

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

神奈川大学

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

平成 25 年度 研究成果報告書

2014 年 5 月

神奈川大学

# 太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ イノベーション創出技術研究拠点の形成 平成 25 年度報告

研究代表者 川本達也

本報告書は、研究プロジェクト「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成」の2年目の活動をまとめたものです。この研究プロジェクトは、文部科学省の私立大学戦略的研究基盤形成支援事業による支援のもと、神奈川大学大学院理学研究科と工学研究科を中心として5ヵ年計画で発足しました。

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

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

このような研究目的を達成するために大学院理学研究科の化学専攻と生物科学専攻及び大学院工学研究科の応用化学専攻の3専攻にまたがる9名の学内研究者と北海道大学、九州大学、静岡大学、東京工業大学の各大学1名、計4名の学外研究者からなる総勢13名の研究者を中心として、研究支援メンバー、ポスドクター、大学院博士後期課程学生によるリサーチアシスタントからなる15名余りの研究支援スタッフとともに研究組織を構成しています。本プロジェクトの推進は、これまで理学研究科と工学研究科で進められてきた研究の一層

の集約をもたらし、そこから、かつてない発想による創造的解決策とイノベーションが生み出されることが期待されます。さらに、関連分野の結集を核として他大学・研究所の関連研究者との連携を図ることにより、グリーン/ライフイノベーション創出のための幅広く厚みのある研究拠点を形成するものです。

これら本プロジェクトの目的を達成できたとは、まだ、とても申し上げられませんが、2年目を終え、プロジェクトメンバー個々の研究成果は目に見える形となってまいりました。本報告書をお読みいただければ、このことはご理解いただけるものと思います。また、これら研究成果はいずれも本プロジェクトの理念に沿ったものであることから、今後それらを有機的に結びつけることが研究拠点の形成につながるものと考えております。したがって、共同研究が軌道に乗るこれからこそ、革新的イノベーションを生み出す絶好の好機と捉えることもできます。

このプロジェクトのもうひとつの意義として、最先端の優れた教育研究環境の実現による学生の教育研究の充実と若手研究者の育成を上げることができま す。そのためにリサーチアシスタントなどの研究支援スタッフを含めたプロジェクト関係者による研究発表会と第一線で活躍されている学外の研究者による特別講演会を組み合わせた公開発表会を開催しております。今年度は、本プロジェクトの関係者全員参加による発表会を、第2回公開発表会として2013年11月30日に開催しました。その中で本プロジェクトの学外研究者でもある北海道大学電子科学研究所の三澤弘明先生と静岡大学創造科学技術大学院の鈴木款先生を特別講演会の講演者としてお招きし、それぞれ「可視光局在プラズモンの人工光合成への展開」と「海洋バイオマス・生態系研究の新たなアプローチ：サンゴ礁と沿岸海洋を例に」という題目でご講演いただきました。また、プロジェクトメンバーでもある工学研究科応用化学専攻の内藤周弐先生にも特別講演として「太陽光活用を目指した担持金属触媒による種々のアルコールや酸水溶液からの水素生成反応」という題目でご講演いただきました。この発表会は研究交流の活性化をもたらすだけでなく、人材育成の格好の場にもなっています。また、この公開発表会に先立ち、プロジェクトメンバーによる発表会を同年7月27日の工学部物質生命化学科と理学部化学科の交流会の日に開催しました。

最後になりましたが、本プロジェクトを継続して遂行するにあたり多大なご支援をいただいた文部科学省、神奈川大学をはじめとする関係者各位に厚く御礼申し上げます。次年度は中間評価の年です。プロジェクトメンバーをはじめとする参画者全員のさらなる鋭意努力による本プロジェクトの推進は無論のことではありますが、関係者各位の変わらぬご支援をお願い申し上げます。

## 平成 25 (2013) 年度研究組織

「光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究」

(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

「渦鞭毛藻の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成」

(理学研究科化学専攻) 上村大輔

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

(工学研究科応用化学専攻) 小野 晶

「水の酸化・還元システムの開発」

(理学研究科化学専攻) 川本達也

「グリーン/ライフイノベーションのための高性能触媒の創製  
—排ガス浄化のための新規窒素酸化物貯蔵還元触媒—」

(工学研究科応用化学専攻) 内藤周弉

「ポリ酸塩 (POM) の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築」

(理学研究科化学専攻) 野宮健司

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

(工学研究科応用化学専攻) 引地史郎

「機能性有機フッ素化合物の低エネルギー分解・再資源化反応の開発」

(理学研究科化学専攻) 堀 久男

「金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発」

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業  
神奈川大学「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフ  
イノベーション創出技術研究拠点の形成」平成 25 年度報告書

目次

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| 平成 25 (2013) 年度研究成果報告 | ・ ・ ・ ・ 1   |
| 平成 25 (2013) 年度研究成果   |             |
| 著書・総説・発表論文等           | ・ ・ ・ ・ 29  |
| 口頭発表論文等               | ・ ・ ・ ・ 495 |
| 学位論文の要旨               | ・ ・ ・ ・ 776 |
| 特許                    | ・ ・ ・ ・ 890 |
| 平成 25 (2013) 年度活動記録   | ・ ・ ・ ・ 933 |

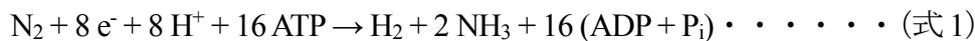
# 平成 25 (2013) 年度 研究成果報告

# 光合成を利用した藍藻類の大量培養による水素生産の基礎研究

(理学研究科生物科学専攻) 井上和仁

## 1. はじめに

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

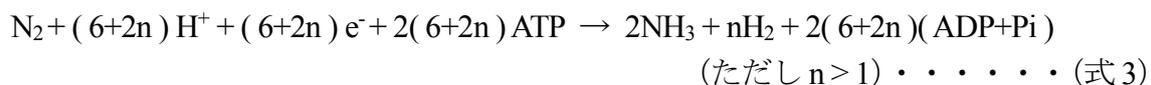


上式では、電子の約 3/4 が窒素固定 (N<sub>2</sub>還元) に、残りの約 1/4 が水素発生 (H<sup>+</sup>還元) に使われる。窒素ガスが存在しないアルゴン (Ar) 気相下などでは、投入された全ての電子が水素生産に向かう。



ニトロゲナーゼは、上記反応式に示されるように大量の ATP を消費するが、ヒドロゲナーゼと異なり酸素存在下でも不可逆的に水素を生産できるので、大規模生産時の省力化の点で有利である<sup>1)</sup>。

ヘテロシスト形成型シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 は、活性触媒を構成する金属が異なるモリブデン (Mo) 型とバナジウム (V) 型の二種類のニトロゲナーゼを持つ<sup>2)</sup>。*Nostoc* sp. PCC 7422 の染色体 DNA 中には Mo 型ニトロゲナーゼの発現に関与する遺伝子が *nif* オペロンに存在し、V 型の発現に関与する遺伝子は *vnf* オペロンに存在する。通常の生育条件下では *vnf* オペロンの発現は抑制され、*nif* オペロンだけが発現して Mo 型が優先的に発現される。培地に含まれる Mo が欠乏すると、*vnf* オペロンの抑制が解除されて、V 型が発現される<sup>3)</sup>。ニトロゲナーゼの窒素固定反応式は一般的に次式で表すことができる。



この式で Mo 型では  $n=1$ 、V 型では  $n=3$  と見積もられ、窒素還元は Mo 型が有利であるが、逆に光生物学的な水素生産においては V 型が有利となることが期待できる。ニトロゲナーゼの反応で必然的な副産物として発生した水素は、通常はヘテロシスト内で発現している取

込み型ヒドロゲナーゼ (HupL) により再吸収される。遺伝子操作により HupL を発現できなくした株 *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL<sup>4)</sup> は、野生型に比べて経時的な水素蓄積量が十倍程度増加する。本年度は、*Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL の Mo 型ニトロゲナーゼの鉄蛋白質 NifH を遺伝子破壊した変異株 *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL  $\Delta$ NifH を作製し、V 型ニトロゲナーゼの発現がどのような影響を受けるか調べた。また、様々な条件下での水素蓄積量を分析し、V 型ニトロゲナーゼを利用した光生物学的な水素生産への応用も視野に入れて研究を行った。

## 2. 結果と考察

### 2-1 鉄蛋白質 NifH の遺伝子破壊株作製

Mo 型ニトロゲナーゼは N<sub>2</sub> 還元触媒活性部位を持つモリブデン・鉄蛋白質 (*nifDK* によってコードされる) と同蛋白質に触媒反応に使用される電子を供給する鉄蛋白質 (*nifH* によってコードされる) により構成されるが、本研究は鉄蛋白質 NifH の遺伝子破壊株を作製した。*Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL 株の *nifDK* の上流に位置する *nifH* に変異株作製時の選抜マーカーとなる

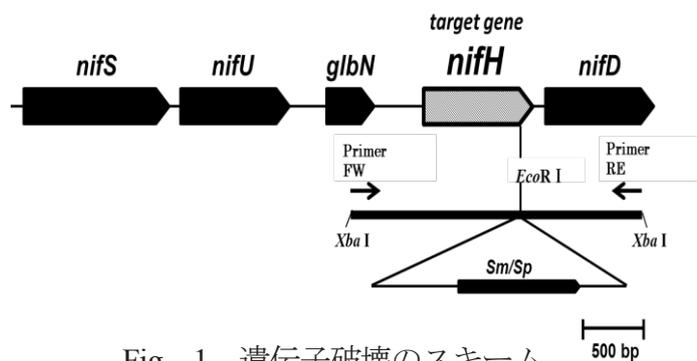


Fig. 1 遺伝子破壊のスキーム

Sm/Sp 抗生物質耐性カセットを挿入させ、同遺伝子を分断破壊した (Fig. 1)。親株である *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL 株 ( $\Delta$ HupL 株) および今回作製した *Nostoc* sp. PCC 7422  $\Delta$ HupL  $\Delta$ NifH 株 ( $\Delta$ HupL  $\Delta$ NifH 株) を窒素源が含まれない AA/8 - N 培地に移し、成長曲線 (クロロフィル濃度)、水素蓄積量を継時的に測定した。ニトロゲナーゼ活性 (アセチレン還元活性) についてはヘテロシストを誘導する期間 (誘導期) を考慮し、培養を始めてから 36 時間後にアセチレンガスを添加して 2 時間培養後測定した。成長曲線を比較すると、親株である  $\Delta$ HupL 株とは異なり、 $\Delta$ HupL  $\Delta$ NifH 株については非窒素栄養培地上で有意な成長を確認することができなかった。ニトロゲナーゼ活性および水素蓄積量の測定についても  $\Delta$ HupL  $\Delta$ NifH 株では活性を確認することができず、継時的な水素蓄積量の測定については 30 日近く注意深く測定を行ったが水素発生は確認できなかった。これらの結果から *nifH* の分断破壊方法によって Mo 型ニトロゲナーゼが機能しなくなったこと、また、同時に Mo 型ニトロゲナーゼの機能を破壊しただけでは V 型ニトロゲナーゼの発現の抑制が解除されないことが示唆された。

### 2-2 V 型ニトロゲナーゼの発現条件

V 型ニトロゲナーゼの発現は細胞内の Mo 含量により抑制される可能性があるため、細胞内に含まれている Mo をできるだけ低下させた細胞を得る試みを行った。活性炭処理した AA/8 培地を使用し三角フラスコで  $\Delta$ HupL 株、 $\Delta$ HupL  $\Delta$ NifH 株を通気しながら培養し、約 7 日から 10 日培養したのち、新しい活性炭処理した AA/8 培地に植え継ぐといった方法

で4代にわたり継代培養を行った。4代目の細胞を、活性炭処理された AA/8 - N 培地で洗浄・分注後、Mo、V、タングステン (W) を様々な組合わせて AA/8 - N 培地に加えた培地を用意しアセチレン還元及び水素蓄積量の測定を行った。W は Mo 型の活性を阻害する効果があることが知られている。アセチレン還元法でニトロゲナーゼの活性を測定したところ、 $\Delta\text{HupL}\Delta\text{NifH}$  株では Mo を含まない培地に V と W を加えて生育させた

藍藻細胞ではアセチレンの生成とさらにエタンの生成も確認できた。この結果は V 型ニトロゲナーゼが発現されていることを強く示唆する。また、水素蓄積を経日的に測定すると、Mo を含まない培地に V と W を加えた培地で生育させた細胞で蓄積度合いが高かった (Fig. 2)。

### 3. 今後の課題

*vnf* オペロンの発現抑制機構を明らかにし、Mo 存在下においても V 型ニトロゲナーゼが常時発現できるように遺伝子改変する必要がある。また、*nif* オペロンのプロモーターの下流に *vnf* オペロンを挿入することも検討課題である。

### 文献

- 1) 増川一, 北島正治, 櫻井英博, 井上和仁, *微細藻類によるエネルギー生産と事業展開* (竹山春子監修), **2012**, CMC 出版, pp.80-87.
- 2) Masukawa, H., X. Zhang, E. Yamazaki, S. Iwata, K. Nakamura, M. Mochimaru, K. Inoue and Sakurai H. *Mar. Biotechnol.*, **2009**, 11, 397-409.
- 3) Thiel T. J. *Bacteriol.*, **1993** 175:6276-6286
- 4) Sakurai, H. and Masukawa, H., Invited review: Promoting R & D in photobiological hydrogen production utilizing mariculture-rised cyanobacteria. *Marine Biotechnol.* **2007**, 9: 128-145.

