).

## 担持 8-10 族金属触媒上でのエタノールからの 1-ブタノール合成における最適反応条件の探索とエタノールと 2-プロパノールを原料とする C5 化合物の合成

(神奈川大) 鈴木 洋平・三橋 達也・吉田 暁弘・内藤 周式

種々の担持 8-10 族金属触媒上でのエタノールから C4 化合物の 1-ブタノール合成について検討し、Ir/ZrO<sub>2</sub> が 1-ブタノール合成に最も優れた触媒であることを明らかにした。Ir/ZrO<sub>2</sub> を用いて金属担持量、反応温度の最適化による 1-ブタノール選択性の向上についても検討した。さらに、同様の反応条件でエタノールと 2-プロパノールから選択的に C5 化合物が得られることを明らかとした。

エタノール・アルドール縮合・1-ブタノール  
naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤 周式)

## 1. 緒言

将来、枯渇する可能性が危惧されている石油にかわり、資源的制約のない新たな炭素資源として、バイオマスが注目されている。特に糖類の発酵で安価に得られるバイオエタノールが有望視され、その石油価格の影響を受けないという特徴から、従来のエチレンやプロピレン等の石油化学原料に代わって、エタノールを基礎原料とする化学品合成が注目されつつある。そこで、本研究では種々の担持 8-10 族金属触媒によるエタノールから 1-ブタノールを合成する反応を検討し、活性と選択性の支配因子を検討した。

## 2. 実験

各種触媒は含浸法により調製した。この際、金属担持率は 5 wt% とした。触媒 0.15 g の反応前処理として 523 K で 1h 水素還元を行った。反応はステンレス製オートクレーブに無水エタノール 10 mL を導入し、473 K で行った。Ir/ZrO<sub>2</sub> では 423, 523 K でも反応を行った。C5 化合物合成はエタノール(7.5mL)と 2-プロパノール(7.5 mL)の混合溶液を用いて反応を行った。気相生成物の分析は TCD-GC、液相生成物の分析は FID-GC を用いた。

## 3. 結果と考察

種々の 8-10 族金属を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した触媒で、エタノールからの C4 化合物の合成に対する活性金属種のスクリーニングを行った。Table 1 に反応結果を示す。Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では気相で水素、液相で 1-ブタノールが主生成物となった。これはエタノールの脱水素により水素とアセトアルデヒドが生成し、アセトアルデヒドのアルドール縮合生成物が逐次的に脱水及び水素化され 1-ブタノールが生成したと考えられる。一方、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では気相で CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> が多量に副生した。これらはアセトアルデヒドの分解とそれに続く水性ガスシフト反応によるものと考え

られる。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではエタノール転化率及び液相生成物量も低く低活性であった。以上の結果から、Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高いエタノール転化率を示すとともに、1-ブタノールの生成物量も多かったことから、本反応に対し Ir 金属が優れた触媒となることがわかった。

次に、種々の担持 Ir 触媒を用いて担体効果の検討を行った。Ir/ZrO<sub>2</sub> では、CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> の副生が少なく、1-ブタノールが高選択的に得られた。そこで、5wt% Ir/ZrO<sub>2</sub> を用いて反応温度依存性を検討した。EtOH 転化率は温度とともに上昇し、1-BuOH の生成量は 200°C で最大になった。一方、200°C 以上の温度では、エタノールと 1-ブタノールの逐次反応により C6 化合物の生成量が増加し、1-BuOH の収率が低下することが明らかとなった。

さらにエタノールを主原料とし、C4 以外の有用化合物の合成を目指し、5wt% Ir/ZrO<sub>2</sub> 触媒を用いて、エタノールと 2-プロパノールを混合した溶液で反応を行った。エタノールのみの反応では C4 化合物である 1-ブタノールが高選択的に得られたのに対して、この反応では、C4 化合物はほとんど生成せず、2-プロパノールの脱水素により生成したアセトンと C5 化合物の 2-ペンタノン、2-ペンタノールが生成した。これは、系中に多量にアセトンが存在することから、エタノールの脱水素により生成したアセトアルデヒド同士の縮合よりもアセトアルデヒドとアセトンの縮合が優先的に進行し C5 化合物が生成したと考えられる。

Table 1 反応 24 時間後の各生成物量(mmol)

触媒	各生成物量(mmol)						Conv. (%)
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	AcOEt	1-BuOH	C6	
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.6	13.6	12.0	2.5	15.9	0.6	37.9
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0	3.4	2.5	3.0	14.6		35.1
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.0	39.0	4.7	0.2	6.2		32.1
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	7.3	5.8	1.4	9.3		20.1
Ir/ZrO <sub>2</sub>	12.9	1.1	0.6	3.1	13.4	1.3	31.0
Ir/TiO <sub>2</sub>	10.0	0.9	0.6	1.1	8.1		17.3
Ir/MgO	9.3	0.8	0.3	1.4	9.6		14.5
Ir/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2.2			0.6	0.8		2.3
Ir/ZrO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	19.5	2.1	2.0	5.2	13.3	2.9	36.9

a: 反応温度 423 K b: 反応温度 523 K

# NNO 型 $\beta$ -ketimine 配位子を有する固定化鉄錯体の構造と酸化触媒特性

(神奈川大) 中澤 順・明石 昂大・引地 史郎

NNO 型配位子をシリカに固定し、鉄錯体触媒を調製した。L:Fe 比は SBA-15 を担体とした場合約 1:1、アモルファスシリカの場合約 2:1 と変化した。過酸化水素によるアルケンへの酸素添加活性は、アモルファスシリカを担体としたものよりも SBA-15 を担体としたものの方が高活性であった。錯体構造や分散度に担体構造が影響したと考えられる。

鉄錯体触媒・固定化・酸化触媒・活性点構造制御・メソポーラスシリカ

jnaka@kanagawa-u.ac.jp (中澤順)

## 1. 緒言

1 級アミンとカルボニル化合物の脱水縮合により得られる Schiff 塩基配位子は、目的とする反応に応じた触媒活性点の分子設計が容易に行えることから、均一系金属錯体触媒における配位子として重用されている。そこで当研究室では、より実用的な不均一系触媒反応への展開を念頭において、Schiff 塩基配位子を用いた新規固定化錯体触媒の開発を行っている<sup>1)</sup>。本研究では  $\beta$ -ジケトンとエチレンジアミン誘導体の脱水縮合により生成する NNO 型-ケチミナト配位子<sup>2)</sup>を用いてシリカ担体固定化鉄錯体触媒を開発し、担体の構造と触媒活性点となる表面錯体種の構造および酸化触媒特性の相関について検討した。

## 2. 実験

N-(3-トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンとアセチルアセトンをつトルエン中で加熱還流することにより NNO 型  $\beta$ -ケチミナト配位子-シラノールエステル **L** を合成した。これをトルエン中でシリカゲル担体 (アモルファスシリカ (=  $\text{SiO}_2$ ) またはメソポーラスシリカ (= **SBA-15**)) と加熱還流することにより配位子を担体に固定し、さらに  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{NH}$  を作用させることで、残留シラノール基のトリメチルシリル基によるエンドキャップを施すことで  $\text{SiO}_2^{\text{L}}$  または **SBA**<sup>L</sup> を得た。調製した配位子固定化担体を THF に懸濁させ、脱プロトン化剤である *n*BuLi を作用させた後に  $\text{FeCl}_3$  を添加することで固定化鉄錯体触媒 **Fe/SiO**<sub>2</sub><sup>L</sup> または **SBA**<sup>L</sup> を調製した。

触媒活性試験として、MeCN 溶媒中で 30% 過酸化水素水を酸化剤とするシクロヘキサンの酸化反応を行った。酸化生成物は GC により定量した。

## 3. 結果と考察

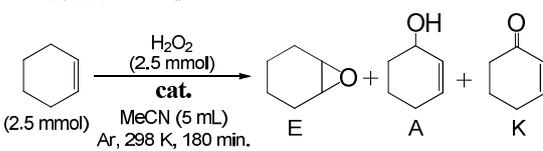
本ケチミナト配位子は -1 価アニオン性 3 座キレートであることから金属カチオンに対する親和性が高

い。そこで担体上への Fe : L = 1 : 2 の組成からなる配位飽和な表面錯体種の生成を抑制するには、配位子固定密度を制御する必要がある<sup>1)</sup>。そこで高い比表面積 (= 714  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) を有するアモルファスシリカを担体として、単位質量あたりの配位子固定量 *x* (*x* = 0.11, 0.63  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) を変化させた  $\text{SiO}_2^{\text{L}}$  を調製してこれらに Fe(III) を導入したところ、*x* の多少によらず **Fe/SiO**<sub>2</sub><sup>L</sup> における表面錯体種の組成は Fe : L = 1 : 2 であった。一方同程度の比表面積 (= 578  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) を有するメソポーラスシリカを担体とした場合、L の固定量は 0.08  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  であるにも関わらず、これに鉄を導入した **Fe/SBA**<sup>L</sup> では Fe : L = 1 : 1 であった。これは比較的平滑な細孔壁を有している **SBA-15** では L の分散度が高く、担体表面に孤立した鉄錯体が選択的に形成されるものと考えられる。

嫌気下におけるシクロヘキサンの酸化反応に対する活性を比較したところ、**Fe/SBA**<sup>L</sup> が最も高い触媒回転数を示した (表 1)。固定化鉄錯体触媒では、いずれの担体の場合にもアリル酸化が優先的に進行した。この反応選択性は、液相均一系において配位子を持たない  $\text{FeCl}_3$  を触媒とした場合とは異なっていた。また **SBA**<sup>L</sup> は触媒活性を示さないこと、さらに **Fe/SBA**<sup>L</sup> からの Fe の溶出が認められなかったことより、担体表面の  $[\text{Fe}(\text{L})]^{2+}$  が触媒活性点として機能していることが確認された。

本発表では触媒反応における添加剤の効果等についても併せて報告する予定である。

表 1. 触媒活性の比較



cat. <sup>a</sup>	L / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Fe / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	TON	E/(A+K)
<b>Fe/SiO</b> <sub>2</sub> <sup>L</sup>	0.63	0.31	1.0	0.68
<b>Fe/SiO</b> <sub>2</sub> <sup>L</sup>	0.11	0.05	4.4	0.54
<b>Fe/SBA</b> <sup>L</sup>	0.08	0.08	8.9	0.40
$\text{FeCl}_3$	none	—	4.8	1.7

<sup>a</sup> 触媒量; **Fe/SiO**<sub>2</sub><sup>L</sup>: 100 mg, **Fe/SBA**<sup>L</sup>: 60 mg,  $\text{FeCl}_3$ : 5  $\mu\text{mol}$  (液相均一系)

1) 明石, 武井, 石橋, 中澤, 引地, 第 106 回触媒討論会 A, 3I24 (2010)

2) Y. Yamaguchi, H. Ando, M. Nagaya, H. Hinago, T. Ito, M. Asami, *Chem. Lett.* **40**, 983 (2011)

## メソポーラスアルミナおよびメソポーラスセリア担持 Rh 触媒上での CO の水素化反応

(神奈川大) 新垣 知次・吉田 曉弘・内藤 周弼

種々のメソポーラス酸化物担持 Rh 触媒上で CO 水素化反応を行い、C2 含酸素化合物の選択的合成について検討した。選択性は担体の種類、細孔の有無に依存し、メソポーラス触媒は非メソポーラス触媒よりも高い選択性を示した。各触媒上での CO の吸着状態の変化を比較検討するために FT-IR 測定により表面吸着種を観測した。

CO 水素化・Rh・メソポーラスアルミナ・メソポーラスセリア・C2 含酸素化合物  
naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤周弼)

## 1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇が危惧される中、バイオマスや廃プラスチック等から合成ガスを製造する方法が開発されており、得られた合成ガスを原料とした化石燃料に依存しない各種燃料や化学製品の製造が期待される。本研究では、メソポーラスアルミナ(MA)およびメソポーラスセリア(MC)担持 Rh 触媒を用いて、CO の水素化反応を行い、燃料や化学原料となる C2 含酸素化合物の選択的合成を目指し、選択性や活性に対するメソ細孔の効果について検討を行った。

## 2. 実験

MA は P123 をソフトテンプレートとして、MC は KIT-6 をハードテンプレートとしてメソポーラス構造を付与した酸化物を合成し、それぞれ incipient wetness 法および含浸法により Rh を担持した。Rh の担持率は 4wt% とした。比較試料としてメソ孔の無い触媒(4wt% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4wt% Rh/CeO<sub>2</sub>)も調製した。反応には閉鎖循環系反応装置を用いた。触媒は反応前に 200 Torr の H<sub>2</sub> 雰囲気下にて 573 K または 773 K で 3 時間還元した。反応温度 473 K, H<sub>2</sub>/CO 比=2 で反応を行い、触媒の性能を比較した。生成物の分析には TCD, FID ガスクロマトグラフィーを用いた。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, TEM, FT-IR, CO 化学吸着, 物理吸着測定を行った。

## 3. 結果と考察

Table. 1 に各触媒での CO 水素化反応結果を示す。

Table. 1 各触媒での CO 水素化反応(473 K, 380 min)

Catalyst	particle size / nm	Amount of products / $\mu\text{mol}$								C2+Oxy Selec/ %
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	MeOH	C2+Oxy	
Rh/MA	1.39	49.1	10.2	22.5	13.5	7.4	5.4	5.7	7.3	6.0
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.78	64.1	16.4	22.7	14.4	8.1	6.5	4.0	5.3	3.7
Rh/MC	1.83	9.5	4.2	3.9	2.1	1.3	0.8	1.2	13.9	37.8
Rh/CeO <sub>2</sub>	2.73	28.0	8.3	8.7	5.0	3.1	1.7	3.2	14.7	19.6

Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では、炭化水素(C1~C6)の生成量が多く、C2 含酸素化合物(C2+Oxy)の選択性は 3.7% と低かった。それに対して Rh/MA 触媒は C2+Oxy 選択性は 6.0% と増加したが、メソ構造化の著しい効果は観測されなかった。一方、Rh/CeO<sub>2</sub> では C2+Oxy 選択性は 19.6% となり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の時よりも高い値となった。さらにメソ構造を付与すると選択性は約 2 倍の 37.8% となり、C2+Oxy 選択性が著しく向上した。CO 化学吸着測定の結果より、Rh/CeO<sub>2</sub> に比べて Rh/MC 上ではより微細な Rh 粒子が生成することが明らかとなり、これが選択性に影響を与えたと考えられる。

還元処理した各触媒上に CO を導入し、昇温過程を FT-IR で観測した。室温と 473 K 昇温後のスペクトルを Fig.1 に示す。両触媒とも 2060 cm<sup>-1</sup> 付近の linear 型吸着 CO 種のピークが最も強く観測された。Rh/CeO<sub>2</sub> では 1693 cm<sup>-1</sup> の炭酸塩のピーク、Rh/MC では 1968 cm<sup>-1</sup> の bridge 型と 1784 cm<sup>-1</sup> の three fold hollow 型のピークも強く観測された。Rh/MC で観測された二つのピークは Rh/CeO<sub>2</sub> ではほとんど観測されなかった。したがって、メソ構造化により微細な Rh 粒子が生成したことに伴い、Rh/MC では Rh/CeO<sub>2</sub> とは吸着 CO 種の状態が異なっており、これが高い C2 含酸素化合物選択性の発現に寄与したものと考えられる。

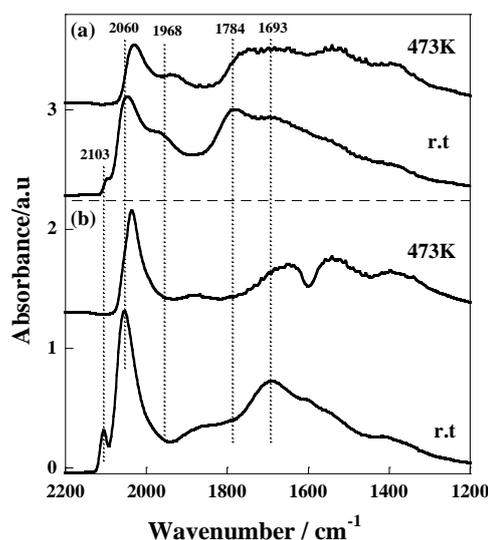


Fig. 1 FT-IR による各触媒の CO-TPD 測定  
(a) Rh/MC, (b) Rh/CeO<sub>2</sub>

不均一系不斉触媒調製のためのメソポーラスシリカ細孔内への  
ペプチド導入法の開発

(神奈川大) 佐藤 隆介・吉田 暁弘・内藤 周弐

SBA-15 の細孔内にペプチドを修飾する手法として、N-カルボン酸無水物のリビング重合法とペプチド固相合成法を検討した。得られたペプチド修飾 SBA-15 の機能を検討したところ、ポリアラニン修飾 SBA-15 が Juliá-Colonna エポキシ化反応において高いエナンチオ選択性を示した。また、多様なアミノ酸からなるペプチドの細孔内形成を試み、アスパラギン酸とプロリンから成るジペプチドを修飾した SBA-15 の触媒機能について検討した。

メソポーラスシリカ・ポリペプチド修飾・Juliá-Colonna エポキシ化

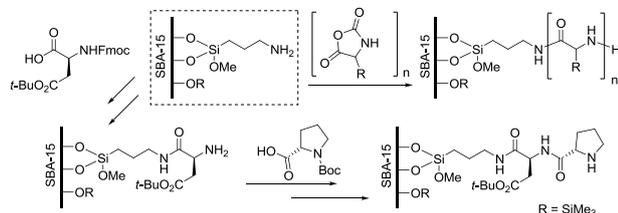
naitos01@kanagawa-u.ac.jp (内藤 周弐)

## 1. 緒言

メソポーラスシリカは、触媒や吸着剤として幅広い応用が期待される物質であるが、その表面は化学的な反応性に比較的乏しく、親水性の高いシラノール基に覆われていることから、細孔内環境の制御やそれ自身での機能発現には限界がある。本研究では、メソポーラスシリカの機能性向上と細孔特性のチューニングを目指して、細孔内で N-カルボン酸無水物のリビング重合法およびペプチド固相合成法によるペプチド鎖の導入について検討した。

## 2. 実験

メソポーラスシリカへのポリペプチドの導入は、細孔内をアミノ基で修飾した SBA-15 と活性化したアミノ酸である NCA を、脱水 THF またはピリジン中でリビング重合させることにより行った (Scheme 1 上)。NCA は、各種アミノ酸 (フェニルグリシン (Phg), プロリン (Pro), アラニン (Ala)) とトリホスゲンの反応により合成した。



Scheme 1

またペプチド固相合成法の手法を用いて、メソポーラスシリカ細孔内へのジペプチドの修飾を試みた。Scheme 1 の下段に示すように SBA-15 のアミノ基に対し、ペプチド縮合剤を用いてアミノ酸を逐次的に縮合させることで合成した。得られた Pro-Asp-SBA-15 のペプチド修飾量を CHN 元素分析により算出したところ、0.26 mmol/g となった。

## 3. 結果と考察

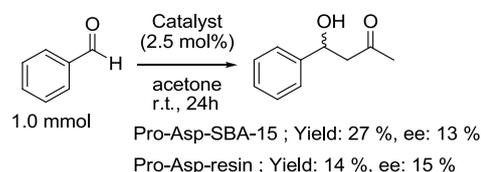
リビング重合法で合成したポリペプチド修飾 SBA-15 を用いて Juliá-Colonna エポキシ化反応の検討を行った。数平均重合度が約 30 の各ポリペプチド修飾 SBA-15 を用いて反応を行ったところ、ポリアラニン修飾 SBA-15 にて 82% の光学活性体過剰率 (ee) が観測されたものの、その他のポリペプチド修飾 SBA-15 ではラセミ体しか得られなかった (Table 1)。本反応ではポリペプチド鎖の  $\alpha$  ヘリックス構造が多点的な水素結合により基質と H<sub>2</sub>O を固定し、これが不斉誘導につながるということが明らかとなっている。今回使用したポリペプチド中ではポリアラニンだけが  $\alpha$  ヘリックス構造を取りうることから、ポリアラニン修飾 SBA-15 のみが高い ee を示したと考えられる。

また、固相合成法で合成した Pro-Asp-SBA-15 を用いて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 (Scheme 2)。その結果 Pro-Asp-SBA-15 において 72 時間で収率 27 % (ee 13 %) で生成物が得られ、不斉触媒反応が進行した。メソポーラスシリカへの固定化の影響を検証するため、アミノメチルポリスチレンレジンにジペプチドを修飾したもの (Pro-Asp-resin) を用いて反応の比較を行った。Pro-Asp-resin は、Pro-Asp-SBA-15 と同様の ee でアルドールを与えたが、収率はおよそ半分に低下した。これらの固定化担体を比較すると、アミノメチルポリスチレンレジンに比べて SBA-15 は表面積が極めて乏しいのに対し、アミノ基修飾 SBA-15 は広大な表面積を有することから、Pro-Asp-SBA-15 の方が Pro-Asp-resin に比べ基質のジペプチドの接近が容易であったため高い活性を示したものと推測される。

Table 1. 各ポリペプチド修飾 SBA-15 を触媒とした Juliá-Colonna エポキシ化

Catalyst	Yield (%)	ee (%)
SBA-15-poly(Ala) <sub>30</sub>	94	82
SBA-15-poly(Pro) <sub>30</sub>	98	0
SBA-15-poly(Phg) <sub>30</sub>	92	0

Scheme 2. ジペプチド修飾 SBA-15 を触媒としたアルドール反応



# ニッケル-*m*CPBA 錯体の酸化活性

(神奈川大) <sup>なかざわ</sup>中澤 <sup>じゅん</sup>順・<sup>てらだ</sup>寺田 <sup>しょうた</sup>昇太・<sup>やまだ</sup>山田 <sup>まさき</sup>将来・<sup>ひきち</sup>引地 <sup>しろう</sup>史郎

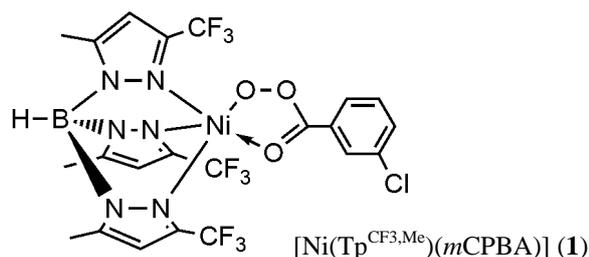
これまでに *m*CPBA を酸化剤とするアルカン酸化に対して、ニッケル錯体が触媒活性を示すことを報告している。単離・同定できた *m*CPBA が配位した Ni 錯体について、今回は機構解明を目的として外部基質に対するこの錯体の量論的な酸化反応活性を評価した。PPh<sub>3</sub> や PhSMe, アルケンに対してはほぼ定量的な酸素添加能を示し、アルカンに対しては水素原子引き抜きによる水酸化が進行した。

酸化反応・ニッケル錯体触媒・アシルペルオキシ種・反応機構

jnaka@kanagaw-u.ac.jp (中澤 順)

## 1. 緒言

金属-活性酸素種の構造および酸化活性に関する知見は金属含有酸化酵素の機構解明や高機能触媒の開発のために非常に重要である。我々はこれまでに *m*-クロロ過安息香酸 (= *m*CPBA) を酸化剤としたアルカン酸化反応に対して、[Ni(Tp<sup>Me2</sup>)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>] (Tp<sup>Me2</sup>=hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate) が触媒活性を示す事を報告している<sup>1)</sup>。さらに支持配位子の Me 基を CF<sub>3</sub> 基に置換した系において、他の配位子では熱的に不安定であった *m*CPBA を配位子とした反応中間体錯体 [Ni(Tp<sup>CF<sub>3</sub>,Me</sup>)(*m*CPBA)] (**1**) の単離・X 線結晶構造解析に成功した<sup>2)</sup>。今回は、本錯体の外部基質に対する量論的な酸化反応活性を生成物分析および UV-Vis 分光法による速度論的解析により評価することで反応機構の解明を目指した。



## 2. 実験

生成物分析は Ph-CF<sub>3</sub> (0.5 mL) 中 70°C にて錯体 **1** (10 μmol) と基質 (10 eq., シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン 125 eq.) を反応させ、Ph-NO<sub>2</sub> を内部標準として GC にて定量した。反応速度解析は 1 cm 角セル中の錯体 **1** (1 mM, 3 mL, ベンゼン又はトルエン溶液) に対し、Ar 下で各基質を導入することにより反応を開始し、錯体 **1** の吸収帯 (375 nm) の減衰を擬一次解析した。p-置換 PhSMe では -40°C にて基質濃度 (10~40 eq.) を変化させ、

Lineweaver-Burk plot により *k*<sub>2</sub> および *K*<sub>m</sub> を求めた。さらに無置換 PhSMe では温度を変化させて Δ*H*<sup>‡</sup> Δ*S*<sup>‡</sup> Δ*H*<sup>‡</sup> Δ*S*<sup>‡</sup> を求めた。また炭化水素基質に対しては温度 (50~80°C) および基質濃度 (100~400 eq.) を変化させて二次速度解析し、*k*<sub>2</sub> Δ*H*<sup>‡</sup> Δ*S*<sup>‡</sup> を求めた。

## 3. 結果と考察

錯体 **1** は PPh<sub>3</sub> や PhSMe に対しては -40°C で、またスチレンおよびシクロヘキセンに対しては 60°C でほぼ定量的な酸素添加生成物を与えた。PhSMe の酸化速度は基質濃度に対して Michaelis-Menten 型の依存性を示した。基質パラ置換基変化から、電子豊富な基質では前平衡の会合定数 (1/*K*<sub>m</sub>) および後続の酸化速度定数 (*k*<sub>2</sub>) とともに大きくなった。スチレンの反応は錯体 **1** および基質濃度に依存した二次反応であり、パラ置換基変化からこちらが親電子的な酸素添加であることが確認された。アルカンに対しては 60°C 以上で水素原子引き抜き反応が進行し、1,4-シクロヘキサジエン (CHD) および 9,10-ジヒドロアントラセン (DHA) からは脱水素生成物が得られた。CHD, DHA, キサンテンおよびフルオレンの反応速度はスチレンと同様に二次反応として解析でき、活性化エントロピーが負の値であることから、これら反応では **1** の O-O 均等開裂で生じる Ni<sup>II</sup>-O• ではなく、錯体 **1** 自身が活性種だと考えられる。これらの速度は基質の C-H 結合解離エネルギー (BDE) に依存しておらず、この四種の基質中で CHD の反応が早かった。これは活性点周辺の立体障害の影響と考えられる。70°C におけるシクロヘキサンの酸化では、シクロヘキサノールおよび逐次酸化にてシクロヘキサノンが生成した。この場合の反応速度は錯体 **1** の自己分解速度に近く、BDE の大きい基質では錯体 **1** の O-O 均等開裂で生じる Ni<sup>II</sup>-O• も関与する可能性がある。メチルシクロヘキサン酸化では、*m*CPBA は 3 級炭素を選択的に水酸化するのに対し、本錯体では 2 級炭素の水酸化も進行した。この結果は立体障害に囲まれた活性種の存在を示唆している。

1) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.*, ASAP (2013) DOI: 10.1039/C2DT32419A

2) 中澤, 引地, 第 45 回酸化反応討論会, 10-08 (2012); 中澤, 引地, 第 63 回錯体化学討論会, 3E-14 (2012)

## L-アルギニンを配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、 分子構造と抗菌活性

たかやまあきひこのみやけんじ ちからいしのりこ よしかわり えいよくさ ゆり  
(神奈川大・理) ○高山晃彦、野宮健司、力石紀子、吉川理絵、伊能小百合

### 〔目的〕

我々は、種々のアミノ酸を配位子とする銀(I)錯体の合成、構造解析および抗菌活性について調べてきた。アミノ酸銀(I)錯体には、Ag-O 結合のみの構造の Type I (例： $\{[Ag(DL\text{-asp})]_2\}_n$ )、O-Ag-O unit 及び N-Ag-N unit が交互に繰り返す構造の Type II (例： $\{[Ag(gly)]_2 \cdot H_2O\}_n$ )、N-Ag-O unit を繰り返す構造の Type III (例： $[Ag(L\text{-asn})]_n$ )、Ag-N 結合のみの構造の Type IV (例： $[Ag(L\text{-his})]_2$ ) の 4 種類の結合タイプが存在し、抗菌活性試験においてバクテリア、酵母、カビに対して広範囲のスペクトルの優れた抗菌性を示すことを報告している。<sup>1, 2)</sup> 本研究では、L-アルギニンを配位子とするポリマー性の銀(I)錯体  $\infty\{[Ag(L\text{-Harg})](NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}$  を合成し、抗菌性をバクテリア 4 種類 (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*) に対する最小発育阻止濃度 (MIC) により評価した。

### 〔方法および結果〕

硝酸銀と L-アルギニンを水中で反応させ、反応溶液にメタノールを加えて反応溶液を内部、ジエチルエーテルを外部溶媒とした vapor diffusion による結晶化を行い、無色透明板状結晶  $\infty\{[Ag(L\text{-Harg})](NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}$  を 44.6 % 収率で得た。単結晶 X 線構造解析の結果  $Ag^I$  とアミノ基の N 原子及びカルボキシ基の O 原子で配位した N-Ag-O 結合錯体であり、既に構造解析されている  $\infty[Ag(L\text{-asn})]_2$  と同様の結合タイプ (Type III) である事がわかった。隣接する分子の  $Ag^I$  との  $Ag \cdots Ag$  相互作用、 $NO_3^-$  との  $Ag \cdots O$  相互作用を含む 4 配位錯体であり、N-Ag-O 結合を繰り返すポリマーを形成していた。また、 $Ag \cdots Ag$  相互作用によって 2 次元シート構造を形成しており、 $NO_3^-$  はアルギニンの末端のグアニジウム基との水素結合及び  $Ag^I$  との  $Ag \cdots O$  相互作用によってシート構造間を繋ぐ役割をしていた。

$\infty\{[Ag(L\text{-Harg})](NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}$  の水分散液を用いてバクテリア、酵母、カビ類に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) で評価した。配位子の L-アルギニンは抗菌活性を示さなかったが、ポリマー性銀 (I) 錯体  $\infty\{[Ag(L\text{-Harg})](NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}$  は、バクテリア及び酵母の一部 (*S. aeruginosa*) に対して活性を示した。同一の N-Ag-O 結合 (Type III) を持つ  $\infty[Ag(L\text{-asn})]$  は広範囲のスペクトルの抗菌活性を示したのに対し、 $\infty\{[Ag(L\text{-Harg})](NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}$  は狭い範囲のスペクトルの抗菌活性であった。 $\infty\{[Ag(L\text{-Harg})](NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}$  は  $\infty[Ag(L\text{-asn})]$  と比較すると分子間、シート構造間で多様な水素結合や  $Ag \cdots O$  相互作用を形成しており、それが錯体の水に対する溶解性や抗菌活性の相違の原因と考えられる。

### 〔文献〕

- 1) K. Nomiyama, I. Azumaya, N. C. Kasuga and T. Kato, *Current Top. Biochem. Res.*, **10**, 1 (2008).
- 2) K. Nomiyama and H. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2483 (2002).

## L-ヒスチジンを配位子とするアニオン性三核銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

(神奈川大・理) <sup>のみやけんじ</sup>野宮健司、<sup>ちからいしのりこ</sup>○力石紀子、<sup>よしかわりえ</sup>吉川理絵、<sup>やなぎだこうすけ</sup>柳田貢助、<sup>いよく</sup>伊能  
<sup>さゆり</sup>小百合、<sup>たかぎよしたか</sup>高木由貴、<sup>たかやまあきひこ</sup>高山晃彦

### 目的

Ag<sup>I</sup> イオンに対する配位原子の種類および銀(I)錯体の配位子交換性が銀(I)錯体の抗菌性に大きな影響を及ぼし、特に Ag-O, Ag-N 結合のような比較的弱い結合の錯体がスペクトルの広い抗菌性を示すことを見出した。<sup>1)</sup> L-ヒスチジン (L-H<sub>2</sub>his) を配位子とした銀(I)錯体には、水溶性粉体 [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> 及び 2 種類の不溶性結晶 [Ag(L-Hhis)]<sub>n</sub>, [Ag<sub>2</sub>(D-Hhis)(L-Hhis)]<sub>n</sub> の計 3 種類が存在する。<sup>2), 3)</sup> 水溶性粉体 [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> は <sup>15</sup>N CP/MAS NMR、ESI-MS から二核錯体をベースとした水素結合によるポリマーと推定された。一方、不溶性結晶 [Ag(L-Hhis)]<sub>n</sub> は単結晶 X 線構造解析の結果、Ag-N 結合のみからなる左らせんポリマーであった。また [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> と [Ag(D-Hhis)]<sub>2</sub> の水溶液を混合して得られる [Ag<sub>2</sub>(D-Hhis)(L-Hhis)]<sub>n</sub> はアキラルな二核錯体が連結されたポリマーであった。<sup>3)</sup> 抗菌活性試験の結果、水溶性粉体 [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> は、バクテリア、酵母、カビ類に対し優れた抗菌活性を示し、不溶性結晶 [Ag(L-Hhis)]<sub>n</sub> 及び [Ag<sub>2</sub>(D-Hhis)(L-Hhis)]<sub>n</sub> も水溶性粉体 [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> には劣るがバクテリア、酵母、カビ類に対し、抗菌活性を示した。

本研究では、Ag<sub>2</sub>O と L-H<sub>2</sub>his をアルカリ性水溶液中 (pH 約 11) で反応させ、新規のアニオン性三核銀(I)錯体を合成し、構造解析及び抗菌活性試験を行い、既知の 3 種類のヒスチジンモノアニオン配位子による銀(I)錯体と比較したので報告する。

### 方法・結果・考察

Ag<sub>2</sub>O と L-H<sub>2</sub>his を水中で、モル比が 1 : 2 となるように反応させ、1 M NaOH aq. を用いて pH 約 11 に調整し、エタノールに再沈殿させることで白色粉体 “Na[Ag<sub>3</sub>(L-his)<sub>2</sub>]” を得た (収率 49.8%)。キャラクタリゼーションは、CHN 元素分析、TG/DTA、FT-IR、ESI-MS、solution <sup>1</sup>H NMR、solid-state (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N) CP/MAS NMR、XPS、XAFS により行った。ESI-MS の結果、三核錯体種によるピークが検出されたため、組成をヒスチジンジアニオン配位子による三核錯体 “Na[Ag<sub>3</sub>(L-his)<sub>2</sub>]” とした。

XANES スペクトルでは、Ag 金属、Ag<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>COOAg、AgO とは異なる化学状態であることが示唆された。EXAFS では第一近接原子、第二近接原子 (0.13 nm, 0.17 nm) 及び (Ag⋯Ag 相互作用 : 0.27 nm) に基づくピークが観測された。

また、XPS 測定ではイミダゾール環の窒素、カルボキシレートの酸素が、Na[L-Hhis] に比べて高エネルギーにシフトしていた。これらの結果から、“Na[Ag<sub>3</sub>(L-his)<sub>2</sub>]” は Ag-N 結合のみの [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> とは異なり Ag-O と Ag-N 結合の両者が存在すると考えられる。

抗菌活性試験の結果、“Na[Ag<sub>3</sub>(L-his)<sub>2</sub>]” は水溶性粉体 [Ag(L-Hhis)]<sub>2</sub> と同様、バクテリア、酵母、カビ類に対して優れた抗菌活性を示した。

### [文献]

- 1) K. Nomiya, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **28**, 767 (2000).
- 2) K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama and M. Oda, *Inorg. Chem.*, **39**, 3301 (2000).
- 3) N. C. Kasuga, Y. Takagi, S. Tsuruta, W. Kuwana, R. Yoshikawa and K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta*, **368**, 44 (2011).

## L-グルタミン酸を配位子とするポリマー性銀(I)錯体の合成、 分子構造と抗菌活性

○伊能小百合、野宮健司、力石紀子、高山晃彦、高木由貴  
(神奈川大・理)

### 〔目的〕

Ag<sup>I</sup> イオンに対する配位原子の種類および銀(I)錯体の配位子交換性が銀(I)錯体の抗菌性に大きな影響を及ぼし、特に Ag-O 結合のような比較的弱い結合の錯体がスペクトルの広い抗菌性を示すことを見出した。<sup>1)</sup>、一般にカルボン酸銀(I)錯体のような Ag-O 結合のみからなる銀(I)錯体は光に不安定で難溶性錯体が多く構造解析が困難であるが、これまでに我々は、2-ピロリドン-5-カルボン酸 (Hpyrrld) や 5-オキソ-2-テトラヒドロフランカルボン酸 (Hothf) などの複素環カルボン酸配位子が光に安定な水溶性カルボン酸銀(I)錯体  $\infty\{[Ag(pyrrld)]_2\}$ ,  $\infty\{[Ag(othf)]_2\}$  を形成することを明らかにした。<sup>2)</sup> 光に安定な水溶性銀(I)錯体の形成には、これら配位子に見られる共通の部分構造 (O=C-X (N, O, C)-C-COOH) が重要であると考えた。実際にそのような部分構造を有する非環状カルボン酸配位子である DL-アスパラギン酸 (DL-Hasp) から光に安定な水溶性銀(I)錯体  $\infty\{[Ag_2(D-Hasp)(L-Hasp)] \cdot 1.5H_2O\}$  を得ている。<sup>3)</sup> この錯体はバクテリア、酵母、カビ類に広いスペクトルの良好な抗菌性を示した。

そこで本研究では DL-アスパラギン酸の側鎖を 1 つ伸ばした DL-グルタミン酸 (DL-H<sub>2</sub>glu) を用い酸化銀と反応させ、 $\infty[Ag_2(D-Hglu)(L-Hglu)(H_2O)_2]$  を合成し、構造解析及び抗菌活性試験を行い、 $\infty\{[Ag_2(D-Hasp)(L-Hasp)] \cdot 1.5H_2O\}$  と比較を行った。

### 〔方法・結果・考察〕

純水に Ag<sub>2</sub>O と DL-H<sub>2</sub>glu をモル比 1 : 2 で反応させてろ過したのち、得られた無色透明溶液を内部溶液、エタノールを外部溶媒とした vapor diffusion による結晶化を行い無色透明粒状結晶として  $\infty[Ag_2(D-Hglu)(L-Hglu)(H_2O)_2]$  を 49.6 % の収率で得た。この銀(I)錯体は固体状態、水溶液中で光に対し約 1 週間安定であり、部分構造 (O=C-X (N, O, C)-C-COOH) から側鎖を炭素 1 つ伸ばしても安定性にさほど影響はなかった。

得られた  $\infty[Ag_2(D-Hglu)(L-Hglu)(H_2O)_2]$  の水溶液を用いてバクテリア、酵母、カビ類に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC) で評価した。配位子である DL-H<sub>2</sub>glu · H<sub>2</sub>O は抗菌活性を示さなかったが、 $\infty[Ag_2(D-Hglu)(L-Hglu)(H_2O)_2]$  はバクテリアに対して良好な抗菌活性を示した。それは  $\infty\{[Ag_2(D-Hasp)(L-Hasp)] \cdot 1.5H_2O\}$  と同等の抗バクテリア活性であった。

### 〔文献〕

- 1) K. Nomiya, J. Antibact. Antifung. Agents, 28, 767 (2000).
- 2) K. Nomiya, S. Takahashi and R. Noguchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4369 (2000).
- 3) K. Nomiya, H. Yokoyama, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2483-2490 (2002).

12Pp07

電解水中の活性酸素種とその測定法

○<sup>さ</sup>さき<sup>き</sup>ゆう<sup>う</sup>や<sup>や</sup><sup>1</sup>、<sup>うちう</sup>みき<sup>ょう</sup>へい<sup>へい</sup><sup>1</sup>、<sup>いわ</sup>さわ<sup>あつ</sup>お<sup>お</sup><sup>2</sup>、<sup>にし</sup>もと<sup>ゆう</sup>こ<sup>こ</sup><sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>神奈川大・理、<sup>2</sup>東工大院生命理工)

〔目的〕

酸性電解水は、栄養型細菌、抗酸菌、ウイルス、真菌をはじめ芽胞形成菌まで、広範な抗菌スペクトルを有し、次亜塩素酸の作用により即効的な作用を呈する。殺菌作用には次亜塩素酸より生成した活性酸素種の関与も考えられるため、殺菌効果に関する基礎研究として、pH を調整した電解水モデル溶液を使用し、活性酸素種の定性・定量分析を行う。

〔方法〕

試料は NaCl 濃度を 20.0 mmol/L, NaClO 濃度を 0.5 ~ 5.0 mmol/L, pH 3.0 ~ 12.0 に調整した溶液を使用した。活性酸素種の測定は、スピントラップ法による ESR 測定、上水試験法、JIS 法に基づいたヨウ素滴定、アルコールデヒドロゲナーゼカタラーゼ法を利用した UV-Vis 測定によって行った。測定には電子スピン共鳴測定装置(JEOL RE2X X-BAND)、紫外可視分光光度計(SHIMADZU Multispec-1500 Hyper UV)を用いた。ESR 測定はスピントラップ剤として DMPO を使用し、混和してから 5 分後に室温で測定した。

〔結果〕

電解水モデル溶液中の活性酸素種は pH によって異なることがわかった。NaCl-NaClO の電解水モデル溶液において、ESR 測定では pH 3.0 ~ 9.5 の試料にはスーパーオキシドのピークが観測され、pH 12.0 の試料にはヒドロキシルラジカルを含む複数の活性酸素種によるピークが観測された。電解水モデル溶液中の DMPO-OH の経時変化は DMPO の添加によりはじまることもわかった。電解水モデル溶液中の活性酸素種の ESR 測定には複数のスピントラップ剤を用いて検討することが必要と考えられた。アルコールデヒドロゲナーゼカタラーゼ法による測定では各 pH で過酸化水素が観測された。過酸化水素量は pH 9.5 付近の試料で多く、酸性側、塩基性側の試料では減少する傾向にあった。ヨウ素滴定では pH 9.5 の試料でわずかにチオ硫酸ナトリウムの滴下量が多く、ESR 測定やアルコールデヒドロゲナーゼカタラーゼ法との相関がみられた。電解水モデル溶液中の溶存酸素量の影響はみられなかった。

また、電解水モデル溶液は含まれる次亜塩素酸濃度に対して、モル比で非含硫アミノ酸では 1/3 以上、含硫アミノ酸では 1/5 以上のアミノ酸が共存する場合に即効的な殺菌効果がみられなくなることがわかってきた。そこでアミノ酸共存下での活性酸素種についての検討結果についても報告する。

〔文献〕

1) 安富真央, 岩沢篤郎, 西本右子: 防菌防黴, **39**, 673-677(2011)

12Pp-08

## 静電霧化により生成した微小水滴中の除菌及び脱臭効果に関する基礎検討

ささきゆうや<sup>1</sup>、うつみきょうへい<sup>1</sup>、たかやまよしき<sup>1</sup>、いながきじゅん<sup>2</sup>、いわさわあつお<sup>3</sup>、にしもとゆうこ<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>神奈川大・理、<sup>2</sup>パナソニックエコシステムズ、<sup>3</sup>東工大院生命理工)

### 〔目的〕

空気中の水分に高電圧を印加して帯電した微小水滴(帯電微粒子水)を発生させるシステムである静電霧化技術は、空気浄化技術として用いられている。本研究では静電霧化によって発生させた帯電微粒子水を水溶液中に捕集し、活性酸素種の定性定量分析を行った。また同様に発生させた帯電微粒子水をにおい物質に照射し、におい物質に対する影響を検討した。

### 〔方法〕

相対湿度 50%に調湿した 35 cm×35 cm×40 cm のデシケータ中で、静電霧化による微小水滴発生機(パナソニック製ナノイー発生機を一部改良)を倒置し、におい物質 1.0 μL を滴下したガラスファイバーフィルター(ADVANTEC TOYO GC50)を放出口の直下 5 cm の位置に設置し 2～60 分照射後、バイアル(20 mL)に入れ、110℃に保った恒温槽に 1 時間保持後、バイアル中の気相を直接 GC 測定した。GC は Agilent 製 HP 6890 GC system を使用し、40℃で 60 秒保持後、10℃/min で 240℃まで昇温測定した。また活性酸素種の捕集では、放出口の直下 2 cm の位置に、純水に NaOH, HCl を添加して pH を 1.0～12.0 に調整した溶液または緩衝液 1 mL を入れた直径 3 cm のシャーレを設置し、30～90 分間照射した。照射直後にスピントラップ剤を添加し、5 分後に室温で ESR 測定した。測定は JEOL RE2X X-BAND を使用し、水溶液用扁平型セルで行った。スピントラップ剤にはラボテック製 DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide), 東京化成工業製 PBN (N-tert-Butyl-α-phenylnitrone), ラジカルリサーチ製 CYPMPO (5-(2,2-Dimethyl-1,3-propoxy-cyclophosphoryl)-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide), Enzo 社製 DEDMPO (5-Diethoxy-phosphoryl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide)を用いた。*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli* に対する殺菌効果試験も行った。

### 〔結果〕

pH を変化した水溶液に対する照射実験から、スーパーオキシドラジカルの発生はみられず、捕集される活性酸素種はヒドロキシルラジカルであり、捕集量は pH3 以上で減少することがわかった。pH2 の水溶液へ 60 分照射した試料中のヒドロキシルラジカルは 3 mmol/L であった。照射後の pH2.2 の水溶液では、*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli* に対する殺菌作用も観測され、効果は *P. aeruginosa* > *E. coli* > *S. aureus* の順であった。

におい物質として直鎖のアルデヒドでは pentanal, hexanal, heptanal, octanal いずれにおいても照射の影響は観測されなかった。直鎖アルコールを用いた場合は、1-hexanol, 1-heptanol では GC ピーク面積の減少が顕著であり、照射の影響が観測された。炭素鎖が長くなるにしたがって影響が小さくなり、1-nonanol, 1-decanol ではほとんど照射の影響がみられなくなった。照射の影響が顕著であった hexanol, heptanol では異性体の検討も行った。1 級アルコールに比較して、2 級アルコールの方が短時間で照射の影響がみられることがわかった。さらにケトンである heptanone においても短時間で照射の影響が観測された。

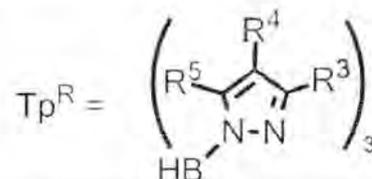
(神奈川県大 工)

○中澤 順・引地 史郎

【要旨】  $[\{HB(3-CF_3-5-MePz)_3\}Ni(mCPBA)]$  錯体を単離し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。単離した錯体は室温において非常に安定であった。様々な外部基質に対する酸化活性を 70°C にて評価した。メチルシクロヘキサンの酸化では *m*CPBA が三級炭素を選択的に水酸化するのに対し、本錯体では二級炭素の水酸化もある程度進行した。これは金属周辺の立体障害が原因と考えられる。

【キーワード】 ニッケル錯体・アシルペルオキシ種・構造解析・アルカン酸化

【緒言】 金属-活性酸素種の構造および酸化活性に関する知見は金属含有酸化酵素の機構解明や高機能触媒の開発のために非常に重要である。我々はこれまでに *m*-クロロ過安息香酸(=*m*CPBA)を酸化剤としたアルカン酸化反応に対して、 $[(Tp^{Me_2}Ni)_2(\mu-OH)_2]$  ( $1^{Me_2}$ ) (Fig 1 の配位子参照) が触媒活性を示す事を報告している。<sup>1</sup> 今回は Ni 錯体と *m*CPBA の反応において、Tp 配位子上への CF<sub>3</sub> 置換基の導入によりその中間体の安定性制御と単離・同定ができた。さらにこの単離したアシルペルオキシ錯体の様々な外部基質に対する酸化活性を評価したので報告する。



R =	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
Me <sub>2</sub>	Me	H	Me
Me <sub>2</sub> ,Br	Me	Br	Me
iPr <sub>2</sub>	iPr	H	iPr
iPr <sub>2</sub> ,Br	iPr	Br	iPr
CF <sub>3</sub> ,Me	CF <sub>3</sub>	H	Me

Fig 1. Tp<sup>R</sup> ligand.

