

平成 27 (2015) 年度 研究成果
口頭発表論文等

口頭発表論文等リスト

国際学会（招待講演、全 7 件）

New Insights in Selective Oxidation Catalysis, Electrocatalysis and Catalysis of Biomass (Irsee VII Symposium)

Wataru Ueda

Synthesis and property of new all inorganic 3D porous POM

First International Symposium of Institute for Catalysis

– **Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society, Sapporo**

Wataru Ueda

Catalysis Science in Crystalline Complex Metal Oxides

25th Annual Saudi-Japan Symposium – 2015, Dhahran, Saudi Arabia

Wataru UEDA

Light alkane activation chemistry and technology using high dimensional crystalline complex metal oxide catalysts

The 17th Kuwait-Japan Joint Symposium Advancement in Petroleum Industries, Kuwait

Wataru UEDA

Evolution of Complex Metal Oxide Catalysts for Oxidative Conversion of Light Hydrocarbons

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA

上村大輔

Chemical Biology Fantasia

Energy Material Nanotechnology Meeting 2016, Orland USA (2016)

Futoshi Matsumoto

Application of Pt-based Ordered Intermetallic Nanoparticles to Electrocatalysts of Polymer Electrolyte Fuel Cells

Joint Symposium of 11th International Symposium on the Kanagawa University – National Taiwan University Exchange and Hiratsuka Symposium 2016, Kanagawa (2016)

Toshiaki Matsubara

Application of the ONIOM-Molecular Dynamics (MD) Method to Chemical Reactions

国際学会（一般講演、全 56 件）

EMBO Workshop on Microbial Sulfur Metabolism, Helsingor, Denmark (2015)

Hidehiro Sakurai, Masaharu Kitashima, Takaaki Ito, Kazuhito Inoue

Some Studies of the Function of the Components of Thiosulfate Oxidizing Multi-enzyme System from the Green Sulfur Bacterium *Chlorobaculum tepidum*

15th International Symposium on Phototrophic Prokaryotes, Tübingen, Germany (2015)

Hidehiro Sakurai, Hajime Masukawa, Masaharu Kitashima and Kazuhito Inoue

Our Efforts Toward Achieving Commercially Viable Large-scale Photobiological Hydrogen Production by Cyanobacteria

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

Inactivation on Mo-type Nitrogenase and Selective Expression on V-type Nitrogenase Activity of the Heterocystous Cyanobacteria

International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, Sapporo

Zhenxin ZHANG, Masahiro SADAKANE, Toru MURAYAMA, Wataru UEDA

Synthesis and characterization of a new ϵ -Keggin polyoxometalate-based fully-inorganic microporous crystalline oxide

Toru MURAYAMA, Jun HIRATA, Wataru UEDA

1-003 Microporous and Mesoporous Property of Octahedra based W-M-O (M=Ti, Zr, Nb, Ta) Complex Metal Oxide and their Catalytic Activity as Solid Acid

VII European Congress on Catalysis, Kazan, RUSSIA

Yoshida A., Takasaka T., Ebi Y., Sato R., Naito S., Ueda W.

Oligopeptide Modified Mesoporous Silica Catalysts for Direct Aldol Reaction

ISO-OP20 Ishikawa Satoshi I.

Ishikawa S.I.1, Kobayashi D.K.1, Konya T.K.1, Ohmura S.O.1, Murayama T.M.1,
Yasuda N.Y.2, Sadakane M.S.3, Ueda W.U.1

Redox Treatment of Orthorhombic $\text{Mo}_2\text{V}_{11}\text{O}_{12}$ and Relationships between the
Crystal Structure, Microporosity and Catalytic Performance for the Selective Oxidation
of Ethane

3rd International Congress on Catalysis for Biorefineries (CatBior)

Wataru Ueda

Biomass Conversion with Structural Solid Catalysts Based on Abundant Materials

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015) 2015, Honolulu, Hawaii, USA

Akihiro Yoshida, Yoshinori Mori, Shuichi Naito, Wataru Ueda

Hydrogen storage materials composed of lithium hydride and conjugated
macromolecules

Shota Tsurumi, Miyabi Mizoguchi, Akihiro Yoshida, Wataru Ueda

Investigation of hydrogen storage and release mechanisms on lithium
hydride-polyaniline composite

阿部孝宏、宮本憲二、榊原康文、内藤隆之、上村大輔

Isolation of a pigment from a metagenomic library derived from the marine sponge
Halichondria okadai

小林里美、川添嘉徳、上村大輔

Studies on the search for bioactive substances from marine organisms

鈴木智也、川添嘉徳、上村大輔

Study on the search for natural products from dinoflagellate which inhibit protein
kinase GSK-3 β

Kazuhiko Kondo, Koichi Iketani, Akira Ono, Hisao Saneyoshi

Reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides

Yuki Hiyoshi, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Akira Ono, Hisao Saneyoshi

Use of 4-nitrobenzyl group for the development of therapeutic oligonucleotide

Tatsuya Kawamoto

Photooxidation of cyclometalated palladium complexes to the corresponding sulfinato
species

Takuma Kitamura, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto

Dinuclear acetato-bridged palladium(II) complexes for photoreductive production of
hydrogen

Yin-Nan Yan, Tatsuya Kawamoto

Hydrogen production from water under visible light using tetranuclear metal (Pd and Ni) complexes

Saki Mikami, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto, Takahisa Ikeue, Makoto Handa

Synthesis and electronic structure of dirhodium(II, III) complex with benzamidinato as bridging ligand

Takashi Shimodaira, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto

Dinuclear nickel complex modeling the functions of nickel superoxide dismutase

Yusuke Kataoka, Natsumi Yano, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa

Paddlewheel-type dirhodium tetracarboxylate complexes as catalyst for photochemical hydrogen evolution from water

Natsumi Yano, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa

Highly efficient photochemical reduction of water using anchor-shape dinuclear rhodium complexes

Ryohei Fijita, Yusuke Kataoka, Tatsuya Kawamoto, Makoto Handa

New Hf-oxide based metal-organic frameworks with size selective gas adsorption properties

Satoshi Inoue, Yusuke Kataoka, Makoto Handa, Tatsuya Kawamoto

Interconversions of non-innocent-type and Schiff base nickel complexes acting as efficient water reduction catalysts

S. Matsunaga, Y. Inoue, and K. Nomiya

Open-Dawson polyoxometalate containing mixed-valence trimanganese cluster

H. Arai, T. Yoshida, and K. Nomiya

Hydration of Diphenylacetylene Catalyzed by Phosphane-gold(I) Cationic Species Stabilized with Polyoxoanion

Y. Inoue, T. Ohtaki, S. Matsunaga, and K. Nomiya

Open-Dawson Polyoxometalates Containing Tetraaluminum, Tetragallium and Decaindium Hydroxide Clusters

Yuto Hayashi, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Aerobic alkane oxidation catalysis of iron and cobalt complexes with scorpionate ligands

Takashi Izumi, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Alkane Oxygenation Catalysis of Nickel Complexes with Oxazoline-based Bidentate and Tridentate Ligands

Toshiki Nishiura, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Characterization of mononuclear non-heme cobalt(III) dioxygen complexes with N5 donor sets

Jun Nakazawa, Frédéric Oddon, Shiro Hikichi

Characterization of mononuclear nonheme iron(III) superoxo and hydroperoxo complexes with N5 donor set

Shiro Hikichi, Jun Nakazawa,

Construction of non-heme iron oxygenases-mimicking active sites on mesoporous silica supports

Kengo Sakamaki, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Development of homogeneous and heterogeneous nickel complex catalysts based on triazolyl-BOX ligands and their catalytic activities toward alkane oxidation with *m*CPBA

Kosuke Takamura, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Development of multi-functionalized poly(oxazolinyl)borate ligands and characterization of their nickel(II) complexes

Shuhei Ishikawa, Akihiro Yoshida, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi, Shuichi Naito

Effect of Sn addition on the conversion reaction of ethanol to the C4 compounds over Ru/Al₂O₃ catalyst

Toshiaki Nozawa, Akihiro Yoshida, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi, Shuichi Naito

Hydrogen production by aqueous phase reforming reaction of acetic acid over supported ruthenium catalysts

Tomoki Hakeda, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Preparation and catalytic oxidation properties of Au nanoparticles catalysts immobilized on thiol functionalized mesoporous materials

Frédéric Oddon, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Reactivity of Nickel-Acylperoxo Complexes

Hisao Hori, Akihiro Takahashi

Efficient decomposition of perfluorinated ionic liquid anions to fluoride ions in subcritical and supercritical water

Toyokazu Tanabe, Wataru Miyazawa, Takao Gunji, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi, Futoshi Matsumoto

Site-selective Pt-Pb nanoparticles deposition on TiO₂ nanorod photocatalyst for acetic acid oxidative decomposition under UV-Vis irradiation

Toyokazu Tanabe, Masanari Hashimoto, Arockiam Jeevagan, Takao Gunji, Shingo Kaneko, Hideki Abe, Futoshi Matsumoto

Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous methanol solution using mixed-valence Sn₃O₄ under visible light irradiation

The 42th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC2015), Himeji (2015)

Hisao Saneyoshi, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Yuki Hiyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono

“Reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides”

Hidetaka Torigoe, Kanako Deguchi, Tetsuo Kozasa, Akira Ono

“Thermodynamic properties of the specific interaction between metal ion and mismatched base pair”

Yoshinari Tada, Takenori Dairaku, Itaru Okamoto³ Hisao Saneyoshi, Yoshiyuki Tanaka, Akira Ono, Jiro Kondo

“Structure of C-Ag(I)-C metallo base pair in RNA duplex”

Thoru Sugawara, Yuki Ando, Shion Tanisaki, Shogo Tanakashi, Akane Kumagai, Hisao Saneyoshi, Akira Ono

“Formations and stabilities of metal ions mediated base pairs in duplexes with various sugar-phosphate backbone structures”

Kanako Deguchi, Akira Ono, Hidetaka Torigoe

“Specific interaction between Ag⁺ and mismatched pyrrolo-dC-modified duplex DNA and its application to SNP detection”

Ayami Yaguchi, Ryo Akiba, Akira Ono, Hidetaka Torigoe

“Interaction between metal ion and mismatched thiothymine-modified duplex DNA”

Metals in Biology in Wako, Wako, Japan (2015)

Jun Nakazawa, Frédéric Oddon, Shiro Hikichi

Reactivity of Nickel-acylperoxo Complexes

Frédéric Oddon, Yosuke Chiba, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

Characterization of a Diamagnetic Iron(III)-Superoxo Complex Supported by a Five Azolyl Donor Set

7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7), Tokyo, Japan (2015)

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Kenta Ohmura, Haruka Yoshikawa, Tomohisa Seita, Tomoyuki Fujita, Yoshitomi Morizawa

Efficient-Oxygen Induced Decomposition of Melt-Processable Fluoropolymers in Subcritical and Supercritical Water

21st International Conference on Fluorine Chemistry, Como, Italy (2015)

Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Kenta Ohmura, Haruka Yoshikawa, Tomohisa Seita, Tomoyuki Fujita, Yoshitomi Morizawa

Efficient-Oxygen Induced Decomposition of Melt-Processable Fluoropolymers in

Subcritical and Supercritical Water

66th Annual meeting of International Society of Electrochemistry, Taipei, Taiwan, (2015)

Shingo Kaneko, Yuichi Sato, Futoshi Matsumoto, Junwei Zheng, Decheng Li
Size-regulated Precursor-Based Synthesis of Lithium-Rich Layered Cathode Material
Deriving High Rate Capability

227nd Meeting of ECS, Chicago, USA (2015)

T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, K. Sasaki, A. J. Jeevagan
Enhanced Oxygen Reduction Reactions and Stable Long-term Activity on
TiO₂-supported Dealloyed PtCu Nanoparticles in Acidic Aqueous Solutions

**Joint Symposium of 11th International Symposium on the Kanagawa University –
National Taiwan University Exchange and Hiratsuka Symposium 2016, Kanagawa
(2016)**

Tomoyoshi Ito and Toshiaki Matsubara
ONIOM-MD Study of the Nucleophilic Substitution Reaction at the Si Atom
Satoru Shimada and Toshiaki Matsubara
ONIOM-MD Study of the Reaction Mechanism of Amide Bond Cleavage

**The 9th International Congress of Comparative Physiology and Biochemistry,
Kraków, Poland (2015)**

S. Kotaka, N. Tsutsui, T. Ohira
cDNA cloning of two crustacean female sex hormones from the kuruma prawn
Marsupenaeus japonicus

国内学会（招待講演、全 11 件）

**2015年度 第3回千葉工大フォーラム 生命システム原材料 起源と進化、津
田沼**

井上和仁

光合成細菌とシアノバクテリア-原核光合成生物と比較研究から考える光合成
の初期進化-

第 12 回 JST さきがけ「光エネルギーと物質変換」研究領域会議特別講演、八王子

井上和仁

シアノバクテリアおよび紅色細菌のニトロゲナーゼに基づく光生物学的水素生産

第14 回国際バイオテクノロジー展 (2015)、東京

上村大輔

抗肥満薬リードの提案

公益財団法人 山田科学振興財団 (2015)、東京

上村大輔

天然物化学の新展開

京滋宮陵会 (2015)、京都

上村大輔

生命のアイデアを化学する

フィッシャー祭講演 (2015)、大阪

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

岩手高校生講演会 (2015)、岩手

上村大輔

海洋生物に医薬リードを求めて

宮陵会神奈川県ブロック (2015)、横浜

上村大輔

生命のアイデアを化学する

136 回日本薬学会年会 (2016)、横浜

上村大輔

抗肥満薬リードを求めて

創剤フォーラム第 21 回シンポジウム (2015)、熊本

小野晶

プロドラッグ開発を目的とする合成核酸の保護と修飾

日本学術振興会フッ素化学第155委員会第101回研究会 (2015)、京都

堀 久男

機能性有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの分解・再資源化反応の開発

国内学会（一般講演、全 112 件）

第 17 回マリンバイオテクノロジー学会大会 (2015)、東京

櫻井英博、北島正治、佐藤剛、花本光、増川一、永島咲子、永島賢治、井上和仁

シアノバクテリア、紅色光合成細菌のニトロゲナーゼを利用した水素生産と屋外条件下での活性評価

日本植物学会第 79 回大会 (2015)、新潟

北島正治、花本光、増川一、櫻井英博、井上和仁

模擬太陽光照射装置によるシアノバクテリアの屋外での水素生産性の評価

藍藻の分子生物学 2015 (2015)、木更津

増川一、櫻井英博、井上和仁

ヘテロシスト形成の頻度増加による水素生産性の向上

第35回水素エネルギー協会大会(2015)、東京

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

シアノバクテリアおよび紅色細菌のニトロゲナーゼに基づく光生物学的水素生産の持続性と太陽光利用効率改善に向けた遺伝子工学的諸改良と培養条件の検討

第38回日本分子生物学会・第88回日本生化学会大会合同大会BMB2015 (2015)、神戸

井上和仁

原核光合成生物のゲノム中にみられる光合成関連遺伝子の存在様式と光合成の進化過程

第57回日本植物生理学会年会 (2016)、盛岡

Kenji Nagashima, Andre Vermeglio, Sakiko Nagashima and Kazuhito Inoue

A novel membrane-bound multi-heme cytochrome *c* potentially functioning in photosynthetic cyclic electron transport chain of the purple bacterium, *Rubrivivax gelatinosus*

Masaru Kono, Masaharu Kitashima, Yoshihiro Suzuki, Kazuhito Inoue and Ichiro Terashima

A mechanism of photosystem-I photoinhibition by short-pulsed fluctuating light and its suppression by far-red light illumination

Hajime Masukawa, Hidehiro Sakurai, Kazuhito Inoue

Mutants with increased heterocyst frequencies in *Anabaena* sp. PCC 7120 enhance photobiological hydrogen production

Hidehiro Sakurai, Hajime Masukawa, Takeshi Sato, Hikaru Hanamoto, Masaharu Kitashima, Sakiko Nagashima, Kenji VP Nagashima, Evgeny Shastik, Tatyana Laurianavichene, Gavrishcheva, Anatoly Tsygankov, Kazuhito Inoue

Some schemes for improvement in activity and for cost reduction of photobiological hydrogen production by cyanobacteria and purple bacteria

The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers (IEICE)

2016年総合大会 (2016)、福岡

松下岳史、鈴木 温、井上和仁、安積良隆、山口栄雄

振動法によるDNA増幅

第58回石油学会年会/第64回研究発表会、タワーホール船堀

元木裕太, 村越恵里佳, 吉田曉弘, 上田 渉

層状構造ニオブ酸・タンタル酸のcarbonyl-ene反応における酸触媒特性

中村陽一, 村山 徹, 清水研一, 上田 渉

V2O3およびMoO2触媒を用いた分子内水素移行反応によるジオール類転換反応

鶴見翔太, 溝口 雅, 吉田曉弘, 上田 渉

ポリアニリンと金属水素化物からなる新規水素吸蔵材料における水素放出機構の検討

第116回触媒討論会 (2015)、三重

元木裕太、 林愛理、村越恵里佳、吉田曉弘、上田渉

高次構造酸化ニオブ及び酸化タンルの合成とその水中ルイス酸触媒能

ZHANG, Zhenxin、MURAYAMA, Toru、SADAKANE, Masahiro、UEDA, Wataru

Ultrathin Inorganic Molecular Nanowires based on Transition metal oxides

石川理史、 DANIEL, Jones、SARWAT, Iqbal、DAVID, Morgan、DAVID, Willock、

JONATHAN, Bartley、JENNIFER, Edwards、村山徹、清水研一、上田渉、GRAHAM, Hutchings

Cu-Zr-O触媒を用いたレブリン酸の水素化反応およびその触媒活性部位

吉田曉弘、鶴見翔太、溝口雅、上田渉

ポリアニリンとアルカリ金属水素化物の複合体による水素吸蔵

石川修平、吉田曉弘、中澤順、引地史郎、内藤周弐

Ru-Sn/Al₂O₃触媒におけるエタノールからのC₄化合物への成反応における選択性の支配因子解明

野澤寿章、吉田曉弘、中澤順、引地史郎、内藤周弐

酢酸水溶液による選択的水素生成反応のため触媒活性点構造

羽毛田知輝、中澤順、引地史郎

チオール基修飾メソポラス担体へのAuナノ粒子の固定化と酸触媒活性の検討
中水彩可、中澤順、引地史郎

トリス(ピラゾリル)ボレート配位子を用いた固定化錯体触媒の開発

第45回石油・石油化学討論会・名古屋大会

石川理史、村山 徹、田代雅也、Z. Zhenxin、吉田曉弘、上田 渉

構造規定剤を用いて合成した三方晶Mo-V-M-O (M = Fe, W) のエタンおよびア
クロレイン選択酸化活性

吉田曉弘、長谷川 岳、高坂俊宏、上田 渉

オリゴペプチド固定化メソポーラスシリカ触媒の不斉アルドール反応特性

元木裕太、吉田曉弘、上田 渉

高次構造酸化ニオブ・酸化タンタルの酸触媒機能解析

Z. Zhang、定金正洋、村山 徹、吉田曉弘、上田 渉

Ultrathin inorganic molecular nanowires based on polyoxometalates

第9回触媒劣化セミナー

上田 渉

レドックス機能をもつ細孔性複合酸化物結晶のアルカン選択酸化触媒能

新規素材探索研究会第14回セミナー (2015)、横浜

小林里美、川添嘉徳、上村大輔

海洋生物由来の生理活性物質探索

鈴木智也、矢部丈登、川添嘉徳、上村大輔

藻類由来の生物活性物質の探索

第57回天然有機化合物討論会 (2015)、横浜

犬塚俊康、川添嘉徳、小林里美、松本理恵、矢部丈登、大村幸和、上村大輔
特異な構造の生物活性物質 yoshiazole および haebaruol

日本化学会第96春季年会 (2016)、京田辺

阿部孝宏、宮本憲二、榊原康文、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の解析
小林里美、犬塚俊康、中西芙美香、川添嘉徳、金沢謙一、上村大輔
海洋生物由来の生物活性物質探索
鈴木智也、川添嘉徳、上村大輔
水圏生物由来の生物活性物質の探索
實吉尚郎・池谷浩一・近藤一彦・日吉祐貴・岡本到・小野晶
生体内還元環境下で脱保護される保護基の開発とプロオリゴヌクレオチドへの展開
三上沙紀、片岡祐介、川本達也、御厨正博、半田真
ハロゲンを軸位に有するベンズアミジナート架橋ロジウム(II,III)二核錯体の結晶構造と磁氣的相互作用
矢野なつみ、片岡祐介、川本達也、半田真
Anchor型ロジウム二核錯体による高効率な水素発生反応と反応メカニズム研究
井上慶祐、下平峰、井上哲、片岡祐介、川本達也
シクロメタル化パラジウム錯体の光増感作用
両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司
N-複素環カルベン(NHC)六脚配位子による銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性
井上雄介、松永諭、野宮健司
バナジウム(V)またはバナジウム(IV)を導入した open-Dawson 型ポリオキシメタレート
の合成と分子構造
星野貴弘、松木悠介、野宮健司
Ca²⁺イオンで架橋された新規チタン三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の分子構造
増田佳奈、松永諭、野宮健司
アルカリ土類金属イオンを対カチオンに用いたチタン(IV)二置換 Dawson 型ポリ酸塩
単量体の多量化
吉水巧巳、井上雄介、松永諭、野宮健司
シランカップリング剤を用いた open-Dawson 型ポリオキシメタレートへの有機
官能基の導入
船越敦匡、一ノ瀬智弘、高倉章、野宮健司
Zr(IV)含有ポリ酸塩(POM)をルイス酸触媒とした含水混合溶媒中での向山アル
ドール反応
和泉崇、中澤順、引地史郎

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

酒巻健吾, 中澤順, 引地史郎

ビスオキサゾリンを配位子とする固定化 Ni 錯体触媒の開発とそのアルカン酸化触媒活性

西浦利紀, 千葉洋輔, 中澤順, 引地史郎

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

Hisao Hori, Hiroki Saito

Efficient Decomposition of a New Fluorochemical Surfactant: Perfluoroalkyl Disulfonate to Fluoride Ions in Subcritical and Supercritical Water

Shohei Wachi, Taizo Sano, Hisao Hori

Visible-light Induced Decomposition of Monoethanolamine in Water with Graphitic Carbon Nitride

Yuki Furusawa, Hisao Hori

Oxidative Decomposition of Fluoropolymer PCTFE Using Supercritical and Subcritical Water

第 1 回核酸医薬学会 (2015)、京都

實吉尚郎・池谷浩一・近藤一彦・日吉祐貴・岡本到・小野晶

細胞内還元条件で脱保護される保護基の開発とプロオリゴヌクレオチドへの応用

第 9 回バイオ関連化学シンポジウム (2015)、熊本

日吉 祐貴・小野 晶・實吉 尚郎

4-ニトロベンジル基で保護されたチミン残基を有するオリゴヌクレオチドの合成とニトロレダクターゼによる脱保護

第 69 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (2015)、横浜

日吉祐貴・小野晶・實吉尚郎

4-ニトロベンジル基で保護されたチミン残基を有する DNA の合成とニトロレダクターゼによる脱保護

錯体化学会第65回討論会 (2015)、奈良

井手雄紀、池上崇久、片岡祐介、中村幹夫、吉岡大輔、御厨正博、川本達也、半田真

ホルムアミジナートイオンを架橋配位子とするロジウムニ核錯体の構造および動的挙動における研究

三上沙紀、片岡祐介、川本達也、御厨正博、半田真
ベンズアミジナート架橋ロジウム(II,III)二核錯体の磁氣的性質における置換基効果
下平峰、川本達也
NiSODのモデル錯体の合成と触媒作用
北村匠磨、片岡祐介、川本達也
シクロメタレート型パラジウム(II)錯体の合成と水の光還元触媒作用
矢野なつみ、片岡祐介、川本達也、半田真
フェナントロリンが配位したHalf-Paddlewheel型ロジウム二核錯体による水の光還元反応
片岡祐介、矢野なつみ、三上沙紀、川本達也、半田真
触媒活性なロジウム二核骨格を有するポリヘドロン状多核金属錯体の合成
巖寅男、宮川勝也、川本達也
可視光を利用したシクロメタル化パラジウム(II)錯体触媒による水からの水素発生
井上哲、矢島典明、片岡祐介、半田真、川本達也
レドックス活性ニッケルおよびコバルト錯体を用いた可視光による水からの水素製造
両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司
N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性
新井 秀和、畑山 亮史、吉田 拓也、野宮 健司
Keggin型ポリ酸塩で安定化されたホスファン金(I)カチオン種によるアルキンの水和反応
井上 雄介、松永 諭、野宮 健司
混合原子価 Mn クラスターを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートと Ce^{IV} の反応による異種金属の段階的導入
長島 江里、吉田 拓也、松永 諭、野宮 健司
ポリオキソメタレート(POM)をテンプレートとした *p*-Cl 置換ホスファン金(I)単核種のクラスター化とポリオキソアニオンの効果
一ノ瀬 智弘、松井 敬祐、野宮 健司
二核 Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした 30%過酸化水素による立体選択的なオレフィンのエポキシ化反応
萩 圭佑、小嶋啓喬、保田裕太、長島江里、吉田拓也、野宮健司、堀 久男
デカタングステートを用いた油中ジベンゾチオフェンの酸化除去
西浦利紀、千葉洋輔、中澤順、引地史郎
N5 ドナーセットに保持された単核コバルト(III)酸素錯体の反応性
高村宏輔、中澤順、引地史郎

多官能基化ポリオキサゾリニルポレート配位子の開発とそのニッケル錯体形成能

林優人, 千葉洋輔, 中澤順, 引地史郎

非ヘム金属酵素モデル錯体の酸素酸化触媒活性の検討

荻 圭佑、小嶋 啓喬、保田 裕太、長島 江里、吉田 拓也、野宮 健司、堀 久男
デカタンゲストを用いた油中ジベンゾチオフェンの酸化除去

日本防菌防黴学会第42回年次大会 (2015)、千里ライフサイエンスセンター
両角宗一郎、坂元亮介、力石紀子、野宮健司

N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性

第5回 CSJ 化学フェスタ 2015 (2015)、タワーホール船堀

両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司

4つの *N*-複素環カルベン Ag(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

新井秀和、畑山亮史、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩で安定化されたホスファン金(I)カチオン種を触媒としたアルキンの水
和反応

井上雄介、松永諭、野宮健司

混合原子価 Mn クラスターを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートを出発錯体とした異種金属の段階的導入

長島江里、吉田拓也、野宮健司

ポリ酸塩をテンプレートとした *p*-置換ホスファン金(I)クラスターの形成とポリ酸アニオンの効果

星野貴弘、松木悠介、野宮健司

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成と構造解析

一ノ瀬智弘、松井敬祐、野宮健司

二核 Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした 30%過酸化水素によるスチルベン、 β -メチルスチレンの立体選択的なエポキシ化

増田佳奈、松永諭、野宮健司

α_1 -チタン(IV)二置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の対カチオンによる多量化の制御

橋本真成、田邊豊和、谷川龍弘、郡司貴雄、金子信悟、阿部英樹、松本 太
水分解を指向した可視光応答型 Sn 酸化物光触媒の合成と触媒活性

第48回酸化反応討論会 (2015)、京都

和泉崇, 中澤順, 引地史郎

オキサゾリニル基含有三座および二座キレート配位子に保持された Ni(II)錯体

のアルカン酸化活性

酒巻健吾, 中澤順, 引地史郎

ビスオキサゾリンを配位子とする固定化 Ni 錯体触媒の開発とそのアルカン酸化触媒活性

第24回環境化学討論会 (2015)、札幌

柿澤 拓也、倉田 柚花、堀井 勇一、堀 久男

揮発性メチルシロキサン類の亜臨界水中での分解挙動の解明

横田弘明、堀 久男

有機カチオンを持つフッ素系界面活性剤の亜臨界水分解処理の検討

2015年光化学討論会 (2015)、大阪

大津貴史、堀 久男

光化学的手法による水中からの過レニウム酸イオンの高効率回収

和地翔平、佐野泰三、堀 久男

グラファイト状窒化炭素を用いた水中アミン類の可視光分解

第38回フッ素化学討論会(2015)、東京

古澤佑樹、堀 久男

PCTFEの熱水分解処理の検討

伊藤昂光、高橋明弘、堀 久男

フッ素系イオン液体[Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N]の亜臨界水分解

堀 久男、坂本峻彦、渡壁 淳、森澤義富

亜臨界水を用いた有機フッ素化合物の官能基変換：ペルフルオロアルキルスルホン酸ポリマーの合成

横田弘明、堀 久男

有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解反応

第50回日本水環境学会年会 (2015)、徳島

堀 久男、高橋明弘、伊藤昂光

フッ素系室温イオン液体の亜臨界水分解

大津貴史、小池和英、堀 久男

光化学的手法による水中からの過レニウム酸イオンの高効率還元回収

第 25 回日本 MRS 年次大会 (2015)、横浜

橋本真成, 田邊豊和, 谷川龍弘, 郡司貴雄, 金子信悟, 阿部英樹, 松本 太

混合原子価スズ酸化物光触媒 Sn₃O₄: 可視光によるメタノール水溶液からの水素

生成

郡司 貴雄, 橋本真成, 田邊豊和, 野澤寿章, 金子信悟, 松本 太

WO₃光触媒担持金属間化合物 PtPb 助触媒による有機物の分解反応の検討

第 22 回シンポジウム, 光触媒反応の最近の展開 (2015)、東京理科大学野田キャンパス

橋本 真成, 田邊豊和, 谷川龍弘, 郡司貴雄, 金子信悟, 阿部英樹, 松本 太

可視光応答性混合価数 Sn 酸化物の高純度合成と犠牲剤水溶液からの水素発生の検討

電気化学会第 83 回講演大会 (2016)、大阪大学

郡司 貴雄, 田邊 豊和, 金子 信悟, 松本 太

Pd をベースとした種々の合金触媒のアルカリ性水溶液中における酸素還元反応の触媒活性

安藤 風馬, 郡司 貴雄, 田邊 豊和, 金子 信悟, 松本 太

Pt 系ナノ粒子/TiO₂/カップスタックカーボンナノチューブの電極触媒特性と耐久性の向上

松本 太, 井波 祐貴, 郡司 貴雄, 望月 康正, 金子 信悟, 田邊 豊和

Li イオンキャパシタ用電極作製のための穴空き集電銅箔を用いた Li プレドープ反応の高速化

郡司 貴雄, 田邊 豊和, 金子 信悟, 松本 太

金属酸化物上に担持した Pt 系触媒の酸素還元反応に関する触媒活性

本間 陽平, 郡司 貴雄, 松本 太, 望月 康正, 田邊 豊和, 金子 信悟, 鷺川 晋作, 大塚 巧治, イ ボジン

水系バインダー適用のための高電圧正極材料粒子の表面コーティングと充放電特性の向上

田邊 豊和, 橋本 真成, 谷川 龍弘, 郡司 貴雄, 金子 信悟, 松本 太

混合価数酸化物 Sn₃O₄ 光触媒を用いた各種犠牲剤溶液からの水素発生及び酸素発生の検討

表面技術協会第 132 回講演大会 (2015)、信州大学長野キャンパス

金子信悟, 川崎大樹, 伊藤拳人, 田邊豊和, 松本 太

Cu/Ni 多層めっきにおけるめっき層の構造と耐摩耗性の関係(2)

郡司貴雄, 田邊豊和, 金子信悟, 宮内雅浩, 松本 太

PtPb 金属間化合物助触媒/WO₃ 光触媒の合成と触媒活性(2)

松本 太, 上原一真, 方 雪琴, 金子信悟, 田邊豊和

AlCl₃-EMIC イオン液体からのアルミニウム電気めっきにおける添加剤の効果(2)

表面技術協会第 133 回講演大会 (2016)、早稲田大学西早稲田キャンパス

金子信悟, 守屋世界, 田邊豊和, 松本 太

湿式法により作製したビスマステルライド系薄層の結晶構造と熱電変換特性の関係

郡司貴雄, 上原一真, 金子信悟, 田邊豊和, 松本 太

AlCl_3 -EMIC イオン液体からのアルミニウム電気めっきにおける添加剤の効果

(3) -添加剤の分子構造と光沢性の関係-

2015 年度電気化学秋季大会 (2015)、埼玉工業大学

田邊 豊和, 橋本 真成, 谷川 龍弘, 郡司 貴雄, 金子 信悟, 松本 太

可視光応答型 Sn_3O_4 光触媒の高純度合成と犠牲剤溶液からの水素生成反応

郡司 貴雄, 田邊 豊和, 金子 信悟, 宮内 雅浩, 松本 太

PtPb 金属間化合物ナノ粒子を助触媒とした光触媒の合成と有機物分解反応の触媒活性の検討

松本 太, 郡司 貴雄, 安藤 風馬, 竹田 剛士, 藤間 光, 田邊 豊和, 金子 信悟

PtPb/ TiO_2 /カップスタック型カーボンナノチューブの合成と電極触媒反応への適用

第 9 回分子科学討論会 (2015)、東京

伊藤知慶、松原世明

ONIOM-MD 法により熱運動を考慮した化学反応の理論研究

平成 27 年度日本水産学会秋季大会 (2015)、宮城

甲高彩華、筒井直昭、大平剛

クルマエビ甲殻類雌性ホルモン (CFSH) の遺伝子発現解析

第 40 回日本比較内分泌学会大会 (2015)、広島

小暮純也、片山秀和、大平剛

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

甲高彩華、筒井直昭、大平剛

Gene expression of crustacean female sex hormone (CFSH) from the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

平成 27 年度日本水産学会春季大会 (2016)、東京

渡邊正弥、山根史裕、伊藤依那、小暮純也、水藤勝喜、大平剛

ホルモン投与したクルマエビの成熟卵巢の形態について

Synthesis and Property of New All Inorganic 3D Porous POM

Wataru Ueda^{1,2,3}

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

² Catalysis Research Center, Hokkaido University, N-21, W-10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan

³ Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8503

ABSTRACT

Polyoxometalates (POMs) are transition metal oxides with diverse structures. POMs have received much attention, because they possess excellent properties such as acidity, redox property, high stability, structure diversity, and easy structural modification, leading to plenty of practical applications and potential applications in catalysis, photo-catalysis, material science, magnetism, biology, and medicine. In the field of material science, POMs are well known as ideal building blocks for constructing organic-inorganic hybrid crystalline materials due to easy modification of their structures with organic ligands.

So far, many POM-based crystalline materials have been designed and successfully synthesized by connecting POM building blocks with organic linkers. This method can easily yield novel and interesting structures based on POMs. However, the synthesized materials containing organic ligands are usually not suitable for use as solid catalysts working at elevated temperature due to their weak thermal stability. Therefore, all-inorganic porous POM has been desired for many years.

Recently we have found that POMs can be utilized as building block donors for construction of microporous complex metal oxides without organic ligands. The first example is an assembly of POM pentagonal units of $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]$ with metal-oxygen octahedral linkers, which is the orthorhombic Mo-V oxide and trigonal Mo-V oxide with heptagonal channel pores. The unique point is that the micropore aperture of the materials is tunable by redox reaction on the materials.

The second example that we recently succeeded in preparation is an assembly of ϵ -Keggin POMs with bismuth ion linkers in a tetrahedral fashion into a cubic Mo-V-Bi oxide, which shows microporosity after removal of the existing guest molecules. The material shows zeolite-like properties such as selective ion-exchange, selective molecule adsorption, and acid catalysis.

The above successes of the synthesis of porous all inorganic metal oxides clearly support usefulness of the assembling methodology of POM units and metal oxide linkers. The porous structure will be related to catalytic functions and the results may allow us to see real local structure for catalytic reactions.

25th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium at KFUPM in Saudi Arabia
December 7-8, 2015

Light alkane activation chemistry and technology using high dimensional crystalline complex metal oxide catalysts

Wataru UEDA

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

Effective utilization of alkanes as sources of alkenes and their derivatives production has long been targeted in chemistry and technological researches and the interest is even now expanding because of the shale gas revolution and methane hydrate. The targets are, however, still challenging. The main problem is that light alkanes are poorly reactive due to no lone pairs of electrons, no empty orbital, and little polarity of the C-H bonds, so that desired processes for the utilization are considered of catalytic technology, particularly catalytic oxidation. Complex metal oxides with high dimensional structures in nano-scale appear to have high potentiality, since the complex metal oxide materials can attain multi-functional catalytic properties. The most prominent examples is crystalline Mo_3VO_x , which is a new type of complex metal oxide catalysts and relating MoVTenbO catalysts have been found highly active for alkane oxidation in gas-phase. The presentation will first focus on recent developments on complex metal oxide catalysts based on Mo_3VO_x materials for selective alkane oxidation and then more details on pure Mo_3VO_x materials will be described in terms of crystal structure, structure formation, element incorporation, and alkane catalytic oxidation chemistry, particularly for ethane oxidation.

17th Kuwait-Japan Joint Symposium
on “Advancement in Petroleum Industries”
Petroleum Research Center, KISR, Kuwait
February 2nd and 3rd, 2016

**Evolution of complex metal oxide catalysts for
oxidative conversion of light hydrocarbons**

Wataru UEDA

*Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University,
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan 221-8686
uedaw@kanagawa-u.ac.jp*

Catalytic oxidative conversion of light hydrocarbons has greatly contributed to our chemical products-based society and sustained it for many years. Obviously we need further development of the conversion and then inevitably need evolution of catalysts for the conversion, particularly complex metal oxide catalysts. For the evolution, understandings on catalysis field with local structure and catalytic element arrangement in addition to understandings of catalysis dynamics under reaction have to be advanced and on top of that new methodologies of catalyst synthesis and preparation also have to be advanced for generating new catalytic materials and new reactions. In fact, complex metal oxide catalysts for the oxidative conversion of light hydrocarbons are now moving toward high-dimensional materials. The trend of this movement will be highlighted in the presentation.



(4) Organic:

45 - Chemical biology fantasia

[View Session Detail](#)

Daisuke Uemura, ss193256bq@kanagawa-u.ac.jp

Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

Abstract Body: 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 drug leads and as tools to examine biological phenomena.

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. 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. 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.

As making out from the Halaven example, natural products possess potent bioactivities to treat various diseases. Now, we are conducting research aimed at discovering novel compounds that exhibit such keen bioactivities.

Home

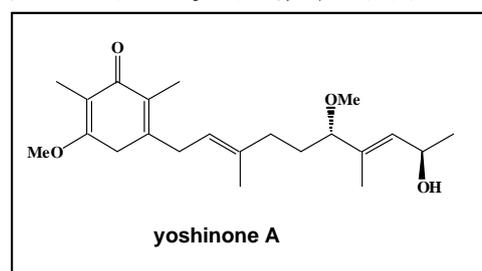
Schedule

Floor Plans

Search

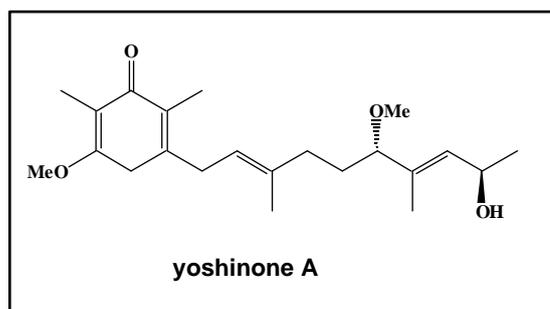
More ..

肥満は糖尿病、心臓病、脳血管疾患といった生活習慣病の重大なリスク因子であり、その解決に関して世界的な関心が寄せられている。我々はこれまでに肥満や糖尿病に対する医薬リードを提供することを目的として、脂肪酸代謝を調節するような天然物の探索、及びそれらの作用機序の解明に関して研究を進めてきた。Yoshinone A(右図)は本発表者らが石垣島で採集した藍藻より見出した新規化合物である (T. Inuzuka et al. *Tetrahedron Lett.*, 55, 6711, 2014)。探索は 3T3-L1 細胞のインスリンによる脂肪細胞分化の阻害活性を指標に行い、単離・構造決定を行った。本化合物は $EC_{50}=420$ nM という比較的 low 濃度で分化を阻害した。本研究ではまず、yoshinone A の脂肪細胞自身に対する効果を調べた。その結果この化合物は、脂肪細胞内のトリグリセリドレベルを減少させる事が明らかとなった。その効果は強力であり ($IC_{50}=52$ nM)、6 日間の処理で元の 35%にまで低減させた。さらに yoshinone A 誘導体はマウスを用いた動物実験から、高脂肪食投与による体重増加を完全に阻害する事が示された。以上の結果は、本化合物が有力な抗肥満薬リードの候補になりうることを示唆している。また、幾つか最新のトピックに関しても報告する。



Obesity is a growing health problem in modern society because it is a risk factor for many lifestyle-related diseases, including diabetes and cardiovascular disorders. Thus, studies on anti-obesity are expected to contribute to the prevention and treatment of various diseases. To propose promising drug candidates, we tried to identify the natural product which controls fatty acid metabolism and explication of those mechanisms.

Yoshinone A, a γ -pyrone containing-natural product derived from a cyanobacterium *Leptolyngbya* sp. collected in Ishigaki Island, was first identified as an inhibitor of fat cell differentiation of 3T3-L1 cells. In this study, we examined the effect of yoshinone A to adipocytes and found that the compound decreased the triglyceride level in the cells. Furthermore, administration of yoshinone A derivative to



mice with high fat-diet clearly demonstrated that the compound inhibited weight increase in vivo. These findings suggested that yoshinone A might be a potent drug lead to treat obesity. And then, I will present some new topics.

Application of Pt-based Ordered Intermetallic Nanoparticles to Electrocatalysts of Polymer Electrolyte Fuel Cells

Futoshi Matsumoto

*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, Japan
Email:fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp*

In recent years, within the polymer electrolyte membrane fuel cell research field, enormous attention has been directed toward the development of direct fuel cells (DFCs) in which small organic molecule (SOM) liquid fuels, such as methanol (MeOH), ethanol (EtOH), and formic acid (FA), are used as fuels [1, 2]. Among the main fuel molecules, EtOH is a promising alternative fuel because of its relatively low toxicity and high energy density and because it does not release carbon that was previously sequestered underground as coal, petroleum, or natural gas into the atmosphere [3]. However, the full potential of DFCs has not been fulfilled due to the slow kinetics in the anode reactions [4]. It has been reported that the oxidation kinetics of organic fuels in acidic media exhibits slower kinetics than in alkaline environments due to catalyst poisoning by reaction intermediates [5]. One of the research and development challenges facing alkaline-type polymer electrolyte fuel cells using SOMs is the design of better alternatives to the Pt, Pd, and Pt-Ru alloys currently used as the anode catalysts [6,7]. To improve the electrocatalytic activity, Pt- and Pd-based alloy electrocatalysts have been investigated in alkaline media [8]. Although the aforementioned alloys are promising materials, there are problems associated with the use of disordered alloys (and alloys in general) as catalysts for fuel cell applications, including the surface segregation of metal atoms and the partial poisoning by CO due to insufficient quantities of the bimetallic elements on the surface.

Recently, a new approach that avoids the problems inherent in disordered alloy catalysts has been proposed for highly active electrocatalysts for fuel cell applications [9]. In contrast with disordered alloys, intermetallic compounds with definite compositions and structures, such as PtPb and PtBi, exhibit excellent electrocatalytic performance towards FA oxidation in acidic solutions in terms of onset potential and current density [10, 11]. Abruña *et al.* have examined the FA, MeOH, and EtOH oxidation activities with a wide range of intermetallic compounds (PtPb, PtBi, and Pt₃Ti) in acidic media and found that the intermetallic compounds exhibit enhanced catalytic activity when compared with pure Pt [10, 11]. In our previous study, we reported that PtPb and PtBi ordered intermetallic compounds exhibited higher electrocatalytic activity towards MeOH and EtOH oxidation in alkaline aqueous solutions than Pt, Pt-Ru alloy, and other Pt-based ordered intermetallic compounds [12]. In this paper, we report on the enhancement of the electrocatalytic activity of PtPb ordered intermetallic compounds towards MeOH and EtOH oxidation in alkaline aqueous solutions. To achieve this, carbon black (CB)-supported Pt₃Pb(core)-PtPb(shell) intermetallic NPs (Pt₃Pb-PtPb NPs/CB) were synthesized via a method (hereafter referred to as the “converting reaction method”) in which the CB-supported Pt NPs react with a Pb precursor in the presence of a reducing agent under microwave irradiation. In the converting reaction method, the Pb atoms were only observed in the PtPb NPs and not on the CB surfaces. In other words, Pb NPs were not formed on CB in the reaction with microwaves, indicating the selective reaction of Pb atoms with Pt NPs on the CB surfaces, as previously reported by Bauer and our group [13, 14]. By controlling the amount of Pb atoms, the core-shell structure with Pt₃Pb and PtPb intermetallic phases can be formed in a NP. The activities of Pt₃Pb-PtPb NPs/CB were compared with those of the reference samples consisting of pure PtPb NPs/CB and Pt₃Pb NPs/CB, which were prepared on the CB through the co-reduction reaction of the Pt and Pb precursors in the presence of a reducing agent and CB (hereafter referred to as the “co-reduction reaction method”). As mentioned above, previously, we have reported that PtPb and PtBi ordered intermetallic phases are the most promising electrocatalysts for MeOH and EtOH oxidations via the exhaustive screening of the ordered intermetallic phases for alkaline MeOH and EtOH oxidations [12]. Yang also reported promising electrocatalytic activity of PtBi towards alkaline MeOH oxidation, which is comparable to our results for the MeOH oxidation observed on pure PtBi and PtPb NPs [15]. In addition, several Pd-based alloys have also been examined toward the EtOH oxidation in an alkaline environment [16-18]. Among Pd-based alloys, Pd alloyed with Ni (PdNi) [16] demonstrated the highest alkaline EtOH oxidation activity and the activity is comparable with that of the pure PtPb NPs. In this research, our current results obtained with Pt₃Pb-PtPb NPs/CB were compared with that of works mentioned above.

1. F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo and H.D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(2), B148 (2008).
2. C. Roychowdhury, F. Matsumoto, V.B. Zeldovich, P.F. Mutolo, M. Ballesteros, H.D. Abruña and F.J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **18**, 3365 (2006).
3. H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S. C. Warren, H. D. Abruña and F.J. DiSalvo, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5452 (2008).
4. M.C. Orilall, F. Matsumoto, C. Zhou, H. Sai, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (26), 9389 (2010).
5. T. Gunji, T. Tanabe, A.J. Jeevagan, S. Usui, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto, *J. Power Sources*, **273**, 990 (2014).
6. T. Gunji, K. Sakai, Y. Suzuki, S. Kaneko, T. Tanabe, F. Matsumoto, *Catalysis Communications*, **61**, 1 (2015).

Presentation Method (Invited Oral 25 minutes):

Application of the ONIOM-Molecular Dynamics (MD) Method to Chemical Reactions

Toshiaki Matsubara

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

The ONIOM hybrid method^{1,2} integrating quantum mechanical (QM) and molecular mechanical (MM) methods is one of powerful methods that allow to calculate large molecular systems with the high accuracy afforded for smaller molecular systems. The notable feature of this method is that it can include the environmental effects into the high level QM calculation through a simple extrapolation procedure. The definition of the layer is quite simple, and also the layer is easily extended to the multiple-layers. This is a significant difference from the conventional QM/MM methods that adopts the sophisticated link between the QM and MM regions and makes the handling difficult. The ONIOM method is thus flexible and versatile, and is therefore widely used as an efficient approach beneficial to many areas of chemistry.³⁻⁷

However, when the target is a biomolecule, such as an enzyme, the property of the entire system would be strongly affected by its dynamical behavior. In such case, the ONIOM method is not satisfactory. We therefore developed the ONIOM-molecular dynamics (MD) method⁸ coupling the ONIOM method with the MD method in order to analyze the more complicated large molecular system where the thermal fluctuation of the environment plays an important role. In fact, the ONIOM-MD method has made it possible to characterize the function of the protein and the enzyme in a realistic simulation of the thermal motion, retaining the concept embodied in the ONIOM method.^{9,10} We have also examined the environmental effect of the substituent^{11,12} and the solvent¹³ on chemical reactions taking account of the thermal motion and found that the thermal fluctuation of the environment significantly affects to facilitate the reaction.

References

1. Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 1101-1109.
2. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357-19363.
3. Matsubara, T.; Maseras, F.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2573-2580.
4. Nozaki, K.; Sato, N.; Tonomura, Y.; Yasutomi, M.; Takaya, H.; Hiyama, T.; Matsubara, T.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12779-12795.
5. Nozaki, K.; Komaki, H.; Kawashima, Y.; Hiyama, T.; Matsubara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 534-544.
6. Matsubara, T.; Sugimoto, H.; Aida, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1258-1266.
7. Sakae, Y.; Matsubara, T.; Aida, M.; Kondo, H.; Masaki, K.; Iefuji, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 338-346.
8. Matsubara, T.; Dupuis, M.; Aida, M. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 138-142.
9. Matsubara, T.; Dupuis, M.; Aida, M. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 458-465.
10. Matsubara, T.; Dupuis, M.; Aida, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9965-9974.
11. Matsubara, T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9886-9894.
12. Matsubara, T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3227-3236.
13. Matsubara, T.; Ito, T. *J. Phys. Chem. A* to be submitted.

Personal Information

Toshiaki Matsubara

Department of Chemistry
Kanagawa University
Hiratsuka 259-1293, Japan
Phone: +81-463-59-4111
Email: mastubara@kanagawa-u.ac.jp



Education and Professional Experience

1986	B.S. Tokyo University of Science, Tokyo, Japan
1991	Ph.D. The University of Tokyo, Tokyo, Japan
1991-1993	Assistant Professor Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology (University of Hyogo), Himeji, Japan
1993-1996	Postdoctoral Fellow Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, USA
1997-1998	Postdoctoral Fellow Graduate School of Information Science, Nagoya University, Nagoya, Japan
1998-2004	Researcher and Chief Researcher Institute for Fundamental Chemistry (Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University), Kyoto, Japan
2004-2010	Associate Professor (appointment) Department of Chemistry, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan
2010-	Professor Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Research Interests

Mechanism and theory of chemical reactions

Recent Publications

1. Matsubara, T.; Takahashi, R.; Asai, S. ONIOM Study of the Mechanism of Olefin Hydrogenation by the Wilkinson's Catalyst: Reaction Paths and Energy Surfaces of Trans and Cis Form. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 243-254.
2. Matsubara, T.; Sasamoto, C. Computational Study of the Binding Mechanism of Complement C3b with Antigen. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1426-1434.
3. Matsubara, T.; Araida, N.; Hayashi, D.; Yamada, H. Computational Study on the Mechanism of the Electron-Transfer Induced Repair of the (6-4) T-T Photoproduct of DNA by Photolyase: Possibility of a Radical Cation Pathway. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 390-399.
4. Matsubara, T.; Ueta, C. Computational Study of the Effects of the Steric Hindrance on the Amide Bond Cleavage. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8664-8675.

Favorite

Watching Soccer, Travel

P32**Some studies of the function of the components of thiosulfate oxidizing multi-enzyme system from the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum***

Hidehiro Sakurai¹, Masaharu Kitashima², Takaaki Ito^{2, 3}, Kazuhito Inoue^{1, 2}

¹ Research Inst. for Photobiological H₂ production, Kanagawa University, Japan

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

³ Medical Mycology Research Center, Chiba University, Japan (present address)

Thiosulfate oxidation is catalyzed by the collaboration of the three proteins (SoxAXK, SoxB, and SoxYZ: the core TOMES)^{1,2}, and the presence of the fourth component the flavoprotein SoxF (CT1015) stimulates the reaction in the reconstituted system³ from the phototrophic green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*. We will discuss some details of the effects of SoxF on the core TOMES reaction including the inhibition of sulfite oxidation by SoxF. SoxYZ tends to be inactivated on storage in solution, which is ascribed in part to the oxidation of the SH group on SoxY essential to the function. The inactivated SoxY from the heterotrophic bacterium *Paracoccus pantotrophus* was reported to be reactivated greatly by incubation with sulfide but only partially with reductants such as DTT or tris(2-carboxyethyl)phosphine (TCEP) (Quentmeier et al. 2007). The inactivation and the reactivation are explained by the oxidation state of the SH group on SoxY and also by the conformational change of SoxYZ. We studied the relationship between the core TOMES activity of various preparations of SoxYZ and the changes in the molecular mass of SoxY as isolated or after various treatments by MALDI-TOF mass spectrometry. Our results suggest that in addition to the recovery of the reduced SH group from the oxidized state, we need additional assumption in order to explain the stimulating effects of sulfide.

1) Ogawa, T. et al. (2008) J. Bacteriol. 190: 6097-6110 (2008).

2) Sakurai, H. et al. (2010) Photosyn. Res. 104: 163 (2010).

3) Ogawa T. et al. (2010) Biosci. Biotechnol. Biochem. 74: 771 (2010).

ABSTRACTS

ID: 128

Our Efforts toward Achieving Commercially Viable Large-scale Photobiological Hydrogen Production by Cyanobacteria

Hidehiro Sakurai¹, Hajime Masukawa², Masaharu Kitashima³, Kazuhito Inoue^{1,3}

¹Res. Inst. for Photobiol. Hydrogen Production, Kanagawa Univ., Japan; ²Adv. Res. Inst. Natural Sci. and Technol., Osaka City Univ., Japan; ³Dept. Bio. Sci., Fac. Sci., Kanagawa Univ., Japan

Photobiological H₂ production by cyanobacteria is considered to be an ideal source of renewable energy because the inputs, water and sunlight, are abundant. In order to achieve commercially viable productions, the system should be large in scale (~ km²) and labor saving¹). We have proposed the use of flexible H₂-barrier plastic bags floating on the sea surface as the bioreactors. We adopted nitrogenase-based H₂ production because: nitrogenase unidirectionally produces H₂ and the inactivation of uptake hydrogenase (Hup) allows the cells to accumulate H₂ for a long time in the presence of O₂ evolved. Although the energy conversion efficiency (total light energy into H₂) of about 1.5% has been reported under laboratory conditions, the maximum values of the efficiency reported under outdoor conditions is 0.2% in experiments lasting more than 2 days, and we set the tentative target to 1%. The theoretically maximum energy conversion efficiency is estimated to be between 7.3% and 6.3% for the total solar radiation. We have set up a solar simulator in order to estimate the outdoor efficiency of any production sites where the meteorological data (solar radiation and temperature) are available. We have created various mutants by genetic engineering and characterized their H₂ production activity: the increase in the heterocyst frequency, the insensitivity to (not repressed by) high concentrations of N₂, the truncation of antenna.

References

1) Sakurai, H. et al. (2015) How close we are to achieving commercially viable large-scale photobiological hydrogen production by cyanobacteria: A review of the biological aspects. *Life* 5: 997-1018 (2015). doi:10.3390/life5010997

Keywords: biofuels, cyanobacteria, heterocyst, hydrogen production, nitrogenase

ABSTRACTS

ID: 233

Inactivation of Mo-type Nitrogenase and Selective Expression of V-type Nitrogenase Activity of the Heterocystous Cyanobacteria

Takeshi Sato¹, Hajime Masukawa², Masaharu Kitashima¹, Hidehiro Sakurai³, Kazuhito Inoue^{1,3}

¹Department of Biological Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan; ²OCARINA, Osaka City Univ, Osaka, Japan; ³Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Nitrogenase produces H₂ as an inevitable by-product of the reaction and can be used as the enzyme of photobiological H₂ production: $N_2 + (6 + 2n)H^+ + (6 + 2n)e^- + 2(6 + 2n)ATP \rightarrow 2NH_3 + nH_2 + 2(6 + 2n)(ADP + Pi)$ ([Eq 1]). With respect to the catalytic metal cluster, three types of nitrogenase can be distinguished: Mo-type (gene cluster: *nif*), V-type (*vnf*), and Fe-only-type (*anf*). Mo-type nitrogenase is considered to be the most efficient (generally $n = 1$, in [Eq 1]) of them in nitrogen fixation (with the other two, $n > 1$, and the reverse is true with respect to H₂ production) and preferentially expressed in organisms that also have the other type(s). All of nitrogen-fixing cyanobacteria have the Mo-type, but some of them the V-type in addition. The occurrence of Fe-only-type in cyanobacteria has not been reported. A heterocyst-forming *Nostoc* sp. strain PCC 7422 has both *nif* and *vnf* genes, and we have sequenced a part of the two gene clusters. In order to preferentially express V-type nitrogenase, we knocked out *nifH* by insertional gene inactivation over the hydrogenase mutant (ΔHup) as the parent. The mutant thus created showed almost no nitrogenase activity in the presence of Mo. Some conditions necessary for expressing the V-type activity will be reported.

Keywords: nitrogenase, cyanobacteria, production, genetic, hydrogen, energy, engineering, renewable

Synthesis and characterization of a new ϵ -Keggin polyoxometalate-based fully-inorganic microporous crystalline oxide

Zhenxin Zhang¹, Masahiro Sadakane^{2,3}, Toru Murayama¹, and Wataru Ueda^{*,1,4}

¹Catalysis Research Center, Hokkaido University, N-21, W-10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan

²Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1

Kagamiyama, Higashi Hiroshima 739-8527, Japan ³JST, PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi,

Saitama 332-0012, Japan ⁴Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 221-8686, Japan

*Corresponding author, e-mail uedaw@kanagawa-u.ac.jp, fax +81-11-706-9163

A new ϵ -Keggin polyoxometalate-based microporous material was successfully synthesized, the structure of which was determined by powder X-ray diffraction, XPS, and elemental analysis. The ϵ -Keggin-type polyoxomolybdate units, $[\epsilon\text{-Fe}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$, are connected with Fe ions tetrahedrally to form a 3D framework. The material shows zeolite-like property such as small molecule adsorption.

Introduction

Zeolites comprised of mainly X-O (X = Si, P, and Al) tetrahedra have attracted much attention. However, zeolites are rarely redox active. Transition metal oxides are redox active compared with zeolites. New ϵ -Keggin polyoxometalate (POM)-based microporous materials have been synthesized, [1–3] which show interesting properties and applications, such as adsorption, [4] separation, ion-exchange, [1,2] and catalysis. [2,3] The materials offer the advantage of diversity of the elements in their structures, and properties of the materials are tuned with changing the chemical compositions.

Herein, Fe ions were incorporated in the framework of the POM-based microporous material, denoted as Mo-Fe oxide. The material shows interesting zeolite-like property such as molecule adsorption.

Experimental

Synthesis of Mo-Fe oxide: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.060 g, 11.7 mmol based on Mo) was dissolved in 40 mL of distilled water. Metal Mo (0.2 g, 2.1 mmol) and Fe_3O_4 (0.258 g, 1.1 mmol) were added to the mixture sequentially. The mixture was introduced into a 50-mL stainless-steel autoclave with a Teflon liner, and the autoclave was fixed in an oven with a mechanical rotation system. Hydrothermal synthesis was performed at 448 K with rotation for 48 h. After purification, 0.87 g of Mo-Fe oxide (yield: 44% based on Mo) was obtained.

Results and discussion

Structure analysis based on powder XRD was carried out on Mo-Fe oxide. The result obtained by using a charge-flipping algorithm and elemental analysis revealed that Mo was present in the surrounding metal sites, Fe was present in the linking metal site, and the

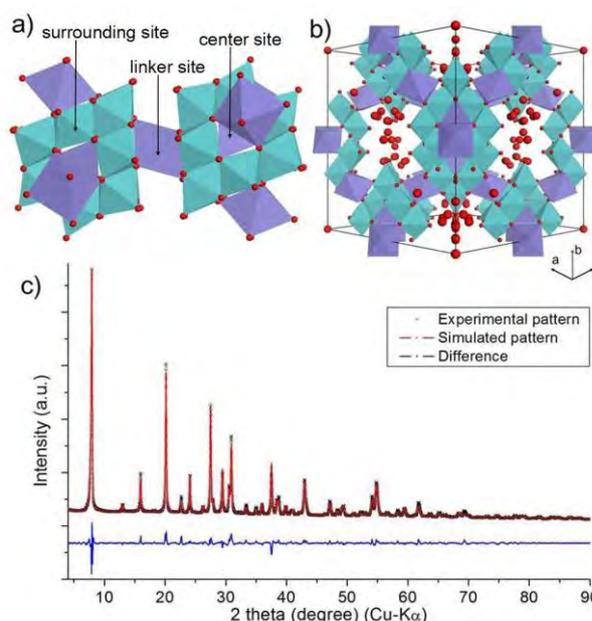


Figure 1. a) ϵ -Keggin POM and connection of POM unit, b) unit cell of Mo-Fe oxide, Mo: blue, Fe: purple, O: red, and c) comparison of simulated pattern from Rietveld analysis with experimental pattern.

central metal site was occupied by Fe with 0.6 of occupancy. Other sites were assigned to be O atoms of the Keggin-unit, counter cation, and water (Figure 1a,b). The initial structure of Mo-Fe oxide was refined with Rietveld method. Figure 1c shows the comparison of simulated powder XRD pattern with experimental pattern of Mo-Fe oxide with a low R_{wp} value of 5.66%. Structure analysis demonstrated that the POM building blocks of Mo-Fe oxide were $[\epsilon\text{-Fe}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$. The ϵ -Keggin cores formed by assembly of Fe-O tetrahedron with 12 surrounding Mo-O octahedra, which were connected with Fe ions in a tetrahedral fashion to form a 3D framework (Figure 1). No additional peak was found in the experimental XRD pattern compared with simulated pattern, indicating that the powder sample was pure.

Figure 2 shows a High-resolution TEM image of the material along the 101 direction. The lattice parameter of the unit cell (19 Å) and distance of the (111) plane (11 Å) were also obtained from the HRTEM image, which were in good agreement with the results obtained from crystal structure of the material.

Oxidation states of metal elements were determined by XPS. Fe ions in the material were mixture of Fe^{III} and Fe^{II} . The ratio of Fe^{II} : Fe^{III} was 1.7: 0.9. The surrounding 12 Mo ions were mostly reduced, and the ratio of Mo^{VI} : Mo^{V} was 3: 9. The presence of water and NH_4^+ in Mo-Fe oxide was confirmed by FT-IR analysis. The IR bands at 1627 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} were attributed to water and NH_4^+ in Mo-Fe oxide, respectively. The amounts of NH_4^+ and water were estimated by elemental analysis. The detailed formula of Mo-Fe oxide was $(\text{NH}_4)_2\text{H}_{8.9}[\epsilon\text{-Fe}^{\text{III}}_{0.9}\text{Fe}^{\text{II}}_{1.7}\text{Mo}^{\text{V}}_9\text{Mo}^{\text{VI}}_3\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The material was calcined under high vacuum at 473 K to remove water and ammonia in the material, and pores of the material were opened. Mo-Fe oxide showed zeolite-like property. N_2 adsorption-desorption measurement showed that Mo-Fe oxide was a microporous material with BET surface area of $20\text{ m}^2/\text{g}$. The material could adsorb other small molecules such as CO_2 (Figure 3).