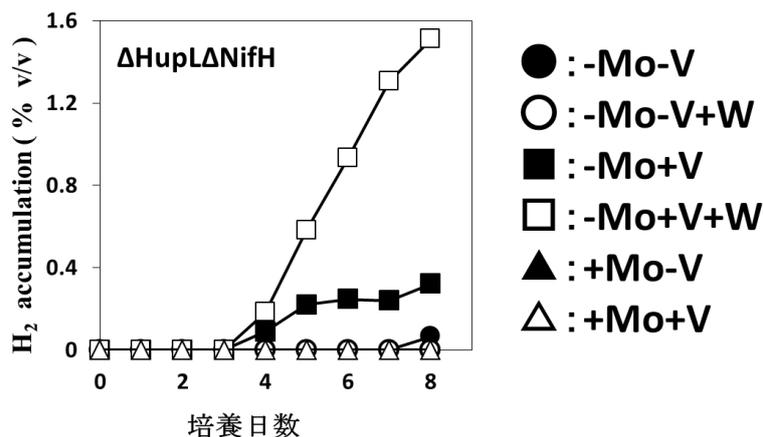


Fig. 2 培地中に加えた微量金属と水素蓄積量  
活性炭処理により Mo を除去した AA/8 培地に Mo、V、  
W を組み合わせて加えて藍藻を培養した。

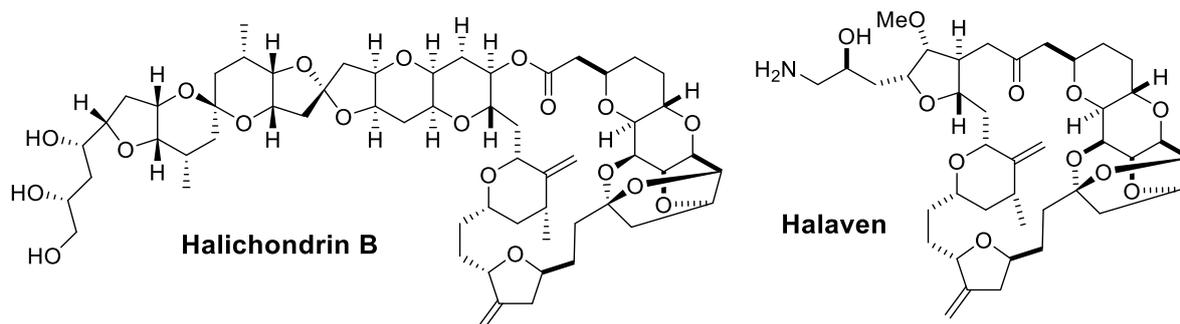
## 渦鞭毛層の大量培養に基づく医薬リードの探索と新産業創成

(理学研究科化学専攻) 上村大輔

### 1. はじめに

本研究は、ライファイノベーションを強力に推進するための生物資源の活用、ならびに新規生物資源の開拓を目的とする。日本は国土面積としては 60 位に位置し、資源に乏しい国であると言われる。しかし海洋に目を転じてみれば、排他的経済水域は広大で世界第 6 位、その保有体積は世界でも第 4 位に位置する。さらに、水深 5,000 m 以深の保有体積では世界第 1 位となる。これは、海洋における潜在的資源の豊富さを物語るものである。

このような地理的背景に立脚して、天然有機化合物、特に海洋性生物由来天然物とそれらを利用した生理活性低分子化合物探索の分野においては、これまで日本が世界をリードしてきた。これまでに日本が関与した生理活性を持つ海洋性天然物は、フグ毒テトロドトキシン、腔腸動物イワスナギンチャクから見出された世界一強い猛毒であるパリトキシン、近年上市された乳癌治療薬ハラヴェンのリードとして利用されたクロイソカイメンより単離されたハリコンドリン B 等が列記される。



生理活性を持つ海洋性天然物の研究や産業利用を推進する上で問題となるのは、これらが魚介類中にごく微量しか含まれていない点である。多くの場合、数百 kg の生物から数十 mg 程度しか精製できない。環境への配慮の観点から魚介類を大量に捕獲する事は難しく、サンプルの量的な確保を可能にする方法論が必要となる。そのような方法論の一つは、天然物の有機化学的全合成である。しかしながら、天然物の多くは非常に複雑な構造を有する物が多く、全合成を達成しつつ量的供給を可能足らしめるようにスケールアップしていく事が不可能な場合も十分に有りうる。

ところで、このような海洋性天然物の本当の生産者は魚や海綿ではない。それらの多くは、海藻に付着する渦鞭毛藻や細菌であると考えられている。これらが草食性の魚に摂取され、さらに肉食性の魚に食物連鎖によって濃縮されていく機構である。この事は、魚介類に代わって、このような細菌を天然物のソースとして利用できることを意味する。魚介類を大量に捕獲する事は困難でも、渦鞭毛藻や細菌を採取し大量に培養する事は可能な場

合が多い。本研究では渦鞭毛藻の大量培養を基盤として、新しい生理活性を有する新規海洋性天然物の探索を行った。

## 2. 結果と考察

本「太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフィノベーション創出技術研究拠点（文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業）」の支援を受けて神奈川県湘南ひらつかキャンパスに新設された藻類培養施設（図1）において、渦鞭毛藻の大量培養を実施している（図2）。数種類の渦鞭毛藻について同時に大量培養を行い、生理活性天然物の探索を試みているが、本稿では近年単離・構造決定を行った *amdigenol A* について概説する。



図1. 藻類培養施設 神奈川県理学部湘南ひらつかキャンパス 12号館



図2. 藻類培養施設における渦鞭毛藻の培養

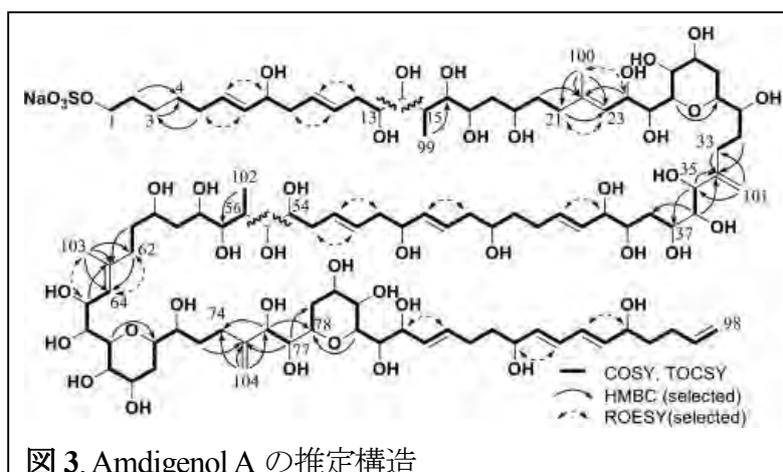
沖縄県で採集した紅藻 *Digenea simplex* の表面に付着している渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp を海水中で単離し、120Lの海水にて二ヶ月間静置培養した。培養後、藻体をろ過で除いた海水を、TSK G-3000S ポリスチレンカラム、DEAE-Sephadex カラム、Sephadex LH-20 カラムで分離した。さらに逆相 HPLC にて精製をすすめ、最終的に 5.0 mg の *amdigenol A* の単離に成功した。

*Amdigenol A* の分子式は、高分解能 ESI-MS スペクトルの測定から  $C_{104}H_{177}NaO_{43}S$  と推定

された ( $m/z$ 2192.1187 for  $[M+Na]^+$ ,  $m/z$ 2146.1389 for  $[M-Na]^+$ )。引き続き amdigenol A の構造解析のために  $^1H$  NMR スペクトルを測定したが、多くのシグナルにオーバーラップが見られ、ダブルットメチル、ビニルメチル、そしてオレフィンと共役したプロトンの存在が確認されたのみであった。

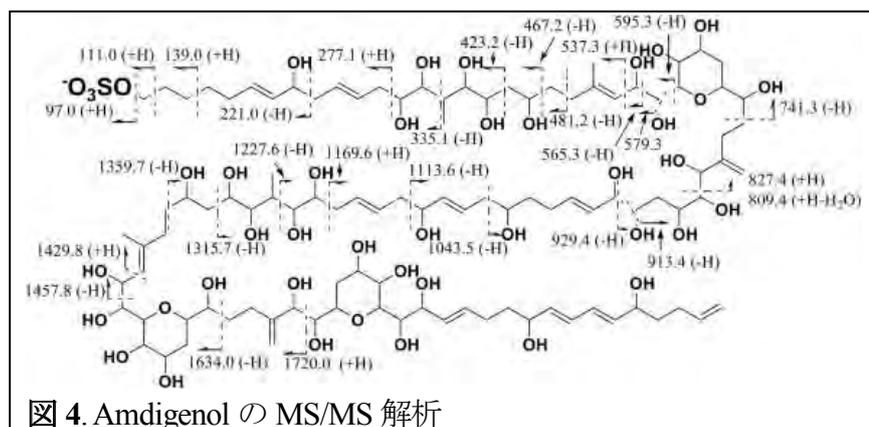
そこでさらなる構造解析のために、我々が開発した第二世代グラブス触媒を用いたオレフィンメタセシス反応を使用することにした。本反応は、vic-diol を選択的に壊裂する事ができるため、amdigenol A の構造解析に適していると考えられた。Amdigenol A を壊裂してフラグメントを得、一次元  $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR をはじめとして、各種二次元 NMR の測定を行った。それらの結果を勘案し、amdigenol A の構造を図 3 に示すものと推定した。

本構造の確認のために、衝突誘起解離タンデム質量分析計を用いた解析を行ったところ、推定構造と一致した結果を得た (図 4)。以上のことから、本推定構造に誤りのないことが確認された。



### 3. 今後の課題

今回単離・構造決定した amedigenol A のように非常に長い炭素鎖からなり、高度に酸素官能基化された化合物を私たちは、超炭素鎖有機分子と呼んでいる。このような分子の生理機能や生態系における役割にはまだ不明な点



が多く、その全貌解明の為にはさらに多くの分子の解析が必要であると考えられる。

また私たちは、癌や糖尿病等の情報伝達経路において重要な役割を果たす酵素 GSK-3 $\beta$  (Glycogen Synthase Kinase-3 $\beta$ ) に対する阻害活性を指標に、渦鞭毛藻からの天然物単離を進めている。そのような天然物群は、癌や糖尿病の治療薬に対するリード化合物として期待する事が出来ると考えられる。現在、藻類培養施設においては 50 種類を超える渦鞭毛藻の大量培養が進行しており、今後も順次増加していく予定である。本研究の進展は、人類の健康と同時に、新しい産業活動の勃興に貢献できると期待される。

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

(工学部物質生命化学科) 小野晶

## 1. はじめに

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

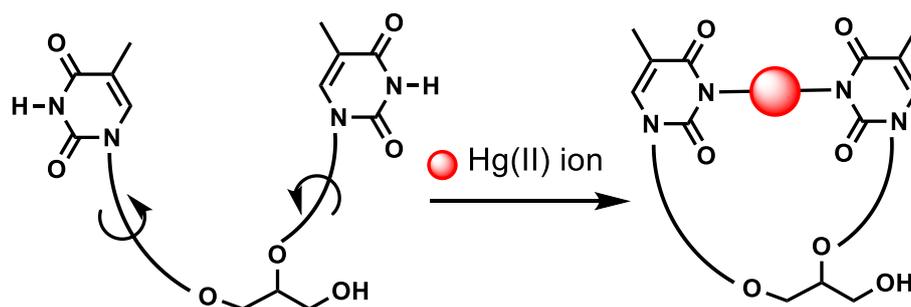
また、核酸は医薬品開発のターゲットであり、リードである。鎖長の短い合成核酸 (DNA、RNA、および修飾体) を医薬品 (核酸医薬) に開発する試みが注目されている。生体内での反応性を考慮して開発された保護基で核酸医薬を保護すると、体内では安定で、作用部位に運ばれたのち、保護基が除去されて活性を示す。このプロオリゴ法と称される方法論が注目されている。