【結果と考察】 各種置換基を導入した前駆錯体  $[(Tp^R Ni)_2(\mu-OH)_2]$  ( $1^R$ ) を調製した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中 0°C において  $1^{Me_2}$  およびピラゾール上に電子吸引基を導入した  $1^{Me_2Br}$  ( $\lambda_{max} \sim 395$  nm) に対して 2 当量の *m*CPBA を添加して UV-vis スペクトルにより追跡したところ、両錯体とも瞬時に新たな種 ( $2^R$ ) ( $\lambda_{max} \sim 385$  nm) へと変化し、さらにこの種は次第に分解して  $[Ni(mCBA)(Tp^R)]$  ( $3^R$ , *m*CBA = *m*-クロロ安息香酸) と  $[NiCl(Tp^R)]$  ( $4^R$ ) の混合物を与えた。 $2^R$  の分解速度 ( $2^{Me_2}: 4.2 \times 10^{-3} > 2^{Me_2,Br}: 1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$ ) より、Tp 配位子上への電子吸引基導入は中間体  $2^R$  の安定化に寄与することがわかった。

金属近傍にかさ高い置換基を導入した  $1^{iPr_2}$  および  $1^{iPr_2,Br}$  でも同様に  $2^R$  の生成に対応するスペクトル変化がみられ、最終的に  $3^R$  と *iPr* 基が水酸化された錯体の混合物となった。その分解速度 ( $2^{iPr_2}: 2.5 \times 10^{-3} > 2^{iPr_2,Br}: 5.1 \times 10^{-4} s^{-1}$ , in Et<sub>2</sub>O 0°C) は金属まわりの立体障害が中間体  $2^R$  をさらに安定化することを示唆した。比較的安定な  $2^{iPr_2,Br}$  については低温下で単離可能であったが、結晶構造解析には至っていない。

○なかざわじゅん・ひきちしろう

かさ高くかつ電子吸引性の  $\text{CF}_3$  基を金属近傍に導入した  $1^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  は溶解度が低いことから、 $3^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  を代替前駆体とした。 $3^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  に対して  $m\text{CPBA}$  を滴定していくと  $2^{\text{R}}$  に特徴的な吸収帯が観測され、その吸収体の増加は 2 当量で飽和した。この  $2^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  種は室温においても安定であったことから単離に成功し、結晶構造解析を始めとする各種分析法にて同定を行った。

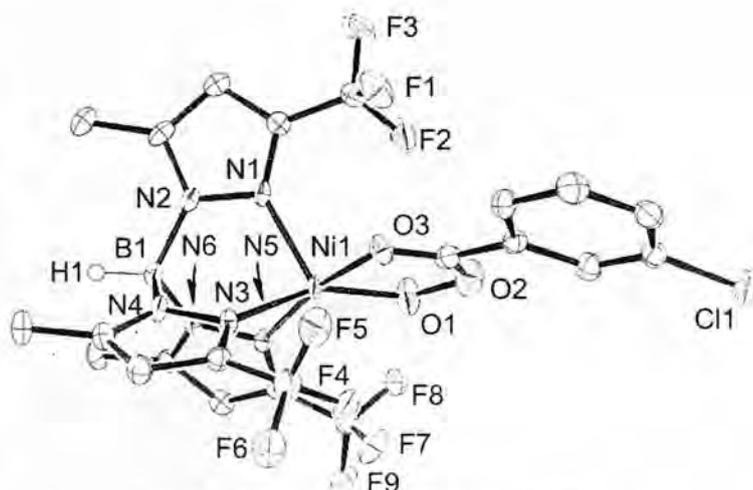


Fig 2. Molecular structure of  $2^{\text{CF}_3, \text{Me}}$ .

$^1\text{H NMR}$  スペクトルにおける常磁性シフトの程度より、この錯体は高スピンのニッケル二価種であり、単結晶構造解析からカルボニル酸素も配位に関与した  $m\text{CPBA}$  付加体  $[\text{Ni}(\kappa^2\text{-}m\text{CPBA})(\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}})]$  と決定できた。この錯体のペルオキシ  $\text{O}(1)\text{-O}(2)$  の結合距離は  $1.445 \text{ \AA}$  と単結合的であり、これは過去に報告されている  $\text{Cu}^{2+}\text{-}m\text{CPBA}$  および  $\text{Fe}^{3+}\text{-peracetate}$  や  $\text{Fe}^{3+}\text{-parcarbonate}$  種の値 ( $1.44\text{-}1.46 \text{ \AA}$ ) と一致した。 $^2$   $\text{Ni-O}(1)$  および  $\text{Ni-O}(3)$  の距離 ( $1.914, 2.040 \text{ \AA}$ ) についても  $\text{Fe}^{3+}\text{-peracetate}$  種の報告 ( $1.912, 2.080 \text{ \AA}$ ) と近い値であった。構造が明らかとなった  $2^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  を含め、5種類の  $2^{\text{R}}$  は低温 (または常温) IR スペクトルにおいてどれも  $1640\text{-}60 \text{ cm}^{-1}$  に  $\nu\text{C=O}$  ピークを示し、既報の  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\kappa^2\text{-}m\text{CPBA})(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})]$  ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>3</sup> と一致することから、 $2^{\text{R}}$  は全て  $\kappa^2$  配位様式を有する  $m\text{CPBA}$  付加錯体と帰属した。

単離した  $2^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  は、 $\text{PPh}_3$  や  $\text{PhSMe}$  などの酸化されやすい基質とは室温においても定量的に反応するが、アルケンおよびアルカンに対しては昇温が必要であり、その反応速度はフリーの  $m\text{CPBA}$  と同程度である。メチルシクロヘキサンの酸化を  $70^\circ\text{C}$  にて評価したところ、フリーの  $m\text{CPBA}$  が三級炭素を選択的に水酸化するのに対し、本錯体では二級炭素の水酸化もある程度進行した。この結果は嵩高い構造の活性種と基質の立体反発のためと考え、錯体から解離した  $m\text{CPBA}$  ではなく立体障害に囲まれた Metal-based oxidant が真の活性種として機能したことを示唆している。 $2^{\text{CF}_3, \text{Me}}$  の反応性について、さらなる検討を現在進めている。

#### 【参考文献】

- [1] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Chem. Asian. J.* **2012**, Submitted.
- [2] a) P. Ghosh, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, R. R. Jacobson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6889. b) X. Zhang, H. Furutachi, T. Tojo, T. Tsugawa, S. Fujinami, T. Sakurai, M. Suzuki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 515. c) K. Hashimoto, S. Nagatomo, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Maeda, Y. Watanabe, T. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1202.
- [3] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 357-358.

# Characterization of a Nickel—*m*CPBA Complex and its Reactivity

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

**Abstract:** [ $\{\text{HB}(3\text{-CF}_3\text{-5-MePz})_3\}\text{Ni}(\text{mCPBA})$ ] has been isolated and revealed its structure by X-ray crystallography. In the stoichiometric study, the acylperoxo complex oxidizes various substrates including alkanes at 70°C, although the complex is stable under room temperature. Hydroxylation of 2° C-H in methylcyclohexane was observed with the complex, while free *m*CPBA selectively oxidize 3° C-H, indicating the complex acts as a metal-based oxidant.

**Key words:** Nickel complex • Acylperoxo species • Structural analysis • Alkane oxidation

We had reported that  $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$  ( $1^{\text{Me}_2}$ ) catalyzed alkane oxidation with *m*CPBA oxidant.<sup>1</sup> In this presentation, we'll report isolation and characterization of Ni-*m*CPBA adduct which is stabilized by introduction of the CF<sub>3</sub> substituent on the Tp ligand. In addition, oxidation property of this isolated Ni-acylperoxo complex for various substrates will be discussed.

In UV-vis spectra, complexes  $1^{\text{Me}_2}$  or  $1^{\text{Me}_2\text{Br}}$  ( $\lambda_{\text{max}} \sim 395$  nm) convert new species ( $2^{\text{R}}$ ) ( $\lambda_{\text{max}} \sim 385$  nm) upon addition of 2 eq. of *m*CPBA into in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 0°C, immediately. Furthermore, these  $2^{\text{R}}$  gradually decompose to give a mixture of  $[\text{Ni}(\text{mCBA})(\text{Tp}^{\text{R}})]$  ( $3^{\text{R}}$ ) and  $[\text{NiCl}(\text{Tp}^{\text{R}})]$  ( $4^{\text{R}}$ ). Decomposition rates of  $2^{\text{R}}$  ( $2^{\text{Me}_2}$ :  $4.2 \times 10^{-3} > 2^{\text{Me}_2\text{Br}}$ :  $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) confirms that introduction of the electron-withdrawing Br group on Tp ligand stabilizes the intermediate  $2^{\text{R}}$ . Relating study with use of  $1^{\text{iPr}_2}$  and  $1^{\text{iPr}_2\text{Br}}$  shows that the steric hindrance around metal center also stabilizes  $2^{\text{R}}$  species.

Due to the low solubility of  $1^{\text{CF}_3\text{Me}}$ , which had bulky and electron withdrawing CF<sub>3</sub> group near the nickel center,  $3^{\text{CF}_3\text{Me}}$  was applied for a proxy precursor. Upon titration of *m*CPBA (saturated  $\sim 2$  eq.) to  $3^{\text{CF}_3\text{Me}}$  with UV-vis monitoring, a characteristic band for  $2^{\text{R}}$  was observed. We succeeded the isolation and characterization of  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$  owing to its thermal stability at RT. The paramagnetic shifts in <sup>1</sup>H NMR spectrum shows the high-spin nickel(II) character of  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$ . Molecular structure of  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$  was revealed by X-ray crystallography to be  $[\text{Ni}(\kappa^2\text{-mCPBA})(\text{Tp}^{\text{CF}_3\text{Me}})]$  where the carbonyl oxygen was coordinating. IR spectra of five  $2^{\text{R}}$  complexes including characterized  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$  show  $\nu\text{C=O}$  peak at 1640~60 cm<sup>-1</sup> as similar to a reported relating complex,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\kappa^2\text{-mCPBA})(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})]$  (1640 cm<sup>-1</sup>)<sup>3</sup>, suggesting that all  $2^{\text{R}}$  complexes are assignable to the *m*CPBA adduct with  $\kappa^2$  chelating fashion.

Isolated  $2^{\text{CF}_3\text{Me}}$  reacts with easily oxidized substrates, such as PPh<sub>3</sub> and PhSMe, at RT quantitatively. However, heating was needed for alkenes and alkanes, and the reaction rates were comparable with those of free *m*CPBA. Hydroxylation of 2° C-H in methylcyclohexane is observed at 70°C with the complex, while free *m*CPBA selectively oxidizes 3° C-H, indicating the complex acts as a metal-based oxidant.

# P-14

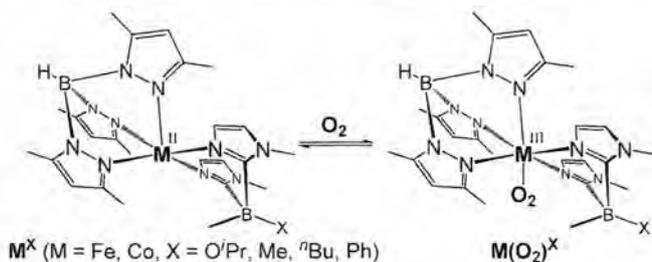
## N5ドナーセットからなる単核非ヘムFe(II)およびCo(II)錯体の酸素親和性および酸化反応特性の制御

(神奈川大工) ○千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

【要旨】三脚型窒素3座配位子であるトリスピラゾリルボレートと、2つのイミダゾリル基からなる窒素2座キレートであるイミダゾリルボレート配位子により保持された単核鉄およびコバルト2価錯体の分子構造と酸素付加体形成能および酸化触媒特性の相関を検討した。イミダゾリルボレート配位子のホウ素中心に導入した置換基の種類に応じて酸素分子に対する親和性が変化することを見出した。

【キーワード】単核非ヘム鉄錯体・コバルト錯体・スーパーオキシ錯体・酸素活性化

【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、触媒活性点が単核非ヘム鉄中心のものでは、Fe(III)-OOH種やFe(IV)=O種が基質酸化活性種(あるいはその前駆体)であると推測されているが、一連の酸素分子活性化プロセスにおける第一段階は配位不飽和なFe(II)中心とO<sub>2</sub>の反応によるFe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種の生成である。最近、モデル錯体においてFe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種による炭化水素からの水素引き抜き反応の進行例<sup>1)</sup>が報告されたことから、単核非ヘムFe(III)-O<sub>2</sub><sup>-</sup>種の反応性に関心が寄せられているがその同定例はほとんどない。そこで本研究ではイミダゾリルボレート配位子(= [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]<sup>-</sup>; L<sup>X</sup>; X = alkoxy, alkyl, phenyl)とTp<sup>Me2</sup>(= hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate)からなる配位不飽和な単核鉄(II)およびその類縁体とみなせるコバルト(II)-混合配位子錯体[M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] (M<sup>X</sup>; M = Fe, Co, X = O<sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu, Me, Ph)を合成し、その酸素との反応により生成する単核スーパーオキシド錯体の同定を行った(Scheme 1)。また、L<sup>X</sup>の置換基XがM(II)錯体の構造および酸素親和性に及ぼす影響について検討した。



Scheme 1. [M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)]と酸素との反応

【結果と考察】 1. スーパーオキシド錯体の同定: [M<sup>II</sup>(OAc)(Tp<sup>Me2</sup>)]にL<sup>X</sup>を作用させることによって[M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)] (M<sup>X</sup>)を合成した。M<sup>X</sup>のTHF溶液を-80°Cに冷却し、酸素と不活性ガスを交互に通気したときのUV-visスペクトル測定を行ったところ、金属中心への酸素の吸脱着が可逆的であることが確認された。また、コバルト-酸素付加体Co(O<sub>2</sub>)<sup>O<sup>i</sup>Pr</sup>についてはX線構造解析により単核Co(III)-スーパーオキシ錯体であることを明らかにした(Figure 1)。さらにFe(O<sub>2</sub>)<sup>O<sup>i</sup>Pr</sup>のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液について低温下

○ちばようすけ・なかざわじゅん・ひきちしろう

での IR スペクトルを測定したところ、構造決定した  $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  と同様に  $^{16}\text{O}_2$  では  $1147\text{ cm}^{-1}$ 、 $^{18}\text{O}_2$  では  $1091\text{ cm}^{-1}$  に O-O 伸縮振動由来のピークが観測されたことから鉄-酸素付加体  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  は単核 Fe(III)-スーパーオキシ錯体であると同一化した。

## 2. $\text{L}^{\text{X}}$ の置換基 X と M(II) 中心の酸素親和性の相関:

UV-vis スペクトル測定の結果、 $\text{L}^{\text{X}}$  のホウ素上の置換基 X の種類によらず、 $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{X}}$  では  $320\text{ nm}$  及び  $350\text{ nm}$  付近、 $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{X}}$  では  $390\text{ nm}$  及び  $530\text{ nm}$  付近にスーパーオキシ錯体由来の吸収帯が出現した。 $\text{M}(\text{O}_2)^{\text{X}}$  について  $-80^\circ\text{C}$  から温度を徐々に上昇させたときの吸光度の減少度は X に応じて変化し、 $\text{Ph} > \text{O}^i\text{Pr} > \text{Me} > {}^t\text{Bu}$  の順に減少度が低い、すなわち酸素親和性が高いことが明らかとなった (Figure 2)。 $\text{M}^{\text{X}}$  のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行ったところ、M(II) 中心の酸化電位と X の電子的特性の間には相関は見出されなかった。一方、一連の  $\text{Co}^{\text{X}}$  の X 線構造解析の結果、酸素親和性が高い  $\text{Co}^{\text{Ph}}$  および  $\text{Co}^{\text{O}^i\text{Pr}}$  では X が金属から遠ざかるように配向することで酸素配位サイト近傍が十分な空間を有していた (Figure 3(a)) のに対し、 $\text{Co}^{\text{Me}}$  および  $\text{Co}^{\text{Bu}}$  では X が金属側に接近することで酸素配位サイト近傍が混み合っていた (Figure 3(b))。したがって、置換基 X の立体的なかさ高さが M(II) 錯体における配位環境に影響を及ぼし、<sup>[2]</sup>酸素親和性の支配因子となっていると推測される。

3. Fe(III)-スーパーオキシ錯体の反応性: 次に、Fe(III)-スーパーオキシ錯体  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  の反応性について検討した。溶媒として MeCN を用いて種々の基質に対する  $\text{Fe}^{\text{O}^i\text{Pr}}$  の酸素酸化活性を検討したところ、ベンジルアルコールの酸化脱水素にのみわずかな活性を示した。一方、THF を溶媒としたときには THF の酸化が進行した。さらにここにキサンテンを共存させた場合、活性メチレン部位への酸素添加反応 (キサントンの生成) が触媒的に進行した。 $\text{Fe}^{\text{O}^i\text{Pr}}$  が存在しない場合、本反応の条件では THF およびキサンテンの酸化は進行しなかった。従って一連の酸化反応は、Fe(III)-スーパーオキシ錯体  $\text{Fe}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  が THF 中の酸素原子に隣接する C-H 部位から水素を引き抜くことで開始されたものと推測される。<sup>[3]</sup>

### 【参考文献】

- [1] Y-M. Lee, S. Hong, Y. Morimoto, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10668  
 [2] S. Hikichi, K. Fujita, Y. Manabe, M. Akita, J. Nakazawa, H. Komatsuzaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5529.  
 [3] R. F. Moreira, E. Y. Tshuva, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4427.

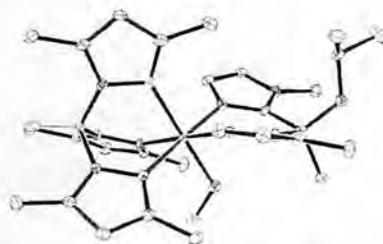


Figure 1.  $\text{Co}(\text{O}_2)^{\text{O}^i\text{Pr}}$  の結晶構造

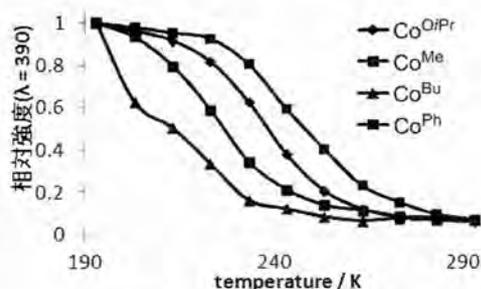


Figure 2.  $\text{Co}^{\text{X}}$  の酸素親和性

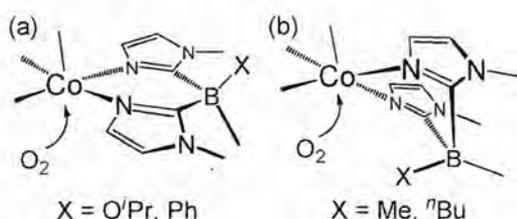


Figure 3. 置換基 X による配向の変化

# Controlling the O<sub>2</sub> binding and Substrate Oxidation Ability of Mononuclear Non-heme Iron and Cobalt Complexes with N5 donor Set

Yosuke Chiba, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University  
3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-city, 222-8686

**Abstract:** O<sub>2</sub> activation capabilities of a series of mononuclear penta-coordinated iron(II) and cobalt (II) complexes with a tridentate Tp<sup>Me2</sup> and a bidentate imidazolyl based ligands [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]<sup>-</sup> (L<sup>X</sup>; where X = OiPr, Me, *n*Bu, Ph) have been investigated. O<sub>2</sub> binding ability of [M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)Tp<sup>Me2</sup>] depends on the boron-attached X distal from the metal center. The resulting Fe(III)-superoxo species abstracts H atom of solvent THF.

**Key words:** mononuclear non-heme iron complex, cobalt complex, superoxo complex, O<sub>2</sub> activation

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. As reported herein, we have successfully characterized superoxo complexes of iron(III) and related cobalt(III) analogue with azole-based ligands. In this study, we have found that the O<sub>2</sub> binding ability of the M(II) center is affected by a substituent group on the boron center of the bis(imidazolyl)borate ligands [B(Im<sup>N-Me</sup>)<sub>2</sub>Me(X)]<sup>-</sup> (L<sup>X</sup>; where X = OiPr, Me, *n*Bu, Ph).

In order to prevent the formation of dinuclear complexes, we have designed a single-site unsaturated M(II) complex by combined with tridentate tris(pyrazolyl)borate (= Tp<sup>Me2</sup>) and bidentate imidazoly borate L<sup>X</sup>. X-ray crystallography revealed the molecular structure of an oxygenated cobalt complex with L<sup>OiPr</sup>, [Co(O<sub>2</sub>)(L<sup>OiPr</sup>)Tp<sup>Me2</sup>], successfully. The O–O length (~ 1.3 Å) indicates the binding ligand is O<sub>2</sub><sup>-</sup>, and that consist with the O–O vibration at 1147 cm<sup>-1</sup> observed in a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at -80 °C. The corresponding iron analogue also showed the νO–O bands at 1147 cm<sup>-1</sup> for <sup>16</sup>O<sub>2</sub> and 1091 cm<sup>-1</sup> for <sup>18</sup>O<sub>2</sub> derivatives, and these observation support the formation of [Fe<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)(L<sup>OiPr</sup>)(Tp<sup>Me2</sup>)]. Reversible O<sub>2</sub> binding behavior of a series of [M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)Tp<sup>Me2</sup>] were observed by UV-vis spectroscopy. Stability of the M(III)-superoxo complexes depended on the boron-attached X of L<sup>X</sup>. In both iron and cobalt complexes, the order of the stability of the oxygen adducts were Ph > OiPr > Me > *n*Bu. Molecular structures and M(III)/M(II) potentials of [M<sup>II</sup>(L<sup>X</sup>)Tp<sup>Me2</sup>] suggest the sterical hindrance around O<sub>2</sub> binding site is a dominant factor.

Substrate oxidation abilities of the iron and cobalt complexes were explored. Although the cobalt derivatives were inactive, the iron complexes exhibited O<sub>2</sub> oxidation ability toward benzyl alcohol and THF.

非ヘム金属酵素に類似した活性点構造を与える  
アニオン性キレート配位子を用いた固定化錯体触媒の  
開発とその酸化触媒特性

(神奈川大工)○鶴田 智広・中澤 順・引地 史郎

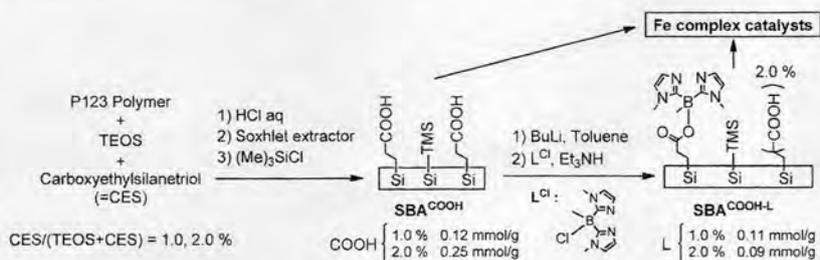
【要旨】2つのイミダゾリル基からなるアニオン性キレート配位子をカルボキシ基修飾シリカに連結することにより非ヘム金属中心からなる固定化鉄錯体触媒を開発した。担体上の配位子とカルボキシ基の存在比の変化に応じて、金属錯体活性点の分子構造ならびに酸化触媒特性が制御されることを見出した。また過酸化水素を酸化剤とするアルケン酸化において、エポキシ化とアリル酸化が競争的に進行した。

【キーワード】酸化触媒・非ヘム鉄錯体・固定化鉄錯体触媒

【緒言】これまでに我々は、(1) 酵素に類似した配位環境、(2) 金属溶出の無い高い配位能、(3) 共有結合による担体との固定化、を実現できるアニオン性キレート配位子  $[B(Im^{N-Me})_2MeX]^- (=L^X)$  を設計し、これを無機酸化物担体に固定することで固定化錯体触媒を開発してきた。<sup>[1]</sup> 2つのイミダゾリル基と1つのカルボキシ基から構成されている  $L^{OAc}$  は、単核非ヘム鉄中心を有する酸化酵素の配位環境を忠実に再現できる可能性があること、またカルボキシ基が水素結合能を有していることから酸化剤の活性化に寄与するプロトンの捕捉部位として機能することが期待されるため、酸化触媒の活性部位を構築するための配位子として興味深い。<sup>[2]</sup> 本研究では、 $L^{Cl}$  と  $RCOOM'$  の反応によるカルボキシボレート生成を利用し、新規固定化鉄錯体触媒の調製とその触媒特性を検討した。

【結果と考察】高密度にカルボキシ基を有する市販のシリカ(=  $SiO_2$ : COOH 基量 1.6 mmol/g)に  $L^{Cl}$  を作用させたところ、 $L$  が約 0.1 mmol/g で飽和することが明らかとなった。残留したカルボキシ基は金属配位能を有することから、均一な触媒活性点構造の妨げとなる。そこで担

体表面のカルボキシ基量を制御するために、メソポーラスシリカ(= SBA)の調製時に、シリカ源にカルボキシ基含有シランカップリング剤を混合し

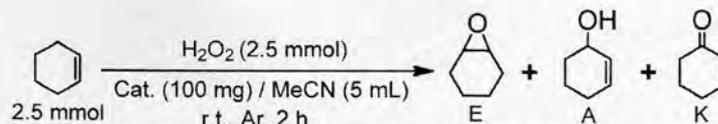


たワンポット合成を試みた。鑄型となる界面活性剤の存在下において  $Si(OEt)_4$  (= TEOS)と  $Na_2O_2CC_2H_4SiO(OH)_2$  (= CES)を縮合させることによるSBAの調製に際し、TEOSとCESの仕込み比を調節することで、担体表面のカルボキシ基固定量を制御し

○つるたともひろ・なかざわじゅん・ひきちしろう

た担体を合成した(=  $\text{SBA}^{\text{COOH}}$ )。これらに  $\text{L}^{\text{Cl}}$  を作用させることで、配位子固定化担体 (=  $\text{SBA}^{\text{COOH-L}}$ ) に誘導し、さらに  $\text{Fe(II)}$  を導入することで、固定化錯体触媒を得た(=  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}$ )。調製した触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性試験を実施し

Table 1. シクロヘキセンの酸化反応



Entry	Cat. (Ratio of CES)	Amount / mmol g <sup>-1</sup>			E/(A+K)	TON
		COOH	L	Fe		
1	$\text{Fe/SBA}^{\text{COOH}}$ (1.0 %)	0.12	—	0.17	0.22	6.62
2	$\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}$ (1.0 %)	0.01	0.11	0.11	0.19	10.0
3*					1.01	8.45
4	$\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}$ (2.0 %)	0.16	0.09	0.17	0.15	14.6

TON = (epoxy+alcohol+2ketone) / Fe

\* Slow addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by using syringe-pump (0.04 mmol/min)

た(Table 1)。L を固定していない  $\text{SBA}^{\text{COOH}}$  に  $\text{Fe(II)}$  を導入した、カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒(Entry 1)に比べ、L を固定した  $\text{SBA}^{\text{COOH-L}}$  に  $\text{Fe(II)}$  を導入した触媒(Entry 2)のほうが高活性であった。この触媒では  $\text{L} : \text{Fe} = 1 : 1$  であることより、L に保持された錯体種が過酸化水素の活性化に寄与しているものと結論した。さらにカルボキシ基修飾量が多い  $\text{SBA}^{\text{COOH-L}}$  (2.0 %) ではL が連結していないカルボキシ基が残存しているが、これに  $\text{Fe(II)}$  を導入した触媒はより高活性であった(Entry 4)。このことより、L とカルボキシ基が共存することで、表面錯体種の構造が変化していることが考えられる。また  $\text{LFe}$  活性点が構築されていると考えられる  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}$  (1.0 %) を触媒とした場合に、過酸化水素を一度に全量添加した場合(Entry 2)と、ゆっくりと添加した場合(Entry 3)では生成物の選択性が変化した。ゆっくりと添加することにより、過酸化水素の非生産的分解が抑制される一方、酵素反応や様々なモデル錯体において提唱されている高原子価  $\text{Fe}$ -オキソ種のような親電子的な活性種によるエポキシ化が優勢になったと考えられる。

さらに  $\text{Fe/SBA}^{\text{COOH-L}}$  (1.0 %) を用いて、酸化反応後の再利用性を検討した(Figure 1)。酸化反応後に金属の溶出は無く、安定性に優れていることが明らかとなった。また3回目の再利用反応においても、TON にはほぼ変化はないものの、エポキシド選択性が低下していた。このことから活性点である鉄錯体の分子構造が徐々に変化していることが考えられる。

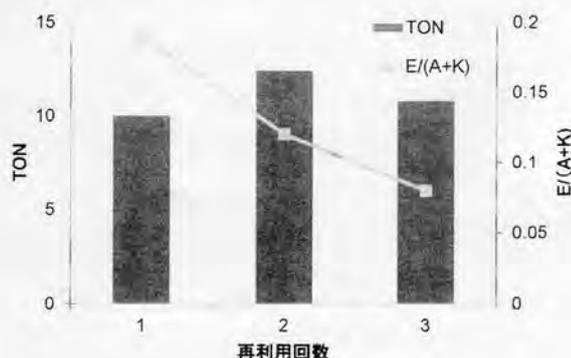


Figure 1. Fe 触媒の再利用

#### 参考文献

- [1] 引地 史郎, 中澤 順, 触媒, **2010**, 52, 243.  
 [2] K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4472.

## Synthesis and Catalysis of immobilized metallocomplex catalyst based on bis(imidazolyl)borate ligand anchored through carboxylate group

Tomohiro Tsuruta, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

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

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

**Abstract:** Nobel immobilized iron complex catalysts have been developed by anchoring bis(imidazolyl)borate (=L) to carboxylate-functionalized mesoporous silica. Initial loading amount of carboxy groups on the silica supports affects the oxidation catalyses due to changing the molecular structures of the surface metallocomplex active sites. The heterogenized iron complex catalyzes cyclohexene oxygenation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Key words:** oxidation catalyst, non-heme iron complex, immobilized iron complex catalyst

We have been developing novel organoborate ligands, bis(*N*-methyl-2-imidazolyl)borates (= [B(Im<sup>*N*-Me</sup>)<sub>2</sub>(Me)(X)]<sup>-</sup>; L<sup>X</sup>). The B-C<sub>imidazolyl</sub> linkage in L<sup>X</sup> is relatively stable toward hydrolytic decomposition due to the higher covalency of the B-C bond, and that makes possible to attach various functional groups X on the boron center. An acetoxy-functionalized ligand, [B(Im<sup>*N*-Me</sup>)<sub>2</sub>(OC(=O)Me)Me]<sup>-</sup> (= L<sup>OAc</sup>), can be synthesized by nucleophilic substitution of an appropriate X (O*i*Pr or Cl) by OAc. This procedure can be applied to connection of L to surface-modified organocarboxy group giving an L-immobilized support. In this work, we have explored immobilization of our bis(imidazolyl)borate ligand L on carboxylate-anchored mesoporous silica materials. The resulting silica compounds can be led to bio-inspired immobilized iron complex catalysts, and their cyclohexene oxygenation abilities with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> have been examined.

The loading amount of the carboxy group on the starting mesoporous silica, SBA<sup>COOH</sup>(x %) (where x denotes proportion of carboxylate material upon preparation of SBA), influenced the structures of surface iron complexes of the resulting catalysts Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(x %) and their catalytic performance. In Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0 %), the ratio of initial introduced COOH to immobilized L to loaded iron was almost 1 : 1 : 1, and that suggested the formation of an iron complex with carboxylate-connected L selectively. The catalytic activity of Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0 %) was better than that of a non L-immobilized iron catalyst Fe/SBA<sup>COOH</sup> (1.0 %). However, an excess carboxylate-containing catalyst Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(2.0 %) exhibited higher activity compared to Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0 %).

On the reactions employed Fe/SBA<sup>COOH-L</sup>(1.0 %), the selectivity of products depended on the reaction condition. Slow addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by using syringe-pump resulted in that epoxide was major product, whereas fast addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> led to allylic oxygenation predominantly. In the "slow addition" condition, the immobilized iron complex might activate H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to give an electrophilic oxidant like highvalent iron-oxo species.

## 高温水と金属を用いた過塩素酸イオンの高効率分解

○堀 久男, 坂本峻彦, 田辺貴嗣, 粕谷美有  
(神奈川大・理)

### 【はじめに】

過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ ) はエンジンの推進剤や花火、エネルギーデバイスの電解質等の様々な用途に使われているが、最近になって環境水中で検出されており、その環境影響が懸念されつつある<sup>1)</sup>。このため固定発生源からの排出の抑制が望まれている。 $\text{ClO}_4^-$ は凝集沈殿や活性炭等の既存の水処理技術の適用が極めて難しい。イオン交換樹脂での回収は可能であるが、回収物が廃棄物となってしまう、発生源が産廃処分場に移るだけになりかねない。水中の  $\text{ClO}_4^-$ を穏和な条件で塩化物イオンに分解できれば抜本的な無害化ができる。そこで本研究では  $\text{ClO}_4^-$ を高温水中 (80~300°C、pressurized hot water, PHW) で金属を還元剤として分解させることを検討した。その結果、鉄粉を用いた場合に 150°C程度 高温水中で  $\text{ClO}_4^-$ を  $\text{Cl}^-$ まで効果的に分解できることが分かった。さらにこの方法を米国での花火大会後に採取された環境水中の  $\text{ClO}_4^-$ の分解にも応用したので報告する<sup>2)</sup>。

### 【方法】

反応は  $\text{ClO}_4^-$  (カリウム塩) の水溶液と金属粉 (Al, Cu, Zn, Ni, Fe) を耐圧反応容器に入れ、アルゴン雰囲気下で密封後、80~300°Cに加熱して行った。一定時間経過後、室温に急冷し、水中の反応物を分析した。比較のため金属粉を添加しない場合や加熱しない場合、さらには空気雰囲気中での反応も行った。 $\text{ClO}_4^-$ および  $\text{Cl}^-$ の定量はイオンクロマトグラフィーで、反応後の金属粉は X線回折で分析した。また、環境水の反応試料はニューヨーク州立大学において LCMSMS を用いて分析した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に 103  $\mu\text{M}$  の  $\text{ClO}_4^-$ 水溶液について、金属粉を添加せずに 6 時間加熱した場合の  $\text{ClO}_4^-$ 残存率 ( $\text{ClO}_4^-$ の残存モル数/初期モル数) と  $\text{Cl}^-$ 収率 ( $\text{Cl}^-$ モル数/ $\text{ClO}_4^-$ 初期モル数) の温度依存性を示す。300°Cの亜臨界水の状態でも  $\text{ClO}_4^-$ 残存率は 84.4%、 $\text{Cl}^-$ 収率は 10.0%であった。この結果は  $\text{ClO}_4^-$ が高温水中で極めて安定なことを示している。また 300°Cにおける塩素原子の回収率[(反応後の  $\text{ClO}_4^-$ モル数+  $\text{Cl}^-$ モル数)/反応前の  $\text{ClO}_4^-$ モル数]は 94.4%であった。このことは反応液中の塩素原子を含む化学種は事実上  $\text{ClO}_4^-$ と  $\text{Cl}^-$ しか存在しないことを意味する。実際、反応液からは塩素酸イオン ( $\text{ClO}_3^-$ ) や亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}_2^-$ ) は検出されなかった。

分解を促進させるため金属粉を添加した反応を行った。Table 1 に 150°Cで 6 時間反応させた場合の結果を示す。金属を添加しない場合には  $\text{ClO}_4^-$ 残存率は 98.8%であり、 $\text{Cl}^-$ 収率も 2.8%と極めて低かった(entry 1)。金属を添加した場合、アルミニウムはほとんど効果がなかった(entry 2)が、他の金属では  $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Fe}$  の順に  $\text{ClO}_4^-$ 残存率が低下すると共に、 $\text{Cl}^-$ 収率が増加した(entries 3-6)。反応促進効果は鉄粉の場合が特に顕著で、 $\text{ClO}_4^-$ 残存率は検出限界以下となり、 $\text{Cl}^-$ 収率は 84.6%に達した。

---

### Metal-Induced Decomposition of Perchlorate in Pressurized Hot Water

○Hisao HORI, Takehiko SAKAMOTO, Takashi TANABE, Miu KASUYA

Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp

## 第21回環境化学討論会 (2012)、松山

Fig. 2に鉄粉を添加して6時間反応させた場合の  $\text{ClO}_4^-$  残存率と  $\text{Cl}^-$  収率の温度依存性を示す。室温 (23°C) では  $\text{ClO}_4^-$  の濃度はほとんど減少しなかったが、80°Cでは残存率は 44.5%まで低下し、150°C以上では検出されなくなった。一方  $\text{Cl}^-$  収率も温度の上昇に伴って増加し、150°Cで 84.6%に達し、それ以上の温度ではわずかに低下した。また X 線回折により反応の進行と共に鉄は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に酸化することが分かった。さらに空気雰囲気中で反応させると  $\text{Cl}^-$  の収率は低下した。

この方法で米国の花火大会後に採取された環境水中の  $\text{ClO}_4^-$  の分解を試みた。

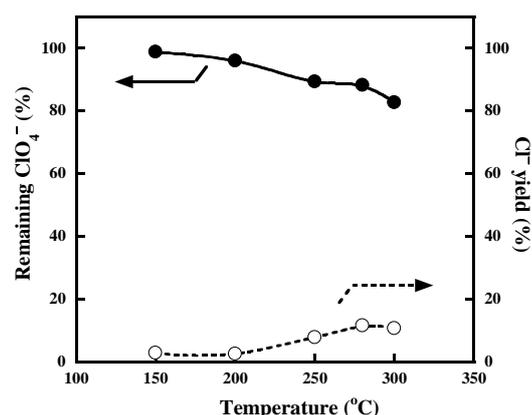


Fig. 1. Effect of temperature on the decomposition of  $\text{ClO}_4^-$  in PHW in the absence of metal at a constant reaction time of 6 h. An argon saturated aqueous solution of  $\text{ClO}_4^-$  (103  $\mu\text{M}$ ) was introduced in a sealed reactor, then the reactor temperature was raised between 150 and 300 °C.

この環境水は高濃度の  $\text{Cl}^-$  (472  $\mu\text{M}$ ) および  $\text{SO}_4^{2-}$  (130  $\mu\text{M}$ ) を含み、 $\text{ClO}_4^-$  初期濃度は 5.22  $\mu\text{M}$  であったが、鉄粉を添加して 150°Cで 18 時間反応させた場合には  $\text{ClO}_4^-$  濃度は 0.031  $\mu\text{M}$  まで低下し、本法の有効性が示された。

<謝辞> 環境水をご提供下さり、さらにそれを用いた反応試料の分析を行って頂いたニューヨーク州立大学の K. Kannan 博士および Q. Wu 博士に感謝します。

### 【参考文献】

- 1) 例えば Q. Wu, J.F. Oldi, K. Kannan, *Environ. Toxicol. Chem.*, 30, 2449-2455 (2011).
- 2) H. Hori, T. Sakamoto, T. Tanabe, M. Kasuya, Q. Wu, K. Kannan, *Chemosphere*, submitted (2012).

Table 1

Decomposition of perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) in pressurized hot water (PHW) with and without metal additives<sup>a</sup>

entry	Metal additive	Initial $\text{ClO}_4^-$ concentration ( $\mu\text{M}$ )	Remaining $\text{ClO}_4^-$ (%)	$\text{Cl}^-$ yield (%)
1	none	103	98.8	2.8
2	Al	103	92.7	1.4
3	Cu	101	86.3	13.4
4	Zn	102	50.5	21.9
5	Ni	100	45.5	43.0
6	Fe	104	<0.56 <sup>b</sup>	84.6

<sup>a</sup> An argon saturated aqueous solution (3.5 mL) of  $\text{ClO}_4^-$  and metal powder (0.91 mmol) were introduced into the reactor under argon, and the reactor was heated to 150 °C for 6 h.

<sup>b</sup> Below the detection limit of ion chromatography.

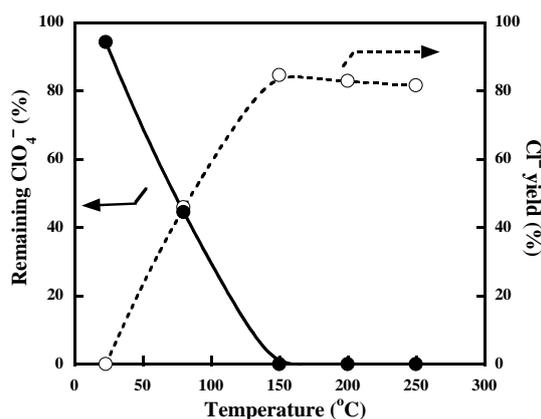


Fig. 2. Effect of temperature on the decomposition of  $\text{ClO}_4^-$  in PHW in the presence of iron at a constant reaction time of 6 h. An argon saturated aqueous solution of  $\text{ClO}_4^-$  (104  $\mu\text{M}$ ) and iron powder (0.91 mmol) were introduced in the sealed reactor under argon atmosphere, then the reactor temperature was raised between 80 and 250 °C.