Conclusion

In summary, a new microporous ϵ -Keggin POM-based oxide, Mo-Fe oxide, was synthesized. The material is composed of ϵ -Keggin POM units, $[\epsilon\text{-Fe}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$, which are linked by Fe ions. The material shows zeolite-like molecule adsorption property.

References

- [1] Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, N. Sakaguchi, W. Ueda, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7309.
- [2] Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, W. Ueda, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 903.
- [3] Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, W. Ueda, *Dalton Trans.* 43 (2014) 13584.
- [4] Z. Zhang, M. Sadakane, S. Noro, T. Murayama, T. Kamachi, K. Yoshizawa, W. Ueda, *J. Mater. Chem. A* (2015) DOI: 10.1039/C4TA05496B.

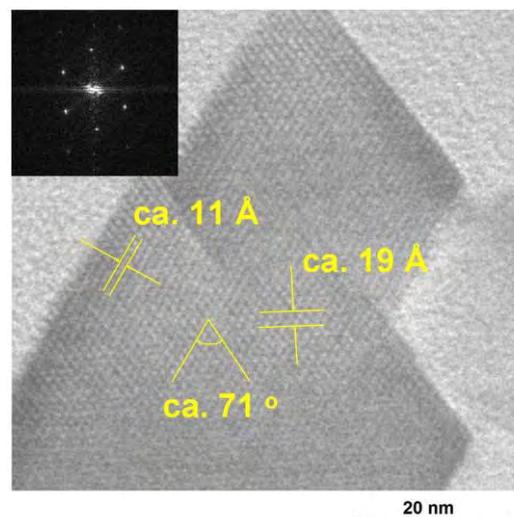


Figure 2. TEM image of Mo-Fe oxide, insert: power spectrum.

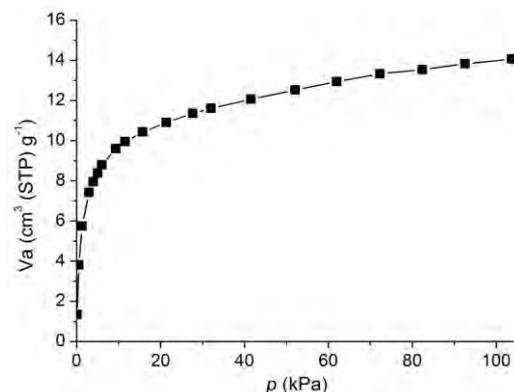


Figure 3. CO_2 adsorption isotherm of Mo-Fe oxide.

1 Introduction

Mesoporous silicas have been regarded as potential support materials for catalysts and adsorbents. However, its applicability is still limited because their inner surfaces are covered with silanol groups, which are rather inert to promote reactions while it can act as effective hydrogen bonding donors/acceptors. The vast number of researches has been reported to introduce catalytically active components, such as metal nanoparticles, enzymes and organic functionalities inside porous structure [1]. Oligopeptide is also nice candidate for investing with asymmetric catalytic activity to mesoporous silicas, because immobilization of oligopeptide on solid surfaces is an established technique as the solid phase peptide synthesis. In this work, the Pro-Pro-Asp tripeptide molecules, which are reportedly effective homogeneous catalyst for direct aldol reaction [2], were immobilized on the surfaces of various mesoporous silica supports and investigated the cooperative characteristics of peptide molecules and silanol groups.

2 Experimental

Mesoporous silicas of SBA-15, MCM-41 and KIT-6 were prepared according to the standard methods. Prior to the peptide introduction, NH₂ functionalities were introduced on mesoporous silica surfaces by using the silane coupling agent of 3-aminopropyltriethoxysilane derivative which has the bulky protecting group on the nitrogen atom for providing high dispersion of NH₂ groups on silica surfaces [3]. Pro-Pro-Asp tripeptide molecules were immobilized on NH₂ groups on silica surface by sequential introduction of the corresponding amino acids applying a solid phase peptide synthesis technique (Fig. 1). Microporous silica and aminomethyl polystyrene resin were also modified with the tripeptide using the same procedure. The obtained Pro-Pro-Asp tripeptide-modified catalysts are denoted as PPA-catalysts. The direct aldol reaction was carried out under the following conditions. To dispersions of PPA modified catalysts (containing 25 μmol of peptide) in 3 mL of acetone, *p*-nitrobenzaldehyde (151 mg, 1 mmol) and the internal standard material of *o*-dichlorobenzene (20 mg) were added. The suspensions were stirred at ambient temperature for 48 h with periodical sampling for determining the yield of the aldol product by HPLC analyses.

3 Results and discussion

The results of the aldol reaction, N₂ physisorption analyses and loading amount of peptide are summarized in Table 1. N₂ physisorption analyses revealed that the PPA-mesoporous catalysts maintained its quite large surface area and pore volume even after immobilization of the tripeptide. Mesoporous structure and large pore volume may provide those catalysts for accessibility of substrate molecules to the catalytically active PPA peptide molecule. The loading amount of PPA peptide on mesoporous silicas are in the range of 0.11~0.15 mmol/g, suggesting that averagely 6 ~ 10 nm² of the surfaces are allowed for each PPA peptide molecules. Those values indicate that each peptide molecules are well dispersed on the mesoporous silica surface. The direct aldol reaction of 4-nitrobenzaldehyde and acetone was

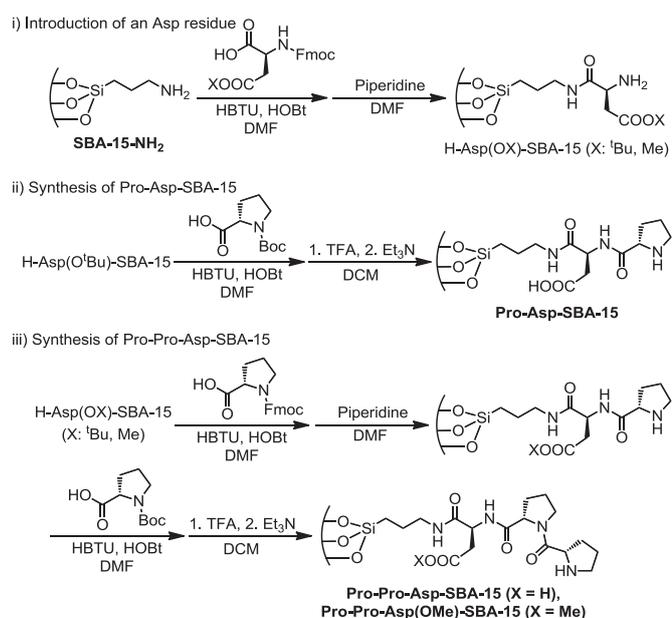
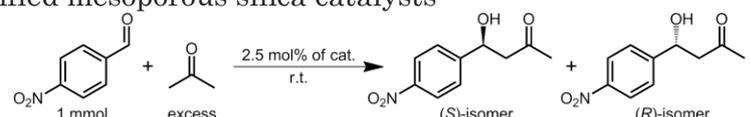


Fig. 1. Synthetic procedure for tripeptide-modified SBA-15.

conducted using various PPA tripeptide modified catalysts. PPA-MCM-41 exhibited the highest catalytic activity among the prepared catalysts. 68% of the aldol product was yielded for 8 h with 18 % of *e.e.* The maximum yield of 81% was achieved at 24 h. The other peptide modified mesoporous silica catalysts of PPA-SBA-15 and PPA-KIT-6 also showed higher catalytic activity than the PPA-silica and PPA-resin catalysts. Those results show that mesoporous silica supports with wide surface area and large pore volume facilitate diffusion of reactants and products to/from catalytically active peptide molecules immobilized on the supports. Interestingly, the enantioselectivity of PPA-mesoporous and microporous silica catalysts are inverted comparing to those of PPA-resin and reported result at homogeneous conditions [2]. The silica based supports afforded *R* enantiomer predominantly whereas the resin support and free peptide molecules in homogeneous conditions afforded *S* enantiomer. The PPA-resin catalyst with selective protection of the carboxylic group on the side chain of the Asp residue exhibited inverted enantioselectivity to afford *R* enantiomer with 16% of *e.e.*, suggesting that the carboxylic group dominates enantioselectivity. The observation of almost identical enantioselectivity to the silica based supports indicates that the carboxylic group was inactivated when the PPA molecule is immobilized on the silica surfaces. This inactivation of carboxylic group is probably caused by formation of hydrogen bonding with surface silanol groups.

Table 1. Direct aldol reaction of 4-nitrobenzaldehyde and acetone catalysed by tripeptide-modified mesoporous silica catalysts



Catalysts	Time / h	Yield / %	<i>ee</i> / %	Abs. Conf. ^b	BET surface area / m ² ·g ⁻¹	Pore volume / cm ³ ·g ⁻¹	Loading amount of PPA / mmol·g ⁻¹
PPA-MCM-41	8	68	18	<i>R</i>	833	0.73	0.13
PPA-SBA-15	8	35	17	<i>R</i>	545	0.90	0.15
PPA-KIT-6	8	26	15	<i>R</i>	642	0.44	0.11
PPA-silica	8	17	17	<i>R</i>	276	1.20	0.08
PPA-Resin	9	2	26	<i>S</i>	<5	-	0.55

^aAll values and the absolute configuration were determined using HPLC analyses. ^bAbsolute configuration of the predominantly formed enantiomer.

4 Conclusions

The catalytically active PPA peptide was successfully heterogenized by using solid phase peptide synthesis technique. The mesoporous silica supported catalysts exhibited superior catalytic activity to the microporous silica and resin supported catalysts. Wide surface area and mesoporous structure may facilitate diffusion of reactants and products to/from catalytically active peptide molecules immobilized on the support surfaces.

References

- [1] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3589.
- [2] P. Krattiger, R. Kovasy, J. D. Revell, S. Ivan, H. Wennemers, *Org. Lett.* 7 (2005) 1101.
- [3] J. C. Hicks, C. W. Jones, *Langmuir* 22 (2006) 2676.

1 Introduction

Orthorhombic $\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112}$ oxide (MoVO) has attracted much attention because of their outstanding catalytic performance for the selective oxidation of ethane [1]. MoVO is a layered structure comprised of pentagonal $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ unit and $\{\text{MO}_6\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) octahedral. The arrangement of the pentagonal $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ unit and the $\{\text{MO}_6\}$ octahedral forms framework unit. Voids in the framework are filled with pentamer units comprised of five octahedra, resulting in the formation of hexagonal and heptagonal channels. The heptagonal channel in MoVO structure acts as a micropore with 0.40 nm in diameter which can adsorb small molecules like as light alkanes. The size of the channel is tuneable by redox treatment [2]. Recently, we have reported that the heptagonal channel converts ethane to ethene inside the channel, resulting in significantly high catalytic activity [1]. This time, the relationship between the microporosity and the catalytic activity for the selective oxidation of ethane is discussed.

2 Experimental

An aqueous solution of VOSO_4 was added to the aqueous solution of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Mo}/\text{V}=4$) and poured into an autoclave for hydrothermal reaction at 175 °C for 48 h. Dried samples were treated with oxalic acid, then calcined at 400 °C for 2 h under static air (MoVO (0)). MoVO (0) was heat-treated under 70 ml min^{-1} of 5% H_2/Ar at 400 °C for a given length of time. Obtained samples are abbreviated as MoVO (δ) (δ : 0.8, 2.9, 4.2, 5.4, 6.1, 6.8) where δ corresponds to the number of oxygen evolved from the unit cell ($\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112-\delta}$). MoVO (2.9) and MoVO (6.8) were again calcined under static air at 400 °C for 2 h (MoVO (2.9)-AC and MoVO (6.8)-AC, respectively). The selective oxidation of ethane was carried out in gas phase at atmospheric pressure in a conventional flow system with a fixed bed reactor at 300 °C under $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2 = 5/5/40$ ml min^{-1} gas flow.

3 Results and discussion

By the redox treatments, no impurities are observed by XRD, IR, Raman. In addition, the redox treatments caused no change in their bulk composition and external surface area. Figure 1 shows the micropore volume measured by propane adsorption ($V_{\text{C}_3\text{H}_8}$) and ethane conversions at 10 min from starting the reaction of MoVO catalysts. The ethane conversion were increased with increasing δ until MoVO (4.2) (from 13.7% to 33.0%) and then decreased drastically for the further δ increase (from 33.0% to 0.5%). For the catalysts after the air calcination, the ethane conversion of MoVO (2.9)-AC was 10.0%. Surprisingly, the ethane conversion of MoVO (6.8)-AC was 31.2%, three times higher than that of MoVO (2.9)-AC while both of them were calcined in the same condition. Adsorption behaviour of $V_{\text{C}_3\text{H}_8}$ upon the reduction was well matched with that of the ethane conversion. The molecular size of propane (0.43 nm) is a little larger than the size of the heptagonal channel (0.40 nm), indicating that the increase of $V_{\text{C}_3\text{H}_8}$ between MoVO (0) ~ MoVO (4.2) corresponds to an expansion of the heptagonal channel. TPR shows that there are two kinds of lattice oxygen in the $\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112}$ structure, one is evolved in the early stage of the reduction and hardly comes back by reoxidation. The other is continuously evolved during the reduction and reversibly comes back by reoxidation. We abbreviated the former oxygen as α -oxygen and the latter oxygen as β -oxygen. From TPR, it was found that the evolution of α -oxygen is finished by the reduction up to MoVO (4.2). XRD, IR, Raman showed that α -oxygen is placed in the pentamer unit and β -oxygen is placed in the framework unit. From the propane adsorption, an expansion of the heptagonal channel was implied by the reduction up to MoVO (4.2). Therefore, the α -oxygen should be the oxygen in the pentamer unit which faced to the heptagonal channel (O_{29} in Figure 2 (A)) and the evolution of the α -oxygen should be related to an expansion of the heptagonal channel. For the reoxidized catalysts, MoVO (2.9)-AC had the α -oxygen, while almost no α -oxygen in MoVO (6.8)-AC was observed. Actually, $V_{\text{C}_3\text{H}_8}$ of MoVO (6.8)-AC was twice higher than that of MoVO (2.9)-AC.

Since another catalytically affective factors of these catalysts were almost the same, we concluded that the evolution of α -oxygen increased the catalytic activity. The increase of the catalytic activity between MoVO (0) ~ MoVO (4.2) should be due to the evolution of the α -oxygen. The void generated by the evolution of the α -oxygen may moderately activate gaseous oxygen, resulting in the increase of the catalytic activity. The crystal structure of MoVO catalysts at each reduction state is simulated by Rietveld refinement. Figure 2 (B) illustrates the diameters of the heptagonal channel. The diameter in the short axis (D_2) increased with increasing δ in the range of MoVO (0) ~ MoVO (4.2), however, was drastically decreased for the further reduction by the expansion of pentagonal $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ unit. The drastic decrease of $V_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (as well as $V_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (data not shown)) of the catalysts above MoVO (5.4) should be due to the decrease of D_2 . Since ethane is converted inside the heptagonal channel, the loss of the catalytic activity by the reduction above MoVO (5.4) should be due to an inaccessibility of ethane to the heptagonal channel.

4 Conclusion

Relationships between the crystal structure, microporosity, and catalytic activity was found.

References

- [1] Ishikawa, S.; Yi, X.; Murayama, T.; Ueda, W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *474*, 10-17.
 [2] Sadakane, M.; Ohmura, S.; Kodato, K.; Fujisawa, T.; Kato, K.; Shimidzu, K.; Murayama, T.; Ueda, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10812-10814.

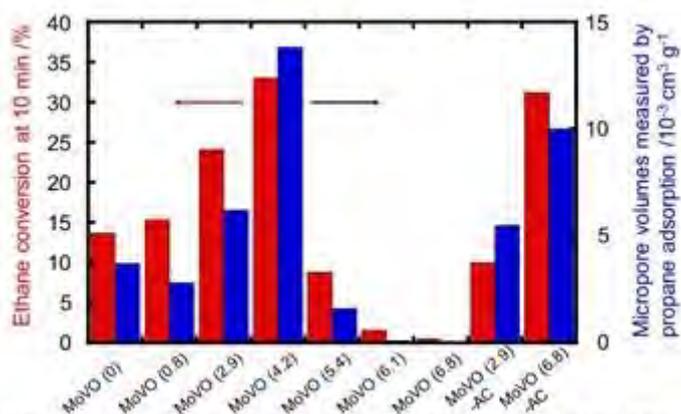


Figure 1 Ethane conversion at 10 min from starting the reaction (Red) and micropore volumes measured by propane (blue) adsorption of MoVO catalysts.

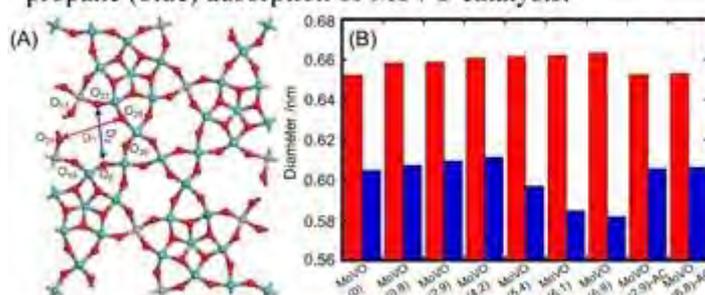


Figure 2 (A) Structural model of MoVO. (B) Diameters of heptagonal channel (D_1 , Red bar, D_2 , Blue bar).

Hydrogen storage materials composed of lithium hydride and conjugated macromolecules

The development of highly efficient hydrogen storage systems is the key technology for realizing hydrogen energy society in the near future. We found that the composites of metal hydrides and conjugated macromolecules such as polyacetylene, poly(p-phenylene) and poly(diphenylacetylene) reversibly store and release hydrogen at lower temperature than pure metal hydrides. In this presentation, hydrogen storage and release properties as well as mechanistic investigation of these systems will be discussed. The Li-polyacetylene composite prepared from LiH and polyacetylene by the ball-milling technique reversibly stored/released 2.7 wt% of hydrogen at 573 K, whereas no significant hydrogen release was observed for sole LiH and polyacetylene in the same conditions. In the isotopic experiment employing $(C_2D_2)_n$ and LiH, the main product was H_2 , and neither HD nor D_2 was significantly observed, suggesting that hydride (H^-) incorporated with Li ion was released as molecular hydrogen with transferring its electron to polyacetylene. Raman spectroscopy and electrical conductivity measurements also support the occurrence of electron transfer. Capability of conjugated macromolecules as an electron acceptors and stabilization of Li^+ on the electron-accepted macromolecules may be the driving force for facile hydrogen release from LiH. Moreover, not only polyacetylene but also poly(p-phenylene) and poly(diphenylacetylene) exhibited similar enhancement for hydrogen release from LiH. Cyclic hydrogen storage and release experiments showed that LiH-poly(p-phenylene) has better durability than polyacetylene. It is probably because the higher structural stability of poly(p-phenylene) prevented unfavorable side reactions that might inactivate LiH.

Investigation of hydrogen storage and release mechanisms on lithium hydride-polyaniline composite

We have reported that the composites of metal hydrides and conjugated macromolecules reversibly store and release hydrogen at lower temperature than pure metal hydrides. Recently, we found that lithium hydride-polyaniline composite (LiH-PANI) released hydrogen even lower temperature than other composites of LiH-polyacetylene and LiH-poly(p-phenylene). In this work, hydrogen storage properties of LiH-PANI and its hydrogen storage and release mechanisms are reported.

The LiH-PANI composite prepared by using ball-milling technique released 2.3 wt% of hydrogen at 523 K and could rehydrogenate with 3 MPa of hydrogen at the same temperature. Moreover, 80% of storage capacity was maintained after 10 times of full desorption/adsorption cycles. IR measurements revealed that N-H moieties on PANI converted to N-Li moieties during the hydrogen release step. This result indicates that the acid-base reaction of protic hydrogen on the NH moiety of PANI and hydride on LiH is responsible for hydrogen release. However, this reaction is stoichiometrically allowed releasing 1.5 wt% of hydrogen, which corresponds to only 63% amount of the observed hydrogen release amount. In the TPD measurement of the LiD-PANI composite, hydrogen release peaks of HD and D₂ were clearly distinguished. Those result clearly show that the participation of multiple reactions for hydrogen release from LiH-PANI. Release of D₂ from the LiD-PANI composite and decrease of electrical conductivity after hydrogen release indicate that the electron transfer reaction of hydride to conjugation system of PANI is another plausible reaction.



(4) Organic:

1978 - Isolation of a pigment from a metagenomic library derived from the marine sponge *Halichondria okadai*

[View Session Detail](#)

Takahiro Abe¹, abtaka@kanagawa-u.ac.jp, Kenji Miyamoto², Yasubumi Sakakibara², Takayuki Naito¹, Daisuke Uemura¹

¹ Kanagawa University, Hiratsuka, Japan; ² Keio University, Kanagawa, Japan

Abstract Body:In the ocean, many structurally unique compounds that have significant biological activities have been isolated from various marine invertebrates. Especially, sponges, belonging to the porifera, are also isolated many natural products. Recent research suggests that many marine sponges harbor various microbial symbionts, by which many bioactive compounds are produced, and that the number of cultivable bacteria represents 1% or fewer of the total environmental bacteria. So, to take advantage of sponge symbionts efficiently, the metagenomic analysis is optimal as culture independent analysis technique. In this study, we isolate metagenomic DNA from bacterial symbionts of Japanese marine sponge, *H. okadai*, and isolated a pigment from a metagenomic library. Marine sponge, *H. okadai*, was crushed with buffer and separated by centrifuge and the genomic DNA was extracted from bacteria fraction. Firstly, metagenomic DNA was ligated into fosmid vector pCC1FOS vector (Epicentre) and the ligated vectors were transformed into *E. coli* EPI300 (Epicentre). The transformants were spread onto LB medium. A total of 150000 fosmid clones metagenomic library were constructed. Then, isolated genomic DNA was ligated into BAC vector pCC1BAC (epicentre) and the ligated vectors were transformed into *E. coli* EPI100. Constructed fosmid library derived from *H. okadai*, was screened for pigment production to obtain several active clones. Then, tinted clones were screened and the compound was purified from culture broth of clone by several chromatography steps to afford single isolated compound. We clarified that yellow pigment shows cytotoxicity to B16 cell (IC50 11.8 μ M) .

[Home](#)

[Schedule](#)

[Floor Plans](#)

[Search](#)

[More ..](#)



(4) Organic:

2009 - Studies on the search for bioactive substances from marine organisms

[View Session Detail](#)

Satomi Kobayashi, r201470049cj@kanagawa-u.ac.jp, Yoshinori Kawazoe, Daisuke Uemura
Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Marine organisms are known to produce biologically active compounds with extraordinary structures. For example, yoshinone A, isolated from *Leptolyngbya* sp., inhibits the adipogenesis of 3T3-L1 cells. Therefore, marine organisms are expected to be rich sources for medicinal lead compounds. To propose promising drug candidates for the treatment of cancer, we tried to identify the substances that inhibit HeLa cell growth from marine cyanobacteria and marine sponges collected in Ishigaki Island.

Our efforts successfully isolated two novel compounds. From a marine cyanobacterium, a substance with a green color was isolated. $^1\text{H-NMR}$ study demonstrated that the compound contained a porphyrin ring or several heterocycles and that it was similar in structure to chlorophyll.

From a marine sponge, we isolated another novel compound, named yoshiazole. This compound has a thiazole ring and two dihydroxyisoxazole rings. We determined the substructure of Yoshiazole from 2D NMR. Because these compounds showed a strong growth inhibition effect against HeLa cells, they were expected to be drug leads.

[Home](#)

[Schedule](#)

[Floor Plans](#)

[Search](#)

[More ..](#)



(4) Organic:

2066 - Study on the search for natural products from dinoflagellate which inhibit protein kinase GSK-3 β

[View Session Detail](#)

Tomoya Suzuki, r201470052gv@kanagawa-u.ac.jp, Joto Yabe, Yoshinori Kawazoe, Daisuke Uemura

Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Abstract Body: Dinoflagellates, unicellular alga, have symbiotic relationship to coral or sea anemone and supply photosynthetic products and secondary metabolites to host. They produce long-carbon-chain polyols and polyethers that are highly oxygenized. These structures are not seen in those derived from terrestrial organisms. In addition, compounds produced by dinoflagellates possess strong bioactivity. On the other hand, GSK-3 β , a protein serine/threonine kinase, is associated with a lot of diseases including Alzheimer's disease, cancer, and diabetes. Thus, small molecule compounds modulating an activity of this enzyme might be helpful to treat the diseases stated above. In this study, we are trying to look for novel compounds from large scale cultured dinoflagellates which show an inhibitory effect against GSK-3 β . In this presentation, we will discuss in detail.

(10) Bench to Bedside: Chemistry of Health Care:

190 - Reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides

[View Session Detail](#)

Kazuhiko Kondo, r201470104sd@kanagawa-u.ac.jp, Koichi Iketani, Akira Ono, Hisao Saneyoshi

Material & Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Oligonucleotide derivatives such as antisense oligonucleotides and siRNAs have gained a lot of attention as potential chemotherapeutic agents. Their highly specific hybridization to mRNA can selectively inhibit gene expression. However naked oligonucleotides do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester back bones. One possible strategy to improve cellular uptake is a pro-drug concept that is the use of masking of negatively charged phosphodiester moieties by biodegradable protecting groups.⁽¹⁾

In this study, we focused on the hypoxic environment in cancer cells to activate pro-oligonucleotide and developed bio-reduction activatable protecting groups for pro-oligonucleotides.

We designed the 2-nitrophenyl propyl group for the protection of phosphodiester. We synthesized several pro-oligonucleotides incorporating 2-nitrophenyl propyl group at the inter nucleotide linkages. The deprotection of 2-nitrophenyl propyl group was achieved with nitroreductase/NADH to give naked oligonucleotides. The pro-oligonucleotides in this study have also shown high nuclease resistance and good cellular internalization.

Reference

Bologna, J. C.; Vives, E; Imbach, J. L.; Morvan, F. *Antisense & nucleic acid drug development* 2002, 12, 33.

(10) Bench to Bedside: Chemistry of Health Care:

188 - Use of 4-nitrobenzyl group for the development of therapeutic oligonucleotides

[View Session Detail](#)

Yuki Hiyoshi, r201570117kh@jindai.jp, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Akira Ono, Hisao Saneyoshi

Material & Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Hypoxia is a characteristic property of locally advanced solid tumor, and induces higher resistance to chemotherapy and radiation therapy. Approaches to the hypoxic tumor cell by utilizing drugs which are activated under hypoxic conditions have been reported to date. The 4-nitrobenzyl group was frequently used for the synthesis of hypoxia-activatable pro-drugs to mask their functionalities. In the field of development of oligonucleotide therapeutic agents, however, there is no report about the 4-nitrobenzyl group for therapeutic pro-oligonucleotides. In this study, we report the synthesis and properties of 4-nitrobenzylated oligonucleotide derivatives as potential pro-oligonucleotides. An oligodeoxyribonucleotide (ODN) containing O⁴-(4-NO₂Bn) thymidine derivatives cannot form a stable duplex with a target mRNA. In hypoxic cells, the 4-nitrobenzyl group was converted to a 4-aminobenzyl group, which is removed by a 1-6-elimination process and produced deprotected ODNs. The synthetic protocol of the benzylated thymidine derivative followed the method described previously^[1]. The deprotection of the 4-nitrobenzyl group on ODNs was achieved by the use of nitroreductase/NADH to give deprotected ODNs.

Reference

[1] Lenz Kröck, Alexander Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 471-473.

Pacificchem, Honolulu (2015)

138 - Photooxidation of cyclometalated palladium complexes to the corresponding sulfinato species

[View Session Detail](#)

Tatsuya Kawamoto, kaw@kanagawa-u.ac.jp
Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Abstract Body: It is well-known that the 2-substituted benzothiazolines give sulfur-containing Schiff base complexes through the reactions with metal ions. Actually, the reactions of 2-substituted benzothiazolines with palladium(II) or platinum(II) acetate form sulfur-bridged tetranuclear Schiff base complexes composed of four cyclometalated units with C,N,S donor atoms.¹ Recently, we found that the redox reactions of Schiff base disulfide compounds with tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) complex lead to a variety of N,S-coordinated complexes in which cyclometalated Schiff base complexes undergo photooxidation reactions to afford the sulfinato complexes. In this presentation, we report on the photooxidation reactions of cyclometalated palladium(II) complexes as well as the molecular structures of these palladium(II) complexes.

1. T. Kawamoto, I. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 2427-2432.

Pacificchem, Honolulu (2015)

519 - Dinuclear acetato-bridged palladium(II) complexes for photoreductive production of hydrogen

[View Session Detail](#)

*Takuma Kitamura*¹, *r201370190ut@kanagawa-u.ac.jp*, *Yusuke Kataoka*², *Tatsuya Kawamoto*¹

¹ Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa Prefecture, Japan; ² Chemistry, Shimane University, Matsue City, Shimane, Japan

Abstract Body: In order to realize a low-carbon society, it is necessary to develop highly efficient catalytic system for hydrogen production. Especially, hydrogen production from water using sunlight has enormous potential in solving the global energy issue. In recent years, the development of metal complex catalysts for hydrogen production could have a significant impact on the production of hydrogen fuel from renewable sources. The typical photocatalytic system using a metal complex catalyst consists of a photosensitizer (PS) and a sacrificial reductant (SR) with a transition metal-based water reduction catalyst (WRC).

We report herein a homogeneous system for photocatalytic hydrogen production that uses palladium-based WRCs, $[\text{Pd}_2\text{L}_2(\mu\text{-COOR})_2]$ (L = 2-phenylbenzothiazole, R = CH₃ and CF₃), in combination with $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ as the PS and triethylamine as the SR. And we will also present results of the effect of solvent on the dipalladium catalysts.

Pacificchem, Honolulu (2015)

528 - Hydrogen production from water under visible light using tetranuclear metal (Pd and Ni) complexes

[View Session Detail](#)

Yin-Nan Yan, yanyn222@kanagawa-u.ac.jp, Tatsuya Kawamoto
Science, Kanagawa University, Hadano, Kanagawa, Japan

Abstract Body: To develop highly efficient water reduction catalysts for visible light-driven hydrogen production is one of the most important challenges toward a sustainable society. Recently, we found that the cyclometalated binuclear palladium(II) complexes show high activity for hydrogen production as a water reduction catalyst. In order to develop new and more efficient water reduction catalyst, we have focused our previous investigation on the cyclometalated palladium(II) complexes and prepared two kinds of tetranuclear palladium (II) complexes and new nickel(II) complex having a tetranuclear structure similar to the palladium complexes. When these complexes were used as catalysts in a photocatalytic water reduction system associated with a cyclometalated iridium complex as photosensitizer in the presence of the sacrificial reagent triethylamine (TEA), it was found that the cyclometalated tetranuclear palladium(II) complex with 1-naphthyl groups shows substantially higher hydrogen evolution activity compared with the other complexes, unless these complexes have a similar geometry. Herein we report on the catalytic activity for hydrogen production as well as molecular structures of nickel(II) and palladium(II) complexes.

Pacificchem, Honolulu (2015)

587 - Synthesis and electronic structure of dirhodium(II,III) complex with benzamidinato as bridging ligand

[View Session Detail](#)

Saki Mikami¹, coco22014@outlook.jp, Yusuke Kataoka¹, Tatsuya Kawamoto², Takahisa Ikeue¹, Makoto Handa¹

¹ Department of Chemistry, Shimane University, Matsue, Japan; ² Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Abstract Body: One-dimensional halogen-bridged dinuclear metal complexes, which are called as the MMX chain, have attracted much attention because of their unique electronic structures and interesting magnetic behaviors. Until now, although various dimetal ions are reported as the building blocks for the MMX chain, there are only few examples regarding of dirhodium units based MMX chain. In this presentation, we report that dirhodium(II,III) complexes, $[\text{Rh}_2\{\text{HN}(\text{HN}=\text{CPh})_4\text{X}]$ (X = Cl, Br and I), were prepared and crystallized. Obtained crystalline complexes were characterized via elemental analyses, infrared spectra and UV-Vis-NIR spectra, single crystal X-ray structure analyses, and magnetic susceptibilities. Single crystal X-ray structure analysis revealed that those complexes were one-dimensional zigzag-type chain structures due to intramolecular π - π stacking of phenyl group in benzamidinato. It was also found that magnetic susceptibility of their complexes indicated paramagnetism at 300 K due to the values of effective magnetic moment ($\mu_{\text{eff}} = 1.63 - 1.83 \mu_{\text{B}}$) and showed ferromagnetic interactions at extreme low temperature.

Pacificchem, Honolulu (2015)

745 - Dinuclear nickel complex modeling the functions of nickel superoxide dismutase

[View Session Detail](#)

Takashi Shimodaira¹, r201470051oz@kanagawa-u.ac.jp, Yusuke Kataoka², Tatsuya Kawamoto¹

¹ Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa Prefecture, Japan; ² Department of Material Science, Shimane University, Matsue City, Shimane Prefecture, Japan

Abstract Body: Nickel superoxide dismutase (NiSOD) is a metalloenzyme with nickel center coordinated by thiolate groups and catalyzes the disproportionation of superoxide anion into dioxygen and hydrogen peroxide through a cycle of the reduced Ni^{II} and oxidized Ni^{III} states. A few models are known to mimic SOD activity, but synthetic complexes with NiN₂S₂ coordination, which are similar to the active site of reduced NiSOD, have not yet shown SOD activity. Therefore, investigations of the mechanism of action have been carried out using NiSOD mutants. We previously found that a dinuclear nickel(III) complex having the nickel center in a square planar N₂S₂ environment is formed by cleavage of a carbon-fluorine bond and a carbon-nitrogen double bond and formation of a carbon-nitrogen bond caused by heating a toluene solution of Schiff base nickel(II) complex and it exhibits SOD activity by cycling between the Ni^{II} and Ni^{III} oxidation states. In the present study, the solvent effects on the dinuclear nickel(III) complex were investigated by the combination of electrochemical measurements with spectroscopic techniques. Here we present the conversion of superoxide anion into hydrogen peroxide based on solvent effects induced electronic structure change.

Pacificchem, Honolulu (2015)

961 - Paddlewheel-type dirhodium tetracarboxylate complexes as catalyst for photochemical hydrogen evolution from water

[View Session Detail](#)

Yusuke Kataoka¹, kataoka@riko.shimane-u.ac.jp, Natsumi Yano¹, Tatsuya Kawamoto², Makoto Handa¹

¹ Shimane University, Matsue, Shimane, Japan; ² Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

Abstract Body: The efficient conversion of solar energy into chemical energy via artificial photosynthesis represents a promising approach to harvesting renewable energy. In particular, the reductive side of the water splitting reaction, i.e., the production of H₂, has been extensively investigated for the last two decades, and recent rapid progress has been achieved in developing and understanding for efficient photocatalytic reaction systems. In homogeneous systems, multi-component systems involving a photo-sensitizer, a sacrificial reducing agent, and a hydrogen evolution catalyst have been studied, and improvements of each component of them have drawn much attention.

In this presentation, we report that photochemical evolution of H₂ from water by a homogeneous system with a paddlewheel-type dirhodium acetate, [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂], as a hydrogen evolution catalyst, coupled with [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ (ppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) and TEA. This presentation makes two important points. One is that the catalytic performance of the developed photoreaction system based on [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂] is more efficient than that of the reported rhodium complex based photoreaction systems. The other is that details of the reaction mechanism are clarified, because electrochemical potentials calculated by density functional theory for possible hydride-rhodium intermediates agreed well with those observed experimentally.

Pacificchem, Honolulu (2015)

962 - Highly efficient photochemical reduction of water using anchor-shape dinuclear rhodium complexes

[View Session Detail](#)

Natsumi Yano¹, tisse.camellia@gmail.com, Yusuke Kataoka¹, Tatsuya Kawamoto², Makoto Handa¹

¹ Shimane University, Matsue, Japan; ² Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Abstract Body: Photodecomposition of water using the metal complex catalyst is regarded as one of the important topics from the view points of applied photochemistry and artificial photosynthesis. In particular, development of high efficient H₂ evolution catalyst is matter of considerable urgency for economically large-scale H₂ production. In this presentation, we report an efficient photochemical reaction system, which involved the "anchor-shape" dirhodium complex bearing 2,2':6',2''-terpyridine (tpy), [Rh₂(O₂CCH₃)(tpy)₂]³⁺ (Fig. 1) as a H₂ evolution catalyst, cyclometalated iridium complex [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ as a photosensitizer and triethylamine as a sacrificial reagent. The total turnover numbers for H₂ evolution is reached at 10819 based on [Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)(tpy)₂]⁺. The reaction mechanism is also clarified via electrochemical analyses (cyclic voltammetry) and quantum chemical calculations.

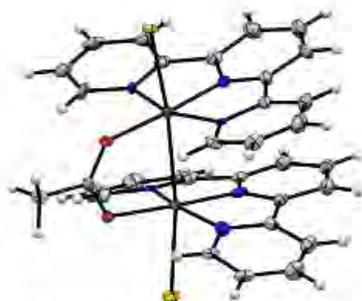


Fig. 1 X-ray structure of [Rh₂Cl₂(OAc)(tpy)]⁺

Pacificchem, Honolulu (2015)

1851 - New Hf-oxide based metal-organic frameworks with size selective gas adsorption properties

[View Session Detail](#)

Ryohei Fujita¹, fuji_ta1256@yahoo.co.jp, Yusuke Kataoka¹, Tatsuya Kawamoto², Makoto Handa¹

¹ Department of chemistry, Shimane University, Matsue, Japan; ² Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Abstract Body: Microporous metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of crystalline materials, which are constructed from various metal ions and multidentate organic ligands. Among developed them, Hf-oxide based MOFs are regarded as one of the promising candidates because of their structural stabilities. In this presentation, we report that synthesis and characterization of new crystalline Hf-oxide based MOF, $[\text{Hf}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CH})_8(\mu\text{-O}_2\text{CH})_4]$ (1). Single crystal X-ray diffraction analysis revealed that 1 has two-dimensional slit sheet structures with small pore windows. Interestingly, their small pores of 1 selectively absorbed only H_2 but not N_2 at 77 K. Structural stabilities of 1 in the various organic solvents were tested and checked via powder X-ray diffraction analyses and infrared (IR) spectra at room temperature.

Pacificchem, Honolulu (2015)

1908 - Interconversions of non-innocent-type and Schiff base nickel complexes acting as efficient water reduction catalysts

[View Session Detail](#)

Satoshi Inoue¹, *s.inoue.chemres@gmail.com*, Yusuke Kataoka², Makoto Handa², Tatsuya Kawamoto¹

¹ Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka-shi, Kanagawa, Japan; ² Department of Material Science, Shimane University, Matsue-shi, Shimane, Japan

Abstract Body: In order to account for the unique electronic and optical properties, transition metal complexes with the so-called non-innocent ligands have been widely investigated over the past 5 decade. We also have studied about such non-innocent-type complexes with nickel center derived from Schiff base complexes with N,S-donor atoms. These non-innocent-type complexes were expected to be reversibly converted to the corresponding Schiff base complexes based on a C-C bond formation/breaking.¹ Recently, Eisenberg et al. described that a cobalt-dithiolene complex, which is a representative non-innocent type complex, shows high catalytic activity in the photoreduction of aqueous protons.² Furthermore, Bernhard et al. reported that a series of cyclometalated iridium complexes can serve as efficient photosensitizing agents.³ Herein we report on the facial interconversions of non-innocent-type and Schiff base nickel complexes and the photoinduced hydrogen production using these isomers as catalysts in a photocatalytic system composed of [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ photosensitizer and the sacrificial electron donor (triethanolamine, TEOA).

1. Kawamoto, T.; Suzuki, N.; Ono, T.; Gong, D.; Konno, T. *Chem. Commun.* 2013, 49, 668–670.

2. McNamara, W. R.; Han, Z.; Alperin, P. J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15368–15371.

3. Tinker, L. L.; McDaniel, N. D.; Curtin, P. N.; Smith, C. K.; Ireland, M. J.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 8726–8732.



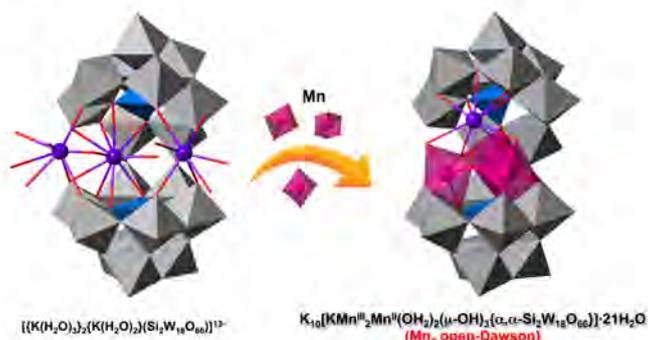
(8) Materials & Nanoscience:

1657 - Open-Dawson polyoxometalate containing mixed-valence trimanganese cluster

[View Session Detail](#)

Satoshi Matsunaga, matsunaga@kanagawa-u.ac.jp, Yusuke Inoue, Kenji Nomiya
Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Polyoxometalates (POMs) are discrete metal oxide clusters that are of current interest as soluble metal oxides and for their applications in catalysis, medicine, and materials science. The preparation of POM-based materials is therefore an active field of research. Recently, the open-Dawson POMs have been reported as an emerging class of POMs. The open-Dawson POM is a dimerized species of the trilacunary Keggin POMs, $[XW_9O_{34}]^{10-}$ ($X = Si, Ge$), and the open pocket of the open-Dawson POMs can accommodate multiple metals. In this work, we successfully synthesized the open-Dawson POM containing mixed-valence trimanganese cluster in the open pocket, $K_{10}[KMn^{III}_2Mn^{II}(OH)_2(\mu-OH)_3\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]\cdot 21H_2O$ (**Mn₃ open-Dawson**), and characterized it by complete elemental analysis (H, K, Mn, O, Si, W analyses), FTIR, UV-vis, CV, and X-ray crystallography. **Mn₃ open-Dawson** was prepared by the reaction of the $K_{13}\{[K(H_2O)_3]_2[K(H_2O)_2](\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66})\}\cdot 22H_2O$ (**K open-Dawson**) with $Mn(OAc)_2\cdot 4H_2O$ and $KMnO_4$ (molar ratio of $Mn^{II} : Mn^{VII} = 4 : 1$), followed by stirring the solution at 80 °C for 10 min. Single-crystal X-ray analysis revealed that three Mn ions and one K ion were included in the open pocket. Bond valence sum (BVS) calculations and complete elemental analysis have strongly suggested that the Mn ions were in a mixed valence state (II, III, III).



[Home](#)

[Schedule](#)

[Floor Plans](#)

[Search](#)

[More ..](#)



(8) Materials & Nanoscience:

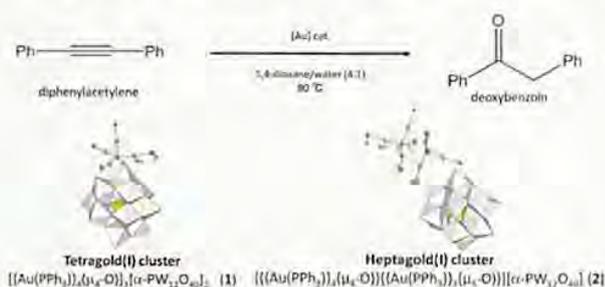
1635 - Hydration of diphenylacetylene catalyzed by phosphanegold(I) cationic species stabilized with polyoxoanion

[View Session Detail](#)

Hidekazu ARAI¹, r201470040ur@kanagawa-u.ac.jp, Takuya YOSHIDA², Kenji Nomiya¹

¹ Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, Japan; ² Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan

Abstract Body: Recently, we found the clusterization of monomeric phosphanegold(I) units $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ during the course of carboxylate elimination of a monomeric phosphanegold(I) carboxylate $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{RS-Hpyrrld} = \text{RS-2-pyrrolidone-5-carboxylic acid}$) in the presence of the free-acid form of the Keggin POM $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. This reaction resulted in the formation of a tetrakis{triphenylphosphanegold(I)}oxonium cation $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}]^{2+}$ as a counterion of the POM. On the other hand, we also found that the reaction of $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ with the sodium salt of the Keggin POM $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gave a heptakis{triphenylphosphanegold(I)}dioxonium cation $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3(\mu_3\text{-O})\}]^{3+}$ as a counterion of the POM. In this work, the catalysis by the inter-cluster compounds, i.e., $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}$ (**1**) and $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**2**), was shown for hydration of diphenylacetylene in the suspended system in 6 mL of 1,4-dioxane/water (4/1) at 80 °C. The compound **1** showed effective catalytic activity for hydration of diphenylacetylene. In the catalysis by **2**, an induction period was observed. On the other hand, the phosphanegold(I) complexes without polyoxoanion, i.e., $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2$ (**3**), $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3(\mu_3\text{-O})\}]\text{BF}_4$ (**4**), and $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ (**5**), and the polyoxometalates $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**H-POM**) and $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**Na-POM**) showed no activities. The activities of the phosphanegold(I) species **3**, **4** and **5** were remarkably enhanced by addition of **H-POM**, while they were not enhanced by the addition of **Na-POM**. These results show that the monomeric phosphanegold(I) cationic species stabilized with Keggin-type POM is catalytically active species and the Na^+ ion affects seriously the catalysis.



[Home](#)

[Schedule](#)

[Floor Plans](#)

[Search](#)

[More..](#)



(8) Materials & Nanoscience:

1646 - Open-Dawson polyoxometalates containing tetraaluminum, tetragallium, and decaindium hydroxide clusters

[View Session Detail](#)

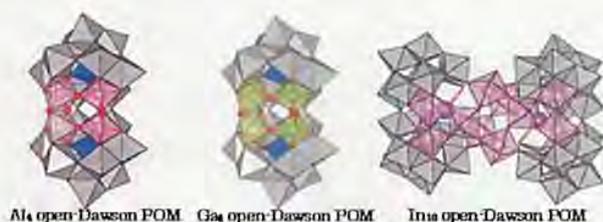
Yusuke Inoue, r201470042gl@kanagawa-u.ac.jp, **Satoshi Matsunaga**, **Otaki Takuya**, **Kenji Nomiya**

Department of chemistry, Faculty of science, Kanagawa University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Recently, the open-Dawson polyoxometalates (POMs) have been reported as an emerging class of POMs. The open-Dawson POMs are dimerized species of the tri-lacunary Keggin POM, $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ linked by two W-O-W bonds. The open pocket of the open-Dawson POMs can accommodate multiple metals.

In this work, we synthesized three new open-Dawson POMs containing Al(III), Ga(III) and In(III) (abbreviated to **Al₄**, **Ga₄** and **In₁₀ open-Dawson POMs**, respectively), and characterized them with single-crystal X-ray analysis, elemental analysis, $[^{29}\text{Si}, ^{183}\text{W}]$ NMR, FT-IR and TG/DTA.

Al₄ and Ga₄ open-Dawson POMs were obtained by the reaction of $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in water, followed by stirring the solutions at 80 °C for 30 min. Slow evaporation of the filtrate led to the formation of crystals of $[\{\text{M}_4(\text{OH})_6\}(\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})]^{10-}$ (M = Al(III), Ga(III)). **In₁₀ open-Dawson POM** was obtained by the reaction of $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ and InCl_3 in water. The pH of the reaction mixture was adjusted to 4, and the filtrate was evaporated slowly. The crystals of $[\text{K}_2(\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})_2\text{In}_{10}(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})_8]^{17-}$ was obtained. Single-crystal X-ray analysis revealed that in **Al₄ and Ga₄ open-Dawson POMs**, the $\{\text{M}_4(\mu\text{-OH})_6\}^{6+}$ (M = Al(III), Ga(III)) clusters were included in an open pocket of the open-Dawson polyanion, $[\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{16-}$. **In₁₀ open-Dawson POM** was formed as a dimer, in which two open-Dawson units containing two Indium(III) atoms were bridged by hexa indium(III) cluster.



[Home](#)

[Schedule](#)

[Floor Plans](#)

[Search](#)

[More -](#)



(2) Inorganic:

427 - Aerobic alkane oxidation catalysis of iron and cobalt complexes with scorpionate ligands

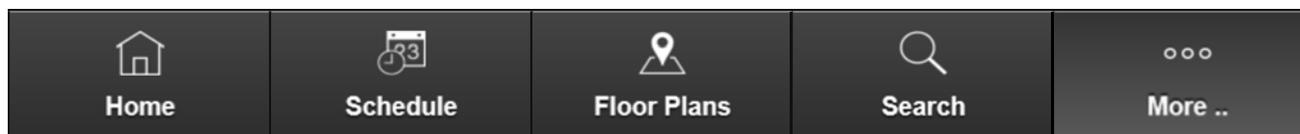
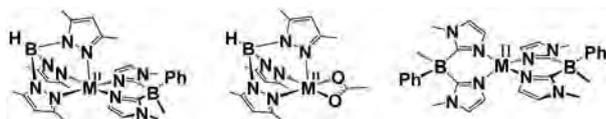
[View Session Detail](#)

Yuto Hayashi, r201470114gz@jindai.jp, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

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

Abstract Body: A family of scorpionate ligands such as hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate (= Tp^{Me_2}) and a bidentate imidazolyl-based ligand (= $[\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MePh}]$; L^{Ph}), the latter of which has been developed by us, has been utilized as supporting ligands mimicking the active sites of non-heme metalloenzymes. Recently, we have successfully characterized mononuclear non-heme iron(III)- and cobalt(III)-superoxo complexes $[\text{M}^{\text{III}}(\text{O}_2)(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{L}^{\text{Ph}})]$ which are formed via oxygenation of the corresponding five-coordinated $\text{M}(\text{II})$ precursors. These findings motivate us to investigate the catalytic aerobic oxidation abilities of the iron and cobalt complexes with Tp^{Me_2} and/or L^{Ph} ligands. In this study, aerobic alkane oxidation activities of a series of the scorpionate ligand complexes such as $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{L}^{\text{Ph}})]$, $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OAc})]$, $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ and $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ have been explored.

The mixed ligand complex of iron(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{L}^{\text{Ph}})]$, exhibited the highest activity. The second active complex was $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OAc})]$, which was the precursor of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{L}^{\text{Ph}})]$. The tetrahedral iron(II) species $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2]$ showed very low activity. These results might indicate that the vacant site on the metal center would be essential to realize catalytic oxidation activity. In the case of the cobalt analogues, their activities were lower than those of the corresponding iron prototype, however, the trend of the activities of the Tp^{Me_2} complexes was inverse. The order of the activities of the cobalt complexes were $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{OAc})] > [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{L}^{\text{Ph}})] > [\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2] = 0$. The cobalt(II) center of the acetato complex had a high-spin electronic configuration and this complex itself was inert toward dioxygen. Therefore, the role of the cobalt catalysts seems to activate the peroxy radical which is recognized to be an intermediate formed at the stage of initiation of autoxidation processes.





(2) Inorganic:

446 - Alkane oxygenation catalysis of nickel complexes with oxazoline-based bidentate and tridentate ligands

[View Session Detail](#)

Izumi Takashi, r201570104af@jindai.jp, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
Material and Life Chemistry, Kanagawa Univ., Yokohama, Japan

Abstract Body: We have been investigating reaction mechanisms of the alkane hydroxylation by nickel complexes with mCPBA. By using facially-capping Tp^R Ligands, Ni(II)-acylperoxo complexes have been characterized. Moreover, higher selectivity for secondary over tertiary alcohols upon the oxidation of methylcyclohexane indicates that the oxygen atom transfer reaction proceeds within the coordination sphere of the nickel centers. These findings suggest that the selectivity of products will be controlled by designing the steric environment of the metal center provided by ligands. In this work, we have explored applicability of 4-phenyloxazoline based bidentate BOX and meridional tridentate PyBOX ligands L1 – L3 (Figure 1) as the supporting ligand of nickel catalysts.

Catalysts were generated *in situ* by the reaction of the ligands and nickel(II) salts ($= Ni^{II}X_2$ where $X = Br, OAc, BF_4$) in an appropriate solvent. Cyclohexane was employed as a model substrate and the catalytic activities of the generated nickel complexes were examined. At ambient temperature, all ligands complexes obtained from $Ni(OAc)_2$ and $NiBr_2$ exhibited moderate activities, whereas the complexes derived from $Ni(BF_4)_2$ were inert. At higher temperature condition (308 K), activities of the $NiBr_2$ -based catalysts were better than those of the $Ni(OAc)_2$ -based catalysts. Therefore, the counter anions of nickel(II) affected the reactivity. Also, the structures of the ligands affected the catalytic activities. In the $NiBr_2$ - and $Ni(OAc)_2$ -based catalysts, the order of the ligand-dependent activities were $L1 > L2 > L3$. In L1 and L2, substituent groups R^1 and R^2 which located distal position from the metal center might become tuning factors of the structure of the catalysts. The presented systems exhibited somewhat high selectivity toward ketone and lactone. Rather planer coordination structure derived from the ligands L1 – L3 might result in oxidizing alcohol and ketone through binding to the active sites.

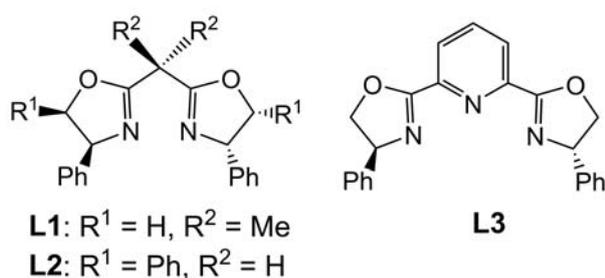
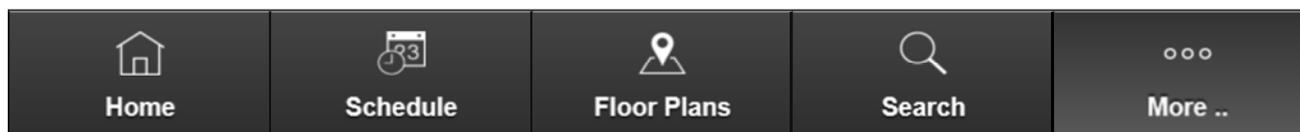


Figure1. Bis oxazoline ligands





(2) Inorganic:

439 - Characterization of mononuclear non-heme cobalt(III) dioxygen complexes with N5 donor sets

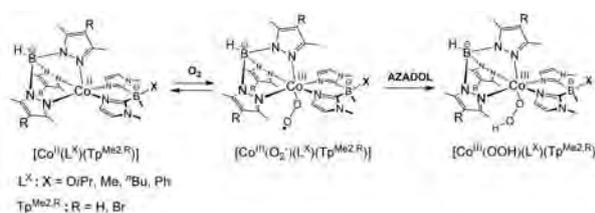
[View Session Detail](#)

Toshiki Nishiura, r201470110qk@kanagawa-u.ac.jp, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
Material and Life Chemistry, Kanagawa Univ., Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: In some iron enzymes, mononuclear iron-dioxygen complexes such as Fe(III)-O₂⁻ or Fe(III)-OOH species are formed during catalytic O₂ activation processes. Recently, we have characterized a synthetic mononuclear non-heme iron(III)-O₂⁻ species. In this research, analogous cobalt(III)-O₂⁻ complexes with azole-based ligands, bis(1-methylimidazolyl) methylborates (L^X: X = O*i*Pr, Me, ⁿBu, Ph) and hydrotris(3,5-dimethyl-4-R-pyrazolyl)borates (Tp^{Me2,R}: R = H, Br, Me), have been investigated.

All cobalt(II) complexes exhibited reversible O₂ binding ability. The formation rates of cobalt(III)-O₂⁻ complexes depended on the structural and electronic properties of the substituent groups on the ligands. The substituent X attached on the boron center of L^X affected the extent of the space around the vacant site of the cobalt(II) center because the alkyl groups got close to the vacant site, whereas phenyl and alkoxy groups were placed on the opposite side. Such structural characteristics reflected on the formation rates of the cobalt(III)-O₂⁻ species (= *k*_{superoxo}), and their order was X = ⁿBu < Me < O*i*Pr < Ph. Also, electronic property of R on Tp^{Me2,R} affected the formation rates of the cobalt(III)-O₂⁻ species. Increasing the electron donating ability of R accelerated the oxidative addition of O₂ to the cobalt center.

These cobalt(III)-O₂⁻ complexes reacted with a H-atom donating 2-hydroxy-2-azaadamantane (AZADOL[®]) to yield the corresponding cobalt(III)-OOH species. The formation rates of the hydroperoxo complexes (= *k*_{OOH}) also depended on X and R. In terms of X, the order of *k*_{OOH} was consistent with *k*_{superoxo}. In contrast, *k*_{OOH} of the electron withdrawing Tp^{Me2,Br} complex was higher than the other ligand complexes. These substituent effects can be explained that the accessibility of AZADOL[®] to the superoxide is governed by the structural properties derived from X of L^X, whereas substrate oxidizing ability of the cobalt(III)-O₂⁻ complex is controlled by the electronic property of R.



Home



Schedule



Floor Plans



Search



More ..



(2) Inorganic:

438 - Characterization of mononuclear nonheme iron(III) superoxo and hydroperoxo complexes with N5 donor set

[View Session Detail](#)

Jun Nakazawa, *jnaka@kanagawa-u.ac.jp*, Frédéric Oddon, Shiro Hikichi

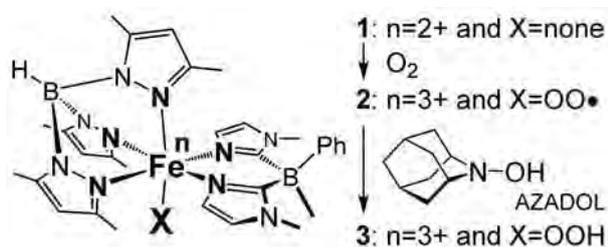
Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa Univ., Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Characterization and reactivity study on O₂-coordinating iron complexes have been providing useful knowledge to understand O₂ activation processes in iron enzymes as well as in oxidation catalyses. To date, there are only two examples of characterized “nonheme mononuclear iron(III)-superoxo” species ([Fe(BDPP)(O₂)]^[1] and [Fe(TAML)(O₂)]^[2]) and also few reports of iron(III)-hydroperoxo species^[3] in contrast to non-heme dinuclear and heme iron systems. In this presentation, we report O₂ activation process on a nonheme iron(II) complex with a five azoles ligands set (see figure).^[4]

The mononuclear high-spin iron(II) complex (1) reversibly binds O₂ to give a low-spin iron(III) superoxo species (2) under low temperature in THF. 2 was characterized by ¹H NMR (diamagnetic), UV-vis (λ_{max} 350 nm), EPR (silent at 77 K), and resonance Raman (ν_{O-O} 1168 and ν_{Fe-O} 592 cm⁻¹) measurements. 2 is the first example of characterized “low-spin” nonheme iron(III)-superoxo species.

In contrast to the other characterized superoxide species (high-spin [Fe(BDPP)(O₂)] and intermediate-spin [Fe(TAML)(O₂)]), the low-spin complex 2 was inert for hydrogen atom abstraction from hydrocarbon substrates as well as for electrophilic substrates including aldehydes and acyl halides. However, addition of a hydrogen atom donor (AZADOL) to 2 under low temperature yielded a low-spin iron(III)-hydroperoxo species (3) {UV-vis (542 nm), EPR (*g* = 2.20, 2.16, 1.97 at 77 K) and resonance Raman (ν_{O-O} 778 and ν_{Fe-O} 598 cm⁻¹)}. Our system demonstrated stepwise conversion from the iron(II) complex to the iron(III) hydroperoxo species as proposed for Fe-bleomycin and heme systems.

[1] L. Que, Jr., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 10846. [2] W. Nam et al. *Nat. Commun.* 2014, 5, 5440, DOI: 10.1038/ncomms6440. [3] W. Nam et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 13942. [4] F. Oddon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, accepted, DOI: 10.1002/anie.201502367.





(2) Inorganic:

428 - Construction of non-heme iron oxygenases-mimicking active sites on mesoporous silica supports

[View Session Detail](#)

Shiro Hikichi, hikichi@kanagawa-u.ac.jp, Jun Nakazawa
Kanagawa University, Yokohama, Japan

Abstract Body: The active sites of non-heme iron oxygenases are mixed ligands-supporting iron complexes composed of imidazolyl and carboxylate groups. To date, various synthetic non-heme iron complexes have been investigated as functional models or/and biomimetic catalysts. These complexes are utilized to homogeneous liquid phase oxidation reactions. In order to avoid the degradation of these complexes through inter-molecular oxidative process, immobilization of the complex on solid supports with appropriate conditions is one of considerable approaches. We have been developing imidazolyl-based organoborate ligands $[B(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2(\text{X})\text{Me}]^- (= \text{L}^{\text{X}})$. The B-C_{imidazolyl} linkage in L^{X} is stable toward hydrolytic decomposition due to the higher covalency of the B-C bonds, and that makes possible to attach various functional groups X on the boron center. In this study, L^{X} is anchored on carboxylic acid-functionalized silica gels through the boron-carboxylate linkage. The initial loading amounts of the organocarboxylic acid modifier on silicate supports affect the oxidation catalyses due to changing the structures of the surface metallocomplex active sites. In the low carboxylate loaded catalysts, the ratio of the initial introduced COOH to the immobilized L to the loaded iron was almost 1 : 1 : 1. On the higher COOH-loaded catalyst, the iron centers might be supported by not only the immobilized L but also the unmodified carboxylates. The immobilized bis(imidazolyl)borate scaffold provides the efficient active sites which might be similar to those of the mono- and dinuclear non-heme iron enzymes. The oxidants formed on the catalysts through the activation of H_2O_2 exhibit the radical character to induce allylic oxidation of cyclohexene as well as oxygenation of cycloalkanes.

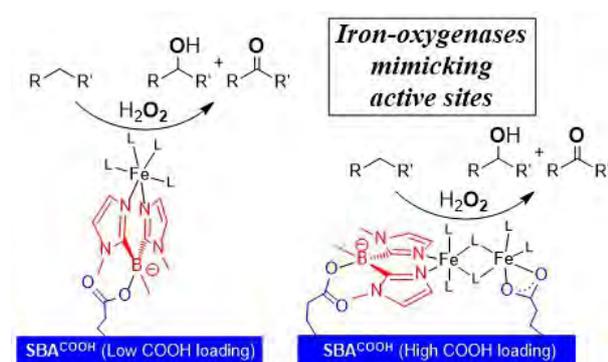


Figure 1. Active sites formed on the SBA supports.