## 2. 結果と考察

### 2-1. チミン結合高分子の Hg(II)イオン結合

DNA 二重鎖中のチミン-チミン塩基対に Hg(II)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対、T-Hg(II)-T が形成されることが知られている<sup>1)</sup>。2 残基のチミンをリンカーで結合したチミンダイマー (1) を合成し、その Hg(II)イオン結合に伴う熱力学的パラメータを ITC (isothermal titration calorimetry、等温滴定カロリメトリー) で調べた。(次ページ、図 1)。チミンダイマーに 1 当量の Hg(II)イオンが結合したことを示す結果である。DNA 二重鎖中の T-T ペアと Hg(II)イオンの結合にともなう熱力学的パラメータが、同じく ITC で測定されており<sup>2)</sup>、チミンダイマーの結果と比較することは興味深い。DNA 二重鎖中の T-T ペアと Hg(II)イオンの結合はエントロピー項により推進されるが、チミンダイマーと Hg(II)イオンの結合におけるエントロピー項の貢献は小さく、エンタルピー項の役割が大きいことが分かった。

現在、チミンダイマーを結合した高分子の合成を行っている。高選択的 Hg(II)イオン結合剤としたい。



n; 1.09 site  
 $K_a$  ( $M^{-1}$ );  $2.9 \times 10^6$   
 $\Delta G$ ;  $-9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 $\Delta H$ ;  $-10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$   
 $\Delta S$ ;  $-4.5 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$

図1 チミンダイマーと Hg(II)イオンの結合

## 2-2. 光照射で除去される保護基の開発研究

序論に、生体内除去保護基を開発することが核酸医薬の開発に繋がることを記した。核酸 (DNA や RNA) は、そのホスホジエステル部位に負電荷を有するため、細胞膜と透過することが出来ない。即ち、作用部位に到達できないので、核酸そのものを医薬品とすることは困難である。それゆえ、核酸医薬 (短鎖の DNA または RNA) のホスホジエステル部位に結合し、その負電荷を消去する保護基が必要とされる<sup>3)</sup>。本研究では、細胞内に取り込まれた後、光照射により脱保護される保護基を開発し、オリゴヌクレオチドのホスホジエステル部位に結合した。

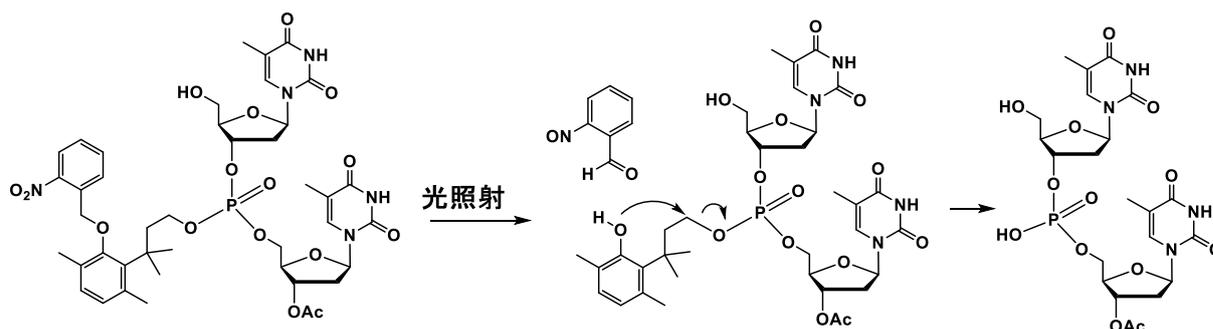


図2 光照射により除去される保護基

図2に、ホスホジエステル部位が新規保護基で保護されたチミジルチミンを示した。光照射により 0-ニトロベンジル基が除去され、フェノール性水酸基が保護基側鎖 $\gamma$ 位の炭素を求核攻撃することで保護基が除去され、リン酸ジエステルが再生する。側鎖とベンゼン環のメチル基が環化反応を促進することが知られている。

また、細胞内に高濃度で存在するチオール (グルタチオンなど) により除去される保護基を検討した (図3)。保護基の構造は単純であり、電子吸引性の置換基が結合したベンジ

ルである。グルタチオンを添加することで保護基が除去され、ホスホジエステルが再生することを証明した。

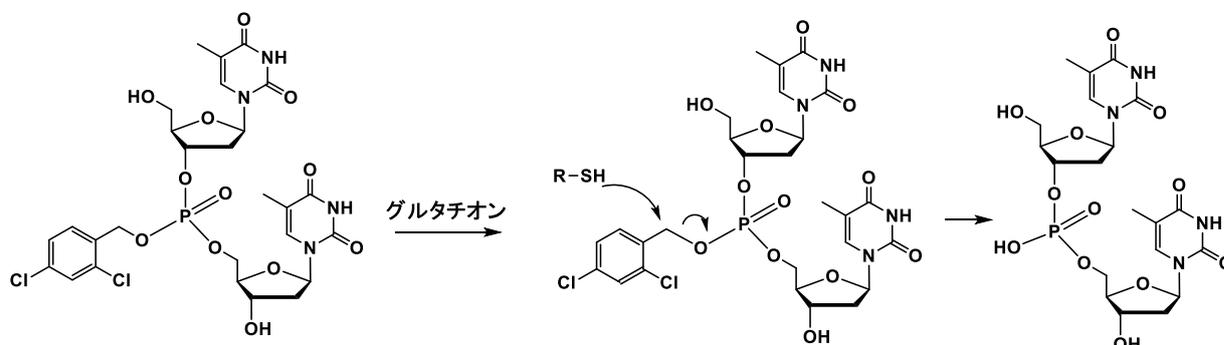


図3 チオールで除去される保護基

### 3. 今後の課題

光照射により、2残基のチミンがシクロブタン型二量体を形成することが知られている<sup>4)</sup>。細胞内のDNA中でシクロブタン型二量体が形成されると、癌化の原因になることが知られている。上記のチミンダイマー(1)に光照射することで、分子内の2残基のチミンが結合し、シクロブタン型二量体が形成される。即ち、チミンダイマー1は、DNAに損傷を引き起こす波長領域の光を吸収すると考えられ、有害な光を防御する材料となると期待される。

今年度は、光照射や細胞内チオールによる求核反応を利用して除去する核酸医薬の保護基を検討した。次年度は、保護基が結合した長鎖オリゴヌクレオチドを合成し、生理活性を検討したい。

### 文献 (太字)

- 1) Y. Miyake *et al.*, *J. Am. Soc. Chem.*, **2006**, *128*, 2172-2173.
- 2) H. Torigoe *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13218-13225.
- 3) C. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1081-1102.
- 4) W. Sanger, "Principles of Nucleic Acid Structure", Springer-Verlag, New York, **1984**.

## 水の酸化・還元システムの開発

(理学研究科化学専攻) 川本達也

### 1. はじめに

太陽光を活用した水の分解システムの開発は、地球環境にやさしいエネルギー源の確保という意味からも極めて重要な研究課題である。そして、1972年の二酸化チタンを用いた本多・藤嶋効果の発見以来、数多くの半導体光触媒が開発され、水の光分解反応(図1)に適用されてきた。半導体光触媒においては主に紫外光が利用されてきたのに対して、1980年頃から図2に示した水素製造システムにおいて可視光を利用した水の光還元反応が研究されるようになってきた。それは、犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、および水素生成触媒からなり、当初、水素生成触媒としては白金コロイドがよく用いられた。しかし、近年、金属錯体が有用な水素生成触媒になることがわかってくると、より高性能な錯体触媒の開発が精力的に行われるようになった。そこで当研究室においても、これまで開発してきたノンイノセントな配位子を有する酸化還元活性な錯体<sup>1)</sup>が水素生成触媒として適用可能かどうかを調べるべく本研究をスタートさせた。その結果、ニッケル錯体が触媒作用を示すことを明らかにし、昨年度報告した。



図1. 水の分解反応

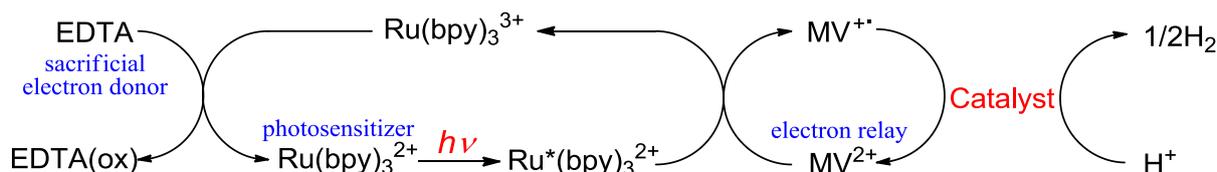


図2. 可視光による水素製造システム

### 2. 結果と考察

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

昨年度の研究成果をふまえて、犠牲剤としてトリエタノールアミン (TEOA)、光増感剤としてイリジウム錯体 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup>) を用い、図3のニッケル錯体を水素生成触媒として電子伝達剤のないシステムにおける最適条件を検討した。その結果、THF : H<sub>2</sub>O : TEOA = 9 : 3 : 1 (10 mL) においてニッケル錯体を 40 μM、[Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>+</sup> を 2.5 mM 使用したときに最も高い TON を示した。この最適条件は昨年度の結果と一致するものであるが、TON は昨年度のもの (約 1,400) から大きく低下 (約 800) した。今現在、今回の TON の再現性は確認できたものの、昨年度の結果を再現するまでには至っていない。

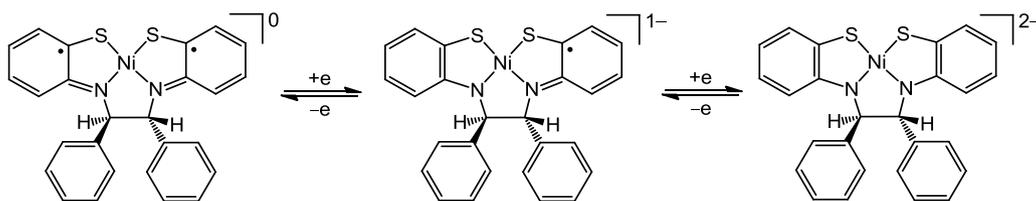


図3. ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体

さらに、触媒活性種を明らかにするためプロトン源として酢酸を用いて、酢酸添加に伴うサイクリックボルタモグラム (CV) の変化を観察した (図4)。その結果、錯体が二電子還元されたところで電流値の大きな変化が観測され、錯体の-2価種がプロトンに電子を供与していることがわかった。

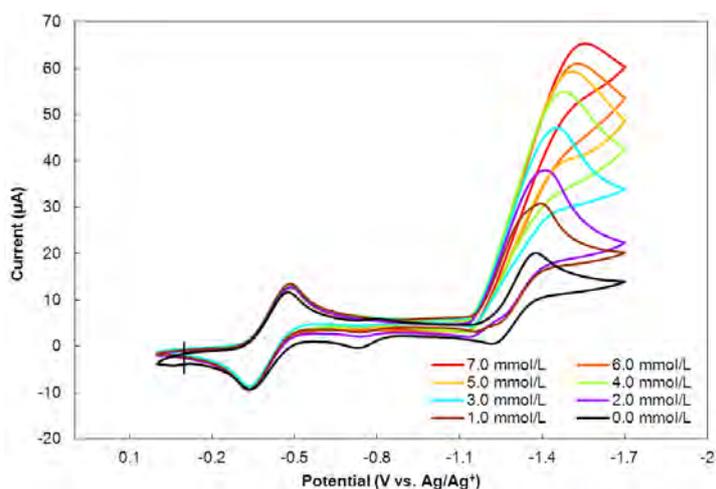


図4. 酢酸添加によるニッケル錯体の CV 変化

## 2-2. ロジウム二核錯体を触媒とする水素製造

片岡らはロジウム二核錯体を骨格とする無機-有機骨格体 (MOF) が図2の水素製造システムにおける触媒として機能することを報告した<sup>2)</sup>。このことから、ここではその骨格部位に当たるロジウム二核錯体を切り出し、犠牲剤としてTEOAの代わりにトリエチルアミン (TEA) を用いる以外は、上記のニッケル錯体と同様な水素製造システムにおいて可視光による水素生成を試みた。その結果、7,000 を超えるTONを観測した。さらに架橋部位をピピリジン類に置き換え、同様なシステムによる水素製造を試みたところ、TON 20,000 を超え、ロジウム二核錯体は非常に高い活性を示す触媒となることがわかった。今現在、分子軌道計算の結果も含めて詳細な反応機構について検討を進めている。なお、光増感剤と水素生成触媒による消光実験により還元的消光