## 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

(神奈川大理<sup>1</sup>、産総研<sup>2</sup>) ○石黒 敦志<sup>1</sup>・中島 康平<sup>1</sup>・前田 紀仁<sup>1</sup>・佐野 泰三<sup>2</sup>・堀 久男<sup>1,2</sup>

**Visible-light induced decomposition of fluorinated chemicals with tungsten oxide and peroxodisulfate** (Kanagawa Univ., AIST) ISHIGURO, Atsushi; NAKAJIMA, Kohei; MAEDA, Norihito; SANO, Taizo; HORI, Hisao

【序】 近年、工業用界面活性剤として用いられてきた有機フッ素化合物(例えばペルフルオロカルボン酸類:  $C_nF_{2n+1}COOH$ )の環境影響が懸念され、使用や排出に関する規制が進んでいる。これらは OH ラジカルとの反応性が低いため、いわゆる促進酸化法ではほとんど分解できないが、我々はヘテロポリ酸光触媒<sup>1,2)</sup>や硫酸イオンラジカル<sup>3,4)</sup>を用いることで F と  $CO_2$  まで迅速に光分解できることを報告した。しかしながらこれらを可視光照射で分解させた例は存在しなかった。フルオロテロマー不飽和カルボン酸類 ( $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ )とは最近になって環境中で検出されている有機フッ素化合物で、ペルフルオロカルボン酸類より生体影響が高い。今回、我々はその一種である  $C_3F_7CF=CHCOOH$  (**1**)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ので報告する。

### 【実験】

反応は耐フッ素性のリアクターに  $WO_3$  と  $S_2O_8^{2-}$ (カリウム塩)および  $C_3F_7CF=CHCOOH$ (**1**)の水溶液を入れ、酸素もしくはアルゴン雰囲気下で可視光照射 (>400 nm) することで行った。水中の化学種の変化はイオンクロマトグラフィーおよび電導度検出 HPLC で、気相中のそれはガスクロマトグラフィーおよび GCMS で追跡した。

比較のため  $S_2O_8^{2-}$  の代わりに  $H_2O_2$  を用いた実験や  $S_2O_8^{2-}$  の供給源としてアンモニウム塩を用いた実験も行った。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に酸素雰囲気下で  $WO_3$  および  $K_2S_2O_8$  (48 mM) を用いた場合の反応の照射時間依存性を示す。照射と共に水中の **1** のモル数は擬一次反応速度式に従って減少し ( $k = 5.19 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ )、水中に  $F^-$  が、気相に  $CO_2$  が生成した。水中には  $C_3F_7COOH$ 、 $C_2F_5COOH$ 、および  $SO_4^{2-}$  も検出された (Fig. 2)。一方  $WO_3$  のみ用いた場合や、光照射しない場合には反応は進行しなかった。また  $(NH_4)_2S_2O_8$  を用いた場合には **1** の反応性は低下した ( $k = 3.49 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ )。

さらに  $WO_3$  および  $K_2S_2O_8$  をアルゴン雰囲気下で用いた場合には **1** の反応性は増加した ( $k = 9.28 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ )。このような共存ガスと  $S_2O_8^{2-}$  の供給源の組み合わせにおいては、**1** が分解しない場合ほど  $SO_4^{2-}$  の生成量は増加し、 $S_2O_8^{2-}$  が **1** とは別の反応に使われることを示唆する。また  $WO_3$  と  $H_2O_2$  (10 mM あるいは 88 mM) を用いた場合には **1** はほとんど分解しなかった。以上のことから  $WO_3$ 、 $K_2S_2O_8$  およびアルゴン雰囲気の組み合わせが **1** の分解に最も効果的であることが分かった。

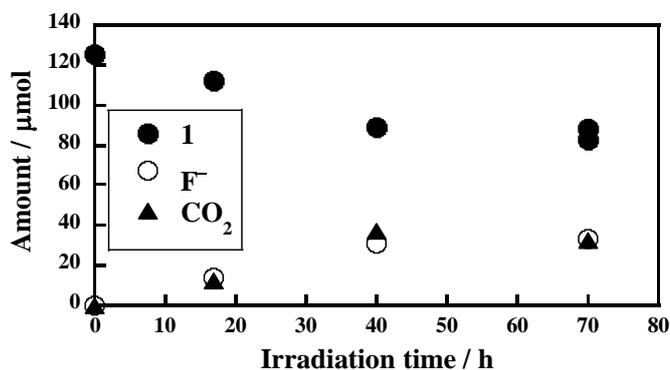


Fig. 1. Photocatalytic decomposition of **1** by use of  $WO_3$  and  $K_2S_2O_8$  under  $O_2$ .

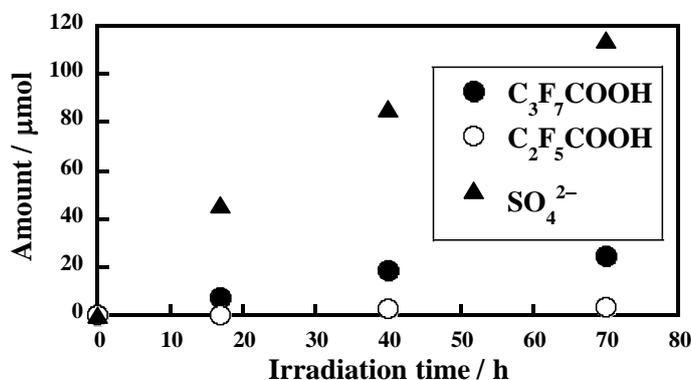


Fig. 2. Formation of  $C_3F_7COOH$ ,  $C_2F_5COOH$  and sulfate during photocatalytic decomposition of **1**.

# 2P021 PVA フィルム中のジフェニルアセチレンから trans-スチルベンへのエネルギー移動 (神奈川大理) ○柏原 祐太・平田 善則

**Energy transfer from diphenylacetylene to trans-stilbene in PVA film** (Kanagawa Uni.) KASHIWABARA, Yuta; HIRATA, Yoshinori

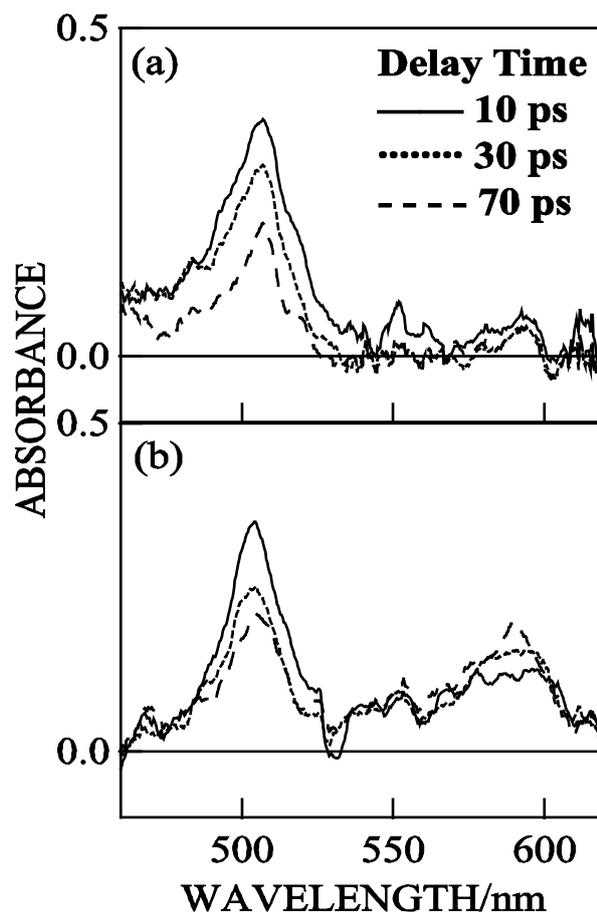
【序】ジフェニルアセチレン(DPA)の固体、液体、高濃度溶液の蛍光は trans-スチルベン(TS)によって消光される。蛍光を発する DPA の  $S_2$  状態から TS の  $S_0$  状態へエネルギーが移動するため DPA の蛍光は TS 濃度が高いほど弱くなる。このエネルギー移動は PVA フィルム中の DPA、TS にもみられるのだが、試料フィルム調整時の乾燥時間を短くすることでエネルギー移動速度が遅くなることがわかった。この原因としてフィルムの乾燥時間が長い場合 DPA、TS がフィルム内で微結晶を形成するのに対し、短い場合はフィルム中に分散するということが考えられる。我々はピコ秒時間分解過渡吸収測定を用いて急速に乾燥した試料フィルム(乾燥時間 10 分)とゆっくりと乾燥した試料フィルム(6 時間)中の DPA-TS エネルギー移動速度の TS 濃度依存性を調べた。

【実験】(1)試料調整:PVA フィルムは PVA 水溶液を平坦なガラス板上に広げ乾燥させることで作製した。厚さは 2~3 mm となった。十分に水で膨潤した PVA フィルムを DPA、TS/エタノール、水混合溶液に 3 日浸けた後、アクリル板の保持枠にはさみ密閉容器内(湿度 60~70 %)またはドライヤーの熱風で乾燥した。乾燥時間はそれぞれ約 6 h と 10 min だった。市販の DPA には TS が 2.8 % 含まれているので、アルミナカラムによる精製を 2 回行ったものを使用した。

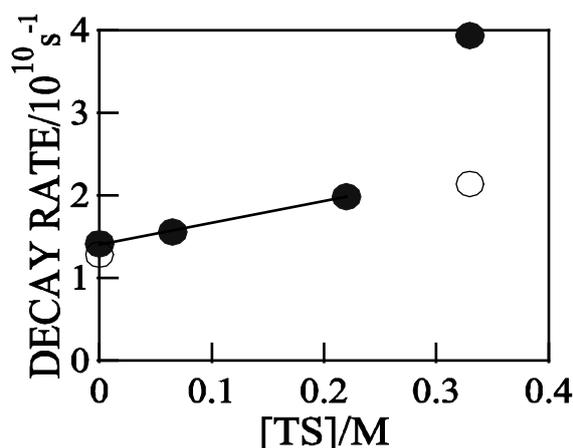
(2)過渡吸収測定:-70 °Cにおける DPA、TS/PVA フィルムのピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルを測定した。励起光、モニター光源として Nd:YAG レーザー(パルス幅 20~30 ps)を使用し、励起波長は 266 nm とした。試料フィルムは液体窒素から発生した蒸気によって-70°Cまで冷却した。フィルム表面の傷および DPA、TS の分解を防ぐため、試料フィルムを動かしながら測定した。

【結果】乾燥に 6 h かけた DPA/PVA フィルムの過渡吸収スペクトルを Fig.1 に示す。(a)は TS を混合しなかった試料、(b)は TS 濃度が 0.33 M の試料である。DPA の  $S_2$  状態の吸収は 500 nm 付近、TS の  $S_1$  状態の吸収は 590 nm 付近に現れる。試料(a)に比べ (b)では DPA の  $S_2$  吸収の減衰に伴う TS の  $S_1$  吸収の増加がはっきりと見えるようになり、エネルギー移動速度が増加したことが分かる。試料(a)、(b)の DPA の  $S_2$  寿命はそれぞれおよそ 70 ps と 20 ps となった。DPA の  $S_2$  状態の失活速度の TS 濃度依存性を Fig.2 に示す。TS 濃度はフィルム内の DPA、TS が結晶となっていると仮定して求めた。6 h 乾燥の試料では  $[TS] < 0.22$  M の範囲で失活速度は直線的に変化した。この範囲でエネルギー移動の速度定数を求めると  $3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった。この値は  $-196$  °C における微結晶 DPA のエネルギー移動速度  $5 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1] に比べ  $6 \times 10^{-3}$  倍とかなり小さい。また TS 濃度 0.33 M、乾燥時間 10 min の試料では 6 h 乾燥の試料と比べ DPA の  $S_2$  寿命が約 2 倍となり、エネルギー移動速度が遅くなることが確認できた。

[1] Tashiro, R. “”(M.D. Thesis, Kanagawa University, 1991), 15



**Fig.1** Transient absorption spectra of DPA in PVA films dried in 6 h. The concentrations of TS are nearly 0 M (a) and 0.33 M (b).



**Fig.2** The plot of decay rate of  $S_2$  of DPA in PVA films dried in 6 h (●) and 10 min (○) as a function of the concentration of TS.

## 3B18

### 大きなヘリシティーを有する光学活性なオキシアリール置換ジオキセタンの設計・合成とそれらの円偏光発光

(神奈川大理<sup>1</sup>・奈良先端大物質創成<sup>2</sup>)

○松本正勝<sup>1</sup>・川島英久<sup>1</sup>・高塚光<sup>1</sup>・渡辺信子<sup>1</sup>・伊集院久子<sup>1</sup>・藤木道也<sup>2</sup>

**Design and synthesis of optically active dioxetanes bearing an oxyaryl group with high helicity and their circular polarized chemiluminescence** (Kanagawa Univ.,<sup>1</sup> NAIST<sup>2</sup>)  
MATSUMOTO, Masakatsu<sup>1</sup>; KAWASHIMA, Hidehisa<sup>1</sup>; TAKATSUKA, Hikaru<sup>1</sup>; WATANABE, Nobuko<sup>1</sup>; IJUIN, Hisako<sup>1</sup>; FUJIKI, Michiya<sup>2</sup>

【序】 光学活性な CTID (CT-induced decomposition)型ジオキセタンから円偏光が放射されるかどうかについては、さまざまな視点から興味を持たれるものの今まで全く知られていない。本研究では、オキシアリールジオキセタンからの円偏光発光の観測を目指し、大きなヘリシティーを有する縮環芳香環で置換されたジオキセタンの設計・合成について検討したのでここに報告する。

【結果・考察】 円偏光発光の観測のためのオキシアリール基を持つジオキセタン分子の設計としては、発蛍光団となる芳香環自体にヘリシティーに基づく大きな比旋光度を持たせることが肝要と考え、ヘリセンと縮環ジオキセピン系の2方面から検討した。

<ヘリセン置換ジオキセタン> ジ置換 *ortho*-縮環芳香環では環数の増加とともに置換様式が余りにも膨大な数になるため、ヒドロキシ基とジオキセタンの2つを共に A 環上に”*odd*”型に配置することにした。まず、ヒドロキシフェナントレン置換ジオキセタン 4 種、**1-iv**, **1-ov**, **1-oh**, **1-ih** について、合成上および発光特性での問題点を調べ、その結果を基に、ヒドロキシベンゾフェナントレン置換ジオキセタン **2-iv** および **2-ov** へと展開した(Fig. 1)。その結果、ヘキサヘリセンなどへの展開には *ov* シリーズの方が適していると結論した。なお、これらジオキセタンの

TBAF/acetonitrile 系における発光効率 $\Phi^{CL} = 1.4\sim 5.2 \times 10^{-2}$ であった。

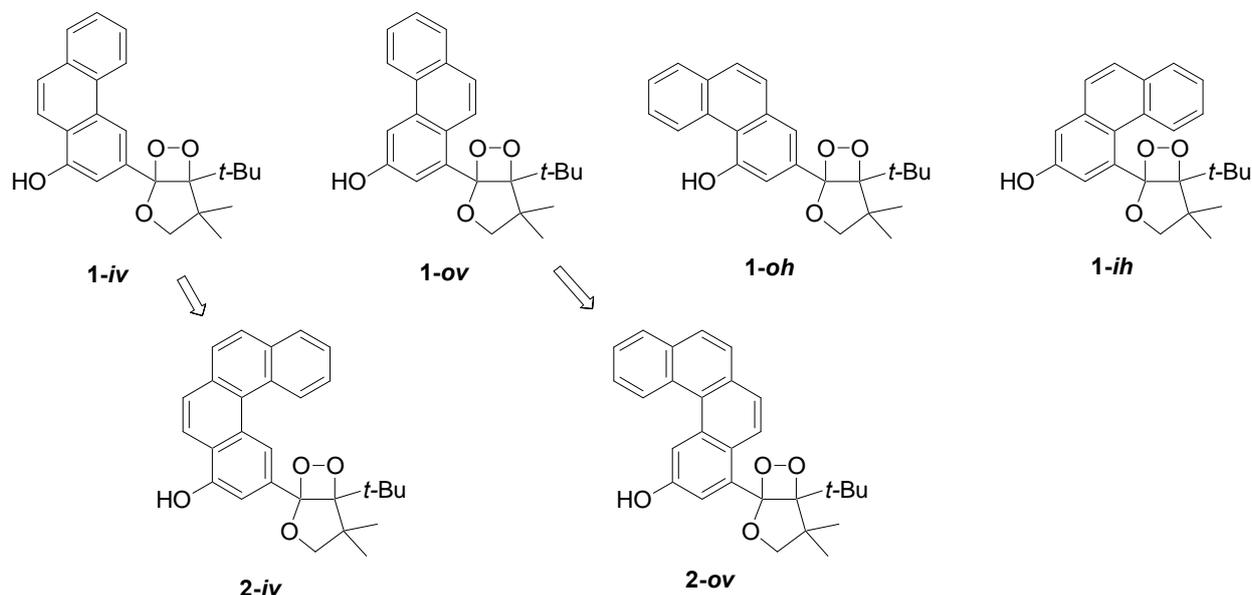


Figure 1.

<縮環ジオキセピン置換ジオキセタン>このシリーズの合成的利点はヒドロキシ置換縮環芳香環の酸化カップリングを利用し一挙に5～7環系の構築が可能となることである。例えば、ビスナフトール骨格を構築後ジオキセピンに変換し、**3**を合成した。類似の方法により Fig. 2 に示すジオキセタンを得た。ジオキセタン**3**の(Sa)-体は比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = 573^\circ$ 、**5**については $[\alpha]_D^{25} = \pm 1170^\circ$ であった。TBAF/acetonitrile 系での発光特性は、**3**、**4**、**5**の順に $\lambda_{max} = 593$ 、587、615 nm、 $\Phi^{CL} = 4.9 \times 10^{-2}$ 、 $3.4 \times 10^{-3}$ 、 $2.1 \times 10^{-3}$ であった。

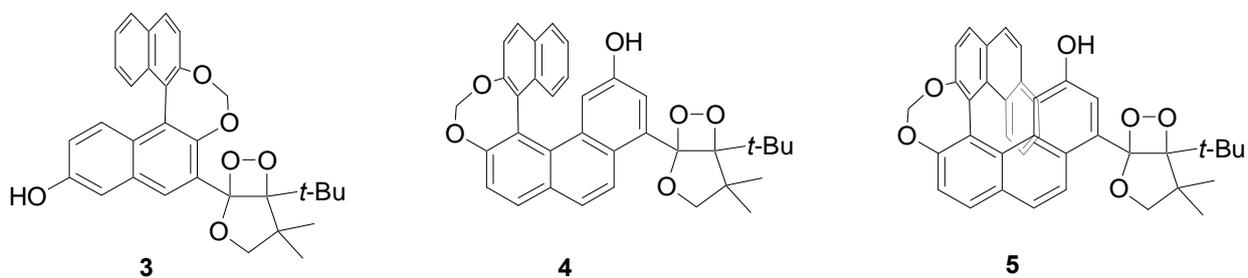


Figure 2.

光学活性ジオキセタン(Sa)-**5** および(Ra)-**5** からは TBAF/acetonitrile 系での分解において円偏光が観測された。

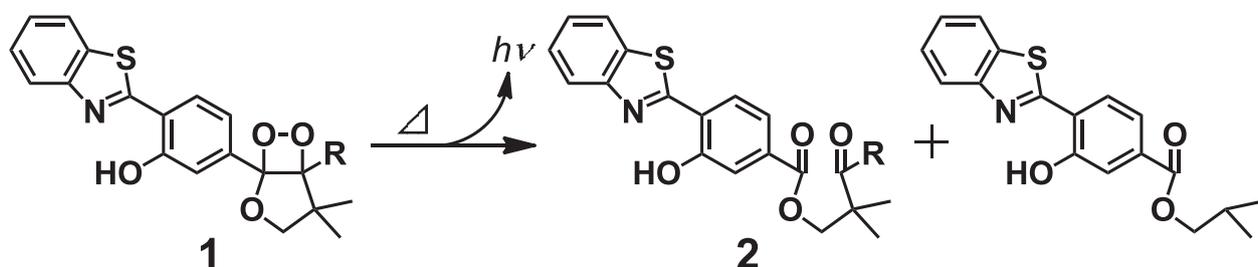
3P042

## 4-(ベンゾアゾール-2-イル)-3-ヒドロキシフェニル基を有する双環性ジオキセタンのトポケミルミネセンス

(神奈川県) ○松本 海里・小田切 洋介・菅原 健太・渡辺 信子・伊集院 久子・松本 正勝

**Topochemiluminescence of bicyclic dioxetanes bearing 4-(benzoazol-2-yl)-3-hydroxyphenyl group** (Kanagawa Univ., Dept. of Chemistry) MATSUMOTO, Kairi; ODAGIRI, Yousuke; SUGAWARA, Kenta; WATANABE, Nobuko; IJUIN, K. Hisako; MATSUMOTO, Masakatsu

【序】 4-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3-ヒドロキシフェニル置換ジオキセタン **1** は非プロトン性極性溶媒中で塩基誘発分解(BID, Base-Induced Decomposition)により効率よく発光する。最近われわれはジオキセタン **1** が、加熱により結晶状態を保持したままケトエステル **2** に発光分解するという先例のないトポ化学発光(Topochemiluminescence)を起こす化合物であることを見出している。これまでの研究ではトポ化学発光で生成する **2** の結晶と標品のケトエステルの結晶では IR、UV、蛍光スペクトル、熱分析の結果などが異なることを見出している。しかし、**1** は固相中での熱分解や光分解において Norrish-type I 分解に基づく副生成物を少量ながら伴うため、詳細な検討が困難であった[1]。

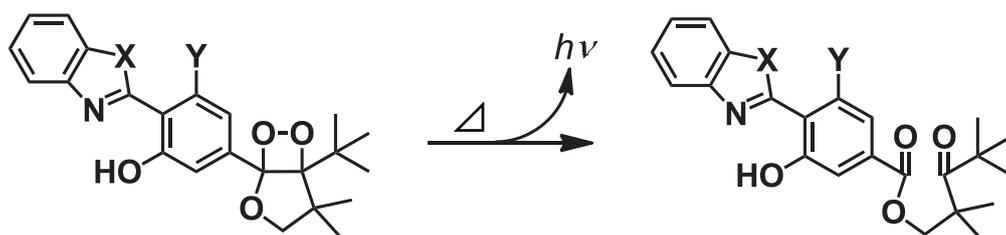


そこで、より選択的にケトエステルのみ分解する基質の探索を目的として、**1** の類縁体である 4-(*N*-メチルベンゾイミダゾール-2-イル)-3-ヒドロキシフェニル体 **3a**、4-(*N*-フェニルベンゾイミダゾ

ール-2-イル)-3-ヒドロキシフェニル体 **3b**、および 4-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-3,5-ジヒドロキシフェニル体 **4** の結晶についてトポ化学発光を基礎的に検討した。

【結果と考察】 ジオキセタン **3a, 3b, 4** およびそれらの正常な分解生成物であるケトエステル **5a, 5b, 6** はすべて融点(分解点)160°C以上の結晶として得られた。そこで、まずジオキセタン **3a, 3b, 4** を130°Cにて 90-180 分間加熱した後 <sup>1</sup>H-NMR にて分析したところ、5~20%程度のジオキセタンを含むものの選択的に相当するケトエステルに分解していることが分かった。-78°Cでの光分解においても **1** の場合に認められたような異常分解物の生成は認められなかった。これらの結果からジオキセタン **3a, 3b, 4** のいずれもがトポ化学発光の解析に供しうる化合物となりうることが明らかとなった。

次いで、ジオキセタン **3a, 3b, 4** のトポ化学発光(100°C)を調べたところそれぞれ  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}}(\text{solid}) = 499, 510\text{-}530, 552 \text{ nm}$  の発光が観測された。これに対し、均一溶液(TBAF/アセトニトリル溶媒系)での発光においてはそれぞれ  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CL}}(\text{soln}) = 483, 492, 560 \text{ nm}$  であり、標品であるケトエステル **5a, 5b, 6** の TBAF/アセトニトリル中での蛍光の  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}(\text{soln})$  は上記発光スペクトルと一致した。一方、標品のケトエステル **5a, 5b, 6** の結晶の蛍光はそれぞれ  $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}(\text{solid}) = 487, 479, 540 \text{ nm}$  であった。



**3a:** X=MeN, Y=H

**5a:** X=MeN, Y=H

**3b:** X=PhN, Y=H

**5b:** X=PhN, Y=H

**4:** X=O, Y=OH

**6:** X=O, Y=OH

[1] 谷村、田中、西本、渡辺、伊集院、松本 第 41 回複素環化学討論会 (熊本) 2011 年.

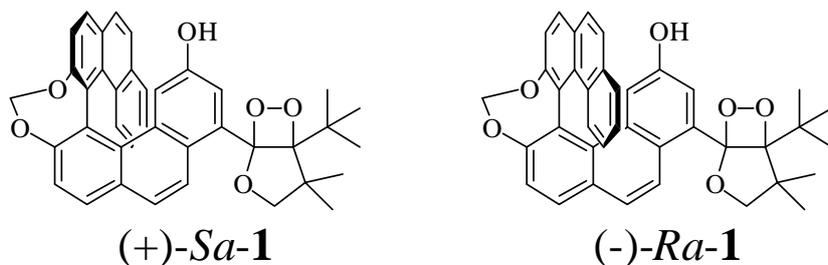
3P044

大きなヘリシティを有する光学活性なビアリール置換ジオキセタンの円偏光化学発光  
(神奈川大理<sup>1</sup>, 奈良先端大物質創成<sup>2</sup>)川島英久<sup>1</sup>・  
○高塚光<sup>1</sup>・渡辺信子<sup>1</sup>・伊集院久子<sup>1</sup>・藤木道也<sup>2</sup>・  
松本正勝<sup>1</sup>

### Circular Polarized Chemiluminescence for the Decomposition of Optically Active Dioxetanes Bearing an Aryl Group with High Helicity

(Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry<sup>1</sup>, NAIST<sup>2</sup>) KAWASHIMA, Hidehisa<sup>1</sup>; TAKATSUKA, Hikaru<sup>1</sup>; WATANABE, Nobuko<sup>1</sup>; IJUIN, K. Hisako<sup>1</sup>; FUJIKI, Michiya<sup>2</sup>; MATSUMOTO, Masakatsu<sup>1</sup>

【序】ヒドロキシフェニル置換ジオキセタンに代表される CTID (Charge-transfer-induced decomposition)型ジオキセタンは、塩基処理により生成するオキシドアリール基からの分子内電荷移動(CT)に誘発されてジオキセタン環が開裂し、効率の良い化学発光を示す<sup>[1]</sup>。このような CTID 活性ジオキセタンの研究の一環として我々は種々の光学活性なビスナフトール置換ジオキセタンの発光分解について検討してきた<sup>[2]</sup>。しかしながら光学活性な基質での化学発光において円偏光が観測されるかは不明であった。そこで円偏光の観測を目的として大きなヘリシティを有する芳香族化合物を置換基として導入することとし、ビスフェナントロールをジオキセピン環で固定したヘリセン類似骨格を持つ光学活性ジオキセタン(+)-*Sa-1*, (-)-*Ra-1*を合成した。



比旋光度を測定したところ CH<sub>3</sub>CN 中で $[\alpha]_D^{25} = +1170^\circ, -1170^\circ$ と非常に大きな値であった<sup>[3]</sup>。また、これらのジオキセタンを DMSO 中、

TBAF で処理したところ橙色の発光を示し、その発光効率は  $3.8 \times 10^{-3}$  であった。本研究ではこれらのジオキセタンの CPL(Circular polarized luminescence)挙動について検討を行った。

【実験】ジオキセタン(+)-*Sa-1*, (-)-*Ra-1* のエミッターであるケトエステル体(+)-*Sa-2*, (-)-*Ra-2* について中性条件で CPL 測定を行ったところ(+)-*Sa-2* では正の、(-)-*Ra-2* では負の CPL スペクトルが得られた(Fig. 1)。さらにこれらのジオキセタンの化学発光について CPL 測定を行ったところ、微弱ながらも CPL シグナルを観測した(Fig. 2)。

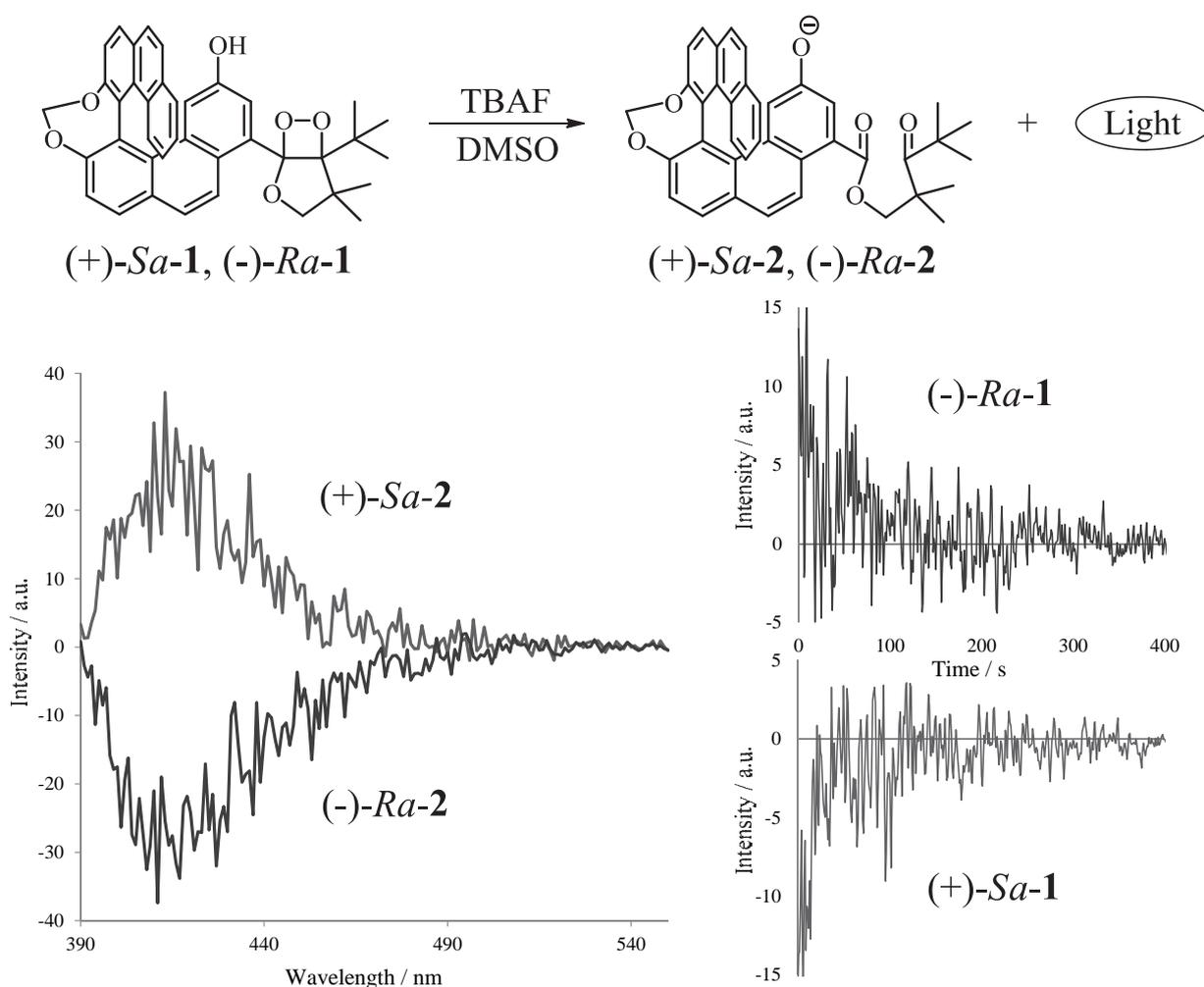


Fig. 1. CPL spectra of authentic emitters in CH<sub>3</sub>CN

Fig. 2 Time course of CPL for chemiluminescence in TBAF/DMSO at 25 °C

[1] Matsumoto, M.; Watanabe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn. Accounts*, **2005**, 78, 1899-1920

[2] Matsumoto, M.; Watanabe, N.; Hoshiya, N.; Ijuin, H. K. *Chemical Record*, **2008**, 8, 213-228.

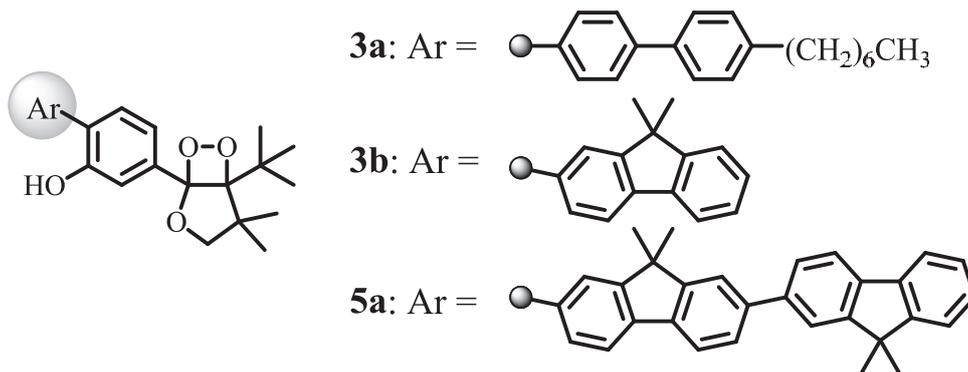
[3] 川島, 渡辺, 伊集院, 松本; 日本化学会第 92 春季年会(2012)

# 3P045 オリゴアリーール置換ジオキセタンの合成とその化学発光

(神奈川大理) ○高塚 光・渡辺 信子・伊集院 久子・松本 正勝

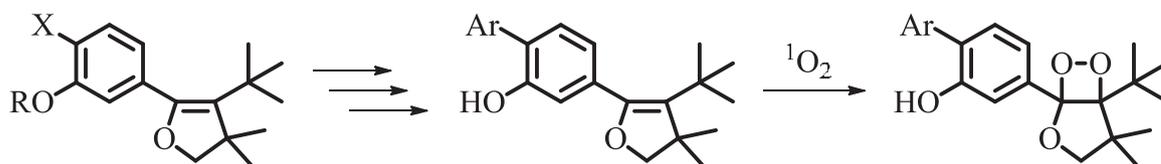
**Synthesis and Chemiluminescence of Oligoaryl-substituted Dioxetanes** (Kanagawa Univ. Dept. of Chemistry)  
TAKATSUKA, Hikaru; WATANABE, Nobuko; IJUIN, K. Hisako; MATSUMOTO, Masakatsu

【序】ヒドロキシフェニル置換ジオキセタンに代表される CTID (Charge-transfer-induced decomposition)型ジオキセタンは、塩基処理により生成するオキシドアリーール基からの分子内電荷移動(CT)に誘発されてジオキセタン環が開裂し一重項励起分子を生成、これが基底状態へと戻る際に効率の良い化学発光を示す<sup>[1][2]</sup>。このような CTID 活性ジオキセタンとして、我々はオリゴ-*p*-フェニレン置換ジオキセタン **2-5** を合成し、その発光特性について既に報告している(Table 1)<sup>[3]</sup>。オリゴ-*p*-フェニレンは液晶を形成するなど微視的異方性環境の構築可能なユニットであり、CTID 型ジオキセタンに導入することで新たな発光場の構築に繋がることが期待される。化学発光効率 $\phi^{CL}$ はジオキセタン **1-4** では同様の値であったが、ジオキセタン **5** でその効率が約 1/13 に激減した。このキンクエフェニル置換体 **5** の発光効率の低下は、一重項化学励起効率の減少にも増して発光種となるケトエステル体の蛍光量子収率の低下が原因であった。またフェニレン骨格の伸長に伴い溶解性が極端に悪くなるという問題が生じた。そこでまず、ターフェニル骨格で溶解性の改善と新たな蛍光性に優れる骨格の導入について検討を行った。溶解性の改善としては末端フェニル基へのアルキル鎖の導入、そして蛍光性の改善としてはフェニレン部位を C1 で架橋した構造となるフルオレニル基の導入を検討した。またキンクエフェニル置換体 **5** のフェニレン部位を架橋したビフルオレニル基の導入も検討し、これらのジオキセタンの化学発光について検討した。



【実験】3-メトキシフェニル置換ジヒドロフランの4位に導入した Br 基あるいは B(OH)<sub>2</sub> 基を利用し、鈴木・宮浦クロスカップリングを行うことで種々のアリール基を導入後、脱メチル化、一重項酸素酸化することで目的のジオキセタンを合成した(Scheme 1)。

Scheme 1



X = Br or B(OH)<sub>2</sub>, R = Me or H

Table 1. Chemiluminescence properties of dioxetanes in TBAF/CH<sub>3</sub>CN at 25 °C

合成したジオキセタンを CH<sub>3</sub>CN 中 25°C で塩基処理し発光分解させた(Table 1)。化学発光効率  $\Phi^{CL}$  は **3a**, **3b** は **3** に対して変化しなかったが、**5a** は **5** に対して 5 倍程度向上した。

Dioxetanes	$\lambda_{\max}^{CL}/\text{nm}$	$\Phi^{CL}$
<b>1:</b> R = H	471	$1.1 \times 10^{-1}$
<b>2:</b> n = 0	482	$1.8 \times 10^{-1}$
<b>3:</b> n = 1	503	$1.8 \times 10^{-1}$
<b>4:</b> n = 2	547	$1.2 \times 10^{-1}$
<b>5:</b> n = 3	605	$8.8 \times 10^{-3}$
<b>3a</b>	499	$1.8 \times 10^{-1}$
<b>3b</b>	500	$1.7 \times 10^{-1}$
<b>5a</b>	572	$4.4 \times 10^{-2}$

A solution of dioxetane in *p*-xylene ( $1.0 \times 10^{-4}$  M, 0.1 mL) was added to a solution of TBAF in CH<sub>3</sub>CN ( $1.0 \times 10^{-2}$  M, 2.9 mL) at 25 °C.

[1] Matsumoto, M.; Watanabe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn. Accounts*, **2005**, 78, 1899-1920

[2] Matsumoto, M.; Watanabe, N.; Hoshiya, N.; Ijuin, H. K. *Chemical Record*, **2008**, 8, 213-228

[3] 渡辺, 高塚, 伊集院, 松本; 光化学討論会 2011 (宮崎)

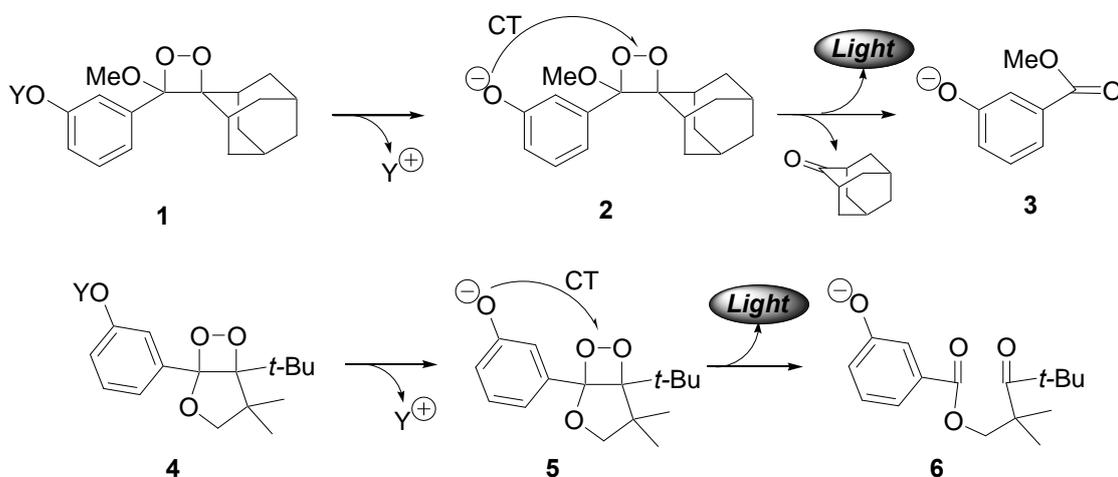
3P047

メタ-オキシフェニル置換ジオキセタンの分解  
発光とエミッターの蛍光との間のスペクトル  
的乖離現象の再検討

(神奈川県) 渡辺信子・小栗あずさ・堀越美帆・  
○高塚光・伊集院久子・松本正勝

Revisit to study of marked discrepancy in spectra between the chemiluminescence for base-induced decomposition of 3-oxyphenyl-substituted dioxetanes and the fluorescence of relevant emitters in a NaOH/H<sub>2</sub>O system (Kanagawa Univ.) WATANABE, Nobuko; OGURI, Azusa; HORIKOSHI, Miho; TAKATSUKA, Hikaru; IJUIN, Hisako; MATSUMOTO, Masakatsu

【序】ヒドロキシアリール置換ジオキセタンは脱保護あるいは脱プロトン化により不安定なオキシドアリール置換ジオキセタンを生成し、このものは分子内電荷移動誘発分解 (CTID; Charge-transfer-induced decomposition) を起こし効率よく発光する。このような発光系は生物発光との関連や高感度迅速生化学分析法の開発の視点から注目されてきた。その典型例が化合物 **1** および **4** である (Scheme 1)。



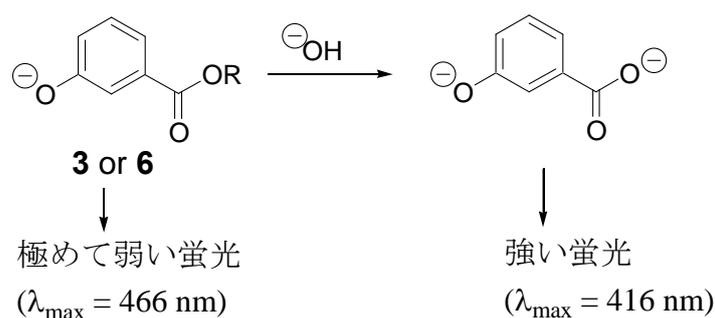
Scheme 1.

ところで、ジオキセタン **1** および **4** の発光分解における謎は、

水系における発光効率の激減、および発光スペクトルと発光種（エミッター）**3**あるいは**6**の蛍光スペクトルとの著しい乖離であり、後者が前者の問題の解明を困難にしてきた大きな理由でもある。このような状況にあつて、高性能 CTID 活性ジオキセタンの開発の過程で、われわれは偶然に上述の問題を解決する糸口を掴み、これをもとにジオキセタン**4**を中心にして、発光/蛍光スペクトルの乖離現象について詳細に再検討することにした。

【結果と考察】 ジオキセタン**4**は TBAF/acetonitrile 系では $\lambda_{\max}^{\text{CL}} = 466 \text{ nm}$ の強い発光を示し、その発光スペクトルはエミッター**6**の蛍光スペクトルと一致した。一方、NaOH/H<sub>2</sub>O 系においては極めて弱いながらも $\lambda_{\max}^{\text{CL}} = 466 \text{ nm}$ の発光を示すものの、発光分解後の溶液は $\lambda_{\max}^{\text{CL}} = 413 \text{ nm}$ のみの蛍光スペクトルを示した。しかし、標品ケトエステルから調製した**6**は調製直後には $\lambda_{\max}^{\text{CL}} = 466 \text{ nm}$ に弱い蛍光(*Fl-A*)と $\lambda_{\max}^{\text{CL}} = 413 \text{ nm}$ の強い蛍光(*Fl-B*)を示した：強度比 *Fl-A* : *Fl-B* = 1 : 150。蛍光(*Fl-A*)は短時間で観測できなくなり、一方、蛍光(*Fl-B*)は経時的に増大し 4 時間後にほぼ一定値に達した。標品**6**の吸収スペクトルの経時的な変化は次のようであった。調製直後に観測された $\lambda_{\max}^{\text{ab}} = 327 \text{ nm}$ の吸収帯(*Ab-A*)が経時的に減衰する一方、 $\lambda_{\max}^{\text{ab}} = 314 \text{ nm}$ の新たな吸収帯(*Ab-B*)が現れ、4 時間後には吸収帯(*Ab-B*)のみとなった。この吸収スペクトルの経時変化においては $\lambda^{\text{ab}} = 320 \text{ nm}$  および 271 nm に等吸収点が認められた。

上記のような傾向はジオキセタン**1**と標品エミッター**3**でも認められた。以上のことから次のような結論に達した。すなわち、  
 ①標品エミッター**3**や**6**の蛍光は極めて弱いものの、そのスペクトルは発光スペクトルと一致する。  
 ② $\lambda_{\max}^{\text{CL}} = 416 \text{ nm}$ の強い蛍光は標品エミッター**3**や**6**の塩基加水分解生成物に由来する。



フッ素系イオン液体の亜臨界水分解

神奈川大理<sup>1</sup>産総研<sup>2</sup> ○堀 久男<sup>1,2</sup>, 野田佳成<sup>1</sup>, 高橋明弘<sup>1</sup>, 坂本峻彦<sup>1</sup>

Decomposition of Fluorinated Ionic Liquids Using Subcritical Water, by Hisao HORI (Faculty of Science, Kanagawa Univ.; AIST), Yoshinari NODA, Akihiro TAKAHASHI, Takehiko SAKAMOTO (Faculty of Science, Kanagawa Univ.)