(2) Inorganic:

441 - Development of homogeneous and heterogeneous nickel complex catalysts based on triazolyl-BOX ligands and their catalytic activities toward alkane oxidation with *m*CPBA

[View Session Detail](#)

Kengo Sakamaki, r201570108fv@jindai.jp, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Triazolyl groups resulting from click reactions of organic azides and alkynes have been employed as not only nitrogen donors but also linker units of hybrid materials including immobilized metallocomplex catalysts. We have developed a variety of homogeneous chelate ligands as well as immobilized metallocomplex catalysts by using the click reaction. In this work, a novel triazolyl group-connected bisoxazoline ligand L was synthesized. This ligand L was designed as a homogeneous analogue of a mesoporous silica-immobilized one, namely SBA-L (Figure 1). These homogeneous and heterogeneous ligands were applied to nickel complex catalysts for selective oxidation of alkanes with *m*CPBA. The homogeneous ligand L was synthesized by reaction of propargyl-BOX and *tert*-butyl azide in the presence of a copper catalyst at ambient temperature. The heterogeneous ligand SBA-L was synthesized by reaction of propargyl-BOX and azide-functionalized SBA-15 type silica in the presence of [Cu(TPA)]⁺ catalyst at ambient temperature.

The catalytic activities of [Ni(L)]²⁺, which was obtained by reaction of the homogeneous ligand L with Ni(OAc)₂, were examined by oxidation of cyclohexane with *m*CPBA. At room temperature, TON and alcohol selectivity of [Ni(L)]²⁺ were lower than those of the previously reported [Ni(TPA)]²⁺. However, the catalytic performance of [Ni(L)]²⁺ was improved under higher temperature condition (308 K). These behaviors of [Ni(L)]²⁺ would be attributed to the coordination environment of the nickel center. Bulkiness of 4-phenyloxazolonyl groups in L seems to decrease the formation rate of a putative nickel-acylperoxy intermediate as well as hinder the substrate approaching to the active site. Improvement of the alcohol selectivity at higher temperature can be explained that successive oxidation of the produced alcohol is suppressed by facile dissociation from the coordination sphere.

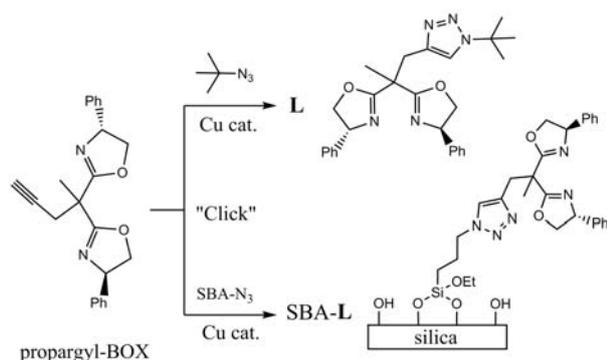
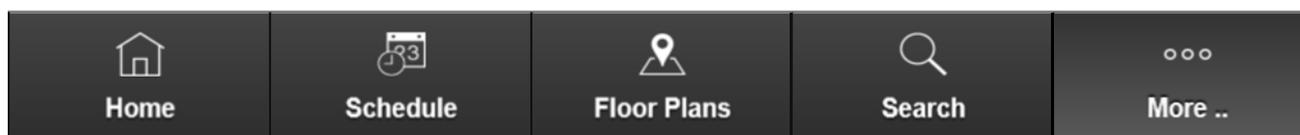


Figure 1. Ligand synthesis route





(2) Inorganic:

444 - Development of multi-functionalized poly(oxazolynyl) borate ligands and characterization of their nickel(II) complexes

[View Session Detail](#)

Kosuke Takamura, pochisukesan@gmail.com, Shiro Hikichi, Jun Nakazawa
Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Hydrotris(pyrazolyl)borates (= Tp^{R}) and related multidentate “scorpionate” ligands have been extensively utilized to various coordination compounds including biomimetic catalysts. An attractive character of Tp^{R} is feasibility of molecular designing by incorporation of appropriate substituent groups on the pyrazolyl rings. In addition, replacement of a boron-attached hydride to a suitable functional group might yield the corresponding boron center-functionalized Tp^{R} which can be applicable to various conjugate materials with retention of facially capping tridentate metal-supporting scaffolds. Recently, interests in the chemistry of other “scopionate” ligands composed of boron-carbon linkages are much growing due to their robustness toward hydrolytic degradation. As reported herein, poly(oxazolynyl) borates would be resourceful scaffolds to architect multi-functionalized ligands. In order to construct asymmetrical multidentate ligands and introduce linker for immobilization on appropriate supports, we have developed novel poly(oxazolynyl)borate ligands bearing various functional groups on the boron centers. Reaction of allyltrifluoroborate with lithio oxazoline yielded bis(oxazolynyl)borate having allyl and fluoro groups on the boron center. When trichloroborane was treated with lithio oxazoline, three oxazolynyl groups were introduced on the boron center and solvent or oxazoline was additionally coordinated on the boron center. Additional organolithium reagents reacted with the coordinating groups to give the corresponding functional groups-involving tridentate and tetradentate ligands. The synthesized ligands showed coordination ability to nickel(II) ion.



Home



Schedule



Floor Plans



Search



More ..



(9) Chemistry of Clean Energy Conversion, Storage, and Production:

931 - Effect of Sn addition on the conversion reaction of ethanol to the C4 compounds over Ru/Al₂O₃ catalyst

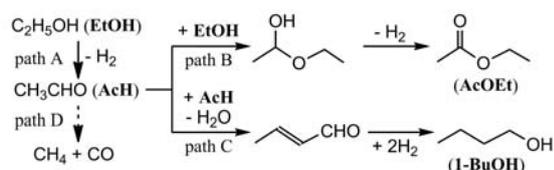
[View Session Detail](#)

Shuhei Ishikawa, r201470097su@jindai.jp, Akihiro Yoshida, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi, Shuichi Naito

Material Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Utilization of biomass derived compounds for production of petrochemicals has been paid much attention due to shortage of fossil fuel resources and its unstable prices. Ethanol has been produced from biomass in an industrial scale and therefore considered as an attractive low material for petrochemical synthesis. In this work, the conversion reaction of ethanol to a valuable C4 compound of ethyl acetate concomitant with the production of hydrogen in liquid phase using Ru/Al₂O₃ and Ru-M/Al₂O₃ (M= Re, Mo and Sn) catalysts was investigated.

In the reaction of ethanol with 5wt% Ru/Al₂O₃ catalyst at 473 K, C4 compounds of ethyl acetate (AcOEt) and 1-butanol (1-BuOH) as well as acetaldehyde (AcH) were obtained as liquid phase products, and formation of methane and trace amount of hydrogen in the gaseous phase was observed. The predominant pathways in this reaction were "path A" and "path D" shown in Scheme 1. On the other hand, the 5wt% Ru-Sn/Al₂O₃ catalyst, exhibited superior catalytic activity to Ru/Al₂O₃. Moreover, this Sn-added catalyst yielded AcOEt and H₂ selectively under the same reaction conditions. Promotion of the coupling reaction of acetaldehyde with ethanol, which is denoted as "path B", by Sn additive might be one of the reasons for the high selectivity toward AcOEt on the Ru-Sn/Al₂O₃ catalyst. XPS analyses of the catalysts revealed that Ru⁰ species were formed dominantly on the surface of the Sn-added catalysts, while Ru^{d+} species existed on the catalyst without Sn additive. The modification of electronic state of the Ru active species by the addition of Sn might be responsible for the improvement of the catalytic activity and remarkable suppression of methanation.



Scheme 1. Reaction pathways for ethanol conversion over Ru and Ru-Sn catalysts.





(9) Chemistry of Clean Energy Conversion, Storage, and Production:

932 - Hydrogen production by aqueous phase reforming reaction of acetic acid over supported ruthenium catalysts

[View Session Detail](#)

Toshiaki Nozawa, pd192076ue@kanagawa-u.ac.jp, Akihiro Yoshida, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi, Shuichi Naito

Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Japan

Abstract Body: Among the liquid feedstocks proposed for producing hydrogen, oxygenated compounds (alcohols, acids) possess high hydrogen contents and the possibility to be supplied from renewable bio-origins. However, there are few studies that dealt with aqueous phase reforming of oxygenates compared to steam reforming, although the former has several advantages such as the reduction of process costs by lowering operation temperatures and the generation of H₂ and CO₂ with low levels of CO.

In the present study, we have investigated hydrogen production by aqueous phase reforming of acetic acid over various Ru catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ and NaY-zeolite. On higher metal loading Ru/TiO₂, Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂-Al₂O₃ catalysts, considerable amount of CH₄ was formed in addition to H₂ and CO₂. Lowering the loading amount of Ru on TiO₂ led to the decrease of the Ru particle sizes with higher dispersion. Complete reforming reaction of acetic acid was realized over these lower Ru particle size catalysts as was indicated by the constant formation of the 2:1 ratio of H₂ and CO₂. Characterization by surface analysis techniques such as IR and XPS revealed that cationic ruthenium (= Ru^{δ+}) species would be the active site for the complete reforming of acetic acid. Such cationic ruthenium species could be generated and stabilized efficiently on NaY-zeolite through partial reduction of the immobilized ruthenium (III) species via ion-exchange method, which showed the excellent selectivity and durability for complete reforming of acetic acid.



Home



Schedule



Floor Plans



Search



More ..



(8) Materials & Nanoscience:

853 - Preparation and catalytic oxidation properties of Au nanoparticles catalysts immobilized on thiol functionalized mesoporous materials

[View Session Detail](#)

Tomoki Hakeda, r201470111mp@jindai.jp, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Kanagawa, Japan

Abstract Body: Supported Au catalysts show high activity and/or selectivity in a variety of oxidation reaction, such as alkane, alkene, and alcohol oxidation. Activity of Au catalysts is significantly enhanced by several factors, e.g. size effect, metal-support interaction, and effect of additive element. These factors controlling catalytic activity are still not well understood. We have prepared Au nanoparticle catalysts supported by thiol-functionalized mesoporous materials in order to investigate the correlation between catalytic activities and loading amounts of thiol modifier. The organothiol-functionalized mesoporous silica SBA-15 and SBA-15 type titanosilicates was synthesized via a one-pot condensation of appropriate precursors in the presence of template micelles. Supported Au nanoparticles were prepared by chemical reduction of Au(I) precursors which were anchored to the thiol modifiers onto the supports. Transmission electron microscopy showed that Au particle size was reduced with the increase of the thiol loading amounts. The Au nanoparticles on the highest thiol loading support were too small to be observed. It suggests that Au nanoparticles are deposited only less than 2.0 nm in diameter on the supports. On the oxidation of 2-phenylethanol with dioxygen, the activity of the catalysts with higher thiol loading supports was very low. On the other hand, the catalysts derived from the lower thiol loading supports exhibited high catalytic activity. These findings indicate that the appropriate amounts of thiol loading support provides the active Au nanoparticles with moderate size, whereas the Au sites on the higher thiol loading support are covered by substantial thiol molecules despite stabilization of very small Au nanoparticles. Since larger Au nanoparticles (c.a. 2-3 nm) on lower thiol loading support is accessible to substrate, catalytic activity is exceeded.

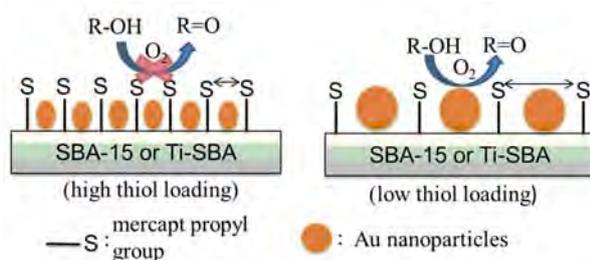


Figure 1. Schematic drawing of Au nanoparticles supported on mesoporous materials with different thiol loadings





(2) Inorganic:

440 - Reactivity of nickel–acylperoxo complexes

[View Session Detail](#)

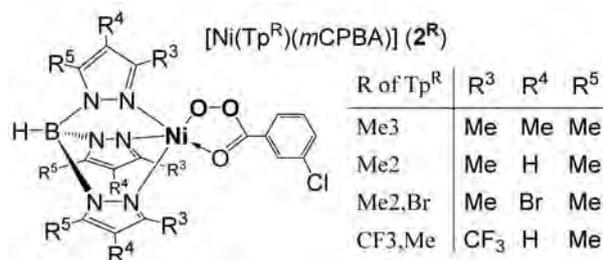
Frédéric Oddon, oddonfred@aol.com, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Japan

Abstract Body: Structure and reactivity studies of metal-oxygen species provide important knowledge to clarify mechanisms of metal-containing oxidation enzymes as well as development of high-performant catalysts. We have found that a nickel(II) complex, $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Ni}]_2(\mu\text{-OH})_2$ (1^{Me_2}), catalyzed alkane oxidation with *m*CPBA via an acylperoxo complex (2^{Me_2}).^[1] In addition, we have isolated the acylperoxo species $[(\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{Me}})\text{Ni}(\text{mCPBA})]$ ($2^{\text{CF}_3, \text{Me}}$) owing to steric protection by a CF_3 group at R^3 on the Tp ligand.^[2] Herein, we propose to discuss about the electronic effect on the reactivity of 2^{R} upon introduction of Me or Br groups at R^4 position on the Tp ligand.

Upon addition of *m*CPBA (1 equiv. per Ni ion) in CH_2Cl_2 at $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 1^{R} ($\text{R} = \text{Me}_3, \text{Me}_2$ or Me_2Br ; $\lambda_{\text{max}} \sim 395\text{ nm}$) converted to the corresponding acylperoxo species 2^{R} {UV-vis: $\lambda_{\text{max}} \sim 385\text{ nm}$ and IR: 1645 cm^{-1} }.^[1,2] Then, 2^{R} decomposed above $-20\text{ }^\circ\text{C}$ to give a mixture of $[(\text{Tp}^{\text{R}})\text{Ni}(\text{mCBA})]$ (3^{R}) and $[(\text{Tp}^{\text{R}})\text{NiCl}]$ (4^{R}). The order of rates (2^{Me_3} : $1.2 \times 10^{-3} > 2^{\text{Me}_2}$: $8.8 \times 10^{-4} > 2^{\text{Me}_2, \text{Br}}$: $1.6 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) confirms that reduction of donation strength from the Tp ligands stabilizes 2^{R} . In addition to the formation of 4^{R} , the observation of moderate kinetic isotope effect in the decomposition of 2^{R} in CD_2Cl_2 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.5$ (1^{Me_2}), 3.2 ($1^{\text{Me}_2, \text{Br}}$) at $-20\text{ }^\circ\text{C}$) suggests that the rate-determining step includes the concerted O-O bond cleavage and H-atom abstraction from the solvent. In the catalytic cyclohexane oxidation, introduction of the electron-withdrawing Br group resulted in rate decrease but with enhancement of the yield and selectivity in favor of cyclohexanol. These changes upon modification of the Tp co-ligand clearly indicate that the true active species is a metal-based oxidant.

[1] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* 2013, 42, 3346.

[2] J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6010





(11) Connecting Chemistry to Society:

321 - Efficient decomposition of perfluorinated ionic liquid anions to fluoride ions in subcritical and supercritical water

[View Session Detail](#)

Hisao Hori, h-hori@kanagawa-u.ac.jp, Akihiro Takahashi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Abstract Body: Ionic liquids (ILs) have been widely investigated for green chemistry applications. Furthermore, there has been increasing interest in electrochemical applications of ILs, mainly as electrolytes safer than organic solvents [1]. In particular, perfluorinated IL anions are being introduced in many electrochemical devices owing to their non-flammability, high thermal stability, wide electrochemical windows, high ion conductivity, and low viscosity.

Wider use of ILs will require that waste treatment be established. Incineration is one method for decomposing these chemicals. However, incineration requires high temperatures to break the strong C-F bonds, and hydrogen fluoride gas is formed, which can seriously damage the firebrick of an incinerator. In addition, these anions do not biodegrade under either aerobic or anaerobic conditions [2], which indicates that conventional microbial degradation process is not applicable for treatment of waste ILs. If perfluorinated IL anions could be decomposed to F^- by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for the treatment of F^- ions could be used, whereby Ca^{2+} is added to the system to form CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow for the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing. In the present work, we investigated the decomposition of two typical perfluorinated IL anions, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ and $[(C_4F_9SO_2)_2N]^-$, in subcritical and supercritical water in the presence of oxidizing agent or reducing agent. We detail an effective methodology for the IL anions to F^- ions [3].

References

[1] H. Ohno, Ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011; [2] J. Neumann, C. W. Cho, S. Steudte, J. Köser, M. Uerdingen, J. Thöming, S. Stolte, *Green Chem.*, 2012, 14, 410-418; [3] H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 13622-13628.

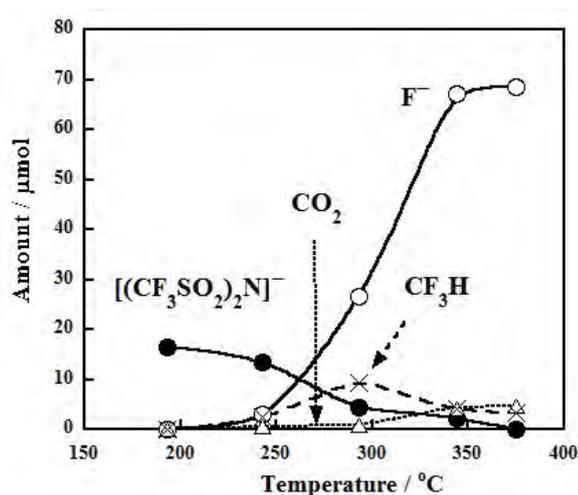


Fig. Temperature dependence of $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ decomposition in the presence of zerovalent iron

[Home](#)

[Schedule](#)

[Floor Plans](#)

[Search](#)

[More ..](#)

PRESENTATION TYPE: Contributed Paper : Oral

CURRENT SUBJECT AREA: Agrochemistry, Environmental, and Geochemistry (6)

CURRENT SYMPOSIA: Nanointerfaces and their Role in Environmental Systems and Processes (# 86)

Abstract

TITLE: Site-selective Pt-Pb nanoparticles deposition on TiO₂ nanorod photocatalyst for acetic acid oxidative decomposition under UV-Vis irradiation

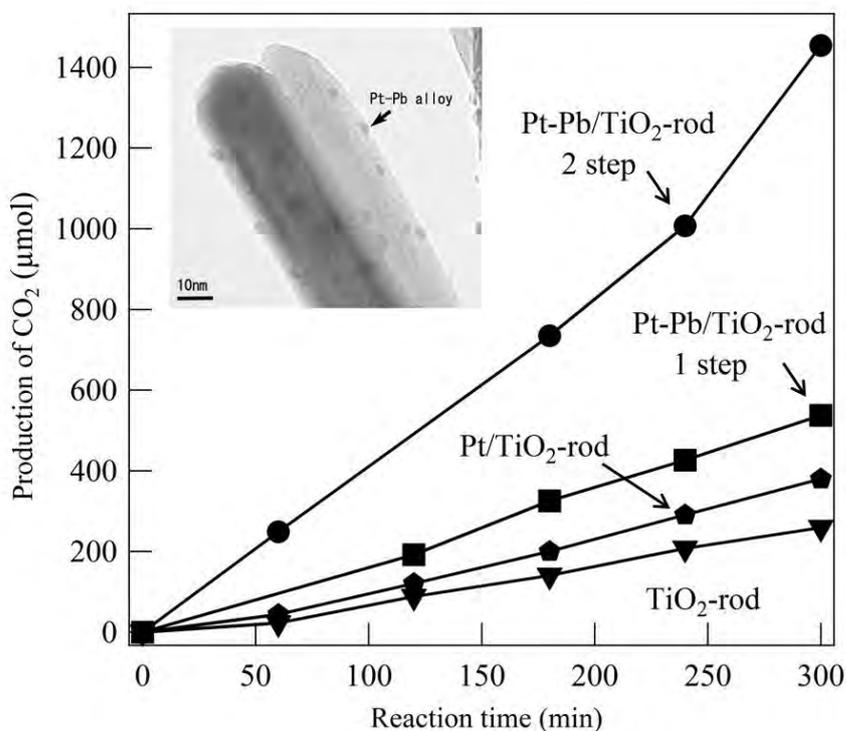
Bimetallic alloy loaded TiO₂ photocatalysts have attracted considerable attention in recent years as a class of highly active photocatalysts under both UV and Vis light irradiation. Alloying of platinum with other metal has been reported to improve the catalytic activity for hydrogen evolution, degradation of organic compounds, and CO₂ reduction. Alloy nanoparticles (NPs) are prepared usually by simultaneous or co-reduction of metal ions. However, the conventional preparation method leads to random deposition of alloy NPs irrespective of reactive sites, reduction and oxidation site, on TiO₂ photocatalyst. Herein, we present that site-selective Pt-Pb alloy NPs deposition on rutile TiO₂ nanorod. The TiO₂ nanorod surfaces exposed different crystal faces provide reduction and oxidation site. The site-selective deposition of Pt-Pb NPs on TiO₂ was prepared by 2-step reduction of metal ions on TiO₂. In the first step, Pt was deposited on reduction site of TiO₂ nanorods by photodeposition. In the second step, Pb ion was reduced on the surface of photodeposited Pt NPs and alloying with Pt by microwave assisted polyol method. TEM observation shows Pt-Pb NPs prepared by 2-step method were selectively deposited on reduction site, {110} exposed side surfaces of TiO₂ nanorod (as shown in Fig. 1). Pt-Pb NPs loaded TiO₂ nanorod prepared by 2-step method enhance significantly photocatalytic activity for decomposition of AcOH, much higher than Pt-Pb NPs loaded TiO₂ nanorod prepared by conventional co-reduction method (1-step) and Pt loaded TiO₂ nanorod, as shown in Fig. 2. The enhanced photocatalytic activity of Pt-Pb NPs prepared by 2-step method is attributed to the acceleration of reduction process for decomposition of AcOH, oxygen reduction reaction, on reduction site of TiO₂ nanorod. Site-selective deposition of alloy NPs influence on the photocatalytic activity for TiO₂. Control of deposition site of alloy NPs on the surface of TiO₂ is promising strategy for improvement of photocatalytic activity for TiO₂.

AUTHORS (LAST NAME, FIRST NAME): Tanabe, Toyokazu 1; Miyazawa, Wataru 1; Gunji, Takao 1; Kaneko, Shingo

2; Miyauchi, Masahiro 3; Matsumoto, Futoshi 1

INSTITUTIONS (ALL):

1. Department of Material & Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Japan.
2. Research Institute for Engineering, Kanagawa University, Yokohama, Japan.
3. Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku Tokyo, Japan.



Time course of CO₂ evolution over Pt-Pb nanoparticles loaded TiO₂ nanorod photocatalysts suspended in aqueous acetic acid solution under 300W Xe full-arc (inset shows TEM image of Pt-Pb nanoparticles prepared by 2-step method deposited on TiO₂ nanorod).

(no table selected)

PACIFICHEM2015

PRESENTER: Toyokazu Tanabe

PRESENTER (E-MAIL ONLY): ft101933wb@kanagawa-u.ac.jp

Student Poster Competition: No

Visa: No

CONTROL ID: 2270278

PRESENTATION TYPE: Contributed Paper : Oral

CURRENT SUBJECT AREA: Chemistry of Clean Energy Conversion, Storage, and Production
(9)

CURRENT SYMPOSIA: Artificial Photosynthesis: Photo-induced Water Splitting (# 193)

Abstract

TITLE: Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous methanol solution using mixed-valence Sn₃O₄ under visible light irradiation

Catalytic water splitting in visible light by visible-light-sensitive photocatalysts is of confocal interest because this will realize efficient conversion of the solar energy to hydrogen fuels for sustainable energy managements. Many water-splitting photocatalysts, such as metal-doped oxides and oxynitrides, can decompose water and produce hydrogen fuel when absorbing visible light. However, such transition-metal oxides and oxynitrides may be not practical catalysts for large-scale solar energy conversion, because they contain environmentally toxic heavy metals or expensive transition metals (Rh, Nb, Ta, or La), which are much less produced than abundant metals such as iron. Herein, we report that an oxide of abundantly available and environmentally non-toxic tin, Sn₃O₄, can efficiently catalyze Hydrogen (H₂)-evolution in a methanol solution under irradiation of visible light. We prepared nanocrystals of Sn₃O₄ by hydrothermal synthesis using sodium citrate as a ligand. The Sn₃O₄ material was orange in color and more efficiently absorbed visible light than the control SnO₂. Hydrogen (H₂)-evolution tests in aqueous solution under irradiation of visible light ($\lambda > 420$ nm) have demonstrated that Sn₃O₄ can promote H₂ evolution at a significant efficiency without co-catalyst (Pt), whereas neither SnO nor SnO₂ is active toward the reaction (as shown in Fig1). Theoretical calculations have elucidated that the enhanced photocatalytic activity of Sn₃O₄ is attributed to the desirable band structure for photocatalytic H₂ evolution from water solution, the conduction-band minimum of Sn₃O₄ is higher than the reduction potential for water, and the band gap matches the photon energy of visible light. Sn₃O₄ has great potential as a practical solar-energy conversion catalyst, in terms of low impacts to the environment, abundance of mineral resource, and catalytic performance for the H₂ generation from water solution.

AUTHORS (LAST NAME, FIRST NAME): Tanabe, Toyokazu 1; Hashimoto, Masanari 1;

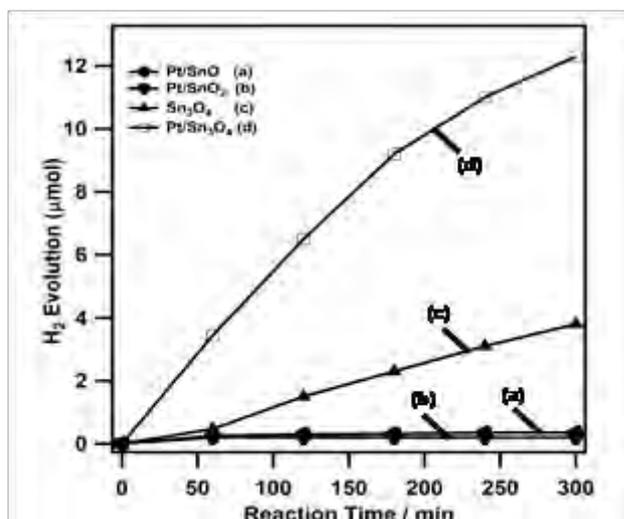
Jeevagan, Arockiam John 1;

Gunji, Takao 1; Kaneko, Shingo 2; Abe, Hideki 3; Matsumoto, Futoshi 1

INSTITUTIONS (ALL):

1. Department of Material & Life Chemistry, Kanagawa University, Yokohama, Japan.
2. Research Institute for Engineering, Kanagawa University, Yokohama, Japan.

3. National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan.



Photocatalytic hydrogen evolution from the aqueous CH₃OH solution over (a) Pt/SnO, (b) Pt/SnO₂, (c) Sn₃O₄ and (d)Pt/Sn₃O₄ (0.5 wt % Pt loading) under the irradiation of visible light (200 mg catalyst, λ > 420 nm).

(no table selected)

PRESENTER: Toyokazu Tanabe

PRESENTER (E-MAIL ONLY): ft101933wb@kanagawa-u.ac.jp

Presentation Type Detail: I will accept either presentation format: oral or poster.

Invited Paper :

Invited Paper Confirmation:

Student Poster Competition:

Visa: No

20P-02

Reduction-activatable protecting groups for therapeutic oligonucleotides

Hisao Saneyoshi,* Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Yuki Hiyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono*

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

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

ABSTRACT

Reduction-activatable protecting groups for therapeutic oligonucleotides have been developed. The protecting groups were introduced onto nucleobase and phosphodiester in oligonucleotides. The protecting groups were deprotected in bioreductive conditions.

INTRODUCTION

Oligonucleotide therapeutics have received considerable attention as next-generation chemotherapeutic agents. However naked oligonucleotides do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester backbone. One possible strategy improving cellular uptake would be temporarily to mask the negative charges of oligonucleotides by biodegradable protecting groups.¹ In our study, reduction-activatable protecting groups were designed for improvement of cellular uptake and control of base-pairing property (Figure 1). Cellular environment of cancer cell is known as hypoxia. This

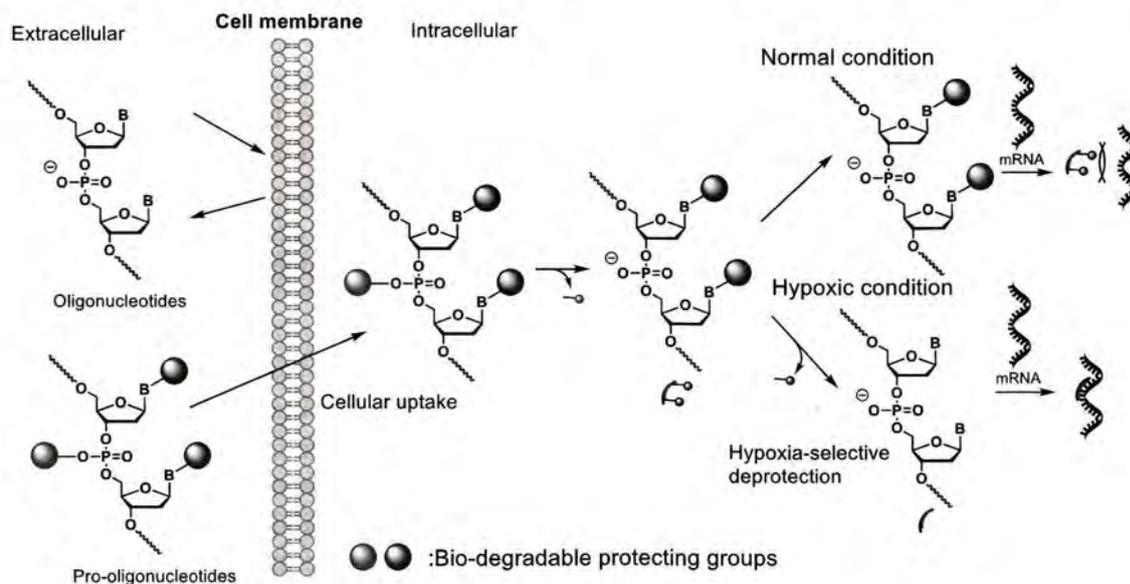


Figure 1. A schematic representation of mechanism of action of pro-oligonucleotides

specific environments is expected to be deprotection triggers for protecting groups.² In this paper, we focused on the development of reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides and assessed deprotection and hybridization properties of pro-oligonucleotides.

RESULTS AND DISCUSSION

3-(2-Nitrophenyl)-propyl group was designed and used for the protection of phosphodiester in oligonucleotides

(Figure 2-1). The protecting groups were stable during DNA synthesis; however, they were deprotected via

reduction-intramolecular cyclization process to give naked

oligonucleotides under bioreductive condition. Pro-oligonucleotides with these protecting groups enhanced the stabilities against nucleolytic enzymes and showed better cellular internalization compared to the unmodified oligonucleotides.

Base protected oligodeoxyribonucleotides were expected to be less hybridization affinity against targets due to the steric hindrance. For nucleobase protection, 4-nitrobenzyl group is one of good candidates for reduction-activatable protecting group.³ 4-Nitrobenzyl group was introduced onto the thymine base and its modified nucleoside was incorporated into oligonucleotides. 4-Nitrobenzyl groups were deprotected by nitroreductase to give native thymine base (Figure 2-2).

CONCLUSION

In summary, we developed reduction-activatable protecting groups for pro-oligonucleotides. The protecting groups for phosphodiester and base functions were deprotected by nitroreductase-NADH.

REFERENCES

1. J. C. Bologna, E. Vives, J. L. Imbach, F. Morvan, *Antisense Nucleic Acid Drug Dev.*, **2002**, *12*, 33-41.
2. Wilson, W. R.; Hay, M. P. *Nat Rev Cancer* **2011**, *11*, 393-410.
3. R. Zhu, M-C. Liu, M-Z Luo, P. G. Penketh, R. P. Baumann, K. Shyam, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 7720-7728.

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

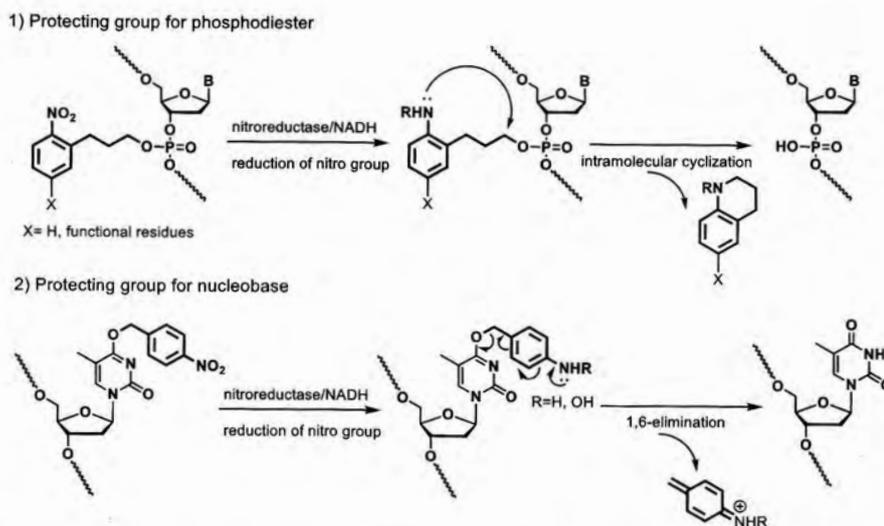


Figure 2. Reduction-activatable protecting groups for phosphodiester and nucleobase moiety

30P-12

Thermodynamic Properties of the Specific Interaction between Metal Ion and Mismatched Base Pair

Hidetaka Torigoe,^{1,*} Kanako Deguchi,¹ Akira Ono²

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan, ²Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama 221-8686, Japan

ABSTRACT

Isothermal titration calorimetry (ITC) study demonstrated that Hg^{2+} specifically bound with the T:T mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10^6 M^{-1} . ITC study also demonstrated that Ag^+ specifically bound with the C:C mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10^6 M^{-1} .

INTRODUCTION

The interactions between metal ions and nucleic acids have attracted considerable interest for their involvement in structure formation of nucleic acids, such as triplex and quadruplex, and their possible roles in catalytic activity of nucleic acids, such as catalytic cofactors in ribozymes. The structural and thermodynamic properties of the binding with the perfectly matched duplex DNA have been reported for many metal ions. However, few studies have been reported for the interaction of metal ions with the mismatched base pair duplex DNA. We found that the addition of Hg^{2+} significantly increased the thermal stability of the duplex DNA with the T:T mismatched base pair (1,2), but the thermal stability of the duplex DNAs with 15 other base pairs was not significantly changed by the addition of Hg^{2+} (2). We also showed that other metal ions did not show any notable effect on the thermal stability of duplex DNA with the T:T mismatched base pair (1). Thus, the combination of Hg^{2+} and the duplex DNA with the T:T mismatched base pair was highly specific for metal ion-DNA interactions. We also found that the addition of Ag^+ significantly increased the thermal stability of the duplex DNA with the C:C mismatched base pair (3,4), but the thermal stability of the duplex DNAs with 15 other base pairs was not significantly changed by the addition of Ag^+ (4). We also showed that other metal ions did not show any notable effect on the thermal stability of the duplex DNA with the C:C mismatched base pair (3). Thus, the combination of Ag^+ and the duplex DNA with the C:C mismatched base pair was highly specific for metal ion-DNA interaction. In this study, we examined the thermodynamic properties of the T-Hg-T and C-Ag-C formation by isothermal titration calorimetry (ITC) to reveal their formation mechanisms.

RESULTS AND DISCUSSION

We examined the thermodynamic properties of the interaction between $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ and each of INSF25T:INSR25T and INSF25A:INSR25T duplexes (INSF25X:INSR25Y: 5'-GCCCTGCCTGTCX

CCCAGATCACTG-3'/3'-CGGGACGGACAGYGGGTCTAGTGAC-5') in 10 mM sodium cacodylate-cacodylic acid (pH 6.8) and 100 mM NaClO₄ at 25 °C by ITC. The obtained stoichiometry n , the Gibbs free energy change, ΔG , the binding constant, K_a , the enthalpy change, ΔH , and the entropy change, ΔS , for the specific binding between Hg²⁺ and the T:T mismatched base pair were 1.06±0.03, -7.76±0.19 kcal mol⁻¹, (4.87±1.35) × 10⁵ M⁻¹, -3.85±0.18 kcal mol⁻¹, and 13.1±0.65 cal mol⁻¹K⁻¹, respectively. The obtained value of n was nearly 1, indicating that Hg²⁺ bound with the T:T mismatched base pair at a molar ratio of 1:1. The observed positive ΔS could mainly result from the positive dehydration entropy change from the release of structured water molecules surrounding Hg²⁺ and DNA. The observed negative ΔH might have been mainly driven by the negative binding enthalpy change from the N3-Hg-N3 bond formation. The magnitudes of the observed K_a and ΔG were significantly larger than those reported for the nonspecific metal ion-DNA interaction, indicating that Hg²⁺ specifically bound with the T:T mismatched base pair.

We also examined the thermodynamic properties of the interaction between AgNO₃ and each of APMF25C:APMR25C and APMF25C:APMR25G duplexes (APMF25X:APMR25Y: 5'- CTCAGATC CTGCXCTTCAAAAACAA-3'/3'-GAGTCTAGGACGYGAAGTTTTTGT-5') in 10 mM sodium cacodylate-cacodylic acid (pH 6.8) and 100 mM NaNO₃ at 25 °C by ITC. The obtained stoichiometry n , the Gibbs free energy change, ΔG , the binding constant, K_a , the enthalpy change, ΔH , and the entropy change, ΔS , for the specific binding between Ag⁺ and the C:C mismatched base pair were 1.06±0.03, -7.87±0.15 kcal mol⁻¹, (5.86±1.29) × 10⁵ M⁻¹, -2.37±0.07 kcal mol⁻¹, and 18.4±0.7 cal mol⁻¹K⁻¹, respectively. The obtained value of n was nearly 1, indicating that Ag⁺ bound with the C:C mismatched base pair at a molar ratio of 1:1. The observed positive ΔS may mainly result from the positive dehydration entropy change from the release of structured water molecules surrounding Ag⁺ and DNA. The observed negative ΔH might have been mainly driven by the negative binding enthalpy change upon the bond formation to form the C-Ag-C complex. The magnitudes of the observed K_a and ΔG were significantly larger than those reported for the nonspecific metal ion-DNA interaction, indicating that Ag⁺ specifically bound with the C:C mismatched base pair.

CONCLUSION

Hg²⁺ specifically bound with the T:T mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10⁶ M⁻¹. Also, Ag⁺ specifically bound with the C:C mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10⁶ M⁻¹.

REFERENCES

1. A. Ono, H. Togashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4300-4302.
2. H. Torigoe, A. Ono, T. Kozasa, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13218-13225.
3. A. Ono, S. Cao, H. Togashi, M. Tashiro, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Commun.*, **2008**, 4825-4827.
4. H. Torigoe, I. Okamoto, T. Dairaku, Y. Tanaka, A. Ono, T. Kozasa, *Biochimie*, **2012**, *94*, 2431-2440.

*Corresponding author: htorigoe@rs.kagu.tus.ac.jp

P-073

Structure of C-Ag^I-C metallo base pair in RNA duplex

Yoshinari Tada,¹ Takenori Dairaku,² Itaru Okamoto,³ Hisao Saneyoshi,³ Yoshiyuki Tanaka,^{2,4} Akira Ono³, Jiro Kondo^{1,5,*}

¹Graduate school of Science and Technology, Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan.

²Laboratory of Molecular Transformation, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan. ³Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama 221-8686, Japan. ⁴Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University, 770-8514 Tokushima, Japan.

⁵Department of Material and Life Science, Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan

⁵Department of Material and Life Science, Sophia University, Tokyo 102-8554, Japan

ABSTRACT

Here we report a crystal structure of RNA duplex containing Watson-Crick-like C-Ag^I-C metal-mediated base pairs. Structural information obtained in this study can widen the possibility of structure-based design of nano-devices using metallo base pairs.

INTRODUCTION

Our discovery of the second metal-mediated base pair composed of natural nucleobases, silver-mediated C-C base pair (C-Ag^I-C), expanded the possibilities for application of metallo-base-pairs to nano- and biotechnologies (1). The specific binding of Ag^I to the CC mismatch has been confirmed by 1D ¹H NMR spectroscopy, CD spectroscopy, electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS) and isothermal titration calorimetry (ITC) (1, 2). However, detailed structural information of nucleic acid duplex containing the C-Ag^I-C base pair has long been missing. In the present study, we have successfully determined a high-resolution crystal structure of an RNA duplex containing the C-Ag^I-C base pairs.

RESULTS AND DISCUSSION

An RNA duplex containing two CC mismatches was used in the present structural study. In a crystal obtained in the presence of Ag^I, an asymmetric unit was composed of two A-form RNA duplexes, and they are almost identical to each other (Fig. 1a). At the center and both ends of these duplexes, the canonical Watson-Crick G=C and A-U base pairs are formed. At 4th and 9th positions of these duplexes, *cis* Watson-Crick-like C-Ag^I-C metallo base pairs are formed as expected (Fig. 1a). The distances between N3 of C residues and Ag^I are about 2.2 Å, indicating that N3 coordinates to Ag^I by using its lone pair. The N3-Ag^I-N3 angles are about 180°, indicating that Ag^I makes linear coordination to the two N3 atoms. The propeller twist angles of the C-Ag^I-C base pairs (about -28°) are remarkably larger than those of the canonical Watson-Crick base pairs in the A-form RNA duplex (-12°) (Fig. 1a). The propeller twist along the linear N3-Ag^I-N3 bond apparently occurs due to the repulsion of amino groups at 4th positions of cytosines. The distances of C1'-C1' (about 9.5 Å) are about 1 Å shorter than that of the canonical

Watson-Crick base pairing (10.7 Å). However, RNA maintains the A-form conformation.

The RNA adopts the A-form double helical structure also in the absence of Ag^{I} (Fig. 1b). In the duplex, two CC mismatches form asymmetrical C-C base pairs by using their Watson-Crick edges. Since the C1'-C1' distances of the two C-C base pairs (about 10.7 Å) are very similar to those of the Watson-Crick base pairs (10.6 Å in average), the RNA duplex is not distorted at all.

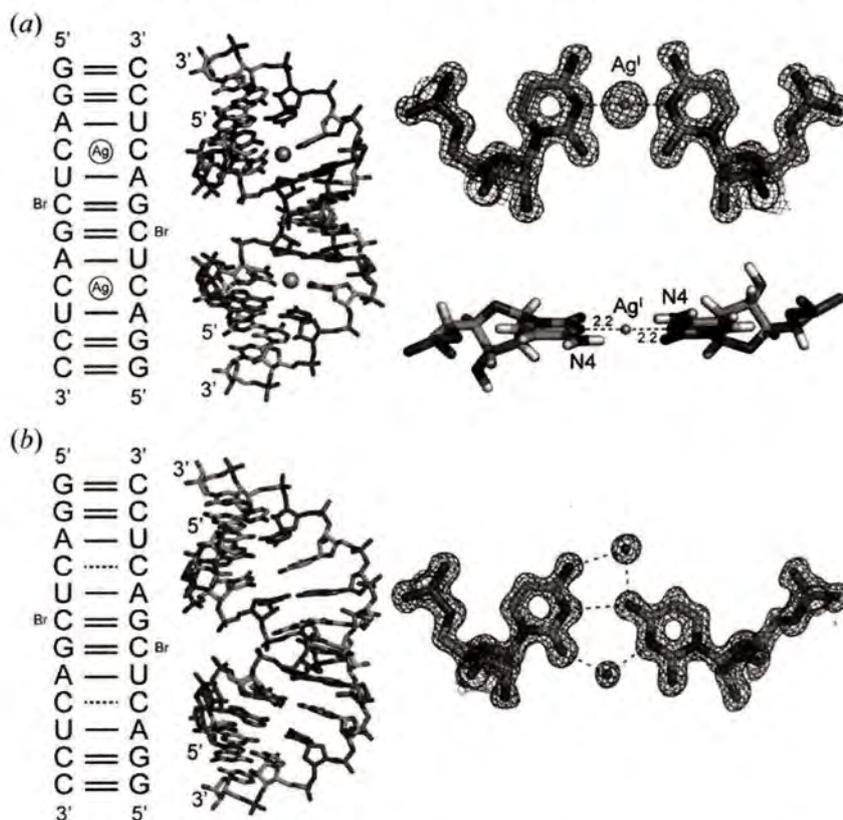


Fig. 1. Crystal structures of RNA containing CC mismatches in the presence (a) and absence (b) of Ag^{I}

CONCLUSION

In our previous study, we have obtained a crystal structure of T- Hg^{II} -T metallo base pair in DNA duplex (3). In addition to that, now we have detailed structural information of the C- Ag^{I} -C metallo base pair. These two metallo base pairs are composed of only natural nucleobases and have high metal ion selectivity. The structural information opens the door to a possibility of structure-based design of nucleic acid nano-devices containing the natural metallo-base-pairs.

REFERENCES

1. A. Ono, S. Cao, H. Togashi, M. Tashiro, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Commun.*, **2008**, 39, 4825-4827
2. H. Torigoe, I. Okamoto, T. Dairaku, Y. Tanaka, A. Ono, T. Kozasa, *Biochimie*, **2012**, 94, 2431-2440
3. J. Kondo, T. Yamada, C. Hirose, I. Okamoto, Y. Tanaka, A. Ono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2385-2388

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

P-077

Formations and stabilities of metal ions mediated base pairs in duplexes with various sugar-phosphate backbone structures.

Thoru Sugawara, Yuki Ando, Shogo Takahashi, Shion Tanisaki, Akane Kumagai, Hisao Saneyoshi and Akira Ono*

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

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

ABSTRACT

We report the synthesis and metal ion-binding properties of duplexes having modified bases with modified sugar-phosphate backbone structures. As metal ion binding sites, thymine, cytosine, 2-thiothymine, 4-thiothymine, 4N-carboxymethylcytosine, 4N-acetoxyaminocytosine were incorporated into oligonucleotides having 2'-deoxyribose, 2'-O-methylribose, 3'-O-methylxylose residues. Metal ion binding properties were varied depending on the base residues and the sugar residues.

INTRODUCTION

Thymine-thymine (T-T) and cytosine-cytosine (C-C) mismatches in duplexes selectively capture Hg(II) and Ag(I) ions to form the corresponding metallo-base pairs (T-Hg-T and C-Ag-C) [1,2]. It has been known that modifications of pyrimidine bases largely alter their metal ion binding properties. Two Ag(I) ions are bound to a 2-thiothymine (2sT) pair and 4-thiothymine (4sT) pair to form highly stable metallo-base pairs.[3] 4N-carboxymethylcytosine (X) pairs arrayed in DNA duplex selectively capture Cu(II) ions and form stable metallo-base pairs of which structure has not been elucidated.[4] 4N-acetoxyaminocytosine (Y) pairs captures some metal ions to form stable metallo-pairs (unpublished data).

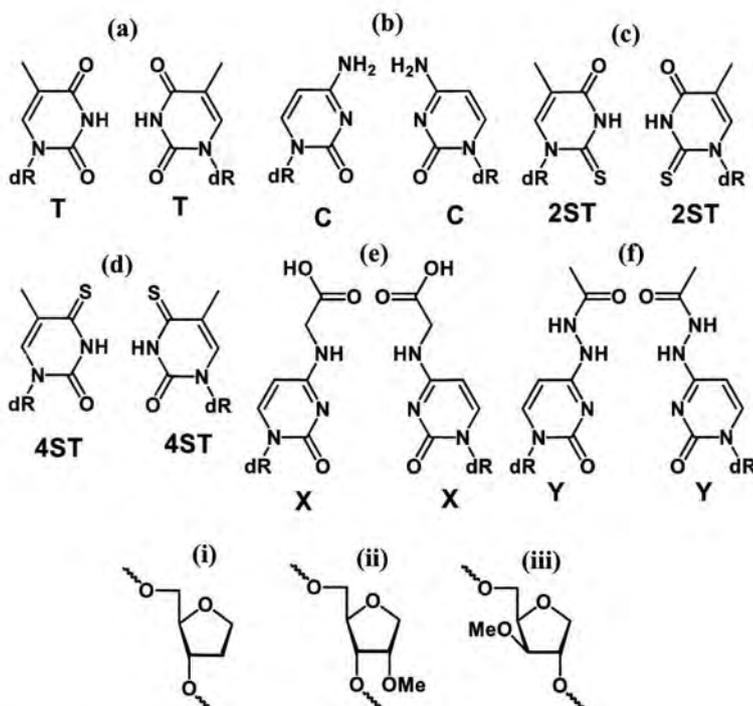


Figure 1. Base pairs used as metal ion binding sites, and sugars in backbones

Many of metallo-base pairs were formed in DNA duplexes. Formations of U-Hg(II)-U^[5] and C-Ag(I)-C^[6] in RNA duplexes were reported.

In this report, we describes the synthesis and metal ion-binding properties of duplexes having modified bases with modified sugar-phosphate backbone structures (Fig. 1).

RESULTS AND DISCUSSION

Metal ion binding properties of the base pair were differ in DNA duplex and RNA duplex. Melting temperatures of duplexes having 4sT-4sT pairs are shown in Table 1. A DNA duplex containing the base pair was stabilized in the presence of Hg(II), Ag(I), and Cu(II) ions. On the other, a RNA type duplex (having 2'-O-methylribose) was stabilized in the presence of various metal ions. In the presence of metal ions, Cd(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Ca(II), Mg(II), which did not stabilize the DNA duplex, the RNA duplex was largely stabilized. It was worthy to note that hard ions such as Ca(II) and Mg(II) ions showed stabilizing effects.

CONCLUSION

Duplexes having several metal ion binding bases with DNA type and RNA type backbone structures were synthesized and those thermal stabilities in the presence of various metal ions were studied by thermal denaturation methods. Metal ion binding properties were varied depending on the base residues and the sugar-phosphate backbone structures.

REFERENCES

1. Y. Miyake, H. Togashi, H. Yamaguchi, S. Oda, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kondo, R. Sawa, T. Fujimoto, A. Ono, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2172-2173.
2. A. Ono, S. Cas, H. Togashi, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Comm.*, **2008**, 4825-4827.
3. I. Okamoto, K. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Miyake, A. Ono, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1648-1651.
3. I. Okamoto, T. Ono, R. Sameshima, A. Ono, *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, 4347-4349.
4. K. Sugiyama & A. Ono, *Nucleic Acids Symposium Series*, **2006**, *50*, 23-24.
5. S. Johannsen, *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 1141-1151.
6. T. Kozasa, *et al.*, *Nucleic Acids Symposium Series*, **2008**, *52*, 197-198.

*Corresponding author(s): akiraono@kanagawa-u.ac.jp

5' -CACTGCA ^{4S} TTGGTCAC-3'			5' -C _m U _m G _m C _m A _m ^{4S} T _m U _m G _m G _m U _m C _m -3'		
3' -GTGACGT ^{4S} TACCACTG-5'			3' -G _m A _m C _m G _m U _m ^{4S} T _m A _m C _m C _m A _m G _m -5'		
Metal ion	T _m (°C)	ΔT _m (°C)	Metal ion	T _m (°C)	ΔT _m (°C)
no metal	48 °C	—	no metal	38 °C	—
Hg(II)	67 °C	19 °C	Hg(II)	65 °C	27 °C
Ag(I)	75 °C	27 °C	Ag(I)	72 °C	34 °C
Cu(II)	61 °C	13 °C	Cu(II)	52 °C	14 °C
Cd(II)	47 °C	-1 °C	Cd(II)	50 °C	12 °C
Co(II)	47 °C	-1 °C	Co(II)	51 °C	13 °C
Zn(II)	46 °C	-2 °C	Zn(II)	51 °C	13 °C
Mn(II)	48 °C	0 °C	Mn(II)	42 °C	4 °C
Ca(II)	47 °C	-1 °C	Ca(II)	46 °C	8 °C
Mg(II)	48 °C	0 °C	Mg(II)	50 °C	12 °C

Table 1. Melting temperatures of duplexes having 4sT-4sT pairs in the presence of metal ions. Each solution containing 2 μM duplex in 10 mM Mops, 100 mM NaNO₃ (pH 6.9).

P-086

Specific Interaction between Ag^+ and Mismatched Pyrrolo-dC-modified Duplex DNA and Its Application to SNP Detection

Kanako Deguchi,¹ Akira Ono,² Hidetaka Torigoe^{1,*}

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan, ²Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama 221-8686, Japan

ABSTRACT

We analyzed the possibility for the interaction between Ag^+ and mismatched pyrrolo-dC (PdC)-modified duplex DNA. Ag^+ may specifically interact with PdC:C mismatched base pair in duplex DNA. The specific interaction may not induce significant change in the higher-order structure of duplex DNA.

INTRODUCTION

The interactions between metal ions and nucleic acids have attracted considerable interest for their involvement in structure formation and folding of nucleic acids, such as triplex, quadruplex, and RNA folding, and their possible roles in catalytic activity of nucleic acids, such as catalytic cofactors in ribozymes. The structural and thermodynamic properties of the binding with the perfectly matched duplex DNA have been reported for many metal ions, such as Cr^{3+} , Cr^{6+} , Tl^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , and Cd^{2+} . However, few studies have been reported for the interaction of metal ions with the mismatched base pair duplex DNA. Recently, we found that the addition of Ag^+ significantly increased the thermal stability of the duplex DNA with the C:C mismatched base pair (1,2), but the thermal stability of the duplex DNAs with 15 other base pairs was not significantly changed by the addition of Ag^+ (2). We also showed that other metal ions did not show any notable effect on the thermal stability of the duplex DNA with the C:C mismatched base pair (1). Thus, the combination of Ag^+ and the duplex DNA with the C:C mismatched base pair was highly specific for metal ion-DNA interaction. Isothermal titration calorimetry (ITC) demonstrated that Ag^+ specifically bound with the C:C mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10^6 M^{-1} (2) (Fig. 1). When the specific binding of Ag^+ with the C:C mismatched base pair is easily recognized by the change in fluorescence intensity, the specific binding can be applied to the efficient detection of DNA base sequence, such as SNP detection. To this end, in this study, we employed a fluorescent analog of the cytosine base, pyrrolo-dC (PdC). PdC exhibits intrinsic fluorescence in a single strand,

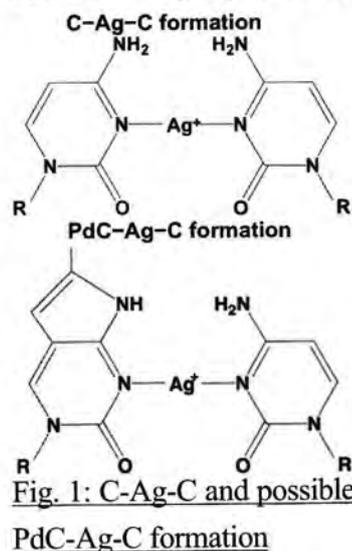


Fig. 1: C-Ag-C and possible PdC-Ag-C formation

but its fluorescence intensity is significantly decreased when the single strand binds with a complementary single strand (3). When Ag^+ specifically binds with the PdC:C mismatched base pair in duplex DNA similar to the specific C-Ag-C formation (Fig. 1), the formed PdC-Ag-C base pair (Fig. 1) may be efficiently stacked with the neighboring Watson-Crick base pairs and lead to quenching of the intrinsic fluorescence of PdC. The change of the fluorescence intensity of the duplex with the PdC:C mismatched base pair upon the addition of Ag^+ may enable the SNP detection. Here, we examined the possibility for the interaction between Ag^+ and mismatched PdC-modified duplex DNA

RESULTS AND DISCUSSION

We prepared a series of duplexes composed of 24-mer single strand containing PdC in the middle of the strand [CC-F24PdC: 5'-GCTTTAGAGTC(PdC)CTGAGATTTCTG-3'] and each of 24-mer complementary single strands with different bases in the position of X [CC-R24X: 5'-CAGAAATCTCA GXGACTCTAAAGC-3' (X = A, C, G, T)]. The thermal stability of the series of duplexes was examined in 10 mM cacodylate-sodium cacodylate buffer (pH 6.80) and 100 mM NaNO_3 either with or without Ag^+ by UV melting experiments. Without Ag^+ , the melting temperature (T_m) of CC-F24PdC:CC-R24G (68.2 °C) was significantly higher than the T_m values of CC-F24PdC:CC-R24A (57.2 °C), CC-F24PdC:CC-R24C (55.6 °C), and CC-F24PdC:CC-R24T (58.8 °C). The T_m values of CC-F24PdC:CC-R24A, CC-F24PdC:CC-R24G, and CC-F24PdC:CC-R24T at a molar ratio of $[\text{Ag}^+]/[\text{DNA}]=1$ and 2 were similar in magnitude to those obtained without Ag^+ . In contrast, the T_m values of CC-F24PdC:CC-R24C at a molar ratio of $[\text{Ag}^+]/[\text{DNA}]=1$ and 2 were higher than those obtained without Ag^+ by 4.4 °C and 5.0 °C, respectively. The magnitudes of the increase in the T_m values at a molar ratio of $[\text{Ag}^+]/[\text{DNA}]=2$ were almost similar to those observed at a molar ratio of $[\text{Ag}^+]/[\text{DNA}]=1$. These results indicate that the thermal stability of the duplex DNAs with PdC:C mismatched base pair was specifically increased by the addition of Ag^+ .

The CD spectra of the series of duplexes were measured in 10 mM cacodylate-sodium cacodylate buffer (pH 6.80) and 100 mM NaNO_3 either with or without Ag^+ . No significant change in the CD profiles was observed by the addition of Ag^+ , indicating no significant change in the higher-order structure of duplex DNAs after the addition of Ag^+ .

CONCLUSION

Ag^+ may specifically interact with PdC:C mismatched base pair (Fig. 1). The interaction may not induce significant change in the higher-order structure of duplex DNA.

REFERENCES

1. A. Ono, S. Cao, H. Togashi, M. Tashiro, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Commun.*, **2008**, 4825-4827.
2. H. Torigoe, I. Okamoto, T. Dairaku, Y. Tanaka, A. Ono, T. Kozasa, *Biochimie*, **2012**, *94*, 2431-2440.
3. X. Zhang, R. M. Wadkins, *Biophys. J.*, **2009**, *96*, 1884-1891.

*Corresponding author: htorigoe@rs.kagu.tus.ac.jp

Interaction between Metal Ion and Mismatched Thiothymine-modified Duplex DNA

Ayami Yaguchi,¹ Ryo Akiba,¹ Akira Ono,² Hidetaka Torigoe^{1,*}

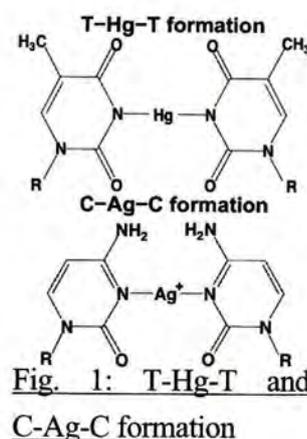
¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan, ²Department of Material & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama 221-8686, Japan

ABSTRACT

We analyzed the possibility for the interaction between metal ion and mismatched 2-thiothymine(S2T)-modified duplex DNA. Hg^{2+} may interact with each of the C:S2T and T:S2T mismatched base pair in duplex DNA. The interaction may not induce significant change in the higher-order structure of duplex DNA.

INTRODUCTION

The interactions between metal ions and nucleic acids have attracted considerable interest for their involvement in structure formation and folding of nucleic acids, such as triplex, quadruplex, and RNA folding, and their possible roles in catalytic activity of nucleic acids, such as catalytic cofactors in ribozymes. The structural and thermodynamic properties of the binding with the perfectly matched duplex DNA have been reported for many metal ions, such as Cr^{3+} , Cr^{6+} , Tl^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , and Cd^{2+} . However, few studies have been reported for the interaction of metal ions with the mismatched base pair duplex DNA. We recently found that the addition of Hg^{2+} significantly increased the thermal stability of the duplex DNA with the T:T mismatched base pair (1,2), but the thermal stability of the duplex DNAs with 15 other base pairs was not significantly changed by the addition of Hg^{2+} (2). We also showed that other metal ions did not show any notable effect on the thermal stability of duplex DNA with the T:T mismatched base pair (1). Thus, the combination of Hg^{2+} and the duplex DNA with the T:T mismatched base pair was highly specific for metal ion-DNA interactions. Isothermal titration calorimetry (ITC) demonstrated that Hg^{2+} specifically bound with the T:T mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10^6 M^{-1} (2)(Fig. 1). We also found that the addition of Ag^+ significantly increased the thermal stability of the duplex DNA with the C:C mismatched base pair (3,4), but the thermal stability of the duplex DNAs with 15 other base pairs was not significantly changed by the addition of Ag^+ (4). We also showed that other metal ions did not show any notable effect on the thermal stability of the duplex DNA with the C:C mismatched base pair (3). Thus, the combination of Ag^+ and the duplex DNA with the C:C mismatched base pair was highly specific for metal ion-DNA interaction. ITC demonstrated



that Ag^+ specifically bound with the C:C mismatched base pair at 1:1 molar ratio with a binding constant of 10^6 M^{-1} (4)(Fig. 1). In this study, we analyzed the possibility for the interaction between metal ion and mismatched 2-thiothymine(S2T)-modified duplex DNA to examine the effect of the replacement of 2O with 2S in thymine base.

RESULTS AND DISCUSSION

We prepared a series of duplexes composed of each of 25-mer single strands with different bases in the position of X [INS-F25X: 5'-GCCCTGCCTGTCXCCCAGATCACTG-3' (X = A, C, G, T)] and 25-mer complementary single strand containing S2T in the middle of the strand [INS-R25S2T: 5'-CAGTGATCTGGG(S2T)GACAGGCAGGGC-3'].

The thermal stability of the series of duplexes was examined in 10 mM cacodylate-sodium cacodylate buffer (pH 6.80) and 100 mM NaClO_4 either with or without Hg^{2+} by UV melting experiments. Without Hg^{2+} , the melting temperature (T_m) of INS-F25A:INS-R25S2T (66.9 °C) was significantly higher than the T_m values of INS-F25C:INS-R25S2T (60.0 °C), INS-F25G:INS-R25S2T (63.3 °C), and INS-F25T:INS-R25S2T (61.4 °C). The T_m values of INS-F25A:INS-R25S2T and INS-F25G:INS-R25S2T at a molar ratio of $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{DNA}]=1$ and 2 were lower than those obtained without Hg^{2+} . In contrast, the T_m values of INS-F25C:INS-R25S2T and INS-F25T:INS-R25S2T at a molar ratio of $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{DNA}]=1$ were higher than those obtained without Hg^{2+} by 9.7 °C and 5.0 °C, respectively. The T_m values of INS-F25C:INS-R25S2T and INS-F25T:INS-R25S2T at a molar ratio of $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{DNA}]=2$ were also higher than those obtained without Hg^{2+} by 9.4 °C and 4.0 °C, respectively. The magnitudes of the increase in the T_m values at a molar ratio of $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{DNA}]=2$ were almost similar to those observed at a molar ratio of $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{DNA}]=1$. These results indicate that the thermal stability of the duplex DNAs with each of the C:S2T and T:S2T mismatched base pair was significantly increased by the addition of Hg^{2+} .