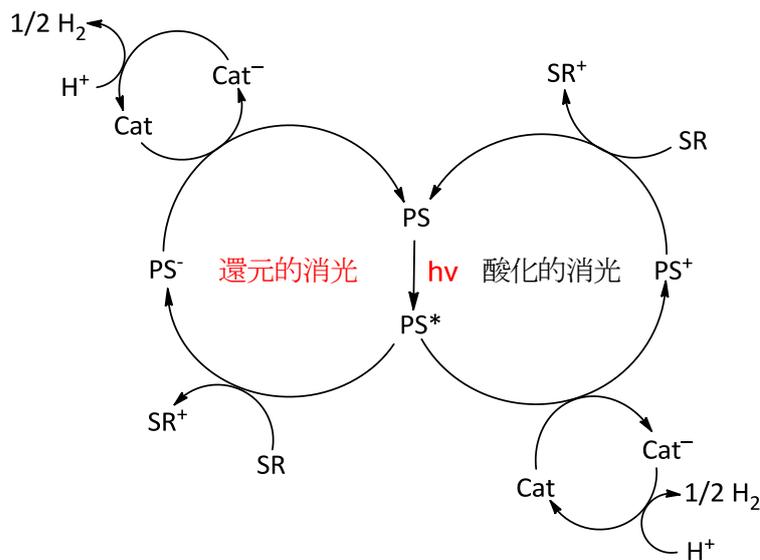


図5. イリジウム錯体を用いた水素製造システム

であることを確認した (図5)。

### 2-3. 酸素製造システムの構築

水の酸化による酸素製造はルテニウム錯体を触媒として使用することで達成されていることが多いことから、昨年度の研究を継続して行い、目的とした水が配位したルテニウム錯体 (図6) の合成に成功した。しかしながら、セリウムを酸化剤とする反応においても酸素の発生は認められず、期待した触媒作用は示さなかった。なお、目的としたルテニウム錯体の合成条件を検討する過程において、図6の錯

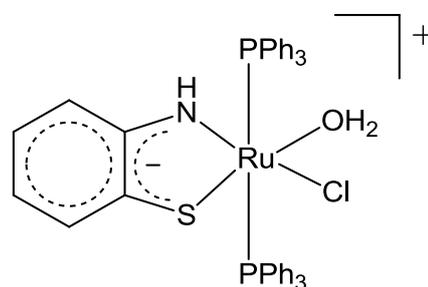


図6. 水が配位したルテニウム錯体

体の他にも4種類の新規ルテニウム錯体の形成をX線結晶解析により明らかにすることができた。そのうちのひとつの錯体は硫黄原子によって架橋された非対称な構造を有する二核錯体であり、触媒作用が期待できる化合物であることがわかった。今後はこの錯体の合成条件を確立し、触媒反応に適用する予定である。

また、ごく最近、銅のペプチド錯体が水の酸化反応の触媒として機能することが報告された<sup>3)</sup>。そこで、当研究室にてこれまで研究を進めてきた銅八核錯体より得られる銅二核錯体について、触媒作用の有無を調べるための予備的実験を行ったところ、ガスの発生を観察することができた。

### 3. 今後の課題

水素製造システムの構築においては、水素生成触媒としてノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を使用することで比較的高効率な反応システムを構築することができた。しかし、ノンイノセントな配位子を有する錯体の異性体でもあるシッフ塩基錯体も比較的高い触媒活性を示すことがわかった。このことから、活性点は中心金属であるニッケル部位と考えられ、ノンイノセントな配位子は触媒作用を補助する役割を果たしていると推測できる。今後は分子軌道計算から電子密度分布を明らかにすることで活性点をより明確にする。一方、酸素製造システムの構築においては、これまで研究を進めてきたルテニウム錯体に加えて銅錯体についても触媒作用の有無を検討する予定である。

### 文献

- 1) T. Kawamoto, K. Takeda, M. Nishiwaki, T. Aridomi, and T. Konno, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4239.
- 2) Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, Y. Suzuki, H. Tanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, and W. Mori, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 358.
- 3) M.-T. Zhang, Z. Chen, P. Kang, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2048.

# グリーンライフイノベーションのための高性能触媒の創製 —— 排ガス浄化のための新規窒素酸化物貯蔵還元触媒 ——

(工学研究科応用化学専攻) 内藤周次

## 1. はじめに

トヨタ自動車の研究グループによる世界に先駆けた窒素酸化物貯蔵還元触媒 Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NSR 触媒 : NO<sub>x</sub> storage reduction catalysts) の開発以来、その作用機構に関して様々な研究が報告されている。現在までのところ一般的に認められている NSR 機構としては、Pt 上で生成した NO<sub>2</sub> が隣接する BaO 上に移動して Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の表面層を形成して貯蔵の進行するものである。一方、我々は最近、カリウム - タナート - ナノベルト (KTN : K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>) に高分散担持された Pt-KNO<sub>3</sub> (Pt-K/KTN) 触媒が、高い NO<sub>x</sub> 貯蔵能と優れた酸化還元サイクルを示すことを見出し、Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒とは異なる NSR 機構として、カリウムイオンが K-titanate の K 過剰表面層を移動することにより NO<sub>x</sub> 貯蔵還元の進行する新たな機構を提案した[1]。

本研究では、KTN 担体の役割をより詳細に検討する目的で結晶系の異なる 3 種類の TiO<sub>2</sub> 担体 (ST-01(Anatase), MT-150(Rutile), P-25(A/R=0.7))を用いて、Pt を 0.5-5wt%、KNO<sub>3</sub> を 10-41wt%担持させた触媒の挙動を比較してより効率的な NSR 過程の支配因子を検討した。

## 2. 研究内容

KTN 担体は TiO<sub>2</sub>(P-25)を用い、濃 KOH 水溶液での水熱合成法により調製した。他の TiO<sub>2</sub> 担体は市販のものをそのまま用いた。Pt 及び KNO<sub>3</sub> は通常の含浸法により調製し、350°C で初期還元した。350°Cにおける NO<sub>x</sub> 貯蔵過程(lean)は固定床パルス流通系反応装置内を 930ppm の NO/7%O<sub>2</sub>/He ガスを 80ml/min の流速で流し、出口ガスを四重極質量分析器により測定した。同温度における還元過程 (rich) は 4%H<sub>2</sub>/He ガスを 80ml/min で流通させ、生成する N<sub>2</sub>を質量分析器により観測した。Lean-rich サイクルテストは 930ppm の NO と 4%の H<sub>2</sub>を 6分と 4分の間隔でパルス切り替えを行い測定した。

図 1 には、種々の Pt-KNO<sub>3</sub> 担持触媒における 350°Cでの NO<sub>x</sub> 貯蔵量の KNO<sub>3</sub> 担持率依存性をまとめてある。KTN と ST-01 を担体とした触媒では KNO<sub>3</sub> 担持率が 33wt%の時に最高で 2.3~2.4mmol/g-cat.の高い NO<sub>x</sub>

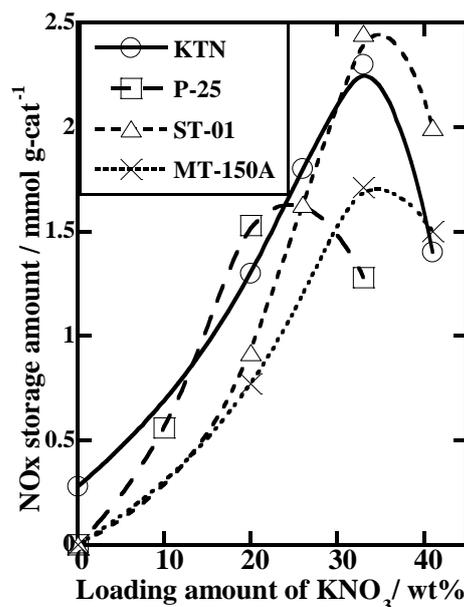


図 1 KNO<sub>3</sub> 担持率依存性 (350°C)

貯蔵能を示した。これは Pt-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の約 3 倍の貯蔵能である。図 2 に示した TEM 画像によると KTN 触媒の場合、KNO<sub>3</sub> 添加量が 26wt% 以下ではナノベルト構造は NO<sub>x</sub> 貯蔵・還元を繰り返しても完全に保たれていた。一方、P-25 や MT-150A 担持触媒の場合、20wt% までは類似の挙動を示したが、最大貯蔵量は前二者に比べると劣っていた。これらの結果から、チタニア担持触媒系の場合、NO<sub>x</sub> 貯蔵能は担体の結晶構造の違いに依存せず、むしろ表面に分散担持される KNO<sub>3</sub> の量で規定されることが明らかとなった。

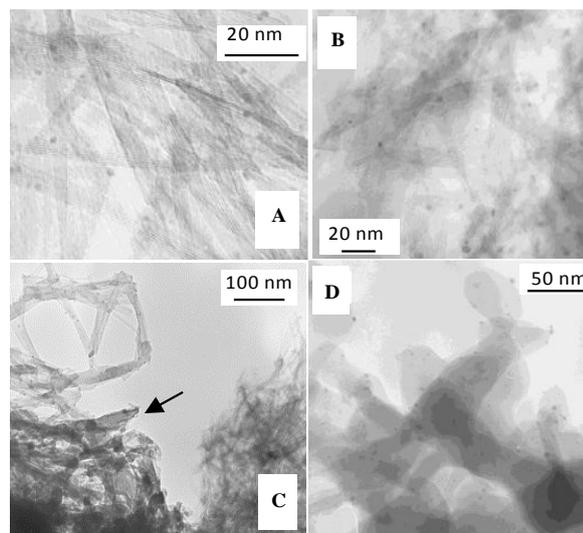


図 2 H<sub>2</sub>還元後触媒のTEM画像  
(A) 1.5Pt-20K/KTN, (B) 1.5Pt-26K/KTN,  
(C) 1.5Pt-33K/KTN, (D) 1.5Pt-41K/KTN.

Table 1 には、種々の 1.5wt%Pt-33wt% KNO<sub>3</sub> 担持触媒の NO<sub>x</sub> 貯蔵・還元挙動をまとめて示す。その結果、NO が触媒上に完全にトラップされ出口で検出されない完全貯蔵時間 (Full trapping period) と貯蔵 NO 量は Pt 粒子径に強く依存し、粒子径が小さいほど完全貯蔵時間は長くなることがわかる。一方、Pt 粒子径および NO<sub>x</sub> 貯蔵量は分散担持されている担体の表面積に依存し、表面積が大きいほど Pt 粒子径はちいさく、貯蔵量は多くなる傾向が見られた。特に KTN および ST-01 担持触媒も非常に良い性能を示し完全貯蔵時間は 25 分および 18 分に及んだ。又、いずれの触媒でも還元時に検出される生成物は N<sub>2</sub> のみであり、貯蔵時の蓄積窒素種がほぼ脱離していることが確認された。

Table 1. 種々の触媒上での NO<sub>x</sub> 完全貯蔵時間および貯蔵量 (350°C)

| Catalysts <sup>1)</sup><br>(TiO <sub>2</sub><br>crystallinity) | Surf.<br>area<br>(m <sup>2</sup> /g) | Pt size determ. by<br>CO ads.<br>(& TEM) | Full trapping<br>period <sup>2)</sup><br>(min) | NO stored <sup>2)</sup><br>(mmol/g) | N <sub>2</sub> desorb. <sup>3)</sup><br>(mmol/g) |
|--|--------------------------------------|--|--|-------------------------------------|--|
| ST-01(Anatase)   | 71.6                                 | 2.9nm (2.5nm)                            | 18   | 2.25                                | 1.11   |
| MT150A(Rutile)   | 15.4                                 | 4.1nm (5.2nm)                            | 1  | 1.75                                | 0.66   |
| P-25(A/R=0.7)  | 14.9                                 | 3.7nm (3.5nm)                            | 8  | 1.28                                | 0.57   |
| KTN  | 108                                  | 2.1nm (1.5nm)                            | 25   | 2.36                                | 1.15   |