1. はじめに

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されたものである。それらは熱的および化学的に安定であるだけでなく、広い電位窓、高いイオン電導性等の特性を有している。このためリチウムイオン電池や固体高分子型燃料電池等の各種エネルギーデバイスの構成材として導入されつつあるが、適当な分解処理方法が存在しない。高温での焼却は可能であるが、単に高エネルギーを必要とするだけでなく、生成するフッ化水素ガスが焼却炉材を劣化させる問題がある。これらの廃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、既存のカルシウム処理でフッ化カルシウムに変換でき、フッ化カルシウムはフッ化水素酸の原料なのでフッ素資源の循環利用にも貢献できる。本研究ではこれらを亜臨界水、さらには超臨界水中で分解させることを試みた。その結果、Fe や FeO を還元剤として用いることで F<sup>-</sup>まで効果的に分解できることを明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

イオン液体としては(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(リチウム塩、**1**)および(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(カリウム塩、**2**)を用いた。これらのイオン液体と還元剤(Fe あるいは FeO)、および純水(10 ml)を耐圧反応装置に入れ、Ar 雰囲気中で密封後、248~375°Cに加熱した。一定時間経過後、室温まで急冷し、水中およびガス相を分析した。比較のため還元剤を加えない反応や、O<sub>2</sub>を酸化剤として用いた反応も行った。

3. 結果および考察

Table 1 に 345°C で 6 時間反応させた場合の **1** の残存率および生成した F<sup>-</sup> の収率(F<sup>-</sup> のモル数を反応前の **1** 中のフッ素原子のモル数で除した値)を示す。**1** は Ar 雰囲気下、純粋な亜臨界水中では極めて安定で、F<sup>-</sup> もほとんど生成しなかった(entry 1)。O<sub>2</sub> 雰囲気の場合も **1** の 95.4% が残存しており(entry 2)、酸化的には分解しにくいことが分かる。一方 Fe あるいは FeO を用いた場合には反応が促進され(entry 3 および 4)、その効果は Fe を用いた場合に特に顕著であった。同様な現象は **2** の場合にも観測された。

Fig. 1 に Fe を添加して 345°C で反応させた場合の **1** および生成物の存在量の時間依存性を示す。水中の **1** の存在量は擬一次反応速度式に従って減少した(k = 0.77 h<sup>-1</sup>)。同時に F<sup>-</sup> が生成し、18 時間後の F<sup>-</sup> 収率は 72.2% に達した。また、ガス相では CO<sub>2</sub> と CHF<sub>3</sub> が検出された。CHF<sub>3</sub> の存在量は 1 時間で最大となり、以後減少したので CHF<sub>3</sub> は反応中間体となっている。この反応の温度依存性について調べたところ、250°C 以上で顕著で、375°C の超臨界水状態において F<sup>-</sup> の生成量は最大となった(Fig. 2)。

講演ではこの反応の機構についても論じる。

Table 1. Decomposition of the ionic liquid **1** in subcritical water under various conditions.\*

Entry	Gas	Reducing agent	Remaining substrate (%)	F <sup>-</sup> yield (%)
1	Ar	none	98.8	0.37
2	O <sub>2</sub>	none	95.4	1.11
3	Ar	Fe	1.35	69.2
4	Ar	FeO	36.8	48.2

\*<sup>1</sup>) The aqueous solution of **1** (1.62 mM, 10 ml) was heated at 345°C for 6 h with or without a reducing agent (9.60 mmol) under argon or oxygen atmosphere.

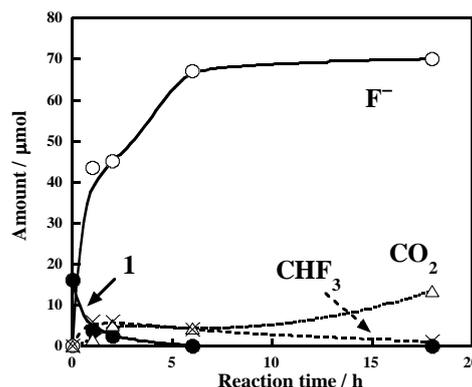


Fig. 1. Time dependence of the decomposition of **1**. The aqueous solution of **1** (1.62 mM) with iron (9.60 mmol) was heated at 345°C under argon atmosphere.

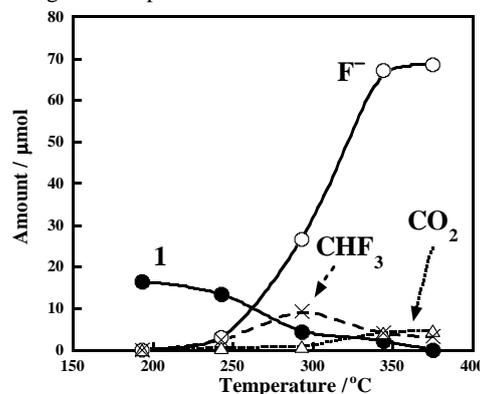


Fig. 2. Temperature dependence of the decomposition of **1**. Reaction time: 6 h.

参考文献

Hori et al., *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1049-1054 ; *Catal Today* **2012**, *196*, 132-136.

## 白金系金属間化合物担持光触媒の合成

(神奈川大工) ○津田喬史, Govindachetty Saravanan, 小林玄器, 松本 太

Synthesis of Finely Dispersed Pt-based Intermetallic Nanoparticles on Photocatalyst

Takashi Tsuda, Govindachetty Saravanan, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto, (Kanagawa Univ)

**1. 目的** 光触媒材料が持つ水素生成現象は、クリーンエネルギーデバイスへの利用として大きく期待されている。しかし、光触媒材料として代表される酸化チタンだけでは、水素生成能力に乏しく、高価な白金といった助触媒を用いたとしても、エネルギーデバイスとしての実用化には至っていないのが現状である。一方、我々の研究グループでは、固体高分子型燃料電池における触媒の研究を行っており、金属間化合物が電極触媒として白金を上回る触媒性能を示すことを報告している<sup>1-3)</sup>。金属間化合物が持つ異種金属間の規則的配列は触媒活性の向上をもたらし、この特徴が光触媒の助触媒にも適用できることが考えられる。本研究では、金属間化合物を光触媒の助触媒として用いた場合の水素生成量や可視光応答性を系統的に調べ、光触媒反応の高効率化について検討を行うことを目的とする。

**2. 方法** 金属間化合物助触媒/光触媒材料である PtPb/TiO<sub>2</sub> は、出発物質である H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O と Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を Ar 雰囲気下で還元剤である NaBH<sub>4</sub> を用いて TiO<sub>2</sub> と反応させた後、生じた沈殿を遠心分離や洗浄することで得た。Pt<sub>3</sub>Ti/TiO<sub>2</sub> は出発物質に Pt(COD)Cl<sub>2</sub> と TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> を還元剤である Na-Naphthalide を用いて上記と同様な操作を行った。合成した試料は XRD、TEM、XPS、ICP を用いて物性評価を行った。また合成した光触媒試料の反射率を紫外可視分光

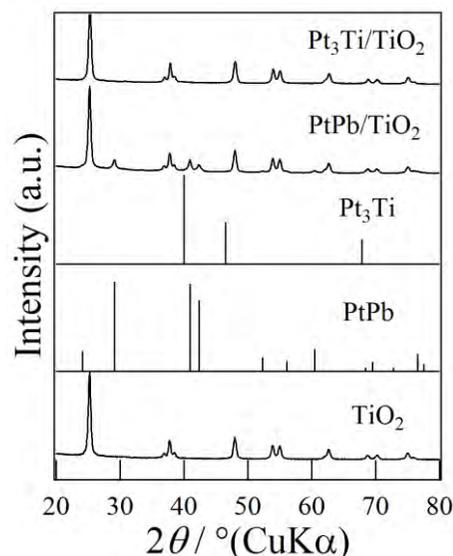


Fig.1 合成した各試料の X 線回折図形

光度計 (UV-2600、島津製作所) で測定し、可視光応答性を調べた。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に合成した各試料の X 線回折図形を示す。金属間化合物と TiO<sub>2</sub> のピークが混在しているが、不純物等のピークは観測されなかったことから、単一な金属間化合物/光触媒材料が合成できていることが確認できた。また Fig.2 に示されている各試料の TEM 像から、各金属間化合物が TiO<sub>2</sub> 表面に担持されていることが確認できた。Fig.3 に各試料の UV-vis 拡散反射スペクトルを示す。合成した試料は可視光照射領域である 400 nm 以上で吸光度が増加したことから、金属間化合物/光触媒材料の可視光応答性が示唆された。

**参考文献** [1] H. Abe, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5452, [2] F. Matsumoto, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155(2), B148. [3] M. C. Orillall, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(26), 9389.

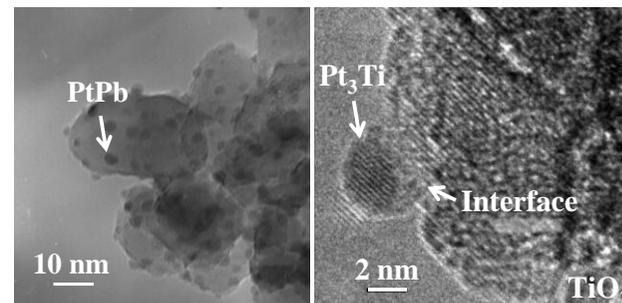


Fig.2 合成した各試料における TEM 像

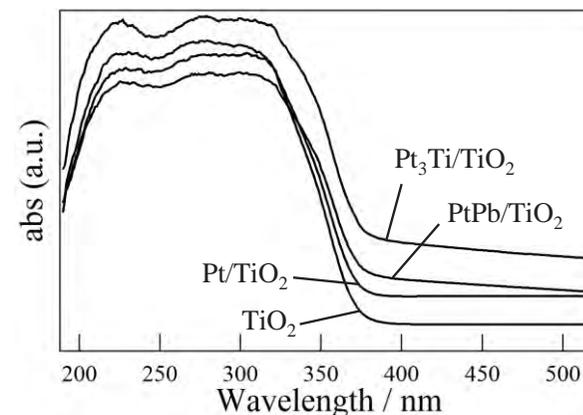


Fig.3 合成した各試料における UV-vis 拡散反射スペクトル

## 電気化学反応を用いたマイクロ自立移動体の開発

(<sup>1</sup>神奈川大工，<sup>2</sup>神奈川大工研) ○森田 雄二<sup>1</sup>，河野智洋<sup>1</sup>，佐藤祐一<sup>2</sup>，小林玄器<sup>1</sup>，松本 太<sup>1</sup>

キーワード [めっき, 電気化学反応, 自立移動体, マイクロマシーン]

### 1. 緒言

1990 年代においてマイクロマシーン研究が活発になって以来、様々な研究が進み、近年分子サイズの様々な構造物が作られるようになってきている。しかし、自動車や飛行機のように自由自在に動き回る自立移動体の研究は少ない。これはマシーン自体に移動に要するエネルギーの貯蔵ができない、移動のためのエンジンやプロペラが装備されていないなどの問題があり、これを解決するためには微小な構造体の中にこれらを作り込まなければならないという難題を解決しなければ

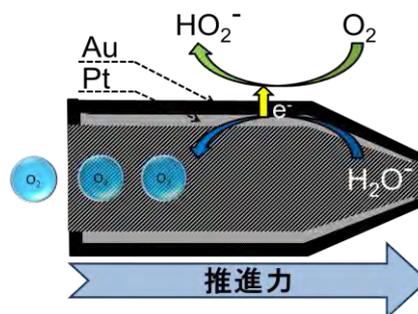


図 1 Au-Pt マイクロ構造体模式図

ならない。本研究グループでは電気化学反応を用いて化学エネルギーを変換することにより物質の流れを作り、その流れによって物体が移動する自立移動体の作製を目的とした。本研究で作製した系の断面模式図を図 1 に示す。図 1 の構造体は円筒形の内壁に Pt、外壁に Au がコーティングされており、内壁では過酸化水素の酸化反応によって酸素ガスが生成し、円筒形移動体の内部からポコポコと酸素の泡が噴出する原理を利用することにより、簡単な方法で自立移動体が作製できると考え、移動距離を大きくする条件について検討を行った。

### 2. 実験方法

マイクロ構造体は始めに銀線に白金と金のめっきを施し、その後、銀線を硝酸溶液で選択的に溶解させることによって、内壁が白金、外壁が金で空洞を持つ円筒状の構造体を作製した。めっき液は PTP-6(白金めっき液)とエコゴールド 24(金めっき液)を用い、定電流電解によって銀線に 2 つの金属を重ねて被膜した。移動距離の評価においては H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3wt%、界面活性剤 TritonX-100 0.1wt% 希釈溶液を用いた。実験は防振台上で行った。

### 3. 結果および考察

作製した材料を用いて過酸化水素,界面活性剤濃度を最適化した条件において移動実験を行った結果を図 2 に示す。図中には過酸化水素が入っていない溶液、過酸化水素を加えた溶液、および過酸化水素と界面活性剤を加えた溶液における移動体の 1 分間観察した軌跡を示している。水中でも水面の揺れ等によって多少物体が移動しているが、過酸化水素が入った溶液においては明らかに移動距離が大きくなっていることがわかる。また、界面活性剤を加えた系では、酸素の泡が移動体の内壁に滞在しなくなるため、定常的に泡が噴出されるので移動量が大きくなったと考察した。

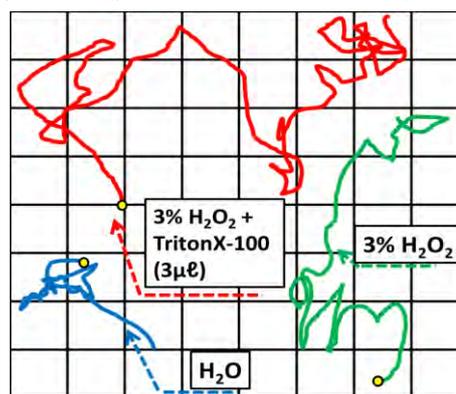


図 2 Au-Pt マイクロ構造体を用いた各溶媒化下での 1 分間の軌跡による比較(1 つの格子の大きさ 1mm)

○Yuji Morita, Tomohiro Kouno, Yuichi Sato, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto

D3002

ペンタノールクラスターのIRとNMR

すずきとしひろ あまのちから

(神奈川大) ○鈴木智弘, 天野 力

**【緒言】** アルコールはOH基を持っているため、水素結合により大小様々なクラスターを形成する。赤外分光器で測定すると、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近にOH伸縮振動の特徴である幅広い吸収を観測することができる。この幅広い吸収は水素結合によってできる異なるサイズのクラスターがいくつも存在するため観測されると考えられている。アルコールの濃度を薄めていくと水素結合が弱まり大きいクラスターが壊れていき小さいクラスターが出来る。IRに加え $^1\text{H-NMR}$ の測定を行いOH基由来の信号の変化と計算化学の結果から比較・検討を行った。

**【実験】** 試料は1-ペンタノールと2-ペンタノールを使用しIRと $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った。IRでは液体、固体状態を測定した。液体状態では四塩化炭素を溶媒とし、ペンタノールと四塩化炭素を任意の割合で混合した試料を作製し測定を行った。固体状態では低温マトリックス単離法を用いて測定を行った。真空の容器に気体状態のペンタノールとクリプトンガスを任意の体積比で混合した試料を作製した。この混合試料を $10\text{ K}$ に冷却させた容器に移し、試料を凝固させ測定を行った。その後、測定結果をピーク解析ソフトpeakFitを用いて解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ の測定では溶媒にはシクロヘキサン- $\text{D}_{12}$ を使用し、ペンタノールと基準物質TMSを任意の割合で混合した試料を測定した。

**【結果】** 液体状態のトペンタノールのIR測定の結果、 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ に幅広いピークが見られた。濃度を薄めるにつれ $3638\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピークが見られ、 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ではピークの形が変化し2本に分かれている様に見えた。PeakFitでの解析結果、 $3638\text{ cm}^{-1}$ のピークでは2本、 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ では5本以上のピークが重なっている事が分かった。さらに濃度を薄めると $3638\text{ cm}^{-1}$ ピークだけ残り $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ のピークは消滅した。固体状態では比較的濃度が高い状態でも $3690\text{ cm}^{-1}$ に鋭いピークが見られ、 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ に3本に分かれている様なピークが見られた。PeakFitでの解析結果 $3690\text{ cm}^{-1}$ のピークでは2本。 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ では7本以上のピークが重なっている事が分かった。 $2827\text{ cm}^{-1}$ のC-H伸縮振動とこれらの分離したピークと相対強度をとったグラフを作製し、その結果から鋭いピークからモノマーやダイマー、 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ は高波長側からテトラマー以降の比較的大きなクラスターと考えている。今後、計算化学で構造解析を行いその結果と比較して構造の決定を検討している。 $^1\text{H-NMR}$ 測定では始め $5.12\text{ ppm}$ にOHの信号が確認できた。濃度を薄めるにつれこの信号は高磁場側へ移動していくことが確認できた。この結果とIRの結果の関係について議論する。

日本分析化学会第61年会(2012)、金沢

P 2013

TG/PI-QMSによる樹脂製品分析・評価のためのデータ解析ソフトウェアの開発

(ツルイ化学<sup>1</sup>, パーク<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup>, 神奈川大<sup>4</sup>, 数値解析研<sup>5</sup>) ○三島 有<sup>1</sup>, 宮下 康夫<sup>2</sup>, 森 剛史<sup>2</sup>, 津越 敬寿<sup>3</sup>, 齋藤 直昭<sup>3</sup>,  
西本 右子<sup>4</sup>, 三井 利幸<sup>5</sup>

【緒言】質量分析におけるソフトイオン化法では、電子イオン化法等の従来のイオン化法に比べて測定対象成分のフラグメント生成が少ないあるいは無いイオン化により、容易に分子量情報を得ることができ、GC等の分離操作なしでも多くの成分を識別することが可能である。このことは、リアルタイム計測と分析時間の短縮が可能となるだけでなく、分析に際しての前処理操作の軽減、GCカラムや測定条件の最適化、カラム交換/メンテナンスなどの煩雑な作業が大幅に軽減できるので、様々な試料形態や測定対象成分を扱う場合に大きな利点となる。その一方で、新規な技術であるためデータ解析などのソフトウェア面が整っておらず、複雑なマトリックス中の未知化合物の検出・同定や、油・樹脂・医薬品などの製品の異同識別は測定者の経験に依存し、測定データの正しい解析がしばしば困難となる。これらの課題に対応するため、これまでに、多変量解析技術を用いたスペクトルマッチングや残差解析等のデータ解析技術について報告してきた。今回、ソフトイオン化法の一つである光イオン化(PI)法を備えたスキーマインターフェース接続TG/PI-QMS装置による樹脂種判定、製品間比較のデータ解析支援用に開発した解析ソフトウェアについて報告する。

【実験】測定にはリガク製のThermoMass Photoを用い、約5 mgの樹脂試料を20 °C/minで800 °Cまで加熱し、その際の熱物性データと合わせて、熱分解発生ガスをモニタリングした。測定結果の一連のデータ処理・解析は、スペクトルマッチング機能と残差解析機能を備えた自作のデータ解析支援ソフトウェアを用いて行った。

【結果】開発したデータ解析支援ソフトウェアは熱分解発生ガスの平均マススペクトルデータから、スペクトルマッチング(樹脂種判定)、残差解析(製品間比較)などを容易に行うことができる。スペクトルマッチングには改重回帰分析法(DCR)を用いており、リファレンスと測定試料の1対1のマッチングに加えて、構成要素となるホモポリマーの測定データからポリマーブレンドについてもマッチングを行うことができる。実施例として、耐衝撃性ポリスチレン(ポリスチレンとスチレンブタジエン共重合体[SB]のポリマーブレンド)に適用した行ったところ(リファレンスとなるデータライブラリには共重合比の異なる3種のSB樹脂を含む樹脂データライブラリを用いた)、PS:SB=54%:46%との結果が得られ、且つ、SB樹脂はスチレン含有量が28wt%のABAブロックコポリマータイプのもので判定された。この結果は耐衝撃性ポリスチレンの製品仕様から妥当な結果であった。その他、複数の樹脂製品について樹脂種判定を行った結果や、樹脂製品間での比較解析に適用した結果についても報告する。

【謝辞】本研究は関東経済産業局殿より委託を受けた「戦略的基盤技術高度化支援事業」における研究成果の一部として実施したものです。

## 日本分析化学会第61年会(2012)、金沢

### G 1019

#### 刀剣研磨に用いる天然砥石の成分分析

(神奈川大理<sup>1</sup>, 研師<sup>2</sup>, 前埼玉県立博物館<sup>3</sup>, リガク<sup>4</sup>) ○西本 右子<sup>1</sup>, 高岡 真美<sup>1</sup>, 山田 卓幸<sup>1</sup>, 藤代 興里<sup>2</sup>, 高橋 一夫<sup>3</sup>, 岸 證<sup>4</sup>,  
友 瀨 満広<sup>4</sup>

#### 1. はじめに

天然砥石は岩石中の石英などの研磨材料が自然の作用により結合硬化したもので、研磨材の粒子の稜角が結合した塊の表面より突出している。古代より使用され、奈良・平安時代からは砥石を組み合わせる様々な研磨に使用されてきた。出土資料や文化財試料の復元においては、材質ばかりでなく、研磨の情報も重要である。本研究では、文化財試料への適用を目的として、携帯型蛍光X線分析装置を用いて、刀剣研磨に実際に使用された砥石の成分分析を行った。

#### 2. 実験

測定には文化財試料への適用を考え、Niton携帯型成分分析計XL3t-950s (エネルギー分散型蛍光X線分析計) を使用した。測定条件はMining mode, 測定径8 cm, 測定時間90 secである。試料は刀剣研磨に使用される砥石として、青砥5試料、対馬砥3試料、鳴滝砥3試料、名倉2試料、内雲2試料、改正2試料、仕上砥、戸川砥、辰ヶ沢、伊予砥、備水、大村、韓国馬山各1試料の計24試料を用いた。

#### 3. 結果

いずれの試料もSiが28~42%と含有率で最大であり、Al, Fe, Ca, Kが含まれ、微量元素としては、Ti, Mn, Ba, Zr, Cr, V, Clを含むことがわかった。測定値の再現性は各測定値に対してSiで0.5%, Feで1%, Caで0.8%程度と見積もられた。青砥5試料 (1試料は色の異なる2カ所) の計6測定結果より、%濃度でFeは3.4~4.8%, Siが32~37%, Caが0.03~0.2%であった。対馬砥3試料 (1試料は色の異なる2カ所) では、Feは4.3~5.1%, Siが28~30%, Caが2~4.3%であり、Ca濃度に大きな違いが見られた。一方鳴滝砥3試料ではFeは2.8~3.2%, Siが39~40%, Caが0.03~0.05%であり、Siが多い。

以上より砥石の種類によって成分濃度に違いが見られ、携帯型の装置によっても充分測定可能であると考えられた。

廃材を原料とする炭のVOC吸脱着特性と水蒸気賦活の影響 (2)

(神奈川県<sup>1</sup>, 青森県産業技術セ<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup>) ○山田 早季<sup>1</sup>, 高山 与樹<sup>1</sup>, 宮崎 雄平<sup>1</sup>, 岡部 敏弘<sup>2</sup>, 津越 敬寿<sup>3</sup>, 西本 右子<sup>1</sup>

1. はじめに

室内空気汚染対策の一環として、木質系炭素材料の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)の吸脱着特性の検討を行っている。これまでに環境調和型木質系炭素材料のVOC吸着特性はガスクロマトグラフィー(GC)により<sup>1)</sup>、VOC脱離特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型MS(LA MS)によりそれぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた<sup>2)</sup>。環境調和型炭素材料であるウッドセラミックスでは、VOC吸着特性は原料の特性を反映することがわかってきた。本研究では前報<sup>3)</sup>に引き続きリング炭及びオガ炭を1000℃で1時間、水蒸気賦活処理を行った活性炭のVOC吸脱着特性を評価した。

2. 実験

マツ及びスギのおが屑を1000℃で焼成したオガ炭、リング炭、1000℃で1時間水蒸気賦活処理を行ったオガ炭及びリング炭を使用した。におい物質にはこれまでの結果を考慮し、室内に存在しうるVOCとしてcarvone, pulegone, menthone, citronellol, geraniol, benzene, toluene, p-xyleneの計8種を用いた。実験操作及びGC測定条件は既報<sup>1)</sup>と同一とした。次に、におい物質吸着後の試料2 mgをバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離質量分析装置(ANELVA Technix, TIAS-254型)によりHe雰囲気下、25～300℃, 10℃/minで昇温測定した。また、Micromeritics ASAP2010により比表面積、細孔径分布測定を行った。

3. 結果

比表面積・細孔容積共に賦活処理前はリング炭<オガ炭であったが、処理後はリング炭がオガ炭より1.5倍大きくなった。VOC吸着率はリング炭では10～80%、オガ炭では20～70%程度であった。水蒸気賦活処理後のリング炭は8種のVOCすべてにおいて90%以上の吸着率となったが、オガ炭では54～97%と吸着率は向上したがVOCごとに差異がみられ、賦活処理前の傾向と一致した。脱離特性は、賦活処理したリング炭では、8種のVOC全てにおいて吸着したVOCの脱離ピークがほとんど観測されないのに対し、オガ炭ではcarvone, menthonにおいて100℃以下に脱離ピークがみられるなどVOCごとに差異が観測され、賦活処理後もVOC選択性があることがわかった。

1) Y. NISHIMOTO et al.; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 31, 937-940 (2006).

2) T. Tsugoshi, M. Yoshiizumi, Y. Nishimoto, R. Ozao; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 32, 1075-1078 (2007)

3) 第72回分析化学討論会

クルマエビ卵黄形成抑制ホルモンの RNA 干渉による  
遺伝子ノックダウン

川又龍也（神奈川大理）・奥村卓二（水研七増養殖研）・  
○大平剛（神奈川大理）

【目的】甲殻類の眼柄に存在する X 器官/サイナス腺系は神経ホルモンを産生・分泌する重要な内分泌器官である。これまでに、クルマエビのサイナス腺から 6 種類の卵黄形成抑制ホルモン (Pej-SGP-I, II, III, V, VI, VII) が単離されている。しかし、どのペプチドが卵黄形成の抑制的な制御において主要な役割を果たすかについては明らかとなっていない。そこで本研究では、サイナス腺中に最も多量に存在する Pej-SGP-VII を RNA 干渉によりノックダウンさせ、卵黄形成にどのような影響があるかを調べることを目的とした。

【方法】*in vitro* 転写により Pej-SGP-VII の cRNA を合成し、熱変性させた後、アニーリングさせることで二本鎖 RNA (dsRNA) にした。作製した dsRNA を生理食塩水に溶解し、7.9, 1.9, 0.48  $\mu\text{g}$ /尾の濃度になるように平均体重 4.2 g の雌雄混合のクルマエビに注射した。ネガティブコントロール群は生理食塩水のみを注射した。注射 3 日後、および 14 日後に眼柄を摘出し、RT-PCR により Pej-SGP-VII と  $\beta$ -actin の遺伝子発現を調べた。

【結果】生理食塩水注射群は、注射 3 日後、および 14 日後とも全てのクルマエビで Pej-SGP-VII が発現していた。一方、Pej-SGP-VII の dsRNA 注射群は投与量に関係なく、注射 3 日後、および 14 日後とも Pej-SGP-VII の発現をほぼ完璧に抑制したが、 $\beta$ -actin の発現には影響を与えなかった。これらの結果は、Pej-SGP-VII の dsRNA が、0.48  $\mu\text{g}$ /尾という少量でも十分に Pej-SGP-VII の発現をノックダウンできることを示している。また、Pej-SGP-VII の dsRNA による抑制効果は、少なくとも注射後 14 日目まで持続することがわかった。

クルマエビの成熟制御因子の探索

福島翠・星野遼・朝比奈潔（日大生物資源）・  
水藤勝喜（愛知水産基金）・○大平剛（神奈川大理）

【目的】甲殻類の成熟は眼柄内の X 器官・サイナス腺系で合成・分泌される卵黄形成抑制ホルモン(VIH)により制御されている。これまでに、クルマエビ (*Marsupenaeus japonicus*) においては 6 種類の VIH が同定されている。しかし、クルマエビには既知の VIH 以外にも VIH 様の分子が存在することが眼柄の EST 解析により明らかにされた。また、クルマエビ科のヨシエビではサイナス腺中に成熟促進ホルモン (VSH) が存在すると報告された。本研究ではクルマエビの新規成熟制御因子を探索することを目的として、以下の実験を行った。

【方法】クルマエビのサイナス腺の粗抽出物を逆相の HPLC を用いて分画し、既知の VIH 以外の溶出産物を得た。また、ヨシエビ VSH と相同性を有する分子 (推定クルマエビ VSH) の組換え体を大腸菌で発現させ、逆相の HPLC で精製した。そして、VIH 以外の溶出産物と推定クルマエビ VSH を別々にクルマエビの卵巣片培養系に添加した。対照として、同じ個体由来の卵巣片を何も添加せずに並行して培養した。培養後、卵巣中の卵黄タンパク質前駆物質 (ビテロジェニン) の遺伝子発現量をリアルタイム PCR で定量した。

【結果】、HPLC で回収した全ピーク産物を質量分析に供した結果、主要なピーク産物は全て既知の VIH であった。HPLC で溶出された既知の VIH 以外の全画分を合わせて、それをクルマエビの卵巣培養系に添加した。その結果、わずか 0.1 個サイナス腺相当量でもビテロジェニン遺伝子の発現を抑制した。この結果より、クルマエビのサイナス腺には新規の VIH が存在することが明らかとなった。現在、推定クルマエビ VSH に卵巣でのビテロジェニン遺伝子の発現を上昇させる活性、すなわち成熟促進活性があるかどうかを調べている。

オカダンゴムシ造雄腺ホルモン (Arv-AGH) の RNA 干渉による遺伝子ノックダウン

○甲高彩華<sup>1</sup>、齊藤直也<sup>1</sup>、長谷川由利子<sup>2</sup>、大平剛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>神奈川大・理・生物科学、<sup>2</sup>慶應大・生物学教室

本研究は、RNA 干渉によりオカダンゴムシ造雄腺ホルモン (Arv-AGH) 遺伝子の発現をノックダウンさせる技術の確立を目的とした。まず *in vitro* 転写により Arv-AGH の 1 本鎖 RNA を合成し、アニーリングさせることで 2 本鎖 RNA を調製した。それを若い雄のオカダンゴムシに投与し、一定期間飼育した後、造雄腺を摘出した。Arv-AGH の遺伝子発現量を定量 PCR で測定したところ、投与後 7 日目に Arv-AGH 遺伝子の発現が 11% に減少した。現在、最適投与量の検討を行っているのであわせて報告する。

組換えイソスジエビ造雄腺ホルモン様分子の作製

大内俊人・東峻之・甲高彩華・○大平剛（神奈川県）

【目的】甲殻類の性分化は、造雄腺から分泌される造雄腺ホルモン（AGH）により制御されている。これまでの研究により、AGH 前駆体（B鎖+Cペプチド+A鎖）からCペプチドが切断されてB鎖とA鎖からなる成熟型 AGH となることと、A鎖への糖鎖の付加が活性に重要であることがわかっている。しかし、イソスジエビの造雄腺ホルモン様分子（Papac-IAG）のB鎖とA鎖には、糖鎖の付加配列が存在しないことが cDNA クローニングにより明らかにされた。本研究では、この特徴的な Papac-IAG に着目し、組換え Papac-IAG を作製することを目的とした。

【方法および結果】Papac-IAG の cDNA を PCR 法を用いて加工した後、発現ベクターに組み込んだ。それを用いて大腸菌を形質転換し、組換え Papac-IAG を His タグと Nus タグを付加した融合タンパク質として発現させた。組換え Papac-IAG を発現させた大腸菌を超音波破砕機を用いて溶菌させ、それを遠心分離することで可溶性画分と不溶性画分に分けた。それらを抗 Papac-IAG 抗体を用いたウエスタンブロットティングに供した結果、不溶性画分に特異的な免疫陽性のバンドが観察された。検出された免疫陽性のバンドの位置は組換え Papac-IAG の予想分子量（84 kDa）と一致していた。これらのことから、組換え Papac-IAG は不溶性画分に回収されたことが明らかとなった。次に、組換え Papac-IAG を含む不溶性画分を 8 M 尿素/20 mM リン酸バッファーで可溶化し、Ni-NTA アガロースを用い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、84 kDa の位置に精製された組換え Papac-IAG の 1 本のバンドが観察された。現在、溶出産物中の尿素を段階的に希釈することで組換え Papac-IAG をリフォールディングさせることを試みている。

クルマエビ造雄腺ホルモン様分子の組織学的な局在解析

杉岡浩行・鶴岡慎哉（神奈川大理）・石坂紀子・  
朝比奈潔（日大生物資源）・○大平剛（神奈川大理）

【目的】甲殻類の雄の二次性徴は、雄性生殖器官に付着した造雄腺で合成・分泌される造雄腺ホルモンにより支配されている。これまでに、クルマエビの造雄腺ホルモン様分子（Maj-IAG）をコードする cDNA が単離されているが、Maj-IAG の産生細胞に関する情報は不足している。そこで本研究では、Maj-IAG に対する特異抗体（抗 Maj-IAG 抗体）を用いた免疫組織化学染色と *in situ* hybridization (ISH) により、IAG 産生細胞の局在を明らかにすることを目的とした。

【方法】雄のクルマエビから雄性生殖器官を摘出し、4℃で一晩、ブアン固定液、もしくは 4%パラホルムアルデヒドを含む 0.1M リン酸バッファー (pH7.4) で固定した。固定した雄性生殖器官をエタノール系列で脱水し、トルエンで透徹し、パラフィン中に包埋した。パラフィンブロックから連続切片を作製し以下の実験に用いた。まず、造雄腺の組織形態を観察するためにヘマトキシリン・エオシン(HE)染色を行った。次いで、Maj-IAG 産生細胞の局在を解析する為に、抗 Maj-IAG 抗体を用いた免疫組織化学染色と Maj-IAG の cRNA プローブを用いた ISH を行った。

【結果】輸精管末端の切片を HE 染色に供した結果、輸精管に付着する楕円形の大きな核を有する細胞群が観察された。これはテナガエビ科のエビ類の造雄腺細胞の特徴と一致することから、造雄腺細胞と考えられた。隣接する切片を免疫組織化学染色に供したところ、造雄腺細胞に免疫陽性反応が観察された。また ISH でも、アンチセンスプローブは造雄腺細胞にのみ特異的にハイブリダイズし、それ以外の部位ではシグナルは観察されなかった。これらの結果より、Maj-IAG の産生細胞は造雄腺特異的に局在していると考えられた。

## 1B04

ジャイアントベシクル型人工細胞の継代的増殖を目指した基質補給条件の最適化

(東大院総合文化<sup>1</sup>, お茶大院人間<sup>2</sup>, 神奈川大学理学部<sup>3</sup>, 東大複雑系生命システム研究セ<sup>4</sup>)

栗原顕輔<sup>1</sup>・菅悠美<sup>2</sup>・大倉優作<sup>1</sup>・鈴木健太郎<sup>3,4</sup>・豊田太郎<sup>1,4</sup>・菅原正<sup>3,4</sup>

Optimization of substrates-replenishment for recursive amplification of giant vesicle-based protocell

(Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Ochanomizu Univ.<sup>2</sup>, Kanagawa Univ.<sup>3</sup>, Research Center for Complex System Biology<sup>4</sup>)

Kensuke Kurihara<sup>1</sup>, Yumi Kan<sup>2</sup>, Yusaku Okura<sup>1</sup>, Kentaro Suzuki<sup>3,4</sup>, Taro Toyota<sup>1,4</sup>, Tadashi Sugawara<sup>3,4</sup>

### 【序】

生命の起源である原始細胞には、境界・触媒・情報の三要素が必須である[1]。原始細胞モデルを構築する上で、脂質分子が水中で形成する中空状の分子集合体であるベシクルが注目を集めている。我々は境界の複製系として、細胞とほぼ同じサイズを持ち自己生産するジャイアントベシクル(GV, 直径 1 μm 以上)を構築した[2]。一方で情報分子の複製系としては、ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)による GV 内部での DNA 増幅系を実現している[3]。次いで 2011 年には「GV の自己生産」と「内部情報分子の複製系」という二つの要素を組みこんだ原始細胞モデルを報告した[4]。この報告では、自己生産する GV に鋳型となる DNA を封入し、DNA に対してポリメラーゼ連鎖反応(PCR)を行うことで、ベシクル内部で DNA を増幅させた後、ベシクルを構成する膜分子の前駆体分子(図 1)を外部より添加すると、増幅した DNA を含むベシクルが急速的にかつ連続的に自己生産することを示した。

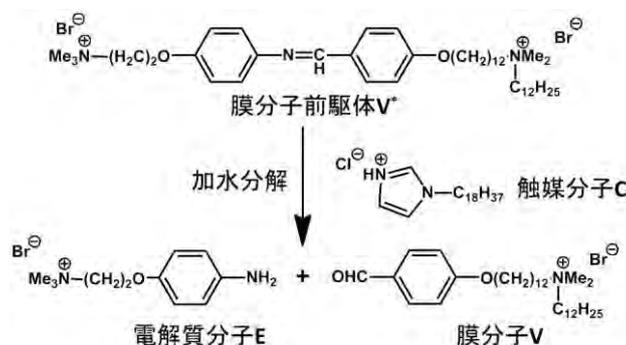


図 1. 前駆体分子 V\*の加水分解反応による膜分子 V の生成

完全なる原始細胞モデルを構築するには、さらに継代させて原始細胞モデルが進化することが必要である。我々が構築した原始細胞モデルは第一世代の増殖系であり、GV を継代するには「内部情報物質の原料の供給」と「自己生産によって変化した脂質膜組成の回復」が必須である。これら二つの課題を解決するために、我々は pH 調整による GV どうしの融合法[5]に着目した。以上より本研究の目的を、pH 調整によって融合した GV の内部で PCR により情報分子を増幅できる PCR 基質補給系の構築とした。

### 【実験方法と結果】

#### 1) PCR 原料を含む GV 融合系の構築

分散液の pH によって極性基の電荷が異なる二種のリン脂質、ホスファチジルコリン(PC)とホスファチジルグリセロール(PG)、自己生産する GV の膜分子 V、および V\*を加水分解する触媒 C を含む GV を次のように 2 種類作製した。POPC を主成分とするコンベイヤー GV として、組成比が POPC : V : C : コレステロール = 65: 20 : 10 : 5 (モル比) の混合脂質を用いて GV を調製した。自己生産後の GV を仮想した POPG を主成分とするターゲット GV には、組成比が POPC : POPG : V : C : コレステロール = 15: 60 : 10 : 10 : 5 (モル比) の混合脂質を用いた。コンベイヤー GV には PCR に必要な基質であるデオキシリボヌクレオチド三リン酸(dNTP)を、ターゲット GV には鋳型 DNA やそれ以外の PCR 原料を凍結乾燥法にて封入した。両者を混合後、1 M の塩酸を加え分散液の pH を 3 に低下させて、24 時間 23°C で静置して GV を融合させた。GV 融合後に 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を加えることで分散液の pH を 8 へ戻した。

## 2) PCR によるベシクル内 DNA の増幅

融合後のベシクルについて 94 °C(15 秒)–68°C(90 秒)のサイクルを 20 回繰り返す PCR を行った。2 本鎖 DNA を検出するために、GV 内部に予め SYBR Green I (SG)を内包しておくことで、GV 内での DNA 増幅が微分干渉/蛍光顕微鏡観測で明らかになった。図 2 は、PCR 処理前のベシクルでは、SYBR Green I (SG)に基づく蛍光は観測されなかったが、鋳型 DNA を内包したベシクルに対して PCR を行うと、GV 内で増幅した二本鎖 DNA と SG の複合体が発する蛍光を観測できたことを示している。

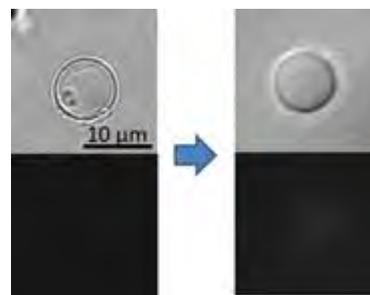


図 2 PCR 前後の写真  
左: PCR 前 右: PCR 後

## 3) 増幅した DNA を持つジャイアントベシクルの自己生産ダイナミクス

上記の PCR を 20 サイクル行って DNA を増幅させた GV に、前駆体 V\*を添加して微分干渉顕微鏡で観察した連続写真を図 3 に示した。添加して 1.5 分後に肥大と分裂が起こり、最終的に 3 個へ分裂したことがわかる。さらに蛍光顕微鏡で観察したところ、分裂後の GV にも蛍光が観測されたので、分裂した GV にも増幅した DNA が分配されていることが明らかになり、融合後の GV の自己生産ダイナミクスを引き起こすことに成功したといえる。

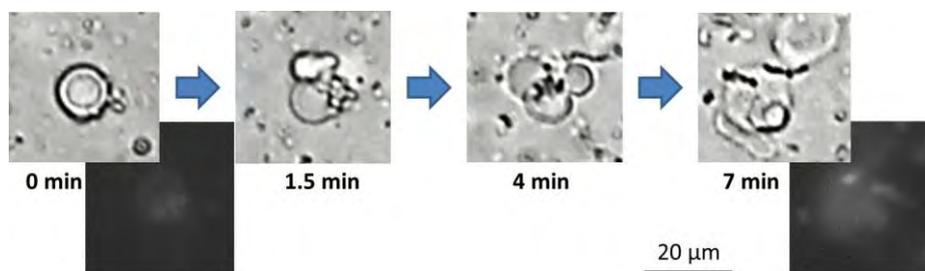


図 3. 自己生産ダイナミクス写真

### 【引用文献】

1. J. W. Szostak et al, *Nature* **409**, 387-390 (2001).
2. K. Takakura et al, *Langmuir* **20**, 3832-3834 (2004).
3. K. Shohda et al, *Soft Matter* **7**, 3750-3753 (2011).
4. K. Kurihara et al, *Nature Chem.* **3**, 775-581 (2011).
5. K. Suzuki et al, *Chem. Lett.* **41**, 789-791 (2012).