The CD spectra of the series of duplexes were measured in 10 mM cacodylate-sodium cacodylate buffer (pH 6.80) and 100 mM NaClO_4 either with or without Hg^{2+} . No significant change in the CD profiles was observed by the addition of Hg^{2+} , indicating no significant change in the higher-order structure of duplex DNAs after the addition of Hg^{2+} .

CONCLUSION

Hg^{2+} may interact with each of the C:S2T and T:S2T mismatched base pair. The interaction may not induce significant change in the higher-order structure of duplex DNA.

REFERENCES

1. A. Ono, H. Togashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4300-4302.
2. H. Torigoe, A. Ono, T. Kozasa, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13218-13225.
3. A. Ono, S. Cao, H. Togashi, M. Tashiro, T. Fujimoto, T. Machinami, S. Oda, Y. Miyake, I. Okamoto, Y. Tanaka, *Chem. Commun.*, **2008**, 4825-4827.
4. H. Torigoe, I. Okamoto, T. Dairaku, Y. Tanaka, A. Ono, T. Kozasa, *Biochimie*, **2012**, *94*, 2431-2440.

*Corresponding author: htorigoe@rs.kagu.tus.ac.jp

P-27 Reactivity of Nickel-acylperoxo Complexes

Jun Nakazawa,^a Frédéric Oddon,^a and Shiro Hikichi^a

^a*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Japan*

Study on structure and reactivity of metal-active oxygen species is important to clarify reaction mechanisms of metal-containing oxidation enzymes as well as development of high-performance catalysts. As Ni-TPA complex reported by Itoh and co-workers^[1], we had found that a nickel(II) complex, $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$ ($\mathbf{1}^{\text{Me}_2}$) {Tp^{Me2} = hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate}, catalyzed alkane oxidation with *m*CPBA via an acylperoxo complex ($\mathbf{2}^{\text{Me}_2}$).^[2,3] In this work, we revealed the electronic effect for the reactivity of $\mathbf{2}^{\text{R}}$ upon introduction of Me or Br groups at the pyrazole 4th position on Tp^{Me2}. The order of the decomposition rates of $\mathbf{2}^{\text{R}}$ at -20°C in CH_2Cl_2 ($\mathbf{2}^{\text{Me}_3} > \mathbf{2}^{\text{Me}_2} > \mathbf{2}^{\text{Me}_2, \text{Br}}$) confirms that reduction of donation from the Tp ligands stabilizes $\mathbf{2}^{\text{R}}$. Kinetic isotope effect in CD_2Cl_2 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.5$ ($\mathbf{1}^{\text{Me}_2}$), 3.2 ($\mathbf{1}^{\text{Me}_2\text{Br}}$) at -20°C) suggests that the rate determination step includes concerted reaction of the O-O bond cleavage and H-atom abstraction from the solvent. In the catalytic cyclohexane oxidation, introduction of electron-withdrawing Br group resulted in rate deceleration, yield improvement, and selectivity enhancement of cyclohexanol indicating that the real active species possesses metal-based oxidant character.

[1] S. Itoh et al, *Chem. Lett.* **2006**, 4016. [2] S. Hikichi et al, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3346. [3] J. Nakazawa et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6010.

P-28 Hydroxide-Promoted Dioxygen Activation by a Manganese(III) Salen Complex

Takuya Kurahashi

Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8787, Japan

The present study investigated a possibility to utilize aqueous alkaline solution as an inexpensive electron source for O₂ activation. Then, a manganese(III) salen complex, Mn^{III}(salen)(Cl), in toluene reacts with aqueous KOH solution under aerobic conditions, which yields a di- μ -oxo dimanganese(IV) salen complex, $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{salen})]_2(\mu\text{-O})_2$. According to the ¹⁸O isotope experiments, a half of the di- μ -oxo bridge comes from ¹⁸O₂ and the other half comes from ¹⁸OH⁻ in aqueous alkaline solution. The addition of benzyl alcohol as a stoichiometric reductant completely inhibits the ¹⁸O incorporation from ¹⁸OH⁻. These results indicate that O₂ is activated using 2 equiv of OH⁻ as an electron source. Mechanistic investigations have shown that the reaction of Mn^{III}(salen)(Cl) with OH⁻ generates a transient species with strong reducing ability, which effects the two-electron reduction of O₂ by means of a manganese(II) intermediate.

P-33 Characterization of a Diamagnetic Iron(III)-Superoxo Complex Supported by a Five Azolyl Donor Set

Frédéric Odon,^a Yosuke Chiba, Jun Nakazawa,^a and Shiro Hikichi^a

^a*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Japan*

Over the past decades, the iron-dioxygen intermediates involved in the catalytic cycle of iron oxygenases have gained much interest since they have been proposed to be competent oxidants. The reaction of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})(\text{Tp}^{\text{Me}_2})]$ (**1**, Tp^{Me_2} = hydrotris((3,5-dimethylpyrazolyl)borate) and L^{Ph} = methylphenyl-bis(imidazolyl)borate) with O_2 , at $-60\text{ }^\circ\text{C}$, generated an iron(III)-superoxo adduct **2** whose diamagnetic character was revealed by EPR and NMR spectroscopies.^[1] It was shown that **2** reacts only with substrates having a weak X-H bond ($X = \text{O}$ or N , BDE of X-H $< 72.6\text{ kcal mol}^{-1}$) to give the corresponding low-spin iron(III)-hydroperoxo species (**3**) in which the end-on coordination mode of the hydroperoxo ligand was revealed by resonance Raman. On the other hand, **1** reacted with CO yielding a stable low-spin iron(II)-carbonyl complex. Such reactivity is reminiscent of heme systems in hemoglobin and myoglobin.

[1] Odon, F ; Chiba, Y ; Nakazawa, J ; Ohta, T ; Ogura, T ; Hikichi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*.

P-34 Development of Selective Syntheses for Hetero Pentanuclear Metal Clusters and Their Electrochemical Properties

Hitoshi Izu,^{a,b} Masaya Okamura,^{a,b} Reiko Kuga,^a Praneeth Vijayendran,^a Nagisa Katsuta,^c Satoshi Kawata,^c Mio Kondo,^{a,b,d} and Shigeyuki Masaoka,^{a,b}

^a *Department of Life and Coordination-Complex Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan* ^b *Department of Structural Molecular Science, The Graduate University for Advanced Studies, Japan* ^c *Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, Japan* ^d *ACT-C, Japan Science and Technology Agency (JST), Japan*

Hetero metal compounds exhibit unique electronic state that is totally different from that of homogeneous metal compounds. Such properties of hetero metal compounds enable us to control catalytic activity on-demand. We have reported that a penta-iron cluster composed by Fe ions and 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) has high catalytic activity for oxygen evolution. In this work, we focused on the syntheses of hetero-pentanuclear clusters to develop new catalysts for transformation of small molecules. Selective syntheses and electrochemical properties of pentanuclear cluster will be reported.

Efficient-Oxygen Induced Decomposition of Melt-Processable Fluoropolymers in Subcritical and Supercritical Water

Hori, Hisao*¹; Sakamoto, Takehiko¹; Ohmura, Kenta¹; Yoshikawa, Haruka¹; Seita, Tomohisa¹; Fujita, Tomoyuki²; Morizawa, Yoshitomi²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan,

² Research Center, Asahi Glass Co., 1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8755, Japan

*h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) in subcritical and supercritical water was investigated. Heating PVDF in supercritical water at 380 °C for 6 h with an approximately 5.8-fold molar excess of O₂ relative to the fluorine or carbon content in the polymer afforded F⁻ and CO₂ in 96.9% and 99.3% yields, respectively. ETFE was also efficiently decomposed to F⁻ (97.6%) and CO₂ (98.2%) with an 11-fold molar excess of O₂ relative to the fluorine or carbon content of the polymer under the same reaction conditions. The PVDF and ETFE reactivities differed markedly under argon, suggesting that PVDF decomposed via dehydrofluorination in the absence of O₂, whereas ETFE did not. Adding stoichiometric Ca(OH)₂ to the reaction in the presence of O₂ afforded X-ray spectrometrically pure CaF₂. The methodology developed here will contribute to increasing *sustainability* of fluorochemicals in industry.

Owing to their high chemical and thermal stability, fluoropolymers are used in industrial equipment to impact corrosion resistance.¹ Among them, poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) is the most frequently used. However, PTFE cannot be processed by melt molding, a conventional technique for fabricating thermoplastic polymers, because the viscosity of the PTFE melt is about 6 orders of magnitude higher than that of common thermoplastic polymers. To overcome this weakness, melt-processable fluoropolymers, such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF, -(CF₂CH₂)_n-) and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE, -(CH₂CH₂)_m(CF₂CF₂)_n-), have been developed and introduced in industry. Melt-processable fluoropolymers show high resistance to temperature, chemicals, ignition, mechanical stresses, UV irradiation and weather, and have been used for various applications, including piping, tubing, valves, sinks, cables, films, and lithium ion battery electrode binders.

Wider use of melt-processable polymers will require the establishment of waste treatment. Some of these polymers are recycled, and they can also be incinerated. However, incineration requires high temperatures to break the strong C-F bonds, and the hydrogen fluoride gas that forms can damage the firebrick of an incinerator. Thus, in many cases, the wastes of these polymers are disposed of in landfills. If the polymers could be decomposed to F⁻ ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for treatment of F⁻ ions could be used, whereby Ca²⁺ is added to the system to form CaF₂, which is a raw material for hydrofluoric

acid. Thus, the development of such a method would allow the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

Reactions in subcritical or supercritical water are recognized as an innovative and environmentally benign waste-treatment technique, owing to the high diffusivity and low viscosity of these media, as well as their ability to hydrolyze many organic compounds.

Herein, we report on the decomposition of PVDF and ETFE in subcritical and supercritical water, and we present an effective method for complete decomposition of the fluorine and carbon in these polymers to F⁻ and CO₂, respectively.² Furthermore, we report that CaF₂ forms upon addition of a stoichiometric amount of Ca(OH)₂ to the reaction system.

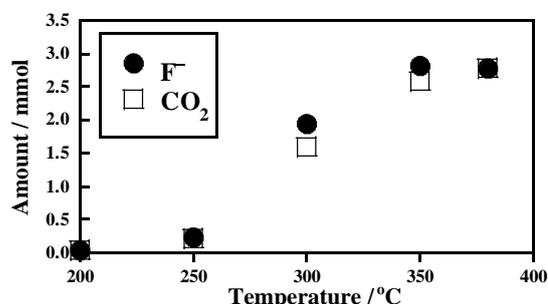


Figure 1. Temperature dependence of PVDF decomposition in the presence of O₂: detected amounts of F⁻ and CO₂

References

- 1) J. G. Drobný, *Technology of Fluoropolymers*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- 2) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6934.

Efficient-Oxygen Induced Decomposition of Melt-Processable Fluoropolymers in Subcritical and Supercritical Water

Hisao Hori¹, Takehiko Sakamoto¹, Kenta Ohmura¹, Haruka Yoshikawa¹, Tomohisa Seita¹, Tomoyuki Fujita², Yoshitomi Morizawa²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, 2946 Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293, Japan

² Research Center, Asahi Glass Co., 1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8755, Japan

E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Owing to their high chemical and thermal stability, fluoropolymers are used in industrial equipment to impact corrosion resistance. Among them, poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) is the most frequently used. However, PTFE cannot be processed by melt molding, a conventional technique for fabricating thermoplastic polymers, because the viscosity of the PTFE melt is about 6 orders of magnitude higher than that of common thermoplastic polymers. To overcome this weakness, melt-processable fluoropolymers, such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF, $-(CF_2CH_2)_n-$) and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE, $-(CH_2CH_2)_m(CF_2CF_2)_n-$), have been developed and introduced in industry [1].

Wider use of melt-processable polymers will require the establishment of waste treatment. Some of these polymers are recycled, and they can also be incinerated. However, incineration requires high temperatures to break the strong C–F bonds, and the hydrogen fluoride gas that forms can damage the firebrick of an incinerator. Thus, in many cases, the wastes of these polymers are disposed of in landfills. If the polymers could be decomposed to F^- ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for treatment of F^- ions could be used, whereby Ca^{2+} is added to the system to form CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

Reactions in subcritical or supercritical water are recognized as an innovative and environmentally benign waste-treatment technique, owing to the high diffusivity and low viscosity of these media, as well as their ability to hydrolyze many organic compounds.

Herein, we report on the decomposition of PVDF and ETFE in subcritical and supercritical water, and we present an effective method for complete decomposition of the fluorine and carbon in these polymers to F^- and CO_2 , respectively [2]. Furthermore, we report that CaF_2 forms upon addition of a stoichiometric amount of $Ca(OH)_2$ to the reaction system.

References

1. B. Ameduri, B. Boutevin, *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, Oxford, 2004.
2. H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 6934.

Size-regulated Precursor-Based Synthesis of Lithium-Rich Layered Cathode Material Deriving High Rate Capability

Shingo Kaneko^{1,2,5,*}, Yuichi Sato^{1,2}, Futoshi Matsumoto^{2,3}, Junwei Zheng^{4,5} and Decheng Li^{4,5,*}

¹Research Institute for Engineering, ²Lithium Battery Open-laboratory, and ³Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan,

⁴College of Physics, Optoelectronics and Energy & Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, and ⁵Key Laboratory of Lithium Ion Battery Materials of Jiangsu Province, Institute of Chemical Power Sources, Soochow University, Suzhou 215006, China

*Corresponding Author: (S.K.) fs111747wx@kanagawa-u.ac.jp, (D.L.) lidecheng@suda.edu.cn

Lithium-rich layered cathode material is now considered as a promising cathode material candidate due to its high energy density. This type of cathode material, however, has severe drawbacks of a rapid capacity fading arising from charge/discharge cycle repetitions and a low electron conductivity leading to capacity decrease at high current density. To overcome such problems, additional modifications (e.g., those where cathode materials are coated with other stable one to protect from undesired side-reaction) [1, 2] and additional treatments (e.g., those where they are adopted to maximally promote the potential properties of the material) have been majorly proposed [3, 4], but there is still a room for innovation to arrange structural and morphological feature of the material itself. Our group have recently reported the good cycle stability and the high rate capability of a $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ cathode material modified with LiCoPO_4 nanoparticles [5]. We herein present a unique strategy to obtain size-regulated precursor fine particles, whose morphology was also controlled to have a microscopic homogeneity based on a reverse microemulsion technique (Fig. 1A). The cathode material with the same composition of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ was synthesized from such precursor particles in order to look at the impact of such a precursor synthesis on the eventual cell performances of the material (Fig. 1B). The resulting material demonstrated a good cycle stability (50th cycle discharge capacity: 281 mAh/g at 20 mA/g) without any additional modifications or treatments and a high capacity retention (52%) even at 640 mA/g (Fig. 2A). According to the impedance spectra of an electrode made from the cathode material, the overall features of the small semicircle observed in the high frequency after charging (Fig. 2B, inset) are almost identical regardless of the cycle number. This is a good indicator demonstrating that for the particles of the cathode material, a coherent smart solid-electrolyte-interface (SEI) layer may be formed on the surface of the particles whereby they are protected from any undesirable side-reactions during the following cycles after the 1st cycling. In addition, this experimental fact strongly supports the result shown in Fig. 2A exhibiting that the cathode material has the potential ability to yield a long-term smooth Li^+ diffusion even under high-rate conditions.

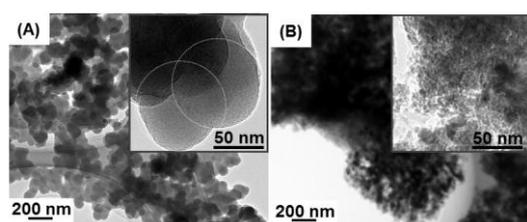


Fig. 1 TEM images of the particles for (A) as-obtained precursor and (B) cathode material. The insets show magnified images of each specimen.

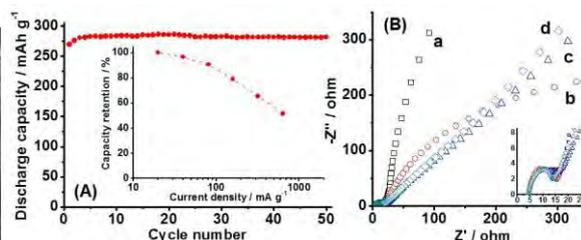


Fig. 2 Electrochemical measurements of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$. (A) Cyclic performance of the cell operated at a current density of 20 mA g^{-1} between 2.0 and 4.8 V. The inset displays the capacity retention after 50 cycles at each current density from 20 to 640 mA g^{-1} vs. the current densities. (B) Electrochemical impedance spectra represented as Nyquist plots of the electrode before cycling (a) and after 1st (b), 15th (c) and 30th (d) charge cycles to 4.8 V.

References

- [1] D. Li et al., *J. Power Sources*, 160, 1342 (2006).
- [2] H. Wu et al., *J. Power Sources*, 195, 2909 (2010).
- [3] J.-S. Kim et al., *J. Power Sources*, 153, 258 (2006).
- [4] A. Ito et al., *J. Power Sources*, 183, 344 (2008).
- [5] B. Liu et al., *Electrochim. Acta*, 56, 6748 (2011).

Acknowledgement

This study was financially supported by the National Nature Science Foundation of China (contract number: 21073130).

Enhanced Electrochemical Oxygen Reduction Reaction on Pt-Based Ordered Intermetallic Nanoparticle/Metal Oxide/Carbon Black

Takao Gunji¹, Toyokazu Tanabe¹,
Shingo Kaneko¹, Futoshi Matsumoto¹

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

In the research and development of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), one of the challenges is to design better alternatives to the state-of-art Pt catalyst as anode and cathode catalysts in PEFCs, for which high power density has been obtained at room temperature. In particular, the oxygen reduction reaction (ORR) kinetics in the cathode is very slow, even at the surface of the Pt catalyst. Therefore, a large overpotential is required for the ORR to proceed at any practical speed under the operating conditions of PEFCs. To accelerate the ORR kinetics to reach a practical usable level in fuel cells, there has been a strong demand for the development of cathode ORR catalysts that can solve significant cost and durability issues as well as sluggish ORR kinetics. The partial [1] or complete [2] replacement of Pt metal with other metals has attracted considerable interest due to its potential to reduce the high costs of market batteries and to enhance electrocatalytic activity. Recently, we reported that PtPb/TiO₂ showed substantial electrocatalytic activity for ORR [3]. The nature of the support, the composition of catalytic sites as well as their interaction with the support, and the electronic structure of catalytic sites all most likely influenced the observed electrochemical behavior. Such enhancement of PtPb NPs in the ORR activity was mainly explained as follows: (i) change in the orbital structure of Pt atoms caused by coexisting with Pb atoms, (ii) change in Pt-Pt interatomic distance by insertion of Pb atoms into the Pt crystal structure. In addition, the enhancement of the catalytic activity, due to the presence of metal oxide support, is often called strong metal support interactions (SMSI) and significant effort has been devoted to understand this phenomenon [4]. SMSI has been reported also in the papers on the enhancement of ORR [5]. SMSI is usually explained in terms of partial charge transfer [6] or substrate-induced change in the lattice parameter of the metal deposited [7]. Particularly the change of the electronic properties of the NPs was attributed to overlapping of *d* orbitals (occupied) from deposited metal and the unoccupied *d* orbitals of the support. This PtPb NPs/TiO₂ system can be expected to exhibit the synergistic effect of the inherent electrocatalytic activity of PtPb ordered intermetallic surfaces and the electronic interaction between PtPb NPs and TiO₂ in the enhancement of ORR. However, in our previous study, the

voltammograms obtained using a PtPb NPs/TiO₂-fixed glassy carbon (GC) electrode for ORR exhibited a broad shape caused by high electron resistance (IR resistance) because the PtPb nanoparticles (NPs, particle size 3.0 nm) were deposited on high resistivity TiO₂ particles (particle size < 25 nm) and because the Pt NPs/TiO₂ was fixed on a GC electrode with carbon black (CB) and Nafion. In this study, PtPb NPs were chemically deposited on small, thin TiO₂ particles that were prepared on CB, to obtain ORR voltammograms that did not show IR resistance. The step-by-step deposition of Pt and Pb intentionally designed for this study achieved the restrictive fixation of PtPb NPs on the small, thin TiO₂ particles (Fig.1). Among the Pt NPs/CB, PtPb NPs/CB, Pt NPs/TiO₂/CB and PtPb NPs/TiO₂/CB samples, The PtPb NPs/TiO₂/CB showed the highest ORR activity (Fig.2).

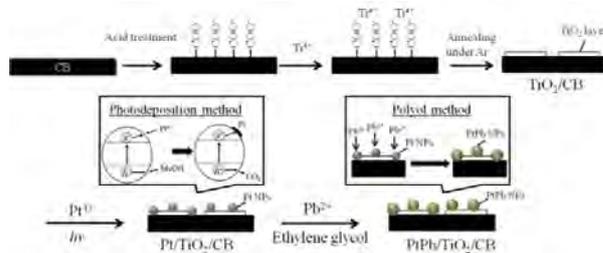
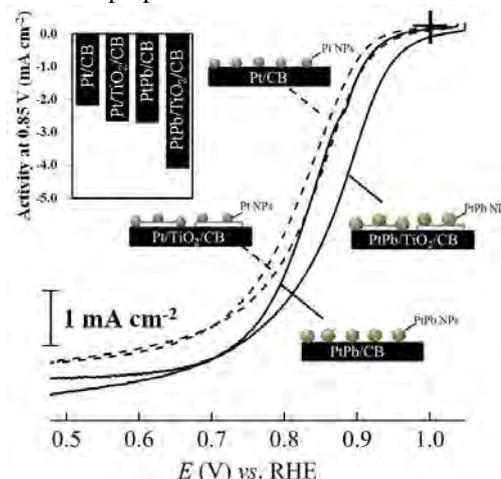


Fig. 1 Schematic representation of the step-by-step method to prepare ordered intermetallic PtPb



NPs/TiO₂/CB.

Fig. 2 Linear sweep voltammograms obtained for ORR in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution.

References

- [1] J. Kim, Y. Lee, S. Sun, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 4996-4997.
- [2] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, ACS Nano 6 (2012) 205-211.
- [3] T. Gunji, F. Matsumoto, et al., *Catalysis Science and Technology*, 4 (2014) 1436-1445.
- [4] N.V. Krstajic, L.M. Vracar, V.R. Radmilovic, S.G. Neophytides, M. Labou, J.M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras, M.M. Jaksic, Surface Science, 601 (2007) 1949-1966.
- [5] V.T.T. Ho, C.-J. Pan, J. Rick, W.-N. Su, B.-J. Hwang, J. Am. Chem. Soc., 133(2011) 11716-11724.
- [6] X. Liu, et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 10251-10258.

227nd Meeting of ECS

- [7] L. Timperman, A. Lewera, W. Vogel, N.A.-Vante,
Electrochem. Commun., 12 (2010) 1772-1775.

ONIOM-MD Study of the Nucleophilic Substitution Reaction at the Si Atom

Tomoyoshi Ito and Toshiaki Matsubara

Department of Chemistry, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka, Japan

The S_N2 reaction, which is one of typical nucleophilic substitution reactions, plays an important role in the organic syntheses. It is well-known that the S_N2 reaction proceeds by one step with the inversion of the configuration passing through the transition state with the trigonal bipyramid (TBP) structure. However, when the C atom is replaced by the Si atom, the reaction proceeds by two steps, because the TBP structure exists as an intermediate. The quantum chemical calculations have shown that both TBP with cis and trans forms are produced by the frontside and backside attacks of Cl⁻ (Figure 1). The produced **TBP_{cis}** would be transformed to energetically more stable **TBP_{trans}**. However, we cannot know whether the dissociation of Cl⁻ from **TBP_{trans}** proceeds via **TBP_{cis}** on the basis of the energy profile determined by the quantum chemical calculations. We therefore examined the Cl⁻ dissociation step by means of the ONIOM-MD¹ method taking account of the thermal motion.

We also took the water solvent into account. The water molecules were placed inside the spherical space with the radius of 20 Å, where the substrate is centered (Figure 2). The water molecules were involved in the outer part and treated by the molecular mechanics method. The MD simulations were carried out under the constant temperature.

The ONIOM-MD simulations showed that the Cl⁻ dissociation from **TBP_{trans}** takes place without passing through **TBP_{cis}**. It was also found that the thermal fluctuation of the water solvent significantly affects the oscillation of the kinetic and potential energies of the substrate to facilitate the dissociation of Cl⁻.

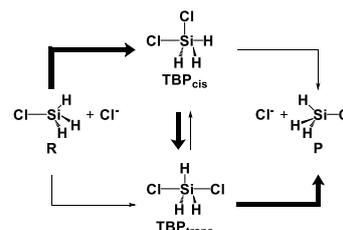


Figure 1. Possible reaction paths of the nucleophilic substitution at the Si atom.



Figure 2. Model of the water solvent.

References

1. T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).

Tomoyoshi Ito

Department of Chemistry
Kanagawa University
Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293
Phone: +81-463-59-4111
Email: r201570051nz@jindai.jp



Education Experience

2015 B. S. Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Favorite

Motorcycle

ONIOM-MD Study of the Reaction Mechanism of Amide Bond Cleavage

Satoru Shimada and Toshiaki Matsubara

Department of Chemistry, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka, Japan

We have examined the reaction mechanism of the amide bond cleavages of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine derivatives that readily occurs in the methanol solvent under mild conditions by means of the quantum mechanical method.¹ It is generally known that the inhibition of the delocalization of the π electron from the amide N to the carbonyl group is needed to break the amid bond. In the present reaction, the steric hindrance of four Me groups to the delocalization of the π electron weakens the C-N bond. Our quantum mechanical calculations showed that the reaction proceeds by the mechanism presented in Figure 1. This reaction is initiated by the rotation of the acetyl group, because the delocalization of the π electron is sterically hindered by the Me groups. After the rotation of the acetyl group, the α -hydrogen migrates to the N atom, which is mediated by methanol molecules of the solvent. The amide C-N bond, which is extremely weakened by this migration of the α -hydrogen, is readily broken. In the present study, we further examine the effects of four Me groups on the rotation of the acetyl group that triggers the reaction taking account of the thermal motion by the ONIOM-MD method.² The ONIOM-MD simulations showed that the thermal motion of the Me groups enlarges the fluctuation of the potential energy of the acetyl group to make its rotation easy. This indicates that the Me groups have a dynamical environmental effect that we have reported so far in addition to the conventional steric effect.

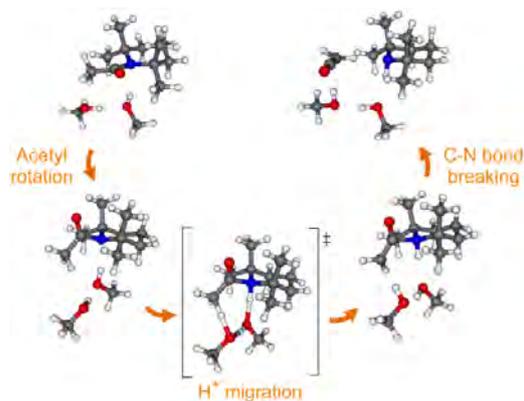


Figure 1. Reaction mechanism proposed by the quantum chemical calculations.¹

References

1. T. Matsubara and C. Ueta, *J. Phys. Chem. A*, *118*, 8664-8675 (2014).
2. T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, *437*, 138-142 (2007).

Satoru Shimada

Department of Chemistry
Kanagawa University
Tsuchiya, Hiratsuka 259-1293
Phone: +81-463-59-4111
Email: r201570057zh@kanagawa-u.ac.jp



Education Experience

2015 B. S. Department of Chemistry, Kanagawa University, Hiratsuka, Japan

Favorite

Reading books

The 9th International Congress of Comparative Physiology and Biochemistry, Kraków, Poland (2015)

cDNA cloning of two crustacean female sex hormones from the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*.

Sayaka Kotaka¹, Naoaki Tsutsui², Tsuyoshi Ohira¹

¹*Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan.*

²*Ushimado Marine Institute, Faculty of Science, Okayama University, Japan. ohirat-bio@kanagawa-u.ac.jp*

The sex differentiation in crustacean is well known to be controlled by an androgenic gland hormone. Recently, another hormone, crustacean female sex hormone (CFSH), has been discovered. This novel hormone was purified from the female eyestalk of the blue crab *Callinectes sapidus* (Cas-CFSH). Gene knockdown of Cas-CFSH by RNA interference was shown to inhibit the appearance of the female reproductive characteristics. Therefore, it has been thought that CFSH controls female secondary sex characteristics. In order to accumulate knowledge on CFSH, here we cloned two CFSH cDNAs from the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*.

An eyestalk CFSH (Maj-CFSH_ES) and an ovarian CFSH (Maj-CFSH_OV) cDNAs were cloned by 5'- and 3'-RACE. The Maj-CFSH_ES cDNA consisted of 1,050 bp including a 5'-untranslated region (UTR) (23 bp), an open reading frame (ORF) (735 bp), and a 3'-UTR (292 bp). The ORF was conceptually translated into a putative prepropeptide comprising 244 amino acid residues, consisting of a signal peptide (SP) (34 residues), a CFSH-precursor-related peptide (CPRP) (44 residues), a processing signal (2 residues) and Maj-CFSH_ES (164 residues). Maj-CFSH_OV cDNA consisted of 942 bp including a 5'-UTR (130 bp), an ORF (678 bp), and a 3'-UTR (134 bp). The ORF encoded a putative prepropeptide comprising 225 amino acid residues, consisting of a SP (24 residues), a CPRP (35 residues), a processing signal (2 residues) and Maj-CFSH_OV (164 residues). Although both of mature Maj-CFSH_ES and Maj-CFSH_OV showed low amino acid sequence identities to Cas-CFSH (38%), eight conserved Cys residues were observed in the two molecules. In the analysis of the tissue-specific gene expression by RT-PCR, Maj-CFSH_ES was detected in female and male eyestalks, suggesting that Maj-CFSH_ES might have roles except for the female sex hormone in *M. japonicus*. On the other hand, Maj-CFSH_OV was expressed strongly in the ovary but weakly in the testis. This result indicates that Maj-CFSH_OV might be one of the female sex hormones in *M. japonicus*.



2015年度 第3回千葉工大フォーラム
生命システム原材料の起源と進化

光合成細菌とシアノバクテリア

—原核光合成生物の比較研究から 考える光合成の初期進化—

演者 井上 和仁 博士

神奈川大学 理学部 生物科学科 教授

2015年 10月 16日(金) 午後 3 時半から
千葉工大 津田沼キャンパス 7号館4階 7403教室

(講演要旨)

原核光合成生物は真正細菌のクロロフレクサス(緑色滑走細菌)、クロロビウム(緑色硫黄細菌)、プロテオバクテリア(紅色細菌)、フィルミクテス(ヘリオバクテリア)、シアノバクテリアの5つの門から見出される。また最近になって、アシドバクテリアに属する *Candidatus Chloracidobacterium thermophilum* が光合成能を持つことが報告され注目を集めている。光合成で光エネルギーの変換は反応中心と呼ばれる膜タンパク質複合体で行われ、反応中心は系I(鉄硫黄)型と系II(キノ)型に大別される。反応中心で電荷分離反応を担うスペシャルペアーは、いずれも、ポルフィリン環の中心にMgを持つクロロフィルまたはバクテリオクロロフィルである。紅色細菌のゲノム中には系II型反応中心と集光性色素複合体の構造遺伝子が *puh*, *puf*, *puc* の3つのオペロンに別れて存在し、これらはレギュロンを構成している。*puh* と *puf* の間にはバクテリオクロロフィルとカロテノイド合成遺伝子が多数存在した光合成遺伝子クラスターと呼ばれる領域があり、酸素濃度等の生育環境によって転写調節を受ける。ヘリオバクテリアのゲノムにも系I型反応中心の構造遺伝子とバクテリオクロロフィルg合成遺伝子などが大きな光合成遺伝子クラスター(約36kb)を構成するが、紅色細菌とはまったく様式が異なる。緑色硫黄細菌(系I型反応中心)と緑色滑走細菌(系II型反応中心)には大きな光合成遺伝子クラスターはなく、数個の遺伝子からなるオペロンがゲノム中に散在している。光化学系Iと系IIを持ち、水を分解して光合成を行うシアノバクテリアにも大きな光合成遺伝子クラスターは見られない。二つの型の反応中心の出現やクロロフィル類合成系の進化に関して、これまで様々な説が提唱されている。ゲノム中の光合成遺伝子の存在様式から光合成の進化過程について議論を深めたい。

問い合わせ先: 千葉工業大学 工学部 生命環境科学科 分子細胞進化学研究室
根本 直樹 047-478-0159 naoki.nemoto@p.chibakoudai.jp

シアノバクテリアおよび紅色細菌のニトロゲナーゼに基づく
光生物学的水素生産

神奈川大学理学部生物科学科 井上和仁

シアノバクテリア（藍藻）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。一方、いわゆる光合成細菌は光化学系を1種類しか持たず、水を電子供与体として用いることはできない（表1、図1）。シアノバクテリアを利用した水素生産は潜在的資源量が極めて大きく、光合成細菌のうち紅色細菌は有機物を豊富に含む廃液を利用して水素生産が可能なので、それぞれの特徴を生かした光生物学的水素生産システムの構築が可能である。

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、 $N_2 + 8 e^- + 8 H^+ + 16 ATP \rightarrow H_2 + 2 NH_3 + 16 (ADP + Pi)$ 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。そのため酸素発生を行う光合成の反応と酸素感受性であるニトロゲナーゼの反応を同時に進行できる。

一方、ヒドロゲナーゼは可逆的に反応を触媒し生理的条件下では水素を再吸収してしまう。シアノバクテリアのヘテロシストには双方向性ヒドロゲナーゼ（Hox）と取り込み型ヒドロゲナーゼ（Hup）が存在するが、これらのヒドロゲナーゼの構造遺伝子やヒドロゲナーゼ成熟遺伝子（hyp）を遺伝子工学的に破壊した変異株は光合成による酸素発生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）蓄積した。高濃度のN₂ガスは水素生産性に阻害的で、約5%のCO₂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 BG11₀ 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% N₂、5% CO₂ 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、さらに遺伝子工学による改良を重ねて水素生産性を高めた株を 30 株以上作製している。

紅色細菌もヒドロゲナーゼやニトロゲナーゼを持ち、我々は、紅色細菌 *Rubrivivax gelatinosus* strain RL2 のヒドロゲナーゼ遺伝子の破壊により H₂ 生産活性が上昇することを確認した。紅色細菌は主要な光合成色素として長波長の光を吸収するバクテリオクロロフィル a(または b)を持つ。シアノバクテリアが利用できる光 (PAR: Photosynthetically Active Radiation) は、ほぼ可視光線の波長領域(400-700 nm)に一致し、紅色細菌の PAR は約 400-900 nm (種によっては 400-1000 nm)であり、シアノバクテリアが利用できない近赤外領域の光も利用できる。

本講演は、我々が行ってきたシアノバクテリアや紅色細菌改変株の光生物学的な水素生産に関する研究結果を報告する。また、経済性の面から水素バリアー性のプラスチック素材を用いて、海面上で浮遊するバイオリクターの開発も進めており、その状況についても報告する。

表 1 各種光合成生物による水素生産

	電子供与体	H ₂ 生産酵素
酸素発生型光合成生物		
シアノバクテリア	H ₂ O	主としてニトロゲナーゼ
緑藻	H ₂ O	ヒドロゲナーゼ
酸素非発生型光合成生物		
紅色細菌	有機酸等、一部は硫化物等	ニトロゲナーゼ及びヒドロゲナーゼ
緑色硫黄細菌	硫化物、チオ硫酸等	ニトロゲナーゼ

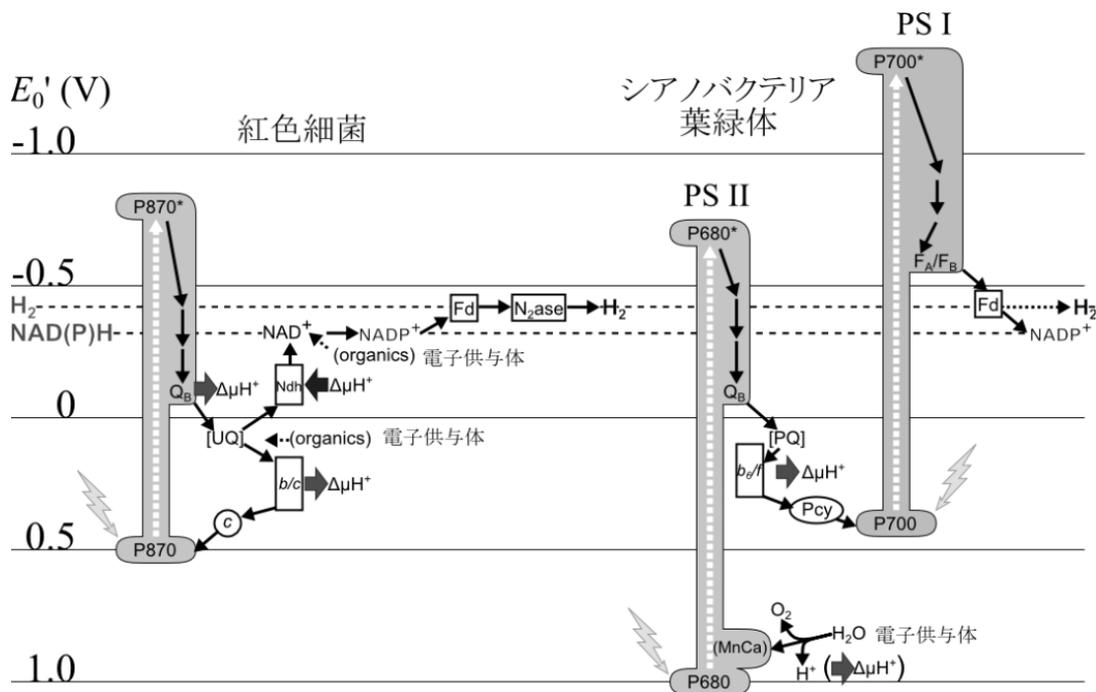


図1 紅色細菌とシアノバクテリアの光合成電子伝達系とニトロゲナーゼによる水素生産¹

P870:紅色細菌光化学反応初発電子供与体、 P680, P700:光化学系 II,I の初発電子供与体、Fd:フェレドキシン、N₂ase:ニトロゲナーゼ、 $\Delta\mu\text{H}^+$:プロトン駆動力 (ATP 合成の直接的エネルギー源となり、また、電子のエネルギーレベルを高めるために使われる:エネルギー依存性電子逆行)。紅色細菌の光化学系は還元力の低い電子を生じないので、フェレドキシン還元のためにはプロトン駆動力等により還元力を高める必要がある。

プロドラッグ開発を目的とする合成核酸の保護と修飾

小野晶 (神奈川県工学部物質生命化学科)

はじめに

核酸医薬とはオリゴヌクレオチド(短鎖核酸)を基盤構造とし、タンパク質へ翻訳されることなく直接生体に作用するもので、化学合成・酵素合成により製造される医薬品(候補)の総称である(1~3)。作用メカニズムからアンチセンス法、siRNA法、アンチジーン法、デコイ法、アプタマー法などに分類される。アンチセンス核酸はmRNAに相補的な配列を有しており、二重鎖を形成することでタンパク質合成を阻害する。

概念的なものであるが、疾患の原因となる酵素を想定して、従来の医薬品開発とアンチセンス核酸を比較した(図1)。

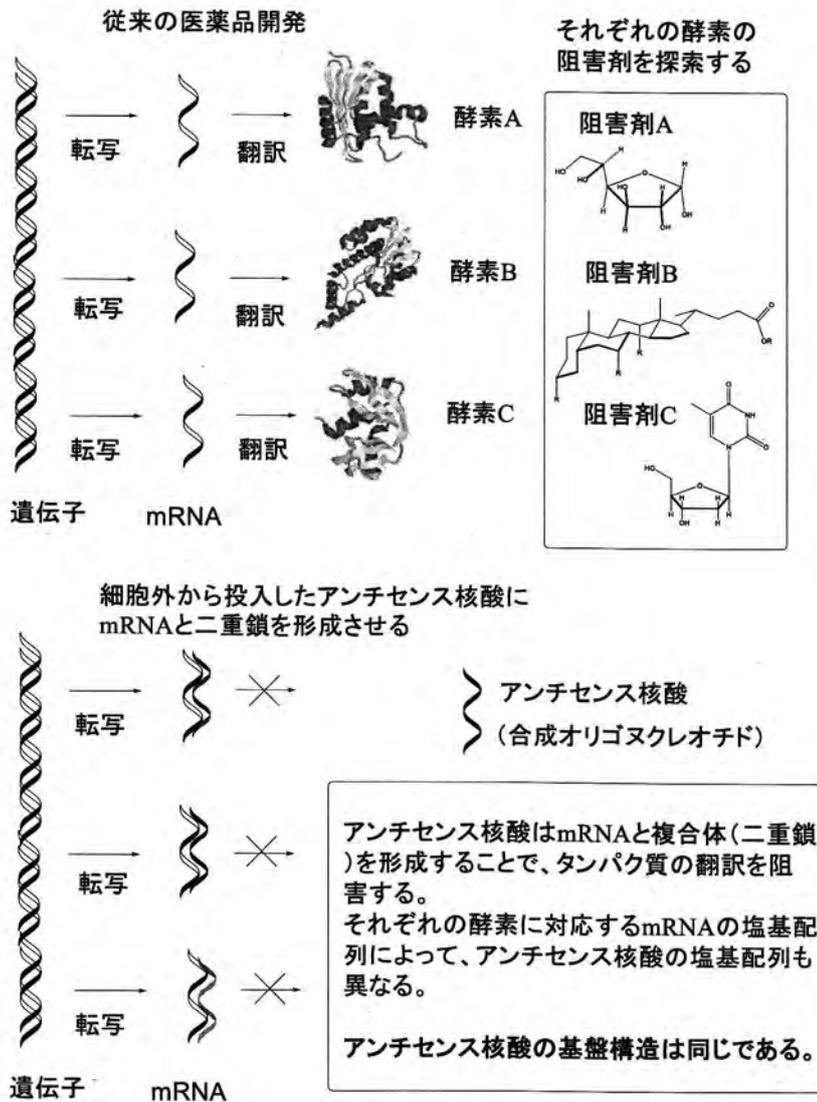


図1. アンチセンス核酸の方法論

生命科学研究者が病因となる新規の酵素を発見したとき、従来法では、製薬会社の研究者の経験からその阻害剤を設計する、またはスクリーニングによって既存の化合物群から見出す。別法

として、酵素の三次元構造を決定し *in silico* で阻害剤を設計する方法も容易ではない。一般論として、いわゆる従来法で新規医薬品を創製することが難しくなっていると言われている。

一方、各タンパク質に対応する mRNA の塩基配列を見出すことは容易である。また、塩基配列情報を利用して mRNA を不活性化する方法論が存在する。アンチセンス法である(1~3)。アンチセンス法は、細胞外から投入したアンチセンス核酸(人工合成核酸)に、標的の mRNA と二重鎖を形成させることでタンパク質(図1では酵素)の合成を阻害する。アンチセンス核酸の設計に従来の医薬品開発の経験と技術は不必要である。生命科学研究者が(医薬品合成の経験が無くても)アンチセンス核酸の塩基配列を設計することが可能であり、医薬品候補となる人工核酸を委託合成することも出来る。

アンチセンス法のみならず、核酸医薬の多くは標的となる mRNA (あるいは DNA) の塩基配列から論理的に設計することが可能である。しかし、これまで上市された核酸医薬品はわずか3品目であり、その用途も限られている。現在、核酸医薬開発はその DDS 開発と同義である。

構造に起因する核酸医薬の問題点

図2に天然型核酸の基本構造を示した。天然型核酸を投与しても薬効を示さない。第一に、体液中に存在するヌクレアーゼ(核酸分解酵素)によりモノヌクレオチドに分解される。また、糖-リン酸バックボーンに負電荷を有しており(極性が高いので)非極性の細胞膜を透過して細胞内に移行しない。

これらの欠点を補うべく修飾された人工核酸が核酸医薬として使用される。塩基部は標的核酸と塩基対を形成する(二重鎖を形成する)のに必要であり、核酸医薬において塩基部の構造は保持される。ヌクレアーゼ耐性を誘起する目的で、糖リン酸部を修飾することが多い。

核酸医薬に使用される代表的なオリゴヌクレオチドアナログを図3に示した。Phosphorothioate 構造は、実用化された3つの核酸医薬品(Vitravene、MACUGEN、Mipomersen)のうちの2品目に使用されている。糖部2'位修飾体も2品目で使用されている(講演で化学構造を概説する)。

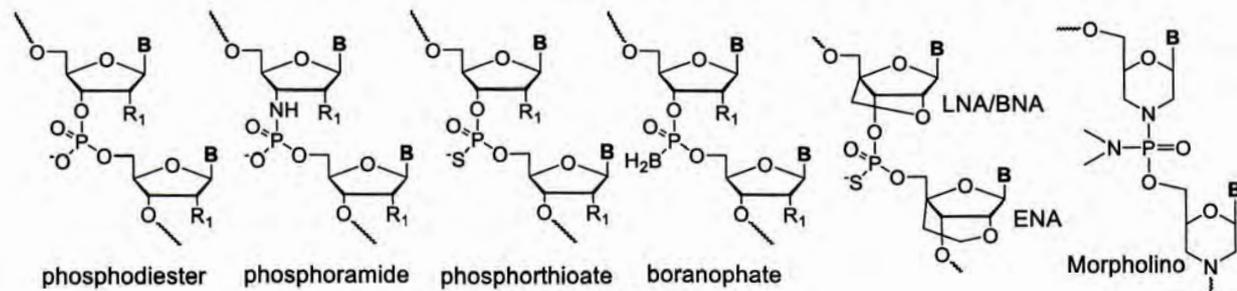
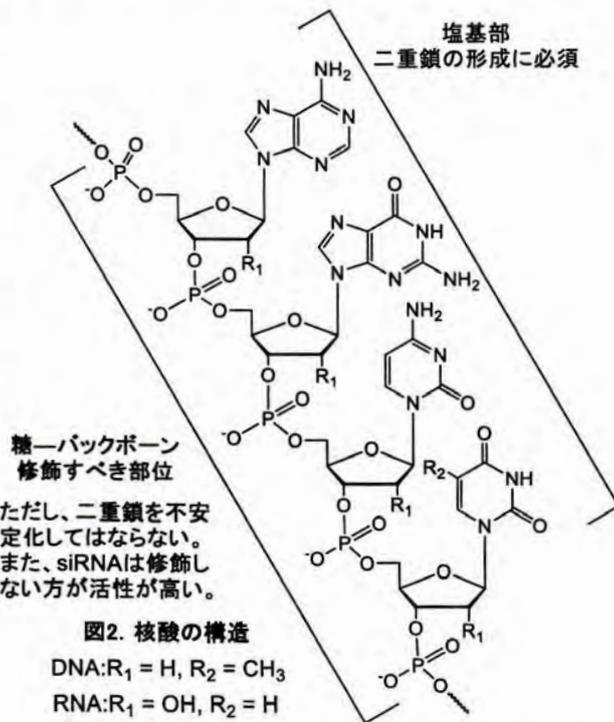


図3. 構造類似体

核酸医薬の DDS とプロドラッグ化

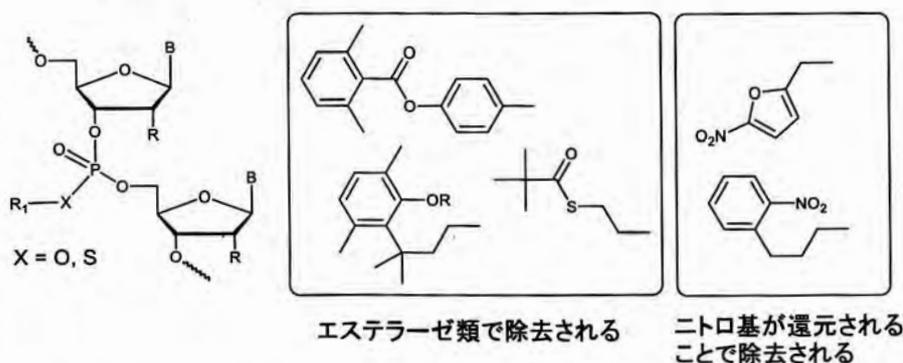
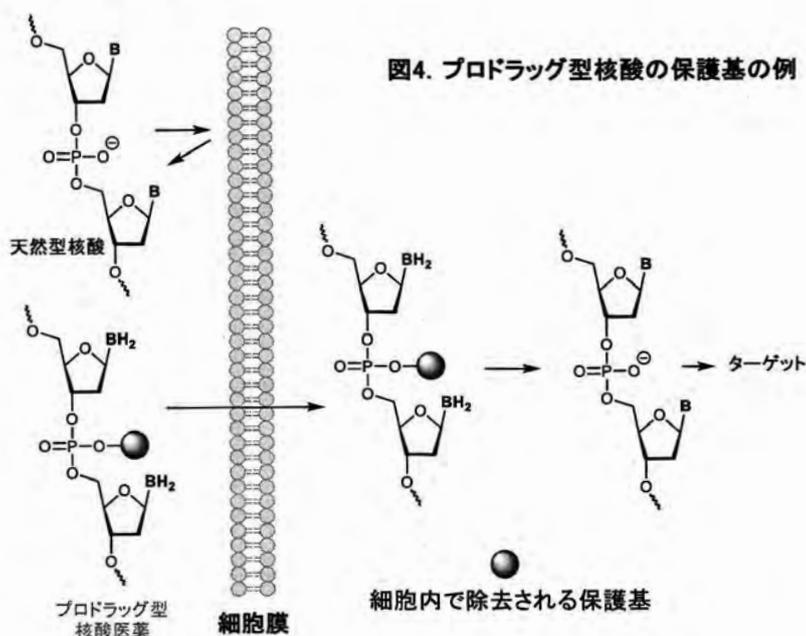
実用化された核酸医薬品が 3 品目に止まっている。その 2 品目は眼内注射薬であり、局所投与されるものである。全身投与される核酸医薬が 2013 年に FDA により承認された。家族性高コレステロール血症治療薬 Mipomersen は皮下注射され、肝臓で薬効を示す。全身投与可能な核酸医薬品が上市されたものの、核酸医薬に有効な DDS のプロトコールは確立されていない。

アンチセンス法、アンチジーン法に利用することを目的に修飾オリゴヌクレオチドの合成研究が行われてきたが(1~3)、さらに siRNA 法に対応する修飾オリゴヌクレオチドの合成研究も多い(4,5)。人工オリゴヌクレオチドの合成研究に加えて、生体適合性高分子やリポソームを核酸医薬のキャリアとして使用する試みが盛んである(6~9)。

プロドラッグ型核酸医薬の開発研究を紹介する。主要な修飾部位はホスホジエステル結合であり、保護基を導入してホストリエステルとする。トリエステルはヌクレアーゼの基質にならないので、生体内で分解されない。また、負電荷を持たないトリエステルは細胞膜を透過すると期待される。細胞内(あるいは膜上)のエステラーゼ類で脱保護されることを期待する保護基(10~12)、還元環境(癌細胞など)で脱保護されるもの(13,14)等が報告されている。これら保護基の開発は容易ではない。オリゴヌクレオチド合成、脱保護、精製の諸反応で安定であり、目的のプロドラッグ型核酸を収率よく与えなければならない。

今後、核酸医薬の方法論により多くの医薬品が開発されることが期待される。アンチセンス法のみならず、siRNA 法、アンチジーン法、デコイ法、アプタマー法などの手法に基づき、様々な核酸医薬の開発研究が盛んであるが、未だ核酸医薬開発の汎用性の高いプロトコールは確立されていない。

プロドラッグ型核酸医薬の開発研究の現状は、薬効を示す基本骨格が存在し、その実用化のためにプロドラッグとする一という状況ではない。汎用性の高い核酸医薬の基本骨格を見出すため



の一手法として、生体内で脱保護される保護基の結合した核酸医薬の開発研究が遂行されている。講演では、核酸医薬の方法論、核酸医薬研究に利用される人工核酸の構造と性質、核酸医薬の DDS 開発の試みに関して概説し、あわせてプロドラッグ型核酸医薬の開発研究を紹介する予定である。

参考文献

1. 関根光雄・斎藤烈 (編)「ゲノムケミストリー」2003 年 講談社 (ISBN4-06-154315-6)
2. 関根光雄・多比良和誠 (編)「RNAi 法とアンチセンス法」2005 年 講談社 (ISBN4-06-153857-8)
3. ヒューマンサイエンス振興財団「核酸医薬品の開発と規制の動向」HS レポート No.82
http://www.jhsf.or.jp/paper/report/report_no82.pdf
4. Jesper B. Bramsen and Jørgen Kjems (2012) Development of therapeutic-grade small interfering RNAs by chemical engineering. *Frontiers in Genetics*, 20 August
5. Andrzej Gallas, et al. (2013) Chemistry and formulations for siRNA therapeutics *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7983--7997.
6. Sook Hee Ku, et al. (2014) Tumor-Targeting Multifunctional Nanoparticles for siRNA Delivery: Recent Advances in Cancer Therapy. *Adv. Healthcare Mater.*, **3**, 1182-1193.
7. Bulent Ozpolat, et al. (2014) Liposomal siRNA nanocarriers for cancer therapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **66**, 110-116.
8. Kitae Ryu and Tae-il Kim (2014) Therapeutic gene delivery using bioreducible polymers. *Arch. Pharm. Res.*, **37**, 31-42.
9. Jun Yang, et al. (2014) Design, preparation and application of nucleic acid delivery carriers, *Biotechnology Advances*, **32**, 804-817.
10. Radhakrishnan P., et al. (1997) Bioreversible oligonucleotide conjugates by site-specific derivatization, *Bioorig. Med. Chem. Lett.*, **7**, 871-876.
11. Bryan R Meade, et al. (2014) Efficient delivery of RNAi prodrugs containing reversible charge-neutralizing phosphotriester backbone modifications. *Nat. Biotec.*, **32**, 1256-1261.
12. 友利貴人(2013) 神奈川大学・工学研究科・応用化学専攻・修士論文。
13. Nan Zhang et al. (2009) The design, synthesis and evaluation of hypoxia-activated pro-oligonucleotides. *Chem. Comm.*, 3216-3218.
14. 池谷浩一 (2015) 神奈川大学・工学研究科・応用化学専攻・修士論文。

略歴

1985 年 9 月 北海道大学・薬学部 助手
1986 年 薬学博士 (北海道大学)
1993 年 4 月 東京都立大学 (現: 首都大学東京) 理学部化学科 助教授
2005 年 4 月 神奈川大学・工学部・物質生命化学科 教授
現在に至る



機能性有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの分解・再資源化反応の開発

(神奈川大学理学部) 堀 久男

1. はじめに

炭素原子とフッ素原子から形成される有機フッ素化合物は耐熱性、耐薬品性、界面活性等の優れた性質を持ち、我々の生活に欠かすことのできない化学物質である。その種類は低分子化合物から高分子化合物まで多岐にわたる。分子量が百程度の化合物は冷媒に、数百程度の化合物は界面活性剤や表面処理剤に、数万以上の化合物、すなわちフッ素ポリマーはパッキン等の汎用品は勿論のこと、イオン交換膜、光ファイバー、レジスト等の先端材料として利用されている¹⁾。このように高い機能性を持つ一方で、環境残留性や生体蓄積性、廃棄物の分解処理が困難といった負の側面が近年になって顕在化しつつある¹⁻⁴⁾。

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 (F⁻) まで分解できれば、既存の処理技術によりフッ化カルシウム (CaF₂) に変換できる。CaF₂ の鉱物は蛍石で、硫酸処理によりフッ素ポリマーを含む全ての有機フッ素化合物の原料であるフッ化水素酸になるため、産出が特定国に偏在し、入手に制約が多いフッ素資源の循環利用にも寄与できる(図 1)。この場合、穏和な条件で F⁻ まで分解することが重要である。これまでも電子線照射やプラズマ等の高エネルギー的な手法を使えばフッ素ポリマーさえも分解することは知られていた。しかしその場合、毒性が非常に高いペルフルオロイソブチレン (CF₃C(CF₃)CF₂, PFIB) や温暖化係数が二酸化炭素の数千倍のテトラフルオロメタン (CF₄) 等の有害ガスの発生が懸念されている。

以上の背景から我々は、主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルキルスルホン酸類 (一般式 C_nF_{2n+1}SO₃H) およびペルフルオロカルボン酸類 (PFCA 類、C_nF_{2n+1}COOH)、およびそれらの関連物質について、ヘテロポリ酸光触媒⁵⁻⁷⁾、ペルオキシニ硫酸イオン (S₂O₈²⁻) + 光照射⁸⁻¹⁰⁾、金属粉+亜臨界水¹¹⁻¹³⁾、鉄イオン光触媒¹⁴⁾、S₂O₈²⁻ + 温水^{15,16)}、酸素ガス+亜臨界水¹⁷⁾、S₂O₈²⁻ + 超音波照射¹⁸⁾、酸化タングステン光触媒 + S₂O₈²⁻¹⁹⁾等の手法により F⁻ までの分解、すなわち無機化を達成してきた。近年はこれらの知見を基に、対象物質を環境中二次生成物¹⁹⁾、新規フッ素系界面活性剤^{20,21)}、フッ素系イオン交換膜²²⁾、フッ素系イオン液体²³⁾、レジスト用光酸発生剤²⁴⁾、さらには PVDF や



ETFE²⁵⁾等のポリマーまで拡大している。本講演では直近の研究成果について報告したい。

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

PFCA 類やそれらの誘導体を光触媒分解させた例は、我々が $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を用いた場合⁵⁾を報告した後、多数あるが、可視光照射で分解させた例は皆無であった。我々是有機フッ素化合物のうち、PFCA 類よりも生体影響が高く、最近になって環境中で検出されているフルオロテロマー不飽和カルボン酸類 ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CF}=\text{CHCOOH}$) について、酸化タングステン光触媒を用いて可視光照射で分解させることを試みた。その結果、電子アクセプタである $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を共存させることで効果的に分解できることを見出した (図 2)¹⁹⁾。

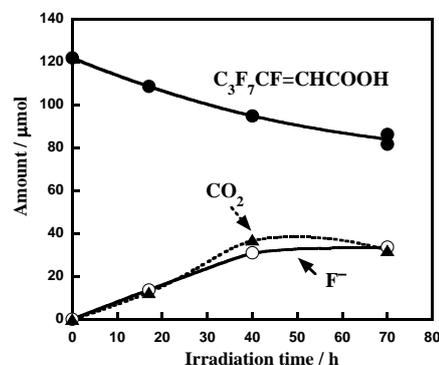


図 2 WO_3 と $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を用いた $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CHCOOH}$ の光触媒分解反応の照射時間依存性

2. フッ素系イオン液体の熱水分解

フッ素系イオン液体とは、陰イオンと陽イオンからなる塩類でありながら常温付近で液体の物質 (イオン液体) のうち、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルキル基から成り立っている化合物である。これらは安定であることが特徴のイオン液体の中でも特に不燃性や耐薬品性、さらには電気化学特性に優れている。このためリチウム二次電池等の様々なエネルギーデバイスにおいて電解質材料として導入されつつある。しかしながら分解処理方法は未だに確立されておらず、現状ではオガ屑と混合し、少しずつ焼却するとか、中和して排水するといった方法しかない。本研究では代表的なフッ素系イオン液体であるビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, リチウム塩) について、様々な酸化剤および還元剤を用いて熱水 (亜臨界水、超臨界水) 中で分解することを検討した (図 3)。その結果、 FeO を用いることにより F^- を最高で 85.7% の収率 (反応前の基質中のフッ素原子のモル数を基準とした値) で得ることができた²³⁾。

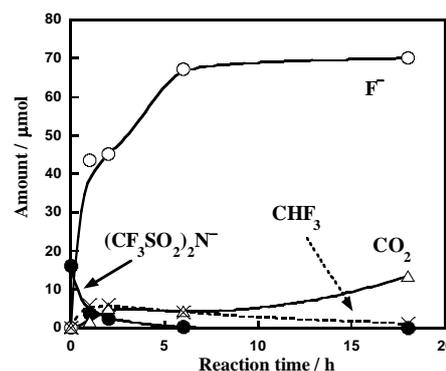


図 3 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ の亜臨界水分解の反応時間依存性 (鉄粉添加、344 °C)

3. フッ素系イオン交換膜の亜臨界水分解

フッ素系イオン交換膜は燃料電池、食塩電解、飲料水の脱塩等、様々な用途で用いられている機能性材料であるが、その廃棄物は埋め立て処分されているのが現状で、分解処理

方法は確立されていない。フッ素系イオン交換膜のうち、ペルフルオロスルホン酸膜 (PFAS 膜) については、過酸化水素水やフェントン試薬($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)による劣化過程を調べた例があったが、それらは燃料電池の耐久性の向上を目的としたもので、廃棄物からフッ素成分を回収するために積極的に分解反応を探索した例はなかった。そこで本研究では PFAS 膜について、金属粉を還元剤とした亜臨界水分解を試みた²²⁾。その結果、鉄を用いた場合に特に顕著な F の生成が見られた。図 4 に 350°C における F 生成量の反応時間依存性を示す。17 時間後には F の収率は 73.2% に達し、ポリマーの側鎖のみならず、主鎖($\text{CF}_2\text{-CF}_2$)_x の部分まで効果的に分解できることが分かった。

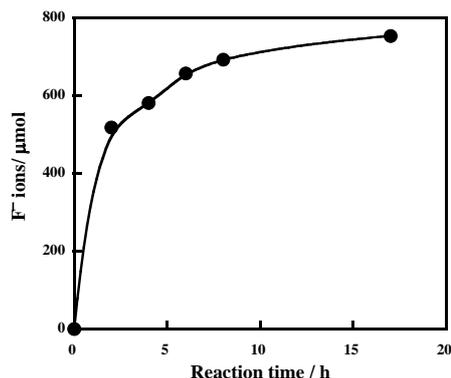


図 4 鉄粉+亜臨界水法による PFAS 膜の分解における F 生成量の反応時間依存性

4. フッ素ポリマー-PVDF および ETFE の熱水分解

溶融成形ができる代表的なフッ素ポリマーであるポリフッ化ビニリデン ($-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$, PVDF) やエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 ($-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$, ETFE) はエネルギーデバイスや化学プラント、半導体製造装置をはじめとする様々な産業用途へ導入が進んでいる。これらのポリマーについて、様々な酸化剤や還元剤を添加した熱水 (亜臨界水、超臨界水) 反応で分解・無機化することを試みた。その結果、酸素ガスを共存させた超臨界水反応 (380 °C) によりこれらのポリマーのフッ素成分および炭素成分を事実上完全に F および CO_2 まで無機化することに成功した²⁵⁾。さらには反応系に予め化学量論量の水酸化カルシウムを添加することで X 線回折的に純粋な CaF_2 を得ることができた。アルゴンガスを共存させた場合、PVDF と ETFE では反応性に顕著な違いが見られた。すなわち PVDF では F が生成すると同時に炭素を多く含む残渣が発生したのに対し、ETFE では分解自体が進行しなかった。この現象は PVDF では HF 脱離機構による分解が起こるのに対し、ETFE では起こらないことを意味する。現在、さらに低温で分解する反応条件を探索している。

文献

- 1) 澤田英夫監修、“フッ素樹脂の最新動向”、シーエムシー、2013.
- 2) 堀 久男、“機能性フッ素ポリマーおよび関連物質の分解・再資源化反応の開発”、高分子、2011, 60, 856-858.
- 3) 堀 久男、“有機フッ素化合物をはじめとする環境負荷物質の分解・無害化反応の開発”、水環境学会誌、2013, 36, 331-334.
- 4) 堀 久男、“有機フッ素化合物の分解反応の開発”、ファルマシア、2014, 50, 54-58.