1) 1.5wt%Pt-33wt%KNO<sub>3</sub> 0.1g, 2)Lean:80mL/min-930ppmNO/7%O<sub>2</sub>/He,  
3)Rich:80mL/min-4%H<sub>2</sub>/He

図 3 には、1.5wt%Pt-33wt%KNO<sub>3</sub>/KTN 触媒と 1.5wt%Pt-33wt%KNO<sub>3</sub>/ST-01 触媒上での 350°Cでの lean-rich サイクルテストの結果を示している。前者の場合、6 分間の lean 状態の間 NO は完全に捕捉され、次の 4 分間の rich 状態の間 N<sub>2</sub> として速やかに脱離するサイクル

を数時間にわたって維持することが可能であった。一方、後者の場合、6分間の lean 状態の後半においてかなりの量の NO がトラップされ切れずに出口から放出され、NO 貯蔵効率の良くないことが明らかとなった。前述のように両者の最大貯蔵量がほぼ同じなのにこのような大きな挙動の差が現れるのは、lean-rich サイクル挙動には貯蔵速度が非常に重要なことを示している。

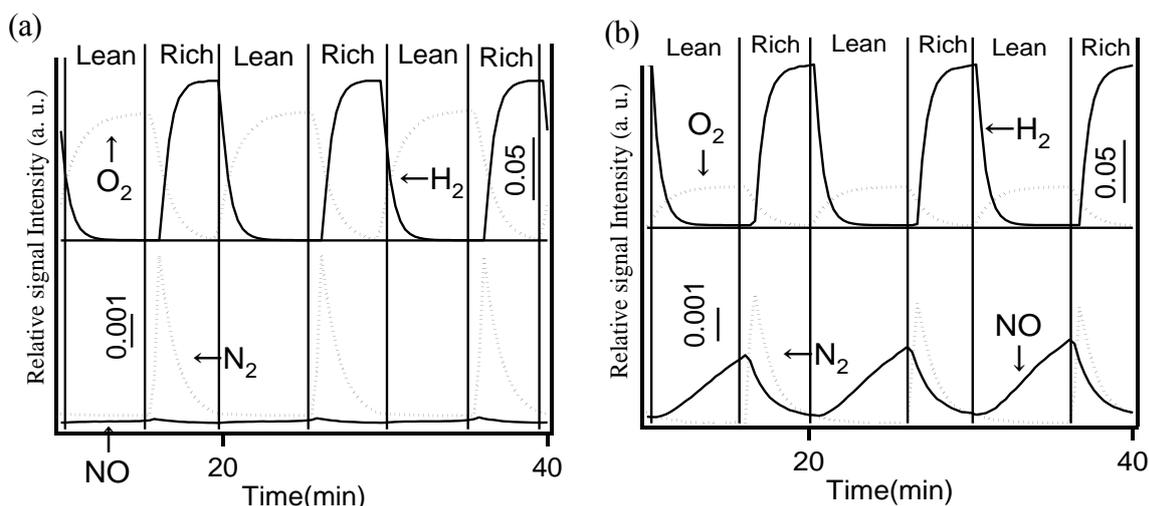


図3 Lean-rich サイクルテスト(350°C) : (a)KTN 担持触媒, (b)ST-01 担持触媒

KTN 担持触媒の場合には、XRD、XPS、FT-IR の結果から NO<sub>x</sub> 貯蔵状態において非常によく高分散した KNO<sub>3</sub> が担体表面を覆う状態が出現し、rich 状態ではバルクナノベルト構造の表面層に規則的なカリウム過剰層が形成し、両者間をカリウムイオンが容易に移動できる格子空間の存在が redox サイクルの迅速なレスポンスの実現を可能にしているものと考えられる。以上の結果から Pt-K/TiO<sub>2</sub> 触媒系で高性能 NSR 触媒を実現するために以下の三つの条件が必要なことを結論した。

- (1) 迅速な redox を実現するために Pt 粒子径の小さな高分散触媒の実現
- (2) カリウムイオンは貯蔵状態では KNO<sub>3</sub> となり、還元状態では均一な K 過剰層となる
- (3) カリウムイオンがバルク格子と表面層を迅速に移動できる特異な経路の存在

### 3. 研究計画

今後、EtOH-H<sub>2</sub>O 反応で更に選択的に H<sub>2</sub> 製造が可能な高効率改質触媒の創製と自動車排気ガス浄化触媒 K-Titanate ナノベルト系の更なる高性能化を目指す。

### 文献

- 1) W. Shen, A. Nitta, Z. Chen, T. Eda, A. Yoshida and S. Naito, J. Catal., (2011) 280, 161-167.

# ポリ酸塩 (POM) の多中心活性部位を活用した新しい触媒系の構築

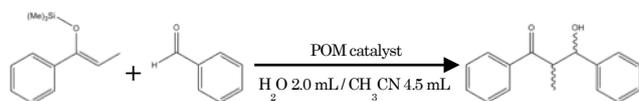
(理学研究科化学専攻) 野宮健司

## 1. はじめに

本研究は分子性の酸化物クラスターであるポリ酸塩 (POM: ポリオキシメタレート) の欠損型および飽和型の表面酸素原子の多中心活性部位を活用して、新しい触媒系の構築を目的にしている。これまでの進捗状況を以下に示す。

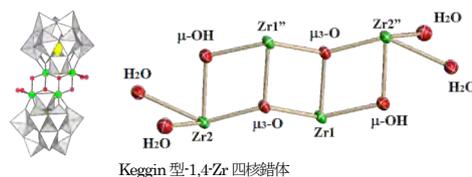
## 2. 欠損型ポリ酸塩の多中心活性部位を活用した複数のルイス酸点の構築と含水溶媒系での向山アルドール反応

欠損型ポリ酸塩中に複数のルイス酸点を構築し、含水溶媒均一系で向山アルドール反応に対して、活性の高いポリ酸塩触媒系を完成した。生成物のアルドール体の *anti*-選択性 (*anti*- : *syn*- = 80 : 20) に特徴があり、触媒の安定性は高く、5回再使用を繰り返した後も活性の低下は見られなかった。<sup>1)</sup>



(1) ポリ酸塩中に構築された複数のルイス酸点の構造: Keggin 型ポリ酸塩の 2 種類の三欠損種 (A-site 三欠損種および B-site 三欠損種) を前駆体にして、 $M = \text{Zr}^{\text{IV}}$  および  $\text{Hf}^{\text{IV}}$  の化合物を反応させて、2 つの Keggin 型 1,4-二欠損種または 1,2-二欠損種でサンドイッチされた 2 種類の  $M_4$  核クラスター錯体を得た。また合成条件の違いにより 2 つの Keggin 型ポリ酸塩 A-site 三欠損種でサンドイッチされた  $M$  三核クラスター錯体も得た。一方、2 つの Keggin 型ポリ酸塩の一欠損種でサンドイッチされた  $M$  二核錯体も合成した。また Dawson 型ポリ酸塩の一欠損種および三欠損種を前駆体にして  $M$  の単核錯体、二核錯体、四核錯体を合成した。いずれも元素分析、IR、TG/DTA、固体および溶液中の  $^{31}\text{P}$  NMR によりキャラクタリゼーションを行、単結晶 X 線構造解析により構造を決めた。これらの中で Dawson 型単核錯体を除いて、いずれも 2 つの欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされた  $M$  のクラスターカチオン錯体である。7 配位の  $M$  がルイス酸点として作用するが、 $\mu\text{-OH}$  や  $\mu_3\text{-O}$  の配位部位ではなく、水分子が配位子した  $M$  部位がベンズアルデヒドと交換して有効なルイス酸点として作用すると思われる。

(2) 触媒活性と立体選択性: 室温、水 (2 mL)/アセトニトリル (4.5 mL) の溶媒中、ポリ酸塩触媒 (0.025 mmol) を用い、ベンズアルデヒド (0.5 mmol) とシリルエノールエーテル (0.5 mmol) の 24 時間反応後のアルドール体の生成量を HPLC で定量した。Keggin 型 1,4-二欠損種による  $M$  四核錯体が最も高い活性を示した (収率 88%、TON 18)。また立体選択性は、どのポリ酸塩触媒を用いた場合も *anti*-選択性が高く (*syn*- : *anti*- = 12 : 88)、同じ反応機構で進行していると考えられる。



(3) 触媒的安定性: Keggin 型 1,4-二欠損種による  $M = \text{Zr}$  と  $\text{Hf}$  の四核錯体を用いて、

24 時間反応後に回収した触媒を再使用して 24 時間後の反応を調べた。4 回再使用まで各段階でのアルドール体を調べた。収率 (~88%)、TON (18)、syn- : anti-比 (12 : 88) に変化がなく、触媒的安定性が極めて高いことがわかった。

(4) ポリ酸アニオンの寄与 : 同じ M のクラスター構造を有する Keggin 型ポリ酸塩は Dawson 型ポリ酸塩よりも活性が高かった。高い anti-選択性には変りがなかった。Keggin 型の方が活性が高い点および anti-選択性が高い点から、中心の M クラスターのルイス酸点だけでなく、ポリ酸アニオン部分も機構に関与していると思われる。

(5) ピリジンおよび 2,6-ジ-tert-ブチルピリジンによる阻害効果 : Keggin 型 1,4-および 1,2-二欠損型ポリ酸塩でサンドイッチされた M の四核錯体および Dawson 型ポリ酸塩一欠損種の M 単核錯体について、ピリジン添加による反応の阻害効果が観測され、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン添加では阻害がみられなかった。従って本反応はルイス酸触媒反応といえる。

(6) 含水溶媒での均一系触媒作用 : 本研究は、含水溶媒系で進行する均一系の安定な触媒系が構築されているのが特徴である。

(7) 不斉向山アルドール反応への展開 : X 線構造解析で、Keggin 型 1,2-二欠損種でサンドイッチされた M<sub>4</sub> 核クラスターがキラル配置をとり、固体状態ではエナンチオマーとして存在していることがわかった。溶液中で適当な環境物質の存在下で触媒のキラリティを誘導すれば、不斉向山アルドール反応も可能である。

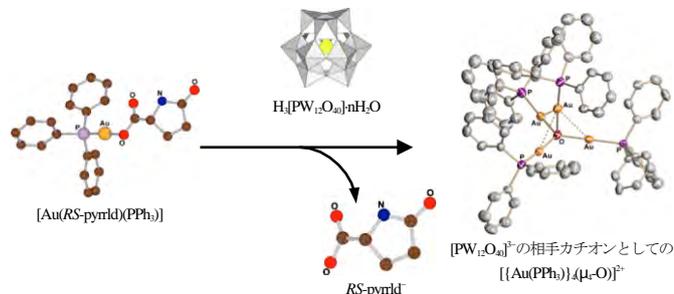
### 3. 飽和型ポリ酸塩をテンプレートとした超分子性ホスフィン金(I)クラスターの形成とジフェニルアセチレンの触媒的水和反応

飽和型ポリ酸塩表面の稜共有酸素原子の多中心活性部位をテンプレートとして、架橋酸素原子 ( $\mu_x\text{-O}$ :  $x=2-4$ ) を中心にもつ超分子性のホスフィン金(I)クラスターを構築する新しいルートを開発した。<sup>2,5)</sup> これはポリ酸塩に強く依存した反応であり、Schmidbauer らが開拓した元素(E)を中心とする金(I)クラスター (element-centered gold cluster  $[\text{E}(\text{AuL})_n]^{m+}$ ) 合成の従来法<sup>6,7)</sup> とは全く異なる新しい方法である。また  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスフィン金(I)の 4 核クラスターがポリ酸塩存在下でジフェニルアセチレンの水和反応に対して高い触媒活性を示すことを見いだした。ポリ酸塩なしではこの反応は進行しなかった。

(1) Keggin 飽和型ポリ酸塩フリーアシッド型  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と金(I)/カルボン酸/ホスフィン錯体  $[\text{Au}(\text{R,S-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{R,S-Hpyrrld}=2$ -ピロリドン-5-カルボン酸) の反応 :

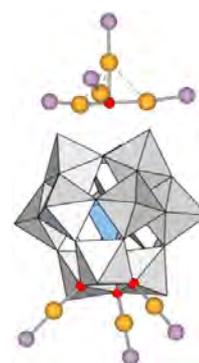
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の存在下で、錯体  $[\text{Au}(\text{R,S-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  からカルボン酸