## 4B19

### リン脂質の酸解離平衡を利用したベシクル内部への物質輸送

(神奈川大理<sup>1</sup>, 東大院複雑系生命システム研究セ<sup>2</sup>, 東大院総合<sup>3</sup>)

鈴木健太郎<sup>1,2</sup>, 網干亮<sup>3</sup>, 大倉優作<sup>3</sup>, 栗原顕輔<sup>3</sup>, 豊田太郎<sup>2,3</sup>, 菅原正<sup>1,2</sup>

### Transportation to an Inner Water Pool of Giant Vesicles on the Basis of Vesicular Adhesion and Fusion Caused by an Acid-Dissociation Equilibrium of Phosphor Lipids

(Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>)

Kentaro Suzuki<sup>1,2</sup>, Ryo Aboshi<sup>2</sup>, Yusaku Okura<sup>2</sup>, Kensuke Kurihara<sup>2</sup>, Taro Toyota<sup>2</sup>, Tadashi Sugawara<sup>1,2</sup>

#### 【序】

リン脂質が水中で自己集合して形成されたベシクルが示す分散と凝集に関する研究は、人工細胞研究やドラッグデリバリーへの活用などで注目されている。コロイドの一種であるベシクルが、分散液中で準安定的に拡散できるのは、ベシクル間に働く引力的な van der Waals 相互作用に対して、電気二重層間の静電相互作用が斥力的に働くことによる。通常コロイドは、pH 変化による酸解離平衡などにより電気二重層を破壊すれば、すみやかに凝集が起こる。ところが、ホスファチジルコリン(PC)のような両イオン性脂質の場合は、リン酸部位をプロトンしてもカチオン性部位が残るため(Fig. 1)、pH を低下しても膜表面の電荷が失われることはない。ところが、昨今我々は、PC からなるベシクルに、10%の PG を混入させたハイブリッドベシクルでは、特定の pH 周辺で凝集および融合が起こることを見いだした[1]。この現象には、ベシクルを構成する脂質分子の酸解離平衡に加え、試料調整時の組成ゆらぎが重要な働きをする。また、ここで見られる機構を応用することで、ターゲットを指定したベシクル内水相への分子輸送が実現された。[2]

#### 【結果と考察】

##### 1. 組成ゆらぎによって実現される特定 pH でのハイブリッドベシクル凝集

両イオン性リン脂質 POPC (PC)と、アニオン性リン脂質 POPG(PG)とからなるハイブリッドベシクル (PC:PG = 9:1)を、クロロホルム溶液から薄膜法により調整した。これらベシクル分散液に、1 N HCl 溶液を滴下し、分散液の pH を酸性へと変化させたところ、pH 2.5 付近で凝集体の形成を確認した。一方、pH 2 以上および 3 以下の溶液では、凝集は見られず、ベシクルは分散したままであった。さらに、凝集状態にあるベシクルを、半日以上静置するとベシクル同士が融合した。

ここで見られるダイナミクスは、ハイブリッドベシクルを構成するリン脂質の酸解離平衡に関連づけられる。リン脂質ベシクルの親水部のホスフェート部位は、分散液の pH 低下と共にプロトンされる(Fig. 1)。これにより膜上にあるホスフェートの数が減少し、もともと全体としてアニオン性を呈していたハイブリッ

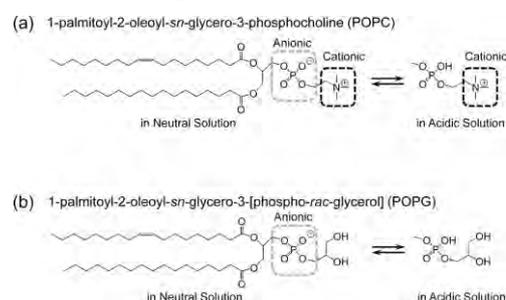


Fig. 1 PC および PG の酸解離平衡

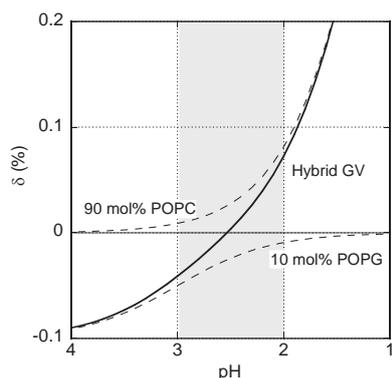


Fig. 2 ハイブリッドベシクル表面電荷の pH 依存性

ドベシクル表面のアニオン性は低下する(Fig. 2, 3)。さらに、アニオン性の源であるプロトネーションされていない PG の数よりも、カチオン性の源であるプロトネーションされた PC の数が勝ると、ハイブリッドベシクル表面電荷はカチオン性へと変化していく。PC および PG の  $pK_a$  はそれぞれ 1 および 3 付近にあるため、膜表面がアニオン性からカチオン性に切り替わる pH はほぼ 2.5 付近となる(Fig. 2)。このことから、ベシクル凝集は、ハイブリッドベシクルの表面電荷と関連していると考えられる。しかし、この pH 付近であっても、 $pK_a$  が 1 である PC の 97% は、プロトネーションされずに残っている。そのため、ハイブリッドベシクルの電気二重層は、中性における PC ベシクルと同程度には

存在しており、表面電荷がゼロになることが接着の直接の原因とは考えにくい。そこで、ベシクル組成のゆらぎに着目した。薄膜法における薄膜調整時において、ベシクルの組成は仕込み比を中心とした分布を持ち、計算上表面電荷がゼロとなる pH においても、PG 含有量が少なくカチオン性を呈すベシクルと、逆に PG 含有量が多くアニオン性を呈すベシクルとが多数存在し、それらの間に静電引力が生じると考えられる(Fig. 3)。またこの機構では、接着した膜間の相互作用は、膜面内の一部のアニオン種とカチオン種との間で局所的に起こるため、部分的に膜構造のほつれが起きやすく、膜全体で複数のベシクルが均等に接合する場合よりも、ベシクル間融合が生じ易いのではないかと考えられる。このように、一見均質な系であっても、それらのわずかの組成ゆらぎから個々の要素が新しい役割を獲得し、特徴的な集団挙動が出現する機構は興味深い。

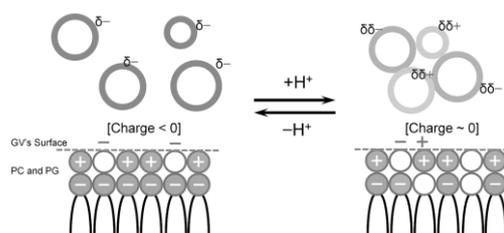


Fig. 3 組成ゆらぎに起因するベシクル接着過程の模式図: ベシクル膜の表面電荷(上)。リン脂質の親水部の電荷(下)

## 2. ベシクル組成比の違い特定 pH でのハイブリッドベシクル凝集

リン脂質の酸解離平衡を利用した、ベシクル間融合を利用して、標的となるベシクル内水相に、輸送体ベシクルを利用して分子輸送を行うことを試みた。輸送体と標的との役割を明確化するために、酸添加後のベシクル表面電荷を考慮して、両ベシクルの組成を調整した。輸送体ベシクルは、PG とコレステロール (Chol) の比率が 9:1 のベシクルをメンブレンフィルタにより粒径を 0.1  $\mu\text{m}$  に調整し、輸送物として水溶性フルオロセインを内封した。一方標的ベシクルとしては、PC:PG:Chol = 8:1:1 の比率で調整したジャイアントベシクルを用いた。これらベシクル表面電荷は、中性の溶液中ではともにアニオン性を呈すが、酸性条件では輸送体ベシクルのみがカチオン性となり、標的ベシクルとの間に引力的相互作用が期待される。実際に、これらの分散液を混合し pH を 3 付近まで下げると、標的表面上に輸送体が接着と、さらに約半日程経て標的の内水相への蛍光分子の輸送が行われたことが確認された[2]。

この結果を踏まえ、本系による物質輸送の酵素反応系への利用を確認するために、PCR 酵素反応系のうち、反応基質である dNTP 以外を封入した標的ベシクルに、dNTP を内封した輸送体ベシクルを、先と同様の操作で融合させた。その後、PCR 熱サイクルを作用させると、標的ベシクル内での DNA の複製反応の進行が確認された[3]。

[References][1] K. Suzuki, K. Kurihara, Y. Okura, T. Toyota, T. Sugawara, *Chem. Lett. in press*, [2] K. Suzuki, R. Aboshi, K. Kurihara, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **41**, 789-791 (2012), [3] 栗原顕輔ほか, 第 6 回分子科学討論会 講演番号 1B04

## 1P056

両極性分子で作製した FET 構造に見られる電子・格子緩和の分子論的解釈

(東大院・総合<sup>1</sup>, 神奈川大・理<sup>2</sup>, 富山大・理<sup>3</sup>, 名大・理<sup>4</sup>)

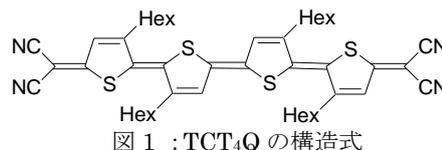
伊藤 卓郎<sup>1</sup>, 鈴木 健太郎<sup>2</sup>, 豊田 太郎<sup>1</sup>, 樋口 弘行<sup>3</sup>, 松下 未知雄<sup>4</sup>, 菅原 正<sup>2</sup>

### Relaxing Processes of Stressed Carriers and Trapped Carriers in Unicomponent Amphiphilic Organic FET

(1 Graduate School of Arts and Sciences, the Univ. of Tokyo, 2 Faculty of Science, Kanagawa University, 3 Faculty of Science, Toyama University, 4 Faculty of Science, Nagoya University)

Takuro Itoh<sup>1</sup>, Kentaro Suzuki<sup>2</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Hiroyuki Higuchi<sup>3</sup>, Michio M. Matsushita<sup>4</sup>,  
and Tadashi Sugawara<sup>2</sup>

【序】ドナー性とアクセプター性を併せ持つ両極性分子 ( $\Delta E_{\text{redox}} = 0.85 \text{ V}$ ) であるテトラシアノテトラチエノキノイド(TCT<sub>4</sub>Q、図 1)を半導体層に用いた電界効果トランジスタ(FET)は、常温でゲート電圧を印加したときに起こるキャリアのトラップによって、閾値電圧のシフトを示す。さらに、この効果により、180 K 以下の低温条件で半導体層に不揮発的なダイオードが形成される[1]。本研究では、このような機能変換に係わる以下の過程 ①半導体層でキャリアがトラップされ電流値( $I_{\text{SD}}$ )が減少する過程、②トラップされたキャリアが  $V_{\text{G}}$  の除去により消失する過程、および③ダイオードの整流特性の交替電圧に対する追従性、に着目し分子論的な解釈を行なった。



#### 【結果・考察】

#### (1) トラップトキャリア生成によるバイアスストレスの緩和過程

FET 素子にゲート電圧を印加し、電極からのキャリアの注入により試料にかかる影響を、バイアスストレスと呼び、は FET の安定作動のパラメーターとしている。両極性分子である TCT<sub>4</sub>Q は、酸化種、還元種の熱力学的安定性がともに高く、このストレスの緩和が非常に速い。緩和過程精査のために、以下の実験を行なった。

a)  $I_{\text{SD}}-V_{\text{G}}$  曲線の閾値シフトに関する温度、周波数依存性： 表面酸化シリコン板 (絶縁膜 300 nm) 上に形成された楕型の金電極 (電極幅 2  $\mu\text{m}$ 、電極間隔 2  $\mu\text{m}$ ) 上に、キャスト法により半導体層を形成させ、ボトムコンタクト型 FET 構造を作成した。この素子の伝達特性 (ソース・ドレイン電流のゲート電圧依存性) の閾値の電圧掃引方向の反転 (振幅 30 V, 周波数範囲 0.01 ~ 0.6 Hz) に伴う“ずれ” ( $\Delta V$ ) は、顕著な温度依存性を示す。すなわち 292 K では閾値シフトは  $\Delta V =$  約 10 V に及ぶが、150 K 以下では  $\Delta V = 0 \text{ V}$  となる (図 2)。なお、少なくとも上記の電圧反転周波数範囲では、 $\Delta V$  は周波数の影響を受けない。

b) トラップトキャリアの生成による  $I_{\text{SD}}$  の減少と半減期の温度依存性： ソース・ドレイン電流  $I_{\text{SD}}$  の減少は、 $V_{\text{G}}$  印加に伴い電極から注入されたキャリアが、電荷を捕捉し構造緩和してトラップトキャリアになることによると考えられる。そこで、各温度における  $I_{\text{SD}}$  の減少曲線から半減期を求めたところ、低温域 ( $T < 150 \text{ K}$ ) では非常に遅い (半減期約  $5.6 \times 10^3$  分) のに対し、高温域 ( $T$

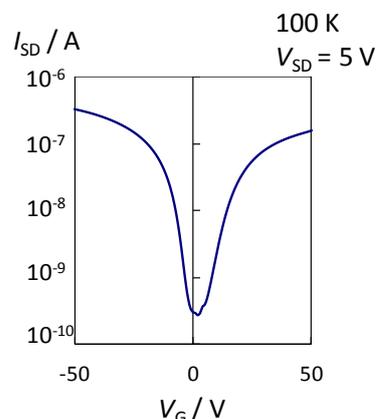


図 2 : 100 K における伝達特性

> 180 K)では低温域と比較し著しく速くなることが分かった (215 K, 半減期 約 60 分)。

これらの実験 a), b)より、閾値シフトや  $I_{SD}$  の減少は、結晶内に注入されたキャリアが、荷電分子種として構造緩和し、さらに周囲の分子がこの荷電種を安定化するように再配向することで、トラップトキャリアとして不動化する過程と考えられる。TCT<sub>4</sub>Q で作製した FET で、この緩和が起こり易いことは、移動度が比較的低いこと、および正・負電荷の補足で、キノイド構造がベンゼノイド構造に変換し安定化するという TCT<sub>4</sub>Q の電子構造の特徴を反映したものであろう。

## (2) ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリアの消滅過程

$V_G$  の印加下でバイアスストレスの緩和過程として生成したトラップトキャリアは、150 K 以下の温度領域では  $V_G$  を開放しても消失せず、フローティングゲートとして働くことで、電極より逆電荷をキャリアとして引きこんで  $I_{SD}$  を生じさせる[1]。しかし、高温域ではトラップトキャリアは消滅することが分かっている。そこで、ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリアの消滅により  $I_{SD}$  が減衰する過程を 100 K から 200 K の温度範囲で測定し ( $V_{SD} = 5$  V)、そのデータを 1 次の指数関数でフィッティングして半減期( $\tau$ )を求めたところ (図 3)、150 K 以下の低温域と 180

K 以上の高温域では、半減期が大きく異なることがわかった。この過程は、トラップトキャリア生成の逆反応に相当し、低温域での緩和は、トラップトキャリアが逆電荷を取り込み中性種へ戻る構造変化が主であるが、180 K 付近になると分子結晶の格子が緩み、荷電種の安定化に関与していた周囲の分子の再配向が連動して起こると考えられる。そこでトラップトキャリアの消滅が極めて遅くなる 170-180K を、この FET 素子の凍結温度と定めた。

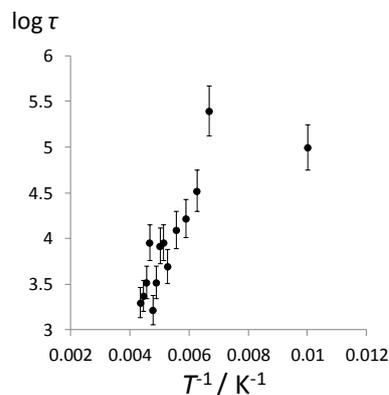


図 3 : 電流値減衰から求めたトラップトキャリアの寿命の温度依存性

## (3) ダイオード性に見られる交替電場の追従限界

TCT<sub>4</sub>Q の FET 素子では、上述のように冷却することで捕捉キャリアの緩和過程を凍結することが出来る。そこで、常温で  $V_S$ ,  $V_D$ ,  $V_G$  を適切に設定し (0 V, 40 V, 20 V)、100 K で  $V_G$  を解除することで PN 接合を形成し、素子にダイオード特性をもたすことが可能となる。このダイオードのソース・ドレイン電極間に交替電圧( $10^1$ - $10^3$  mHz)を印加し、整流特性の追従性能を検討したところ、100 K では 500 mHz まで整流特性が維持されたのに対し、150 K では、500 mHz で追従限界を迎えた(図 3)。この結果は、「TCT<sub>4</sub>Q 素子の整流効果は、トラップトキャリアがフローティングゲートとして働くことで出現した二種の半導体界面で形成された PN 接合に由来する」という解釈を支持する。また、比較的遅い周波数で追従限界を迎えるのは、逆バイアス時に電極にかかる同符号の電場が、捕捉キャリアへ及ぼすストレスが原因と考えられる。

以上、両極性分子を半導体層としてもつ FET において、ゲート電圧の印加、解除が引き起こすキャリアおよび捕捉キャリアへのストレスとその緩和が、本両極性 FET からダイオードへの育成に深く関わっていることが実験的に明らかになった。

### 【引用文献】

[1] T. Sugawara, T. Ito *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, **84**, 979-989(2012) and references therein

1P122

補体たんぱく質 C3 が抗原を捕捉する際の結合機構に関する理論研究

(神奈川大・理) 笹本千怜, 志村 亮, 松原世明

Theoretical study on the process of bonding of the complement protein C3 with the antigen

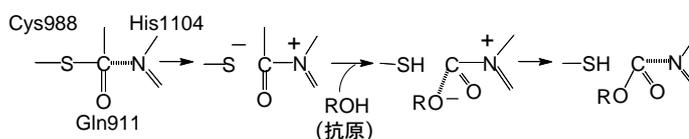
(Kanagawa Univ.) Chisato Sasamoto, Ryo Shimura, Toshiaki Matsubara

**【緒言】** 補体は生体内の免疫システムで重要な役割を果たすタンパク質であり、20 種ほど存在する。免疫システムには、自然免疫と獲得免疫があり、抗原が体内に侵入すると、前者に属するマクロファージや後者に属するキラーT 細胞などが抗原を攻撃し、外敵から体を守っている。特に、マクロファージは、抗原を捕食し消化してしまう。その際、マクロファージは、抗原と結合した補体を認識することで食作用を促進する。食作用を促進させる補体のこの作用をオプソニン化という。オプソニン化は、補体の重要な役割の一つである。本研究は、このオプソニン化に関与する補体 C3 に着目し、C3 が何故抗原をうまく捕捉できるのか明らかにすることを目的とし、量子化学計算により解析を行った。

**【計算方法】** 補体は全て、活性化の過程を経て機能を発現する。オプソニン化に関与する補体 C3 も、活性化され C3b となり機能を発現する<sup>1)</sup>。その際、活性サイトを含む TED と呼ばれるドメインが移動するとともに結合部位が出現する。TED ドメインの活性サイトでは、Cys988 と Gln991 が接近し反応サイトとなるチオエステル-S-CO-を形成する(図 1)。従来の反応機構では、そこに、遠くにいた His1104 がやって来て、His1104 のイミダゾール基と Gln991 のアシル基との間で相互作用する。その後、S-C 結合が開裂し、抗原の OH 基を認識して抗原を捕捉すると考えられている<sup>2)</sup>。そこで、本研究では、この反応機構に含まれる中間体と遷移状態の構造最適化を行ない、反応のエネルギープロフィールを求めた。モデル分子として、活性サイトについては Cys-Gln-His、抗原については、実験でもモデル分子として採用されているアルコール(メタノール)を用いた。構造最適化は、密度汎関数法(B3LYP)により、6-311++G(d,p) 基底系を用いて行った。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。反応座標は、IRC 計算により確認した。さらに aug-cc-pVTZ 基底系を用い、エネルギーを計算した。熱力学的パラメータの計算は、振動数を用い、298.15 K で行った。全ての計算は、GAUSSIAN03 プログラムを用いて行った。

**【結果と考察】** 従来の反応機構に含まれる遷移状態および平衡構造の構造最適化を行った結果、この反応機構は、4 中心の遷移状態(図 2)を経由する 1 段階の反応であることが分かった。ア

(a) 従来の反応機構



(b) 新規反応機構

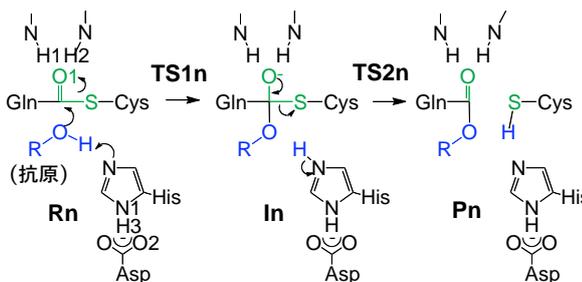


図 1. 補体 C3b が活性サイトで抗原を捕捉する際の従来の反応機構と新規反応機構

ミノ酸の His は、Gln のカルボニル炭素と弱く相互作用しているものの、反応にはあまり関与しないことが分かった。したがって、C-S 結合は His の影響をほとんど受けることなく、C-S 炭素はメタノールの O-H 酸素の求核攻撃を受ける。遷移状態では、O-H 酸素と C-S 炭素の距離は既に短くなっており、結合がほぼ生成していることが分かる。遷移状態の後、O-H 水素はプロトンとして硫黄に引き取られ、反応は完了する。この反応は、わずかな発熱反応であり、活性化エネルギーは、36.6 kcal/mol と非常に大きいことが分かった (図 2)。また、His の影響によってエネルギー障壁はわずか 1 kcal/mol しか低下していないことが分かった。

このような大きなエネルギー障壁を越えて反応が進行しているとは考えにくい。そこで我々は、図 1(b)に示す従来の反応機構とは異なる新たな反応機構を考えた。これは、セリンプロテアーゼによるたんぱく質分解反応の反応機構と同様の反応機構である。この場合、His は反応を仲介する役割を果たす。His がメタノールの O-H 水素をプロトンとして引き取ると同時に O-H 酸素が C=O 炭素に付加し、中間体 In を生成する。この際、O-H 酸素の負の電荷は C=O 酸素に移動する。その後、C-S 結合が開裂するとともに、His は引き取ったプロトンを硫黄に引き渡す。この反応機構の反応物 Rn、中間体 In、生成物 Pn および最初の過程 Rn→In の遷移状態 TS1n、その後の過程 In→Pn の遷移状態 TS2n を構造最適化しエネルギープロファイルを求めた。図 2 に示すように、2つのエネルギー障壁はともに小さくエネルギープロファイルは滑らかである。その理由の一つは、中間体 In がエネルギー的に大きく安定化されるためである。In の C=O 酸素の負の電荷は、周囲のアミノ酸 (今回は水分子をモデル分子として使用) の正の部分電荷との相互作用によって安定化される。実際、図 3 に示すように、In は正の部分電荷を持つ 2つの H (今回は水分子) と水素結合を形成する。また、基質と His との間のプロトンの受け渡しでは、Asp が重要な役割を果たしている (図 3 では Asp の周囲のアミノ酸の効果は考慮していない)。これらのアミノ酸の効果は、これまでセリンプロテアーゼの反応機構で示唆されてきたことであり、我々は他の類似の酵素反応においても量子化学計算によって確認してきた<sup>3)</sup>。また、メタノールの O-H 酸素の求核性は、His との相互作用によって高くなっていることも分かった。このように、補体 C3b の抗原との結合反応は、従来の機構ではなく、我々が提案する新たな機構で進行すると考えられる。当日は、エステル結合がチオエステル結合であることの重要性、つまり S 原子をもつ Cys の寄与の重要性、さらにその他の周囲のアミノ酸の効果なども議論する予定である。

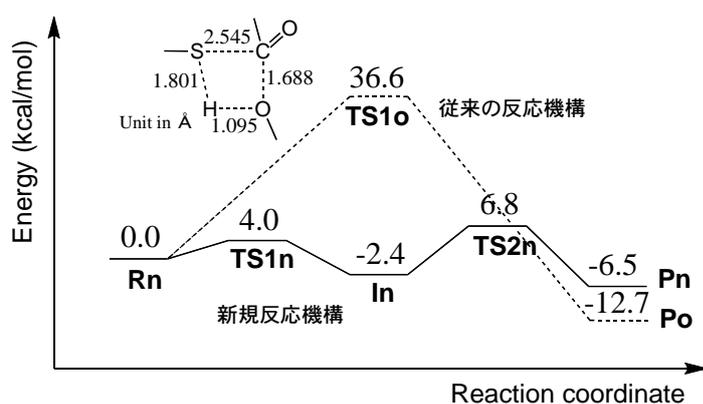


図 2. 補体 C3b が活性サイトで抗原を捕捉する際の従来の反応機構と新規反応機構のエネルギープロファイルおよび前者の遷移状態構造

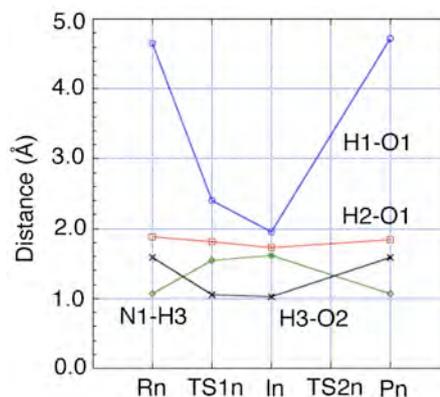


図 3. 新規反応機構の反応座標に対する構造パラメータの変化

#### 【参考文献】

- 1) A. A. Ajees, K. Gunasekaran, J. E. Volanakis, S. V. L. Narayana, G. J. Kotwal, and H. M. K. Murthy, *Nature*, **444**, 221-225 (2006).
- 2) S. K. A. Law and A. W. Dodds, *Protein Science*, **6**, 263-274 (1997).
- 3) Y. Sakae, T. Matsubara, M. Aida, H. Kondo, K. Masaki, and H. Iefuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 338-346 (2009).

## 2P111

## 大規模分子系における環境の熱運動の効果に関する理論研究

(神奈川大・理) 浅井早織, 神田篤人, 松原世明

## Theoretical study on the new environmental effects induced by the thermal motion in the large molecular system

(Kanagawa Univ.) Saori Asai, Takuya Teshima, Toshiaki Matsubara

【緒言】 酵素は、活性サイトにおいて、温和な条件下でも反応を効率よく行うことができる。その原因をつきとめるための糸口として、我々は、巨大分子系を反応部分と環境部分に分割し、環境部分の反応部分に及ぼす新たな効果に着目している。反応座標の振動モードが示唆するように、大規模分子の反応部分は、反応に直接関与する原子とその周辺に局在化しているので、環境部分と反応部分に分割する考え方は妥当であろう。近年、盛んに行われている、ONIOM法を代表するハイブリッドQM/MM法などのマルチスケールシミュレーションによるタンパク質の解析は、このような考え方で行われている。これまで、基質が酵素の活性サイトポケット内で周囲のアミノ酸残基の環境の効果によって、反応し易い不安定な状態になることはイメージされてきたが、環境の効果の具体的なイメージは、明確にされていない。我々は、分子系全体の熱振動を考慮し、反応性を左右する新たな効果として、環境部分が反応部分のエネルギーの揺らぎを増幅させる効果に着目している。この効果を取り込んだ新たな化学反応理論を構築することを目的とし、エネルギーの揺らぎへの環境の熱運動の効果を簡単なモデル分子を用い、我々が開発したONIOM-分子動力学法(MD)法<sup>1-3)</sup>により解析している。

【計算方法】 モデル分子として、図1の簡単な分子を用いた。酵素の活性サイトとそうでないものを想定し、**1**および**2**のそれぞれについて環境が異なる**a**と**b**を採用した。ここで、解析するエネルギーの揺らぎは分子の自由度に依存するので<sup>4,5)</sup>、緻密な解析を行うために、**a**と**b**は同じ自由度にした。置換基は、**a**ではn-Bu、**b**ではt-Buである。立体的な混み具合は**b**の方が大きい。図1のONIOM法による構造最適化の結果が示すように、環境の立体反発によって**b**の方がエネルギー的に不安定化している。ここで、C=Cを中心部分、その他は環境部分とした。この**a**と**b**の間で環境の熱運動の効果をONIOM-MD法により比較した。ONIOM-MDシミュレーションは、ONIOM(HF/3-21G:MM3)レベルでエネルギーを計算し、温度一定(300 K)で、1ステップを1 fsとし、100 ps行った。また、MM-MDシミュレーションは、エネルギーはMM3力場を用いて計算し、同様に行った。

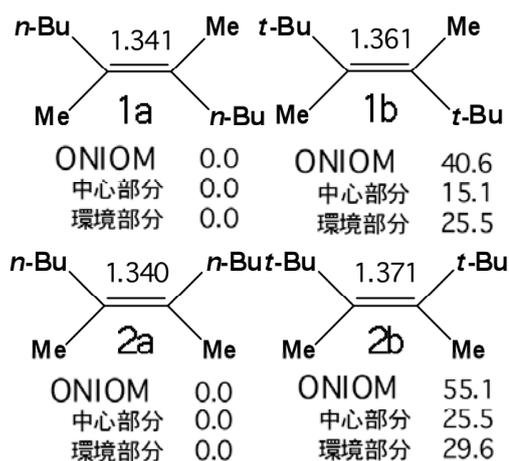


図1. ONIOM(HF/3-21G:MM3)レベルでのモデル分子**1**、**2**の最適化構造(Å)と相対エネルギー(kcal/mol)

**【結果と考察】** 1 および 2 のそれぞれについて、環境の異なる **a** と **b** の間で中心部分に及ぼす環境の熱運動の効果と比較した。まず、分子のポテンシャルエネルギーの平均値と揺らぎの理論値を計算し、ONIOM-MD シミュレーションの結果が理論値と一致していることを確認した。その中で、問題としている中心部分 C=C のポテンシャルエネルギーの揺らぎについては、嵩高い t-Bu 基をもつ **b** の場合は理論値より約 2 倍大きいことが分かった。図 1 にモデル分子 2 の場合について示してあるように、n-Bu 基をもつ **a** の場合はエネルギーの揺らぎは理論値と一致するが、t-Bu 基をもつ **b** の場合は **a** の場合よりもエネルギーの揺らぎは大きく増加していることが分かる。この結果は、これまでの理論式から説明できない環境の効果の存在を示唆している。

次に、MM-MD シミュレーションを行った後、ONIOM-MD シミュレーション同様の解析を行った。その結果、ONIOM-MD シミュレーション同様の結果を得た。このことから、中心部分のエネルギーの揺らぎの増加は、分子を分割する ONIOM-MD 法の人工的産物ではないと考えられる。

さらに、どの領域でエネルギーの揺らぎの増加が生じるのか、中心部分の範囲を変えて調べた。その結果、図 3 に示すように、中心部分の領域を広げると、t-Bu 基の場合に増大していたエネルギーの揺らぎは小さくなり、理論値に近づくことが分かった。一方、n-Bu の場合は、もともと理論値に近く、中心部分の領域を広げてもさほど変化はなかった。これによって、中心部分のある領域でエネルギーの揺らぎが明らかに増大していることが確認できた。また同時に、中心部分（反応部分）の領域は、エネルギーの揺らぎと反応性を関連付けて議論していく際、反応性の評価の精度を左右する重要な因子であると言える。

今後は、実在酵素で解析を行うとともに、化学反応理論へのエネルギーの揺らぎの具体的な導入を考えていく必要がある。当日は、エネルギーの揺らぎが大きくなる原因の議論や化学反応理論を用いてのエネルギーの揺らぎと反応性との関係の議論をもう一つのポスター発表である 2P113 と併せて行いたい。

#### 【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 3) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Comput. Chem.*, **29**, 458-465 (2008).
- 4) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 5) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

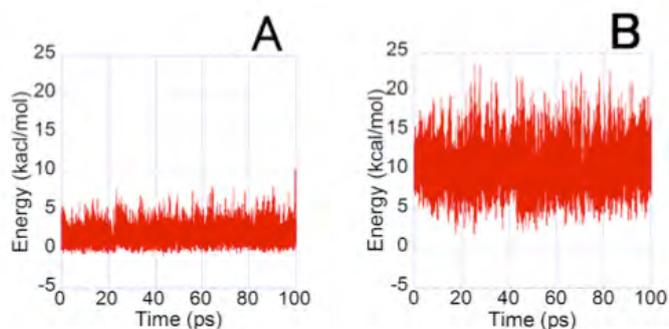


図 2. ONIOM-MD 法による 2 の中心部分 C=C のエネルギー変化. A: 2a, B: 2b.

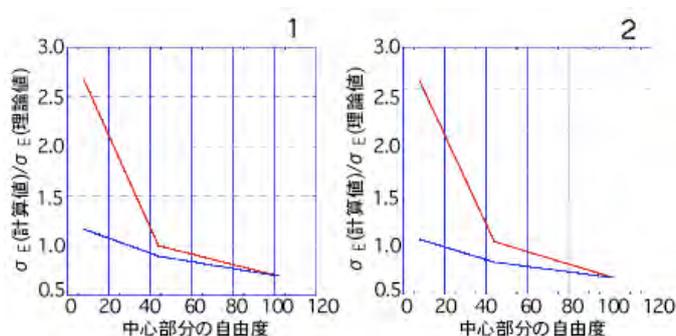


図 3. 1 および 2 の中心部分を広げた時のエネルギーの揺らぎ  $\sigma_E$  の計算値と理論値の比の変化. 青:n-Bu, 赤:t-Bu.

2P113

化学反応における環境の熱運動の効果に関する理論研究

(神奈川大・理) 小川耕平, 手島拓哉, 松原世明

Theoretical study on the new environmental effects induced by the thermal motion in the chemical reaction

(Kanagawa Univ.) Kohei Ogawa, Takuya Teshima, Toshiaki Matsubara

**【緒言】** 近年、我々は、化学反応の反応性を議論するためには、環境の熱運動の効果を考慮する必要があると考え、我々が開発した ONIOM-分子動力学(MD)法を有機金属錯体や酵素に応用し、環境の熱運動が分子の反応性に影響を及ぼしている可能性を示唆してきた<sup>1-3)</sup>。2P111 の要旨で述べたように、大きな分子ほどこの効果は重要であると考えられる。当研究室では、この環境の熱運動の効果が、反応性を左右する新たな因子の可能性があると、この効果を取り込んだ新たな化学反応理論を構築することを目的として研究を行っている。反応座標の振動モードが示唆するように、大規模分子の反応部分は、反応に直接関与する原子とその周辺に局在化している。したがって、化学反応を正確に議論するには、反応部分と環境部分に分割するのが適切であると考えられる。そこで我々は、ONIOM-MD 法を用い、まず簡単な反応系について解析を行っている。モデル反応として、次のような有機金属錯体反応を用いている。



この反応は置換基 R が嵩高いほど進行し易い。ONIOM 法により、置換基が Me、Ph 基である場合に比べ t-Bu 基の場合では、出発物質はエネルギー的に不安定でありエネルギー障壁は小さくなることが示された。さらに ONIOM-MD 法により、t-Bu 基の場合、熱振動の効果も大きいことが分かった。反応部分(cis-Pt(H)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)のエネルギーの揺らぎは、Me、Ph 基の場合に比べ t-Bu 基の場合に 2 倍に大きくなっていることが分かった。しかしながら、理論的に示されるように<sup>2)</sup>、エネルギーの揺らぎは自由度にも依存する。したがって、t-Bu 基のように原子数が増加すると、理論的にエネルギーの揺らぎも増加することになる。そこで、置換基 R は自由度が同じで嵩高さの異なる n-Bu と t-Bu を採用し、ホスフィン配位子の置換基の熱運動が反応部分のエネルギーの揺らぎに与える影響を正確に解析した。

**【計算方法】** まず、cis-Pt(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R=n-Bu, t-Bu) を ONIOM 法で構造最適化し、置換基の立体効果を調べた。分子の cis-Pt(H)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> を反応部分とし、置換基 R を外側の部分に含め、ONIOM(HF:MM3)レベルで計算した。次に、置換基の熱運動の効果を調べるために、分子動力学シミュレーションを行った。ONIOM-MD 法を用い、温度一定(300K)で、1 ステップを 1 fs とし、100 ps

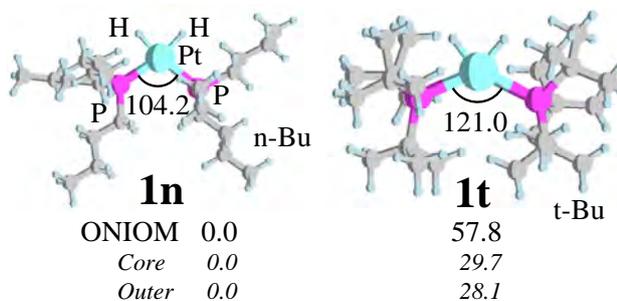


図 1. ONIOM 法による cis-Pt(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(R=n-Bu, t-Bu)の最適化構造(degree)および相対エネルギー(kcal/mol)

行なった。

**【結果と考察】** ONIOM 法による  $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ ) の最適化構造および相対エネルギーを図 1 に示す。 $\text{n-Bu}$  および  $\text{t-Bu}$  の場合を比較すると、嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の立体効果は大きく、そうでない  $\text{n-Bu}$  基の立体効果は小さいことが分かった。 $\text{n-Bu}$  の場合よりも  $\text{t-Bu}$  の場合は、立体効果によって、 $d(\text{Pt-P})$  は平均で  $0.087 \text{ \AA}$  伸び、 $\angle \text{P-Pt-P}$  は  $16.8^\circ$  大きくなっている。また、立体効果によって、 $\text{t-Bu}$  の場合の方が分子全体で  $57.8 \text{ kcal/mol}$  不安定だった。

次に、 $\text{n-Bu}$  および  $\text{t-Bu}$  の場合について、最適化構造を初期構造とし ONIOM-MD 法により分子動力学シミュレーションを行った。まず、 $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ ) のポテンシャルエネルギーの平均値と揺らぎの理論値を計算し、ONIOM 分子動力学シミュレーションの結果が理論値と一致していることを確認した。ただし、図 2 に示すように、中心部分 ( $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$ ) のポテンシャルエネルギーの平均値および揺らぎともに嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の場合に理論値よりも大きく、特に揺らぎについては理論値の約 2 倍大きかった。分子全体の温度は一定なので、分子全体のエネルギーの揺らぎは理論値と一致する。それにもかかわらず、反応部分のこの局所的なエネルギーの揺らぎが増大することは極めて興味深い。これには、これまで考慮されていなかった熱運動の効果が反映されていると考えられる。そこで、中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎの増加に何が寄与しているのか明らかにするために、中心部分が環境部分から受ける力を解析し、 $\text{n-Bu}$  基と  $\text{t-Bu}$  基の間で比較した。その結果、図 3 に示すように、環境部分から受ける力の平均値と揺らぎは、嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の場合の方が明らかに大きかった。このことが中心部分のエネルギーの揺らぎの増加に寄与していることは間違いなさそうである。一方、中心部分の運動エネルギー

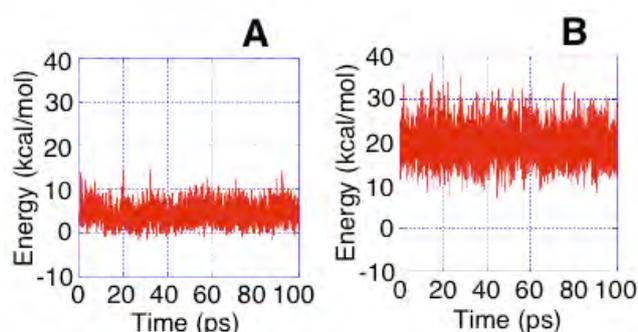


図 2. ONIOM-MD 法による  $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ ) の反応部分  $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$  のエネルギー変化. A:  $\text{R}=\text{n-Bu}$ , B:  $\text{R}=\text{t-Bu}$ .

については  $\text{n-Bu}$  基と  $\text{t-Bu}$  基の間で明らかな違いは見られなかった。また、中心部分の原子の座標の変化は  $\text{t-Bu}$  基の場合の方が若干大きかったが、特定の構造パラメータには明らかな差が見出せなかった。原子の座標の変位は複雑なので、エネルギーの揺らぎと同様の差が必ずしも反映されるとは限らないと考えられる。このような、反応部分のエネルギーの揺らぎを増加させる置換基の熱運動の効果は、反応性を左右する新たな因子の可能性はある。当日は、化学反応理論を用いた反応性との関係を議論したい。

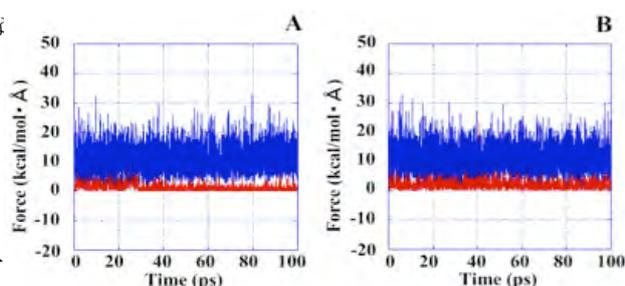


図 3.  $\text{Cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ ) の中心部分 ( $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$ ) の 2 つの H (A, B) が環境部分から受ける力の経時変化. 赤:  $\text{n-Bu}$ , 青:  $\text{t-Bu}$ .