- 5) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kitagawa, R. Arakawa, , Environ. Sci. Technol, 2004, 38, 6118-6124.
- 6) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, Appl. Catal. B, Environ., 2008, 82, 58-66.
- 7) H. Hori, K. Ishida, N. Inoue, K. Koike, S. Kutsuna , Chemosphere, 2011, 82, 1129-1134.
- 8) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa, Environ. Sci. Technol., 2005, 39, 2383-2388.
- 9) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Water Res., 2007, 41, 2962-2968.
- 10) H. Hori, A. Yamamoto, S. Kutsuna, Environ. Sci. Technol., 2005, 39, 7692-7697.
- 11) 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.
- 12) H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, Chemosphere, 2008, 70, 800-806.
- 13) H. Hori, T. Sakamoto, Y. Kimura, A. Takai, Catal. Today, 2012, 196, 132-136.
- 14) H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Chemosphere, 2007, 68, 572-578.
- 15) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna , Environ. Sci. Technol., 2008, 42, 7438-7443.
- 16) H. Hori, M. Murayama, N. Inoue, K. Ishida, S. Kutsuna, Catal. Today, 2010, 151, 131-136.
- 17) H. Hori, M. Murayama, S. Kutsuna, Chemosphere, 2009, 77, 1400-1405.
- 18) H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, S. Kutsuna, J. Fluorine Chem., 2012, 141, 5-10.
- 19) H. Hori, A. Ishiguro, K. Nakajima, T. Sano, S. Kutsuna, K. Koike, Chemosphere, 2013, 93, 2657-2922.
- 20) H. Hori, H. Saito, H. Sakai, T. Kitahara, T. Sakamoto, Chemosphere, 2015, 129, 27-32.
- 21) Y. Patil, H. Hori, H. Tanaka, T. Sakamoto, B. Ameduri, Chem Commun., 2013, 49, 6662-6664.
- 22) H. Hori, M. Murayama, T. Sano, S. Kutsuna, Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, 464-471.
- 23) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52, 13622-13628.
- 24) H. Hori, H. Yokota, J. Fluorine Chem., 2015, 178, 1-5.
- 25) H. Hori, T. Sakamoto, K. Ohmura, H. Yoshikawa, T. Seita, T. Fujita, Y. Morizawa, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53, 6934-6940.

O-2-11

シアノバクテリア、紅色光合成細菌のニトロゲナーゼを利用した水素生産と屋外条件下での活性評価

○櫻井英博¹、北島正治²、佐藤剛³、花本、光³、増川 一⁴、永島咲子²、永島賢治³、井上和仁^{1,2,3} (¹神奈川大・光合成水生産研、²同・総理研、³同・院理学系研究科)、(⁴大阪市立大・複合先端研究機構)

【目的】われわれは光合成微生物を利用し、洋上に浮遊させた水素バリアー性バッグ中で水素を光生物学的に大規模生産することを提案している*。水素発生酵素としてはニトロゲナーゼを利用するが、ヒドロゲナーゼ遺伝子をノックアウトすることにより水素の再吸収が起らず、長期にわたり水素生産活性の持続が可能である。太陽光からエネルギー変換効率の中期目標値は、シアノバクテリアでは1%、紅色細菌では2%である。

【方法】シアノバクテリア *Anabaena* 及び *Nostoc*、紅色光合成細菌 *Rubrivivax gelatinosus* から取り込み型ヒドロゲナーゼ活性を除去した株 (Δ Hup) を遺伝子工学的に作成し、水素生産活性に対する培養条件の影響について研究した。

【結果】シアノバクテリアの Δ Hup株の1つは、実験室条件下では最大1.6%(対全太陽光換算)という高いエネルギー変換効率を示したが、強光下では効率が低下する。紅色光合成細菌の Δ Hup株については、活性発現に細胞の生育段階と培地中の窒素栄養が大きな影響を示した。屋外条件下での活性を見積もるためにSolar simulator (Koito) を設置した；光強度：最大光量子束密度 $1,200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、温度可変。本装置を利用することにより、気象条件データ(日射量及び温度の経時変化)が入手可能な任意の海域(例：南鳥島周辺)における水素生産性の推定が可能になる。

【考察】模擬屋外条件下でのエネルギー変換効率の測定と、中間目標値1%以上を達成するための改良の方向性について論じる。

* H. Sakurai, .H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue (2015) Life 5: 997-1018.

1pF07

模擬太陽光照射装置によるシアノバクテリアの屋外での水素生産性の評価

北島正治¹, 花本光¹, 増川一², 櫻井英博³, 井上和仁^{1,3}
(¹神奈川大・理・生物, ²大阪市大・複合先端研, ³神奈川大・光合成水素生産研)

ヘテロシスト形成型糸状性シアノバクテリア *Nostoc* sp. PCC 7422 の取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子 *hupL* 破壊株は, 硝酸塩類を含まない培養液で光合成的に培養すると, ニトロゲナーゼ活性の上昇に伴い強い H₂ 生産活性を示し, 密閉容器内における N₂ ガスを含まない気相条件下では, 気相中の 30% まで H₂ を蓄積した. N₂ ガス 1% 以下, CO₂ ガス 5% の気相条件で, およそ一週間ごとに気相更新を行ったところ, 培地を換えることなしに 15-20% 程度の H₂ を含む気相の収穫が 2 か月以上にわたって可能であった. 柔軟な低 H₂ 透過性プラスチックフィルムで作成したバッグと密閉容器とで H₂ 生産性を約 10 日にわたって比較したところ, 前者での H₂ 生産量が多かった. これは, 前者では気相体積の増減に伴い膨縮するため, 後者に比べて, 光合成に伴って生産される O₂ の分圧上昇が緩和された結果, O₂ 感受性の高いニトロゲナーゼへの傷害が緩やかだったためだと考えられる. 新たに設置した藻類培養用の模擬太陽光照射装置は, 恒温水槽の直上にグロセラランプと赤色 LED が照明として設置されており, その点灯数とシャッター開度によって照度と時間の調節が可能である. *Nostoc* sp. PCC7422Δ*HupL* 株を柔軟プラスチックバッグに封入し, 明暗 12 時間サイクルの植物培養用蛍光灯照射下および模擬太陽光照射装置下で水素生産性の比較を行った.

口頭発表 | Oral

Day 1

Day 2

ヘテロシスト形成の頻度増加による水素生産性の向上

増川一(1)、櫻井英博(2)、井上和仁(2,3)

(1)大阪市立大学複合先端研究機構、(2)神奈川大学光合成水素生産研究所、(3)神奈川大学理学部

ラン藻は、太陽光と水から光合成的に水素生産でき、水素を高濃度まで蓄積できる特徴を持つが、光エネルギー変換効率の更なる向上が求められる。ラン藻による水素生産は、酵素ニトロゲナーゼによる窒素固定反応の副反応として必ず起こる。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ヘテロシストと呼ばれる異型細胞を形成し、その内部の酸素濃度を低く保つことにより、ニトロゲナーゼを酸素による失活から保護できる。

ヘテロシストは、通常 10-20 細胞に 1 つの割合で形成されるが、その形成頻度を増加させれば、水素生産性も増加する可能性が考えられた。ニトロゲナーゼ反応のための還元力は、隣接する栄養細胞から供給される糖に由来するので、ヘテロシストは連続せず一定間隔を置いた **multiple singular heterocysts (MSH)**型が望ましい。そのような規則的なパターン形成には、ヘテロシスト分化の活性化因子 **HetR** と抑制因子 **PatS** の相互作用が重要な働きをしていることが近年明らかになってきた。

そこで本研究は、*Anabaena* PCC 7120 の水素吸収を不活性化した改良株 (Δ Hup 株) を親株として、ランダム変異により、**PatS** による抑制を受けにくい **HetR** 変異の作成と選抜を行った。その結果、ヘテロシスト頻度は 10-40%にまで増加し、**MSH** 型を示す *Anabaena* 変異株を複数作出できた。その内のいくつかは、水素生産の最大活性が約 2 倍まで増加し、6 日間に亘る持続的な水素生産の速度は約 1.2-1.3 倍向上した。更なる改良についても述べる。

シアノバクテリアおよび紅色細菌のニトロゲナーゼに基づく光生物学的水素生産の持続性と太陽光利用効率改善に向けた遺伝子工学的諸改良と培養条件の検討

櫻井英博^{†*}1、増川一²、佐藤剛³、花本光³、北島正治⁴、永島咲子^{3,5}、永島賢治¹、Evgeny Shastik⁶、Anastasiya Gavrishcheva⁶、Ekaterina Petushkova⁶、Anatoly Tsygankov⁶、井上和仁^{1,3,4}
¹神奈川大学光合成水素生産研究所、²大阪市立大学複合先端研究機構、³神奈川大学大学院理学研究科、⁴神奈川大学理学部、⁵首都大学東京都市教養学部、⁶IBBP、ロシア科学アカデミー
*E-mail: sakurai@waseda.jp

Improvements of cyanobacteria and purple bacteria by genetic engineering and by culture conditions for the sustainability and the efficient solar energy utilization of nitrogenase-based photobiological hydrogen production

Hidehiro Sakurai¹, Hajime Masukawa², Takeshi Sato³, Hikaru Hanamoto³, Masaharu, Kitashima⁴, Sakiko Nagashia^{3,5}, Kenji Nagasima¹, Evgeny Shastik⁶, Anastasiya Gavrishcheva⁶, Ekaterina Petushkova⁶, Anatoly Tsygankov⁶, Kazuhito Inoue^{1,3,4}
¹Research Institute for Photobiological Hydrogen Production, Kanagawa University, ²OCARINA, Osaka City University, ³Graduate Course of Science, Kanagawa University, ⁴Faculty of Science, Kanagawa University, ⁵Faculty of Urban Liberal Arts, Tokyo Metropolitan University, ⁶Institute for Basic Biological Problems, Russian Academy of Science

Abstract

We are proposing large-scale photobiological H₂ production in flexible plastic bioreactors floating on the sea surface. The paper describes some of our efforts for improving and estimating the outdoor H₂ production efficiency by heterocyst-forming cyanobacteria *Nostoc* sp. and the purple bacterium *Rubrivivax gelatinosus*. We are going to measure H₂ production activity under outdoor conditions, and to compare the above results with those obtained by using a solar simulator installed in Kanagawa University.

Keywords: Cyanobacteria, Nitrogenase, Photobiological hydrogen production, Purple bacteria, Solar energy

1. まえがき

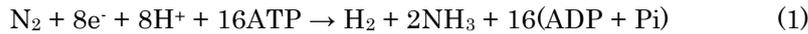
地球表面が受ける太陽光エネルギーの総量は人類社会が消費する化石燃料エネルギーの約 6,000 倍に達するが¹⁾、その経済的利用は容易でない。われわれは、光合成微生物を利用して太陽光エネルギーを水素に変換する研究を行っている。生物材料はシアノバクテリア(別名：ラン色細菌、藍藻類)*Nostoc* 属と紅色細菌 *Rubrivivax gelatinosus* である。水素生産の実用化のためにはいくつかの課題があるが、今回は、特に太陽光利用効率の向上を念頭において行った研究について報告する。

2. 研究目的と方法

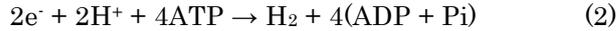
2.1. 研究に利用した光合成微生物の水素生産とニトロゲナーゼ、ヒドロゲナーゼ

研究に使用した光合成微生物生物材料は、シアノバクテリア *Nostoc* 属と紅色細菌 *Rubrivivax gelatinosus* であり、水素生産に利用する酵素は共にニトロゲナーゼである。

ニトロゲナーゼの本来の機能は窒素固定(式 1)であり、 H_2 は反応の必然的副産物として生産される：



N_2 がないときは(例：Ar 気下)、すべての電子が H_2 生産に向けられる(式 2)



反応に必要な電子は、シアノバクテリアでは H_2O (光合成産物である糖質経路) に由来し、潜在的資源量が極めて大きい。紅色細菌では有機酸等が電子供与体となり、有機物を豊富に含む廃液の BOD の低下と H_2 生産を同時に行うことができる。さらに、ヘキソース 1 モル当たりの理論的最大 H_2 生産量が、暗発酵細菌では約 2 (*Escherichia* 等) ないし 4 (*Clostridium* 等) モル程度であるのに対し、これらの細菌と光合成微生物を組み合わせた場合の理論的水素収率は 12 モルであり、実験室段階の研究で最大 7-8 モルの値が報告されている²⁾。

ニトロゲナーゼを持つ生物は一般的に H_2 を吸収するための酵素ヒドロゲナーゼを持っており、その存在は H_2 生産の妨害となる。すでに報告したように、シアノバクテリアではヒドロゲナーゼ活性を遺伝子工学的に除去することにより H_2 の生産活性が大幅に向上し、 O_2 の存在下でも H_2 の再吸収は起こらなかった。われわれが用いた紅色細菌 *Rubrivivax gelatinosus* strain RL2³⁾でもヒドロゲナーゼ遺伝子の破壊により H_2 生産活性は上昇した(図 1)(発表準備中)。

[結果と考察]

2.2. 太陽光利用効率の評価とその改善に向けた試み

シアノバクテリアが利用できる光 (PAR: Photosynthetically Active Radiation) は、ほぼ可視光線の波長領域(400-700 nm)に一致し、直射太陽光では最高約 2000 $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ に達する。なお、紅色細菌の PAR は約 400-900 nm (種によっては 400-1000 nm)であり、シアノバクテリアが利用できない近赤外領域の光も利用できる。われわれが作成した *Nostoc* sp. PCC 7120 ΔHup の光強度- H_2 生産曲線を図 2 に示が、 H_2 生産活性は比較的低強度の光で飽和し、さらに高強度では活性の低下がみられた⁴⁾。太陽光利用の観点からは、改良株について、屋外条件下でのエネルギー変換効率を把握し、その結果に基づいて改良を図る必要がある。

われわれは将来、海面に浮かべた H_2 バリアー性プラスチックバッグ⁵⁾の中でシアノバクテリアにより H_2 を大規模に生産する構想を発表している^{1,6)}。屋外条件下でのエネルギー変換効率の把握のために、神奈川大学に模擬太陽光照射装置(図 3)を設置した。本装置は光強度および温度の時間的プログラミングが可能で、この装置を利用することにより、太陽光強度および温度の気象データが得られる

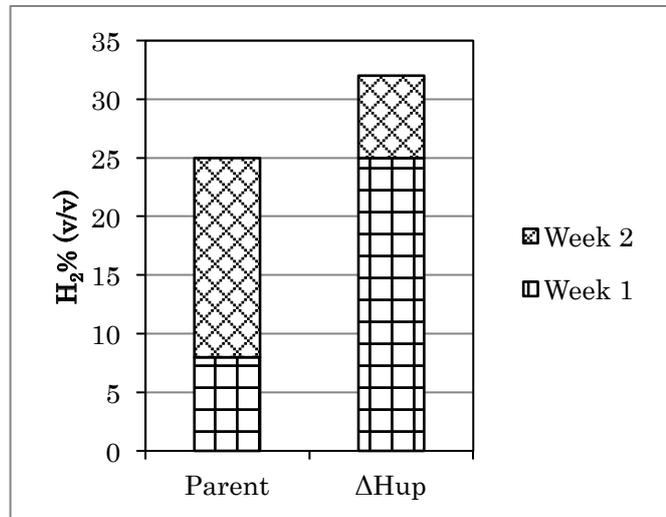


図 1 *R. gelatinosus* の親株(RL2株)及び取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子破壊株(ΔHup)の光生物学的 H_2 生産 (Lactate-Aspartate 培地)

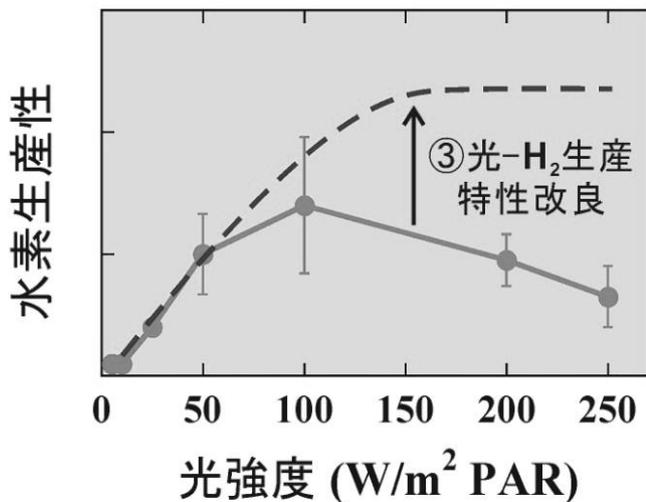


図 2 *Nostoc* sp. PCC 7120 の取り込み型ヒドロゲナーゼ遺伝子破壊株(ΔHup)の光強度- H_2 生産曲線 (文献⁴⁾を改良)

世界各地（海域を含む）の H_2 の潜在的生産能力を見積もることができる(図 4)。

また、日露二国間共同研究事業により、モスクワ近郊のロシア科学アカデミーIBBP 研究所で屋外における H_2 生産活性の測定が本年度より開始された(図 5, 6)。そこで得られた気象データ及び H_2 生産活性の実測値と、神奈川大学の模擬太陽光照射装置で得られた H_2 生産活性を比較することにより、屋外での生産性推定の確度を評価できると期待される。

今後、屋外条件下でのエネルギー変換効率の向上のためにはいくつかの方策が考えられる：培養条件の改良、アンテナ色素の削減、活性中心金属クラスターの異なるニトロゲナーゼの導入、窒素固定を行うヘテロシストと光合成をおこなう栄養細胞の頻度の増減、有望野生株の野外からの選抜とその後の遺伝子工学的改良等である。

今後の研究の計画についても論じる予定である。

付記：本研究の一部は下記の研究費による支援を受けて行われた：文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「人工光合成」(課題番号 24107004)、JSPS 科学研究費補助金基盤研究 C (課題番号 15K00642)、JSPS 二国間(日露)交流事業共同研究「各種シアノバクテリアおよび紅色細菌による水素生産の比較研究」、文部科学省私立大学戦略的研究基盤支援事業「太陽光を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出研究拠点の形成」、(株)リテラメッド寄付金(以上の研究代表者または分担者：井上和仁)、及びCREST「ヘテロシスト高頻度化とアンモニア生産」(課題番号 J151000012)(分担者：増川一)。

■参考文献

- 1) H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue: Life 5 (2015) 997-1018.
- 2) H. Sakurai, H. Masukawa, M. Kitashima, K. Inoue: J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev. 17 (2013) 1-25.

図 5 ロシア IBBP Pushchino 研究所屋上に設置された反応槽(日照強度と温度を連続的に記録可能)。



図 3 模擬太陽光照射装置(神奈川大学湘南ひらつかキャンパス 12 号館に設置)

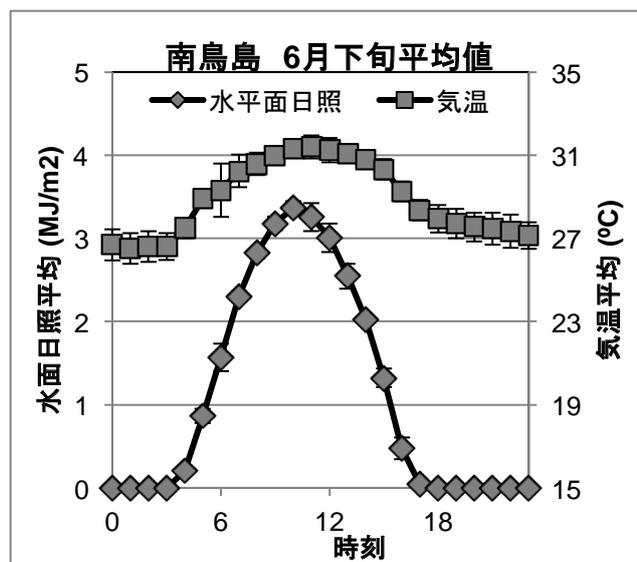


図 4 シミュレーション用入手可能気象データの例



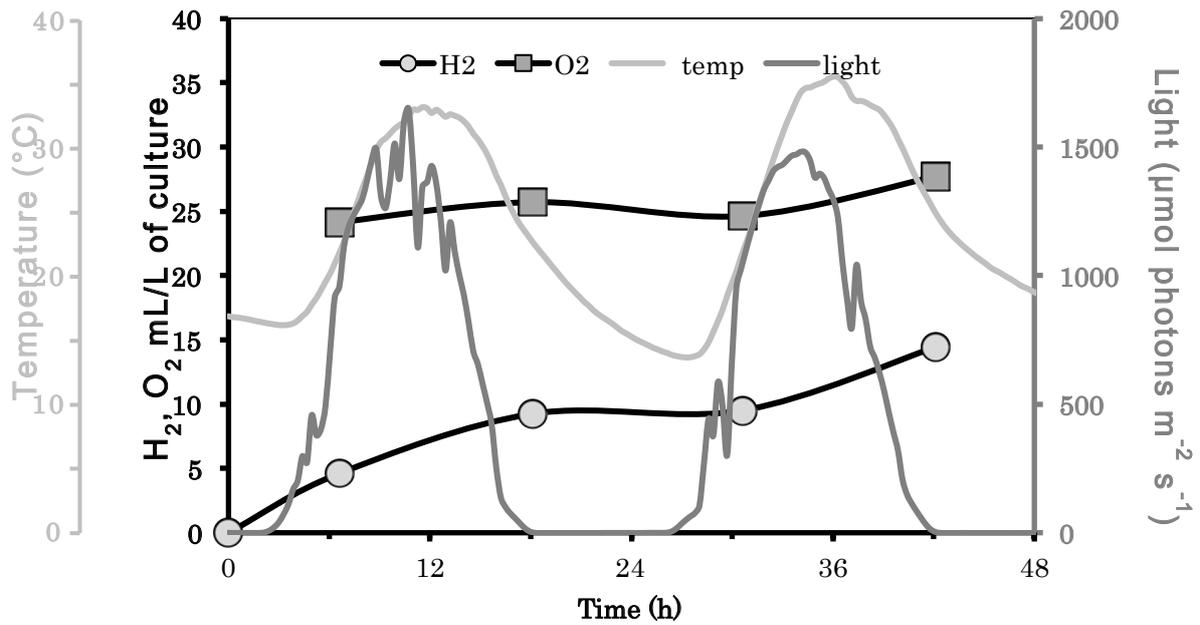


図6 IBBP Pushchino 研究所で得られた気象、及び H₂ 生産活性の測定例

- 3) S. Nagashima, A. Kamimura, T. Shimizu, S. Nakamura, E. Aono, K. Sakamoto, N. Ichikawa, Nakazawa H, Sekine M, Yamazaki S, Fujita N, Shimada K, Hanada S and Nagashima K.V.P.: J. Bacteriol. 194 (2012) 3541-3542.
- 4) H. Masukawa, M. Mochimaru, H. Sakurai: Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002) 618-624.
- 5) M. Kitashima, H. Masukawa, H. Sakurai, K. Inoue: Biosci. Biotechnol. Biochem. 76 (2012) 831-833.
- 6) H. Sakurai, H. Masukawa: Mar. Biotechnol., 9 (2007) 128-145.

ワークショップ

[3W19-p]生命システム原材料の起源と進化：遺伝子編成の基本原理は何か？ -オペロン説を超えて-

オーガナイザー:三瓶 巖一(電気通信大学)、オーガナイザー:根本 直樹(千葉工業大学)

2015年12月3日(木) 14:00 ~ 16:30 第19会場 (神戸国際会議場 5F 501会議室)

【J】

私たちは2010年以降の本大会において、「生体システムは如何にして作られたか?」「ゲノムから見た物質代謝システムの統合性」「物質代謝システムの自己組織化」「生命の起源・進化・本質」というタイトルでワークショップやシンポジウムを開催してきた。そこでは、生命システム原材料がどのように選択されたか、それらを生合成する代謝やエネルギー代謝を原始生命体はどのように獲得し進化してきたか、といった問題について、科学的に検証可能な物質代謝の起源と進化の理論構築を目指した包括的な議論を行ってきた。本大会では、ある機能に関わる一連の遺伝子群が、オペロンやクラスターを形成して並ぶ場合やバラバラに離れて存在する場合など、生物種によって大きく異なるというゲノム解析の結果を踏まえて、どのようなメカニズムでゲノム上での遺伝子編成が起こるのかという疑問に焦点を当て、その基本原理を明らかにすべく議論を進めたいと考えている。

15:10 ~ 15:27

[3W19-p-5]原核光合成生物のゲノム中にみられる光合成関連遺伝子の存在様式と光合成の進化過程

○井上 和仁¹ (1.神奈川大・理・生物科学)

キーワード：光合成, 光合成遺伝子クラスター, シアノバクテリア, 光合成細菌

原核光合成生物は真正細菌のクロロフレクサス(緑色滑走細菌)、クロロビウム(緑色硫黄細菌)、プロテオバクテリア(紅色細菌)、フィルミクテス(ヘリオバクテリア)、シアノバクテリアの5つの門から見出される。また最近になって、アシドバクテリアに属する *Candidatus Chloracidobacterium thermophilum* が光合成能を持つことが報告され注目を集めている。光合成で光エネルギーの変換は反応中心と呼ばれる膜タンパク質複合体で行われ、反応中心は系I(鉄硫黄)型と系II(キノン)型に大別される。反応中心で電荷分離反応を担うスペシャルペアーは、いずれも、ポルフィリン環の中心にMgを持つクロロフィルまたはバクテリオクロロフィルである。紅色細菌のゲノム中には系II型反応中心と集光性色素複合体の構造遺伝子が *puh*, *puf*, *puc* の3つのオペロンに別れて存在し、これらはレギュロンを構成している。*puh*と*puf*の間にはバクテリオクロロフィルとカロテノイド合成遺伝子が多数存在した光合成遺伝子クラスターと呼ばれる領域があり、酸素濃度等の生育環境によって転写調節を受ける。ヘリオバクテリアのゲノムにも系I型反応中心の構造遺伝子とバクテリオクロロフィル合成遺伝子などが大きな光合成遺伝子クラスター(約36kb)を構成するが、紅色細菌とはまったく様式が異なる。緑色硫黄細菌(系I型反応中心)と緑色滑走細菌(系II型反応中心)には大きな光合成遺伝子クラスターはなく、数個の遺伝子からなるオペロンがゲノム中に散在している。光化学系Iと系IIを持ち水を分解して光合成を行うシアノバクテリアにも大きな光合成遺伝子クラスターは見られない。二つの型の反応中心の出現やクロロフィル類合成系の進化に関して、これまで様々な説が提唱されている。ゲノム中の光合成遺伝子の存在様式から光合成の進化過程について議論を深めたい。



©日本分子生物学会/日本生化学会

2pD02 (0297)

A novel membrane-bound multi-heme cytochrome *c* potentially functioning in photosynthetic cyclic electron transport chain of the purple bacterium, *Rubrivivax gelatinosus*

Kenji Nagashima¹, André Verméglio², Sakiko Nagashima³, Kazuhito Inoue^{1,3}; ¹Research Institute for Photosynthetic Hydrogen Production, Kanagawa University, ²CEA Cadarache, ³Department of Biological Sciences, Kanagawa University

Mutants of the purple bacterium, *Rubrivivax gelatinosus*, lacking electron donor proteins to the photochemical reaction center (RC) were basically incapable of photosynthetic growth. However, a prolonged cultivation often caused generation of the mutants showing the wild-type level photosynthetic growth rate. By flash-induced kinetic measurements and SDS-PAGE analyses for such mutants, a membrane-bound multihemic cytochrome *c* with a molecular mass of 25 kDa was predicted to be a novel electron donor to the RC. Analyses on the total genome information of this bacterium predicted that the gene assumed to code this novel cytochrome *c* forms an operon with two other genes coding a potential iron-sulfur protein and a membrane protein. We hypothesized that the three proteins form a complex with functions similar to those of the cytochrome *bc₁* complex. To test this hypothesis, mutants lacking the cytochrome *bc₁* complex and/or the novel cytochrome *c* complex have been constructed. Growth tests under the photosynthetic conditions and kinetic measurements for the mutant cells are now in progress.

PL-127 (0820)

A mechanism of photosystem-I photoinhibition by short-pulsed fluctuating light and its suppression by far-red light illumination

Masaru Kono¹, Masaharu Kitashima², Yoshihiro Suzuki², Kazuhito Inoue², Ichiro Terashima¹; ¹Grad. Sch. Sci., Univ. Tokyo, ²Grad. Sch. Sci., Kanagawa Univ.

For plants, photosystem I (PSI) appears to be sensitive to photoinhibition by an exposure to fluctuating light as well as by the chilling treatments (Terashima et al. 1994). However, the mechanism of PSI photoinhibition by fluctuating light is unknown. To evaluate this, we illuminated *Arabidopsis thaliana* wild type with short-pulsed fluctuating light (alternating 1200 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ for 800 ms and low for 10 s) for 5 h and electron spin resonance (EPR) spectra at liquid helium temperatures were obtained from isolated thylakoids. The F_B iron-sulfur center in PSI was destroyed preferentially than the F_A center. We demonstrated clearly that the photoinactivation of PSI by the destruction of the iron-sulfur center was caused by not extremely-fluctuating light. It would be appeared that the over-reduction of the iron-sulfur center in PSI lead to the formation of hydroxyl radical, destroying the iron-sulfur centers. We hypothesized that far-red light would be crucial to prevent the formation of the hydroxyl radical because it excites PSI preferentially. Effects of far-red light at the wavelength of 720 nm on avoiding PSI photoinhibition will be also discussed.

PL-145 (0838)

Mutants with increased heterocyst frequencies in *Anabaena* sp. PCC 7120 enhance photobiological hydrogen production

Hajime Masukawa¹, Hidehiro Sakurai², Kazuhito Inoue^{2,3};
¹OCARINA, Osaka City Univ., ²Res. Instit. for Photobiol. Hydrogen Prod., Kanagawa Univ., ³Dept. Biol. Sci., Kanagawa Univ.

Cyanobacteria are able to photobiologically produce hydrogen from water. The hydrogen gas is produced as the inevitable by-product of nitrogen fixation by nitrogenase. To reconcile two incompatible processes, oxygenic photosynthesis and oxygen-sensitive nitrogenase reaction, approximately one cell of 10-20 vegetative cells along the filaments develops into differentiated cells called heterocysts that provide a microaerobic environment, allowing the nitrogenase to function in an aerobic environment. Among a number of genes involved in differentiation and patterning of heterocysts, HetR is considered the master regulator of heterocyst differentiation and activates the transcription of genes involved in the heterocyst differentiation. We have performed random mutagenesis of *hetR* in *Anabaena* PCC 7120 and identified several amino acid substitutions that increase the frequencies of heterocysts while maintaining the spacing pattern. These HetR variants showed 1.2-1.7 fold increases in the maximum rates of hydrogen production. The second round of random mutagenesis yielded several new HetR variants with increased heterocyst frequency.

PL-144 (0837)

Some schemes for improvement in activity and for cost reduction of photobiological hydrogen production by cyanobacteria and purple bacteria

Hidehiro Sakurai¹, Hajime Masukawa², Takeshi Sato³, Hikaru Hanamoto³, Masaharu Kitashima³, Sakiko Nagashima^{3,4}, Kenji VP Nagashima¹, Evgeny Shastik⁵, Tatyana Laurinavichene⁵, Anatoly Tyagankov⁵, Kazuhito Inoue^{1,3}; ¹Res. Inst. Photobiol. H₂ Production, Kanagawa Univ., ²OCARINA, Osaka City Univ., ³Grad. Sch. Sci., Kanagawa Univ., ⁴Fac. ULA, Tokyo Metropolitan Univ., ⁵IBBP, RAS, Russia

We studied nitrogenase-based H₂ production by genetically improved heterocyst-forming cyanobacteria and purple bacteria. When hydrogenase activity in these organisms is eliminated, they produce H₂ without reabsorption. 1) In the presence of high concentrations of N₂, the H₂ production activity of cyanobacteria is decreased due to the combined nitrogen sufficiency. For prolonged H₂ productions, the gas phase is composed of Ar. We have created mutants with mutation in the amino acid residues near the catalytic FeMoco site of NifD. The H₂ producing activities of the mutants R284H and Q193S were not inhibited by high concentration of N₂, indicating the possibility of the gas cost reduction. 2) The H₂ producing activity of *Rubrivivax gelatinosus* from organic acids was increased by eliminating the hydrogenase gene. 3) In order to estimate the outdoor H₂ producing activity, a solar simulator which can change the light intensity and temperature in programmed manners has been installed in KU. The outdoor H₂ producing activity will be measured in IBBP, and the results of the 2 institutes will be compared. 4) We have developed H₂-barrier plastic bags as inexpensive bioreactors.

C-6-5

振動法によるDNA増幅

◎松下岳史・鈴木 温・井上和仁・安積良隆・山口栄雄（神奈川大）

従来、DNAを増幅させる技術であるPCR法では、第一段階として94°Cの高温によってDNAを二本鎖から一本鎖に解離(変性)させるプロセスがあるため、DNAの損傷や酵素の失活などの問題がある。我々は、この熱変性に代わる振動を用いた変性技術を提案し、それを利用した室温付近でのDNA増幅を報告する。

実験方法は、DNAと酵素などが混合された溶液[50 μ l]をマイクロチューブ（内容量：0.1ml）に入れ、チューブ全体を振動子により100Hz～200Hzで振動させることでDNAの変性と増幅を行った。振動子に加える電圧や周波数を変化させることにより変性及び増幅条件を調べた。今回、DNA増幅の確認にMultiNA(島津製作所)を用いた。

高次構造酸化ニオブ及び酸化タンタルの合成と その水中 Lewis 酸触媒能

(神奈川大) 元木 ^{もとぎ} 裕太・林 ^{はやし} 愛理・村越 ^{むらこし} 恵里佳・吉田 ^{えりか} 暁弘・上田 ^{よしだ} 渉 ^{あきひろ} ^{うえだ} ^{わたる}

ニオブ又はタンタルのシュウ酸錯体をアンモニウムイオン存在下で水熱合成することで、高次な構造の酸化ニオブ及び酸化タンタルを得た。これらの高次構造酸化物はセルロースの転換反応に活性を示し、レブリン酸や乳酸等の生成物を与えた。特に乳酸が生成する過程にはヒドリド移行が含まれることから、これらの酸化物における水中ルイス酸触媒能の発現が伺われた。

高次構造酸化ニオブ・高次構造酸化タンタル・セルロース転換反応

uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田 渉)

1. 緒言

近年、化石資源の枯渇や CO₂ 排出の懸念から、再生可能かつカーボンニュートラルなバイオマス資源からの化成品製造を目的とした触媒開発が進められている。セルロースは最も存在量の多いバイオマス資源であることから、特に原料として注目されている。シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液の水熱合成により得られる、高次な結晶構造を持った酸化ニオブは、水中で 1,3-ジヒドロキシアセトンを経由して乳酸へと転換することから、水中で酸触媒能を発現することが明らかとなっている。本研究では、高次の結晶構造を持った酸化ニオブおよび酸化タンタルの水中ルイス酸活性に着目し、この触媒を用いたセルロースの転換反応について検討した。

2. 実験

シュウ酸ニオブウムアンモニウム 6 mmol を水 40 mL に加えて得た溶液、あるいは市販タンタル酸 Ta 原子当り 6 mmol と水 10 mL の懸濁液に、シュウ酸 15 mmol 及び 28% アンモニア水 0.4 mL を添加して還流し、これを水 30 mL で希釈して得た溶液を 50 mL テフロン内筒オートクレーブに入れ 175 °C で 72 h の水熱合成を行った。生成物をろ過により回収した後乾燥し、高次構造の酸化ニオブと酸化タンタルを得た。

触媒反応は、Nb、Ta 当り 0.8 mmol に相当する量の高次構造酸化物を 400 °C で真空排気した後、セルロース 0.5 g (グルコース 1 ユニット当り 2.8 mmol) と共に蒸留水 40 mL に分散させ、テフロン内筒オートクレーブ中 175 °C で 24 h 加熱して行った。セルロースは Aldrich 製のものをボールミリングで 6 h、250 rpm で処理したものを使用した。反応後、得られた懸濁液をろ別し、ろ液は ¹H NMR 及び HPLC で、

ろ物は CHN 元素分析により分析した。

3. 結果と考察

高次構造酸化ニオブ及び酸化タンタルの XRD パターンを Figure 1 に示す。27° と 47° に鋭い回折が観測されることから、どちらの酸化物も周期的な積層構造を有していることが分かる。一方、TEM の観測結果から両酸化物とも短辺 2 nm 程度、長辺 40 nm 程度のロッド状微結晶であることに対応して、積層面内に対応する回折はいずれもブロードであった。

これら高次構造酸化物を触媒としたセルロース転換反応の結果を Table 1 に示す。セルロースの転換率は触媒無添加では 34 % であるが、高次構造酸化ニオブ及び酸化タンタルでは 50 % 以上の値となった。つまり、これらの触媒がセルロースの加水分解を促進することが明らかになった。さらに生成物に着目すると、触媒無添加では 5-ヒドロキシメチルフルフラールとグルコースが主生成物となるのに対し、触媒添加時にはレブリン酸及び乳酸の生成が観測された。乳酸は一般的にフルクトースを経由して生成したピルブアルデヒドのヒドリド移行反応によって生成し、この過程はルイス酸触媒によって促進されることが知られている。従って、高次構造の酸化ニオブ、酸化タンタルは単にブレンステッド酸触媒としてセルロースの加水分解を促進するだけでなく、水中でのルイス酸触媒能を示すことが明らかとなった。

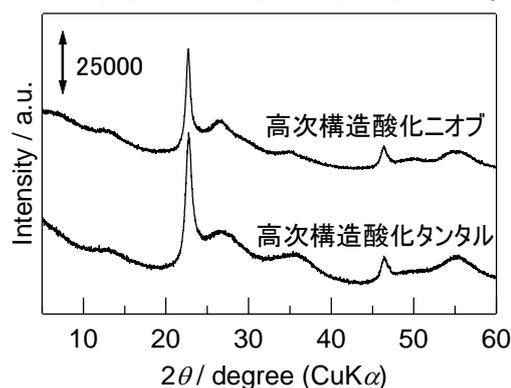


Figure 1. 高次構造酸化物の XRD

Table 1. セルロース転換反応の結果

触媒	転換率 [%]	乳酸 収率 [%]
Without catalyst	34	trace
高次構造酸化ニオブ	51	9.1
高次構造酸化タンタル	51	6.6

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

Ultrathin inorganic molecular nanowires based on transition metal oxide

(Kanagawa University^{*1} · Tokyo Institute of Technology^{*2} · Tokyo metropolitan University^{*3} · Hiroshima University^{*4}) Zhenxin Zhang^{*1,2} · Toru Murayama^{*3} · Masahiro Sadakane^{*4} · Wataru Ueda^{*1,2}

Molecular nanowires, one-dimensional materials grown by repeating a molecular unit along a single axis, are fundamentally and technologically interesting materials. Here, the authors report a rare inorganic molecular nanowire comprised of transition metal-oxygen octahedra, and study its properties.

Keywords: molecular nanowire, polyoxometalate, inorganic framework.

uedaw@kanagawa-u.ac.jp

1. Introduction

The development of transition metal oxide-based molecular nanowires is important. However, examples of these materials are rare. Herein, all-inorganic transition metal oxide molecular wires were prepared. The wires are comprised of Mo^{VI} or W^{VI} with either Te^{IV} or Se^{IV}: $\{(\text{NH}_4)_2[\text{XY}_6\text{O}_{21}]\}_n$, where X = Te^{IV} or Se^{IV} and Y = Mo^{VI} and W^{VI}.¹ The ultrathin molecular nanowires with widths of 1.2 nm grow to micrometer-scale crystals and are characterized by single crystal X-ray analysis, Rietveld analysis, SEM, XPS, UV-vis, thermal analysis, and elemental analysis. Single individual molecular wires were obtained through cation exchange and subsequent ultrasound treatment, as clearly visualized by AFM and TEM. The ultrathin molecular wire-based material exhibits high activity as an acid catalyst.

2. Experimental

The materials were synthesized by a hydrothermal method. Briefly, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ were used as Mo or W source, and Se^{IV} or Te^{IV} were used as Se or Te sources. The Mo or W was mixed with Se or Te source in water, and the precursor was heated in a hydrothermal condition at 448 K for 24 h. After the autoclave had cooled to room temperature, the resulting solid was recovered from the solution by filtration and centrifugation. Resulting materials were denoted as Mo-Te oxide, Mo-Se oxide, W-Te oxide, and W-Se oxide

3. Results and discussion

Single crystal X-ray structural analysis combined with elemental analysis showed that six Mo-O or W-O octahedra surrounded one Te or Se ion in the a-b plane, forming a molecular unit of $[\text{X}^{\text{IV}}\text{Y}^{\text{VI}}_6\text{O}_{21}]^{2-}$ (X = Se or Te, Y = Mo or W) (Fig. 1a,b). The hexagonal $[\text{X}^{\text{IV}}\text{Y}^{\text{VI}}_6\text{O}_{21}]^{2-}$

units were stacked along the c axis to form prismatic clusters (Fig. 1c) as molecular wires. The molecular wires were further packed parallel in a hexagonal fashion to form the material (Fig. 1d), and ammonium cations and water were present in between the molecular wires. The nanowires were ca. 1.2 nm in width and micrometre scale in length.

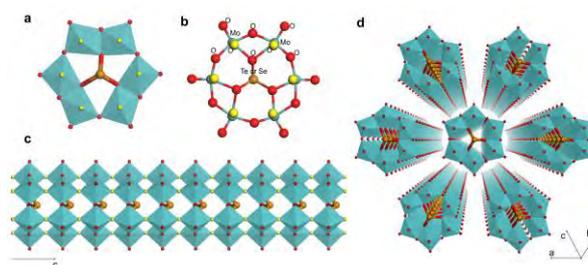


Fig. 1. a) Polyhedral representation and b) ball-and-stick representation of a hexagonal unit, c) a single molecular wire, and d) Assembly of single molecular wires into crystal. Mo (W): blue, Te (Se): brown, O: red.

Among the four materials, Mo-Te oxide, W-Se oxide, and W-Te oxide could be disassembled into thin rod-like particles, even single molecular wires with ultrasound. The materials were characterized by HR-TEM, which confirmed that nanowires with smaller sizes were generated after ultrasound, and some isolated molecular wires with widths of 1.5 nm (Fig. 2) were observed.

Mo-Te oxide was used to esterification of ethanol with acetic acid at 365 K, which showed higher activity than some traditional heteropoly acid, such as $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$.

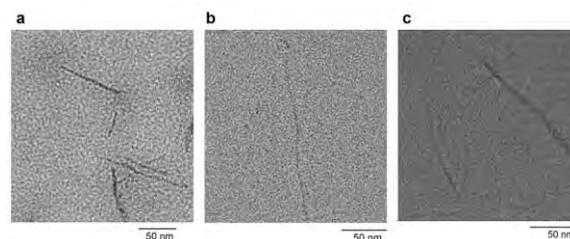


Fig. 2. TEM images of a) Mo-Te oxide, b) W-Se oxide, and c) W-Te oxide.

1) Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, N. Yasuda, N. Sakaguchi, K. Asakura, W. Ueda, *Nat. Commun.*, **6**, 7731 (2015).

Cu-Zr-O 触媒を用いたレブリン酸の水素化反応およびその触媒活性化部位

(北海道大学^{*1}・Cardiff Univ.^{*2}・東京首都大学^{*3}・神奈川大学^{*4}) 石川 理史^{*1, 2}・Daniel R. Jones^{*2}・Sarwat Iqbal^{*2}・David J. Morgan^{*2}・David J. Willock^{*2}・Jonathan K. Bartley^{*2}・Jennifer K. Edwards^{*2}・村山 徹^{*3}・清水 研一^{*3}・上田 渉^{*4}・Graham J. Hutchings^{*2}

メタノールを溶媒に用いたソルボサーマル法(Me法)またはシュウ酸を用いた共沈法(Og法)により合成した Cu-ZrO₂ 触媒(Me触媒またはOg触媒)を用いて、レブリン酸の水素化によるγ-バレロラク톤の合成を行った。Me触媒とOg触媒は同様のバルク組成、バルク構造を有していたが、Me触媒は触媒表面に銅粒子を有していなかった。この反応にMe触媒は不活性でOg触媒は活性を示したことから、銅粒子がレブリン酸の水素化に必須であることが明らかになった。Me触媒を担体に用い、銅粒子を沈着させたDp触媒もこの反応に不活性であった。Dp触媒の銅粒子は還元に対し不安定であった。触媒上の銅粒子の安定性が、触媒活性に影響することが示唆された。

触媒調製法・Cu-Zr-O触媒・レブリン酸水素化
uedaw@kanagawa-u.ac.jp (上田 渉)

1. 緒言

バイオマス由来のレブリン酸(LA)から有用化学品であるγ-バレロラク톤(GVL)を合成する反応が広く注目されている¹⁾。この反応には、Ruベースの触媒が高活性である。しかし、Ruは高価で希少なため、Ruを普遍元素に置き換える研究が切望されている。近年、共沈法により合成したCu-ZrO₂がこの反応に高活性であることが報告された²⁾。しかし、この触媒の触媒機能についてはほぼ検討がされておらず、触媒の活性化部位についてはほとんど明らかになっていなかった。本研究では、LAからGVLへの水素化反応におけるCu-ZrO₂の触媒活性化部位を明らかにした。本研究によって、同反応に高活性な触媒の合理的なデザインが可能となると考えられる。

2. 実験

触媒はメタノールを溶媒に用いたソルボサーマル法(Me法)、シュウ酸を用いた共沈法(Og法)で合成した。合成の詳細は発表で述べる。合成した触媒は、それぞれxCu(Me)-(HT)、xCu(Og)-(HT)と明記した。xはICPにより求めた、触媒中のCuの割合を示している(x = 100×Cu/(Cu+Zr)%)。還元処理を行った触媒は、触媒名の末尾にHTと表記した。反応はオートクレーブ型反応器を用い、基質(水希釈、5wt% LA): 10 g、触媒量: 50 mg、反応温度: 200 °C、反応時間 2 h、水素圧: 35 barで行った。

3. 結果と考察

合成した触媒はいずれも正方晶 ZrO₂ (t-ZrO₂)の構造であった。XRD、TPR、ICP、TEMにより、Og法

で合成した触媒(Og触媒)は、Cuをt-ZrO₂格子内の他、Cu粒子として触媒表面に有していることが分かった。一方、Me法で合成した触媒(Me触媒)はCuをt-ZrO₂格子内にのみ含んでおり、Cu粒子を有していなかった。Me触媒、Og触媒とも、t-ZrO₂格子中のCuの割合(100×Cu/(Cu+Zr))は7%ほどでほぼ同様であった。触媒の表面積は57.9~76.4 m² g⁻¹ほどで、ほぼ同じであった。以上のことから、Me触媒とOg触媒の違いは触媒表面上のCu粒子の有無のみであることが分かった。これらを用いてLAの水素化反応を行った(図1)。Og触媒はx = 51.8のみ結果を示している。Me触媒は全くこの反応に不活性であったが、Og触媒は活性を示した。還元処理により活性が劇的に増大したことから、還元した銅粒子がこの反応に必須であることが分かった。ZrO₂担体がLAを吸着できることを考慮すると³⁾、還元した銅粒子が水素分子を解離し、担体に吸着したLAを水素化していることが考えられる。反応次数はLAに0次、水素に2次であり、還元銅粒子上の水素の解離がこの反応の律速段階であると考えられる。また、7.6Cu(Me)を担体に用いて、Og触媒と同様の銅粒子量になるように銅を沈着して得た触媒(Dp触媒)も、この反応にはほぼ不活性であった。Dp触媒の銅粒子はOg触媒のそれと比べ、還元による粒子サイズの増大が顕著であった。銅粒子を安定化させるための、担体と銅粒子の相互作用が、触媒活性に影響することが示唆された。発表では合成した触媒のキャラクターゼーション、および触媒反応の詳細を述べる。

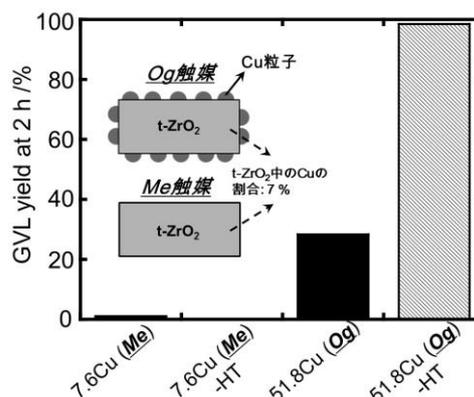


図 1. Me、Og 触媒を用いた LA 水素化反応による GVL 収率。

- 1) M. Besson, C. Pinel, *et al. Chem. Rev.* **114**, 1827–1870 (2014)
- 2) A. M. Hengne, C. V. Rode, *Green Chem.* **14**, 1064–1072 (2012)
- 3) M. Chia, J. A. Dumesic, *Chem. Commn.* **47**, 12233–12235 (2011)

ポリアニリンとアルカリ金属水素化物の複合体による水素吸蔵

(神奈川大) 吉田 暁弘・鶴見 翔太・溝口 雅・上田 渉

アルカリ金属水素化物と共役系高分子材料の複合体は、比較的低温で水素を吸放出することから、水素貯蔵材料としての応用が期待される。本研究では、ポリアニリンとアルカリ金属水素化物の複合体は、アルカリ金属水素化物と他の共役系高分子材料よりも温和な条件で水素を吸放出することを見出した。本発表では、当材料の水素放出特性とその水素吸放出機構について検討した。

水素吸蔵材料・アルカリ金属水素化物・ポリアニリン

ayoshida@kanagawa-u.ac.jp (吉田暁弘)

1. 緒言

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

2. 実験

ボールミリングにより LiH と PANI を Li:C = 1:2 のモル比で複合化した(以下 LiH-PANI)。He 気流下で昇温脱離測定(TPD 測定)を行い、水素放出量と水素放出温度の検討を行った。TPD 後の試料について、3 MPa の水素雰囲気下、250 °C で 12 時間の水素化を行い、再度 TPD 測定を行うことで繰り返し特性の検討を行った。また、水素化時と水素放出時の LiH-PANI 試料の拡散反射 IR 測定と電気伝導度測定を行い、水素吸放出機構を検討した。

3. 結果と考察

LiH-PANI の水素化時、再水素化時の IR スペクトルにおいて(Fig. 2)、3263 cm^{-1} の N-H 伸縮振動のピークは再水素化時には観測されるものの水素放出時には観測されなかった。一方、760 cm^{-1} 付近の Li-N 伸縮由来のピークと 900 cm^{-1} 付近の芳香環 C-H 変角振

動、C-C 伸縮振動などに由来するピークに関しては、水素放出時には両者が同程度の強度なのに対して、再水素化時には Li-N 結合に由来するピーク強度が相対的に減少した。これにより eq. 1 に示すように、水素吸放出に伴い PANI 上の N-H 結合が N-Li 結合へと可逆的に変化することが明らかとなった。サイクル測定により可逆的な水素放出量を測定したところ(Fig. 1)、各サイクルの水素放出量は eq. 1 で想定される 8.7 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ を上回っていたことから、eq. 1 以外の水素吸放出過程も進行する事が推測された。LiH-PANI 複合体(Li:C = 1:1)の電気伝導度測定により、水素放出時には水素化時に比べて 10 ~ 20 倍の電気伝導度を示すことが見出された。これは水素吸放出に伴い PANI の共役鎖の電子状態が変化していることを示唆している。PA と PPP と LiH の複合体においても同様の電気伝導度の変化が起こる事から LiH-PANI においても eq. 1 に示す過程だけではなく eq. 2 に示す H から共役鎖上への電荷移動によっても水素放出が進行するものと推測される。

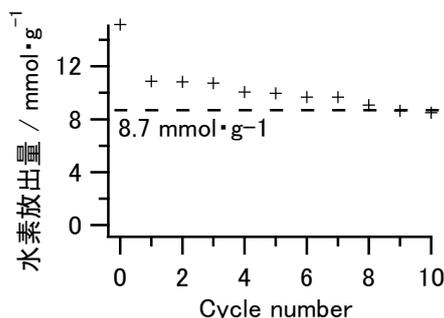


Fig. 1. サイクル実験における LiH-PANI の水素放出量(水素吸放出温度: 250 °C)

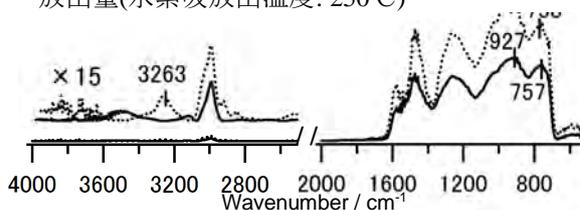


Fig. 2. LiH-PANI の水素化時と再水素化時の IR スペクトル(実線: 水素放出時, 点線: 再水素化時)



¹⁾ A. Yoshida, N. Kuriyama, Y. Mori, S. Naito, S. Naito, *Chem. Mater.*, **26**, 4076 (2014); A. Yoshida, Y. Mori, M. Watanabe, S. Naito, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19683 (2014)

Ru-Sn/Al₂O₃ 触媒を用いたエタノールの転換反応における Sn の添加効果および Sn の担持量依存性

(神奈川大) 石川 修平・吉田 暁弘・中澤 順・引地 史郎・内藤 周弼

Ru/Al₂O₃ 触媒に Sn を添加することで、エタノールから酢酸エチルへの変換が選択的に進行した。Sn と Ru を Al₂O₃ に逐次含浸担持し、Ru と Sn の物質質量比が 1:1 の触媒が最も高い酢酸エチル選択性を示した。この触媒では、Ru と Sn の双方の還元が進み、また Ru と Sn が単一粒子を形成していた。エタノール転換反応・特異的活性点・表面金属状態 hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地 史郎)

1. 緒言

近年、バイオマス資源を枯渇・高騰が懸念されている化石資源の代替とし、これを化学原料に転換する“バイオリファイナリー”プロセスの開発が盛んに試みられている。当研究室ではバイオマス由来物質であるエタノールから C4 化合物(1-ブタノール及び酢酸エチル)への転換反応について検討しており、担持 Ru 触媒上に第二金属を添加することで酢酸エチルが高選択的に生成することを見い出している。¹ 本研究では最も酢酸エチル選択性が高い Ru-Sn/Al₂O₃ 触媒について、その活性点構造や反応性の制御因子の解明を目指し、Ru と Sn の物質質量比が異なる触媒について、反応特性と触媒構造の相関を検証した。

2. 実験

Ru/Al₂O₃ は前駆体である RuCl₃ を Al₂O₃ 担体に含浸担持することにより調製した。Ru-Sn 触媒 (Ru-Sn/Al₂O₃) は、まず Sn を Al₂O₃ に含浸、焼成後に Ru を逐次含浸することにより調製した。Ru の担持量を 5 wt% とし、これに対して Sn の担持物質質量が異なる触媒も調製した。反応前処理として 523 K で 2 h 水素還元を行った。触媒反応は 100 mL ステンレス製オートクレーブに触媒 150 mg、基質である無水エタノール 10 mL、内標準物質であるドデカン を 200 μL 導入し、473 K で行った。気相及び液相生成物は定期的にオートクレーブ内から分取し、それぞれ TCD-GC あるいは FID-GC により分析した。

3. 結果と考察

Ru と Sn の比率が異なる Ru-Sn/Al₂O₃ 触媒の活性を比較した (Table 1)。Ru/Al₂O₃ 触媒とは異なり、いずれの Ru-Sn/Al₂O₃ 触媒においても主生成物は酢酸エチルであった。最も高活性の触媒は Ru : Sn = 1 : 1 のものであり、またメタンの副生量も最も少なかった。

そこで、それぞれの触媒の表面金属状態を XPS で

分析した。Al₂O₃ に Sn のみを担持した場合には、523 K で 2 時間水素気流にさらしても Sn(0) にまで還元されることはなかったのに対し、同様の処理を施した Ru-Sn/Al₂O₃ 触媒では Sn(0) 種に帰属される低エネルギーのピークが観測された。ここで Sn(+2 or +4) 種のピークに対する Sn(0) 種のピークの割合は、Ru : Sn = 1 : 1 の触媒が最も高く、Sn 過剰 (Ru : Sn = 1 : 1.5) および Ru 過剰 (Ru : Sn = 1 : 0.5) のものでは、Sn(0) 種の割合が低下した (Figure 1)。なお Ru については、いずれの触媒でも Ru(0) に還元されていることが確認された。

最も高活性であった Ru : Sn = 1 : 1 の触媒について、STEM にて触媒表面の観察および EDS マッピングにより金属成分の分布を観察したところ、Ru と Sn が同一粒子を形成していることが確認された。上述の Sn の電子状態解析の結果と併せ、Ru と Sn は複合活性種を形成しており、これが脱水素反応 (エタノール → アセトアルデヒド および アセタール → 酢酸エチル) および アセタール化 (アセトアルデヒド と エタノールのカップリング) を促進していると考えられる。

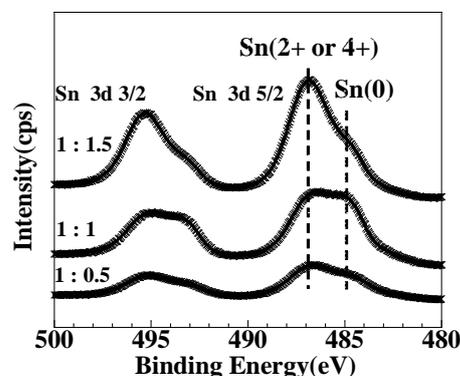


Figure 1. Ru-Sn/Al₂O₃ における Sn の電子状態

Table 1 Ru-Sn/Al₂O₃ 触媒のエタノール転換活性

Ru:Sn	Amount of products / mmol					Ratio of AcOEt/1-BuOH
	H ₂	CH ₄	AcH	AcOEt	1-BuOH	
1 : 0	2.7	5.3	3.9	0.8	2.8	0.3
1 : 0.5	4.4	0.006	0.5	8.0	0.1	66.6
1 : 1	14.2	n.d.	0.5	15.1	0.2	75.5
1 : 1.5	5.8	0.05	1.6	7.4	0.06	123.3

反応時間: 24 h, Ru 担持量 5 wt%

1) 鈴木, 三橋, 吉田, 内藤, 第 110 回触媒討論会 A 2D14 (2012)

石川, 吉田, 中澤, 引地, 内藤, 第 114 回触媒討論会 A P027 (2014)

酢酸水溶液による選択的水素生成反応のための 触媒活性点構造

(神奈川大) 野澤 ^{のざわ} 寿章 ^{としあき}・吉田 ^{よしだ} 暁弘 ^{あきひろ}・中澤 ^{なかざわ} 順 ^{じゆん}・引地 ^{ひきち} 史郎 ^{しろう}・内藤 ^{ないとう} 周 ^{しゅう} 式 ^{いち}

Ru/NaY zeolite 触媒上での酢酸水溶液からの水素生成反応において、Ru 粒子径及び電子状態、さらに担体中の Na 種が反応に及ぼす効果について検討した。Ru 担持量と Na 含有量を調節することで、Ru 分散度を制御することが可能となった。担持量が少ない触媒では水素生成の選択性が向上した。含有 Na は主に Ru 活性種形成に寄与したが、改質反応への寄与はさほど見られなかった。

ゼオライト・ルテニウム・ナトリウム・酢酸・水素 hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地史郎)

1. 緒言

我々は既に、種々の担持 8-10 族金属触媒による酢酸と水との反応で、アセトアルデヒドを経ないで直接、水素(H₂)と二酸化炭素(CO₂)に転換される過程(完全改質反応)の存在を報告している^{1,2)}。本研究では、最も活性の高い Ru と、段階的触媒活性点構造の構築が可能な NaY 型 zeolite 担体を用い、水素生成活性への Ru 電子状態や粒子径、また zeolite 中の Na イオン濃度依存性を評価することで酢酸完全改質反応に有効な触媒活性点構造の検討を行った。

2. 実験

Ru/zeolite 触媒はイオン交換法により調製した。前駆体には[Ru(NH₃)₆]Cl₃を用い、Ru 担持量は前駆体仕込み量で 0.5-5 wt%とした。反応には未処理と水素還元後の触媒を使用した。1 vol% AcOHaq 80 mL (28 mmol g_{cat}⁻¹)を反応溶液として、ステンレス製オートクレーブ中、473 K で反応を行い、気相および液相成分はそれぞれ TCD あるいは FID-GC で分析した。触媒のキャラクタリゼーションのため、化学吸着量(H₂および CO)測定、XRD、TEM、XPS、AAS、ICP-MS、CO 吸着 FT-IR 観測を行った。

3. 結果と考察

NaY 担体において Ru 活性点形成の機構を検討するために、Ru 担持量と担体中の Na 含有量を変化させた。Na 量は触媒調製時の担体懸濁液の pH により調節した。Ru 担持量と調製時の pH に対する Ru 分散度(CO 化学吸着)及び Na 含有量を Fig. 1 に示す。Ru 担持量が多く、pH が低い程 Ru の分散度及び Na 含有量は低かった。すなわち pH が低い程 Na⁺から H⁺への交換が進行しており、同時に Ru の還元と凝集が起りやすいことが示唆された。XPS 分析の結果、高 pH 条件で調製した触媒では、水素還元処理を行わないとき、低 pH 条件で調製した触媒では検

出されなかった前駆体由来の Cl 種がわずかに観測された。よって高 pH 条件で調製した触媒では、{[Ru(NH₃)₆]Cl_n}⁽³⁻ⁿ⁾⁺ (n = 1~3)として担持されていることが考えられる。

種々の Ru 触媒上での液相反応における各生成物の生成初速度、反応 10 時間後の酢酸転化率を Table 1 に示す。担持量 5 wt%の触媒では、調製時の pH よりも調製後の処理が反応性に強く影響を与えていた。水素還元処理を施した触媒は、AcOH の転化率が高いものの CH₄が多量に副生するのに対し(Entries 4 & 6)、未還元触媒では転化率は低いものの CH₄副生を抑制し選択的な改質反応が進行した(Entries 3 & 5)。これらの反応挙動の違いは Ru の電子状態が異なるためと推察される。一方、担持量 0.5 wt%の触媒では(Entries 1 & 2)、処理条件に関係なく類似の反応性を示し、5 wt%の触媒と比べて CH₄副生を抑制した。これらの結果から、ゼオライト中の含有 Na 量は担持 Ru 種の構造形成過程に影響を及ぼすものの、改質反応活性に及ぼす影響は小さいものと結論付けた。

Table 1. 反応生成物の生成初速度及び転化率。

Ent	Ru / wt%	pH	処理	初速度 / mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹		転化率 / % (10 h)
				H ₂	CO ₂	
1	0.5	4.5	a	0.52	0.29	0.08
2	0.5	4.5	b	0.40	0.16	0.02
3	5.0	4.5	a	2.03	1.10	0.37
4	5.0	4.5	b	3.88	3.20	1.92
5	5.0	6.0	a	1.60	1.20	0.36
6	5.0	6.0	b	3.69	2.26	1.24

a: 未還元(反応前処理なし), b: 623 K にて水素還元。

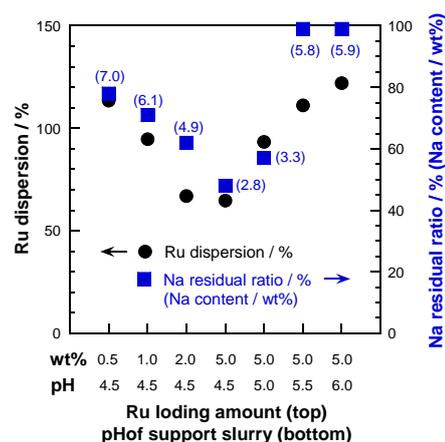


Fig. 1. 調製条件と Ru 分散度及び Na 含有量の関係。

3) 野澤, 吉田, 中澤, 引地, 内藤, 第 114 回触媒討論会 A, 2P12 (2014).