配位子を脱離させると、 $\mu_4\text{-O}$  原子を含むホスフィン金(I)の 4 核クラスターカチオン種  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$  がポリ酸塩の相手カチオンとして形成される。最初に生成した単核種  $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}^+$  がポリ酸塩の稜共有酸素原子の多中心活性部位に一旦配位した後に、4 核クラ



スターの形成になるようである。

(2) ポリ酸塩の負電荷の効果：大きな負電荷をもつ Keggin 飽和型ポリ酸塩  $H_5[XW_{12}O_{40}]$  ( $X = Al, B$ ) と  $[Au(R,S\text{-pyrrld})(PPh_3)]$  の反応を調べた。金(I)4核クラスターカチオンと3つの単核種がポリ酸塩の表面酸素原子に配位した化学種が単離された。固体および溶液中の  $^31P$  MR から、これは4核クラスターカチオン種形成の中間状態を示す化合物と思われる。この反応では、飽和型ポリ酸塩の稜共有酸素原子の多中心活性部位が利用されている。

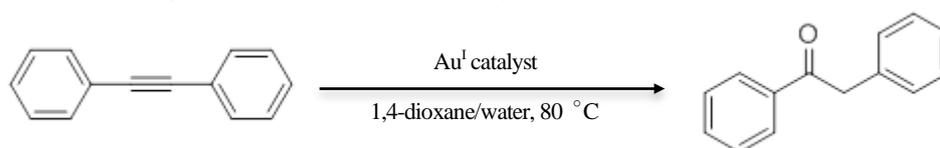


$[Au(PPh_3)]_4(\mu_4-O)-$   
 $[\alpha-AlW_{12}O_{40}\{Au(PPh_3)\}_3]$

(3) ポリ酸塩の酸性度の効果：ポリ酸塩のナトリウム塩  $Na_3[PW_{12}O_{40}]$  と  $[Au(R,S\text{-pyrrld})(PPh_3)]$  の反応を調べた。 $\mu_4-O$  を含む4核クラスターと  $\mu_3-O$  を含む3核クラスターが4本の金(I)-金(I)相互作用により縮合した7核クラスターカチオンが形成した。ポリ酸塩の酸性度が大きな影響を与えることがわかった。

(4) ホスフィン配位子の置換体の効果：金(I)錯体前駆体を  $[Au(R,S\text{-pyrrld})\{P(p\text{-RPh})_3\}]$  ( $R = Me, F$ ) にして反応を調べた。 $\mu-OH$  基で架橋された二種類の2核金(I)錯体の二量体カチオン (crossed edge dimer と parallel edge dimer) が形成された。ホスフィン金(I)クラスター形成にホスフィン配位子の置換基も大きな影響を与えることがわかった。

(5) ジフェニルアセチレンの触媒的水和反応：30°C、1,4-ジオキサン/水混合溶媒中でジフェニルアセチレンの水和反応を金(I)クラスター錯体存在下で調べた。ホスフィン金(I)4核クラスターを相手カチオンとするポリ酸塩 (Catalyst 1)、ホスフィン金(I)4核クラスター  $BF_4$  塩 (Catalyst 2)、ホスフィン金(I)3核クラスター  $BF_4$  塩 (Catalyst 3) を用いた。18時間の反応で Catalyst 1 は TON 137, Conversion 91.4% の高活性を示した。一方、ポリ酸塩単独および Catalyst 2、Catalyst 3 は殆ど活性を示さなかったため、金(I)4核クラスターにポリ酸塩が共存することが活性の発現に必須であることがわかった。



#### 4. ポリ酸塩ベースのジベンゾチオフェンの光酸化触媒

可視光照射による燃料油の脱硫反応の開発 (共同研究) として、ジベンゾチオフェンの酸化の水溶性光触媒として、イソポリ酸塩  $Na_4[W_{10}O_{32}] \cdot 8H_2O$ 、Evans-Showell 型ポリ酸塩  $Li_6[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}] \cdot 17H_2O$ 、Anderson 型ポリ酸塩  $Li_3[Co(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 15H_2O$  などを all inorganic composition の形で合成し、共同研究の堀研究室に提供した。

#### References

- (1) K. Nomiya et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, 86, 800.
- (2) K. Nomiya et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8247.
- (3) T. Yoshida et al., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 10085.
- (4) T. Yoshida et al., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 11418.
- (5) T. Yoshida et al., *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 1487.
- (6) H. Schmidbaur et al., *Nature*, **1995**, 377, 503.
- (7) H. Schmidbaur et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 370.

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

(工学研究科応用化学専攻) 引地 史郎

## 1. はじめに

生体内における炭化水素への酸素添加反応は、主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酸素添加酵素により触媒されている。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子的特性が制御された金属配位場(金属錯体)と、その周囲を取り巻く三次元空間反応場によりもたらされる。本研究では、これら酵素の特徴を取り入れて設計された高機能触媒、すなわち人工酵素の開発を目指している。具体的には、精密分子設計に基づく配位空間の制御を軸とした錯体分子触媒の開発と、無機材料と錯体触媒分子の複合化による新規固体触媒の開発を推進している。

本年度の研究では、前年度の研究において触媒反応中間体の検出・同定に世界で初めて成功したニッケル錯体触媒による過安息香酸(= *meta*-chloroperbenzoic acid; *m*CPBA)を酸化剤とするアルカン水酸化反応について、錯体触媒の精密分子設計に基づく反応機構解明を目指した研究を推進した。さらにこの反応系を不均一系反応に適用可能な固定化錯体触媒へと展開した<sup>1)</sup>。

## 2. 研究内容

### 2-1. ニッケル錯体触媒によるアルカン選択水酸化の反応機構の解明

置換基の導入により錯体金属中心の立体および電子的特性を自在に制御することが可能なキレート配位子 $\text{Tp}^{\text{R}}$ (図1)を有するニッケル(II)錯体を用いて、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、および反応中間体の検出・同定に基づく反応機構の考察を行なった。昨年度の研究で、触媒前駆体と*m*CPBAの反応により中間体であるニッケル(II)-アシルペルオキシド付加体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OOC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Tp}^{\text{Me}}]$ の検出には成功したが<sup>2)</sup>、単離には至らなかった。そこでニッケル(II)-アシルペルオキシ錯体の本質的な反応特性を理解することを目的として、金属支持配位子( $\text{Tp}^{\text{R}}$ )の分子設計によって、外部基質に対する反応性を維持したままアシルペルオキシ錯体の安定化を試みた。 $\text{Tp}^{\text{R}}$ 上の置換基の特性について精査し、適度な立体的かさ高さおよび電子吸引性に基づく安定化効果が期待され、さらには酸化耐性にも優れるトリフルオロメチル( $\text{CF}_3$ )基がニッケル中心を覆う $\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}}$ を選択した。その結果得られたアシルペルオキシ錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OOC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}}]$ は、基質不在であれば期待通り室温においても安定であり、X線単結晶構造解析による分子構造の決定に成功した(図2)<sup>3)</sup>。

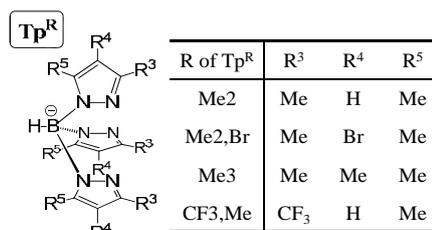


図 1.  $\text{Tp}^{\text{R}}$  配位子

単離したアシルペルオキシ錯体の様々な基質に対する酸化特性を速度論的解析および反応生成物分析により検討したところ、この錯体自体が1,4-シクロヘキサジエン等活性メチレン部位を有する基質から水素原子を引き抜くことが判明した。アシルペルオキシ錯体の消失速度は錯体濃度と基質濃度の両方に依存する2次反応であったが、一連の活性メチレン化合物に対する反応速度と、各基質のC-H結合解離エネルギーの間には相関はなく、立体障害が小さくニッケルに配位したアシルペルオキシドに接近しやすいと考えられる1,4-シクロヘキサジエンとの反応が最も速く進行した。したがってアシルペルオキシ錯体は、O-O結合を開裂することなく直接脂肪族炭化水素を酸化することが明らかとなった。その一方、シクロヘキサンを基質とした場合、対応する酸化生成物は得られたものの、アシルペルオキシ錯体の消失速度は錯体濃度のみ依存した1次反応であってシクロヘキサンの濃度には依存していなかった。これはC-H結合解離エネルギーが高い炭化水素の場合には、ニッケルに配位したアシルペルオキシドのO-O結合開裂により生じた高原子価ニッケル-オキシ(あるいはニッケル(II)-酸素ラジカル)種が活性種となっているものと考えられる<sup>2,3)</sup>。

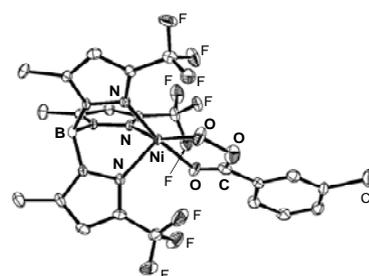


図2. Ni(II)-アシルペルオキシ錯体の分子構造

## 2-2. 固定化錯体触媒への展開

有機アジド基修飾メソ多孔性シリカゲル(SBA-N<sub>3</sub>)を用いて配位子固定化担体(図3)を調製し、これにニッケルイオンを導入した固定化錯体触媒 Ni/SBA\*-L-x を開発した<sup>4)</sup>。この配位子固定化担体では、その固定量が SBA-N<sub>3</sub>-x 調製時の有機アジド基の修飾量で決定されるために原料シラノールエステルの仕込み比 *x* (ケイ素のモル百分率)により制御でき、かつその分布がランダムであるという特徴を持つ<sup>5)</sup>。

調製した Ni/SBA\*-L-x において、ニッケルイオン担持量は配位子担持量に応じて異なり、*x* = 0.5~2 ではほぼ L : Ni = 1 : 1 であるのに対して *x* = 4 のものでは L : Ni = 2 : 1 に近くなった。

ところで SBA-N<sub>3</sub>-x に替えて *tert*-ブチルアジド(*t*BuN<sub>3</sub>)との反応により得た配位子 L<sup>Bu</sup> を用いて別途ニッケル錯体を合成したところ、条件に応じて L : Ni = 1 : 1 である [Ni(L<sup>Bu</sup>)(OAc)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)] (= Ni/L<sup>Bu</sup>) および L : Ni = 2 : 1 の組成からなる [Ni(L<sup>Bu</sup>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (= Ni/2L<sup>Bu</sup>) が得られた。両者の分子構造を解析したところ、どちらの錯体においてもトリアゾリル基はニッケルに配位していないことが判明し、Ni/SBA-L-x においても同様な錯体種が担体表面に形成されていることが推測された。

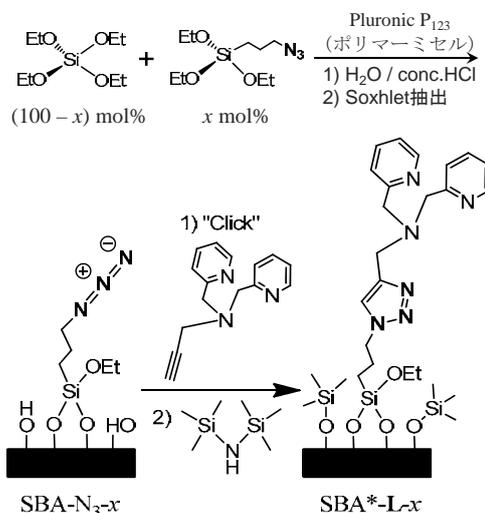
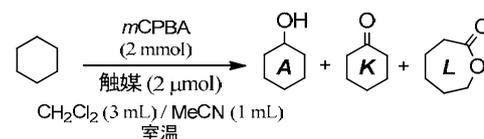