#### 【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 2) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 3) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

## 酸化還元活性のあるワイヤー分子で連結した金ナノ粒子ネットワークの構築

(東大院総合<sup>1</sup>・名大院理<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>)

○尾又清登<sup>1</sup>・豊田太郎<sup>1</sup>・松下未知雄<sup>2</sup>・鈴木健太郎<sup>3</sup>・菅原正<sup>3</sup>

### 【背景・目的】

ビオローゲンの特徴的な酸化還元挙動を利用した分子システムの構築に関心が集まっている。我々はビオローゲン型ワイヤー分子で金ナノ粒子を連結した分子ネットワークを構築し、ビオローゲンの酸化還元状態がネットワーク全体の導電性に及ぼす効果を追究した。

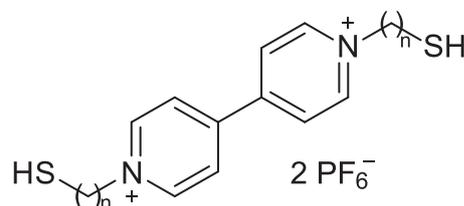


図1. ワイヤー分子 (n=2, 3, 6)

### 【実験結果・考察】

異なる長さのアルキルスペーサーを有する 3 種類のワイヤー分子 (図 1) を合成し、そのうちトリメチレンスペーサーを有するワイヤー分子を対象として、ジカチオン種およびカチオンラジカル種で構成されたネットワークを作製した。カチオンラジカル種のネットワークの作製にあたっては、ワイヤー分子をネットワーク作製後に電界還元するのではなく、還元剤 (Sodium Dithionite) によって予め一電子還元したものをを用いてネットワークを作製した。カチオンラジカル種は酸素に対して極めて不安定であるが、還元剤の比率やネットワークの作製条件を念入りに検討することで長寿命化させ、カチオンラジカルで構成された還元型ネットワークを作製することに成功した。

導電性測定の結果、還元型ネットワークでは、ジカチオン状態のものに比べて低温域 (20 K 未満) におけるトンネル伝導の温度依存性が大きく異なり、そのコンダクタンスは温度依存性をほとんど示さないことを見出した (図 2)。今回得られた導電挙動の差異は、他の実験結果や関連研究の成果を含めた考察より、還元型ネットワークではビオローゲンの電子構造が変化し、電子輸送におけるトンネル障壁が激減したことによると解釈される。

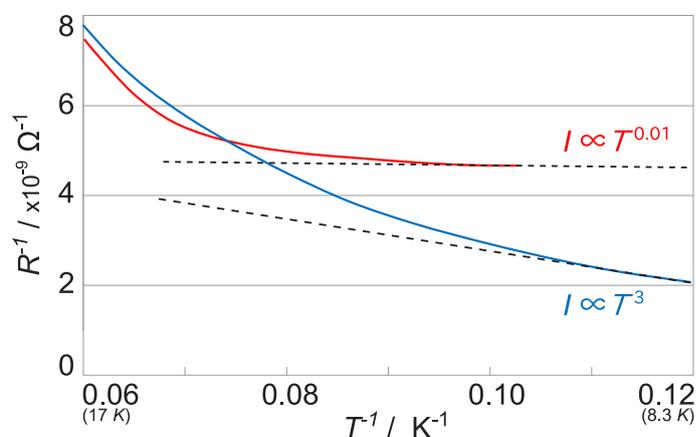


図2. ネットワークのコンダクタンスの温度依存性 ( $I \propto T^3$ : ビオローゲン型、 $I \propto T^{0.01}$ : 還元型)

## Construction of a Network Structure of Gold Nanoparticles Connected with Redox-active Wire Molecules

Kiyoto Omata<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>2</sup>, Kentaro Suzuki<sup>3</sup>, Tadashi Sugawara<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University

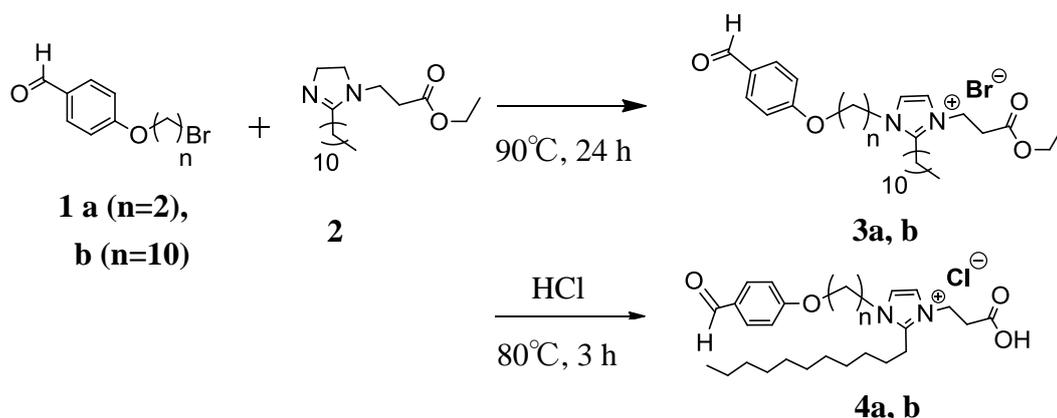
<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

## 双性イオン型膜分子の合成とベシクル形成

(東大院総合<sup>1</sup>・鈴鹿高専<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>) ○大倉優作<sup>1</sup>・栗原顕輔<sup>1</sup>・豊田太郎<sup>1</sup>・高倉克人<sup>2</sup>・菅原正<sup>3</sup>

【緒言】ジャイアントベシクル(GV) と呼ばれるマイクロメートルスケールのベシクルは、その膜構造やサイズの類似性から原始細胞モデルの一翼を担っており、GV の機能やダイナミクスから生命の起源を探究する試みが活発に行われている。最近では、合成されたカチオン性またはアニオン性の膜分子からなる GV について、外水相からの膜分子前駆体の添加により、肥大・分裂する自己複製ベシクル系が報告されている。しかし、1-palmitoyl-2-oleoyl-3-*sn*-glycero-phosphocholine (POPC) を代表とした天然に存在する膜分子の多くは双性イオン型分子であり、人工双性イオン型膜分子による自己生産系の構築が望まれる。そこで、本研究では双性イオン型両親媒性分子を設計・合成し、その自己集合化能や、形成されるベシクルの性質について調べた。

【結果と考察】*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドとジブromoアルカン( $n=2, 10$ )から合成した化合物**1a, b**に、2-ウンデシルイミダゾールと 3-ブロモプロピオン酸エチルから合成した化合物**2**を反応させた。得られた生成物**3a, b**について、エトキシ基を塩酸により脱保護することで、目的とする両親媒性分子**4a, b**を得た。これらは、水中に分散されると、カルボキシル基が酸解離して双性イオン型両親媒性分子となり自己集合すると考えられる。



そこで、合成した両親媒性分子(**4a, 4b**)をそれぞれ凍結乾燥法により処理した後、脱イオン水中に分散させ、形成する集合体について位相差顕微鏡を用いて顕微鏡観察を行った。ベンズアルデヒドとイミダゾリウム塩のリンカーがエチレン基である両親媒性分子**4a**ではGVの形成は確認されなかったが、リンカーがデカエチレン基である両親媒性分子**4b**では粒径 10-20  $\mu\text{m}$  のGVの形成が認められた。このような差異が生じたことは、分子の幾何的構造により決定される充填パラメータが、**4b**においてGV形成に有利なためと考えられる。

## Synthesis and Giant Vesicle Formation of Zwitterionic Amphiphile

Yusaku Okura<sup>1</sup>, Kensuke Kurihara<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1</sup>, Katsuto Takakura<sup>2</sup>, and Tadashi Sugawara<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo,

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

## 輪の一方方向移動が可能なロタキサンの合成と性質

(神奈川大院理<sup>1</sup>・大歯大<sup>2</sup>) ○西山淳也<sup>1</sup>・牧田佳真<sup>2</sup>・木原伸浩<sup>1</sup>

## 【緒言】

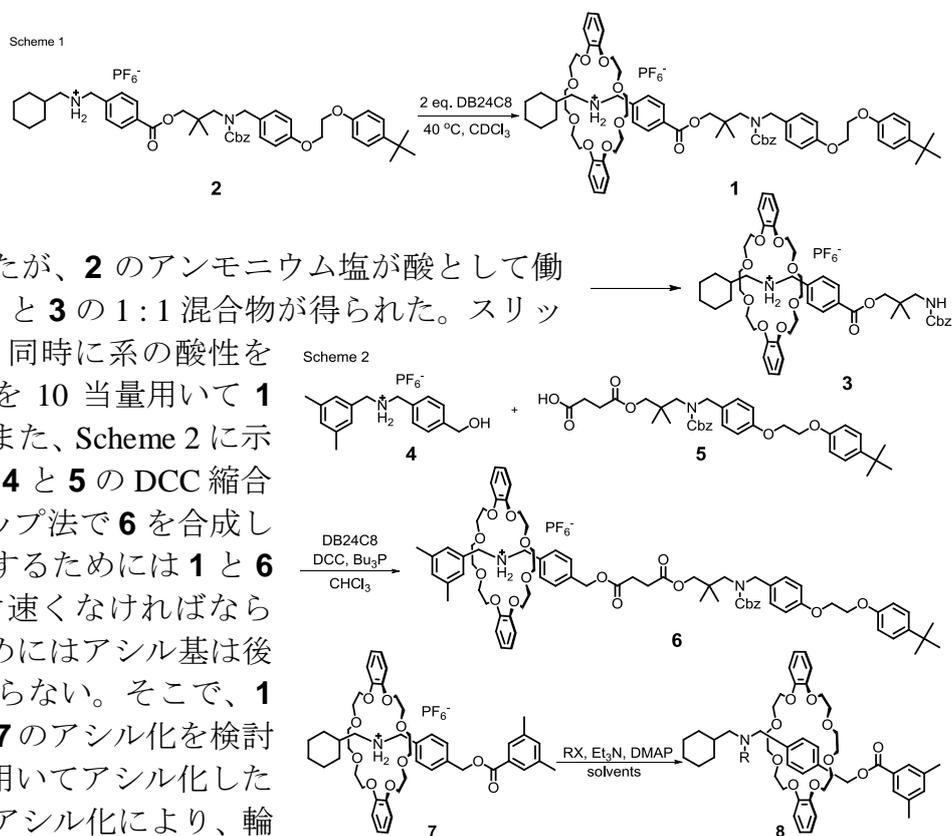
分子モーターは一方方向に回転あるいは移動する分子系である。分子モーターは能動輸送系であるため、その機能を人工的に実現した系は非常に限られている。クラウンエーテルとアンモニウム塩の相互作用を利用したロタキサンでは、アンモニウム塩部位をアシル化の際に、近傍の立体的なポテンシャルに従って、クラウンエーテルの移動方向を動力学的に制御して能動輸送することができる<sup>1)</sup>。このことを基に、クラウンエーテルが一方方向に順に移動するような一方方向移動分子モーターとして **1** を分子設計した。**1** はロッドにネオペンチル基で区切られたアンモニウム塩部位とアミド部位を持つ。**1** のアンモニウム塩部位をアミド化で保護した後、右側のアミドを選択的に脱保護することによって、クラウンエーテルは右方向に移動していくと期待できる。

## 【結果と考察】

**1** のロッド部位である **2** と 2 当量の DB24C8 を CDCl<sub>3</sub> 中、40 °C で加熱してスリッピングを検討した<sup>2)</sup>。スリッピング

は 78 日間で 97% 進行したが、**2** のアンモニウム塩が酸として働くことで、**1** が分解し、**1** と **3** の 1:1 混合物が得られた。スリッ

ピングの速度を上げると同時に系の酸性を抑えるために、DB24C8 を 10 当量用いて **1** の合成を検討している。また、Scheme 2 に示すように DB24C8 存在下 **4** と **5** の DCC 縮合反応を行い、エンドキャップ法で **6** を合成した<sup>3)</sup>。効率的に能動輸送するためには **1** と **6** のアシル化はできるだけ速くなくならず、くり返し輸送するためにはアシル基は後で脱保護できなければならない。そこで、**1** や **6** のモデル分子となる **7** のアシル化を検討した。TFAA や TrocCl を用いてアシル化したところ、いずれの場合もアシル化により、輪は定量的に能動輸送された。



1) Y. Makita, N. Kihara, T. Takata, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 9245-9250.

2) Y. Sohgewa, J. Shoji, Y. Furusho, N. Kihara, T. Takata, *Chem. Lett.*, **2001**, 30, 774-775.

3) Y. Makita, N. Kihara, T. Takata, *Chem. Lett.*, **2006**, 36, 102-103.

## Synthesis and property of rotaxanes for the one-directional translation of wheel

Junya Nishiyama<sup>1</sup>, Yoshimasa Makita<sup>2</sup>, and Nobuhiro Kihara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Osaka Deuntal University

Yuno Natsume<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Grad. Art. Sci., Univ. Tokyo, <sup>2</sup>JST PRESTO)

In cells, biological macromolecules are contained at a volume fraction of 20-30 vol %. Recently, this situation has much drawn attention as a crucial factor of the crowding effect of the cytosol. To construct cell models, giant vesicles (GVs) confining macromolecules, microspheres, or both have been adopted. However, in the conventional methods such as the natural swelling method, the inner state (concentration, number density and so on) of macromolecules or microspheres is scarcely controlled and non-uniform among the GV. To form microsphere-containing GV as desired, we employed the water-in-oil (W/O) emulsion centrifugation method reported by Pautot et al. (Langmuir 2003, 19, 2870), because this method is based on W/O emulsion droplet as a template of GV. By using polystyrene microspheres (diameter = 1 μm) dispersions of 2.0-25 vol % to form W/O emulsions in liquid paraffin, we obtained GV that encapsulate microspheres with volume fractions in the range of 0-50 vol % and their diameters were in range of 4-40 μm. Although the distribution of the volume fraction of GV was broad, it should be noted that the highest volume fraction of GV was higher than that of W/O emulsion droplets. It is the advantage that we can achieve GV confining microspheres at high number density rather than that of microspheres dispersion we prepared initially. This technique can be applied to the GV encapsulation of other microspheres or macromolecules that exhibit entropy-driven effects, such as the crowding effect.

### 3G1046 オイルフリー GUV に封入された分子演算システム RTRACS

Molecular computing system RTRACS encapsulated in oil-free giant unilamellar vesicle

Koh-ichiroh Shohda, Tadashi Sugawara, Akira Suyama (Grad. Sch. Arts Sci., Univ. Tokyo)

RTRACS (Reverse-transcription-and-TRanscription-based Autonomous Computing System) is a molecular computing system in which RNA molecules work as input and output.<sup>1,2</sup> RTRACS is a reaction network system which consists of modularized molecular logic gates containing the Boolean gate such as AND, OR, etc. We intend to construct a giant unilamellar vesicle (GUV) encapsulating RTRACS as a minimal model of living cell. At present, the best preparation method of GUV is the w/o emulsion centrifuge method.<sup>3</sup> However the GUV prepared with the centrifuge method potentially contains the oil which surrounded the water droplet in the w/o emulsion. The oil changes the membrane properties, such as thickness, permeability, dynamics, etc. Hence we developed an oil-free GUV preparation method based on the lipid film gentle hydration method in the presence of mono- and di-valent metal cations. The inner water pool of GUV is stained with TMRA-dextran (M.W. 10,000) as a volume marker. The FAM-labeled molecular beacon probe which hybridizes with the output RNA molecule of RTRACS was used as a reaction marker. The dual-labeled GUV in which RTRACS runs was analyzed by optical microscopy and flow cytometry.

- [1] N. Nitta, and A. Suyama *Lect. Note. Comput. Sc.*, **2004**, 2943, 203-212.  
 [2] M. Takinoue, D. Kiga, K. Shohda, and A. Suyama *Phys. Rev. E*, **2008**, 78, 041921.  
 [3] S. Pautot, B. J. Frisken, and D. A. Weitz *Langmuir*, **2003**, 19, 2870-2879.

### 3G1058 低い pH が誘起する DOPS/MO 膜の液晶相からキュービック相への相転移の初期過程

Initial Step of Low pH-Induced Lamellar to Bicontinuous Cubic Phase Transition in Dioleoylphosphatidylserine/Monoolein

Toshihiko Oka<sup>1</sup>, Tomoki Takahashi<sup>1</sup>, Taka-aki Tsuboi<sup>1</sup>, Masahito Yamazaki<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Fac. Sci., Shizuoka Univ., <sup>2</sup>Grad. Sch. Sci. Tech., Shizuoka Univ.)

The modulation of electrostatic interactions due to surface charges of lipid membranes induces transitions between the  $L_{\alpha}$  phase and the inverse bicontinuous cubic ( $Q_{II}^D$ ) phase [1]. Using time-resolved small angle X-ray scattering (TR-SAXS) and a home-made rapid mixing method, we investigated the kinetics of low pH-induced  $L_{\alpha}$  to  $Q_{II}^D$  phase transition in MLVs of dioleoylphosphatidylserine (DOPS)/monoolein(MO) in the presence of PEG-6K, and found that the  $H_{II}$  phase appeared after the pH change (the initial step), and then the  $H_{II}$  phase slowly converted into the  $Q_{II}^D$  phase (the second step) [2]. However, we could not follow the initial step due to the limited time-resolution of the method.

In this report, we investigated the initial step of the low pH-induced  $L_{\alpha}$  to  $Q_{II}^D$  phase transition in DOPS/MO in the absence of PEG-6K using TR-SAXS with a stopped flow apparatus. We succeeded in following structural changes in the membranes after 100 ms of the mixing of DOPS/MO-MLV in a neutral buffer

with a low pH buffer with a time-resolution of 100 ms. We observed that at the initial step the peak intensity of the  $L_{\alpha}$  phase gradually decreased but at the same time that of the  $H_{II}$  phase gradually increased, indicating that the  $L_{\alpha}$  phase directly converts into the  $H_{II}$  phase without formation of any intermediates. The rate constant of the initial step greatly depended on final pH and DOPS concentrations in DOPS/MO membranes.

- [1] Adv. Planar Lipid Bilayers Liposome, 9, 163, 2009; Langmuir, 24, 3400, 2008, [2] J. Chem. Phys. 134, 145102, 2011

### 3G1110 X線及び電子線回折法を用いた皮膚角層の構造解析

Breakthrough for Unresolved Structural Problems in Skin Function by Combined Use of X-ray and Electron Diffraction Methods

Hiromitsu Nakazawa<sup>1</sup>, Ichiro Hatta<sup>2</sup>, Satoru Kato<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Sch. Sci. Tech. Kwansei Gakuin Univ., <sup>2</sup>Nagoya Industrial Science Research Inst.)

The outermost layer of the human skin, stratum corneum (SC), consists of terminally differentiated keratinocytes and highly ordered intercellular lipid layers. The SC serves as a physicochemical barrier between the inner body and the outer external environment. Notwithstanding the extensive studies on structure of intercellular lipids which plays a crucial role for the skin barrier properties, owing to lack of the structural evidence under functioning lot of unresolved problem are left open. Using X-ray and Electron diffraction methods we deepened understanding the healthy skin state and developing the percutaneous drugs.

Both synchrotron X-ray diffraction (XD) and electron diffraction (ED) methods are the very powerful tool to analyze the intercellular lipid organization in SC. The XD has higher resolution than the ED, but requires invasive operation because a large amount of skin sample is necessary to obtain reliable data. On the other hand, the ED makes it possible to analyze the structures of the SC noninvasively, but radiation damage by electron beam must be suppressed. By best use of these methods we will report here a fundamental structural change of SC in the skin permeation of chemical agents, the effect of temperature in the skin permeation, and the regional structural differences on the body. We will present these results and future perspective for the SC structural study.

### 3H0900 GTP 結合状態と GDP 結合状態の微小管分子構造における大きな構造変化

Large Conformational Changes in Tubulin in the GTP- and GDP-States Microtubules Observed by Cryo Electron Microscopy

Hiroyuki Yajima<sup>1</sup>, Toshihiko Ogura<sup>2</sup>, Ryo Nitta<sup>1</sup>, Yasushi Okada<sup>1</sup>, Chikara Sato<sup>2</sup>, Nobutaka Hirokawa<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Grad. Sch. Med., Univ. Tokyo, <sup>2</sup>Biomedical Research Inst., AIST)

Microtubules are dynamic polymers that stochastically switch between growing and shrinking phases and their dynamics is regulated by GTP hydrolysis by  $\beta$ -tubulin, but its mechanism remains elusive because high-resolution microtubule structures have only been revealed for the GDP-bound state. Here we solved the cryo-EM structure of microtubule stabilized with a GTP analogue guanylyl 5'- $\alpha$ ,  $\beta$ -methylene diphosphonate (GMPCPP) at 8.8 Å resolution by developing a novel cryo-EM image reconstruction algorithm. In contrast to the crystal structures of GTP-bound tubulin relatives such as  $\gamma$ -tubulin and bacterial tubulins, significant changes were detected between GTP- and GDP-bound states at the contacts between tubulins both along the protofilament and between neighboring protofilaments, contributing to the stability of the microtubule lattice. These findings are consistent with the structural plasticity or lattice model, and suggest the structural basis not only for the regulatory mechanism of microtubule dynamics, but also for the recognition of the nucleotide state of microtubule by several microtubule-binding proteins, such as EB1 or kinesin.

### 3H0912 紡錘体は一方の極から他方へ構造変化を伝搬することで対称形状を維持する

Meiotic spindles maintain the symmetrical shape by propagating structural changes to the opposite side

Kazuya Suzuki<sup>1</sup>, Jun Takagi<sup>1</sup>, Takeshi Itabashi<sup>1</sup>, Shin'ichi Ishiwata<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Dept. Phys., Adv. Sci. Eng., Waseda Univ., <sup>2</sup>WABIOS)

A microtubule-based spindle is designed for proper chromosome segregation. Recent studies have demonstrated that bipolar spindle formation requires the force balance sustained by molecular motors. However, it remains unclear

suggest that surface properties of PLGA-NPs are important for endocytosis-like uptake into a GUV.

**3PT140 トランスポータン 10 が DOPC 膜の巨大リポソームの膜透過性と構造に与える効果**

**Effects of Transportan-10 on Membrane Permeability and Structure of Single Giant Unilamellar Vesicles of DOPC membranes**

Hirota Ariyama, Masahito Yamazaki (*Integrated Bioscience Section, Graduate School of Science and Technology, Shizuoka Univ.*)

Transportan 10 (TP 10) is one of the cell penetrating peptides. So far the permeation of TP 10 into cells and the interaction of TP 10 with lipid membranes using LUV suspension have been investigated. However, the detail characteristics and mechanism of the interaction and its permeation through membranes remain unclear. In this report, we have investigated the effect of TP 10 on membrane permeability of lipid membranes using the single giant unilamellar vesicle (GUV) method.

First, we investigated the interaction of TP 10 with single GUVs composed of dioleoylphosphatidylcholine (DOPC) and PEG2K-DOPE (molar ratio, 98:2) containing the fluorescent dye, calcein, in a physiological buffer using phase contrast, fluorescence microscopy. The interaction of 0.8 μM TP 10 with single DOPC-GUVs induced the rapid monotonous leakage of calcein from the inside of the most GUVs, but in some GUVs step-wise leakages were observed. During the calcein leakage, the size of most GUVs decreased a little (less than 5%), but in some GUVs their radius decreased greatly and some small high-contrast particles appeared on the GUV membranes. The fraction of leaked GUV increased with time, and also with an increase in TP 10 concentration. Second, the effect of cholesterol on the TP 10-induced leakage of calcein was investigated. 0.2 μM TP 10 did not induce calcein leakage from DOPC/cholesterol (6/4)-GUVs. On the basis of these data, we discuss the mechanism of the interaction of TP 10 with DOPC-GUVs and DOPC/cholesterol-GUVs.

**3PT141 F-BAR によるリポソームのチューブレーションのリアルタイム観察**  
**Real-time observation of liposome tubulation by F-BAR**

Yohko Takiguchi<sup>1</sup>, Toshiki Itoh<sup>2</sup>, Kingo Takiguchi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>*Grad. Sch. Sci., Univ. Nagoya*, <sup>2</sup>*Grad. Sch. Med., Univ. Kobe*)

The Fer-CIP4 homology-BAR (F-BAR) domain has been identified as a biological membrane-deforming module. The F-BAR domain has been reported to transform lipid bilayer membranes into tubules. However, the process of tubulation still remains unknown. Here we monitored the entire tubulation process induced by the F-BAR domains or by the full lengths of four different F-BAR domain proteins, PSTPIP1, FBP17, CIP4 and Pacsin2, using direct real-time imaging, and show that each F-BAR domain or protein induces tubules through a unique kinetics from model membranes.

FBP17 and CIP4 develop many projections simultaneously throughout the surface of individual liposomes, whereas PSTPIP1 and Pacsin2 develop only a few projections from a narrow restricted part of the surface of individual liposomes. The results provide striking evidence that a nucleation process is involved in the F-BAR-induced tubulation, and individual F-BAR domains have a unique nucleation rate and/or property even though essentially they have the same crescent-shaped structure. The differences in process of tubulation induced with those F-BAR domain proteins may reflect their unique physiological roles, and function favorably to build networks of various and robust membrane trafficking processes observed in cells.

**3PT142 PEG 担持ジャイアントベシクルにおける膜組成と分裂様式の関係**  
**Correlation between Membrane Composition and Mode of Division of PEG-grafted Giant Vesicles**

Yumi Kan<sup>1</sup>, Kensuke Kurihara<sup>2</sup>, Taro Toyota<sup>2,3</sup>, Masayuki Imai<sup>4</sup>, Tadashi Sugawara<sup>3,5</sup> (<sup>1</sup>*Ochanomizu University*, <sup>2</sup>*The University of Tokyo*, <sup>3</sup>*Research Center for Complex Systems Biology*, <sup>4</sup>*Tohoku University*, <sup>5</sup>*Kanagawa University*)

Recently we realized a model protocell using a giant vesicle (GV) as a compartment, comprised of phospholipids, cationic synthesized membrane molecule (V) and an amphiphilic catalyst (C). Encapsulated DNA in GV was amplified by polymerase chain reaction, and then the GV grew and divided when the incorporated membrane-precursor was converted to V by the assistance of C. We also revealed that the attractive interaction between amplified DNA and the inner surface of the GV membrane accelerated the GV

division. Here we prepared a new model protocell including 5 mol% of polyethylene glycol (PEG5000)-grafted phospholipid: a PEG-chain of the phospholipid not only increased the tolerance of GV to high ionic strength and high temperature but also affected the interaction between DNA and the GV membrane containing the cationic membrane molecule V. In order to elucidate the morphological change of the GV membrane throughout the self-reproduction process, we stained the membrane by Texas Red-tagged phospholipid and observed the dynamics in terms of a confocal laser scanning fluorescence microscope. Whereas the division mode of non PEG-grafted GV was a budding-type exclusively, the birthing-type deformation occurred mainly in the case of PEG-grafted GV. We speculated that the interaction between the amplified DNA and the PEG-grafted inner surface of the membrane influences the division mode of GV self-reproduction. In this symposium, we will discuss the effect of the length and the content of PEG-grafted phospholipid on the mode of GV division.

**3PT143 静置水和法による均一径リポソームアレイ**  
**Size-controlled Giant Liposome Array System with Gentle Hydration**

Toshihisa Osaki<sup>1</sup>, Koki Kamiya<sup>1</sup>, Kaori Kuribayashi<sup>2</sup>, Ryuji Kawano<sup>1</sup>, Shoji Takeuchi<sup>2</sup> (<sup>1</sup>*Kanagawa Academy of Science and Technology*, <sup>2</sup>*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*)

This work presents a methodology that realizes size-controlled, solvent-free giant liposome arrays with simple gentle hydration technique. Gentle hydration and electroformation have been the most commonly used methods to prepare giant liposomes, yet they have difficulty controlling the size distribution of the formed liposomes as well as their shape and lamellarity. We therefore set the goal of developing an alternative method that allows the formation of uniform-size giant liposomes with high reproducibility. Our system consists of a dried lipid pattern on a substrate that is a micropatterned polymer thin film on an ITO glass slide. An electrospray deposition (ESD) method was applied to obtain the selective lipid-deposition at the polymer pattern where the ITO surface was exposed. With a simple hydration process of the dried lipid, we succeeded in formation of giant liposomes on top of the pattern. The diameter of the liposomes was similar to the patterned size, achieving a narrow range of size distribution. We also report the applicability of the system for various biological assays such as object encapsulation into the liposomes, buffer exchange during the assays, and reconstitution of membrane proteins into the liposome membranes.

**3PT144 REMD シミュレーションによる粗視化された脂質膜の相転移の研究**  
**Study on phase transition of coarse-grained lipid bilayer by REMD simulations**

Tetsuro Nagai, Yuko Okamoto (*Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.*)

A replica-exchange molecular dynamics simulation of a lipid bilayer system was performed in order to study sol-gel phase transitions. The replica-exchange molecular dynamics method enables one to enhance conformational sampling efficiency and to study the system at a wide temperature range at once. We employed a coarse-grained model MARTINI. The results show abrupt changes in internal energy, bilayer thickness, and area of bilayer around 296 K. A peak in specific head capacity was also observed around this temperature. These suggested that the sol-gel phase transitions. The bilayer has two states in the gel state. One is a tilted gel state and the other is an un-tilted gel state. A previous work with MARTINI force field reported only the un-tilted gel state. This indicates that conformational sampling efficiency is not trivial even with coarse-grained model, which has smoother energy landscapes and reach longer time scales than atomistic model. The un-tilted gel phase is a little thicker than the tilted gel phase, while the area of lipid bilayer is quite similar. We will show more detail results in the presentation.

**3PT145 長鎖リン脂質 DMPC と短鎖リン脂質 DHPC で構成される複雑な相挙動のダイナミクス**  
**Dynamics of complicated phase behavior on the mixtures consisting of long-chain phospholipids DMPC and short-chain phospholipids DHPC**

Ryota Kobayashi, Tetsuhiko Ohba (*Department of Physics, Tohoku University.*)

The binary phospholipid mixtures of long-chain DMPC and short-chain DHPC show a variety of complicated phase behavior, depending on the mixing ratio of two lipids, the total lipid concentration in water, and temperature. At low

## 結晶内の両極性分子が示すキャリアの トラップおよび脱トラップ挙動の追跡

(<sup>1</sup> 東大総合文化、<sup>2</sup> 名古屋大理、<sup>3</sup> 神奈川大理)

○伊藤卓郎<sup>1</sup>、豊田太郎<sup>1</sup>、松下未知雄<sup>2</sup>、鈴木健太郎<sup>3</sup>、菅原正<sup>3</sup>

### [緒言]

テトラシアノテトラチエノキノイドは、酸化電位と還元電位の差が 1 V より小さく、これを用いて電界効果トランジスタを作成すると電子・正孔どちらを注入しても電流が流れやすくなる両極性を示す。このトランジスタはゲート電圧を印加した時の電荷のトラップ

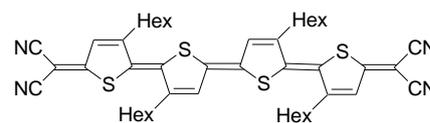


図 1 : TCT<sub>4</sub>Q の構造式

が速く、トラップ速度に大きな温度依存性があることを利用してダイオードを作成できた。キャリアがトラップされる速度に見られる温度依存性は、熱的過程の関与を示唆している。本発表においては、この系におけるトラップの原因について、電流値の変化速度とその温度依存性から考察を試みる。

### [実験]

基板としては電極間 2 μm の楕型電極を用い、TCT<sub>4</sub>Q のクロロホルム溶液を用いたキャスト法により N<sub>2</sub> 雰囲気中で試料を作成した。以下の測定は MPMS(Quantum)の試料室で温度を制御しながら行った。ゲート電圧の入力は 2400 型ソースメータ(Keithley)にて、ソース・ドレイン間電圧の入力及び電流測定は 6487 型ピコアンメータ(Keithley)にて行った。

#### 1. ゲート電圧印加時の電流値減少測定

温度 300 K においてゲート、ソース・ドレイン間どちらも電圧 0 V とし、5 分静置してから任意の温度まで冷却し、温度が安定したらソース・ドレイン間電圧 5 V、ゲート電圧を +20 V(電子のトラップ過程に対応)、または -20 V(正孔に対応)に切り替えると同時に測定を開始し、電流の経時変化を観測した。その後再び 300 K まで温度を上昇させ、異なる温度について測定を繰り返した。100 K から 273 K までの温度域で、10 点前後の温度を設定して行った。

#### 2. 電荷がトラップされている状態における、ゲート電圧を印加しない状態での電流値減少測定

今度は 300 K でソース・ドレイン間を 0 V とし、ゲートに +20 V または -20 V を印加して 5 分静置することで電子または正孔がトラップされた状態にしておき、電圧はそのまま任意の温度まで冷却、その後ソース・ドレイン間電圧 5 V、ゲート電圧を 0 V にして電流測定を開始し、前項と同様に温度を変えて測定を繰り返した。

### [結果と考察]

各測定により得られたデータを 1 次の指数関数でフィッティングして半減期を求めたところ、150 K 以下の低温域と 180 K 以上の高温域では、半減期が大きく異なっており、特に高温域においては半減期が温度の逆数にほぼ比例して変化する挙動を示した。低温域での緩和は、捕捉キャリアが逆電荷を取り込み中性種へ戻る構造変化が主であるが、180 K 付近になると分子結晶の格子が緩み、荷電種の安定化に関与していた周囲分子の再配向が連動して起こると考えられる。

### [参考文献]

T. Sugawara, T. Itoh, K. Suzuki, H. Higuchi, M. M. Matsushita, *Pure Appl. Chem.* **84**, 979-989 (2012)

## ベシクル型人工細胞の継代的増殖を目指した基質補給条件の最適化

○栗原顕輔<sup>1</sup>、菅悠美<sup>2</sup>、大倉優作<sup>1</sup>、鈴木健太郎<sup>3,4</sup>、豊田太郎<sup>1,4</sup>、菅原正<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>東大院・総合、<sup>2</sup>お茶大院・人間、<sup>3</sup>神奈川大・理、<sup>4</sup>東大・複雑系生命システム研究センター

その内部で DNA を PCR により増幅させたジヤイアントベシクル(GV)に、膜分子前駆体を添加することで GV が増殖する系を構築した[1]。この原始細胞モデルは一世代の増殖系であり、完全なる原始細胞モデルには継代的に増殖することが求められる(図 1)。我々が構築した人工細胞型増殖系を繰り返し行わせるには、GV 増殖に伴う「内部情報物質の原料補給」と「脂質膜組成の回復」が必須である。GV を構成する双性イオン型およびアニオン型リン脂質の pH 応答性の違いを利用した GV 融合により、内水相の物質輸送が可能なことを報告している[2]。今回、自己生産に必要なカチオン性膜分子を含む GV を対象として、ベシクル構成成分、ベシクル粒径、PCR 前の酸処理の有無、インキュベーション温度・時間について検討を行ない、GV 融合の機構解明と効率化を行った。

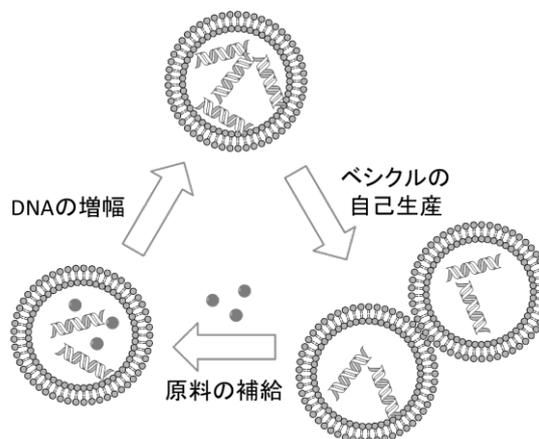


図 1. 継代的増殖するベシクル

双性リン脂質 POPC を主成分とする GV には、DNA モノマーであるデオキシリボヌクレオチド三リン酸(dNTP)を、アニオン性リン脂質 POPG を主成分とする GV には、鋳型 DNA や dNTP 以外の PCR 原料を凍結乾燥法にて封入した。両者を混合後、分散液の pH を 3 に低下させて、24 時間 23°C で静置して GV を融合させた。融合させた後に分散液の pH を再び 8 へと戻して、PCR を行なった。DNA を増幅させた GV 分散液に、前駆体を添加して微分干渉顕微鏡で観察した連続写真を図 2 に示した。分裂後の GV から、内部に封入された蛍光プローブと二本鎖 DNA との錯体形成によるにも蛍光が観測されたことより、分裂した GV にも増幅した DNA が分配されていることが明らかになった。

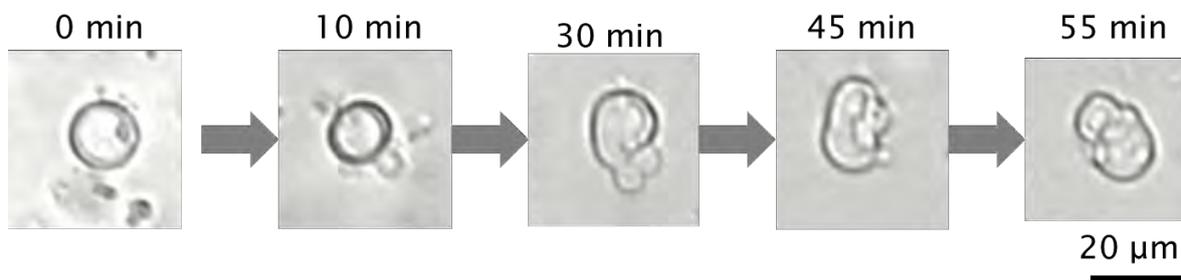


図 2. 融合ベシクルの自己生産ダイナミクス写真

1. K. Kurihara, M. Tamura, K. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki & T. Sugawara, *Nature Chem.* **3**, 775-581 (2011).
2. K. Suzuki, R. Aboshi, K. Kurihara & T. Sugawara, *Chem. Lett.* **41**, 789-791 (2012).

## 生体分子反応システムを封入したオイルフリーGUV

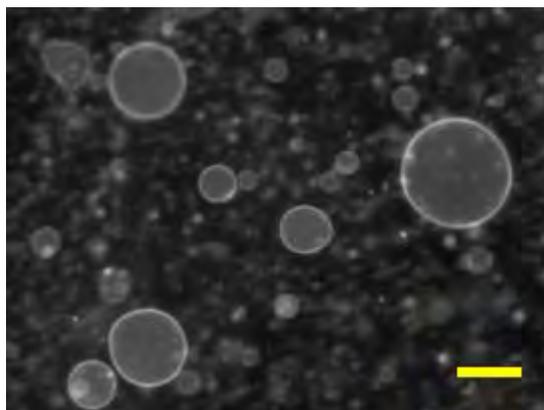
○庄田耕一郎、高橋慧、菅原正、陶山明（東京大院・総合文化研究科）

プロトセルに最低限必要な要素は、情報分子、触媒分子、およびコンパートメントである。前者は、DNA、RNA、およびタンパク質という、いわゆるセントラルドグマを構成する物質系を考える。また、後者のコンパートメントは、脂質分子の自己集合体であるジャイアントユニラメラベシクル (GUV) を考える。DNA の複製、RNA への転写、タンパク質への翻訳を担う実体は酵素であるが、酵素反応は高い金属イオン濃度を要求する。伝統的な GUV 調製法である脂質薄膜静置水和法では、金属イオンが存在すると GUV がほとんど生成しない。最近では、酵素反応系を内包した GUV を調製する場合、遠心沈降法を用いるのが主流である。

しかしながら、遠心沈降法には問題点がある。GUV 調製時にオイルを用いるので、GUV の二分子膜内にオイルが取り込まれるのである。二分子膜にオイルが取り込まれると、膜物性（膜厚、膜流動性、膜透過性、など）が変化してしまう。したがって、オイルを含んだ二分子膜中では、膜タンパク質は正しくフォールディングできないであろう。細胞モデルに膜タンパク質を組み込むことは、プロトセル実現への重要な一歩である。したがって、酵素反応系を内包した GUV を、オイルフリーで調製できる新しい手法の開発が必要である。

我々は基本に立ち返り、脂質薄膜静置水和法をベースとしたオイルフリーGUV 調製法を開発した。明石ら、山崎ら、湊元らの手法を融合し、脂質薄膜調製時に PEG 修飾リン脂質およびフルクトースを添加することで、オイルフリーかつ高い金属イオン濃度の条件で、GUV を効率よく生成させることに成功した (PSGH 法)。本研究で GUV に内包した生体分子反応システムは、人工の遺伝子発現調節システムである RTRACS<sup>1,2</sup> および無細胞タンパク質合成系である PUREsystem である。研究会ではこれら反応系をカップルさせた実験についても示す予定である。

右図；PSGH 法で調製したオイルフリーGUV の蛍光顕微鏡画像 (bar; 20  $\mu\text{m}$ )。脂溶性の蛍光分子で二分子膜を染色。バッファー中に 100 mM NaCl および 10 mM  $\text{MgCl}_2$  を含む。



[1] N. Nitta, and A. Suyama *Lect. Note. Comput. Sc.*, **2004**, 2943, 203-212.

[2] M. Takinoue, D. Kiga, K. Shohda, and A. Suyama *Phys. Rev. E*, **2008**, 78, 041921.

オレイン酸の自己集合挙動における添加分子の効果  
(北大院理<sup>1</sup>・北大理<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>)○景山義之<sup>1</sup>・池上智則<sup>2</sup>・  
皂優太<sup>2</sup>・谷掛成歩<sup>2</sup>・鈴木健太郎<sup>3</sup>・菅原正<sup>3</sup>・武田定<sup>1</sup>

水中において、脂質二分子膜が同心円状に積層したチューブ状の自己集合体は、ミエリンと呼ばれ、これが屈曲すると、螺旋状ミエリンが形成される(Fig.1)。

オレイン酸ナトリウム(**1**)は、水中において、pHに依存した巨視的な自己集合体を形成する。すなわち、pH 9ではユニラメラベシクルを、pH 7では油滴を形成し、その間の領域では、マルチラメラベシクル、ミエリン、螺旋状ミエリン(長さ0.1 mm程度)、ブロック状の集合体が形成する。我々は、先に、**1**に微量の長鎖アルキル基を有するカルボン酸(**2**, **3**)を加えると、これらの種々の形状の集合体のうち、螺旋状ミエリンで顕著な形状の変化が出ることを見いだした。そこで、種々の長鎖脂肪酸ナトリウム(**4**–**13**)を添加したときの集合挙動の変化を、体系的に検討したので報告する。

オレイン酸ナトリウム(**1**)に対し、0.1 wt%の**2**を加え、pH 7.8の緩衝液に分散させたところ、末端に塊を有する螺旋状ミエリンが、塊を足場に巻き運動をしながら伸長を続け、数日後には1 cm程度の長さまで成長した(Fig.2)。この塊について、高エネルギー加速器研究機構PF-BL4AマイクロビームX線を用いた小角散乱を行った結果、**2**を添加することによってd間隔が小さくなることが判明した(Table 1)。これは、添加分子によって、オレイン酸分子の集積の配向が変化したことを示唆している。

次に、**1**に10wt%の**4**–**13**を添加し、螺旋状ミエリンの形成挙動を観察した。このうち、**4**–**7**および**13**の添加ではミエリンの形成に特段の変化は見られなかった一方、**8**–**12**では長い螺旋状ミエリンが形成し、特に**9**では数mmにまで成長した。<sup>[1]</sup> pH滴定実験の結果から、**4**–**7**とは異なり**8**–**13**を添加した場合、ほぼ全ての添加分子がオレイン酸に取り込まれていることが分かった。つまり、螺旋状ミエリンの長大化は、添加分子が集合体内に取り込まれることによって起きている。また、**2**, **3**および**9**で数mm以上の螺旋状ミエリンが形成されたことから、添加分子のアルキル鎖末端の位置と、オレイン酸の二重結合の位置との関係が、螺旋状ミエリンの形成・分子の配向に重要な影響を与えていると推察している。<sup>[2]</sup>

<sup>[1]</sup>池上智則ほか, 化学系学協会北海道支部2013冬季研究発表会 P17 <sup>[2]</sup>皂優太ほか, *ibid.* 1A18

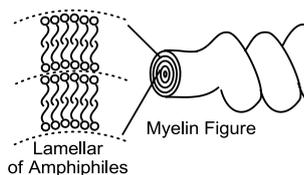
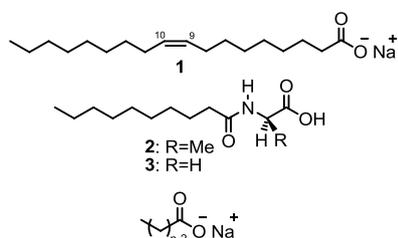


Fig. 1. Illustration of helical myelin

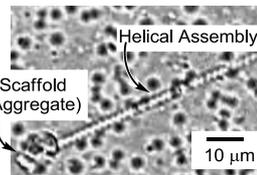


Fig.2. Growth of helical myelin from terminal scaffold

Table 1. d-spacing of terminal scaffold composed of 1 and 2 measured by microbeam SAXS

ratio of 2	d / nm
0 wt%	5.5
0.2 wt%	5.2
1.0 wt%	4.9

○かげやま よしゆき・いけがみ ともり・くろこめ ゆうた・たにがけ なるほ・  
すずき けんたろう・すがわら ただし・たけだ さだむ

## 第72回分析化学討論会(2012)、鹿児島

### A 1007\*

#### スキマーインターフェース接続[TG/DTA]/[IA-TOFMS]による結束バンドの製品識別

(ツルイ化学<sup>1</sup>,産総研計測標準<sup>2</sup>,神奈川大理<sup>3</sup>,産総研計測F<sup>4</sup>) 三島 有<sup>1</sup>, 津越 敬寿<sup>2</sup>, 西本 右子<sup>3</sup>, 齋藤 直昭<sup>4</sup>

【緒言】質量分析におけるイオン化法に、測定対象成分のフラグメントが生成しないイオン付着イオン化(IA)法を用いることにより、各成分の分子量情報のみを得ることができる。このため、GC等の分離を用いずに、多くの物質が識別可能である。さらに、熱分析法であるTG/DTAを併用することで、熱分解温度の差などの物性データも活用できる。熱分解時の発生ガスをスキマーインターフェースで導入することにより、リアルタイム計測や発生ガスの変成等も抑制可能である。これらの特徴は分析時間の短縮を達成するだけでなく、前処理操作の軽減や、例えばGCにおけるカラムの選定、交換、メンテナンスなどの煩雑な作業を大幅に軽減でき、多様な試料や測定成分を対象とする場合に大きな利点となる。本研究では、上記の特徴を有する試作装置の応用例として、市販の結束バンドに適用し、それらの樹脂種の判定と同種樹脂製品の製品間比較を行った。

【実験】試料は、Nylon 6/6製, Nylon 11製, Nylon 4/6製, ポリプロピレン(PP)製, フッ素樹脂製の結束バンド12種類である。測定にはスキマーインターフェース接続[TG/DTA]/[IA-TOFMS]試作装置(TIAS-2543T, キヤノンアネルバ製)を用いた。約5～10 mgの結束バンド樹脂試料を、Heガス気流中において、20 °C min<sup>-1</sup>の昇温速度にて800 °Cまで加熱し、熱物性データをTG/DTAにて測定、また熱分解時の発生ガス成分をLiイオン付加体[M+Li]<sup>+</sup>とし飛行時間型質量分析計にて測定した。

【結果】スキマーインターフェース接続方式の特徴として熱分解発生ガス成分の導入に際しての変性等が抑制されており、熱分解発生ガスのマススペクトルパターンとその強度比データが安定して得られ易い。今回の測定試料では、それぞれ、基材となる樹脂の化学組成を反映した特徴的なマススペクトルを得ることができ、あらかじめ測定しておいた標準樹脂スペクトルライブラリとの比較から、容易に樹脂種を識別できた。

また、Nylon6/6製の結束バンドについて、メーカーや用途(例えば、屋内/屋外用, 耐熱/難燃用など)の異なる製品間の比較についても検討した。フラグメントを生じないイオン化のため、添加剤等に起因するピークも強度は小さいが検出されることが多い。このため、同一樹脂種の製品比較には、基材樹脂のライブラリスペクトルの差分処理することで、各製品の特徴となる添加剤起因のマイナーピークを抽出することで評価を行った。

【謝辞】本研究は関東経済産業局より委託を受けた「戦略的基盤技術高度化支援事業」の一部として実施したものである。

## 第72回分析化学討論会(2012)、鹿児島

P 2029

### イオン付着イオン化質量分析法による樹脂製品中の添加剤のスクリーニング分析

(ツルイ化学<sup>1</sup>,産総研<sup>2</sup>,神奈川大<sup>3</sup>) ○三島 有<sup>1</sup>, 津越 敬寿<sup>2</sup>, 齋藤 直昭<sup>2</sup>, 西本 右子<sup>3</sup>

【緒言】ソフトイオン化質量分析技術は電子イオン化法等の従来のイオン化法に比べて測定対象成分のソフトなイオン化（フラグメントフリーあるいはフラグメント化の程度が少ない）であるため、分子量情報を得ることができ、GC等の分離操作なしでも多くの成分を識別することができる。このことは、リアルタイム計測と分析時間の短縮が可能となるだけでなく、GCカラム内での変性や吸着ロスが大幅に改善されるといったメリットを与える。さらには、分析に際しての前処理操作の軽減、GCカラムや測定条件の最適化、カラム交換/メンテナンスなどの煩雑な作業が大幅に軽減できることは、様々な試料形態や測定対象成分を扱うユーザーにとっては大きな利点となる。このような特徴から、ソフトイオン化質量分析技術の一つの用法としては、有機化合物のスクリーニング分析への利用が挙げられる。我々の研究グループでは、ソフトイオン化法の一つであるイオン付着イオン化法に注目し、その技術開発を進めてきた。本発表では、その適用用途の一つとして、樹脂中の添加剤成分のスクリーニング分析に適用した例を報告する。

【実験】イオン付着イオン化質量分析装置はキヤノンアネルパ製のIA-Lab (L-250G-IA)を用いた。測定は約1 mgの樹脂試料を64°C min<sup>-1</sup>で280°Cまで加熱を行うことで、樹脂基材の熱分解を抑制した状態で含有する添加剤成分の熱抽出を行い、その発生ガス成分をLiイオン付加体[M+Li<sup>+</sup>]として測定した。

【結果】樹脂中の添加剤成分のスクリーニング分析を行うために、従来、同分析装置に不足していた添加剤ライブラリを拡充するため、200種程度の添加剤試薬の測定を行った。これにより、約100 Paの減圧下で熱抽出を行った発生ガスの擬分子イオンを測定するため、酸化防止剤・可塑剤・紫外線防止剤（高分子型のを除く）などの多くの添加剤成分を検出することが可能であることを確認した。また、IA-Lab用に構築したライブラリデータを元に、市販の樹脂製品（インシュロック）に含まれる添加剤成分のスクリーニング分析に適用した。その結果、各市販の樹脂製品の製品比較を添加剤成分の組成から評価することが可能となった。

本手法は樹脂中の添加剤成分について定性的評価を行うことが可能であり、我々の研究グループで開発を進めているスキマーインターフェース型TG/MSシステムでの樹脂種判定と組み合わせることで、樹脂製品の特性評価・製品間比較等に有効であった。

【謝辞】本研究は関東経済産業局より委託を受けた「戦略的基盤技術高度化支援事業」における研究成果の一部として実施したものです。

## 第72回分析化学討論会(2012)、鹿児島

P 2122

### 廃材を原料とする炭のVOC吸脱着特性に対する水蒸気賦活の影響

(神奈川大理<sup>1</sup>,青森県産業技術セ<sup>2</sup>,産総研計測標準<sup>3</sup>) ○山田 卓季<sup>1</sup>, 高山 与樹<sup>1</sup>, 岡部 敏弘<sup>2</sup>, 津越 敬寿<sup>3</sup>, 西本 右子<sup>1</sup>

#### 1. はじめに

室内空気汚染対策の一環として、木質系炭素材料の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOC)の吸脱着特性の検討を行っている。これまでに環境調和型木質系炭素材料のVOC吸着特性はガスクロマトグラフィー(GC)により<sup>1</sup>)、VOC脱離特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型MS(IA MS)によりそれぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた<sup>2</sup>)。環境調和型炭素材料であるウッドセラミックスでは、VOC吸着特性は原料の特性を反映することがわかってきた。本研究ではリング炭及びオガ炭を1000℃で1時間、水蒸気賦活処理を行った活性炭のVOC吸脱着特性を評価した。

#### 2. 実験

マツ及びスギのおが屑を1000℃で焼成したオガ炭、リング炭、1000℃で1時間水蒸気賦活処理を行ったオガ炭及びリング炭を使用した。におい物質にはこれまでの結果を考慮し、室内に存在しうるVOCとしてcarvone, citronellol, menthone, *p*-xyleneの計4種を用いた。実験操作及びGC測定条件は既報<sup>1</sup>)と同一とした。次に、におい物質吸着後の試料2 mgをバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離質量分析装置(ANELVA Technix, TIAS-254型)によりHe雰囲気下、25～300℃, 10℃/minで昇温測定した。粉末X線回折(XRD)(BRUKER AXS MF18XH22)により構造解析を、蛍光X線分析(XRF)(Rigaku 3370)により元素分析を行った。また、Micromeritics ASAP2010により比表面積、細孔径分布測定を行った。

#### 3. 結果

VOC吸着率はオガ炭、リング炭共に、未賦活の試料では10～40%程度であったが、水蒸気賦活処理によって吸着特性が著しく向上することがわかった。脱離特性は、未賦活の試料ではVOCの種類によって異なったが、賦活処理した試料では、脱離開始温度、終了温度共に高温側に移行することがわかった。比表面積はオガ炭で1.5倍、リング炭では7～8倍まで広がり、細孔容積も大きくなることが確認された。賦活試料では細孔径約5Åの均一な細孔が観測された。

本研究は科研費(20550141)の助成を受けたものである。

比表面積・細孔径分布測定にご協力頂いた神奈川大学大学院宮崎雄平氏に感謝します。

1) Y. NISHIMOTO et al.; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 31,937-940 (2006).