4) 野澤, 吉田, 中澤, 引地, 内藤, 第 115 回触媒討論会 A, (2015).

チオール基修飾メソポーラス担体への Au ナノ粒子の固定化と酸化触媒活性の検討

(神奈川大) 羽田 知輝・中澤 順・引地 史郎

有機チオール基修飾メソポーラス担体に Au ナノ粒子を担持した触媒を調製し、1-フェニルエタノールの酸素酸化反応を行った。チオール基修飾密度を適切に調節することでアルコール酸化反応に有効な担持金触媒が調製できることを確認した。担体に Ti(IV) サイトを含んだ金触媒を用いた反応では酸化生成物であるアセトフェノンの他、過酸化水素が反応溶液中に確認された。

金ナノ粒子・有機官能基修飾担体・酸素酸化
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地 史郎)

1. 緒言

4 配位 Ti(IV) を含んだチタノシリケート担持金クラスター触媒は、水蒸気共存下で酸素を酸化剤としたプロピレンのエポキシ化に活性を示すことが報告されている¹⁾。本研究では、水蒸気の代わりにアルコールを水素源として用いたアルケンの酸素酸化反応に適用できる触媒の開発を目指して、金の粒子径制御が期待できる有機チオール基と金ナノ粒子との協働効果を担う Ti(IV) サイトを任意の割合で導入したメソポーラスチタノシリケート Ti-SBA^{SH} を担体とした Au ナノ粒子固定化触媒を調製した。そしてアルコールの酸素酸化活性と触媒構造の相関解明を試みた。

2. 実験

鋳型となる P123 ポリマーが溶解した塩酸溶液に対し、原料の仕込み物質質量比 $\text{Si}(\text{OEt})_4 : [\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4] : \text{Si}(\text{OMe})_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}) = 100 - (X+Y) : X : Y$ について、 $X = 0 \sim 2$, $Y = 0 \sim 8$ として 3 成分を添加することで、Ti-SBA^{SH}(X : Y) を調製した。Ti 及び SH 含有量は指示薬を用いた吸光度分析及び ¹H NMR により求めた。得られた Ti-SBA^{SH}(X : Y) をエタノール中に懸濁させ、これに一定量の NaAuCl₄・2H₂O を溶解させたエタノール溶液を滴下し、12 時間攪拌した後にろ過およびエタノール洗浄を行った。こうして得た Au(III) が吸着した Ti-SBASH(X : Y) 粉末を再びエタノールに懸濁させ、そこに NaBH₄ 水-エタノール混合溶液を添加することで Au(III) イオンを還元して Au ナノ粒子を担体に固定し、これを触媒とした。チオール基を修飾していない触媒(Au/Ti-SBA^{SH}(0.5 : 0)) については、ろ過・洗浄の工程を省き、含浸担持された Au(III) を NaBH₄ により還元した。調製した触媒について、1-フェニルエタノールの酸素酸化に対する触媒活性試験を比較した。

3. 結果と考察

Ti 含有量を固定した(X = 0.5) 上で、チオール修飾量を $Y = 0 \sim 8$ の範囲で変化させた Au/Ti-SBASH(0.5 : Y) 触媒を調製し、触媒の構造とアルコール酸化活性の相関を検討した。TEM 観察を行ったところ、 $Y = 0.5$ の触媒では 2~5 nm の Au ナノ粒子が観測されたが、チオール基の修飾量を増加させることで粒子径は減少し、 $Y = 8$ の触媒では 2 nm 未満のごく微小な Au 粒子のみが担持されていた。各触媒の活性を比較したところ、チオール基の修飾量が比較的少ない $Y = 0.5$ の触媒では反応開始から 6 時間後の触媒回転数(= TON) が 250 以上に達していたのに対し、微小な Au ナノ粒子が高分散状態で担持されている $Y = 8$ の触媒では 0.1 未満で、調製した触媒の中で最も低活性であった。これはチオール修飾量を増加させることで、より微小な Au ナノ粒子を保持できる一方、多量のチオール基により Au 活性点が被覆されてしまったためと考えられる。担体のチオール修飾量と TON をプロットしたところ、 $Y = 0.25 \sim 0.5$ で TON 値が極大を迎えた(Fig. 1)。

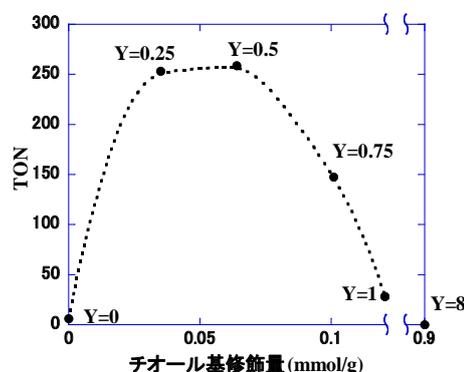


Fig.1 チオール修飾量と TON の相関

担体に導入した Ti サイトが Au ナノ粒子のアルコール酸化活性に与える影響を検討した。チオール導入量を固定した($Y = 0.5$) 上で、 $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ の仕込み比 X を 0, 0.5, 1, 2 として調製した触媒 Au/Ti-SBA^{SH}(X : 0.5) について、1-フェニルエタノールの酸化活性を比較したところ、Ti 導入量が増加するにつれ TON は減少していった。一方、担体に Ti サイトを含む触媒では、反応溶液中に過酸化水素の存在が確認された。Ti サイトを含んだ金触媒を用いて、1-フェニルエタノール共存下で酸素を酸化剤としたシクロヘキセンの酸化反応を行ったところ、わずかながらエポキシシクロヘキサンの生成が確認された。

(1) J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7862 (2009).

トリス(ピラゾリル)ボレート配位子を用いた 固定化錯体触媒の開発

(神奈川大) 中水 彩可・中澤 順・引地 史郎

ホウ素上にアシル基を持つトリス(ピラゾリル)ボレート(=Tp)配位子を合成し、これをメソポーラスシリカ担体に導入したチオール基とのカップリング反応により固定した。これにCo(II)種を作用させることにより得られた錯体種の配位環境およびアルケン酸化触媒活性は、担体上のチオール基修飾量とそれに対応するTp配位子の固定量及び残留チオール基の有無に応じて変化した。

固定化錯体触媒・アルケン酸化・コバルト
hikichi@kanagawa-u.ac.jp (引地史郎)

1. 緒言

4配位ホウ素アニオン中心に1つのヒドリド基および金属配位基である3個のピラゾリル基が結合したヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(=Tp^R; Rはピラゾリル基上の置換基)は、酸化酵素における触媒活性点である非ヘム金属中心が複数のイミダゾリル基由来の窒素原子に保持された構造を再現する配位子として、モデル研究に用いられてきた。¹ またTp^Rは、ピラゾリル基上に様々な置換基を導入することで錯体金属中心の立体構造および電子状態が制御できることから、均一系錯体触媒反応に関する研究においても多用されてきた。そしてTp^Rを配位子とする錯体を固体担体に担持することにより不均一系触媒反応に適用した系も報告されているが、これらの固体触媒において、Tp^R配位子錯体はシリカゲル表面のシラノール(Si-OH)基との相互作用(=吸着)を介して固定されている。² しかし吸着による担持では錯体分子の溶出が懸念され、固定化錯体触媒としてはTp^R自体が担体上に共有結合により固定化されていることが望ましい。そこで本研究ではTp^Rのヒドリド基をアシル基に置換したallyl-Tp^Rを合成し、これをチオール基修飾メソ多孔性シリカゲル担体への固定化することで固定化錯体触媒を開発した。

2. 実験

シリカ源(Si(OEt)₄; TEOS)とチオール基含有シランカップリング剤(HS(CH₂)₃Si(OMe)₃; MPTMS)の仕込み比を調節することで、チオール基修飾量を変化させたメソポーラスシリカ担体(=SBA^{SH}(x); xはMPTMSの仕込み比, x=0.5, 1.0 mol%)を調製した。調製したSBA^{SH}(x)のチオール基とallyl-Tp^{CF₃}のラジカルカップリング反応³により、配位子固定化担体SBA^{SH-Tp}(x)に誘導した。またTp^{CF₃}が連結しなかった残留チオール基に対して塩化アシル(=CH₃C(=O)Cl)を作用させることによりチオ酢酸エス

テルに変換したアシル化処理配位子固定化担体SBA^{S^{Ac}-Tp}(x)も調製した。これらに臭化コバルト(II)を反応させることで、固定化コバルト錯体触媒Co/SBA^{S^X-L}(x) (X=H or Ac)を得た。調製した触媒について、*tert*-BuOOHを酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性を比較した。

3. 結果と考察

担体表面に形成されているCo(II)錯体活性点の構造を明らかにするため、固体拡散反射UV-visスペクトルを測定した。x=0.5の触媒のスペクトルは、残留チオール基のアシル化処理の有無に関わらず、四面体型4配位Co(II)種に特徴的な650 nm付近の吸収帯が観測された。担体上のチオール基およびTp^{CF₃}の固定量とCo(II)導入量がほぼ等しいことから、チオール基固定密度が低い触媒では、担体に連結されたTp^{CF₃}に保持された4配位Co(II)活性点が高選択的に生成しているものと推測される。一方x=1.0の触媒ではチオール基の約3割にTp^{CF₃}が連結しておらず、この残留チオール基のアシル化処理の有無に応じてスペクトルパターンが大きく異なっていた。

Co/SBA^{S^{Ac}-L}(1.0)では550 nm付近に5配位のCo(II)錯体種に帰属される吸収帯が観測されたのに対し、Co/SBA^{S^H-L}(1.0)では550 nmに加えて400 nm付近に6配位Co(II)種に帰属される吸収帯が観測され、5配位種と6配位種が共存しているものと推定される。

調製した触媒は*tert*-BuOOHを酸化剤とするシクロヘキセンの酸化に対して活性であった。いずれの触媒を用いてもアシル位酸化が優先的に進行したが、特にシクロヘキセニル基と*tert*-BuOO•のカップリング生成物が多く生成していたことより、Co錯体活性点はTBHPの分解に寄与してラジカル的な反応が進行したものと解釈できる。Co原子1個当たりの活性(触媒回転数; TON)は残留チオール基をアシル化処理したものの方が高く、またチオール基修飾量が少ないx=0.5のものの方が高活性であった。また担体に固定していないCo(II)-ブromo錯体[Co^{II}(allyl-Tp^{CF₃})(Br)]を液相均一系反応に供した場合よりも、固定化錯体触媒の方が高活性であった。

- 1) F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7336 (2015)
- 2) M. M. Díaz-Requejo, T. R. Belderráin, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics*, **19**, 285 (2000)
- 3) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita and M. Akita, *Top. Catal.*, **52**, 845 (2009)

構造規定剤を用いて合成した三方晶 Mo-V-M-O (M = Fe, W) のエタンおよびアクロレイン選択酸化活性

(神奈川大学^{*1}・首都大学東京^{*2}・北海道大学^{*3}) ○石川 理史^{*1}・村山 徹^{*2}・田代 雅也^{*3}・Zhenxin Zhang^{*1}・吉田 暁弘^{*1}・上田 渉^{*1}

1. 緒言

エタン、アクロレイン選択酸化反応に高い活性を示す結晶性 Mo₃VO_x 複合酸化物 (MoVO) は、{Mo₆O₂₁}⁶⁻ 5 員環ユニットと Mo、V を中心とした酸素八面体の配列により 6 員環、および 7 員環が形成した板 (*a-b* 面) が *c* 軸方向に頂点共有して積み重なった層状の物質である¹⁾。MoVO は構造内に異元素を導入することで触媒活性を制御できるため、MoVO 内に種々異金属を導入する研究は大きく注目されている。MoVO は水熱合成時、7 員環にアンモニウムイオン (NH₄⁺) を取り込みながら形成する。近年我々は、種々アルキルアンモニウムイオンが NH₄⁺ と置換可能であり、MoVO 形成において構造規定剤として機能することを報告した²⁾。今回、エチルアンモニウムイオン (EtNH₃⁺) を構造規定剤として用いたとき、種々第 3 金属を構造内に取り込んだ三方晶 MoVMO (M = Fe, W) が形成することを見出したので、その詳細を発表する。

2. 実験

Mo 源は、市販の (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (AHM) と、既報に従って調製した (C₂H₅NH₃)₂Mo₃O₁₀ (EATM)²⁾ を用いた。V 源は VOSO₄ · nH₂O、第 3 金属源は Fe(NH₄)(SO₄)₂ (Fe 源)、および (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ (W 源) を用いた。Mo 源 10 mmol、V 源 2.5 mmol、および第 3 金属源 0.63 mmol を 40 ml の蒸留水に溶解し、175 °C で 48 h 水熱合成を行った。その後純相化処理を行い、触媒を得た。第 3 金属を含まない MoVO は既報に従って調製した¹⁾。反応には、400 °C で 2 h 空気焼成を行った触媒を用いた。エタン選択酸化反応は触媒量 0.50 g、反応温度 300 °C、反応ガス C₂H₆/O₂/N₂ = 5/5/40 ml min⁻¹ で行った。アクロレイン選択酸化反応は触媒量 0.13 g、反応温度 220 °C、反応ガス C₃H₄O/O₂/N₂/He/H₂O = 2.5/8.0/39.5/30.5/27.0 ml min⁻¹ で行った。

3. 結果と考察

合成した触媒はいずれも三方晶 MoVO に由来する XRD パターンを示し、不純物に関するピークは観測されなかった。加えて、STEM-EDX で求めた棒状粒子 1 つの組成と ICP で求めたバルク全体の組成がほぼ一致していたことから (Table 1)、得られた触媒はほとんど不純物を有していないことが示された。IR、TPD により、MoVMO (M = Fe, W) は第 3 金属源の対カチオンである NH₄⁺ と Mo 源の対カチオンである EtNH₃⁺ を構造内に有していることが明らかとなった。CHN 元素分析により求めた対カチオン

量は MoVO 単位ユニット中で EtNH₃⁺ 2.1 個、NH₄⁺ 0.7 個ほどであり、これらの合計は単位ユニット中の 7 員環の数 3 個とほぼ一致した (Table 1)。このことから、MoVMO (M = Fe, W) は EtNH₃⁺ と NH₄⁺ が共同で構造規定剤として 7 員環部に取り込まれることで形成すると考えられる。AHM を Mo 源として合成した場合、MoVWO は結晶性が低く、MoVFeO は得られなかった。このことから、高結晶性の MoVMO (M = Fe, W) の形成には EtNH₃⁺ が必須と考えられる。

対カチオンを取り除いた空気焼成後の MoVMO (M = Fe, W) について、第 3 金属の原子位置の特定を行った。Raman 測定を行ったところ、MoVO と MoVFeO はほぼ同じスペクトルを示したが、MoVWO では構造中の {Mo₆O₂₁}⁶⁻ 5 員環ユニット (Mo5 員環) に由来するバンドが低波数側へシフトした。このことから、W は Mo5 員環ユニットの Mo を置換している可能性が示唆された。各触媒の格子定数を評価したところ (Table 1)、MoVFeO は MoVO と比べて格子定数が *a* 軸方向および *c* 軸方向に微増していた。MoVO の構造類似体である斜方晶 Mo₃VO_x では、マイクロ細孔内に異元素が導入されたときに同様の変化が観測される³⁾。一方、MoVWO の場合、MoVO と比べて格子定数は *a* 軸方向に増大し、*c* 軸方向に大きく減少した。{W₆O₂₁}⁶⁻ 5 員環ユニット (W5 員環) は Mo5 員環に比べて金属-酸素結合が垂直方向に短く、平面方向に長い⁴⁾。そのため、W が Mo5 員環を置換していれば、Raman バンドのシフトと格子定数の変化を矛盾なく説明できる。以上のことから、MoVFeO では、Fe は 6 員環または 7 員環に位置しており、MoVWO では、W が Mo 5 員環ユニットを置換している可能性が示唆された。また、MoVFeO では、MoVO に比べて (110) 面に対する (100) 面の XRD 相対ピーク強度比 (Int₍₁₀₀₎/Int₍₁₁₀₎) が

Table 1. Physicochemical properties of MoVO and MoVMO (M = Fe, W)

Catalyst	Mo/V/M		Composition ^c
	Bulk ^a	Rod ^b	
MoVO	1/0.32/-	-	Mo _{20.4} V _{6.6} O ₇₅ (NH ₄) _{2.1} · 9.9H ₂ O
MoVFeO	1/0.30/0.06	1/0.30/0.07	Mo _{20.8} V _{6.2} Fe _{1.2} O ₇₅ (EtNH ₃) _{2.08} (NH ₄) _{0.73} · 10.5H ₂ O
MoVWO	1/0.29/0.06	1/0.29/0.07	Mo ₂₀ V _{5.8} W _{1.2} O ₇₅ (EtNH ₃) _{2.06} (NH ₄) _{0.72} · 9.9H ₂ O

^a Determined by ICP.^b Determined by STEM-EDX.^c Determined by ICP and CHN elemental analysis.^d Ratio of the XRD peak areas of (100) to (110) estimated for the catalysts after the air calcination.^e Calculated by Rietveld refinement for the catalysts after the air calcination.

激減していたが、MoVWO では、 $\text{Int}_{(100)}/\text{Int}_{(110)}$ の変化は観測されなかった (Table 1)。Fe が 6、または 7 員環に位置していると仮定し行った XRD シミュレーションでは、Fe が 7 員環に位置するときのみ $\text{Int}_{(100)}/\text{Int}_{(110)}$ が減少した。MoVWO に関して、W が Mo5 員環以外に位置していると仮定したとき、 $\text{Int}_{(100)}/\text{Int}_{(110)}$ が大きく変化した。得られた知見を基に、MoVFeO と MoVWO に関して Rietveld 解析を行った。この時、MoVFeO では Fe が 7 員環に位置していると仮定し、MoVWO では W が Mo5 員環を置換していると仮定した。Figure 1 に示すように、両触媒とも実測パターンとシミュレーションパターンが良く一致した。以上より、MoVFeO では、Fe は 7 員環内に位置しており、MoVWO では、W は Mo5 員環内の Mo を置換していると結論した。

各触媒の外表面積、マイクロ細孔容積、およびエタン、アクロレインの選択酸化反応の結果を Table 2 に示す。各触媒の外表面積はほぼ同じであったが、MoVFeO のマイクロ細孔容積は MoVO、MoVWO に比べて減少していた。7 員環はマイクロ細孔として機能するため、マイクロ細孔容積の減少は Fe が 7 員環内に位置していることに由来する。これらを用いてエタン選択酸化反応を行ったところ、MoVO と MoVWO はほぼ同じ触媒活性を示したが、MoVFeO はほぼ活性を示さなかった。エタン酸化反応は 7 員環マイクロ細孔内で進行する⁵⁾。MoVFeO では、Fe がエタンの 7 員環へのアクセスを阻害したため、活性が激減したと考えられる⁵⁾。アクロレイン選択酸化反応でも、MoVO、MoVWO に比べ、MoVFeO は低活性であった。アクロレイン選択酸化は触媒表面の 7 員環で反応が進行する⁵⁾。Fe が 7 員環内に取り込まれることで環が安定化し、活性が低下したと考えられる。発表では、第 3 金属を導入した MoVMO の合成、物性評価の詳細と、触媒構造-触媒活性について述べる。

- 1) T. Konya, **S. Ishikawa**, W. Ueda et al. *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 380 (2013).
- 2) **S. Ishikawa**, W. Ueda et al. *Chem. Mater.* **25**, 2211 (2013).
- 3) B. Deniau, J. M. M. Millet et al. *Top. Catal.* **56**, 1952 (2013).

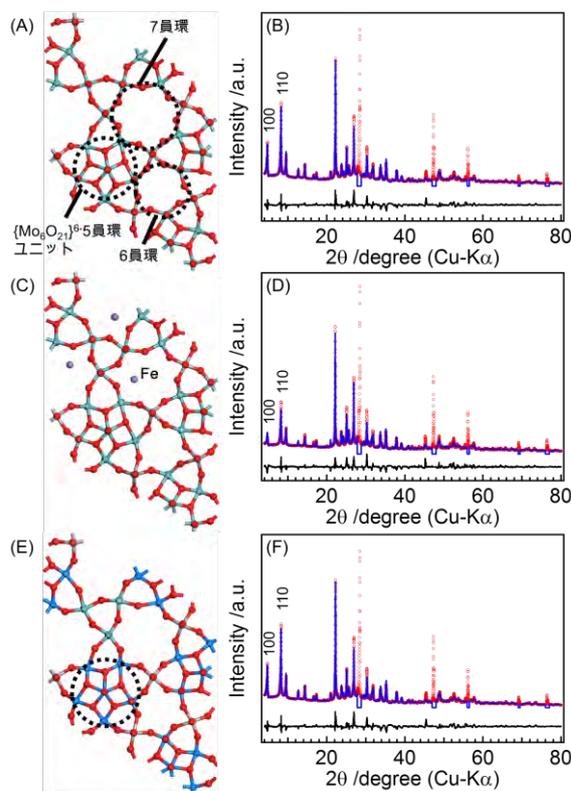


Figure 1. Results of Rietveld refinement for (A)–(B) MoVO, (C)–(D) MoVFeO, and (E)–(F) MoVWO. (A), (C), (E) Structural model. (B), (D), (F) Simulation pattern (solid), obtained pattern (circle), and difference (bottom). (C) Fe was located inside the heptagonal channel. (E) W is located at the pentagonal unit (dot circle). XRD peak of Si (external standard) was excluded/

- 4) A. M. Todea, A. Müller et al. *Chem. Commun.* 3351 (2009); B. Bogdan, L. H. Craig et al. *Chem. Commun.* **25**, 3138 (2005).
- 5) **S. Ishikawa**, W. Ueda et al. *Appl. Catal. A* **474**, 10 (2014); **S. Ishikawa**, W. Ueda et al. *Catal. Today* **238**, 35 (2014).

Table 2. External surface areas, micropore volumes, and catalytic performances for the selective oxidation of ethane and acrolein of the catalysts

Catalyst	External surface area ^a /m ² g ⁻¹	Micropore volume ^a /cm ³ g ⁻¹	C ₂ H ₆ conv. ^b /%	C ₂ H ₄ sel. ^b /%	C ₃ H ₄ O conv. ^c /%	C ₃ H ₄ O ₂ sel. ^c /%
MoVO	18.0	4.0	14.0	90.4	38.8	97.9
MoVFeO	15.1	2.7	1.7	89.0	8.5	96.9
MoVWO	18.0	3.6	12.0	88.1	28.7	95.8

^a Calculated by t-plot method for the catalysts after the air calcination (t = 0.15 ~ 0.90).

^b Ethane conversion and ethylene selectivity at 300 °C. Reaction condition: catalyst amount, 0.50 g; reaction gas, C₂H₆/O₂/N₂ = 5/5/40 ml mini⁻¹.

^c Acrolein conversion and acrylic acid selectivity at 220 °C. Reaction condition: catalyst amount, 0.13 g; reaction gas, C₃H₄O/O₂/N₂/He/H₂O = 2.5/8.0/39.5/30.5/27.0 ml mini⁻¹.

オリゴペプチド固定化メソポーラスシリカ触媒の不斉アルドール反応特性

(神奈川大工)○吉田 暁弘・長谷川 岳・高坂 俊宏・上田 渉

1. 緒言

メソポーラスシリカは、高表面積(~1000 m²/g)かつ狭い細孔径分布(~2 nm)を持つことから吸着剤・触媒担体などとして注目されているが、その細孔内壁は不活性なシラノール基で覆われている事から発現可能な機能には限界がある。そこで、機能性官能基をメソ細孔内に導入して、メソポーラスシリカに触媒能を付与する手法が検討されている¹⁾。我々は、メソポーラスシリカの高機能化手法の一つとして、細孔内に所定の配列を持つオリゴペプチドを固定化する方法を既に報告している²⁾。本研究では、この手法に基づき、反応活性点となるアスパラギン酸(Asp)とプロリン残基(Pro)を含むオリゴペプチド(Pro-Pro-Asp)をシリカ系担体に固定化し、これらを触媒とした直接的アルドール反応を行った。さらに、これらの固定化ペプチド触媒上で、アルドール反応の活性発現に寄与する官能基を検討した。

2. 実験

SBA-15, MCM-41 は常法により合成した。マイクロポーラスシリカは TEOS の加水分解により調製した。アミノメチルポリスチレンレジンは TCI から購入したものを使用した。シリカ系担体とレジンのオリゴペプチドの固定化は、アミノ基修飾シリカに対して、Fmoc 保護アミノ酸の縮合と脱保護を繰り返すペプチド固相合成法の手法により合成した (Scheme 1)。触媒反応は、Table 1 に記す条件で行った。

3. 結果及び考察

Table 1 にペプチド固定化触媒による 4-ニトロベンズアルデヒドとアセトンの直接的アルドール反応の結果を示す。Pro-Pro-Asp をシリカ系担体とレジんに固定化した触媒の活性を比較したところ、シリカ系担体に固定化した方がレジんに固定化した時よりも高活性を示した。これは、レジン担体では低表面積なため基質、生成物のレジン中の拡散によって反応速度が規定されるのに対し、シリカ系担体では高い表面積を有するため基質と担体表面のペプチド分子の接触が容易に起こり得るためと考えられる。一方、ee はレジんに固定化した方がシリカ系担体に固定化した場合を上回り、シリカ系担体では担体によらず R 体が優先的に生成したのに対し、レジンでは S 体が優先的に生成するという立体選択性の反転が観測された。これは、反応活性点が固定化担体により異なることを示唆する結果である。直接的アルドール反応は酸点と塩基点の共働作用により促進されることが知られているため、触媒上の官能基を選択的に不活性化することで、反応に寄与する酸塩基点の検討を行った。Asp 側鎖の

カルボキシル基をメチルエステルとして不活性化した Pro-Pro-Asp(OMe)を SBA-15 に固定化したところ活性低下は見られず、HMDS 処理によりシラノール基を不活性化した Pro-Pro-Asp(OMe)-SBA-15 では活性が大きく低下した。つまり、SBA-15 担体上ではカルボキシル基は反応活性の発現に寄与しておらず、むしろシラノール基が反応活性の向上に寄与することが明らかとなった。一方、固定化レジン触媒でカルボキシル基を不活性化したところ、生成物の立体選択性が反転した。以上の結果より、Pro-Pro-Asp をレジんに固定化した場合は、プロリン末端のイミノ基とアスパラギン酸側鎖のカルボキシル基が酸塩基対として機能して S 体の生成物を優先的に生成するのに対し、Pro-Pro-Asp-SBA-15 ではイミノ基と SBA-15 の表面シラノール基が酸塩基対となり、R 体が優先的に生成することが明らかとなった。

1) A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 3589

Scheme 1. オリゴペプチド固定化触媒の合成経路

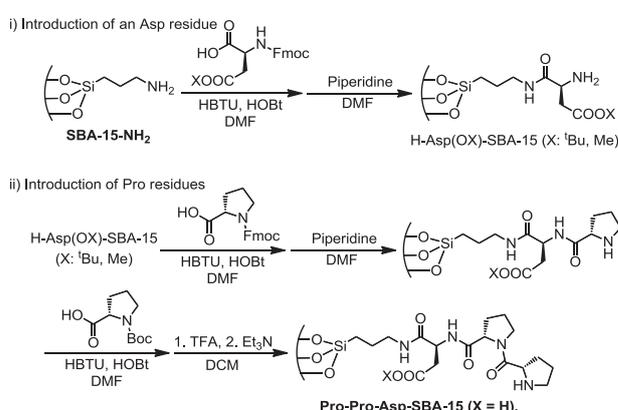


Table 1. ペプチド固定化触媒による直接的アルドール反応

Catalysts	Time (h)	Yield (%)	ee (%)	Abs. conf.	Surf. Area (m ² /g)
Pro-Pro-Asp-MCM-41	24	81	18	R	833
Pro-Pro-Asp-SBA-15	24	69	17	R	345
Pro-Pro-Asp-silica	24	51	17	R	277
Pro-Pro-Asp-resin	24	9	65	S	<5
Pro-Pro-Asp(OMe)-resin	24	13	29	R	-
Pro-Pro-Asp(OMe)-SBA-15	6	94	20	R	-
Pro-Pro-Asp(OMe)-SBA-15 (シラノール不活性化)	24	48	19	R	-

(2002)等

2) 吉田, 海老, 佐藤, 内藤, 第 112 回触媒討論会 A, 2J03 (2013).

高次構造酸化ニオブ・酸化タンタルの酸触媒機能解析

(神奈川大工) ○元木^{もとぎ} 裕太^{ゆうた}・吉田^{よしだ} 暁弘^{あきひろ}・上田^{うえだ} 渉^{わたる}

1. 緒言

ニオブ酸あるいはタンタル酸をシュウ酸及びアンモニア存在下で水に溶解させ水熱合成することで、Mo-V 複合酸化物と類似の高次な結晶構造を有する酸化ニオブ¹または酸化タンタルが得られる(以下高次構造酸化ニオブ、酸化タンタル)。本触媒は 400 °C 排気後に水中でのセルロース転換反応に適用すると低収率ながらも一段階で乳酸を与えることから、水中でブレンステッド酸及びルイス酸の両触媒能を発現することが伺われた。²⁾ 本研究ではモデル反応を通して、高次構造酸化ニオブ・酸化タンタルの酸触媒能の評価を行った。

2. 実験

シュウ酸ニオブヒウムアンモニウム 6 mmol を水 40 mL に溶解し、テフロン製内筒を持つオートクレーブに入れ、175 °C で 72 h の水熱合成を行った。放冷後、析出した固体をろ過回収し、80 °C で乾燥して高次構造酸化ニオブを得た。高次構造酸化タンタルは、市販タンタル酸 6 mmol と水 10 mL の懸濁液に、シュウ酸 2.5 等量及び 28% アンモニア水 1 当量を添加して加熱還流し、これに水 30 mL を加えた溶液を同条件で水熱合成して得た。市販ニオブ酸、タンタル酸はそれぞれ CBMM、三津和化学のものを使用した。シトロネラルの carbonyl-ene 反応と 1,3-ジヒドロキシアセトン(以下 1,3-DHA)から乳酸への転換反応は、Table 1, 2 の各表中に記載の条件で行った。

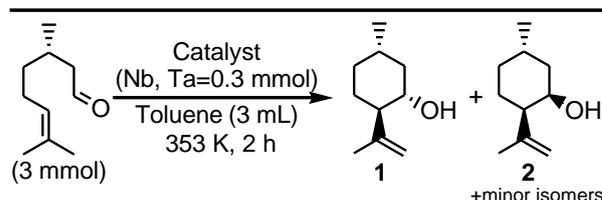
3. 結果と考察

各触媒を用いてシトロネラルの carbonyl-ene 反応を行ったところ、市販ニオブ酸・タンタル酸と 80 °C 乾燥後の高次構造酸化ニオブはほとんど活性を示さなかったのに対し、400 °C で排気した高次構造酸化ニオブ・酸化タンタルは比較的高い活性を示し、シトロネラルの環化体であるプレゴール類をそれぞれ 74, 83% の収率で与えた(Table 1)。本反応のジアステレオ選択性は、遷移状態の立体的高さによって影響を受けて変化すると考えられるが、実際に生成物 **1** と **2** の比率はブレンステッド酸触媒である *p*-トルエンスルホン酸では 2.06、ルイス酸触媒である塩化亜鉛では 14.7 と大きく異なった。この異性体生成比は、高次構造酸化ニオブで 1.36、高次構造酸化タンタルでは 1.88 となり、*p*-トルエンスルホン酸に近い値となった。したがって、この反応条件では、400 °C 排気した高次構造酸化ニオブ・酸化タンタルがブレンステッド酸性を発現したものと推測された。FT-IR 及び TPD 測定より、これらの触媒の合成時に取り込まれたアンモニウムイオンが加熱処理によりアンモニアとして脱離することが明らかになっており、これがブレンステッド酸点の起源と考えられる。さらに、分子内ヒドリド移行の過程を含む 1,3-DHA から乳酸への転換反応についても本触媒を

適用した。硫酸を触媒とした場合、乳酸は生成しなかったのに対し、市販ニオブ酸及び高次構造酸化ニオブ・酸化タンタルは、そのいずれもが活性を示し、乳酸を与えた。本反応は MPV 型のヒドリド移行過程を経て進行し得ることから、本反応で用いたニオブ・タンタル化合物がいずれも水中ルイス酸として機能し、本反応を促進したものと推測される。これらの両反応の結果から、高次構造酸化ニオブ・酸化タンタル触媒は、水中でのルイス酸触媒能を発現するだけでなく、400 °C での排気処理によりブレンステッド酸性を発現することが明らかとなった。また、このような二元的な酸触媒機能によって、それぞれブレンステッド酸、ルイス酸によって触媒される酸加水分解やヒドリド移行等の多段階の過程を含むセルロースからの乳酸生成に対して有効な触媒となることが明らかとなった。

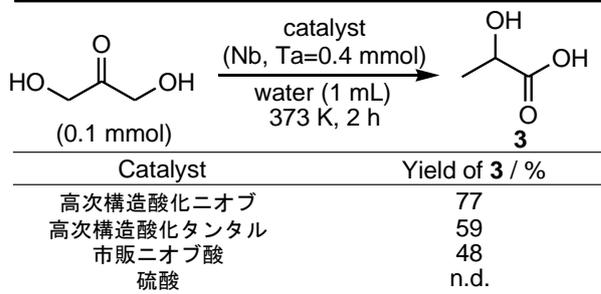
1) T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4250-4257 (2014)

Table 1. 各触媒を用いたシトロネラルの carbonyl-ene 反応の結果



Catalyst	Pretreatment condition	Yield of products / %	ratio of 1/2
高次構造酸化ニオブ	353 K dried	14	2.32
高次構造酸化ニオブ	673 K evac.	74	1.36
高次構造酸化タンタル	673 K evac.	83	1.88
市販ニオブ酸	673 K evac.	8	2.00
市販タンタル酸	673 K evac.	<1	2.60
<i>p</i> -トルエンスルホン酸	—	32	2.06

Table 2. 塩化亜鉛触媒を用いた 1,3-DHA 転換反応の結果



2) 元木, 吉田, 上田, 第 116 回触媒討論会, 1H11 (2015)

Ultrathin inorganic molecular nanowires based on polyoxometalates

(Kanagawa University *, Hiroshima University **, Tokyo Metropolitan University ***)

○Zhenxin Zhang* · Masahiro Sadakane** · Toru Murayama*** · Akihiro Yoshida* · Wataru Ueda*

1. Introduction

Polyoxometalates (POMs) are ideal building blocks for synthesis of new functional materials and devices. The fully-inorganic molecular wire-based crystal was reported.¹ The crystal can be readily disassembled into individual molybdenum oxide nanowires. However, the yield of isolated nanowire was extremely low, which limited its application. Herein, we would like to report synthesis of the tungsten oxide molecular wires with high yield by a simple process. The structural analysis for the materials was conducted.

2. Experimental

$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10.4 mmol based on W) was dissolved in 40 mL of water, followed by addition of SeO_2 or TeO_2 (1.7 mmol). The solution (pH~1.5, 1 M of H_2SO_4) was introduced into a 50-mL Teflon-liner of a stainless-steel autoclave, which was heated at 448 K for 24 h with rotation. After the autoclave had been cooled to room temperature, the resulting solid was collected from the solution by centrifugation (3500 rpm, 120 min). The obtained solid was washed with 10 mL of water 3 times and dried at 353 K overnight. Then, W-Te oxide and W-Se oxide were obtained.

3. Results and discussion

Elemental analysis showed that N: W: Se (or Te) was 2: 6: 1. Metal ion valence of W-Te oxide and W-Se oxide were characterized by XPS curve fitting. W ion in both materials were in the highest oxidation state, W^{VI} , and Se and Te ions were Se^{IV} and Te^{IV} , respectively. With consideration of elemental analysis and XPS results, chemical formulae of W-Te oxide and W-Se oxide were estimated to be $(\text{NH}_4)_2[\text{TeW}_6\text{O}_{21}]$ and $(\text{NH}_4)_2[\text{SeW}_6\text{O}_{21}]$, respectively.

The XRD patterns of W-Te oxide and W-Se oxide showed broad peaks, which indicated that the crystallinity of the samples was low. The low crystallinity of the materials might be due to small particle size of the materials. Size of materials was estimated by the Scherrer equation-based XRD fitting, indicating that the size of both materials was 9 nm in diameter and 16 nm in length, and this indicated that the materials were nanowires.

The materials were dispersed in water and characterized by TEM after the samples being dried. Molecular wires of W-Te oxide and W-Se oxide with diameters of ca. 1.5 nm were easily observed, as shown in the typical TEM images (Figure 1a,b), which were attributed to single molecular wires.

The structures of W-Te oxide and W-Se oxide were confirmed by HAADF-STEM. As show in Figure 1c, the HAADF-STEM image showed the a-b plane of W-Te oxide. Six white spots surrounded a central white spot to form a sub-unit, indicating that six WO_6 octahedra surrounded one central Te ion to form a hexagonal unit of $[\text{TeW}_6\text{O}_{21}]^{2-}$. The size of the sub-unit in HAADF-STEM image was ca. 1.2 nm, which was identical to and reasonably could be ascribed to the hexagonal unit. The a-b plane was not well-ordered, and the hexagonal unit of $[\text{TeW}_6\text{O}_{21}]^{2-}$ distributed almost randomly. The HAADF-STEM image along c direction (Figure 1d) revealed that the hexagonal units stacking along c axis to form molecular wires with the (001) distance of 0.4 nm. The HAADF-STEM images clearly showed that the molecular wire aggregated together to form the particle of the material. On the tips of the particle, single molecular wires were observed.

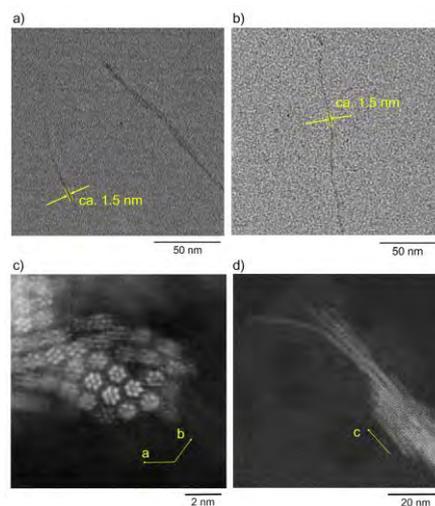


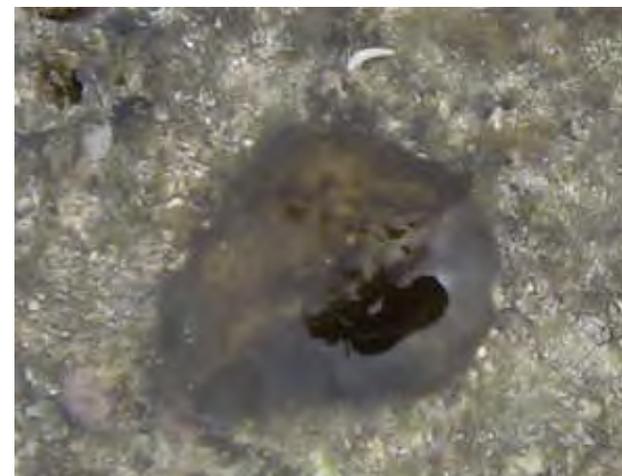
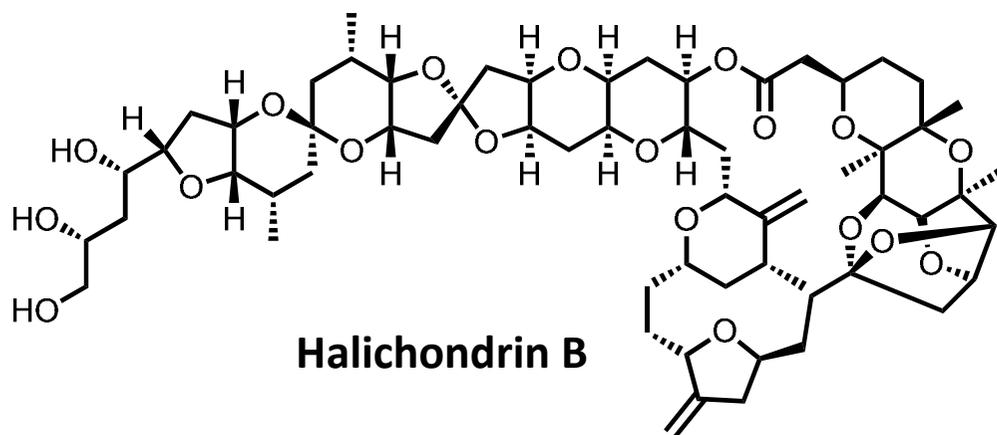
Figure 1. TEM images of a) W-Te oxide and b) W-Se oxide. HAADF-STEM images of c) W-Te oxide and d) W-Se oxide.

Reference

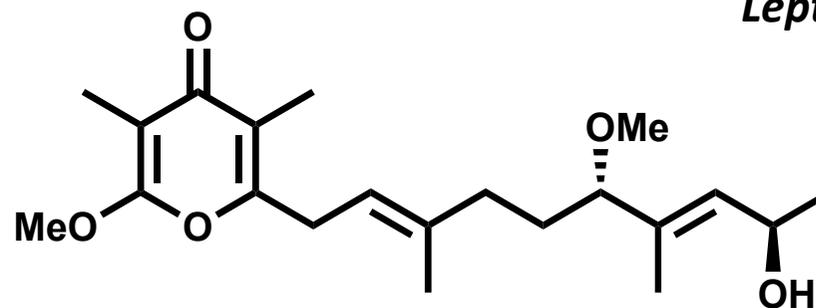
1). Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, N. Yasuda, N. Sakaguchi, K. Asakura, W. Ueda, *Nat. Commun.*, **6**, 7731 (2015).

海洋生物由来の生理活性物質探索

神奈川県理学部 ○小林里美、川添嘉徳、上村大輔



Leptolyngbya sp.



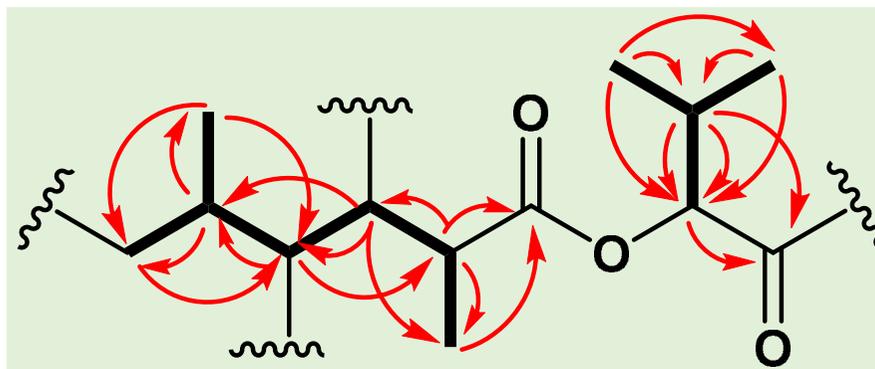
a) Y. Hirata and D. Uemura, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 701.

b) T. Inuzuka, K. Yamamoto, A. Iwasaki, O. Ohno, K. Suenaga, Y. Kawazoe, D. Uemura
Tetrahedron Lett., **2014**, *55*, 6711-6714.

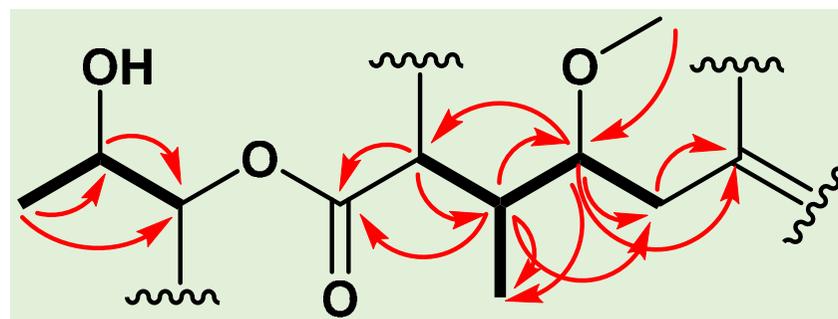
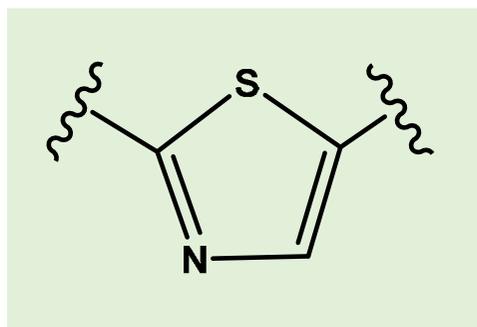
石垣島産未同定カイメン由来新規活性物質の推定部分構造



石垣島産未同定カイメン



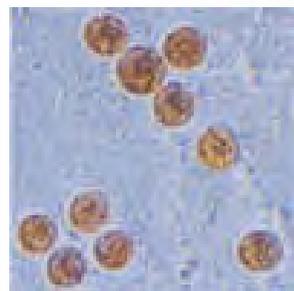
— COSY, TOCSY
 ↷ HMBC



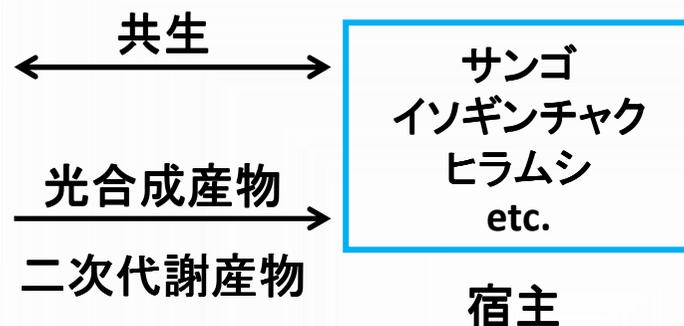
A STUDY ON THE SEARCH FOR BIOACTIVITY PRODUCTS FROM DINOFLAGELLATE

藻類由来の生物活性物質の探索

神奈川県立大学大学院 理学研究科 ○鈴木智也 矢部丈登 川添嘉徳 上村大輔

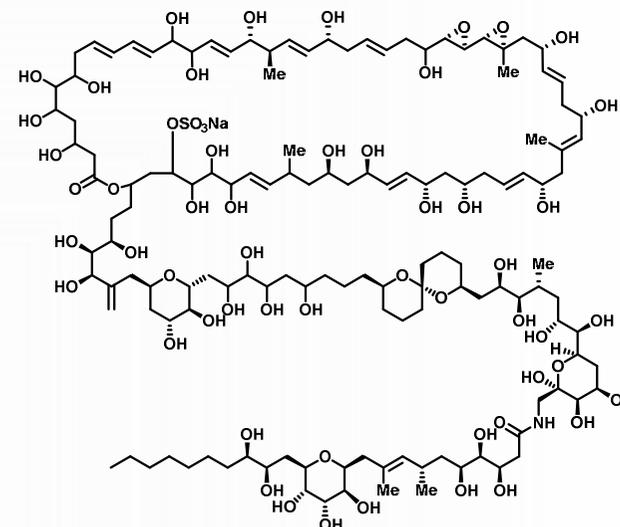


渦鞭毛藻



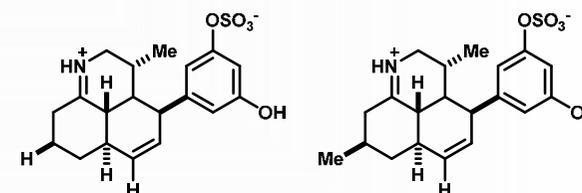
渦鞭毛藻が産生する化合物の特徴

- ・高度に酸素官能基化
- ・陸上生物由来の化合物には見られない特異的な構造
- ・強力な生物活性を示すことがある



Symbiodinolide

抗HIV活性



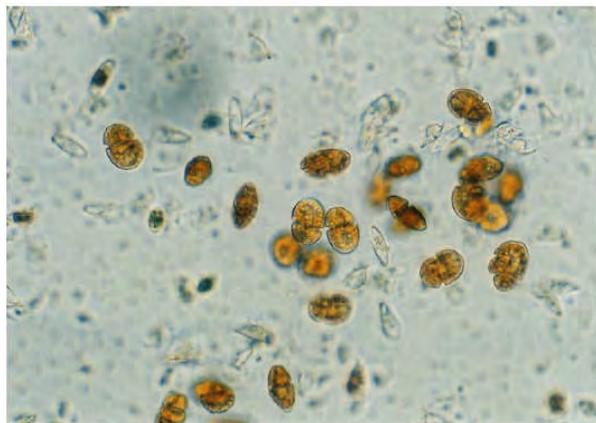
Symbioimine

Neosymbioimine

破骨細胞分化抑制活性

- 1) M. Kita, N. Ohishi, K. Konishi, M. Kondo, T. Koyama, K. Yamada, D. Uemura, *Tetrahedron*. **2007**, 63, 6241.
- 2) M. Kita, M. Kondo, T. Koyama, K. Yamada, T. Matsumoto, Kun-Hyung Lee, Je-Tae Woo, and D. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4794–4795

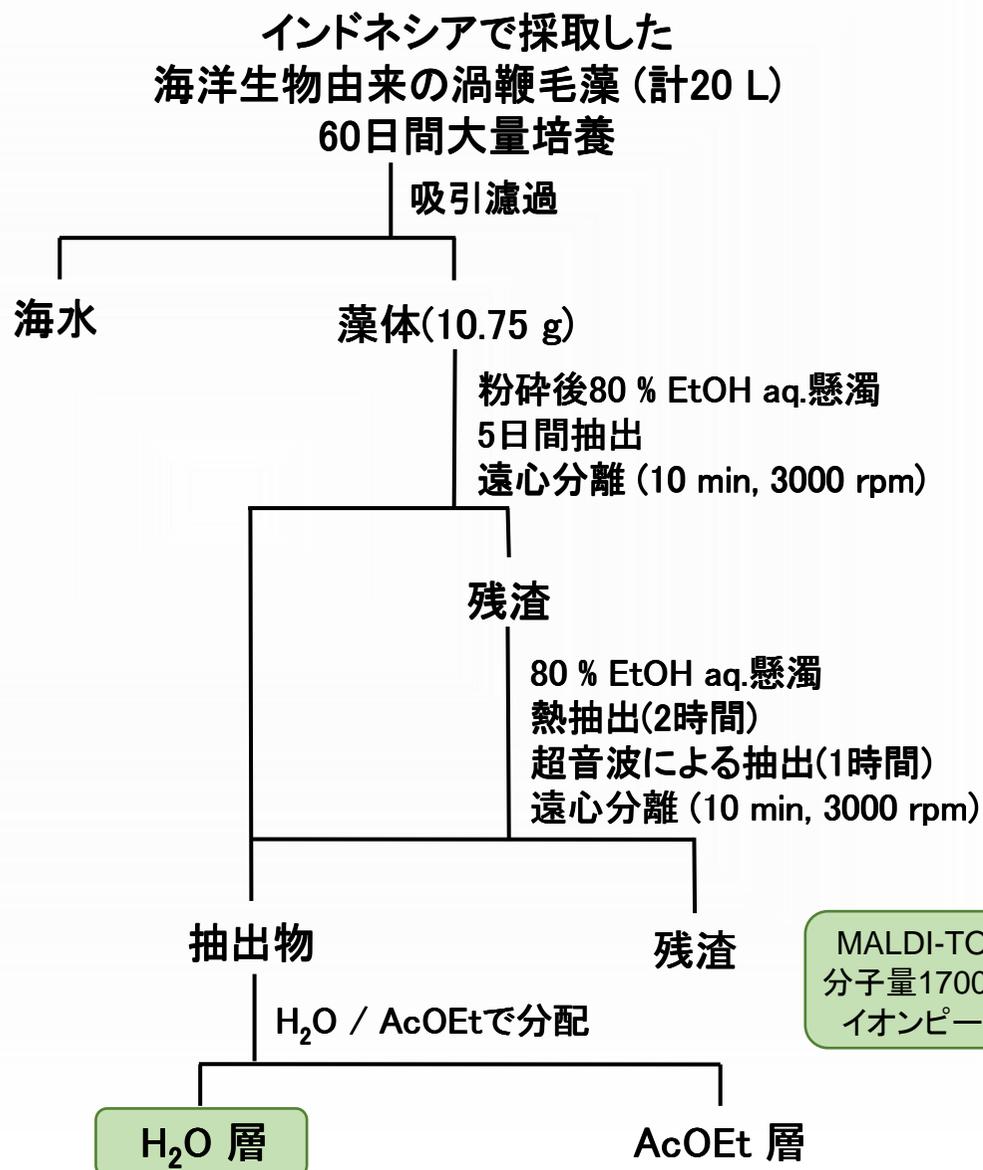
Isolation of bioactive substances from the cultured symbiotic dinoflagellate



インドネシアで採取した
海洋生物由来の渦鞭毛藻



大量培養の様子



特異な構造の生物活性物質
yoshiazole および haebaruol

(岐大生命セ^a, 神奈川大理^b)

○犬塚 俊康^a, 川添 嘉徳^b, 小林 里美^b, 松本 理恵^b,
矢部 丈登^b, 大村 幸和^b, 上村 大輔^b

新規生物活性物質の発見は、時に、生命科学や医学の分野におけるブレークスルーにつながることもある。例えば、腔腸動物イワスナギンチャク毒パリトキシンはナトリウムポンプに、クロイソカイメンなど由来のオカダ酸はタンパク質脱リン酸化酵素に作用することから、生理機能解明のツールとして利用されている。、クロイソカイメン由来のハリコンドリル B の抗がん活性は、抗がん剤エリブリン(ハラヴェン)の創製へとつながった。このように、生物活性物質の探索研究は基礎生命科学研究のみならず、臨床応用へも発展する可能性がある。

中でも、海洋生物は、酸素濃度や塩濃度、温度や圧力、日照などの生息条件が陸上とまったく異なることから、陸上生物には見られない特異な構造や機能を持つ二次代謝産物を生産しており、有用生物活性物質の探索源として今なお注目されている。発表者らも、近年、渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. 由来カルシウムイオンチャンネル阻害活性物質 amdigenol 類¹⁾やシアノバクテリア *Leptolyngbya* sp. 由来脂肪細胞分化阻害活性物質 yoshinone A²⁾ などの新規生物活性物質の単離・構造解析・生物活性評価について報告している。

本討論会では、未同定シアノバクテリア由来細胞毒性物質 yoshiazole およびマメスナギンチャク *Zoanthus* sp. 由来白色脂肪細胞分化抑制物質 haebaruol の単離・構造解析・生物活性評価について報告する。

1. 未同定シアノバクテリア由来細胞毒性物質 yoshiazole

沖縄県石垣島で採集した未同定シアノバクテリア (図 1) をエタノール抽出し、抽出物を酢酸エチルと水で分配したところ、酢酸エチル層に HeLa 細胞に対



図 1 沖縄県石垣島で採集した未同定シアノバクテリア

する細胞毒性が確認された。この酢酸エチル層を、生物活性を指標に各種クロマトグラフィーで精製した結果、細胞毒性物質 yoshiazole を単離した。Yoshiazole の HeLa 細胞に対する細胞毒性の IC_{50} 値は $0.10 \mu\text{g/mL}$ であった。

Yoshiazole の分子量は、ESI マススペクトルから 925 であることが判明した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、11 個のメチル基と 1 個のメトキシ基の存在が、 $^{13}\text{C-NMR}$ から少なくとも 4 個のカルボニル炭素、8 個のヘテロ原子が結合したメチン炭素 の存在が明らかとなった。COSY、TOCSY および HMQC スペクトルから 8 個の炭素鎖のつながりを明らかとし、それらのつながりを HMBC スペクトルにより解明することで、4 個の部分構造を明らかにした (図 2)。また、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ の化学シフト値、および、HMBC 相関から、チアゾール環の存在が示唆された。さらに、 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{OH} = 1/1$ 溶媒で $^{13}\text{C-NMR}$ 測定を行った結果、図 2 の●で示した炭素

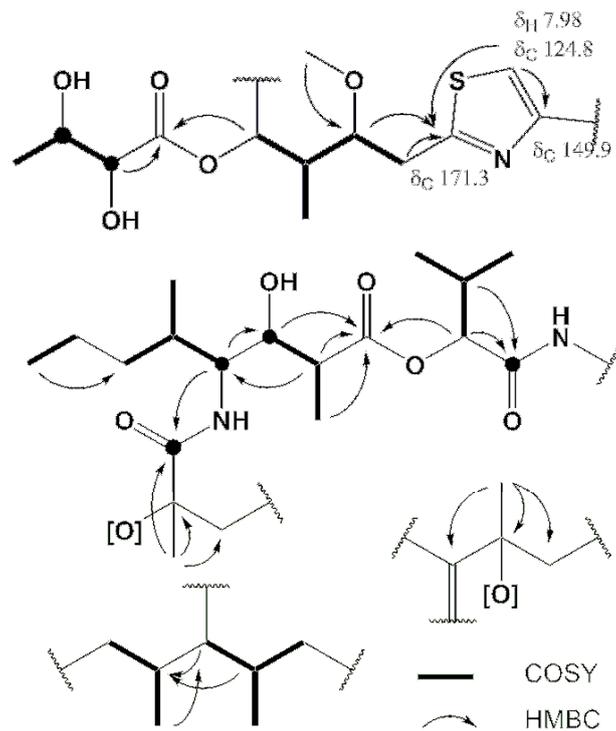


図 2 Yoshiazole の NMR スペクトル解析

に活性プロトンの結合元素が結合していることが判明した。¹H-NMR および ¹³C-NMR の化学シフト値、二次元 NMR スペクトル、および、分子量のさらなる解析を行った結果、図 3 の平面構造を推定した。

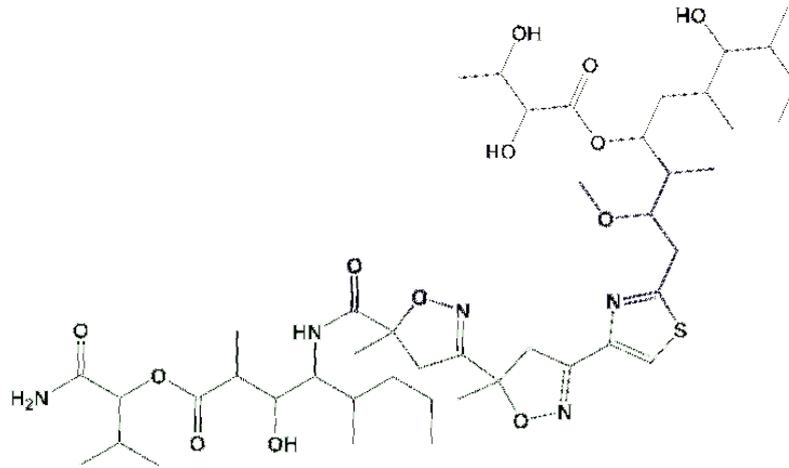


図 3 Yoshiazole の推定平面構造

2. マメスナギンチャク *Zoanthus* sp.
由来白色脂肪細胞分化抑制物質
haebaruol

沖縄県南風原村で採集したマメスナギンチャク *Zoanthus* sp. (図 4) をエタノールで抽出し、その抽出物を酢酸エチルと水で分配したところ、酢酸エチル層にマウス線維芽細胞 3T3-L1 の白色脂肪細胞への分化抑制作用が確認できた。この酢酸エチル層を、分化抑制活性を指標に各種クロマトグラフィーで分離した結果、脂肪細胞分化抑制物質 haebaruol を単離した。Haebaruol の脂肪細胞分化抑制活性の IC₅₀ 値は 0.16 μg/mL であった。



図 4 沖縄県南風原村で採集したマメスナギンチャク *Zoanthus* sp.