図3. クリック反応による配位子固定化担体の調製

これらの触媒について、触媒活性を比較したところ、固定化触媒では配位子担持量に応じて活性が異なっていた(表 1)。生成物の比率は配位子担持量によらず  $\text{Ni/L}^{\text{Bu}}$  の場合と大きく変化していないことから、反応メカニズムは同一であると考えられる。したがって配位子固定量が少ない場合 ( $x=0.5, 1.0, 2.0$ ) には、 $\text{Ni/L}^{\text{Bu}}$  と同様な孤立した錯体触媒活性点が構築されているために溶液中と同様な反応性を維持していたものの、配位子固定量が多い  $\text{Ni/SBA}^*\text{-L-4.0}$  では、 $\text{L} : \text{Ni}$  が 2 : 1 に近いことから、担体表面には不活性な錯体種  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  が多く形成しているものと考えられる(図 4)。ところで  $\text{L} : \text{Ni}=2 : 1$  である錯体  $\text{Ni}/2\text{L}^{\text{Bu}}$  は、液相均一系反応において反応速度は遅いものの  $\text{Ni/L}^{\text{Bu}}$  と同様な触媒活性を示したことから、溶液中では  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bu}})_2]^{2+}$  における  $\text{L}^{\text{Bu}}$  は置換活性であると考えられる。しかし  $\text{Ni/SBA}^*\text{-L-4.0}$  では  $\text{L}$  が担体に固定されたことで運動性が低下して平衡状態が大きく変化したために、担体表面に形成された  $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2+}$  は置換不活性で触媒活性点とはならないものと推測される<sup>4)</sup>。なお同一配位子によるコバルト触媒についても検討し、配位子固定密度と触媒活性の相関がニッケルの場合とは異なることを見出した。これは金属核に応じた安定な配位構造の違いによるものと考えられる<sup>6)</sup>。

表 1. 固定化 Ni 錯体の触媒活性



| 触媒                         | 反応時間 / h | TON |    |         |
|----------------------------|----------|-----|----|---------|
|                            |          | A   | K  | L       |
| Ni/TPA                     | 1        | 587 | 69 | no data |
| Ni/L <sup>Bu</sup>         | 1        | 599 | 56 | 25      |
| Ni/2L <sup>Bu</sup>        | 1        | 647 | 56 | 20      |
| Ni/SBA* <sup>-</sup> L-0.5 | 3        | 534 | 17 | 34      |
| Ni/SBA* <sup>-</sup> L-1   | 3        | 377 | 14 | 22      |
| Ni/SBA* <sup>-</sup> L-2   | 3        | 261 | 10 | 11      |
| Ni/SBA* <sup>-</sup> L-4   | 3        | 251 | 10 | 10      |

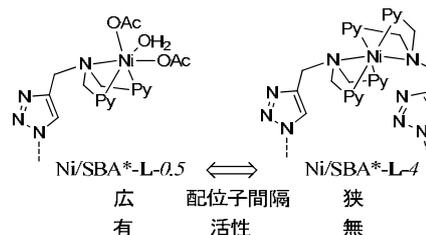


図 4. 担体表面錯体種の推定構造

### 3. 今後の研究計画

今後の研究課題としては、立体選択的水酸化の達成に向けた不斉配位子の開発や、固定化錯体触媒における活性点構造制御法の確立、さらには反応条件の最適化が挙げられる。また酸素分子を酸化剤として活用した反応プロセスに資する触媒開発<sup>7,8)</sup>、さらには可視光による金属錯体活性化を組み合わせた光酸化反応系の構築を目指す。

### 文献

- 1) 引地 史郎, 中澤 順, *化学工業*, **2013**, 64, 756.
- 2) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi and M. Akita, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 3346.
- 3) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada and S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6010.
- 4) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack and S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1191.
- 5) J. Nakazawa, B. J. Smith, and T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2750.
- 6) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta and S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 1197.
- 7) H. Komatsuzaki, A. Shiota, S. Hazawa, M. Ito, N. Miyamura, N. Miki, Y. Takano, J. Nakazawa, A. Inagaki, M. Akita and S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 1115.
- 8) A. Ikeda, K. Hoshino, H. Komatsuzaki, M. Satoh, J. Nakazawa and S. Hikichi, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 2377.

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

(理学研究科化学専攻) 堀 久男

## 1. はじめに

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

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

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルスルホン酸類（一般式  $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ）およびペルフルオロカルボン酸類（PFCA 類、 $C_nF_{2n+1}COOH$ ）、さらにはそれらの代替物質について、ヘテロポリ酸光触媒<sup>4-9)</sup>、ペルオキソ二硫酸イオン ( $S_2O_8^{2-}$ ) + 光照射<sup>10-12)</sup>、金属粉+亜臨界水<sup>13-15)</sup>、鉄イオン光触媒<sup>16)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 温水<sup>17,18)</sup>、酸素ガス+亜臨界水<sup>19)</sup>、 $S_2O_8^{2-}$  + 超音波照射<sup>20)</sup>等の手法により F までの分解、すなわち無機化を達成してきた。近年はフッ素系イオン交換膜<sup>21,22)</sup>、新規フッ素ポリマー<sup>23)</sup>、熱可塑性フッ素樹脂<sup>24)</sup>やフッ素系イオン液体<sup>25)</sup>の分解を行っている。さらには過塩素酸イオン<sup>26,27)</sup>を始めとする新規環境リスク懸念物質の分解・無害化や、水中からの希少金属の回収<sup>28,29)</sup>にも取り組んでいる。25年度は前年度に引き続き、「酸化タングステンとペルオキソ二硫酸イオンを用いた有機フッ素化合物の可視光分解反応」および「高温高压水を用いたフッ素系イオン液体の分解反応」を行った。さらには「光化学的手法による水中からのレニウムの回収」についても検討した。

## 2. 酸化タングステンとペルオキソ二硫酸イオンを用いた有機フッ素化合物の可視光分解

PFCA 類やそれらの誘導体を光触媒分解させた例は多数あるが、可視光照射で分解させた例は皆無であった。我々は有機フッ素化合物のうち、PFCA 類よりも生体影響が高く、最近になって環境中で検出されているフルオロテロマー不飽和カルボン酸類 ( $C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$ ) について、酸化タングステン光触媒を用いて可視光照射で分解させることを試みた。その結果、これらをアルゴン雰囲気中で  $S_2O_8^{2-}$  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<sup>30)</sup>。この反応では基質は酸化的に分解する。それにもかかわらず酸素ガスが共存すると分解の反応速度が低下した。これは、酸素ガスが存在すると系内に過酸化水素が生成し、基質の分解に必要な  $S_2O_8^{2-}$  や硫酸イオンラジカルが消費さ

れてしまうためであることが分かった。

### 3. 高温高压水と鉄系還元剤を用いたフッ素系イオン液体の分解反応

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のうち、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルキル基から成り立っている化合物である。これらは安定であることが特徴のイオン液体の中でも特に不燃性や耐薬品性、さらには電気化学特性に優れている。このため様々なエネルギーデバイスにおいて電解質材料として導入されつつあるが、分解処理方法は未だに確立されていない。本研究ではフッ素系イオン液体の陰イオンとして使用されるビス（ペルフルオロアルカンシルホニル）イミド類 $[(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-]$ について、高温高压水中で分解することを検討した。その結果、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ の場合、FeOを還元剤として用いることでFを最高で86%の収率で得ることができた<sup>25)</sup>。

### 3. 光化学的手法による水中からのレニウムの回収

レニウムはジェットエンジンやタービン用の超耐熱合金等に使用されている。しかしながらその資源量はレアメタル中で最も少なく、供給面で不安がある。また、精錬プロセスは複雑で、鉱物浸出液からの分離濃縮工程のコストが非常に高い。このため鉱物浸出液等からレニウムを簡易かつ効率的に回収することが求められている。

レニウムは水中では過レニウム酸イオン

$(ReO_4^-)$ として存在する。 $ReO_4^-$ は280 nm以下の光を吸収する。そこで水中の $ReO_4^-$ を光励起し、電子供与剤からの電子移動反応を起こして $ReO_3$ 等として沈殿分離することを検討した。その結果、電子供与剤として2-プロパノールを用いた場合に $ReO_4^-$ を $ReO_2$ および $ReO_3$ の混合物として水中から高効率に除去できることを明らかにした(図1)<sup>28,29)</sup>。

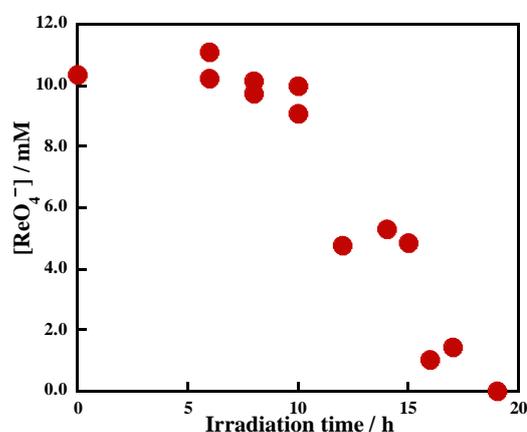


図1. 水中 $ReO_4^-$ 濃度の照射時間依存性

### 文献

- 1) 堀 久男ほか “フッ素樹脂の最新動向”、澤田英夫監修、シーエムシー、2013.
- 2) 堀 久男ほか、“国内外におけるPFOS/PFOAの最新規制動向と対応策”、技術情報協会、2008.
- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発” 水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 4) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 418-422.
- 5) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, S. Kutsuna, H. Einaga, T. Ibusuki, Appl. Catal. B: Environ. 2003, 46, 333-340.

- 6) H. Hori, E. Hayakawa, K. Koike, H. Einaga, T. Ibusuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 211, 35-41.
- 7) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 6118-6124.
- 8) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, *Appl. Catal. B, Environ.*, 2008, 82, 58-66.
- 9) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2011, 82, 1129-1134.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2383-2388.
- 11) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Water Res.*, 2007, 41, 2962-2968.
- 12) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 7692-7697.
- 13) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1049-1054.
- 14) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2008, 70, 800-806.
- 15) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, *Catal. Today*, 2012, 196, 132-136.
- 16) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Chemosphere*, 2007, 68, 572-578.
- 17) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 7438-7443.
- 18) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, *Catal. Today*, 2010, 151, 131-136.
- 19) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, *Chemosphere*, 2009, 77, 1400-1405.
- 20) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 141, 5-10.
- 21) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 464-471.
- 22) 堀 久男、“機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発”、高分子、2011, 60, 856-858.
- 23) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, *Chem Commun.*, 2013, 49, 6662-6664.
- 24) 堀 久男、坂本峻彦、吉川 遥、大村健太、藤田智行、森澤義富、第22回環境化学討論会（東京）、2013年7月、3-2E-7-1.
- 25) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.
- 26) H. Hori, T. Sakamoto, T. Tanabe, M. Kasuya, A. Chino, Q. Wu, K. Kannan, *Chemosphere*, 2012, 89, 737-742.
- 27) 堀 久男、“過塩素酸イオンの環境残留性と対策技術の研究動向”、ぶんせき、2013, 8, 458-463.
- 28) 堀 久男、吉村裕太、三森由紀、久米琴美、忽那周三、小池和英、2013年光化学討論会（松山）、2013年9月、2B07.
- 29) 堀 久男、“レニウムの回収方法”、公開特許公報 2013-221171.
- 30) H. Hori, A. Ishiguro, K. Nakajima, T. Sano, S. Kutsuna, K. Koike, *Chemosphere*, 2013, 93, 2657-2922.

# 金属間化合物助触媒/光触媒による新しい物質変換反応の開発

(工学研究科応用化学専攻) 松本 太

## 1. はじめに

近年、太陽光をより効率的に利用することができる新規可視光応答性光触媒材料の研究が盛んに行われている。例えば、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )のような伝導帯の低い材料でも表面に白金助触媒を担持すると酸素還元反応(ORR)が促進され高い光触媒性能を示すことが報告されている。<sup>1)</sup> 我々のグループでは、白金系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>2,3)</sup> そこで本研究では、有望な助触媒として金属間化合物を取り上げ、さらに光触媒上への固定法を工夫することにより助触媒側から光触媒反応の高効率化を行うことを目的とし、 $\text{WO}_3$  に金属間化合物ナノ粒子(NPs)を担持する方法を検討した。還元剤を用いて金属間化合物を担持する従来の方法に加え、光酸化還元反応機構を利用した酸化、還元反応サイトへの選択的金属間化合物の担持方法について検討した。

## 2. ランダム担持した金属間化合物助触媒/光触媒の合成と反応評価

Fig.1 に  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を触媒合成の出発物質とし、還元剤として  $\text{NaBH}_4$  を用いて合成した  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  および  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  の XRD 測定結果を示す。光触媒上への助触媒の固定量が 5 wt% の場合、Pt, PtPb に関するピークは非常に小さいが、 $\text{WO}_3$  のピーク以外にこれらの物質に該当する小さなピークが観察できることから、目的組成の触媒が担持されたと考えられる。また、TEM 像, XPS 測定結果からも触媒の存在を確認した。 $\text{WO}_3$  上での PtPb, Pt の合成過程において、 $\text{WO}_3$  の色が黄緑色から青色に変化する挙動が観察された。この色の変化は合成に用いた還元剤により還元された  $\text{WO}_3$  に起因すると推察されたため、大気下、 $100^\circ\text{C}$  で処理を行ったところ、助触媒担持  $\text{WO}_3$  は元の黄緑色を呈した。この処理の前後の XPS 測定を行ったところ、Fig.2 に示すように還元剤にさらされた場合にはタングステンの +6 価のピークに加えて、酸化数の減少を示すピークが現われているが、 $100^\circ\text{C}$  で処理をすることによって +6 価のピークのみになることが観察できた。これらの結果から合成後に熱処理を行うことで  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  を得られることを確認した。

Fig.3 に 0.1 wt% 担持  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  を用いた 450 nm の

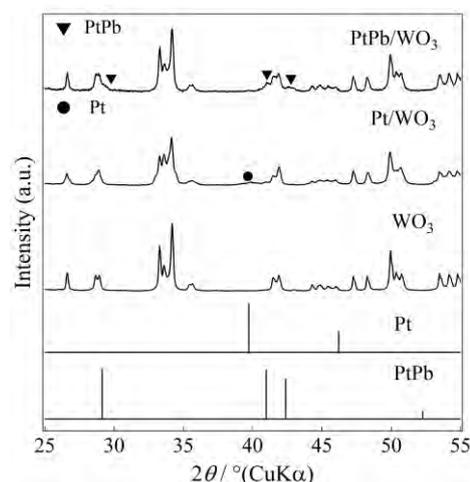


Fig.1 合成した  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  および合成に用いた  $\text{WO}_3$  の pXRD 測定結果.