2) T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 32, 1075-1078 (2007)

メチルセルロースヒドロゲル中の水の状態に対する塩及びポリエチレングリコールの影響2

(神奈川大理)<sup>1</sup>上原 弓弦<sup>1</sup>, ○下田 葵太<sup>1</sup>, 西本 右子<sup>1</sup>

1. はじめに

メチルセルロース (MC) ヒドロゲルは、加熱によりゲル化する熱可逆性ゲルである。ゲル化後ゾル状態に戻した試料ではゲル化前と水の状態が異なり、MC-水系にポリエチレングリコール (PEG) を添加した場合、ゲル化後3日間程度ゲルの状態が維持され、その後徐々に変化し5日後にはゲル化前の状態に戻ることがわかった。PEGに変えてKClなどのハロゲン化アルカリを添加した場合もゲル中の水の状態が維持されることがわかってきた。本研究ではPEGと塩の比較検討を行った。

2. 実験

試料はMethylcellulose (MC) (MC400, MC1500, MC4000; Wako), NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaBr, KBr, RbBr, CsBr(Wako), PEG(PEG600;Wako, PEG1500, PEG6000, PEG10000;Merck)を使用し、MC濃度 (構成ユニット比でモル分率 $1.0 \times 10^{-3}$ )、塩濃度 (0.05, 0.10, 0.20 mol/L) またはPEG濃度 (構成ユニット比でモル分率0.03 ~ 0.12) となるよう純水と混合し、試料とした。測定試料は、ゲル化温度以上である90°Cで24時間加温した後、4°Cに一定時間保持した。測定装置は、UV-VIS-NIR(JASCO V570)、DSC (SII Exstar6000 DSC100、DSC6220)を用い、ゲル化前後の試料を測定した。また、ゲル化過程は粘度測定(AND SV-10)により昇温速度30 °C/hで測定した。

3. 結果及び考察

MC-水系に塩を添加した場合も、ゲル化後ゾル状態に戻した試料では、ゲル化前と水の状態は異なり、ゲル中の水の状態が一定期間維持される。維持される期間は陽イオンの種類によって異なることがわかった。CsCl, CsBrでは72時間、KCl, KBrでは24時間、NaCl, NaBr, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>では6時間程度ゲル中の水の状態が維持された。ゲル中の水の状態が維持される期間はゲル化過程にも反映した結果が得られた。MC-水系にPEGを添加した場合は、ゾル状態に戻した後、再度ゲル化させると、ゲル化開始温度が低下するが、ゲル化による粘度上昇が観測されにくくなる場合もあることがわかった。ゲル化後ゾル状態に戻した試料で、PEGと塩の場合でゲル化過程に差異がみられることが考えられた。現在詳細な検討を行っている。

次亜塩素酸を含有する電解水の殺菌機構に関する基礎検討—各種アミノ酸との相互作用—

(神奈川大理<sup>1</sup>,東工大院生命理工<sup>2</sup>)安富 真央<sup>1</sup>, ○佐々木 雄也<sup>1</sup>, 岩沢 篤郎<sup>2</sup>, 西本 右子<sup>1</sup>

1. はじめに

酸性電解水は、栄養型細菌、抗酸菌、ウイルス、真菌をはじめ芽胞形成菌まで、広範な抗菌スペクトルを有し、有効塩素 (次亜塩素酸) により即効的な殺菌効果を呈する。殺菌効果に関する基礎研究として、pHを調整した電解水モデル溶液を使用し、*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*に対する殺菌作用へのpHの影響を検討した結果、殺菌効果は塩基性側で低下することがわかった。この傾向はグルタミン酸 (Glu)、システイン (Cys)、グリシン (Gly) のトリペプチドであるグルタチオン (GSH, Glu-Cys-Gly) 及び含硫アミノ酸であるCys, メチオニンへの電解水の作用に関する<sup>13</sup>C NMRによる検討結果と良い一致がみられた。酸性電解水中の次亜塩素酸は-COOHに結合しているα炭素に結合した-NH<sub>2</sub>に作用すると考えられた。弱酸性からアルカリ性領域では次亜塩素酸の作用によりアミノ酸の溶存状態が変化していることがわかってきたため、詳細に検討した。

2. 実験

電解水モデル溶液は、NaClO溶液を純水で希釈し、HClまたはNaOHでpH調整した。中性アミノ酸としてL-Alanine, L-Valine, L-Leucine, L-Isoleucineを、酸性アミノ酸及びそのアミドとしてL-Glutamic acid, L-Glutamine, L-Aspartic acid, L-Asparagineを取り上げ、電解水モデル溶液をアミノ酸濃度:次亜塩素酸濃度でモル比1:1となるように混合した。次亜塩素酸濃度はUVスペクトル法 (SHIMADZU Multispec-1500 Hyper UV) で定量し、溶存状態をサイクリックボルタンメトリー (CV; ALS CHi 600C) で測定した。アミノ酸の溶存状態を円二色性分散計 (CD; JASCO J 820) により、また分子構造変化をD<sub>2</sub>Oを混合直後に<sup>13</sup>C NMR (JEOL JNM ECP500) で測定した。

3. 結果及び考察

CD測定では、検討したすべてのL-アミノ酸において、200 nm付近に正のピークが観測されるが、次亜塩素酸を等モル添加した試料ではピーク強度が減少した。pH 6以上ではピーク形状が異なり、長波長側に負のピークもみられた。これらのピークではピーク形状の経時変化が観測された。CVにおいてもボルタモグラムの経時変化が観測されたことから、次亜塩素酸のアミノ酸への反応過程においてアミノ酸の溶存状態の変化が生じていることが考えられた。さらに詳細な検討を行っている。

[神奈川大理] ○<sup>しもだえいた</sup>下田瑛太、<sup>うえはら ゆづる</sup>上原弓弦、<sup>にしもとゆうこ</sup>西本右子

### 1. はじめに

メチルセルロース(MC)ヒドロゲルは、加熱によりゲル化する熱可逆性ゲルである。MCヒドロゲルはポリエチレングリコール(PEG)の添加によってゲル化温度を低下させることができ、添加量によってゲル化温度がある程度制御可能である。エチレンオキシド (EOX) のモル分率で 0.05 以上の PEG6000 を添加した MC ヒドロゲルでは、ゲル化後冷却して見掛けはゾル状態に戻った試料においても、水の状態はゲル化前と異なり、ゲルの状態を反映した結果が一定期間得られることがわかった。これは PEG の疎水基がゲル中の MC の架橋点に作用する結果と考えられた。また PEG の代わりに KCl などのハロゲン化アルカリを添加した場合でもゲル化後の水の状態はゲル化前と異なり、ゲルの状態を反映した結果が一定期間得られることがわかった。添加した塩の水和状態を反映した結果と考えられた。水の状態分析手法として、共晶の融解過程 (DSC)、水分子の近赤外領域のスペクトル測定(NIR)、水の  $^{17}\text{O}$  NMR の 3 手法が有用である。本研究では、MC ヒドロゲルに対する影響を PEG と塩で比較検討した。

### 2. 実験

試料は Methyl Cellulose 4000; Wako), PEG 6000,10000(Wako), NaCl(Wako), KCl(Wako), RbCl(Wako), CsCl(Wako)を使用し、塩濃度(0.1 mol/L)、PEG 濃度 (構成ユニット比でモル分率 0.05, 0.07, 0.10)、MC 濃度 (構成ユニット比でモル分率  $1.0 \times 10^{-3}$ ) となるよう純水と混合し、試料とした。測定試料は、ゲル化温度以上である 363K で 24 時間加熱した後、277K に 6, 24, 48, 72, 96,144 時間保持した。測定装置は、UV-VIS-NIR (JASCO V570)、DSC (SII NT Exstar6000 DSC100, X-DSC)を用い、ゲル化前後の試料を測定した。また、ゲル化過程は粘度測定(AND SV10)により昇温速度 30K/h で測定し、RV-1D を装着した DSC 測定(SII NT)も行った。

### 3. 結果

MC ヒドロゲルは、0.05 mol/L 以上のハロゲン化アルカリを添加した場合も、EOX モル分率 0.05 以上の PEG6000 または PEG10000 を添加した場合もゲル中の水の状態が一定期間維持され、その後徐々にゲル化前の状態に戻っていくことがわかった。維持される期間はハロゲン化アルカリでは、陽イオンのイオン半径にしたがって長くなり

RbCl では 48 時間、CsCl では 72 時間程度となった。PEG では MC の疎水性相互作用によって形成されたゲルの架橋点上に PEG が疎水性相互作用し、冷却後見かけはゾル状態に戻った後も、ある程度ゲル中の状態を維持するためと考えている。ハロゲン化アルカリでも塩と水の共晶の融解熱量は KCl,RbCl,CsCl ではゲル化後増加した後徐々にゲル化前の値に戻るのに対し、NaCl では一度減少した後に徐々にゲル化前の値に戻ることがわかった。アルカリ金属イオンの水和特性はイオン半径によって変化し、Na<sup>+</sup>は K<sup>+</sup>以降と水和特性が異なる。Fig.1 に塩と水の共晶の融解熱量の変化を示した。イオン半径の大きい構造破壊イオンほどゲルの状態を維持する期間が長いことがわかる。

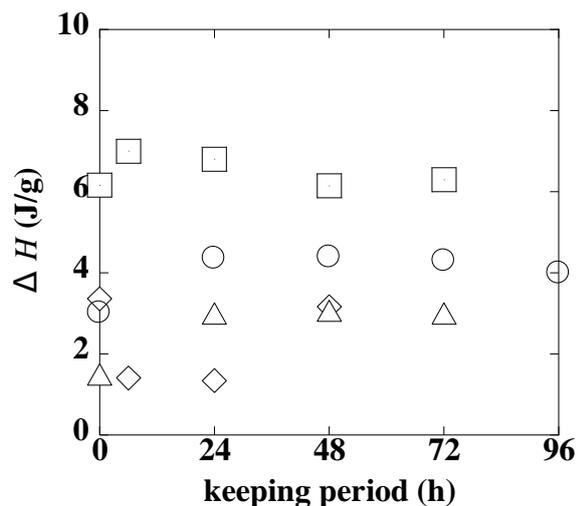


Fig.1 Changes in melting enthalpy of eutectic of salt and water with keeping period of MC4000-salt (0.1 mol/L)-water.

◇:NaCl, □:KCl, ○:RbCl, △:CsCl

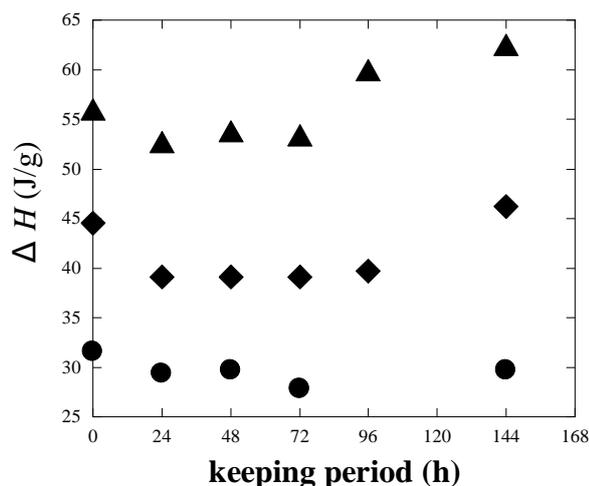


Fig.2 Changes in melting enthalpy of eutectic of PEG and water with keeping period of MC4000-PEG10000-water.

molar fraction ▲:0.10,◆:0.07,●;0.05

Fig.2 に示した PEG10000 の結果では、KCl 以降のハロゲン化アルカリを添加した場合と異なり、一度融解熱量が減少した後、徐々にゲル化前の状態に戻っている。MC ヒドロゲルはゲル化過程における熱の出入りが小さく、DSC によるゲル化過程の測定は困難であることが多い。そこで、ゲル化過程の高感度 DSC 測定を RV-1D により観測しながら行った。ゲル化後の試料のゲル化過程の粘度測定結果と併せて報告する。

RV-1D の測定にご協力いただいた柴田健一氏 (SII NT) に感謝いたします。

- 1) 西本右子,飯高佑一,柴田健一,相川徹,分析化学,60, 223-228(2011)
- 2) Y. NISHIMOTO, Y. UEHARA, M. INABA, H. SHIMIZU, ICAS 2011(2011)
- 3) Y. NISHIMOTO, Y. UEHARA, K.SHIBATA, 40<sup>th</sup> NATAS (2012)
- 4) Y. UEHARA, E. SHIMODA, K. SHINBATA, Y. NISHIMOTO, 15<sup>th</sup> ICTAC (2012)

[神奈川大理] <sup>にしもとゆうこ</sup>西本右子, <sup>やまださき</sup>山田早季, <sup>しもだえいた</sup>下田瑛太, <sup>うえはらゆづる</sup>上原弓弦

### 1. はじめに

高分子の劣化を引き起こす屋外環境因子として、光 (紫外線)、熱 (温度)、降雨・湿度 (水)、化学物質 (環境汚染物質を含む)、微生物などが考えられる。材料側の因子として、化学構造 (高次構造を含む)、不均一性、添加剤・安定剤、不純物などがあり、これらが複雑に関与している。親水性高分子であるポリエチレングリコールでは熱分解過程への水分の影響が観測され、熱分解初期では調湿試料の方が、中期以降では乾燥試料の方が活性化エネルギーが大きくなり、熱特性に水分が影響することがわかってきた。本研究ではメチルセルロース (MC)、ポリビニルアルコール (PVA) を取り上げ、高分子の特性に影響を与えると予想される 300 nm 以下の紫外線を照射した試料の熱分解過程の詳細な検討を行った。あわせて融解過程の検討も行い、結果を汎用ポリマーである高密度ポリエチレン (HDPE) と比較した。

### 2. 実験

試料は Methyl Cellulose 50, 400, 4000; Wako, Polyvinyl alcohol (MW=115000; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, Polymer Sample Kit Catalog No.205), High density polyethylene (MW=125000; SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, Polymer Sample Kit Catalog No.205)を使用した。TGA は SII NT Exstar 6000 TG/DTA7200, DSC は SII NT Exstar DSC 6220 を使用した。自然科学研究機構基礎生物学研究所光学解析室において 270 nm 及び 290 nm の紫外線照射を室温で 35 時間行った。

### 3. 結果

HDPE では 400~500°C にかけて 1 段階の熱分解が、MC では 300~400°C にかけて 1 段階の熱分解が、PVA では水分の揮発の後に、200~300°C と 400~500°C に 2 段階の熱分解が観測される。Fig.1 に MC50 と PVA の TG 曲線を示した。いずれの試料においても単一の熱分解過程が得られる質量減 10~50% において、小沢法による速度論解析を行い、熱分解の活性化エネルギーを比較した。Table 1 に結果を示した。MC では平均分子量が大きい試料ほど熱分解の活性化エネルギーが大きくなった。またいずれの試料でも 290 nm で照射した試料の方が熱分解の活性化エネルギーが小さくなっていることがわかる。

融解ピークが観測される PVA 及び HDPE では、DSC 測定結果より、290 nm 照射試料のピーク温度が PVA で約 5℃、HDPE で約 1℃低温側に観測された。

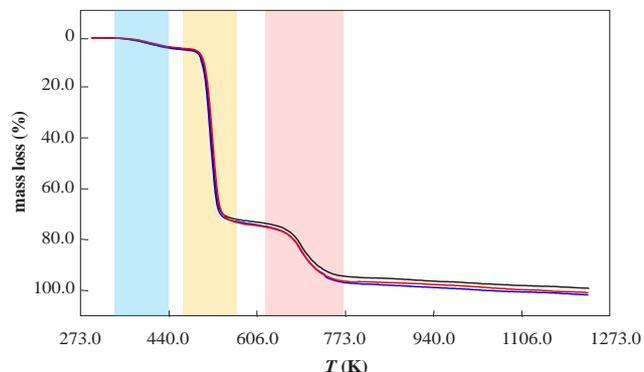
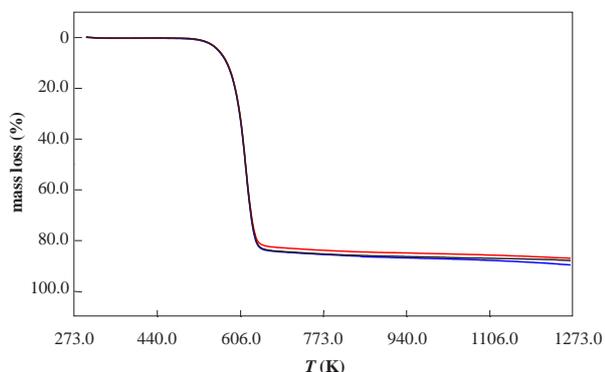


Fig.1-1 TG curves of irradiated MC 50

Fig.1-2 TG curves of irradiated PVA  
before irradiation, after 270 nm irradiation, after 290 nm irradiation

Table 1 Activation energy of the thermal decomposition process at the reaction fraction from 10% to 50%

sample	Activation energy (kJ/mol)		
	before irradiation	after irradiation at 270 nm	after irradiation at 290 nm
MC 50	160.0	163.6	157.6
MC 400	162.6	165.4	164.5
MC 4000	166.6	166.9	165.6
PVA	158.9	160.1	143.6
HDPE	218.5	209.2	201.2

以上の結果より、MC, PVA, HDPE に対する紫外線照射の影響が熱分析手法によって検討できることがわかった。またその影響は 290 nm と 270 nm で異なると考えられた。強度との関連及び照射波長についてさらに詳細な検討を進めている。

本研究は基礎生物学研究所大型スペクトログラフ共同利用実験(11-504, 12-504)により行った。

- 1) Y. Uehara, S. Yamada, T. Tsugoshi, and Y. Nishimoto: *6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011*, (2011).
- 2) 上原弓弦, 山田早季, 津越敬寿, 西本右子: 第 47 回熱測定討論会, (2011).

# 循環型ウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性評価

## VOC-adsorption and desorption properties of circulative eco-materials, woodceramics

○山田早季<sup>a</sup>・小貫聖美<sup>a</sup>・高山与樹<sup>a</sup>・岡部敏弘<sup>b</sup>・津越敬寿<sup>c</sup>・西本右子<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 神奈川大理, <sup>b</sup> 青森県産業技術センター, <sup>c</sup> 産総研計測標準)

Saki YAMADA, Satomi ONUKI, Yoshiki TAKAYAMA, Toshihiro OKABE, Toshihisa TUGOSHI, Yuko NISHIMOTO  
(Kanagawa Univ., AITC, AIST)

**Abstract.** The VOC adsorption and desorption properties of woodceramics prepared from apple waste were examined. The VOC adsorption properties were evaluated by a rapid measuring method of evolution of VOCs from wood materials using gas chromatography (GC). The VOC desorption properties were evaluated by prototype EGA-IAMS using skimmer interface. These methods proved to be an effective acceleration test to evaluate the VOC adsorption and desorption properties of wooden materials.

### 1. はじめに

室内空気汚染対策の一環として、環境調和型木質系炭素材料の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compound: VOC)の吸脱着特性の検討を行っている。木質系炭素材料の VOC 吸着特性は熱重量分析 (TGA) とガスクロマトグラフィー(GC)により、VOC 脱着特性はスキマーインターフェースを用いたイオン付着型 MS (IA MS) により、それぞれ迅速測定が可能であることを報告してきた。室内・庫内における VOC 吸着剤として求められる特性は、室温、常圧下で吸着性能を有すること、吸着後容易に脱着しないこと、ある程度の長期使用が可能であること、できれば VOC に対して選択制があること、の 4 項目と考えられる。建築廃材やリンゴ搾汁残さ、オカラ、おがくず等の廃材を原料として作られる循環型エコマテリアルであるウッドセラミックスはこれらの特性を有している。

### 2. 実験

試料はスギ材、リンゴ、オガ炭などの廃材より調製したウッドセラミックスを使用した。前処理として試料を相対湿度 20% の調湿条件下に 4 日以上保持し、含水量の調整を行った。におい物質には室内に存在する香気性物質として carvone, menthone, citronellol、悪臭物質として規制物質である *p*-xylene の 4 種を中心に用いた。試料約 50 mg とにおい物質 0.5  $\mu$ L を滴下したガラスファイバーフィルター(ADVANTEC TOYO GC50)と共にバイアル(20 mL)に密閉し、383 K に 1 時間保持後、バイアル中の気相を直接 GC 測定した。GC 測定条件は既報と同一とした。次に、におい物質吸着後の試料 10 mg をバイアルより取り出し、スキマーインターフェースを用いた昇温脱離質量分析装置(ANELVA Tachnix, TIAS-254 型)により He 雰囲気下、293~573 K, 10 K/min で昇温測定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 オガ炭及びオガ炭より調製したウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性

1273 K で焼成したオガ炭及びオガ炭にフェノール樹脂と PVA を添加し 1073 K で焼成して調製したウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性を検討した。オガ炭では VOC 吸着率は 10~29%であったのに対し、ウッドセラミックスでは 88~100%と著しく吸着率が増加した。吸着後の VOC の脱離過程ではオガ炭では昇温後脱離が開始し、373 K 付近までに脱離するのに対し、ウッドセラミックスでは脱離開始温度が高温になり、終了温度は 573 K 付近まで上昇した。*p*-Xylene は吸着量は最大であったが脱離量は最小であった。ウッドセラミックスが原料の炭化物に比較して優れた VOC 吸着特性を有することがわかった。

#### 3.2 焼成温度の異なるスギウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性

673 K~1473 K で焼成したスギウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性を検討した。焼成温度 873 K と 1073 K の間に特性の変化する温度があり、873 K までと 1073 K 以上で吸着特性が異なることがわかった。これは TGA や X 線回折の結果からも支持された。

#### 3.3 フェノール樹脂を用いずに調製したウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性

木材の乾留の際の生産廃棄物である木酢液にはフェノール系の化合物が多く含まれるため、フェノール樹脂の代わりに木酢油を用いて調製したウッドセラミックスの VOC 吸脱着特性を検討した。フェノール樹脂より調製したウッドセラミックス同様、吸着率が増加し脱離量が減少することが確認できた。

#### 3.4 まとめ

廃材から調製したウッドセラミックスについて、VOC 吸脱着特性の評価を行った。炭化物に比較してウッドセラミックスにすることで著しく吸着特性が向上することがわかった。吸脱着特性はウッドセラミックス 50 mg と VOC 0.5  $\mu$ L を用いて、約 2 時間で評価できる。また本法では、ウッドセラミックスの原料と調製条件によって、特異的に吸着する VOC の評価が行える。

### 4. 参考文献

T.Tsugoshi, M.Yoshiizumi, Y.Nishimoto, R.Ozao : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**,1075-1078 (2007)

立体的に規制したレチクリン誘導体の  
分子内酸化カップリング

(神奈川大理) ○杉山 佳代・入江 花風・渡辺 信子・伊集院 久子・松本 正勝

Intramolecular oxidative coupling of sterically-regulated reticuline derivatives

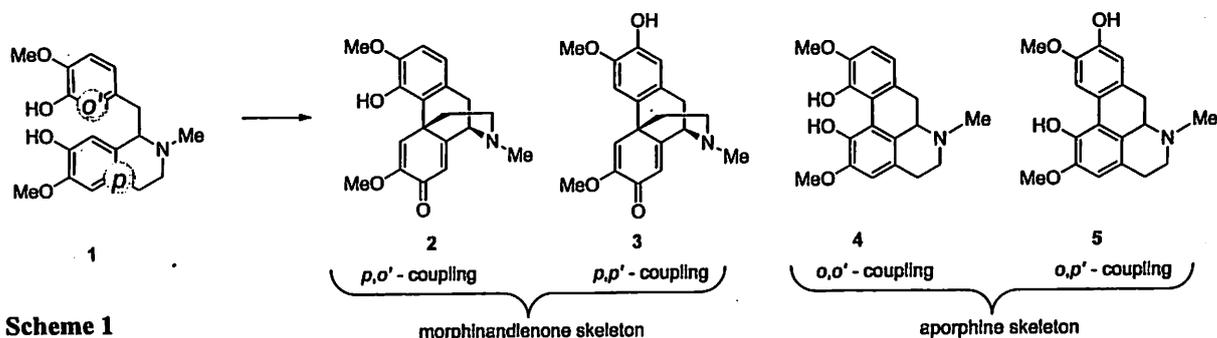
(Department of Chemistry, Kanagawa University) ○Kayo Sugiyama・Urara Irie・Nobuko Watanabe・Hisako K. Ijuin・Masakatsu Matsumoto

E-mail (Corresponding author): matsumo-chem@kanagawa-u.ac.jp

Morphine alkaloids are biosynthesized in opium poppy through characteristic intramolecular oxidative coupling of a reticuline, leading to a morphinandienone skeleton, salutaridinone. Intramolecular phenolic C-C coupling for reticuline derivatives would take place between  $p,o'$ -,  $p,p'$ -,  $o,p'$ - or  $o,o'$ -positions to give the corresponding products with morphinandienone skeleton or aporphine skeleton. In this work, we synthesized sterically-regulated *N*-norreticuline derivatives bearing a cyclic half-amide/half ester (lactone/lactam), and investigated whether or not they underwent the expected intramolecular oxidative coupling.

1. 緒言

モルフィンアルカロイドの生合成経路では、レチクリン 1 の分子内酸化カップリングによって特異な 4 環性モルフィナンジエノン骨格を持つサルタリジン 2 が選択的に合成される(Scheme 1)。この酸化カップリング反応では、2 と同じくモルフィナンジエノン骨格を持つパリジン 3、さらにはアポルフィン骨格を有する 4 および 5 の生成が可能である。近年、この生合成経路での 2 の選択的生成が、シトクロム P450 に属する酵素、サルタリジンシンターゼ CYP719B1 の働きによることが明らかとされている[1]。一方、人の P450 では、非選択的にモルフィナンジエノンそしてアポルフィンを与えることが報告されていることから、このサルタリジンシンターゼはレチクリン骨格中の 2 つの反応中心、すなわち  $p$  および  $o'$ -位を立体的に接近させることにより、高い位置および立体選択性を発現していると考えられる。すなわち、フェノールの酸化だけでなく 1

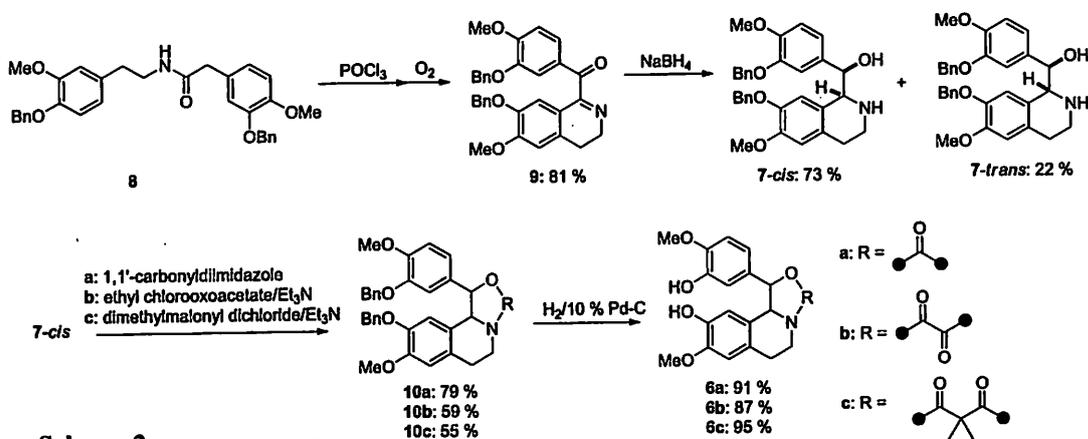


の立体化学制御が極めて重要なことを強く示唆している。有機合成的にも魅力的なこの分子内酸化カップリング反応[2] [3]についてのわれわれの作業仮説もこのような考えに立っている。予め  $p,o'$ -カップリングが進行し易い立体配座を有するノルレチクリン誘導体を設計し、その酸化反応を検討するというものである。これまでわれわれはノルレチクリン *N*-位に嵩高い置換基を導入し、その高原子価ヨウ素化合物を用いた酸化反応を検討してきた[4]。ここでは、側鎖ベンジル位に導入したヒドロキシ基と *N*-位を、5~7 員環状に縛ったラクタム/ラクトン構造を持つ誘導体 6a-c を合成し、その酸化反応を検討したので報告する。

## 2. 結果と考察

目的の **6a-c** 合成の鍵中間体となるヒドロキシアミノ体 **7-cis** は、アミド体 **8** を Bischler-Napieralski 反応後、空気酸化することで得られた **9** を  $\text{NaBH}_4$  還元により合成した。その後、それぞれ 5~7 員環のラクタム/ラクトン構造を有する **10a-c** に変換、脱ベンジル化することで **6a-c** を合成した (Scheme 2)。

得られた **6a**  
および **6b** については、  
単結晶 X 線  
構造解析に  
より立体構  
造を決定し  
た (Figure 1)。  
 $p$ -位と  $o'$ -位  
の距離は **6a**



Scheme 2

では  $4.79 \text{ \AA}$  ( $p,p'$ :  $3.60 \text{ \AA}$ )、**6b** では  $3.33 \text{ \AA}$  であることがわかった。合成した各誘導体 **6a-c** について、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中、トリフルオロ酢酸存在下、iodosobenzene diacetate を用いた分子内酸化カップリングについて検討を行ったところ、各誘導体でその生成物にかなりの違いが見られた。

5 員環構造を持つオキサゾリノン誘導体 **6a** の酸化カップリング反応では、 $p,p'$ -位で酸化反応が選択的に進行したパリジン誘導体 **3a** が 23% の収率で生成していることが確認されたほか、アポルフイン骨格のイソボルジン誘導体 **5a** も 2% 確認できた。一方、6 員環構造を持つ誘導体 **6b** では  $p,o'$ -位で反応した目的のサルタリジン誘導体 **2b** が

25% の収率で生成した他、パリジン誘導体 **3b** も 13% 生成していることが確認できた。6 員環構造では、期待したモルフィナンジェノン骨格を有する誘導体 **2, 3** がより効率よく生成しており、単結晶 X 線構造解析の結果からもノルレチクリンの立体構造自体が、酸化カップリング反応の選択性に影響することがわかった。さらに 7 員環構造を持つ誘導体 **6c** の分子内酸化カップリング反応を行ったところ  $p,o'$ -位、 $p,p'$ -位でのカップリングの進行したモルフィナンジェノン骨格を有する誘導体 **2c** が 36%、**3c** が 20% と **6a-c** の中で最も選択性の良い結果となった。

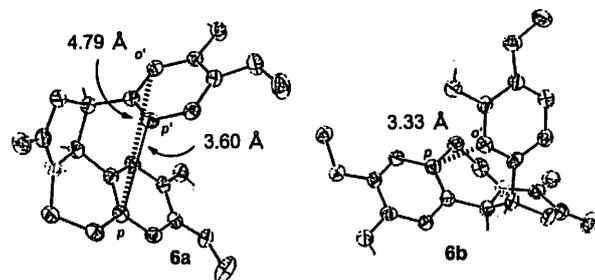
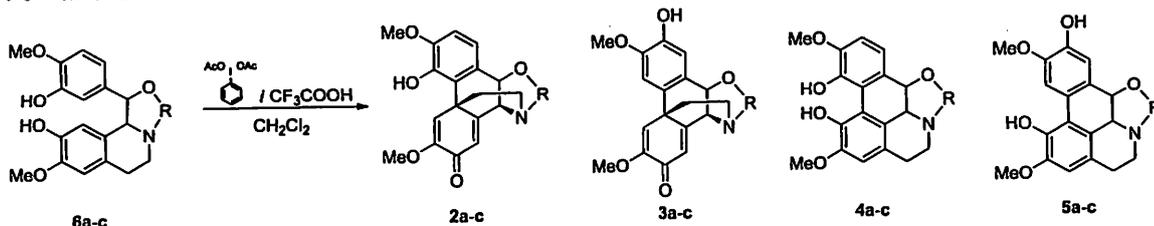


Figure 1. ORTEP structures of **6a** and **6b**



Scheme 3

[1] Gesell, A.; Rolf, M.; Ziegler, J.; Diaz-Chávez, M. L.; Huang, F. C.; Kutchan, T. M. *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 24432-24442. [2] Vanderlaan, D. G.; Schwartz, M. A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 743-747. [3] Schwartz, M. A.; Pham, P. T. *K. J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2318-2322. [4] 渡辺, 杉山, 伊集院, 松本, 日本化学会第 92 春季年会 (2012)

コハクオナジマイマイの黄色蛍光物質に関する研究  
Yellow fluorescent pigment in a snail, *B. pellucida*

○重田 紗季江<sup>1</sup>・品田 麻美<sup>1</sup>・中島 愛乃<sup>1</sup>・石井 雅子<sup>1</sup>・伊集院 久子<sup>1</sup>  
・渡辺 信子<sup>1</sup>・浅見 崇比呂<sup>2</sup>・松本 正勝<sup>1</sup>  
神奈川大理<sup>1</sup>, 信州大理<sup>2</sup>

[緒言]

コハクオナジマイマイ (*Bradybaena pellucida*) は殻の直径が 1cm 程で、カタツムリには稀な黄色の蛍光性色素を殻の下の外套膜に蓄積している [1]。もとは西日本にのみ分布する日本固有の種類であったが、近年関東では房総半島や平塚市土屋地区 (神奈川大理の所在地) の他、数ヶ所で生息が確認されている。コハクオナジマイマイが何のために蛍光物質を蓄積しているのかは今のところ明確ではないが、日中にも行動することとを考慮すると、紫外線からのダメージを軽減する効果があるのではないかと考えられる。そこで、本研究ではこの黄色蛍光物質を抽出、単離、構造決定を行ったので報告する。



コハクオナジマイマイ  
(*B. pellucida*)

[結果]

まずコハクオナジマイマイの外套膜から作成した組織切片の蛍光スペクトルを測定した。その結果、励起光波長  $\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$  で  $528 \text{ nm}$  に最大蛍光波長 ( $\lambda_{max}^{fl}$ ) を示す蛍光物質であることが分かった。

次に、抽出方法の検討を行った。予備検討において、黄色蛍光物質は水溶性で、メタノールにも可溶であること、そして熱に対し安定であることを確認している。ただ、水だけによる抽出では後の操作において多々困難を生じるため含水メタノールを用い、乾燥粉末にした試料より抽出を行った。

脂質成分を除去した抽出画分から、 $\lambda^{fl} = 530 \text{ nm}$  ( $\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$ ) での蛍光検出を指標にして、ODS 中圧カラムクロマトグラフィー、ODS 薄層分取クロマトグラフィーを順次用いて単離精製を行った。単離した画分の <sup>1</sup>H-NMR および ESI-MS スペクトルより黄色蛍光物質の構造は riboflavin と推定された。また単離した画分の蛍光スペクトルは、コハクオナジマイマイの蛍光組織切片の蛍光スペクトルと一致した (Fig. 1)。単離した黄色蛍光物質はその蛍光スペクトル (Fig. 2)、HPLC の保持時間および <sup>1</sup>H-NMR スペクトルが riboflavin 標品のものと一致した。なお、コハクオナジマイマイは本研究で単離、構造決定した以外の蛍光物質 (黄色、青色) をいくつか有していることが分かり、これらについても現在単離を試みている。

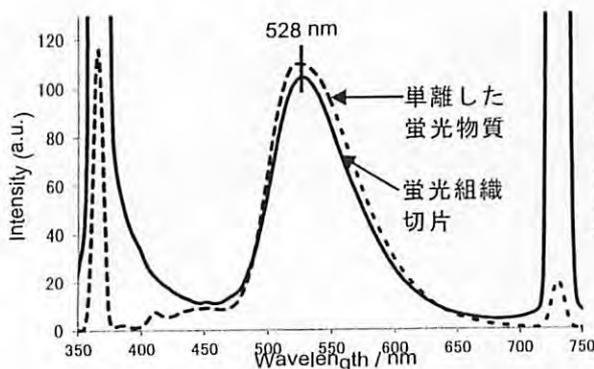


Fig. 1 単離した黄色の蛍光物質とコハクオナジマイマイの蛍光組織切片の蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$ )

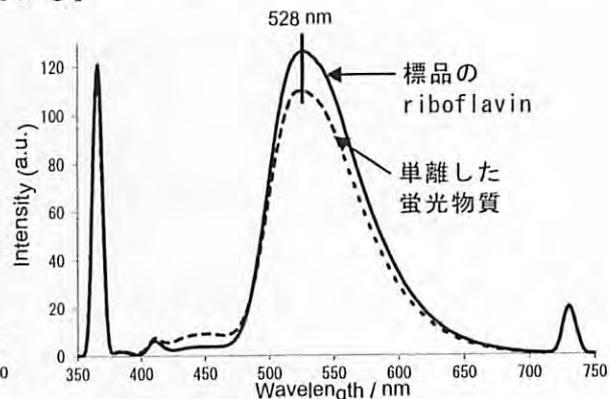


Fig. 2 単離した黄色の蛍光物質と標品の riboflavin の蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$ )

[参考文献]

[1] K. Seki, A. Wiwegweaw, T. Asami, *Zool. Sci.* 2008, 25, 1212-1219.

Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O 系の熱発電特性

(神奈川大学) ○竹本寛直・齋藤美和・山村博

**Thermoelectric properties of Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O system / H. Takemoto, M. Saito, H. Yamamura (Kanagawa University) /** The intermetallic compounds which are mainly used for the thermoelectric power generation system are unstable at high temperature. Therefore, we studied thermoelectric property of ZnO doped group 13 elements which can be expected to be a good candidate of thermoelectric material with high power performance. The thermoelectric properties were evaluated by ZEM-3 (ULVAC-RIKO, Japan) under He atmosphere from 673 K to 1073 K. The thermal conductivity observed for the samples which r<sub>av</sub> is equal to 0.054nm were higher than that of other samples. Thus, the multi cation doping was effective for the improvement of thermal conductivity.