Haebaruol の分子式は、高分解能質量分析 (m/z 469.3283 Δ -1.1 mmu [M+Na]⁺ C₂₈H₄₆O₄Na) から C₂₈H₄₆O₄ であることが判明した。構造解

析は、NMR スペクトルの解析により行った (図 5)。COSY、TOCSY および HMQC スペクトルから 4 個の炭素鎖のつながりを明らかとした。そして、HMBC スペクトルから、それら部分構造間のつながりを解明することで、haebaruol の平面構造を決定した。

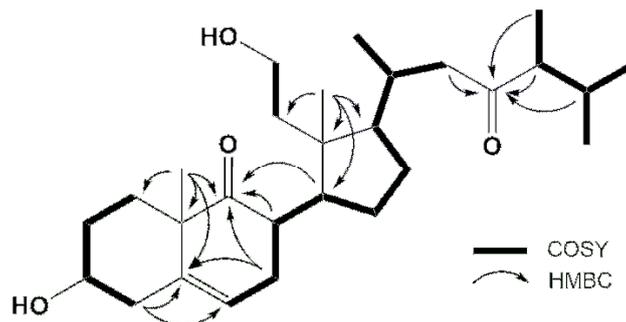


図 5 Haebaruol の NMR スペクトル解析

相対立体配置は、X 線結晶構造解析により解明した。メタノールを用いて haebaruol の結晶化に続いて X 線結晶構造解析を行ったところ、図 6 の結果を得た。絶対立体配置は、3 位の水酸基の立体配置を改良モッシャー法により決定することで行った。3 位の周辺について、(S)-MTPA エステル体と (R)-MTPA エステル体の $^1\text{H-NMR}$ の化学シフト値の差が図 5 のとおりであったことから、

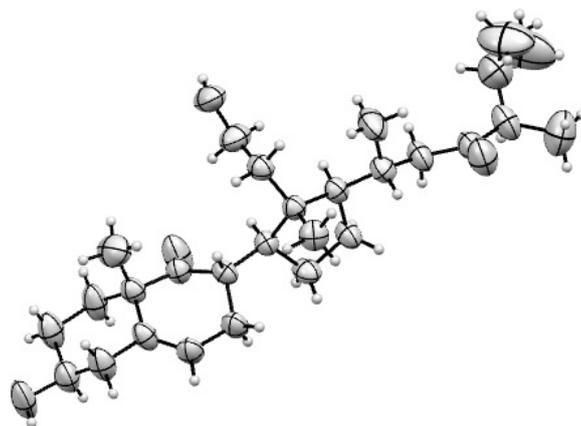


図 6 Haebaruol の X 線結晶構造解析の結果

haebaruol の 3 位の絶対立体配置は *S* であることが明らかとなった。したがって、そのほかの不斉炭素の絶対立体配置は 8*S*、10*R*、13*R*、14*R*、17*S*、20*R*、24*R* であると判明した (図 8)。Haebaruol は、ステロイド誘導体の C 環が開環することによって生じると考えられ、その活性から核内受容体のアンタゴニストとしての機能を想定して作用機構の解明を進めている。

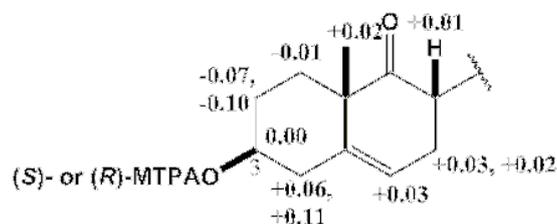


図 7 Haebaruol の (*S*)-MTPA エステル体と (*R*)-MTPA エステル体の $^1\text{H-NMR}$ の化学シフト値の差

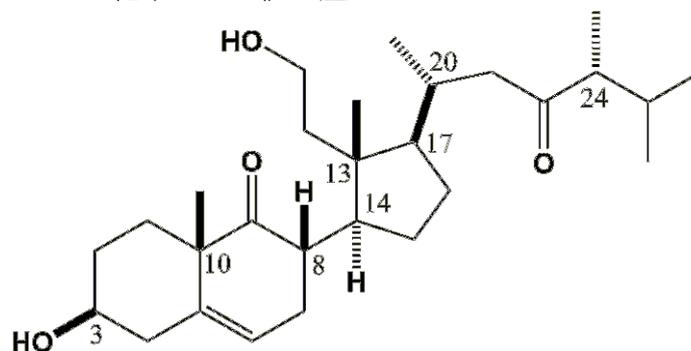


図 8 Haebaruol の構造

謝辞

X 線結晶構造解析を行っていただいた、岐阜大学工学部 植村一広准教授に深謝いたします。

参考文献

- 1) (a) Inuzuka, T.; Yamamoto, U.; Yamada, K.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 239-242. (b) Inuzuka, T.; Yamada, K.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6319-6323.
- 2) Inuzuka, T.; Yamamoto, K.; Iwasaki, A.; Ohno, O.; Suenaga, K.; Kawazoe, Y.; Uemura, D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6711-6714.

Bioactive marine metabolites, yoshiazole and haebaruol

Toshiyasu Inuzuka,^a Yoshinori Kawazoe,^b Satomi Kobayashi,^b
Rie Matsumoto,^b Jouto Yabe,^b Sachikazu Ohmura,^b Daisuke Uemura^b
(^aLife Science Research Center, Gifu University,
^bFaculty of Science, Kanagawa University)

As a result of our continuous research about exploring novel bioactive natural products, two novel compounds, yoshiazole and haebaruol, were isolated from Okinawan marine organisms, and analyzed their structures.

Yoshiazole was isolated from the ethanol extract of unidentified marine sponge, as a potent cytotoxic compounds against HeLa cells. The structural analysis of yoshiazole was performed with the NMR spectroscopy. We determined four partial structures, including thiazole, of yoshiazole. Further structural analysis is undergoing.

Haebaruol was isolated from the ethanol extract of *Zoanthus* sp., as a differentiation inhibitor of the 3T3-L1 cells into adipocytes. The planar structure of haebaruol was elucidated with the 2D-NMR spectroscopic analyses. The relative stereostructure of Haebaruol was revealed by X-ray crystallography and its absolute stereochemistry of C3 was determined as *S* by the modified Mosher's method.

Analysis of metagenomic library from bacteria in marine sponge *Halichondria okadai*.

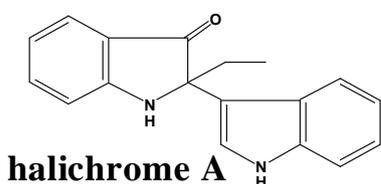
(Faculty of Science, Kanagawa University; Faculty of science and Technology, Keio University) ○ ABE, Takahiro; MIYAMOTO, Kenji; SAKAKIBARA, Yasubumi; NAITO, Takayuki; UEMURA, Daisuke

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

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.

クロイソカイメン共生微生物由来メタゲノムライブラリーの解析
(神奈川大学理・慶應大学理工) ○阿部孝宏・宮本憲二・榊原康文・内藤隆之・上村大輔

カイメンには多数の微生物が共生しており、メタゲノム法はこれら共生微生物に関する知見を得るのに有効である。既に演者らはハリコンドリン B¹⁾などの生物活性物質を輩出してきたクロイソカイメン *Halichondria okadai* よりメタゲノムライブラリーを構築することに成功している。さらに新規化合物生産株の単離に成功し、93回化学会年会において報告した(左図)。



そこで本研究では、本クローンのシーケンス解析を試みた。解析の結果、本クローンは全長 30kb 以上であり、本クローン上に 20 以上の ORF を確認した。現在、さらなる解析を進めている。

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

海洋生物由来の生理活性物質探索

(神奈川大理) ○小林 里美・犬塚 俊康・中西 芙美香・川添 嘉徳・金沢 謙一・上村 大輔

Studies on the search for bioactive substances from marine organisms (Faculty of Science, Kanagawa University¹, Life Science Research Center, Gifu University²) ○KOBAYASHI, Satomi¹; INUZUKA, Toshiyasu²; NAKANISHI, Fumika; KAWAZOE, Yoshinori¹; KANAZAWA, Kenichi¹; UEMURA, Daisuke¹

Marine organisms are known to produce biologically active compounds with extraordinary structures. For example, yoshinone A¹⁾, isolated from *Leptolyngbya* sp., inhibit the adipogenesis of 3T3-L1 cells. Therefore, marine organism are expected to be rich sources for medicinal lead compounds. We tried to identify the substances that inhibit the adipogenesis of 3T3-L1 cells from marine cyanobacteria collected in Okinawa. Our efforts successfully isolated three γ -pyrone compounds.

Repellent is a substance inhibited predation. *Siphonaria sirius* has umbrella-like shells and living in the intertidal zone. In this work, we attempted to clarify the repellents against *Coscinasterias acutispina* from the mucus of *S. sirius*. From the mucus of *S. sirius*, we attempted to clarify the repellents against *Coscinasterias acutispina* and isolated two compounds. Judging from ¹H-NMR analysis, these compounds are similar to each other. Furthermore, these compounds inhibited HeLa cell growth.

Keywords : natural products, marine cyanobacteria, HeLa cell

海洋生物からは特異な構造を示す天然有機化合物が数多く見出されている。さらに、それらの多くが強力な生理活性を示すことが知られている。例えば、海洋藍藻 *Leptolyngbya* sp. より単離・構造決定された Yoshinone A¹⁾ は、3T3-L1 細胞の脂肪細胞への分化阻害活性を示すことから、抗肥満薬のリード化合物をして期待されている。今回私達は、医薬リード化合物を提供することを目的として、沖縄県産ラン藻（右図）から化合物の探索を試み



た。その結果、 γ -ピロン環構造を有する3種の化合物を単離した。本化合物は弱いながらも3T3-L1細胞の脂肪細胞への分化阻害活性を示すことが明らかとなっている。

キクノハナガイは体長 2cm 程の傘型の殻を持つ貝である。潮間帯下部に生息し、日本各地に生息している。キクノハナガイはヒトデなどに捕食される際、白色の粘液を分泌し捕食から身を守る習性がある。そこで本研究では、キクノハナガイが分泌する粘液から、ヤツデヒトデに対する忌避物質の探索を行った。キクノハナガイから海水を用いて採取した粘液 100 mL を分配、逆相 HPLC によって精製し、2 種の化合物を単離した。HeLa 細胞に対して弱い毒性を示すことから、本化合物が忌避物質であると考えられる。

1) T. Inuzuka, K. Yamamoto, A. Iwasaki, O. Ohno, K. Suenaga, Y. Kawazoe, D. Uemura
Tetrahedron Lett., **2014**, 55, 6711-6714.

水圏生物由来の生物活性物質の探索

(神奈川大院理) ○鈴木 智也・川添 嘉徳・上村 大輔

Studies on the Search for Natural Products from Hydrosphere Organisms (Graduate School of Kanagawa University) ○SUZUKI, Tomoya; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke

Dinoflagellates, unicellular alga, have symbiotic relationship to coral or sea anemone and supply photosynthetic products and secondary metabolites to host. They produce long-carbon-chain polyols and polyether that are highly oxygenized. These structures are not seen in those derived from terrestrial organisms. In addition, compounds produced by dinoflagellates possess strong bioactivity.

On the other hand, halichondrins isolated from *Halichondria okadai* possess antitumor activity. Recently, attention of researchers is concentrated on true target molecule(s) in cells and real producer(s) of halichondrins. Furthermore, *Halichondria okadai* possesses various bioactivity substances because much cyanobacteria and bacteria live together with them.

In this study, we are trying to search for novel compounds from large scale cultured dinoflagellates. On the other hand, we carry out to search for real producer(s) of halichondrins. Furthermore, we carry out to isolate novel compounds from *Halichondria okadai*.

Keywords : *Dinoflagellate; long-carbon-chain molecule; Halichondria Okadai*

渦鞭毛藻はサンゴやイソギンチャクなどと共生し、糖などの光合成産物および二次代謝産物を宿主に供給する単細胞藻類である。渦鞭毛藻は高度に酸素官能基化された長炭素鎖のポリオール・ポリエーテル化合物を産生する。これらは陸上生物由来の化合物には見られない構造であり、非常に強い生物活性を示すことがある。

一方で、抗腫瘍活性を有するハリコンドリン類はクロイソカイメンより単離され、真の細胞内標的分子に注目が集まるとともに、世界的にその真の生産者に対する興味を持たれている。また、クロイソカイメンには多数の藍藻やバクテリアが共生しており、それらの微生物を体内に取り込んでいることから多くの生理活性物質を蓄積していると考えられている。

そこで本研究では渦鞭毛藻由来の巨大炭素鎖有機分子の探索を目的とする。一方で、ハリコンドリン類の真の生産者の発見を目指すとともに、クロイソカイメン由来の新規生理活性物質の単離・構造決定を目指す。

1) M. Kita, N. Onishi, K. Washida, M. Kondo, T. Koyama, K. Yamada, D. Uemura, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, *13*, 5235.

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

Reduction-activatable protecting groups for the synthesis of pro-oligonucleotides

(Fac. Eng., Kanagawa Univ.) ○SANEYOSHI, Hisao; IKETANI, Koichi; KONDO, Kazuhiko; HIYOSHI, Yuki; OKAMOTO Itaru; ONO Akira

Keywords: Reductive condition; Protecting group; Pro-oligonucleotides

Abstract: Oligonucleotide derivatives such as antisense oligonucleotides and siRNAs have gained a lot of attention as potential chemotherapeutic agents. Their highly specific hybridization to mRNA can selectively inhibit gene expression. However naked oligonucleotides do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester back bones. One possible strategy to improve cellular uptake is a pro-drug concept that is the use of masking of negatively charged phosphodiester moieties by biodegradable protecting groups. In this study, we focused on the development of reduction activated protecting group and assessed deprotection properties in oligonucleotides.

細胞内還元条件で脱保護可能な保護基の開発とプロオリゴヌクレオチドへの展開

(神奈川大工)○實吉 尚郎・池谷 浩一・近藤 一彦・日吉 祐貴・岡本 到・小野 晶

核酸医薬は、オリゴヌクレオチドを基本骨格とする医薬品の総称である。しかしながら、オリゴヌクレオチド（合成核酸）は、糖-リン酸バックボーン上に多数の負電荷を有しており、細胞膜透過性が極めて低い問題点を抱えている。その解決策の一つにプロドラック型オリゴヌクレオチド(プロオリゴ)が知られている。プロオリゴは、リン酸ジエステル部位が保護されているため、核酸分解酵素に抵抗性があり血中で安定である。また、負電荷を持たないため非極性の細胞膜を透過する。本研究では、リン酸ジエステル部位の保護基を設計、合成しその有用性を検討したことを報告する。

1 E1-59 A

ハロゲンを軸位に有するベンズアミジナート架橋ロジウム(II,III)二核錯体の結晶構造と磁氣的相互作用

(島根大院総合理工¹, 神奈川大院理², 関学大理工³) ○三上 沙紀¹・片岡 祐介¹・川本 達也²・御厨 正博³・半田 真¹

Crystal Structures and Magnetic Interactions of Tetrakis(benzamidinato)dirhodium(II,III) Complexes with Axial Halogens (Grad. Sch. Sci. Eng., Shimane Univ.¹, Dept. Sci., Kanagawa Univ.², Dept. Sci. Eng., Kwansai Gakuin Univ.³) ○MIKAMI, Saki¹; KATAOKA, Yusuke¹; KAWAMOTO, Tatsuya²; MIKURIYA, Masahiro³; HANDA, Makoto¹

Paddlewheel-type dirhodium(II,III) complexes coordinated with halogens have been known as 1D MMX-type structures. Interestingly, these angles of Rh-X-Rh and electronic structures of Rh-Rh bonds can be changed owing to dependence on kind of ligands or axial ions, and their complexes affect magnetic properties within the chain. Recently, we succeeded in syntheses and structural analyses of $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ ($\text{bam} = \text{HN}(\text{HN}=\text{CPh})$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) and $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and Me}$). In addition, it was revealed that these complexes had ferromagnetic interaction within the chain. In this study, the single crystal X-ray structure analyses and the DFT calculations were performed to investigate the origin of the magnetic interactions of their complexes.

Crystal structures of $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ and $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ were 1D zigzag-type structures. In addition, it was revealed that two phenyl groups of neighboring benzamidinato in the same chain formed CH- π interactions (in only case of $\text{R} = \text{F}$ or Cl) or π - π stackings. The results of DFT calculations proved that magnetic interactions of $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ occurred through the halogens.

Keywords : MMX-type Complex; Ferromagnetic Interaction; π - π Stacking; CH- π Interaction; Angle Dependence

ハロゲン化物イオンが配位したパドルホイール型ロジウム(II,III)二核錯体は、一次元の MMX 型構造をとる事が知られている。興味深い事に、これらの錯体は配位子や軸イオンの種類に依存して、Rh-X-Rh 結合角及び、Rh-Rh 結合間の電子状態が変化し、鎖内の磁氣的性質に影響を与える。最近我々は、ベンズアミジナートロジウム(II,III)二核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ ($\text{bam} = \text{HN}(\text{HN}=\text{CPh})$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$), $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and Me}$)の合成及び構造解析に成功し、更には、鎖内に強磁性的相互作用が発現していることを明らかにした。本研究では、これらの錯体の磁氣的相互作用の発現要因について調べるために、単結晶 X 線構造解析と DFT 計算を行った。

$[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ 、及び $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ の結晶構造は一次元のジグザグ型構造であり、更に、同一鎖状内の隣接するベンズアミジナートのフェニル基同士が CH- π 相互作用 ($\text{R} = \text{F}$ or Cl の場合のみ) と π - π スタッキングを形成していることが判明した。DFT 計算の結果から、 $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ の磁氣的相互作用が軸位を経由して生じている事が明らかとなった。

1 E1-60 A

Anchor 型ロジウム二核錯体による高効率な水素発生反応と反応メカニズム研究

(島根大院総合理工¹、神奈川大院理²) ○矢野 なつみ¹・片岡 祐介¹・川本 達也²・半田 真¹

High efficient photochemical water reaction by anchor-shape dinuclear rhodium complex and its reaction mechanism investigation (Fac. Sci. Eng., Shimane Univ., Kanagawa Univ.) ○ YANO, Natsumi; KATAOKA, Yusuke; KAWAMOTO, Tatsuya, HANDA, Makoto

Photodecomposition of water using the metal complex catalyst is regarded as one of the current important topics from the view points of applied photochemistry and artificial photosynthesis. In particular, development of high efficient H₂ evolution catalyst is considerably important for economically large-scale H₂ production. In this presentation, we report an efficient photochemical reaction system (Fig.1), which involved the “anchor-shape” dirhodium complex bearing 2,2':6',2''-terpyridine (tpy), [Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)(tpy)₂]Cl as a H₂ evolution catalyst, cyclometalated iridium complexes [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ or [Ir(ppy)₂(dtBubpy)]⁺ as photosensitizer and triethylamine as a sacrificial reagent. The total turnover numbers for H₂ evolution using [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ and [Ir(ppy)₂(dtBubpy)]⁺ are reached at 10819 and 24383 TONs based on [Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)(tpy)₂]⁺ (Fig.2), respectively. The reaction mechanism is also clarified via electrochemical analyses (cyclic voltammetry) and quantum chemical calculations.

Keywords : Hydrogen evolution; Dirhodium complex; Photochemical reaction

金属錯体触媒を用いた水の光還元反応は、エネルギー問題解決を目指した応用面の期待のみでなく、人工光合成、電荷移動、電気化学反応などの光化学・基礎化学的な見解からも大変興味深い研究課題の一つである。本分野において最も研究されている光反応システムは、「光増感剤・還元剤・水素発生触媒」を含む均一系三成分混合系(Fig.1)であり、システムの最適化を目指した各部位の性能向上に関する研究が精力的に行われている。この背景に対し、本研究では Paddlewheel 型構造を有するロジウム二核錯体を持つ還元電位が低い課題を克服する事を目的として、より高電位での還元及びより低い過電圧での水の還元を行う事が考えられる、2,2':6',2''-terpyridine (tpy) が配位した Anchor 型ロジウム二核錯体 [Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)(tpy)₂]⁺(Fig.2)に着目した。その結果、光増感剤である [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ と [Ir(ppy)₂(dtBubpy)]⁺ を用いた時、それぞれ 10819 TON 及び 24383 TON を達成した。本発表では、水素発生触媒として使用した研究結果に加え、電気化学的測定及び DFT 計算から推測した反応メカニズムについて報告を行う。

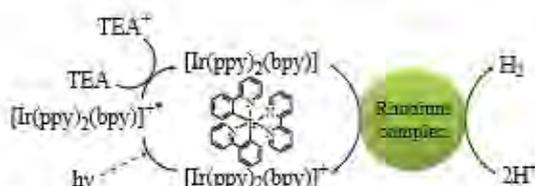


Fig.1 [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺・ロジウム二核錯体光還元システム

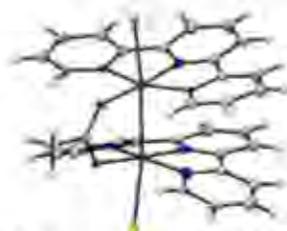


Fig.2 X-ray structure of [Rh₂Cl₂(OAc)(tpy)₂]⁺

3 PA-089

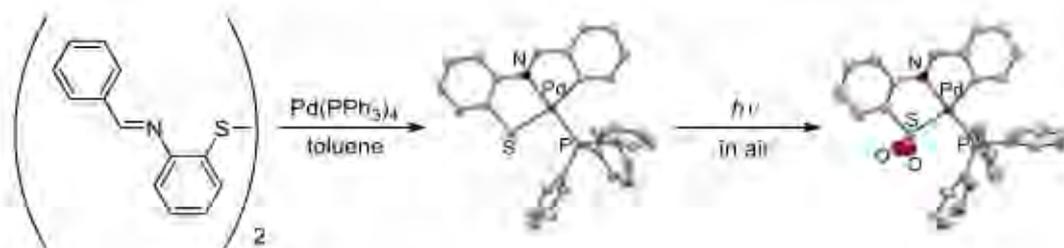
シクロメタル化パラジウム錯体の光増感作用

(神奈川県) 井上 慶祐・下平 峰・井上 哲・片岡 結介・川本 達也
Photosensitizing Properties of Cyclometalated Palladium Complexes (Faculty of Science,
Kanagawa University) INOUE, Keisuke; SHIMODAIRA, Takashi; INOUE, Satoshi;
KATAOKA, Yusuke; KAWAMOTO, Tatsuya

Some cyclometalated palladium complexes were prepared by the redox reactions of disulfide-linked Schiff base ligands with tetrakis(triphenylphosphine)palladium complex. We found that the cyclometalated complexes undergo photooxidation reactions to afford the corresponding sulfinato complexes. This can be correlated with photosensitizing properties of cyclometalated palladium complexes.

Keywords : Palladium Complex; Cyclometalated Complex; Photosensitizer; Sulfinato Complex

Schiff塩基を含む数種のジスルフィド配位子とテトラキス(トリフェニルホスフェン)パラジウム錯体との反応により、いくつかの青色ないし緑色のシクロメタル化パラジウム錯体を合成した。空气中、これらの錯体に可視光線を照射することで対応する黄色のスルフィナト錯体が生成することを見出した(下図)。また、シクロメタル化パラジウム錯体存在下、アントラセン誘導体(9,10-dimethylanthracene)に可視光線を照射したところ、吸収スペクトルに変化が見られた。これは一重項酸素の形成を示唆するものである¹⁾。これらの結果から、この光酸化反応はシクロメタル化パラジウム錯体それ自身の光増感作用によって引き起こされたものと考えられる。なお、この反応においてスルフェナト錯体は観測されなかった。一方、シクロメタル化パラジウム錯体と同時に得られるシクロメタル化していないパラジウム錯体に対して、空气中、可視光線を照射したが、スルフィナト錯体の形成は認めなかった。



1) Prokop A. K.; Goldberg P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8014.

N-複素環カルベン (NHC) 六脚配位子による銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

(神奈川大理) ○両角 宗一郎・坂元 亮介・柳川 由樹・力石 紀子・野宮 健司

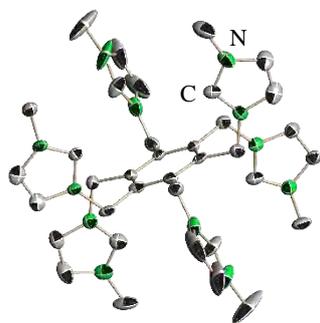
Synthesis, Molecular Structure and Antimicrobial Activities of Silver(I) Complexes with Hexapodal N-Heterocyclic Carbene Ligand (Kanagawa Univ. Faculty of Science)

○MOROZUMI, Soichiro; SAKAMOTO, Ryousuke; YANAGAWA, Yuki; CHIKARAISHI, Noriko; NOMIYA Kenji

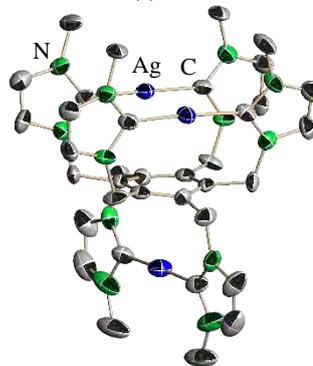
Reaction of hexakis(methylimidazolium)benzene hexa(tetrafluorophosphate) and silver oxide in acetonitrile gave a hexapodal N-heterocyclic carbene silver(I) complex, which was characterized by elemental analysis, TG/DTA, FT-IR, and solution ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy. Crystal and molecular structures of the complex were determined by single-crystal X-ray analysis and its antimicrobial activities evaluated by minimum inhibitory concentration.

Keywords : Silver(I) complex; Hexapodal N - heterocyclic carbene ligand; Crystal and molecular structures; Antimicrobial activity

当研究室では、ウェルナー型銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験を行ってきた。その抗菌活性スペクトルの広さは、配位供与原子との結合の強さに強く依存し、配位子交換性により説明されてきた。¹⁾ さらに、ホスファン配位子より強い結合を形成する NHC を配位子とした銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性試験も行われており、二核 NHC 銀(I)錯体には構造-活性相関が見出されている。²⁾ 本研究では、ヘキサキス(プロモメチル)ベンゼンと1-メチルイミダゾールをアセトニトリル中で反応させ NHC 六脚配位子前駆体ヘキサキス(メチルイミダゾリウム)ベンゼン ヘキサ(フルオロホスフェイト) (Fig. 1, **Ligand 1**) を合成し、**Ligand 1** と酸化銀をアセトニトリル中で反応させることで、N-複素環カルベン (NHC) 六脚配位子による銀(I)錯体 (Fig. 2, **Complex 1**) を合成した。キャラクタリゼーションは、CHN 元素分析、TG/DTA、FT-IR、 ^1H , ^{13}C NMR により行い、単結晶 X 線構造解析によって分子構造を決定し、抗菌活性を MIC($\mu\text{g}/\text{mL}$) により評価した。分子構造は、三核銀(I)錯体であり、3 つの Ag のどれもが C-Ag-C 結合を有し、2 つが Ag \cdots Ag 相互作用、1 つが単核錯体のような構造を有していた。抗菌活性試験の結果、バクテリア 4 種、酵母 1 種、カビ類 1 種に対して抗菌活性を示した。それは NHC による二核銀(I)錯体の構造-活性相関で説明される。



(Fig. 1) **Ligand 1**



(Fig. 2) **Complex 1**

1) K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama A., *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, RSC, Chapter 7, 156 (2014).

2) 両角 宗一郎、坂元 亮介、柳川 由樹、力石 紀子、野宮 健司 第 5 回 CSJ 化学フェスタ P1-057 (2015).

バナジウム(V) または バナジウム(IV) を導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートの合成と分子構造

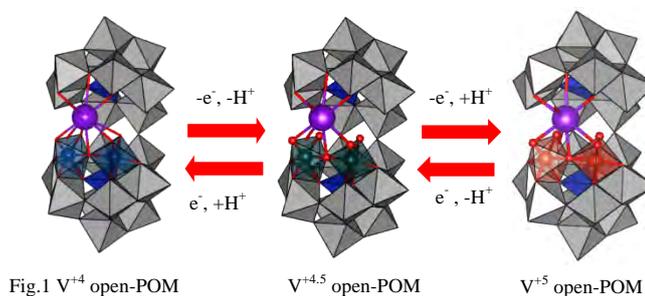
(神奈川県) ○井上 雄介・松永 諭・野宮 健司

Syntheses and molecular structures of the open-Dawson polyoxometalates containing vanadium (V or IV) (Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ○INOUE, Yusuke; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

The open-Dawson polyoxometalate (POM) is dimerized species of the tri-lacunary Keggin POM, $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ linked by only two W-O-W bonds. The open pocket of the open-Dawson POMs can accommodate multiple metals, and therefore, this class of POMs constitute a promising platform for the development of metal-substituted-POM-based materials and catalysis. We successfully synthesized three open-Dawson POMs containing vanadium ions with various valence state. Single-crystal X-ray analyses revealed that the three open-Dawson POMs containing vanadium were isostructural regardless of the valence of metals. These results suggest that the reversible conversion of redox properties without structural change will be possible.

Keywords : Polyoxometalate; Vanadium; X-ray crystallography; Open-Dawson type polyoxometalate; Redox properties

2 つの Keggin 型三欠損種 $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ が 2 本の W-O-W 結合のみで連結した open-Dawson 型 POM が報告されている。¹⁾ この POM の開口部には複数の金属を導入でき、従来の金属イオンとの反応において偶然性にとらわれない分子構築が可能となる。本研究では、それぞれ V^{+5} 、 V^{+4} 、 $\text{V}^{+4.5}$ を含む 3 つの open-Dawson 型 POM (Fig.1) を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、3 つの open-Dawson 型 POM は開口部にバナジウムが 2 つ導入された構造であった。バナジウムの BVS 計算値が V^{+5} open-POM²⁾ では約 5、 V^{+4} open-POM では約 4、 $\text{V}^{+4.5}$ open-POM では約 4.5 となった。また、UV-vis より $\text{V}^{+4.5}$ open-POM にのみ長波長側に IVCT が観測されているため混合原子価であり、Robin-Day の分類では、クラス II か III であると考えられる。3 つの open-Dawson 型 POM すべてが open-Dawson ユニットにバナジウム 2 つを導入した等構造で得られたので open-Dawson 型 POM の間で酸化還元が可能であることを示している。



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

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

Ca²⁺ イオンで架橋された新規チタン三置換 Dawson 型ポリ酸塩三量体の分子構造

(神奈川大理) ○星野 貴弘・松木 悠介・野宮 健司

Molecular structure of novel trimeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate bridged by Ca²⁺ ions (Fac. Sci. Kanagawa Univ.) ○HOSHINO, Takahiro; MATSUKI, Yusuke; NOMIYA, Kenji

Novel trimeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate (POM) bridged by Ca²⁺ ions was obtained by a reaction in aqueous media of monomeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson POM with CaCl₂ and characterized by complete elemental analysis, TG/DTA, single-crystal X-rays structure analysis, FT-IR, and ³¹P NMR.

Keywords : Monomeric, tri-titanium(IV)-substituted species, Dawson polyoxometalate (POM), Trimeric POM bridged by Ca²⁺ ions, Single-crystal X-rays structure analysis

1. 緒言 当研究室では、Dawson 型ポリ酸塩の三欠損種にチタン(IV)3 つが組み込まれたチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩の架橋あり四量体 (**Fig. 1, T-1**) が合成されている。¹⁾ **T-1** を塩基で加水分解することで、チタン(IV)三置換単量体 (**Fig. 2, Monomer**) が得られる。²⁾

しかし、これまでに **Monomer** の構造解析はされていない。本研究では、**Monomer** の合成と結晶化を目的としたが、**Monomer** は得られず、今までにない新規化合物 (**Trimer**) が得られたため報告する。キャラクタリゼーションは FT-IR、全元素分析、TG/DTA、単結晶 X 線構造解析、³¹P NMR で行った。

2. 実験・結果・考察 pH11.0 に調整した塩基性水溶液に、pH10.7~11.0 を保ちながら **T-1** を溶解した水溶液をゆっくり加え、濃縮し、ろ過後、KCl と CaCl₂ を加え、湯浴上 (90 °C) で加熱し、放冷後、2 日間スローエバポレーションすることで無色透明板状結晶を収率 72.0 % で回収した。

単結晶 X 線構造解析の結果、構造は **Monomer** 3 つが Ti-O-Ti 結合で縮合し、Ca²⁺ イオン 4 つで架橋された三量体構造であり (**Fig. 3, Trimer**)、CO₃²⁻ イオンが Ca²⁺ イオン 3 つを架橋していた。この三量体は今までに構造解析された例はない。FT-IR の結果、679 cm⁻¹ 付近に Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測された。また、1450 cm⁻¹ 付近に C-O 結合に基づく振動バンドが観測された。TG/DTA から組成を “K₃Ca₁₁[(P₂W₁₅Ti₃O₆₁)₃Ca(OH₂)₃{Ca(OH₂)₂}₃-(μ₃-OH)(CO₃)]·60H₂O” と推定した。現在全元素分析を依頼中である。

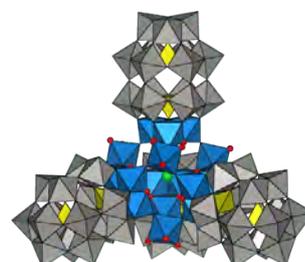


Fig.1 [P₂W₁₅Ti₃(OH)₃O₅₉]₄{Ti(OH₂)₃Cl}²¹



Fig.2 “[P₂W₁₅Ti₃O₅₉(OH)₃]⁹⁻”

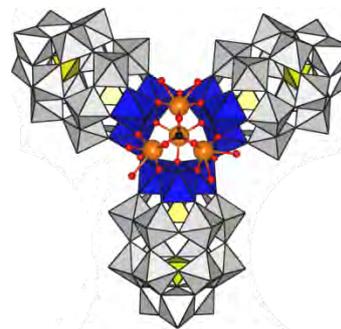


Fig.3

1) Y. Sakai, et. al., *Chem. Eur. J.*, **9**, 4077 (2003).

2) Y. Sakai, et. al., *Inorg. Chem.*, **50**, 6575 (2011).

アルカリ土類金属イオンを対カチオンに用いたチタン(IV)二置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の多量化

(神奈川大理) ○増田佳奈・松永諭・野宮健司

Oligomerization of Di-Ti(IV)-substituted Dawson Polyoxometalate Monomer with Alkaline-Earth Metal Cations

(Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○MASUDA, Kana; MATSUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

Dimeric species of di-titanium(IV)-substituted Dawson POM was formed by adjusting pH to 4.0 of the solution containing the monomer using barium hydroxide.

Keywords : Dawson Polyoxometalate, Di-titanium-substituted monomer, Oligomerization, ^{31}P NMR, X-ray crystallography

緒言 ポリ酸塩 (POM) の自己集積化に基づく多量化により、多段階酸化還元能を有する機能性ナノ構造体を構築することが可能である。そのため POM 多量体の合理的な設計・合成は、ナノサイエンスに向けて極めて重要なテーマと言える。Dawson 型 POM 六欠損種 $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ と TiCl_4 から合成した Ti(IV)二置換 Dawson 型 POM 単量体 $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2(\text{OH})_4\text{O}_{58}]^{6-}$ (**Monomer**) を pH 4 にて多量化する際、対カチオンであるアルカリ金属イオンのイオン半径に応じて構造の異なる多量体が生成することを明らかにした。¹⁾ Li^+ , Na^+ の場合は **Monomer** のまま変化しないが、 K^+ , Rb^+ の場合、**Monomer** が Ti-O-Ti 結合で環化した環状四量体 $\text{K}_{32}[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{60})_4(\mu\text{-O})_4]$ (**Cyclic tetramer**) および環状六量体 $\text{Rb}_{48}[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{60})_6(\mu\text{-O})_6]$ (**Cyclic hexamer**) がそれぞれ生成することを明らかにした。²⁾ 本研究では、アルカリ土類金属イオンを対カチオンに用いて **Monomer** の多量化を行い、対カチオンのイオン半径や電荷が多量体構造に与える影響を調べた。 Ba^{2+} により二量体が得られた。

実験・結果・考察 10 M 塩酸溶液中で Dawson 型 POM 六欠損種と TiCl_4 をモル比 1 : 10 で反応させることで、

K-Monomer を得た (収率 25.0 %) 後、陽イオン交換樹脂で対カチオンを H^+ に交換し $\text{H}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2(\text{OH})_4\text{O}_{58}]$ (**H-Monomer**) を合成した。**H-Monomer** の水溶液を $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) で pH 4.0 に調整した結果、対カチオンが Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} の場合、

一週間以上経過後も **Monomer** のままであった。一方、対イオンが Ba^{2+} の場合に得られた無色針状結晶の X 線構造解析の結果、**Monomer** が 1 つの Ti-O-Ti 結合で二量化し、もう一方の Ti(IV) サイトが Ti-OH の二量体 $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2(\text{OH})\text{O}_{60})_2(\mu\text{-O})]^{16-}$ (**Dimer**) であることが明らかとなった。

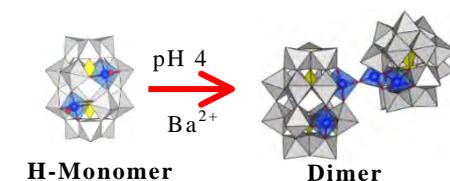


Fig. 1 対カチオンが Ba^{2+} の場合の **Monomer** の多量化

1) 増田佳奈, 大竹敦史, 長田宏紀, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第94春季年会, 2PB-010 (2014)

2) 増田佳奈, 松永諭, 野宮健司, 日本化学会第5回CSJ化学フェスタ, P4-022 (2015).

シランカップリング剤を用いた open-Dawson 型ポリオキソメタレートへの有機官能基の導入

(神奈川大理) ○吉水 巧巳・井上 雄介・松永 諭・野宮 健司
Introduction of the organic functional groups to open-Dawson Polyoxometalate using silane coupling reagent (Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○YOSHIMIZU, Takumi; INOUE, Yuusuke; MATHUNAGA, Satoshi; NOMIYA, Kenji

Polyoxometalate (POM)-based inorganic-organic hybrid compound was synthesized by incorporating organic chains having terminal thiocyanate groups into the open pocket of open-Dawson polyoxometalate. The molecular structure was determined by X-ray crystallography.

Keywords : Open-Dawson polyoxometalate; Organosilyl Group; Inorganic-Organic Hybrid Compound; Thiocyanate Group;

近年、open-Dawson 型ポリオキソメタレート (POM) $[\{K(H_2O)_4\}_2\{K(H_2O)\}_\alpha\alpha-Si_2W_{18}O_{66}]^{13-}$ (**1**, Fig.1) が報告されており、その開口部に種々の金属原子を導入出来ることが知られている。一方、シランカップリング剤により有機分子を欠損型 POM の欠損部位に担持した POM が知られているが、²⁾ open-Dawson 型 POM の開口部もシランカップリング剤により有機分子の担持が期待できる。これにより open-Dawson 型 POM 上での金属錯体の形成や他の機能性分子との連結など高次構造体の構築が期待される。当研究室では open-Dawson 型 POM の開口部にフェニル基及びカルボキシ基を担持した無機-有機ハイブリッド型 POM の $[K\{K(H_2O)_4\}\{K(H_2O)_3\}\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\{O(SiR)_2\}]^9$ (R = Ph, $((CH_2)_2COOH)$) の合成、構造解析に成功している。³⁾

本研究では open-Dawson 型 POM の開口部に新たな末端官能基の導入を目的とし **1** と 3-チオシアナトプロピルトリエトキシシランとの反応からチオシアナト基を担持させた open-Dawson 型 POM の $[K\{K(H_2O)_5\}\{K(H_2O)_3\}\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\{O(Si(CH_2)_3SCN)_2\}]^9$ (**2**, Fig.2) の合成、構造解析に成功した。X 線構造解析の結果から開口部に有機鎖を介して末端にチオシアナト基を有する無機-有機ハイブリッド型 POM であることが明らかになった。

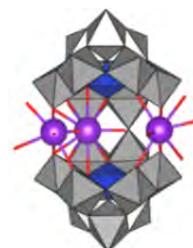


Fig.1,

Molecular structure

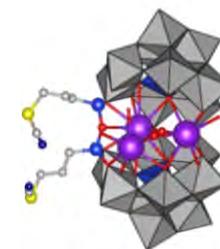


Fig.2,

Molecular structure

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

2) C. N. Kato, K. Kasahara, K. Hayashi, T. Yamaguchi, W. Hasegawa and K. Nomiya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4834, (2006).

3) 原 大地, 井上 雄介, 松永 諭, 野宮 健司, 日本化学会第 95 春季年会, 2015, Abstr., 1PB-003.

Zr (IV) 含有ポリ酸塩 (POM) をルイス酸触媒 とした含水混合溶媒中での向山アルドール反応

(神奈川大理) ○船越 敦匡・一ノ瀬 智弘・高倉 章・野宮 健司

Mukaiyama aldol reaction in aqueous media catalyzed by Zr(IV)-containing polyoxometalates as Lewis acid (Fac. Sci., Kanagawa Univ.) ○FUNAKOSHI, Atsuki; ICHINOSE, Tomohiro; TAKAKURA, Akira; NOMIYA, Kenji

Abstract : Mukaiyama aldol reaction in aqueous media catalyzed by tetra Zr(IV) cluster-containing Keggin and Dawson POMs as Lewis acid was examined. High *anti*-selectivity of the products using various F-containing aldehydes was observed.

Keywords : Zr(IV)-containing Keggin and Dawson polyoxometalates (POMs); Mukaiyama aldol reaction; Aqueous media system; High *anti*-selectivity; F-containing aldehydes

緒言 当研究室ではこれまでに種々の Zr^{IV} 含有ポリ酸塩 (POM) を触媒とした含水混合溶媒中での向山アルドール反応 (Scheme 1.) を行い、その触媒活性を検討してきた。

1) これらの反応は同じルイス酸触媒機構に基づいていると思われる。本研究では触媒に種々の Zr^{IV} 含有 Keggin 型及び Dawson 型 POM を用い、反応基質に含フッ素アルデヒドを用いた触媒反応を行い、*anti*, *syn* 選択性を検討した。

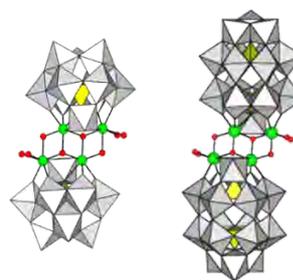
方法 触媒として $[\{Zr_4(H_2O)_4(\mu-OH)_2(\mu_3-O)_2\}(\alpha-1,4-PW_{10}O_{37})_2]^8-$ (1) 又は $[\{Zr_4(H_2O)_4(\mu-OH)_2(\mu_3-O)_2\}(P_2W_{16}O_{59})_2]^{14-}$ (2) 12.5 μ mol, 反応基質としてベンズアルデヒド又は含フッ素アルデヒド 0.5

mmol, (Z)-1-フェニル-1-トリメチルシロキシプロパ-1-エン 0.5 mmol を用いた向山アルドール反応を行い、反応基質と POM 間の相互作用が *anti*, *syn* 選択性、活性に及ぼす影響を調べた。

結果・考察

触媒反応の結果を (Table 1.) に示す。ベンズアルデヒドを反応基質に用いた場合、どちらの触媒 (Na-(1), Li-(2)) でも *anti*, *syn* 比は約 85 : 15 となった。また、含フッ素アルデヒド

(Entry 3, 4, 6) に変更することでどちらの触媒でも *anti* : *syn* 比は約 93 : 7 となった。これは基質内のフッ素原子と触媒の Zr-サイトに配位している H₂O の水素原子間の水素結合によりアルデヒドが固定され、シリルエノールエーテルの求核攻撃する方向が限定されたためであると考えられる。Entry 2 からは、フッ素原子の置換位置 (3,5-位対 2,6-位) も *anti* 選択性に影響を及ぼすことがわかる。これらのことから、ベンズアルデヒドに導入する置換基が Zr-サイトの H₂O と相互作用し、活性だけでなく *anti*, *syn* 比も変化することが示唆された。



Keggin POM (1) Dawson POM (2)

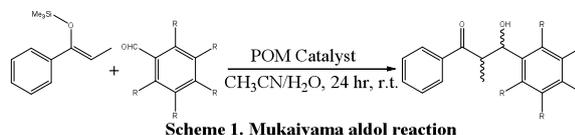


Table 1. Results of catalytic reactions

Entry	Catalysts	Substrates	Conversion (%)	TON	<i>anti</i> : <i>syn</i> ratio
1	Na-(1)	benzaldehyde	64.0	25.6	84.8 : 15.2
2	Na-(1)	3,5-difluorobenzaldehyde	82.2	33.0	88.8 : 11.2
3	Na-(1)	2,6-difluorobenzaldehyde	84.2	33.4	92.8 : 7.2
4	Na-(1)	2,4,6-trifluorobenzaldehyde	75.1	30.1	93.2 : 6.8
5	Li-(2)	benzaldehyde	20.0	8.0	87.5 : 12.5
6	Li-(2)	2,6-difluorobenzaldehyde	26.2	10.4	93.2 : 6.8

Reaction conditions : catalysts 12.5 μ mol, substrates aldehyde 0.5 μ mol, r.t., 24 hr, acetonitrile/water = 4.5 mL : 2.0 mL mixed solvent

1) K. Nomiya, K. Ohta, Y. Sakai, T. Hosoya, A. Ohtake, A. Takakura and S. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 800 (2013).

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

(神奈川大院工) ○和泉 崇・中澤 順・引地 史郎

Alkane Oxygenation Catalysis of Nickel Complexes with Oxazoline-based Bidentate and Tridentate Ligands (Graduate School of Engineering, Kanagawa University) ○IZUMI, Takashi; JUN, Nakazawa; HIKICHI, Shiro

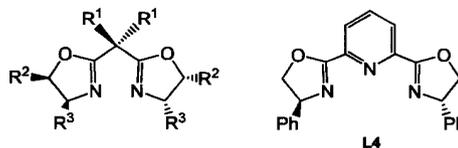
In recent years, efficient catalyses of various nickel complexes have been reported toward selective alkane hydroxylation with *m*CPBA. Our mechanistic investigations have revealed that the O-O bond hemolysis of a Ni-*m*CPBA adduct yields an active Ni-O species and following oxygen atom transfer to aliphatic C-H groups proceeds within the coordination sphere of the nickel centers. In this study, applicability of a series of oxazoline-based ligands L1~L4 as the supporting ligand of nickel catalysts for the selective alkane hydroxylation with *m*CPBA has been investigated.

Cyclohexane was employed as a model substrate and the catalytic activities of the generated nickel complexes were examined. The activities of the L1-based catalysts depended on the X of the Ni(II) salt precursors and the order of activities according to the type of X was Br > OAc >> BF₄ ~ 0. Also, the structures of the ligands affected the catalytic activities. The order of the ligand-dependent activities were L1 > L2 > L4 > L3.

Keywords : Chiral bisoxazoline ligand; Ni complex; Alkane oxidation; *m*CPBA

近年、様々なキレート配位子を有する Ni 錯体が *m*CPBA を酸化剤とするアルカン水酸化反応に高い触媒活性を示すことが報告されている¹⁾。当研究室では、このアルカン水酸化反応の機構解析に取り組み、反応中間体である Ni(II)-acylperoxo 錯体の検出に成功するとともに、その O-O 結合開裂により生じる Ni-O•種が直接アルカンに酸素を添加しているものと推定した²⁾。本研究では、様々な有機合成反応に活用されているビスオキサゾリン配位子を有する Ni 錯体触媒について、*m*CPBA を酸化剤とするアルカン酸化反応に対する適用性を検討した。

ビスオキサゾリン配位子 L1~L4 に Ni(II)塩(NiX₂; X = Br, OAc, BF₄)を作用させることで *in situ* で発生させた錯体触媒について、酸化剤に *m*CPBA、シクロヘキサンをモデル基質として、触媒活性のスクリーニングを行った。L1 と NiX₂ を 1 : 1 としたときの 308 K における触媒活性を比較した場合、X の種類に応じた活性の序列は Br > OAc >> BF₄ ~ 0 であった。そこで X = Br として配位子が異なる触媒の活性を比較したところ、配位子に応じた序列は L1 > L2 > L4 > L3 であった。



L1: R¹ = Me, R² = H, R³ = Ph

L2: R¹ = H, R² = R³ = Ph

L3: R¹ = Me, R² = H, R³ = *i*Pr

- 1) (a) S. Itoh *et al.* *Dalton Trans.* **2007**, 1120; (b) M. Palaniandavar *et al.* *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9413.
2) S. Hikichi, J. Nakazawa *et al.* *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3346; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6010.

ビスオキサゾリンを配位子とする固定化 Ni 錯体触媒の開発とそのアルカン酸化触媒活性

(神奈川大院工) ○酒巻 健吾・中澤 順・引地 史郎

Development of immobilized nickel complex catalyst based on bisoxazoline ligand and their catalytic activities toward alkane oxidation (Graduate School of Engineering, Kanagawa University) ○Kengo Sakamaki, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

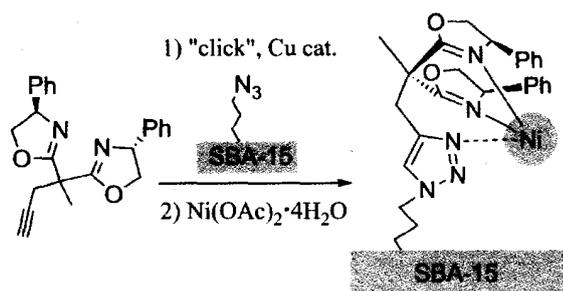
Heterogeneous immobilized metalcomplex catalysts have been attracted because of their reusability. We have developed immobilized complex catalysts by using the click reactions between chelate ligands and azidopropyl-functionalized mesoporous silicas¹⁾. And then, by employing chiral ligand units, we expected that immobilized complex catalysts would be adaptable to asymmetric oxidation of alkanes. In this work, we synthesized immobilized complex catalysts based on chiral bisoxazolines that have been employed as ligands of complexes for asymmetric reactions. Their catalytic activity was examined by cyclohexane oxidation with *m*CPBA. As a result, we found that immobilized complex catalysts based on bisoxazolines have high activity and alcohol selectivity at 35 °C like homogeneous model complexes.

Keywords : Immobilized complex catalyst; Bisoxazoline; Mesoporous silica; Alkane oxidation

錯体触媒を固体担体に固定した不均一系固定化錯体触媒は、均一系錯体触媒と比較して容易に再利用可能であることから活発に研究されている。我々は、錯体触媒の支持配位子をアジド基修飾メソポーラスシリカ担体にクリック反応を用いて固定することで、固定化錯体触媒を合成することを試みてきた¹⁾。そして、*m*CPBA を酸化剤としたアルカン水酸化反応に活性な固定化 Ni 錯体触媒の bis(2-pyridylmethyl)amine 配位子ユニットを、様々な不斉合成反応の配位子として用いられるビスオキサゾリン (BOX) ユニットにすることで不斉酸化にも適応可能な固定化錯体触媒が合成可能となると考えた。

本研究では、プロパルギル基を有する BOX とアジド基修飾メソポーラスシリカをクリック反応により連結し、Ni 金属塩を作用させることで固定化 Ni 錯体触媒を合成した。アルカン不斉酸化反応の予備検討として *m*CPBA

を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応を行った結果、35°Cにおいて高い酸化活性・アルコール選択性を示した。均一系モデルであるトリアゾリル基を有する BOX を配位子とした Ni 錯体と同程度の触媒活性を示したことから、シリカ担体表面上に Ni 錯体が形成していると推定される。



1) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1191.

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

(神奈川大工) ○西浦 利紀・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

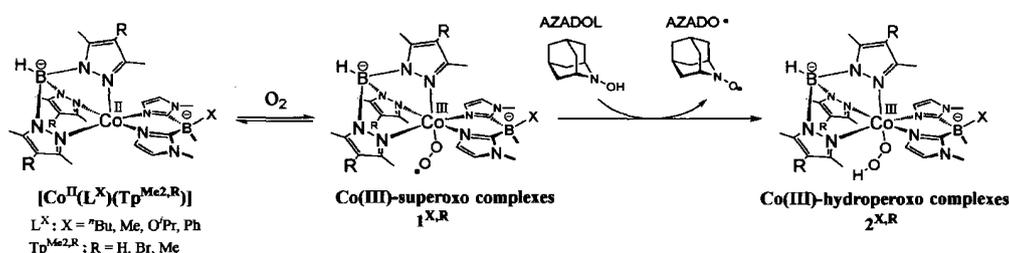
Ligand substituents effects on formation and reactivity of mononuclear cobalt(III)-superoxo and hydroperoxo complexes (Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

○NISHIURA, Toshiki; CHIBA, Yosuke; NAKAZAWA, Jun; HIKICHI, Siro

Mononuclear cobalt(III)-superoxo complexes with bidentate bis(imidazolyl)borates (L^X) and tridentate hydrotris(pyrazolyl)borates ($Tp^{Me2,4R}$) have been characterized successfully. These cobalt(III)-superoxo species react with a H-atom donating reagent AZADOL to give the cobalt(III)-hydroperoxo complexes, which are characterized by UV-vis, ESR, and resonance Raman. We have investigated substituent effects of the ligands (L^X and $Tp^{Me2,4R}$) toward reaction rates of cobalt(II) precursor with O_2 as well as the cobalt(III)-superoxo complexes with AZADOL. When L^{Ph} is employed, steric hindrance around the O_2 binding site becomes low and the formation rates of the cobalt(III)-superoxo and hydroperoxo complexes are increased. The electronic nature of R of $Tp^{Me2,4R}$ also affects the formation rates of the superoxo and hydroperoxo species. An electron-donating Me substituent accelerates the formation of the superoxo complex, whereas an electron-withdrawing Br substituent increases the formation rate of the hydroperoxo complex.

Keywords : Cobalt Complex; Superoxo Complex; Hydroperoxo Complex; Reaction Rate

当研究室では2座窒素配位子であるイミダゾリルボレート (= $[B(Im^{N-Me})_2Me(X)]^-$; L^X : X = OiPr, Me, nBu, Ph) と、3座窒素配位子であるトリスピラゾリルボレート (= $[HB(Pz^{Me2,4R})_3]^-$; $Tp^{Me2,4R}$: R = Me, H, Br) からなる単核 Co(II)錯体と酸素分子との反応で生じる単核 Co(III)- O_2 錯体($1^{X,R}$)の同定に成功している¹⁾。本研究では $1^{X,R}$ と水素原子供与体と反応させる事で生じる Co(III)-OOH錯体($2^{X,R}$)の同定に成功した。更に、 $1^{X,R}$ と $2^{X,R}$ の生成速度が、 L^X および $Tp^{Me2,4R}$ 上の置換基 X, R に依存していることを見出した。コバルト中心の酸素結合部位の周辺に広い空間を与える X = Ph の場合に錯体 1, 2 とともに生成速度が大きかった。一方、電子的特性の制御に寄与する R として電子吸引基である Br を導入した場合、 O_2 錯体 1 の生成速度は低下するのとは対照的に OOH錯体 2 の生成速度は向上した。



1) 西浦 利紀、千葉 洋輔、中澤 順、引地 史郎 日本化学会第 95 回春季年会 2015 年 3 月

Efficient Decomposition of a New Fluorochemical Surfactant: Perfluoroalkyl Disulfonate to Fluoride Ions in Subcritical and Supercritical Water

(Faculty of Science, Kanagawa University)

○HORI, Hisao; SAITO, Hiroki

Keywords: Surfactant; Fluorine; Alternative; Subcritical water; Decomposition

Perfluoroalkyl surfactants such as perfluoroalkyl sulfonates ($C_nF_{2n+1}SO_3^-$) and their derivatives have been used in surface treatment agents, emulsifying agents in polymer synthesis, fire-fighting foams, and so on because of their high surface-active effect, high thermal and chemical stability, and high light transparency. After it became clear that some of them, particularly, perfluorooctane sulfonate ($C_8F_{17}SO_3^-$, PFOS) persists and bioaccumulates in the environment, international legal measures regarding the production, use, and import and export of PFOS were implemented, and efforts to develop greener alternatives are advancing.¹

Perfluoroalkyl disulfonates ($^-O_3SC_nF_{2n}SO_3^-$) are among the alternatives developed, and are being introduced in electronics industry. If these new surfactants are to be widely used, waste treatment techniques will have to be established for them. Although they are likely to decompose more easily than corresponding perfluoroalkyl sulfonates because the former have two SO_3^- groups, no one has confirmed that they do in fact decompose more easily. If they could be decomposed to F^- ions by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for treatment of F^- ions could be used, whereby Ca^{2+} is added to the system to form environmentally harmless CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow the recycling of fluorine, the global demand for which is increasing.

Herein we report on the decomposition of a typical perfluoroalkyl disulfonate, $^-O_3SC_3F_6SO_3^-$, in subcritical and supercritical water, in the presence of an oxidizing agent (O_2) or an iron-based reducing agent (zerovalent iron or FeO), and the results are compared with results for a perfluoroalkyl sulfonate, $C_3F_7SO_3^-$, which is also used as a PFOS alternative surfactant. An effective methodology for the decomposition of the perfluoroalkyl disulfonate to F^- ions is presented.²

1) UNEP, Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives, Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the Work of its Sixth Meeting, **2011**. 2) Hori, H.; Saito, H.; Sakai, H.; Kitahara, T.; Sakamoto, T. *Chemosphere* **2015**, *129*, 27.

Visible-light Induced Decomposition of Monoethanolamine in Water with Graphitic Carbon Nitride

(Graduate School of Science, Kanagawa Univ.¹, AIST²)

○WACHI, Shohei¹; SANO, Taizo²; HORI, Hisao^{1,2}

Keywords : Monoethanolamine; Photocatalyst; Visible light; Decomposition

Recently, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), which can be easily prepared by heating of nitrogen-rich compounds at 500-650 °C, has received much attention because it can act as a photocatalyst for water splitting and NO oxidation, etc.¹

Herein we investigated the visible-light induced decomposition of monoethanolamine (MEA) in water by g-C₃N₄, which was prepared by condensation of melamine. Four kinds of g-C₃N₄, that is, as prepared sample from melamine (Std-g-C₃N₄), g-C₃N₄ obtained from hydrothermal treatment of Std-g-C₃N₄ (HT-g-C₃N₄), Pt-loaded HT-C₃N₄ and Ag-loaded HT-C₃N₄ (g-HT-C₃N₄-Pt and HT-C₃N₄-Ag, respectively, where the content of Pt or Ag was ~1 wt %), were used for the reactions.

Aqueous MEA was efficiently decomposed in the presence of each g-C₃N₄ by visible-light irradiation (>380 nm) under oxygen atmosphere (Fig. 1; Table 1, entry 1), while MEA showed almost no decomposition in the absence of either g-C₃N₄, oxygen, or light irradiation (Table 1, entries 2-4).

As decomposition products, NO₂⁻, NO₃⁻, and HCOOH were detected in the aqueous phase. Details on the products are shown at the presentation.

Table 1. Remaining MEA concentration under several combinations between catalyst (HT-g-C₃N₄), light irradiation, and added gas^a

Entry	HT-g-C ₃ N ₄	Light irradiation	Gas	Remaining MEA (mM) [ratio (%)]
1	present	present	O ₂	3.65 [72.5]
2	present	present	argon	4.85 [94.1]
3	present	none	O ₂	4.89 [94.8]
4	absent	present	O ₂	4.75 [96.6]

^a Reaction time, 17 h.

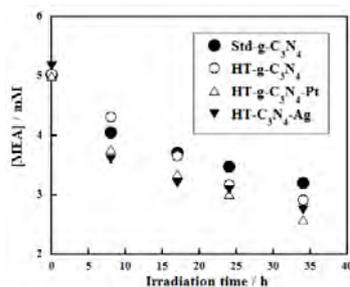


Fig. 1. Irradiation-time dependence of MEA concentration. The aqueous solution of MEA was irradiated (>380 nm light) in the presence of each g-C₃N₄ catalyst under O₂ atmosphere.

1) Sano, T. *et al.*, *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 6489.

Oxidative Decomposition of Fluoropolymer PCTFE Using Supercritical and Subcritical Water

(Graduate School of Science, Kanagawa University)

○FURUSAWA, Yuki; HORI, Hisao

Keywords: Fluorine; Decomposition; Supercritical water; Fluoropolymer

Owing to their high chemical and thermal stability, fluoropolymers, olefinic polymers in which some or all of the hydrogen atoms are replaced by fluorine atoms, are used in industrial equipment to impact corrosion resistance. Wider use of the fluoropolymers will require the establishment of waste treatment. These polymers can be incinerated. However, incineration requires high temperatures to break the strong C–F bonds, and the hydrogen fluoride gas that forms can damage the firebrick of an incinerator. Thus, in many cases, the wastes of these polymers are disposed of in landfills. If the polymers could be decomposed to F^- ions (that is, mineralized) by means of environmentally benign techniques, the well-established protocol for treatment of F^- ions could be used, whereby Ca^{2+} is added to the system to form CaF_2 , which is a raw material for hydrofluoric acid. Thus, the development of such a method would allow the recycling of the fluorine resource.

Herein we report on the decomposition of a typical fluoropolymer, poly(chlorotrifluoroethylene) (PCTFE, $-(CF_2CFCl)_n-$), by use of subcritical and supercritical water.¹⁻³ An effective methodology for the decomposition of PCTFE to F^- ions and details of the products (including gaseous minor species) are presented.

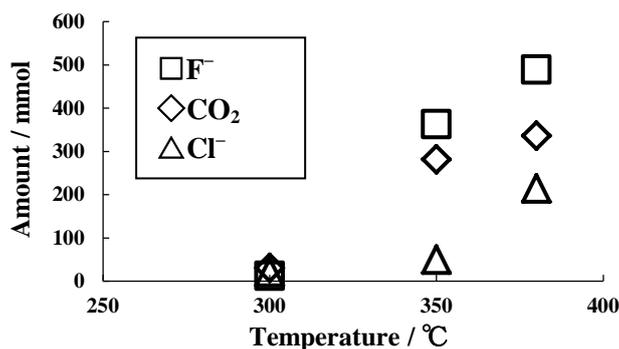


Figure 1. Temperature-dependences of the amounts of the main products from the decomposition of PCTFE in subcritical and supercritical water in the presence of O_2 .

1) Hori, H. *et al.*, *Ind. Eng. Chem.Res.* **2014**, *53*, 6934-6940; 2) Hori, H. *et al.*, *Ind. Eng. Chem.Res.* **2015**, *54*, 8650-8658; 3) Furusawa, Y.; Hori, H., 38th Fluorine Conference of Japan, P-07, September 2015, Tokyo.

生体内還元環境で脱保護される保護基の開発とプロオリゴヌクレオチドへの応用

○實吉尚郎, 池谷浩一, 近藤一彦, 日吉祐貴, 岡本到, 小野晶

神奈川県工学部、

Development of bioreductively sensitive protecting groups and its application to
pro-oligonucleotides

○Hisao Saneyoshi, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Yuki Hiyoshi, Itaru Okamoto, Akira Ono,
Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering,
Kanagawa University

Oligonucleotide derivatives such as antisense oligonucleotides and siRNAs have gained a lot of attention as potential chemotherapeutic agents. Their highly specific hybridization to mRNA can selectively inhibit gene expression. However naked oligonucleotides do not cross the cell membrane due to the polyanionic nature of phosphodiester back bones. One possible strategy to improve cellular uptake is a pro-drug concept that is the use of masking of negatively charged phosphodiester moieties by biodegradable protecting groups. In this study, we focused on the development of reduction activated protecting group and assessed deprotection properties in oligonucleotides.