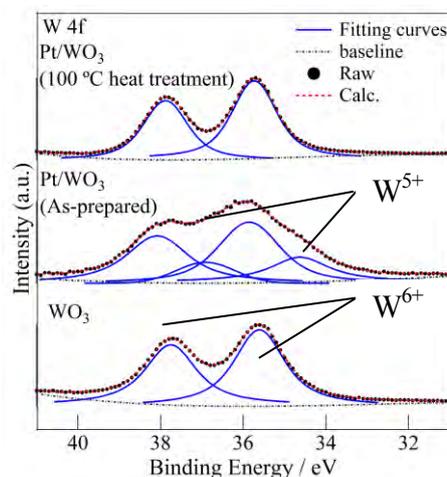


Fig.2 XPS 測定による  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  上のタングステンの熱処理に伴う酸化数の変化の検討.

光の照射下でのアセトアルデヒドの酸化分解(気相反応)における二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の生成量とアセトアルデヒド(AcH)の減少量の経時変化を示す。WO<sub>3</sub>においては、CO<sub>2</sub>の生成量は100 min 後付近から定常値に達する挙動を示すが、アセトアルデヒドの完全分解は500 ppm 付近であるため、完全分解には到達していない。一方、還元剤ルートで合成したPt/WO<sub>3</sub>, PtPb/WO<sub>3</sub>および光析出法により合成したPt/WO<sub>3</sub>(P.D.)はアセトアルデヒドの完全分解に近いCO<sub>2</sub>濃度まで上昇しているが、最速で完全分解を示す触媒はPtPb/WO<sub>3</sub>であることを見出した。また420 nm以上の波長の光を照射した酢酸の酸化分解

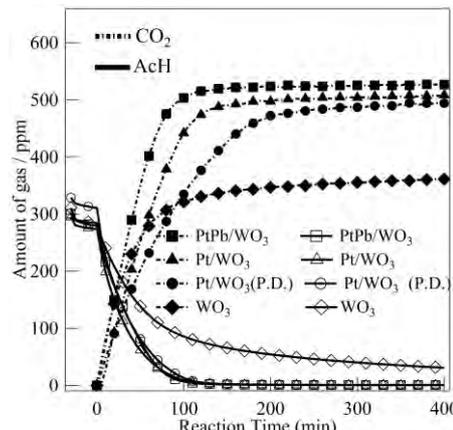


Fig.3 種々の光触媒サンプルのアセトアルデヒド分解における二酸化炭素生成量およびアセトアルデヒドの減少量の経時変化

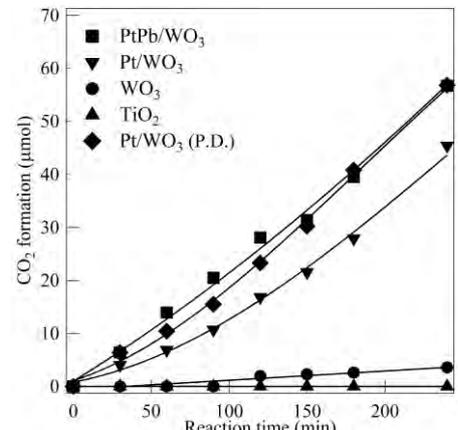


Fig.4 種々の光触媒サンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

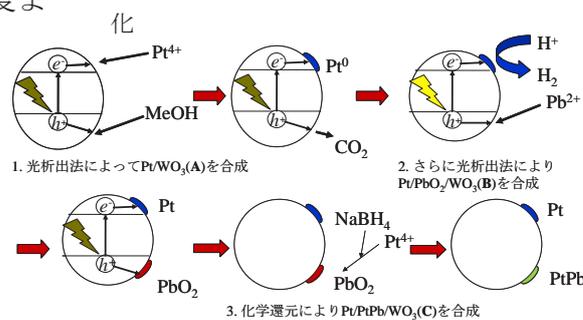


Fig.5 光触媒反応を用いて酸化サイトへ選択的にPtPbの助触媒担持を行うための合成スキーム

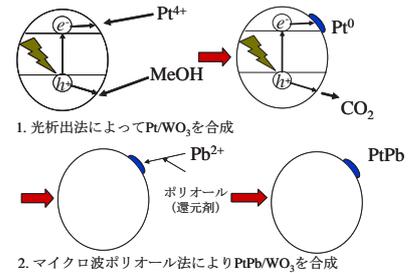


Fig.6 光触媒反応を用いて還元サイトへ選択的にPtPbの助触媒担持を行うための合成スキーム

(液相反応)においては、1 wt%PtPb/WO<sub>3</sub>が1 wt%Pt/WO<sub>3</sub>と同等の活性を示す結果が得られた(Fig.4)。これらの結果はWO<sub>3</sub>上に担持されたPtPb粒子が光触媒反応における酸素の還元反応とアセトアルデヒド・酢酸の酸化反応に対する優れた触媒能を持つことを示していると考察した。

### 3. 酸化サイト、還元サイトを利用した金属間化合物助触媒/光触媒の合成と反応評価

3.において化学還元法を用いてWO<sub>3</sub>表面に助触媒をランダムに固定したが、ここでは反応サイトに選択的に助触媒を固定することを検討した。Fig.5に示す合成スキーム中のサンプルA, B, Cを用いて酢酸の酸化分解反応を検討した結果を示

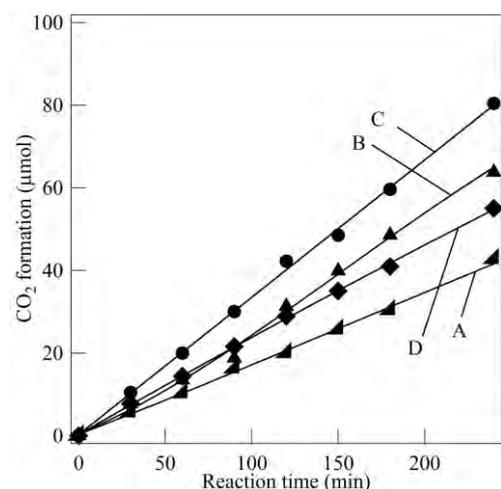


Fig.7 酸化反応サイトに助触媒担持を行った光触媒サンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化 (A) Pt/WO<sub>3</sub>, (B) Pt/PbO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, (C) Pt/PtPb/WO<sub>3</sub>, (D) Pt/Pt/WO<sub>3</sub>

す(Fig.7)。0.5 wt%の  $\text{PbO}_2$  の光析出による担持を行った試料(B)の光触媒活性は前駆体の  $\text{Pt}/\text{WO}_3$ (A)よりも高く、さらに  $\text{Pt}^{4+}$ イオンと還元剤を用いて  $\text{PbO}_2$  を  $\text{PtPb}$  に変化させた場合(C)は  $\text{CO}_2$  生成速度が  $20 \mu\text{mol/h}$  とより高い触媒活性が得られた。比較として、 $\text{PbO}_2$  に  $\text{Pt}$  を反応させた場合のサンプルにおける  $\text{Pt}$  元素の担持量の増加と同量の  $\text{Pt}$  を  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  に担持させた場合(D)においては、光触媒活性は  $\text{Pt}/\text{PtPb}/\text{WO}_3$  よりも下回った。このことから、サンプル C が高い活性を示したのは、単純な  $\text{Pt}$  の担持量の増加でなく、 $\text{PtPb}$  の形成によるものと考えることができる。Fig.8 に  $\text{PtPb}$  を還元サイトに固定したサンプル(合成方法 Fig.6)

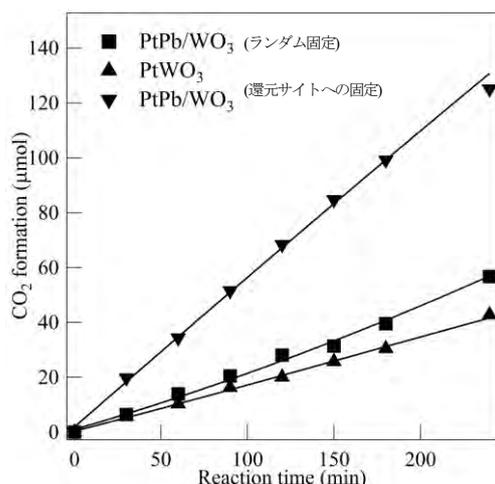


Fig.8 還元反応サイトに助触媒担持を行ったサンプルの酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

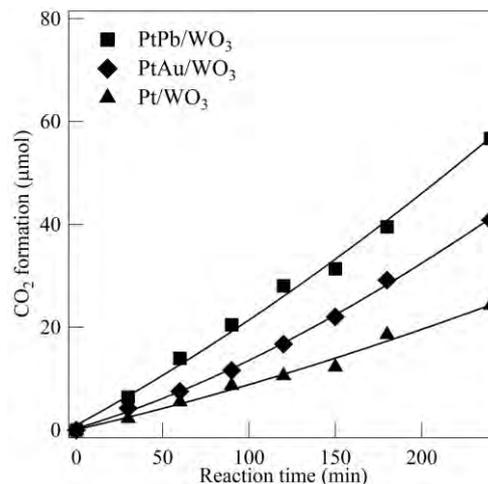


Fig.9  $\text{PtAu}/\text{WO}_3$  の酢酸分解における二酸化炭素生成量の経時変化

の酢酸の酸化分解反応の検討結果を示す。 $\text{Pt}/\text{WO}_3$  及びマイクロ波ポリオール法により還元サイトに  $\text{PtPb}$  を固定した  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  の  $\text{CO}_2$  生成速度は、それぞれ  $10.2$  及び  $33 \mu\text{mol/h}$  であり、 $\text{PtPb}$  が  $\text{Pt}$  よりも助触媒として効率的に機能していることが観測された。さらに、化学還元法によってランダムに  $\text{PtPb}$  を  $\text{WO}_3$  表面に固定した  $\text{PtPb}/\text{WO}_3$  の光触媒反応速度は  $15.7 \mu\text{mol/h}$  であり、化学還元法によって担持される場合よりも、選択的に還元サイトへ助触媒を担持させることによって光触媒活性が向上する結果が得られた。

#### 4. $\text{PtAu}/\text{WO}_3$ の合成及び光触媒活性評価

Fig.9 に  $\text{PtAu}/\text{WO}_3$  試料による酢酸の酸化分解反応測定の結果を示す。 $\text{PtAu}/\text{WO}_3$  は化学還元法により合成された  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  を上回る酢酸の酸化分解活性を示した。これらの結果から、金属間化合物ナノ粒子は助触媒として担持させた場合、 $\text{Pt}$  と同等、または  $\text{Pt}$  を上回る酢酸の酸化分解反応活性を示すことが観測され、電気化学反応で示されていた金属間化合物が持つ ORR の触媒活性は光触媒における ORR においても有効であることを見出した。また金属間化合物の担持方法を制御することによって、さらに光触媒活性を向上させることができることが観測できた。

#### 文献

- (1) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780, (2008). (2) F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo and H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B148 (2008). (3) H. Abe, F. Matsumoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5452 (2008).