問合せ先: msaito@kanagawa-u.ac.jp

1. 緒言

現在、熱発電素子は金属間化合物材料、例えば Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、PbTe 系などが主流であるが、高温耐久性に乏しい。そのため、現在、酸化物熱発電材料、例えば SrTiO<sub>3</sub>系、CaMnO<sub>3</sub>系、ZnO 系などが注目されている。本研究では、高温耐久性に優れた酸化物材料の中でも n 型熱電素子として最大の熱起電力を有する ZnO に注目した。現在、ZnO 系において ZnO に Al, Ga を二元固溶することにより、ZT=0.65 を達成した報告がなされている<sup>(1)</sup>。一方、我々の研究グループは ZnO に Ga, In を二元固溶した系において、添加物イオンの平均イオン半径が 0.054 nm の時、電気伝導度が向上したと報告している<sup>(2)</sup>。そこで、本研究では ZnO に Ga, In を二元固溶した Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O 系 (0.005, 0.007, 0.009) において熱電特性の評価を行い、平均イオン半径と熱発電特性の関係性について検討した。

2. 実験操作

試料の合成には通常の固相反応法を用いた。添加物イオンの平均イオン半径(r<sub>av</sub>)は以下に示す式(1)より計算した。

$$r_{av} = r_{Ga} \times (x / (x + y)) + r_{In} \times (y / (x + y)) \quad (1)$$

ここで、r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub> は添加物イオンのイオン半径、x, y は添加物イオンの mol 濃度である。Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> そして Zn<sup>2+</sup> のイオン半径は Teable I に示してある<sup>(3)</sup>。試料の構造評価は CuKα 線を使用した X 線回折装置(Multiflex, リガク社製)を用い、電気伝導度及び Seebeck 係数の評価には熱電特性評価装置(ZEM-3, ULVAC 理工)を用い、He 雰囲気下、673 K ~ 1073 K の温度領域にて行った。また、熱伝導率測定には熱流法を用いた比較法により 673 K の温度領域にて行った。比較法に用いた標準試料には石英ガラス(BCR-724A, Joint Research Centre)を用いた。各試料の性能指数は以下に示す式(2)により計算した。

$$Z = S^2 \sigma / \kappa \quad (2)$$

ここで、S, σ, κ はそれぞれゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率である。

また、結晶構造中の格子不整を算出には、Williamson-Hall プロットにより求めた。

3. 結果及び考察

Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O 系(0.005, 0.007, 0.009)の XRD パターンは六方晶系単一相を示し、各試料の相対密度は全て 90% 以上であった。Fig.1 に平均イオン半径に対し 673 K, 1073 K における Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O 系(0.005, 0.007, 0.009)の電気伝導度を示す。全ての Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> の総添加量が異なる系において、平均イオン半径が 0.054 nm に近づくにつれ、電気伝導度が向上する傾向を見られた。Fig.2 に平均イオン半径に対し 673 K, 1073 K における Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O 系(0.005, 0.007, 0.009)の Seebeck 係数を

Table I Ionic radius (IV) of dopants in ZnO

ion	ionic radius / nm
Zn <sup>2+</sup>	0.060
Ga <sup>3+</sup>	0.047
In <sup>3+</sup>	0.062

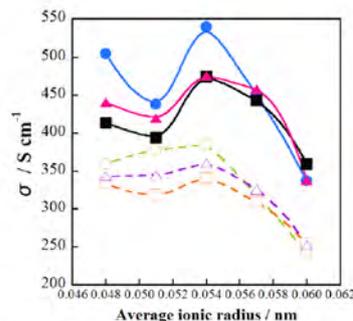


Fig.1 The electrical conductivity of Zn<sub>1-(x+y)</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>O systems (0.005, 0.007 and 0.009) as a function of average ionic radius for x+y=0.005 at 673 K(●), x+y=0.007 at 673 K(■), x+y=0.009 at 673 K(▲), x+y=0.005 at 1073 K(○), x+y=0.007 at 1073 K(□), x+y=0.009 at 1073 K(△).

示す。Seebeck 係数は平均イオン半径の増加と共に向上する傾向を示した。この得られた結果より、平均イオン半径を変化させることで、移動度が変化しているのではないかと考えられる。上記の結果より、平均イオン半径の変化が熱発電特性に与える影響を調べるために、材料の設計において一つの指針となる出力因子  $\sigma S^2$  に与える影響を検討した。Fig.3 に平均イオン半径に対し 673 K、1073 K における出力因子  $\sigma S^2$  をプロットした結果を示す。平均イオン半径の変化に対し出力因子  $\sigma S^2$  はあまり大きな差異は見られなかった。この結果より、平均イオン半径を変化させることは出力因子  $\sigma S^2$  に対し影響を与える要因の一つではないと考えられる。次に、平均イオン半径と熱伝導率の関係性を検討した。Fig.4 に平均イオン半径に対し 473 K における  $Zn_{1-(x+y)}Ga_xIn_yO$  系(0.005, 0.007)の熱伝導率を示す。平均イオン半径 0.054 nm に近づくにつれ熱伝導率が低下する傾向を示した。以上の結果より、平均イオン半径を主に熱伝導率に影響を与えたと考えられる。

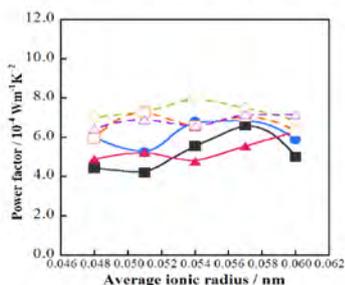


Fig.3 The power factor of  $Zn_{1-(x+y)}Ga_xIn_yO$  system (0.005, 0.007 and 0.009) as a function of average ionic radius for  $x+y=0.005$  at 673 K(●),  $x+y=0.007$  at 673 K(■),  $x+y=0.009$  at 673 K(▲),  $x+y=0.005$  at 1073 K(○),  $x+y=0.007$  at 1073 K(□),  $x+y=0.009$  at 1073 K(△).

参考論文

- (1) M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, *J. Elec. Materials*, **38**, pp.1234 - 1238 (2009).
- (2) K. Kakinuma, T. Shiho, M. Watanabe, H. Yamamura, *Ceramics International*, **33**(4), 589-593 (2007).
- (3) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, pp.751- 767 (1976).

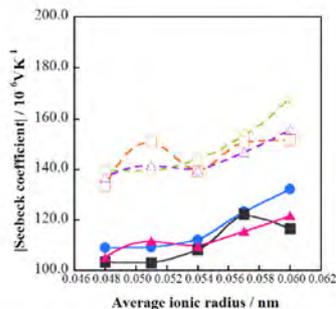


Fig.2 The Seebeck coefficient of  $Zn_{1-(x+y)}Ga_xIn_yO$  system (0.005, 0.007 and 0.009) as a function of average ionic radius for  $x+y=0.005$  at 673 K(●),  $x+y=0.007$  at 673 K(■),  $x+y=0.009$  at 673 K(▲),  $x+y=0.005$  at 1073 K(○),  $x+y=0.007$  at 1073 K(□),  $x+y=0.009$  at 1073 K(△).

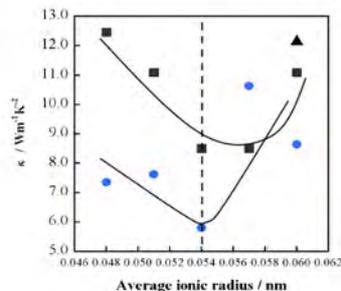


Fig.4 The power factor of  $Zn_{1-(x+y)}Ga_xIn_yO$  systems (0.005, 0.007) as a function of average ionic radius for  $x+y=0.005$  at 673 K(●),  $x+y=0.007$  at 673 K(■), ZnO at 673 K(▲).

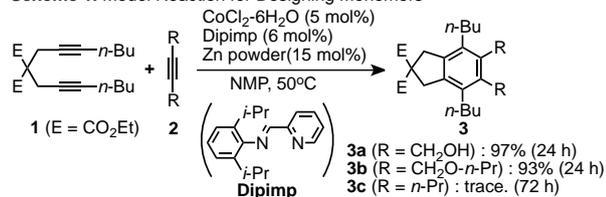
# Chain-Growth Cycloaddition Polymerization via a Catalytic Alkyne [2 + 2 + 2] Cyclotrimerization Reaction and Its Application to One-Shot Spontaneous Block Copolymerization

Yu-ki Sugiyama, Tetsuya Sakurada, Rei Kato and Sentaro Okamoto

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

Cycloaddition reactions are of importance as a versatile means for polymerization constructing a unique polymer structure, particularly in recent utilization of [4 + 2] and [3 + 2] cycloaddition. Herein we describe a novel polymerization protocol by catalytic [2 + 2 + 2] cycloaddition reaction of alkynes, which gave linear polymers and proceeded in a chain-growth fashion. In addition, it was found that the reaction of a mixture of two different triyne monomers yielded a copolymer structurally similar to the block copolymer by one-shot polymerization. By using a partially intramolecular cycloaddition of alkyne and diyne as a polymerization reaction, the selective cross-coupling between mono-alkyne and diyne parts is essential to attain formation of linearly polymerized compounds. Thus, we investigated the model reactions of internal diyne **1** with several internal mono-alkynes **2** with use of our catalyst system, dipimp/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn [dipimp = 2-(2,6-diisopropylphenyl)-iminomethylpyridine] (Scheme 1) and found that the reaction of a 1:1 mixture of **1** and propargyl alcohol **2a** or ether **2b** proceeded smoothly to furnish the cross-coupled product **3** quantitatively. Internal alkyne structure prevented the self-addition of **2** and the fact that 4-octyne (**2c**) did not react at all indicates the importance of the participation of the propargylic oxygen in **2a** and **2b**.

## Scheme 1. Model Reaction for Designing Monomers



Based on these results, we designed triyne **4a** as a prototype of yne-diyne monomer. The reaction of **4a** in the presence of CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (5 mol%), dipimp (6 mol%), activator **5** (15 mol%) and Zn powder (10 mol%) in NMP at 50 °C proceeded smoothly to polymerize **4a** to a linear polymer *poly-4a* (Figure 1). The GPC elution curve of the resulting polymers maintained unimodal profile (Figure 1a) and the  $M_n$  linearly increased with the conversion (Figure 1b). The PDI value were less than 1.26 and the semilogarithmic kinetics plots of shown in Figure 1c was linear up to 92 % conversion. These results clearly indicate that polymerization proceeded in a chain-growth manner.

Next, we applied the method to the polymerization of a mixture of two monomers with different reactivities. The polymerization of a mixture of **4a** and alkynyl ester **4b** in a cobalt catalyst system was investigated (Figure 2). As shown in Figure 2a, the more reactive monomer **4b** was completely consumed within 30 min of its transitioning into the reaction with the less reactive monomer **4a**. The resultant polymer showed a unimodal GPC profile with  $M_n = 5.3 \times 10^3$  and a narrow PDI (1.27) (Figure 2b). For each monomer, the kinetic plot of polymerization was almost linear. As a result, the reaction of a mixture of **4a** and **4b** spontaneously gave a copolymer

structurally similar to the block copolymer produced by one-shot polymerization.<sup>2</sup>

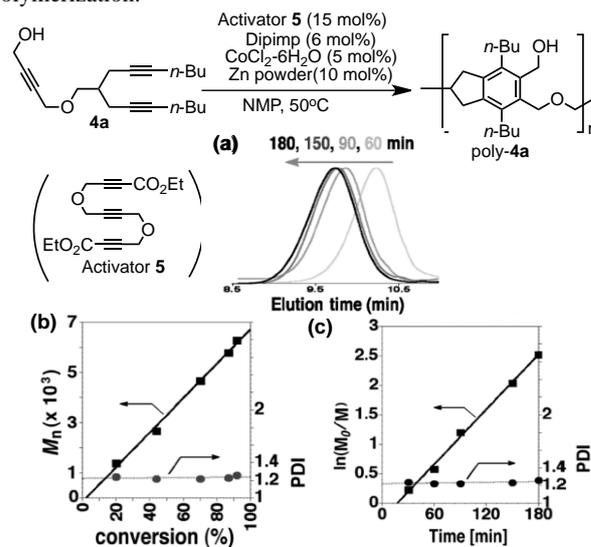


Figure 1. (a) GPC profiles. (b) Plots of  $M_n$  and PDI vs conversion. (c) Plots of  $\ln [M]_0/[M]$  and PDI vs time.

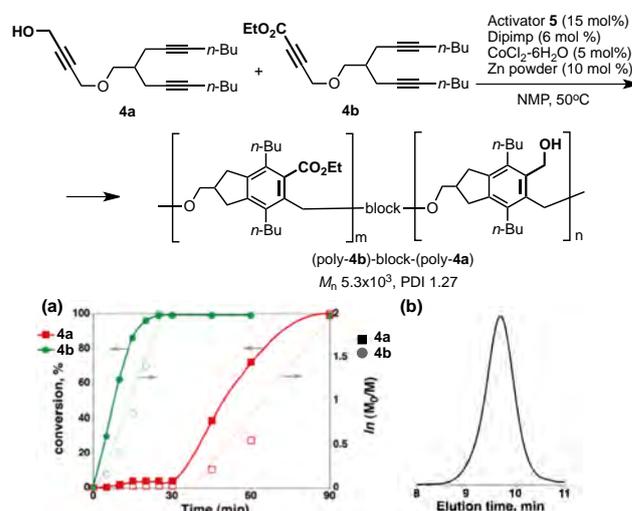


Figure 2. (a) Plots of conversion and  $\ln [M]_0/[M]$  vs time. (b) GPC profile of the resulting polymer (after 90 min)

## References

- N. Saino, F. Amemiya, E. Tanabe, K. Kase, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1439. A. Goswami, T. Ito, S. Okamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2368. N. Saino, T. Kawaji, T. Ito, Y. Matsushita, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1313. J. Watanabe, Y. Sugiyama, A. Nomura, S. Azumatei, A. Goswami, N. Saino, S. Okamoto, *Macromolecules* **2010**, 43, 2213.
- Y. Sugiyama, R. Kato, T. Sakurada, S. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9712.

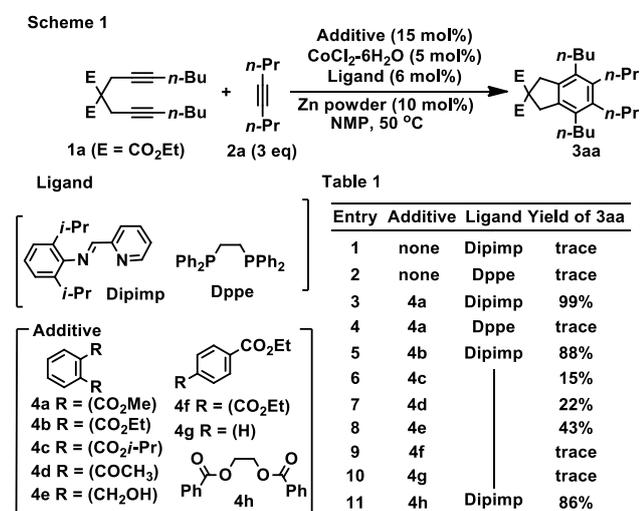
# Activation of An Alkyne [2 + 2 + 2] Catalyst by A Phthalate Additive

SAKURADA Tetsuya, SUGIYAMA Yu-ki, MATSUNO Chikashi and OKAMOTO Sentaro

Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama

221-8686

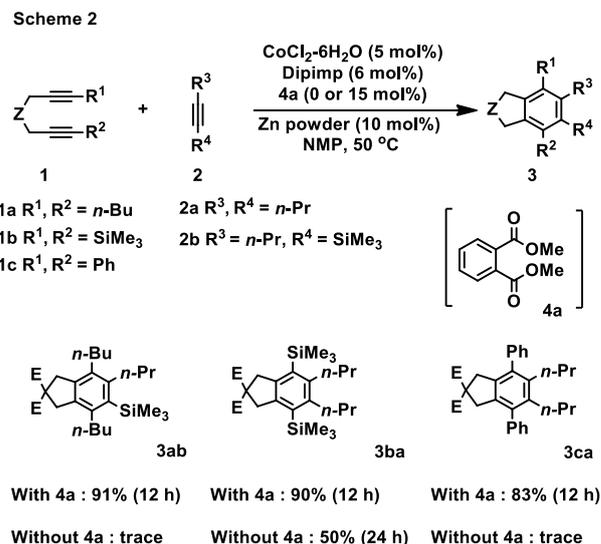
Transition-metal-catalyzed [2 + 2 + 2] cycloadditions of alkynes have been widely employed for the synthesis of substituted benzenes. As a catalyst we have developed a 2-(2,6-diisopropylphenyl)-iminomethylpyridine (dipimp)/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn regant, which cycloadds a variety of alkynes under mild reaction conditions. However, the production of sterically demanding benzene derivatives sometimes requires a long reaction time and unactivated simple internal alkynes such as 4-octyne (**2a**) cannot be utilized as the substrate. Herein we report our finding that an addition of a catalytic amount of phthalate can activate catalysis and overcome the above limitation.



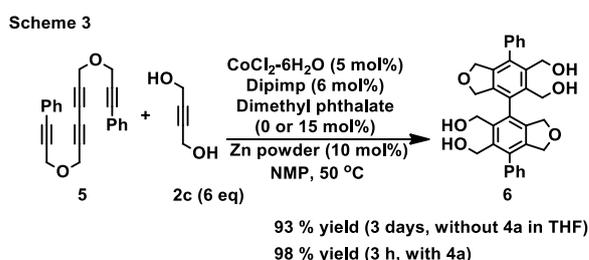
First, the effect of an additive on the reaction of diynes **1a** with alkynes **2a** was investigated and the results are summarized in Table 1. In the presence of 15 mol% of dimethyl phthalate (**4a**), the reaction in 2-methyl-2-pyrrolidone (NMP) proceeded smoothly to provide **3aa** quantitatively (entry 3), while the absence of **4a** resulted in complete recovery of the substrates (entry 1). It was found that this effect was ligand-dependent; either the absence of ligand or use of dppe instead of dipimp resulted in no production of **3aa** (entries 1, 2 and 4). Effects of other compounds have been explored, and the results are shown in entries 5–11. Introducing a sterically demanding alkyl group to phthalate decreased the yield of **3aa** (entries 5 and 6). In addition, 1,4-diketone **4d** and 1,4-diol **4e** showed a certain degree of activation (entries 7 and 8). Interestingly, no activation effect was observed by the addition of terephthalate **4f** or benzoate **4g** (entries 9 and 10). The effect of 1,6-dicarbonyl compound **4h** was remarkable (entry 11). These results may suggest that the near presence of two oxygen functionalities of carbonyl or alcohol groups may be necessary for an effective activation of the catalysis. The activation could probably occur through coordination in a bidentate-ligating fashion to the cobalt atom in an active catalytic species.

Scheme 2 shows the results of the reaction of other representative compounds with and without the most effective additive **4a**. In the presence of **4a**, sterically demanding by fully substituted benzenes **3ad** and **3ca** were obtained in high yields, which could not be provided under unactivated conditions. Similarly, **3ba** was synthesized in 90% yield, within 12 h in the

presence of **4a** but the reaction without **4a** was much slower and did not complete in 24 h.



Scheme 3 shows the results of a double cycloaddition of tetrayne **5** with 2-butyn-1,4-diol (**2c**), giving biphenyl compound **6**. The reaction without additive **4a** (in THF) successfully gave **6** in 93%, but the reaction required as long as three days for completion. The addition of phthalate **4a** activated the catalysis to enable the high-yield synthesis of **6** (98% yield) with a much reduced reaction time (3 h).



The regioselectivity of the partially intermolecular reactions of unsymmetrical diynes and alkynes was not greatly effected by the addition of phthalate **4a** (date not shown).

In conclusion, we found that the addition of a catalytic amount of dicarbonyl or diol compounds can greatly activate the alkyne [2 + 2 + 2] catalyst, (dipimp)/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/Zn (in NMP), to enable a high-yield synthesis of sterically demanding hexa-substituted benzenes from inactivated simple aliphatic internal alkynes.

## References:

- (a) N. Saino, F. Amemiya, E. Tanabe, K. Kase, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1439. (b) A. Goswami, T. Ito, S. Okamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2368. (c) N. Saino, T. Kawaji, T. Ito, Y. Matsushita, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1313. (d) J. Watanabe, Y. Sugiyama, A. Nomura, S. Azumatei, A. Goswami, N. Saino, S. Okamoto, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2213. (e) Y. Sugiyama, R. Kato, T. Sakurada, S. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9712.

## CaMnO<sub>3</sub>系熱電材料へのAサイト欠陥導入の効果 Effect of A-site vacancy on the thermoelectric properties of CaMnO<sub>3</sub>

©川上博司<sup>1</sup>、竹本寛直<sup>2</sup>、斉藤美和<sup>2</sup>、山村博<sup>2</sup>、磯田幸宏<sup>1</sup>、篠原嘉一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構, 〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

<sup>2</sup>神奈川大学, 〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1

\* E-mail : KAWAKAMI.Hiroshi@nims.go.jp

### 緒言

近年、ペロブスカイト型CaMnO<sub>3</sub>を母体とする熱電材料が多く研究されている。Ca-Mn-Oで構成される化合物は多くの関連構造を持ち、ペロブスカイト型構造(一般式:ABO<sub>3</sub>)、Ruddlesden-Popper型構造(一般式:A<sub>0-n</sub>(ABO<sub>3</sub>))、マロカイト型構造(一般式:AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)など様々な結晶構造をとり得るとともに、Aサイトを欠陥させても安定である。本研究ではAサイトを欠陥させたペロブスカイト型構造A<sub>1-x</sub>□<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>(□=Aサイト欠陥)に着目した。具体的には、仕込み上Mnイオンの価数が4価の時に電気的中性を保つCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>□<sub>x/3</sub>MnO<sub>3</sub>系とCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系の熱電特性を調査し、Aサイト欠陥の効果を明らかにすることを目的とした。

### 実験方法

すべての試料の合成は固相反応法により行なった。各原料粉末を所定の組成となるように正確に秤量した後、ボールミルを用いて24時間粉碎、混合した。得られた粉末は、熱分析から決定した温度にて仮焼後、分級及び成形(一軸加圧、静水圧加圧)を行い、1573 Kにて数時間焼成を行なった。得られた試料はXRDにより、結晶相の同定、格子定数の決定を行った。電気伝導度とゼーベック係数測定は熱電特性評価装置(モデル ZEM-3 ULVAC)を用いて行った。本研究における熱伝導率の測定は静的比較法を採用しており、試料への熱流を厳密に制御する必要があるため、真空中にて測定を行った。

### 結果と考察

XRDパターンはCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>□<sub>x/3</sub>MnO<sub>3</sub>系とCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系の両系が斜方晶ペロブスカイト型構造の単一相であることを示した。格子の対称性はCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系が斜方晶を示したのに対し、Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>□<sub>x/3</sub>MnO<sub>3</sub>系は擬正方晶を示した。

Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系において、Nd固溶量にともない熱伝導率の減少が見られた。さらにAサイト欠陥の挿入したCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>□<sub>x/3</sub>MnO<sub>3</sub>系の熱伝導率はCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系より低い値を示した。これはAサイト欠陥により原子配置が乱れたためと考えられる。

Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>□<sub>x/3</sub>MnO<sub>3</sub>系の電気伝導度はCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>系よりも高い値を示した。この理由として格子の対称性変化に起因する移動度の向上が考えられる。また、Aサイト欠陥による伝導パスの変化などがあるかも知れない。ゼーベック係数は両系ともNd量に依存した挙動を示した。

性能指数ZをFig.1に示す。Aサイト欠陥を挿入した結果、873 Kにおいて、最大性能指数は0.19 × 10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>を示した。

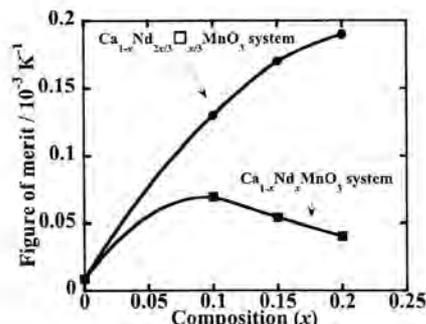


Fig.1 Figure of merit of Ca-Mn-O.

### 結言

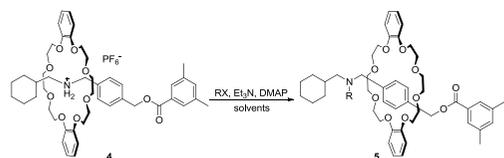
Aサイト欠陥は、電気伝導度の向上及び熱伝導率の減少を導く、熱電特性を向上させる重要な因子である。

## 輪の一方向移動が可能なロタキサンの合成と性質

神奈川大学大学院理学研究科化学専攻 ○西山 淳也・牧田 佳真・木原 伸浩

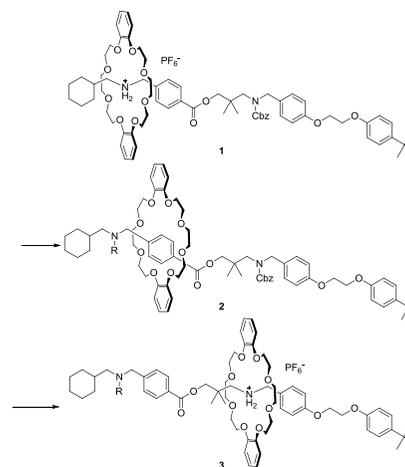
分子モーターの機能を人工的に再現することは重要である。クラウンエーテルを移動体とする一方向移動分子モーターとして **1** を分子設計した。**1** のアンモニウム塩部位をアシル化すると輪は右へ動き、さらに右側のアミドを脱保護すると、輪は生成するアンモニウム塩部位まで移動すると期待できる<sup>1)</sup>。**1** のアシル化はできるだけ速くなければならない。

しかし、Boc でアシル化すると、**3** のアンモニウム塩部位が酸として働き Boc が脱保護される。そこで、TFAA と TrocCl を用いたアシル



化を検討した。**1** のモデル

分子となる **4** をアシル化したところ、いずれの場合も定量的にアシル化が進行し、輪は能動輸送された。



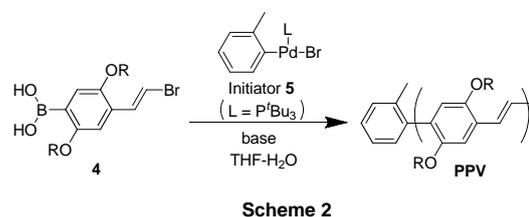
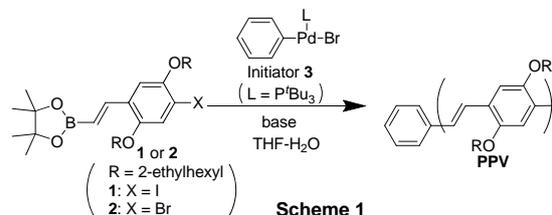
1) Y. Makita, N. Kihara, T. Takata, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 9245-9250.

鈴木-宮浦カップリング重合を用いたポリ(*p*-フェニレンビニレン)  
合成における Pd 触媒移動型連鎖縮合重合の検討

神奈川大工 ○野嶋 雅貴・太田 佳宏・横澤 勉

【緒言】 我々は触媒移動型連鎖縮合重合によって種々の芳香族  $\pi$  共役系高分子の分子量制御を達成してきた<sup>1)</sup>。今回、この重合法を芳香族  $\pi$  共役系高分子から芳香環と炭素-炭素多重結合連結型  $\pi$  共役系高分子へと展開する目的で、Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合によるポリフェニレンビニレン (PPV) の合成を 3 種類のモノマーによって検討したので報告する。

【実験・結果】 我々は既に Pd 触媒移動型鈴木-宮浦カップリング重合によって、制御されたポリ *p*-フェニレン (PPP) を合成している<sup>1)</sup>。そこでまずヨウ素置換フェニルビニルボロン酸ピナコールエステルモノマー **1** の重合を Pd 開始剤 **3** 存在下、PPP の合成と同様に塩基に CsF/18-crown-6 を用いて検討したが、高分子量体は得られなかった ( $M_n = 2630$ ,  $M_w/M_n = 2.91$ )。条件を種々検討した結果、塩基に KOH/18-crown-6 を用いると重合は劇的に速くなり、5 分で高分子量体が生成した ( $M_n = 5940$ ,  $M_w/M_n = 2.00$ ) (Scheme 1)。しかし得られたポリマーの分子量分布は広く、重合は逐次重合で重合している事が示



唆された。得られた PPV の末端構造を MALDI-TOF MS で分析すると、重合途中で Pd 触媒の連鎖移動とポリマー末端の脱ヨウ素化が起きている事がわかった。そこでハロゲン部位をヨウ素より脱離しにくい臭素に変えた臭素置換フェニルビニルボロン酸ピナコールエステルモノマー **2** の重合を **1** と同条件で行ったところ、同様に Pd 触媒の連鎖移動とポリマー末端の脱臭素化が起きた ( $M_n = 6410$ ,  $M_w/M_n = 2.68$ )。次に温和な塩基でも重合が進行することを期待して、**2** のホウ素とハロゲン部位を入れ替えた臭素置換ビニルフェニルボロン酸モノマー **4** の重合を、Pd 開始剤 **5** 存在下で検討した (Scheme 2)。しかしながら **1** や **2** と同様に塩基に KOH/18-crown-6 を用いなければ重合は進行しなかった ( $M_n = 9980$ ,  $M_w/M_n = 3.92$ )。さらに MALDI-TOF MS から両末端が開始剤 **5** に由来する tolyl/tolyl 末端構造の PPV が生成した事が明らかになり、重合中に不均化反応が起きている事がわかった。

1) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595.

2) T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095.

**Investigation of Pd-Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization for the Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene).**

Masataka NOJIMA, Yoshihiro OHTA, and Tsutomu YOKOZAWA (Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan)

Tel: +81-45-481-5661, Fax: +81-45-413-9770, E-mail: yokozt01@kanagawa-u.ac.jp

**Key word:** Catalyst-Transfer Condensation Polymerization / Poly(phenylenevinylene) /  $\pi$ -Conjugated Polymer / Suzuki-Miyaura Reaction

**Abstract:** We have reported Pd-catalyst-transfer Suzuki-Miyaura condensation polymerization for the synthesis of well-defined poly(*p*-phenylene) (PPP). We now report the polymerization for the synthesis of poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) under similar conditions to evaluate the chain-growth polymerization behavior. The polymerization of **1** proceeded very fast with KOH/18-crown-6 as a base, but the molecular weight distribution was broad. The MALDI-TOF MS of the obtained PPV suggested that chain transfer of the Pd catalyst and deiodination occurred as side reactions. The polymerization of **2** did not suppress the side reactions. The polymerization of **4** gave high-molecular-weight PPV, but accompanied disproportionation.

## ポリ(フェニレンビニレン) 合成における Heck カップリング重合の連鎖重合性の検討

神奈川大工 ○齋藤 綾佑・野嶋 雅貴・太田 佳宏・横澤 勉

【緒言】 我々は、Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦反応および Ni 触媒を用いた熊田-玉尾反応による触媒移動型連鎖縮合重合によって、種々の芳香族  $\pi$  共役系高分子の分子量制御を達成してきた<sup>1)</sup>。今回、この重合法が Pd 触媒を用いた Heck 反応へ適用できるか検討したので報告する。

【実験・結果】 Fu らは配位子に  $P^tBu_3$ 、塩基に  $Cy_2MeN$  を用いた室温における Heck 反応を報告している<sup>2)</sup>。我々は既に  $P^tBu_3$  配位子を有する Pd 触媒が芳香環上を分子内移動することを明らかにしていることから、この報告を参考にヨードスチレンモノマー **1** の重合を Pd 開始剤 **2** 存在下で検討した (Scheme 1)。その結果、モノマー濃度を 0.25 M、塩基を **1** に対して過剰量用いることで、室温で高分子量体が得られた ( $M_n = 7690$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ )。また、いずれの生成ポリマーにも末端には開始剤 **2** 由来のトリル基が導入されていた (Figure 1b)。しかしながら得られたポリマーの分子量分布は広く、**1** の消費率と分子量の関係は、重合後期に分子量が急激に増加する逐次重合の挙動を示した。さらに、**1** が残存している重合中期の末端構造を確認すると、トリル末端のピークはわずかにしか観測されず、主にビニル末端であったことから (Figure 1a)、逐次重合の原因は Pd 触媒の系中への拡散であることが示唆された。これは、 $Ar-Pd-X(t-Bu_3P)$  錯体へ炭素-炭素二重結合が挿入した後、 $\beta$ -ヒドリド脱離して生成する  $H-Pd-X(t-Bu_3P)$  錯体の  $\pi$  平面への配位能力が低いと思われる。

次に電子吸引基をもつヨードベンゼン **3** を加えた重合によって分子量の制御を試みた (Scheme 2)。しかしながら、**1** がほぼ消費する重合後期でないと **3** 由来の末端が観測されなかった。すなわち、Pd 触媒は活性なハロゲン化アリールよりモノマーやオリゴマーの炭素-炭素二重結合に優先的に配位して重合が進行していることが示唆された。

1) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595.

2) A. F. Littke, and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6989.

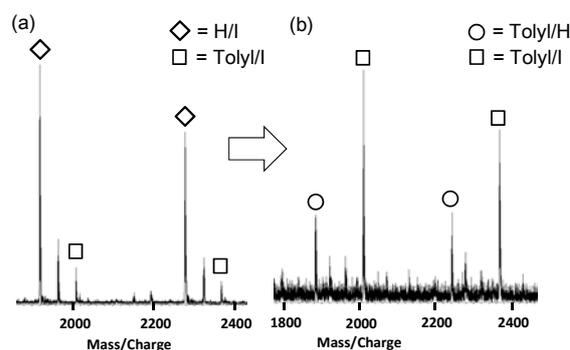
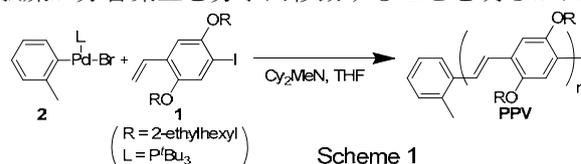
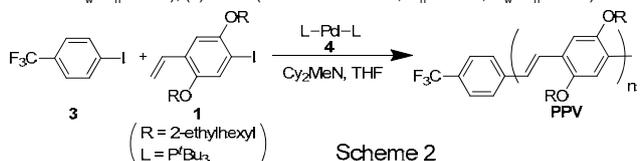


Figure 1. MALDI-TOF MS spectra of PPV obtained by the polymerization of **1** with 5 mol% of **2** and  $Cy_2MeN$  at rt for (a) 5.5 h (Conv. of **1** = 90%,  $M_n = 1380$ ,  $M_w/M_n = 1.43$ ), (b) 312 h (Conv. of **1** = 100%,  $M_n = 7690$ ,  $M_w/M_n = 2.16$ )



### Study of Heck coupling polymerization for the synthesis of poly(phenylenevinylene) as a chain-growth polymerization

Ryosuke SAITO, Masataka NOJIMA, Yoshihiro OHTA, and Tsutomu YOKOZAWA (Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan)  
Tel: +81-45-481-5661, Fax: +81-45-413-9770, E-mail: yokozt01@kanagawa-u.ac.jp

**Key word:** Catalyst-Transfer Condensation Polymerization / Heck reaction /  $\pi$ -Conjugated Polymer / Poly(phenylenevinylene)

**Abstract:** We have reported catalyst-transfer condensation polymerization via Suzuki-Miyaura coupling reaction and Kumada-Tamao coupling reaction. We now investigate Heck coupling polymerization leading to poly(phenylenevinylene) (PPV) to see whether the polymerization proceeds in a chain-growth polymerization manner. The polymerization was first carried out with **2** and  $Cy_2MeN$ . The use of excessive base resulted in smooth polymerization at room temperature to afford PPV with high molecular weight, but the polymerization behavior showed step-growth polymerization manner. Low coordination ability of  $H-Pd-X(t-Bu_3P)$ , formed by  $\beta$ -hydride elimination after insertion of carbon-carbon double bond into  $Ar-Pd-X(t-Bu_3P)$  complex, would be responsible for occurrence of step-growth polymerization.

## 炭素-炭素二重結合を有する芳香族モノマーにおける触媒移動型連鎖縮合重合の検討

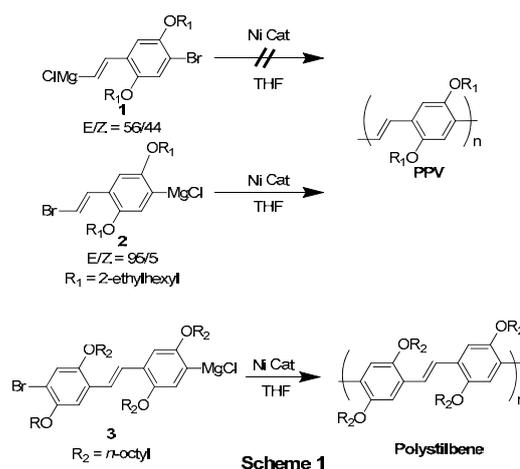
神奈川大工 ○野嶋雅貴・太田佳宏・横澤 勉

【緒言】 我々は Ni および Pd 触媒による触媒移動型連鎖縮合重合 (CTCP) によって種々の芳香族  $\pi$  共役系高分子の分子量制御を達成している<sup>1-3)</sup>。今回、この重合法を芳香環と炭素-炭素多重結合が共役したポリマーの合成へと展開する目的で、Ni 触媒を用いた熊田-玉尾カップリング重合及び Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング重合によって、主鎖がベンゼン環と炭素-炭素二重結合で構成されるポリフェニレンビニレン (PPV) 及びポリスチルベンの合成を検討したので報告する。

## 【実験・結果】

## Ni 触媒による熊田-玉尾カップリング重合

我々は既に Ni 触媒移動型熊田-玉尾カップリング重合によって、制御されたポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) やポリパラフェニレン (PPP) を合成している。それらを参考に、ビニル Grignard 型モノマー **1** およびアリール Grignard 型モノマー **2** を調製し、触媒として P3HT の重合に有効であった Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> を用いて重合を行ったところ、**1** は重合せず、一方、**2** は重合が進行してオリゴマー ( $M_n = 1990$ ,  $M_w/M_n = 1.37$ ) を与えた (Scheme 1)。**1** が重合しなかったのは、反応系中で Ni(II) 種が 2 分子の **1** によって還元され Ni(0) 種が生成する際、ジエンが生成して Ni(0) 種に強く配位し、その先の反応が阻害されたためと考えられる。次に種々の配位子を持つ Ni 触媒によって **2** の重合を試みたが、生成物の分子量は増加しなかった。そこで、



重合が制御されて進行しない原因が芳香環と炭素-炭素二重結合上を触媒が分子内移動できないのか、あるいはベンゼン環と二重結合のカップリング反応の素反応に問題があるのかを明らかにするために、スチルベン型モノマー **3** の重合を行った。その結果、**3** の重合はすでに重合を制御している PPP と同様に芳香環-芳香環のカップリング反応であるにもかかわらず、**2** の重合と同様に高分子量体は得られなかった ( $M_n = 2360$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ )。よって Ni 触媒による熊田-玉尾カップリング重合では、モノマー骨格中に C-C 二重結合が存在すると重合が円滑に進行しないことが明らかになった。

## Investigation of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization of Aromatic Monomers Containing C-C double bond

Masataka NOJIMA, Yoshihiro OHTA, and Tsutomu YOKOZAWA

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

Tel: +81-45-481-5661, Fax: +81-45-413-9770, E-mail: yokozt01@kanagawa-u.ac.jp

**Key word:** Catalyst-transfer condensation polymerization / Poly(phenylenevinylene) /  $\pi$ -Conjugated Polymer / Kumada-Tamao coupling reaction / Suzuki-Miyaura coupling reaction

**Abstract:** We have reported Ni catalyst-transfer Kumada-Tamao coupling polymerization (Ni-CTCP) and Pd catalyst-transfer Suzuki-Miyaura coupling polymerization (Pd-CTCP) for the synthesis of well-defined  $\pi$ -conjugated aromatic polymers. We now report investigation of the CTCP of aromatic monomers containing C-C double bond. The Kumada-Tamao coupling polymerization with a Ni catalyst afforded poly(phenylenevinylene) or polystyrene with low molecular weight, implying that the C-C double bond disturbed the polymerization. On the other hand, Suzuki-Miyaura coupling polymerization with a Pd catalyst yielded the corresponding polymers with high molecular weight within several minutes. However, the molecular weight distribution was broad, and the MALDI-TOF mass spectra of the obtained polymers showed the peak of polymers without the initiator unit at the end group. These results indicated that chain transfer of the Pd catalyst occurred as a side reaction.

## Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング重合

我々は Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング反応においても CTCP が進行し、制御されたポリフルオレンや PPP、P3HT が合成できることを報告している。そこでまずヨウ素置換フェニレンビニルボロン酸ピナコールエステルモノマー **4** の重合を Pd 開始剤 **6** 存在下、PPP の合成と同様に塩基に CsF/18-crown-6 を用いて検討したが、高分子量体は得られなかった ( $M_n = 2630$ ,  $M_w/M_n = 2.91$ )。重合条件を種々検討した結果、塩基に KOH/18-crown-6 を用いると重合は劇的に速くなり、5 分で高分子量体を得ることができた ( $M_n = 5940$ ,  $M_w/M_n = 2.00$ ) (Scheme 2)。しかし得られたポリマーの分子量分布は広く、逐次重合様式で重合が進行したことが示唆された。得られた PPV の末端構造を MALDI-TOF 質量分析した結果、重合途中に Pd 触媒の連鎖移動(分子間移動)とポリマー末端の脱ヨウ素化が起きていることがわかった。そこでハロゲン部位をヨウ素より脱離しにくい臭素に変えた臭素置換フェニレンビニルボロン酸ピナコールエステルモノマー **5** の重合を **4** と同条件で行ったところ、同様に Pd 触媒の連鎖移動とポリマー末端の脱臭素化が起きた ( $M_n = 6410$ ,  $M_w/M_n = 2.68$ )。

次に温和な塩基でも重合が進行することを期待して、**4** と **5** のホウ素とハロゲン部位を入れ替えたブロモビニルフェニルボロン酸モノマー **7** の重合を、Pd 開始剤 **8** 存在下で検討した。しかしながら **4** や **5** を用いた場合と同様に塩基に KOH/18-crown-6 を用いなければ重合は進行しなかった ( $M_n = 9980$ ,  $M_w/M_n = 3.92$ )。さらに MALDI-TOF 質量分析から **7** の重合では両末端が開始剤 **8** に由来する tolyl/tolyl 末端構造の PPV が生成していたことから、重合中に不均化反応が起きていることがわかった。

最後に PPP の合成と同条件でスチルベン型モノマー **9** の重合を検討したところ、塩基に CsF/18-crown-6 を用いても重合は進行したが、分子量分布の広いポリマーが生成した。また、重合初期の生成物の MALDI-TOF 質量分析では、ポリマー末端に開始剤由来の tolyl 基が導入されていないことが明らかになり (Figure 1)、重合は Pd 触媒の連鎖移動に伴う逐次重合様式で進行したと考えられる。よって Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング重合においては、モノマー骨格中に C-C 二重結合が存在しても高分子量体は得られるが、Pd 触媒は分子間移動して逐次重合が進行することが明らかになった。

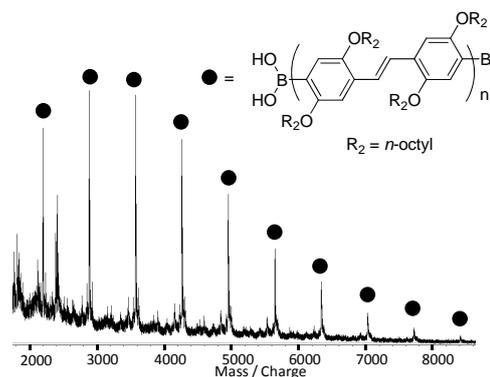
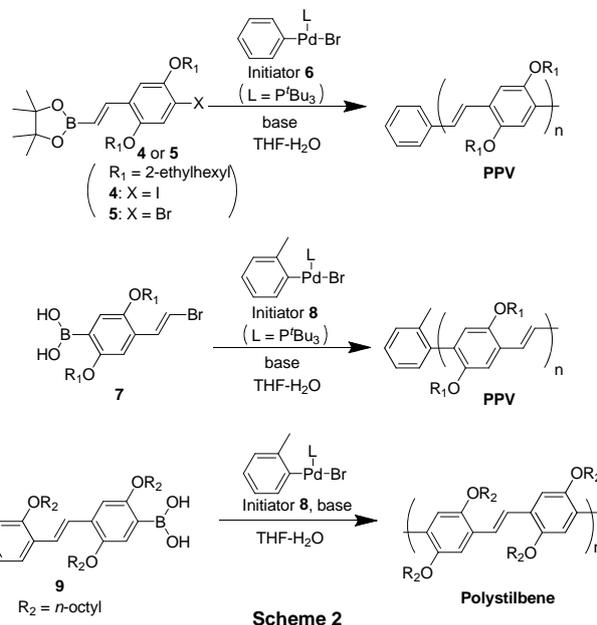


Figure 1. MALDI-TOF mass spectrum of products obtained by the polymerization of **9** with 5.0 mol% of **8** and CsF/18-crown-6 ( $M_n = 6360$ ,  $M_w/M_n = 1.43$ ).

- 1) T. Yokozawa and A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5595.
- 2) T. Yokozawa *et al.*, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7095.
- 3) T. Yokozawa *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, *32*, 801.

カイコのコリンアセチル基転位酵素 (ChAT) 遺伝子の構造および発現解析

Structure and expression analyses of choline-acetyltransferase (ChAT) gene in *Bombyx mori*

○坂西 綱太、安達 健、泉 進 (神奈川大・理・生物)

アセチルコリンはコリンアセチル基転位酵素 (ChAT) よりコリンとアセチル CoA から合成される。我々はカイコのコリンアセチル基転位酵素 (ChAT) cDNA をクローニングし、*ChAT* 遺伝子の構造を明らかにした。カイコのコリンアセチル基転位酵素 (*ChAT*) 遺伝子は 13 のエクソンから成り、既に明らかになっている他種のコリンアセチル基転位酵素 (*ChAT*) 遺伝子と同様、第 1 および第 2 エクソンを小胞アセチルコリン輸送体遺伝子と共有していた。さらに中枢神経系等における *ChAT* 遺伝子の発現について *in situ* hybridization により解析した。