核酸医薬は、オリゴヌクレオチドを基本骨格とする医薬品の総称である。しかしながら、オリゴヌクレオチド（合成核酸）は、糖-リン酸バックボーン上に多数の負電荷を有しており、細胞膜透過性が極めて低い問題点を抱えている。その解決策の一つにプロドラッグ型オリゴヌクレオチド（プロオリゴ）が知られている。プロオリゴは、リン酸ジエステル部位が生分解性保護基により保護されているため、核酸分解酵素に抵抗性を示す。また、負電荷を持たないため非極性の細胞膜を透過する。細胞膜透過後は、細胞内に存在する各種トリガーにより保護基が除去され遊離の核酸分子を放出する。本研究では、細胞内環境の一つである低酸素な還元環境に注目したリン酸ジエステル部位の保護基を設計、合成しその有用性を検討したことを報告する。

光応答性 α -ハロアルデヒドを導入したアンチセンス核酸の開発と

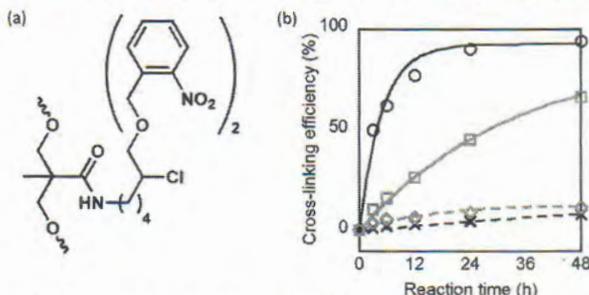
生細胞内での翻訳阻害能の評価

○杉原 悠太¹・中田 有紀¹・山吉 麻子^{2,3}・村上 章⁴・小堀 哲生¹ (¹京工織大院工学科学、²京大白眉センター、³京大院理学、⁴京薬科大)

Development of photoresponsive oligonucleotides having a caged α -haloaldehyde group and their translational inhibition effects in HeLa cells. (¹Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, ²The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University, ³Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, ⁴Kyoto Pharmaceutical University) SUGIHARA, Yuta¹; NAKATA, Yuki¹; YAMAYOSHI, Asako^{2,3}; MURAKAMI, Akira⁴; KOBORI, Akio¹

遺伝子上に生じた点突然変異は機能不全タンパク質を発現し、がんなどの重篤な疾患につながる事が知られている。現在、点突然変異遺伝子の発現を選択的に制御できる分子として、光照射下で標的核酸と共有結合を形成する光架橋性アンチセンス核酸が注目されている。我々は、アデニンやシトシンと選択的に反応する α -クロロアルデヒドを、2-ニトロベンジルアセタール基で保護した ${}^{pro}PCA$ (propanediyl-backboned photoresponsive α -chloroaldehyde)誘導体を導入したオリゴ核酸(${}^{pro}PCA$ -ODN)を合成した。

${}^{pro}PCA$ -ODN と標的 ORN(N) の二重鎖に 1 分間 UV 光を照射した後、生理的条件下で 2 日間反応させた。変性 PAGE による解析の結果、 ${}^{pro}PCA$ -ODN は、ODN(A)、ODN(C) と選択的に反応することが分かった。さらに、生細胞中 UV 光照射下において、翻訳阻害能を有することが分かった。



(a) The structure of ${}^{pro}PCA$ -ODN. (b) Time course of photo-cross-linking reactions of ${}^{pro}PCA$ -ODN with ORN(N). ORN(A) (○; black solid line), ORN(U) (×; black broken line), ORN(G) (◇; gray broken line), ODN(C) (□; gray broken line).

2C-08

4-ニトロベンジル基で保護されたチミン残基を有するオリゴヌクレオチドの合成とニトロレダクターゼによる脱保護

○日吉 祐貴¹・小野 晶¹・實吉 尚郎¹ (¹神奈川大工)

Bio-reductive deprotection of 4-nitrobenzyl group on thymine in oligonucleotides (¹ Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University) Yuki, Hiyoshi; Akira, Ono; Hisao, Saneyoshi

近年、局所的に進行した固形癌に特有の性質である低酸素環境で活性化される薬剤 (プロドラッグ) の開発が注目されている。本研究では、チミン残基に 4-ニトロベンジル基が結合したオリゴヌクレオチドの、低酸素環境で活性化されるプロドラッグ型核酸医薬品への利用を検討した。4-ニトロベンジル結合オリゴヌクレオチドは、ベンジル基の立体障害により塩基対が不安定化されるので、ターゲット RNA と二重鎖を形成しない。還元環境 (癌細胞) に入ると、ニトロ基がアミノ基に還元されることで除去され、ターゲット RNA と安定な複合体を形成すると期待した。

ベンジル保護チミジンの DNA モノマーユニットを用いて、4-ニトロベンジル結合オリゴヌクレオチドを合成した。ベンジル保護オリゴヌクレオチドを NADH 存在下、ニトロレダクターゼ (大腸菌由来) とインキュベートした。反応液を HPLC で分析したところ、保護体のピークが消失し、ベンジル基の除去された天然型オリゴヌクレオチドのピークが観測された。

また、ベンジル保護オリゴヌクレオチドと相補鎖の形成する二重鎖の熱安定性を熱変性法で調べたところ、4-ニトロベンジル基の導入数が増加するにつれて二重鎖が不安定化されることが確認された。

まとめると、4-ニトロベンジル結合チミン残基を有するオリゴヌクレオチドは相補鎖と安定な二重鎖を形成しなかった。レダクターゼで処理し、ニトロ基がアミノ基に還元されることでニトロベンジル基が除去された。即ち、通常の細胞では活性を示さないが、癌細胞内の還元環境で脱保護されると標的核酸と二重鎖を形成し、癌細胞の増殖を抑制するという作用機構を期待させる結果が得られた。

A05

4-ニトロベンジル基で保護されたチミン残基を有する DNA の合成とニトロレダクターゼによる脱保護

(神奈川大工) ○日吉祐貴、小野 晶、實吉尚郎

【背景・目的】

核酸医薬とは、短鎖の核酸(オリゴヌクレオチド)を基本骨格とした医薬品の総称である。遺伝子に直接作用するという特性を活かし、本研究では癌細胞の特徴である還元環境での脱保護が期待される、4-ニトロベンジル基をチミン残基に導入した塩基部保護オリゴヌクレオチドを合成し、その性質を調べた。正常細胞では、ベンジル基の立体障害により、塩基対が不安定化されるのに対し、還元的環境では、ニトロ基がアミノ基に還元されることで脱保護され、安定な塩基対を形成すると期待した(Fig.1)。

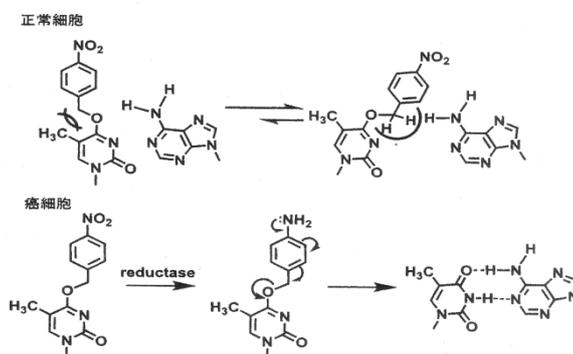
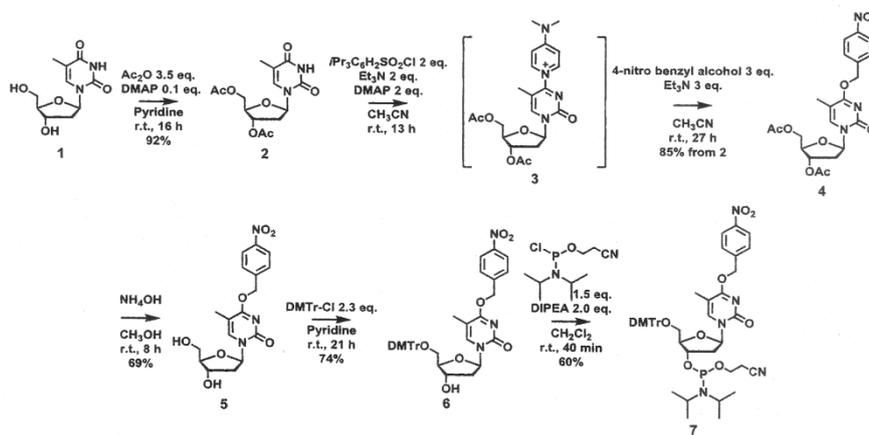


Figure 1. 細胞内還元条件下でのチミン保護体の脱保護と塩基対形成能

【実験方法・結果】

4-ニトロベンジル保護ヌクレオチドは Kröck らの報告[1]に準じて合成した(Scheme 1)。



Scheme 1

○ひよしゆうき、おのあきら、さねよしひさお

先の DNA モノマーユニットを用いて、塩基部保護オリゴヌクレオチドを合成した。

塩基部保護オリゴヌクレオチド (5'-TTXTT-3') を NADH 存在下、ニトロレダクターゼ(大腸菌由来)とインキュベートし、反応液を HPLC で分析した(Fig.2)。酵素添加後、速やかに基質のピークが消失し、保護基の除去されたチミジル酸 5 量体のピークが観測された。

また、塩基部保護オリゴヌクレオチドと相補鎖の形成する二重鎖の熱安定性を熱変性法で調べた。熱変性法とは、DNA の二本鎖構造の熱安定性を解析する一般的な手法である。

DNA 二本鎖を含む溶液の温度を徐々に上げていくと、その水素結合が切れ、二本鎖は一本鎖へと解離する。この DNA 二本鎖の解離が始まると、260 nm における吸光度(absorbance)は二本鎖から一本鎖へ解離するにつれて上昇する。この温度に対し、吸光度をプロットした曲線を融解曲線と呼ぶ。

二本鎖の 50%が解離した温度を融解温度(T_m)と呼び、一般的にこの T_m が高いほど二本鎖が安定であることを示し、逆に低いほど二本鎖が不安定であることを示している。

Figure 3 より、塩基部保護ヌクレオチドの導入数が増加するにつれて T_m が低下することが確認された。

今回合成した塩基部保護オリゴヌクレオチドは、ニトロレダクターゼにより、速やかに脱保護されることが確認された。また、塩基部保護基の立体障害により DNA 二本鎖の安定性が低下することも確認された。

以上二つの結果より、癌細胞内の還元環境で脱保護されると標的核酸と二重鎖を形成し、癌細胞に対し効果を発揮する核酸医薬の端緒となった。

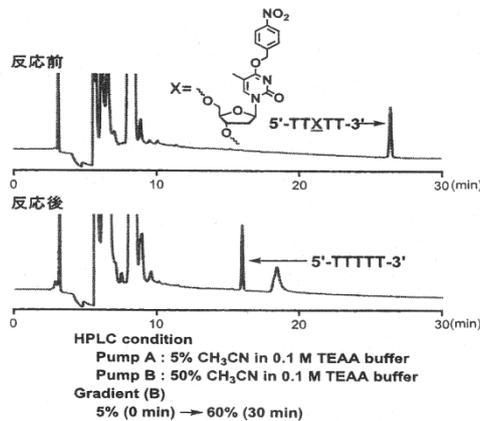


Figure 2. Nitroreductaseによる脱保護のHPLC分析

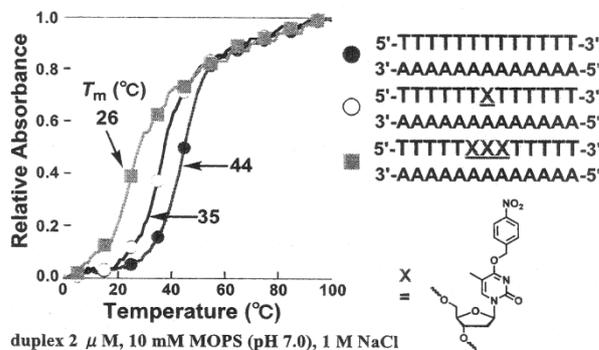


Figure 3. 熱変性プロファイル

【参考文献】

[1] Lenz Kröck, Alexander Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 471-473.

1PA-46

ホルムアミジナートイオンを架橋配位子とするロジウム二核錯体の構造および動的挙動における研究

(島根大院総理工¹・東邦大理²・関学大理³・神奈川大院理⁴) ☆井手 雄紀¹・池上 崇久¹・片岡 祐介¹・中村 幹夫²・吉岡 大輔³・御厨正博³・川本 達也⁴・半田 真¹

Structures and Dynamic Behavior of Rhodium Dinuclear Complexes with Formamidinate-bridged Ligands

(¹Shimane Univ.; ²Toho Univ.; ³Kwansei Gakuin Univ.; ⁴Kanagawa Univ.) Yuki IDE,¹ Takahisa IKEUE,¹ Yusuke KATAOKA,¹ Mikio NAKAMURA,² Daisuke YOSHIOKA,³ Masahiro MIKURIYA,³ Tatsuya KAWAMOTO,⁴ Makoto HANDA.¹

Abstract: Rhodium dinuclear complexes with *N,N'*-diphenylformamidinate ion (R_m -pf), and 1,5-cyclooctadiene (cod) or 2,5-norbornadiene (nbd), $[Rh^I(R_m\text{-pf})(cod)]_2$ and $[Rh^I(R_m\text{-pf})(nbd)]_2$ were prepared, characterized, and their crystal structures determined by the X-ray diffraction method. The dynamic behaviors in their solutions were investigated by dependence ¹H NMR spectra in CD₂Cl₂ solution under the low temperature condition.

【序論】 *N,N'*-ジフェニルホルムアミジナートイオン(R_m -pf)と1,5-シクロオクタジエン(cod)あるいは2,5-ノルボルナジエン(nbd)を配位子とするロジウム(I)二核錯体 $[Rh^I(4\text{-Me-pf})(cod)]_2$ (**1**)、 $[Rh^I(4\text{-Me-pf})(nbd)]_2$ (**2**)はランタン型二核錯体 $[Rh^{II}(R_m\text{-pf})_4]$ の合成の前駆体として知られているが、その結晶についての報告はなかった[1]。最近、我々は、**1**および**2**の合成を行い、結晶構造や性質を明らかにした[2]。Fig. 1に**1**の結晶構造を示す。本研究では、CD₂Cl₂溶液中、低温条件下で、**1**および**2**の温度可変¹H NMR測定を行い、溶液中における動的挙動を調べたので報告する。

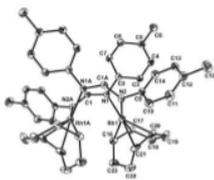


Fig. 1. Crystal structure of **1**.

【実験】ホルムアミジン(H(R_m -pf))とt-ブトキシドカリウムを含むトルエン溶液に、 $[Rh^I Cl(cod)]_2$ または $[Rh^I Cl(nbd)]_2$ を加え、室温で攪拌・濃縮後ヘキサンを加え静置することで、目的のロジウム二核錯体**1**と**2**をそれぞれ得た。温度可変¹H NMR測定により得られたスペクトルから線形解析を行い、活性化自由エネルギー値(ΔG^\ddagger 値)などのパラメータを算出した。

【結果】 Fig. 2に**1**のcod-CHの213~273Kにおける¹H NMRの実測スペクトル(a)と計算スペクトル(b)を示す。実測スペクトル(a)では、273Kで、2本のシグナルが観測されたが、213Kでは、シグナルが分裂し、4本のシグナルとして確認された。(b)の線形解析により各温度における速度定数(*k*)が決定され、 ΔG^\ddagger 値は51.2 kJ/mol (298 K)と算出された。同様に、**2**のnbd-CHの計算を行なった結果、 ΔG^\ddagger 値は43.4 kJ/mol (298 K)と算出され、**1**よりも約8 kJ/mol小さいことが明らかになった。この結果から、ロジウム(I)イオンに配位しているcodとnbdの立体障害性の違いが ΔG^\ddagger 値に影響を与えていることが示唆された。本発表では、¹H NMRによる実測と計算スペクトルを検討することで、溶液中における動的挙動のメカニズムを詳細に報告する。

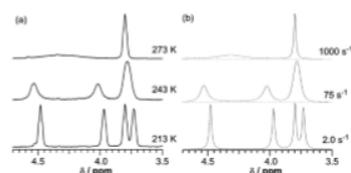


Fig. 2. ¹H NMR of (a) observed spectra and (b) calculated spectra for **1**, respectively.

【結果】 Fig. 2に**1**のcod-CHの213~273Kにおける¹H NMRの実測スペクトル(a)と計算スペクトル(b)を示す。実測スペクトル(a)では、273Kで、2本のシグナルが観測されたが、213Kでは、シグナルが分裂し、4本のシグナルとして確認された。(b)の線形解析により各温度における速度定数(*k*)が決定され、 ΔG^\ddagger 値は51.2 kJ/mol (298 K)と算出された。同様に、**2**のnbd-CHの計算を行なった結果、 ΔG^\ddagger 値は43.4 kJ/mol (298 K)と算出され、**1**よりも約8 kJ/mol小さいことが明らかになった。この結果から、ロジウム(I)イオンに配位しているcodとnbdの立体障害性の違いが ΔG^\ddagger 値に影響を与えていることが示唆された。本発表では、¹H NMRによる実測と計算スペクトルを検討することで、溶液中における動的挙動のメカニズムを詳細に報告する。

[1] P. Piraino et al., *J. Organomet. Chem.*, **224**,305(1982).
[2]井手ら, 第64回錯体化学討論会(東京), 1A4-06(2014).

1PA-47

ベンズアミジナート架橋ロジウム(II,III)二核錯体の磁気的性質における置換基効果

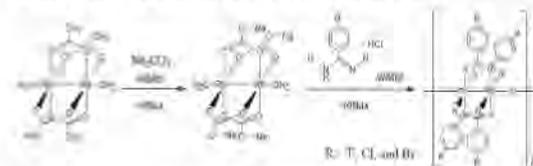
(島根大院総合理工¹・神奈川大院理²・関学大理工³)○三上 沙紀¹・片岡 祐介¹・川本 達也²・御厨 正博³・半田 真¹

Substituent Effects on Magnetic Properties of Benzamido-Bridged Dirhodium(II,III) Complexes (Shimane Univ.;²Kanagawa Univ.;³Kwansei Gakuin Univ.) Saki MIKAMI,¹ Yusuke KATAOKA,² Tatsuya KAWAMOTO,² Masahiro MIKURIYA,³ Makoto HANDA,¹

Abstract: One-dimensional halogen-bridged dinuclear metal complexes, $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ (bam = benzamido, X = Cl, Br, and I), which exhibit ferromagnetic interaction, were synthesized and characterized. Single crystal X-ray diffraction analyses have shown that their complexes have unique bent M-X-M angles (111 ~ 115°). Syntheses and characterizations of related dirhodium complexes coordinated with para-halogenated bam ligands, $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ (R = F, Cl, and Br), were also discussed.

【緒言】ハロゲンブリッジを有するパドルホイール型ロジウム(II,III)二核錯体は、一次元の MMX 型構造をとる事で知られている。興味深い点は、 $\angle\text{Rh-X-Rh}$ は架橋配位子や軸配位子により変化し、Rh-Rh 結合間の電子状態と鎖内の磁気的性質に影響を与える事である。最近我々は、ベンズアミジナート架橋ロジウム(II,III)二核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ (X = Cl, Br, and I)の合成及び構造解析に成功し、更には、鎖内に強磁性的相互作用が発現していることを明らかにした(図1参照)。本研究では、ベンズアミジナートの *p*-位にハロゲンが置換された配位子を用いて、 $\angle\text{Rh-X-Rh}$ の異なる錯体を合成し、構造と磁気特性について調査した結果を報告する。

【合成】以下のスキームで $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ (R = F, Cl, and Br)の合成を行い、単結晶 X 線解析で同定を行った。温度磁化率測定は、SQUID 磁束計を使用して測定した。



【結果と考察】 $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ を $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{X}]_n$ と同様の方法で合成したところ、MMX 型の結晶が得られた(図2参照)。単結晶 X 線構造解析の結果、 $\angle\text{Rh-Cl-Rh}$ は *p*-Br, *p*-Cl, *p*-F の順で広がり、それに伴い鎖内に存在する隣接したフェニル基(ベンズアミジナート)の π - π スタッキングの崩れが見られた。本発表では、 $[\text{Rh}_2(4\text{-R-bam})_4\text{Cl}]_n$ の合成、同定、及び磁化率測定の結果に関して、ポスターにて報告する予定である。

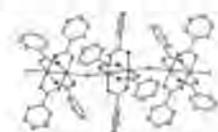


図 1. $[\text{Rh}_2(\text{bam})_4\text{Cl}]_n$ の結晶構造



図 2. $[\text{Rh}_2(4\text{-Br-bam})_4\text{Cl}]_n$ の結晶構造

1PE-16

NiSOD のモデル錯体の合成と触媒作用

(神奈川県大) O下平 峰・川本達也

Synthesis and Catalysis of Model Complex for Nickel-Superoxide Dismutase

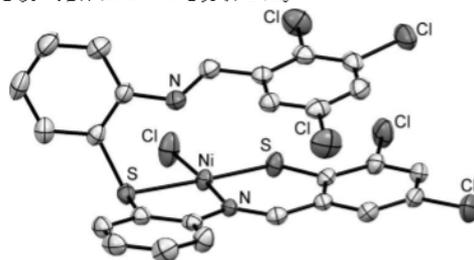
(Kanagawa Univ.) Takashi SHIMODAIRA, Tatsuya KAWAMOTO

Abstract: Several nickel complexes obtained by heating a Schiff base complex with chlorine atoms at 2,3,5-positions of the pendant phenyl groups have significantly different properties from one another. Here we report that the properties and the catalytic activity of a nickel(II) complex with the structure similar to reduced form of nickel-superoxide dismutase (NiSOD_{red}) that has a nitrogen atom closed to axial position of square-planar nickel center.

【緒言】ニッケル超酸化物不均化酵素 (NiSOD) は、中心金属の酸化還元反応 (Ni^{II}/Ni^{III}) によって超酸化物アニオン (O₂⁻) を過酸化水素 (H₂O₂) と分子状酸素 (O₂) へと不均化する金属酵素の一つである。この NiSOD は、ニッケル中心にチオラト硫黄が配位した、特異な配位環境を有している。還元型 NiSOD (NiSOD_{red}) と同様な Ni^{II}N₂S₂ 構造のモデル錯体が数多く合成され、それらの性質を比較することで、その触媒反応機構が検討されてきた。

これまでに私たちは、側鎖フェニル基の 2,6 位にフッ素原子を有する Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体の炭素-フッ素結合と炭素-窒素二重結合の開裂および炭素-窒素結合の形成によって得られたニッケル (III) 二核錯体に超酸化物アニオンを分子状酸素へと変換する触媒作用があることを明らかにした。一方、側鎖フェニル基の 2,3,5 位に塩素原子を有する Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体のトルエン溶液を加熱することにより、著しく性質の異なる数種類の錯体を得た。本会では、その中で平面正方形ニッケル中心のアキシャル位に窒素原子が近接した構造を有する、NiSOD_{red} と類似した配位環境にあるニッケル (II) 錯体の性質と触媒作用について調査した結果を報告する。

【実験】側鎖フェニル基の 2,3,5 位に塩素原子を有するベンゾチアゾリン配位子と酢酸ニッケル (II) から Schiff 塩基ニッケル (II) 錯体を合成した。この錯体をトルエン中で還流し、褐色沈殿と黒色濾液を得た。この沈殿をジクロロメタンに溶解し、濾液を結晶化させることで、目的の錯体 (下図) を単離した。この錯体を触媒、超酸化カリウムを基質として様々な溶媒中にて反応を行なった。その結果を前述のニッケル (III) 二核錯体の場合と比較するとともに、反応後の錯体についても分析した。



NiSOD_{red} と似た構造を有するニッケル (II) 錯体

2PA-35

シクロメタレート型パラジウム (II) 錯体の合成と水の光還元触媒作用

(¹神奈川大理¹・島根大院総合理工²) O北村匠磨¹・片岡祐介²・川本達也¹

Synthesis and catalytic activity for photoreduction of water of cyclometalated palladium(II) complexes

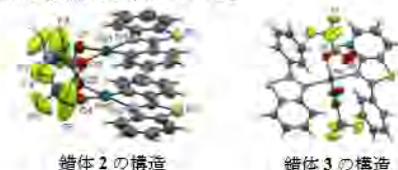
(¹Kanagawa Univ., ²Shimane Univ.) Takuma KITAMURA,¹ Yusuke KATAOKA,² Tatsuya KAWAMOTO¹

Abstract: We prepared carboxylate-bridged dipalladium(II) complexes with cyclometalated 2-phenylbenzothiazole ligands as catalysts and confirmed the catalytic activity for photoreduction of water. The effects of carboxylate-bridged moieties of dipalladium(II) complexes for catalytic activity will be discussed.

【緒言】近年、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとして水素に注目が集まる中、可視光を利用した水の光還元触媒はエネルギー問題や環境問題の解決に大きな役割を担うものとして期待されている。すでに当研究室のこれまでの研究により、シクロメタレート型パラジウム二核錯体が水の光還元反応の触媒として高い活性を示すことを報告した。そこでここでは、2-フェニルベンゾチアゾールをシクロメタレート配位子として用いたカルボン酸架橋パラジウム(II)二核錯体を合成し、それら錯体の水の光還元反応における触媒作用を明らかにすることを目的とした。

【結果と考察】まず、2-フェニルベンゾチアゾールを配位子として用いて、酢酸中で酢酸パラジウム(II)と反応させることで酢酸架橋パラジウム(II)錯体(錯体 1)を合成した。また、THF に錯体 1 を溶解し、そこにトリフルオロ酢酸を加えることでトリフルオロ酢酸架橋パラジウム(II)錯体(錯体 2)を合成した。一方、2 と類似した錯体は溶媒に依存し

て単核錯体へと変化することが報告されたため¹⁾、別途単核錯体 3 も合成した。次に、水の光還元反応は、水と有機溶媒の混合溶媒中、合成したパラジウム(II)錯体を触媒として用いて、光増感剤と犠牲剤からなるマルチコンポーネントシステムに可視光を照射することで行った。その結果、錯体 2 は溶媒に依存して触媒活性に大きな違いを示した。これは錯体の構造変化によるものと考えられ、今現在、単核錯体 3 の触媒作用を調べている。



1) Y. H. Budnikova, et al., *Organometallics*, **32**, 4785 (2013).

2PC-11

フェナントロリンが配位した Half-Paddlewheel 型ロジウム二核錯体による水の光還元反応

(¹島根大院総合理工¹・²神奈川大院理²) 〇矢野 なつみ¹・片岡 祐介¹・川本 達也²・半田 真¹

Photochemical Reduction of Water using Half-Paddlewheel Type Dinuclear Rhodium Complexes Coordinated Phenanthroline Ligands

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

Abstract: Four kinds of half-paddlewheel-type dirhodium complexes coordinated with phenanthroline (phen) or poly-methyl-substituted phen ligands (nMe-phen), $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{phen})_2]$ and $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{nMe-phen})_2]$, were synthesized and characterized. These dirhodium complexes have shown the catalytic proton reduction to produce H_2 in the presence of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ and triethylamine under visible light irradiation.

【緒言】Paddlewheel 型構造を有するロジウム二核錯体は、水の光還元分解反応(水素発生)において、優れた触媒活性を持つことで知られている。しかし、それらの錯体は、還元電位が大変低い為、光増感剤からの電子移動効率に課題を有している。本発表では、この課題を克服する事を目的として、より高電位での還元及びより低い過電圧での水の還元を行う、1,10-フェナントロリン(phen)が配位した Half-paddlewheel 型ロジウム二核錯体(Fig.1)を開発し、水素発生触媒として使用した研究結果について報告を行う。

【結果】水素発生触媒である Half-paddlewheel 型ロジウム二核錯体[1]及びその類似錯体は、Fig.2 に示した 4 種のフェナントロリン配位子を用いて合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、Fig.1 に示す様な目的とする構造である事が確認で

きた。水の光還元反応は、ロジウム二核錯体にトリエチルアミンと $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ を共存させた反応システムに可視光を照射する事で調査した。水素発生メカニズムは、発光スペクトル測定による消光実験、電気化学的測定、DFT 計算から推定した。これらの詳細な結果については、当日発表を行う。

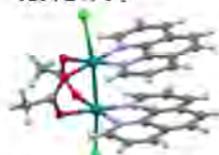


Fig.1 [1]の単結晶 X線構造

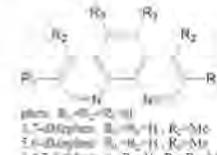


Fig.2 4種のフェナントロリン配位子

2PC-15

触媒活性なロジウム二核骨格を有するポリヘドロン状多核金属錯体の合成

(島根大院総合理工¹、神奈川大院理²) 〇片岡 祐介¹、矢野 なつみ¹、三上 沙紀¹・川本 達也²・半田 真¹

Synthesis of Polyhedral-type Polynuclear Metal Complexes with Catalytically Active Dirhodium Unit
(¹Shimane Univ.; ²Kanagawa Univ.) Yusuke KATAOKA,¹ Natsumi YANO,¹ Saki MIKAMI,¹ Tatsuya KAWAMOTO,² Makoto HANDA¹

Abstract: Catalytically active half-paddlewheel-type dirhodium unit based polyhedral-type metal complexes have been synthesized and structurally characterized via single crystal X-ray diffraction analyses. Obtained complexes are redox- and photo-stable in the common organic solvents and water, thus it is anticipated as homogeneous catalysts for photo-redox reaction.

【緒言】金属イオンと有機配位子が連結して構築するポリヘドロン状多核金属錯体は、配位構造・空間制御等の構造学的な興味のみならず、分子認識・磁性などの機能性の分野からも注目を集めている。一般的にこれらの金属錯体を構成する金属錯体コーナーユニット(MCU)は、単核錯体で使用される事が多く、多核錯体を MCU に使用した例は比較的少ない。近年、銅二核ユニットを MCU として有する有機金属ポリヘドロン錯体が報告されているが、それらの多くは、構造的に不安定である事に加え、溶解性が乏しい事から均一系触媒としての利用には期待が持てない。本研究では、「Half-Paddlewheel 型ロジウム二核錯体」を MCU として使用したポリヘドロン状金属錯体の合成と性質について報告を行う。

【結果】MCU として使用する $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dtb-bpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ [1] ($\text{dtb-bpy} = 4,4'$ -Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine)は、既報を参考に合成した。この錯体[1]に *cis*-シクロヘキサンジカルボン

酸(*cis*- H_2CHDC)を反応させた所、ループ状構造の $\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dtb-bpy})_2(\text{cis-CHDC})_2]\}$ [2]を得る事ができた。本錯体[2]は、水及び有機溶媒中でも構造を安定に保持する事ができ、光および酸化還元に対しても安定である事を確認している。本発表では、それらの詳細なデータに加え、他のカルボン酸配位子で連結させたポリヘドロン状金属錯体の合成例についても報告を行う。

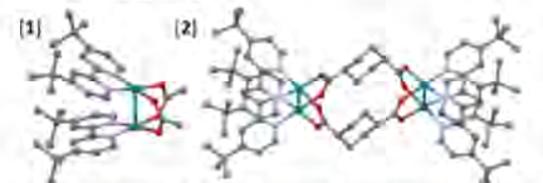


Fig. Crystal structures of [1] and [2]. (Axial coordinated Cl ions, proton, and solvent molecules are omitted for clarify.)

2PF-53

可視光を利用したシクロメタル化パラジウム(II)錯体触媒による水からの水素発生
(神奈川大理) 〇巖 眞男、宮川 勝也、川本 達也
Hydrogen Generation from Water with Cyclometalated Palladium Complexes under Visible Light
(Kanagawa Univ.) Yin-Nan YAN, Katsuya MIYAGAWA, Tatsuya KAWAMOTO

Abstract: In order to develop new water reduction catalysts, $[Pd_4(1-nabt)_4]$ (1-nabt=1-naphthylmethyleneaminobenzenethiolato) with cyclometalated tetranuclear structure were prepared and the catalytic activity of these palladium(II) complexes were examined in the catalytic system composed of a photosensitizer and a sacrificial reagent.

【緒言】近年、資源および環境問題などの観点から、クリーンなエネルギー源の開発に高い関心が寄せられている。とりわけ水の光還元反応は、太陽光エネルギーを利用して水よりクリーンなエネルギー源である水素を作り出せることから、問題解決に向けた重要な研究課題のひとつである。私たちは、既にパラジウム原子を中心金属にもつシクロメタル化錯体が高い触媒活性を示すことを報告した。そこで、触媒の寿命と活性の向上を目指して、強固な骨格構造をもつシクロメタル化パラジウム(II)四核錯体 $[Pd_4(1-nabt)_4]$ (**1**) (1-nabt = 1-naphthylmethyleneaminobenzenethiolato) を作製し、これらを触媒として、光増感剤と犠牲剤を組み合わせたマルチコンポーネントシステムにより、水の光還元反応による水素製造を試みた。

【実験】既報の方法によって 1-nabt 配位子を有する錯体 **1** を合成した。得られた錯体は単結晶 X 線構造解析および CHN 元素分析、UV/vis/NIR により同定した。水の光還元反応は $[Pd_4(1-nabt)_4]$ を触媒として、 $[Ir(ppy)_2(bpy)](PF_6)$ を光増感

剤、トリエチルアミン(TEA)を犠牲剤として THF/H₂O の混合溶媒に溶解後、380 nm 以上の可視光を照射することで閉鎖系循環装置を用いて行った。発生した水素は GC により 1 時間ごとに検出した。

【結果および考察】単結晶 X 線構造解析により、錯体 **1** はパラジウム原子と結合する炭素部位 (1-naphthyl 基の 2 位と 8 位) の違いによって、複数の構造異性体を有するシクロメタル化パラジウム(II)四核錯体であることが分かった。異性体の混合物である錯体 **1** をそのまま触媒として水の光還元反応による水素製造を試みたところ、有用な触媒であることが判明した。次に、構造決定した単結晶を集めて同様に水素製造を試みたところ、触媒活性の低下がみられた。このことは、異性体によって触媒活性に違いがあることを示唆している。当日は、錯体 **1** の異性体の構造および各異性体間での水の光還元反応に対する触媒作用の相違について報告する。

2PF-54

レドックス活性ニッケルおよびコバルト錯体を用いた可視光による水からの水素製造
(神奈川大理¹・島根大総理工²) 〇井上 哲¹・矢島典明¹・片岡祐介²・半田 真²・川本達也¹

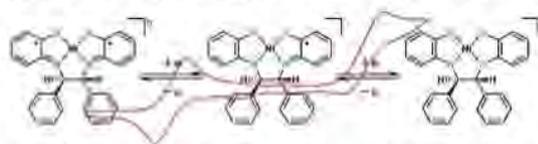
Visible Light-Driven Hydrogen Production from Water by Redox-Active Nickel and Cobalt Complexes
(¹Kanagawa Univ.; ²Shimane Univ.) Satoshi INOUE,¹ Noriaki YAJIMA,¹ Yusuke KATAOKA,² Makoto HANDA,² Tatsuya KAWAMOTO¹

Abstract: N₂S₂-type nickel complexes obtained through the carbon-carbon bond formation in Schiff base complexes with N and S donor atoms are redox-active species, and such complexes are expected to exhibit high catalytic activity for visible light-driven reduction of water. Herein, we report photocatalytic water reduction using redox-active nickel and cobalt complexes.

【緒言】現在、化石燃料の大量消費に伴って深刻化した環境問題やエネルギー問題に対処するため、化石燃料に依存しない新たなエネルギー源の生産および貯蔵方法の開発に高い関心が寄せられている。可視光を用いた水の光還元反応は、太陽光エネルギーと地球上に豊富に存在する水から、カーボンフリーなエネルギー源である水素を作り出せることから、問題解決に向けた重要な研究課題のひとつとすることができる。

ベンゾチアゾリン類を配位子とする Schiff 塩基ニッケル錯体より得られる N, S 配位のノンイノセント型ニッケル錯体は、2 電子移動が可能なレドックス活性種であり(下図); [Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆ を光増感剤、トリエタノールアミン (TEOA) を犠牲的還元剤とした光水素生成系における水の光還元反応において触媒作用を示すことが報告された。本研究では、ニッケルおよびコバルトを中心金属とするレドックス活性錯体の水の還元反応における触媒作用の違い、および電気化学的測定と化学的還元から得られた 1 電子還

元種の触媒作用などから反応機構について検討した。



【実験】ベンゾチアゾリンを配位子として酢酸ニッケル(II)および酢酸コバルト(II)から合成した Schiff 塩基錯体よりそれぞれ対応するノンイノセント型錯体を得た。水の光還元反応は、これらを水素生成触媒、[Ir(ppy)₂(bpy)]PF₆ を光増感剤として THF/H₂O/TEOA の混合溶媒中にて行った。CV による電気化学測定については、プロトン源として酢酸を加えることによりその変化を観測した。さらに、CoCp₂ を用いてノンイノセント型錯体を化学的に還元することで 1 電子還元種を合成し、その錯体についても触媒作用を調べた。

1PA-061

***N*-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性**

(神奈川大理)○両角 宗一郎・坂元 亮介・柳川 由樹・力石 紀子・野宮 健司

Synthesis, Molecular Structures and Antimicrobial Activities of *N*-heterocyclic Carbene Silver(I) complexes

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

Abstract: Four silver (I) complexes with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands were synthesized, their structures were determined and their antimicrobial activities were evaluated. The results indicate that the central space formed by C-Ag-C bonds as well as Ag···Ag interaction of the stable dinuclear silver(I) complex may play an important role in a wide spectrum of effective antimicrobial activities in NHC-Ag complexes.

【緒言】*N*-複素環カルベン (NHC) は、強い求核剤であり、ホスファンよりも銀イオンと強い結合を形成すると言われている。¹⁾ これまで当研究室では、NHC 配位子を用いて Ag-C 結合と Ag···Ag 相互作用を有する安定なかご型構造の二核銀(I)錯体 ($[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (錯体 1)), Ag···Ag 相互作用を持たない二核の銀(I)錯体 ($[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (錯体 2)), 単核の銀(I)錯体 ($[\text{Ag}(\text{IPr})\text{Cl}]$ (錯体 3)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。²⁾ 抗菌活性は、バクテリア 4 種類 (*E. coli*, *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. citrinum*)、酵母 2 種類 (*C. albicans*, *S. cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*A. brasiliensis*, *P. citrinum*) に対する最小発育阻止濃度 (MIC($\mu\text{g}/\text{mL}$)) により評価した。抗菌活性試験の結果、単核の銀(I)錯体 (錯体 3) は全く抗菌性を示さなかった。二核の銀(I)錯体 (錯体 1、錯体 2) において抗菌活性の比較を行ったところ、錯体 1 は、4 種のバクテリア、2 種の酵母、2 種のカビ類に対して抗菌作用を示したが、錯体 2 はバクテリア 3 種類に対してのみ抗菌活性を示した。錯体 1 と錯体 2 の分子構造を比較すると錯体 1 には、Ag···Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作

られた平面空間が存在していた。しかし、錯体 2 には、平面空間が存在していなかった。そこで NHC 銀(I)錯体の抗菌活性には、Ag···Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作られた平面空間が関係していると考え、平面空間の存在する銀(I)錯体の分子設計を行った。そして新たに ($[\text{Ag}_2(\text{bmibb})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (錯体 4)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行い錯体 1、錯体 2、錯体 3 の結果と比較した。

【実験・結果・考察】配位子としてビス(メチルイミダゾリウム)ベンゼン ビス(ヘキサフルオロホスフェイト) ($\text{H}_2\text{bmibb})(\text{PF}_6)$ を合成し、1:1 の割合で酸化銀とアセトニトリル中で反応させることで錯体 4 を合成した (収率: 47.0%)。構造解析の結果、錯体 1 と同様に、Ag···Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間を有していた。錯体 4 の抗菌活性試験の結果、バクテリア 4 種類、酵母 1 種類に対して抗菌性を示した。錯体 4 の抗菌活性を比較すると、錯体 1 の方が広く良好であるが、同じ二核の銀(I)錯体である錯体 2 よりも広く良好であった。このことから

1) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 35 (1996).

2) 坂元 亮介, 外山 瑞希, 高山 晃彦, 力石 紀子, 野宮 健司 錯体化学会 第 64 回 討論会 1PA-054 (2014).

Ag⋯Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間が NHC 銀(I)錯体における抗菌性に大きく影響していると思われる。

2PF-052

Keggin 型ポリ酸塩で安定化されたホスファン金(I)カチオン種による
アルキンの水和反応(神奈川大理¹・首都大院都市環境²)○新井 秀和¹・畑山 亮史¹・吉田 拓也²・野宮 健司¹

Hydration of Alkynes Catalyzed by Phosphanegold(I) Species Stabilized with Keggin-Type Polyoxometalate

(¹Kanagawa Univ. Fac. of Sci. ; ²Tokyo Metropolitan Univ. Urban Environmental Sci.)¹Hidekazu ARAI, ¹Akifumi HATAYAMA, ²Takuya YOSHIDA, ¹Kenji NOMIYA

Abstract: Intercluster compound (**1**) consisting of tetraphosphanegold(I) cation and Keggin-type polyoxometalate (POM) was used as the catalyst precursor for hydration of alkynes (diphenylacetylene, phenylacetylene, 1-phenyl-1-butyne). Hydration of 1-phenyl-1-butyne resulted in formation of two ketones.

【緒言】 これまでに我々は、金(I)/カルボン酸/PPh₃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ことで架橋酸素原子を含むホスファン金(I)四核クラスター(**1**)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の形成を明らかにしている。^{1,2)} 一方、(**1**)を用いた 80 °Cでの 1,4-ジオキサン/水混合溶媒中のジフェニルアセチレンの水和反応において、触媒活性種は Keggin 型ポリ酸塩で安定化された単核のホスファン金(I)カチオン種であることを明らかにした。³⁾ 本研究では、同じ条件でジフェニルアセチレン(対称アルキン)、フェニルアセチレン(末端アルキン)、1-フェニル-1-ブチン(非対称アルキン)の水和反応を行い、反応機構を考察した。

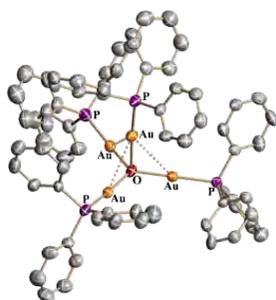
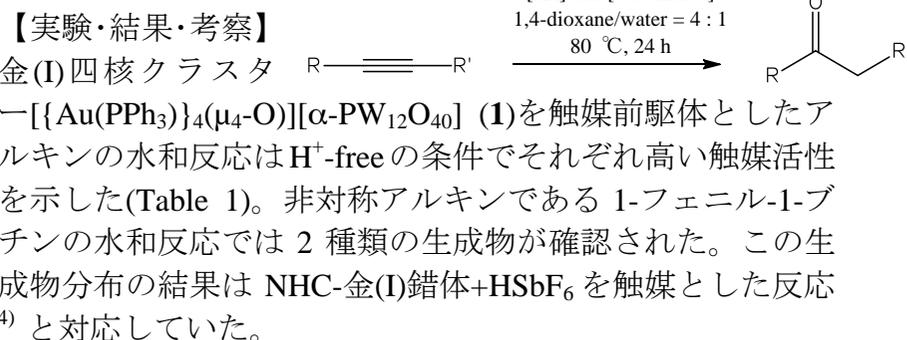


Fig.1 金(I)四核クラスターカチオン

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) 新井秀和, 畑山亮史, 吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 95 春季年会 **2015**, Abstr.,

1PB-006.

4) P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 7.

Table 1. 各触媒反応の結果

substrate	products	Yield (%)
diphenylacetylene	deoxybenzoin	93.7
phenylacetylene	acetophenone	94.3
1-phenyl-1-butyne	butyrophenone	38.8
	1-phenyl-2-butanone	57.0

1PA-089

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

(神奈川大理) ☆井上雄介・松永諭・野宮健司

Stepwise Synthesis of the Mixed-Metals Open-Dawson Polyoxometalate (POM) by the Reaction of the Mixed-Valence Mn Open-Dawson POM with Ce (IV) Ion

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) ☆Yusuke INOUE, Satoshi MATSUNAGA, Kenji NOMIYA

Abstract: In this study, the open-Dawson POM containing two Mn (III) and one Mn (II) atoms (**Mn₃-open-POM**) was synthesized, and the open-Dawson POM containing two Ce (IV) and one Mn atoms (**Ce₂Mn-open-POM**) was successfully synthesized by a stepwise fashion of the reaction of **Mn₃-open-POM** with (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

【緒言】近年報告された open-Dawson 型 POM [$\{K(H_2O)_4\}_2\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}^{13-}$] (**K-open-POM**) は開口部に最大で 6 個の金属を導入することができる。本研究では開口部に Mn を導入した $[KMn^{III}_2Mn^{II}(OH)_2(\mu-OH)_3\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]^{10-}$ (**Mn₃-open-POM**)、及び **Mn₃-open-POM** と Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ の反応から Mn と Ce が導入された $[Ce^{IV}_2Mn^{IV}(\mu-OH)_3(H_2O)_4\{\alpha,\alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]^{7-}$ (**Ce₂Mn-open-POM**) の合成に成功した (Fig. 1)。

【実験】Mn(OAc)₂·4H₂O を KOAc/HOAc buffer に溶解し、別途合成した **K-open-POM** を加え、Mn(OAc)₂·4H₂O と KMnO₄ を mol 比 4:1 で加えることで **Mn₃-open-POM** を (収率 : 43.5 %)、**Mn₃-open-POM** を KOAc/HOAc buffer に溶解し、Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ を mol 比 1 : 6 で加えることで **Ce₂Mn-open-POM** を得た (収率 : 48.1 %)。

【結果・考察】構造解析の結果 **Mn₃-open-POM** は open-Dawson

型 POM の開口部に 3 つの Mn を導入した構造であり、**Ce₂Mn-open-POM** は開口部に 2 つの Ce と 1 つの Mn を導入した構造であった。さらに **Mn₃-open-POM** 内の Mn は 2 価, 3 価の混合原子価であり、**Ce₂Mn-open-POM** の Ce と Mn は共に 4 価であった。**Mn₃-open-POM** に Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ を反応させることで、開口部の Mn を Ce で置換することにより段階的に異種金属を導入した open-Dawson 型 POM を得ることに成功した。特に **Ce₂Mn-open-POM** は **Mn₃-open-POM** を用いて段階的に合成することでしか得られないことが確認された。

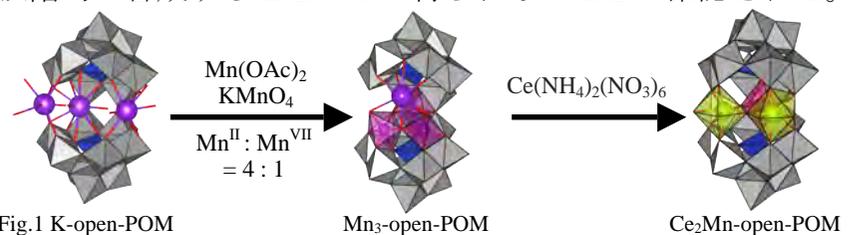


Fig.1 K-open-POM

Mn₃-open-POM

Ce₂Mn-open-POM

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

2PA-087

ポリオキシメタレート (POM) をテンプレートとした
 p -Cl 置換ホスファン金 (I) 単核種のクラスター化とポリオキソアニオンの効果

(神奈川大理¹・首都大院都市環境²) ○長島 江里¹・吉田 拓也²・松永 諭¹・野宮 健司¹

Polyoxometalate(POM)-Mediated Clusterization of Monomeric p -Cl-Substituted Phosphanegold(I)
 Species and Effect of POM

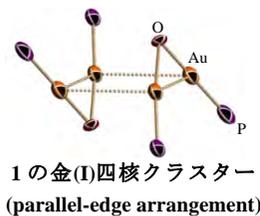
(¹Kanagawa Univ. Fac. of Sci., ²Tokyo Metropolitan Univ. Urban Environmental Sci.)

Eri NAGASHIMA¹, Takuya YOSHIDA², Satoshi MASTUNAGA¹, Kenji NOMIYA¹

Abstract: Intercluster compound consisting of POM anion and dinuclear gold(I) dimer cation species with $P(p\text{-ClPh})_3$ was synthesized.

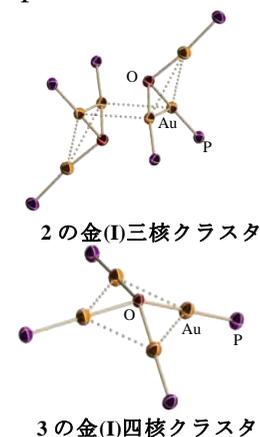
This cation was also isolated as an PF_6 salt using anion exchange resin. Molecular structures of phosphanegold(I) cluster cation with and without POM were determined. POM plays an important role in the structure of the intercluster compound.

【緒言】金(I)/カルボン酸/ PPh_3 系錯体と Keggin 型 POM の反応から、ホスファン金(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クラスター間化合物が形成される。^{1,2)}また、フェニル基の p -位を Cl, F で置換したホスファン配位子を用いた反応からは、 $\mu\text{-OH}$ を含む金(I)二核錯体二量体カチオン(parallel-edge arrangement)が形成される。³⁾本研究では金(I)クラスターカチオンに対するフェニル基の p -位の置換基と POM アニオンの効果を調べるため、 p -Cl 置換ホスファンを含む金(I)二核錯体二量体(金(I)四核クラスター)をカウンターカチオンとする POM から、アニオン交換樹脂を用いて POM アニオンを、 PF_6 に変えた金(I)クラスターカチオン種を形成させた。



【実験・結果・考察】単核の金(I)錯体 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\}]$ と Keggin 型モリブド POM の反応から OH 架橋の金(I)四核クラスターを含む POM $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ (**1** 収率

11.2%)を得た。³⁾この金(I)錯体を PF_6^- を充填したアニオン交換樹脂により PF_6^- 塩の無色透明ブロック状結晶 $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_3(\mu_3\text{-O})\}_2](\text{PF}_6)_2$ (**2** 収率 14.1%)を、次にアニオン交換樹脂の量を減らした同様の操作で PF_6^- 及び POM の両アニオンを含む黄色透明針状結晶 $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})\}_2][\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (PF_6^-) (**3**)を得た。**2**のクラスターカチオンの構造は $\mu_3\text{-O}$ を含む金(I)三核クラスターであり、**3**のクラスターカチオンの構造は $\mu_4\text{-O}$ を含む金(I)四核クラスター(C_{4v} 対称)であった。**1**の構造は parallel-edge arrangement であり **2**, **3**の構造は **1**とは全く異なる構造となった。POM アニオンがホスファン金(I)クラスター構造に重要な役割を果たしていることがわかった。



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

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

3) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11418.

1PF-005

二核 Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした 30% 過酸化水素による立体選択的なオレフィンのエポキシ化反応

(神奈川大理) ○一ノ瀬智弘・松井敬祐・野宮健司

Stereoselective Epoxidation of Olefins with 30% Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by Dinuclear Zirconium(IV)-Containing Polyoxometalates

(Kanagawa Univ. Fac. of Sci.) Tomohiro ICHINOSE, Keisuke MATSUI, Kenji NOMIYA

Abstract: Stereoselective epoxidation of *cis*-, *trans*-stilbenes and *cis*-, *trans*- β -methylstyrenes with 30% aqueous hydrogen peroxide catalyzed by dinuclear zirconium(IV)-containing polyoxometalates was examined. The selectivities of the products and catalytic activities were evaluated by GC and HPLC analysis.

【緒言】第 4 族元素 (Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}) を含有するポリ酸塩を触媒前駆体とした 30% H₂O₂ aq. によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。¹⁾ 特に、Keggin 型

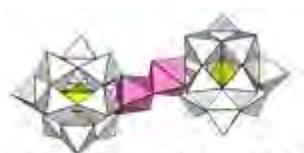


Fig 1. Zr 二核錯体 (Zr-2)

一欠損種でサンドイッチされた Zr^{IV} 二核錯体 $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$ (Zr-2) は触媒反応後もその構造を保持しており、触媒反応は二核錯体中の Zr 上で進行している。この反応ではルイス酸触媒作用に基づいたエポキシ化機構を提案している。本研究では、基質をスチルベン及び β -メチルスチレンの *cis*-体及び *trans*-体をそれぞれ用い、活性及びエポキシ化生成物の立体選択性を調べた。

【実験・結果・考察】Zr-2 の Bu₄N 塩を触媒前駆体としたときは CH₃CN/CH₂Cl₂ (1/1) 30 mL を、Li 塩のときは CH₃CN/H₂O (30/1) 31 mL をそれぞれ溶媒とし、均一系で 30% H₂O₂ aq. によるエポキシ化を行い GC 及び HPLC で定量した(表 1)。どちらの触媒を用いたときも、基質に *cis*- β -メチルスチレンを用いた反応では *cis*-体のエポキシドが、

trans- β -メチルスチレンを用いた反応では *trans*-体のエポキシドが主生成物として得られているが、*cis*-体基質の方が *trans*-体基質よりも 3 倍以上高い活性を示した。また、基質に *cis*-スチルベンを用いた反応では主生成物として *cis*-体のエポキシドの生成が確認されたが *trans*-スチルベンを用いた反応ではエポキシドの生成が見られなかった。いずれの基質も *cis*-体の方が Zr-2 に配位しやすいと思われる。一方、ラジカル機構で進行する Ti 三置換体 dimer $[(\alpha\text{-1,2,3-PW}_9\text{Ti}_3\text{O}_{37})_2\text{O}_3]^{12-}$ では *trans*-体及び *cis*-体基質から *trans*-体エポキシドが生成し、選択性はみられなかった。

表 1. エポキシ化触媒活性

Catalysts	Li 塩 Zr-2 ^{a)}		Bu ₄ N 塩 Zr-2 ^{b)}		Ti 三置換体 dimer ^{b)}	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
β -メチルスチレン						
Total TON	23.6	87.4	45.8	149.4	175.2	159.5
<i>trans</i> : <i>cis</i> ratio	91 : 9	7 : 93	91 : 9	8 : 92	93 : 7	82 : 18
スチルベン						
Total TON	0.1	23.7	0.3	44.7	131.9	118.2
<i>trans</i> : <i>cis</i> ratio	-	4 : 96	-	8 : 92	93 : 7	80 : 20

Reaction condition: catalyst 0.02 mmol, substrate 5.66 mmol, 30% H₂O₂ aq. 12.72 mmol, a) solvent 1:1 (v/v)CH₃CN/CH₂Cl₂ 30 mL, b) solvent CH₃CN/H₂O 31 mL, under air, at 25 °C, after 24 hr., TON_{max}

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

1PF-04

デカタングステートを用いた油中ジベンゾチオフェンの酸化除去

(神奈川大院理) ☆荻 圭佑・小嶋 啓喬・保田 裕太・長島 江里・吉田 拓也・野宮 健司・堀 久男

Oxidative Removal of Dibenzothiophene in Fuel Oil by Use of Decatungstate

(Kanagawa Univ.) Keisuke OGI, Yoshitaka KOJIMA, Yuta YASUDA, Eri NAGASHIMA, Takuya YOSHIDA, Kenji NOMIYA, Hisao HORI

Abstract: Dibenzothiophene (DBT) and their derivatives are difficult to remove from fuel oil by conventional hydrodesulfurization processes. Herein we tried to remove DBT in toluene by use of aqueous decatungstate $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. By combination of $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ and H_2O_2 in the aqueous solution and tetraoctylammonium bromide as a phase transfer agent, DBT was successfully removed from the toluene phase.

【緒言】従来、燃料油の脱硫は高温で固体触媒を利用する水素化脱硫プロセスにより行われているが、ジベンゾチオフェン(DBT)およびその誘導体は除去が難しい。このため、例えばアセトニトリルやイオン液体を抽出溶媒とし、ポリオキシメタレート・ H_2O_2 混合物を酸化剤として室温でDBTを除去する酸化脱硫プロセス¹⁾が十年以上前から研究されているが、抽出溶媒が高価である等の問題がある。またこの場合、使用されているポリオキシメタレートもリンを含む錯体に限定されている。そこで本研究ではデカタングステート($[W_{10}O_{32}]^{4-}$)と H_2O_2 を含む水溶液と、相間移動剤として tetraoctylammonium bromide (TOABr)を組み合わせた反応系を検討し、DBTの効果的な除去に成功したので報告する。

【実験】モデル油としてトルエンを使用した。反応はDBT (10 mM)と TOABr (40 mM)を含むトルエン溶液と $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (10 mM)と H_2O_2 (2.0 M)を含む水溶液を耐圧リアクターに入

れ、 O_2 雰囲気中で混合することで行った。

【結果】Table 1 に酸化剤や相間移動剤の様々な組み合わせにおけるトルエン相中のDBTの残存率の変化を示す(反応時間: 6.5 h)。 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 、 H_2O_2 、TOABrが同時に存在する場合にのみDBTが効果的に除去できることが分かる(No. 1)。反応の詳細は講演時に報告する。

Table 1. Remaining DBT ratio under several reaction conditions .

No.	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	H_2O_2	TOABr	Remaining DBT (%)
1	present	present	present	6.0
2	absent	present	present	97
3	present	absent	present	98
4	present	present	absent	96

1) K. Yazu et al., *Energy Fuels*, **2001**, *15*, 1535-1536.

1E-02

N5 ドナーセットに保持された単核コバルト (III) 酸素錯体の反応性

(神奈川大工) ○西浦 利紀・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

Reactivity of a series of mixed ligand mononuclear cobalt(III) dioxygen complex with N5 donor sets

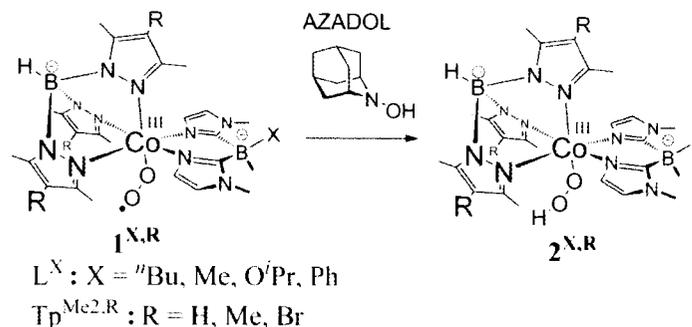
(Kanagawa Univ.) Toshiki NISHIURA, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

Abstract: A series of mononuclear cobalt(III)-superoxo complexes with bidentate imidazolyl borates and tridentate hydrotris(pyrazolyl) borates reacts with an H-atom donating reagent to yield thermally unstable cobalt(III)-hydroperoxo species. Reaction rates of the cobalt(III)-superoxo complexes depend on the steric and electronic properties of the substituent groups on the ligands.

【緒言】当研究室では 2 座配位子 L^X ($= [B(Im^{N-Me})_2Me(X)]^-$; $X = ^tBu, Me, O^iPr, Ph$) と 3 座配位子 $Tp^{Me_2,R}$ ($= [HB(Pz^{Me_2,R})_3]^+$; $R = Me, H, Br$) を有する単核 Co(II)錯体が酸素吸脱着能を有し、酸素付加体が Co(III)-スーパーオキシ錯体 $[Co^{III}(O_2)(L^X)(Tp^{Me_2,R})](1^{X,R})$ である事を報告してきた。^[1] 本研究では、 $1^{X,R}$ の生成速度を解析し、2 種類の配位子による立体及び電子的特性による $1^{X,R}$ の生成に及ぼす効果を速度論的観点から検討した。また、 $1^{X,R}$ と水素原子供与体の反応速度と配位子上の置換基の特性との相関を考察した。

【実験と考察】R を H に固定し、X を変化させた一連の Co(II) 錯体と酸素分子の反応による $1^{X,H}$ の生成速度の序列は $X = ^tBu < Me < O^iPr < Ph$ であった。一方、X を Ph に固定し、R を変化させたときの $1^{Ph,R}$ の生成速度の序列は $R = Br < H < Me$ であった。Co(II)錯体の分子構造及び酸化電位の解析結果に基づき、 $1^{X,R}$ の生成速度の序列は 2 座配位子上の置換基 X の立体的特性と 3 座配位子上の R の電子的特性に支配されていることを明らかにした。また $1^{X,R}$ の THF 溶液に AZADOL を添加したところ、いずれの錯体においても

UV-vis スペクトルにて $1^{X,R}$ 由来の吸収帯が減少し、300 nm 付近に Co-OOH 種と推定される不安定種 ($2^{X,R}$) が新たに出現した。ここで、 $2^{X,H}$ の生成速度の序列は $1^{X,H}$ の生成速度の序列と一致していたのに対し、 $2^{Ph,R}$ の生成速度の序列は $1^{Ph,R}$ の生成速度の序列と逆転していた。これは R に電子吸引基を導入する事で、コバルトに配位した O_2^- の電子密度が低下し、求電子性が高まったためと考えられる。



Scheme 1. Co(III)スーパーオキシ錯体と AZADOL の反応

【参考文献】[1] 西浦 利紀、千葉 洋輔、中澤 順、引地 史郎 錯体化学会第 64 回討論会講演予稿集, 2014, 1PC-004

2Aa-14

多官能基化ポリオキサゾリニルボレート配位子の開発とそのニッケル錯体形成能

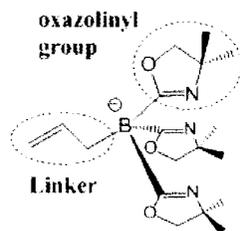
(神奈川大工) O高村 宏輔・中澤 順・引地 史郎

Development of multi-functionalized poly(oxazolinyl)borate ligands and characterization of their nickel(II) complexes.

(KANAGAWA Univ.) Kosuke TAKAMURA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

Abstract: Reaction of 2-lithio-4,4-dimethyloxazoline with allyldichloroborane yielded allyltris(oxazolinyl)borate. Coordination of oxazoline to the Lewis acidic boron center of tris(oxazolinyl)borane and subsequent nucleophilic attack of oxazolinyl anion yielded an amide-containing borate ligand. The synthesized ligands exhibited coordination ability to nickel(II) ion.

【緒言】4 配位ホウ素アニオン中心に窒素ドナーであるオキサゾリニル基が 3 つ結合したトリス(オキサゾリニル)ボレート(= $[\text{PhB}(\text{Ox}^{\text{R}})_3]^-; \text{To}^{\text{R}}]$ ^[1])は、facial 型 3 座配位子として機能する 1 価のアニオン種であり、静電相互作用とキレート効果により高い錯形成能を示す。To^R は加水分解耐性に優れ、また R として適切な置換基を導入する事でキラル配位子となることから様々な金属錯体触媒への応用が期待される。本研究では To^R のフェニル基を固体担体と共有結合で連結するためのリンカーとなるアリル基に置換した $[(\text{allyl})\text{B}(\text{Ox}^{\text{Me}_2})_3]^-$ (Allyl-To^{Me2} (1), Fig. 1)をはじめとして、ホウ素上に種々の官能基を有するポリ(オキサゾリニル)ボレートを開発した。

Fig. 1 $[(\text{Allyl}-\text{To}^{\text{Me}_2})^-]$ (1)

【実験・結果】市販のアリルトリフルオロボレートに 4 当量のリチオ化オキサゾリンを作用させると、得られた生成物は 2 個のフッ素アニオンが置換した $[(\text{allyl})\text{BF}(\text{Ox}^{\text{Me}_2})_2]^-$ であった。そこで反応性が高い塩素が脱離基となるアリルジクロロボランに対して 3 当量のリ

チオ化オキサゾリンを作用させることで 1 の合成に成功した。これにテトラフルオロホウ酸ニッケル(II)を作用させて得た錯体 $[(\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H-Allyl}-\text{To}^{\text{Me}_2})_2)(\text{BF}_4)_2]$ の分子構造の決定に成功した。

一方、トリクロロボランに対して 3 当量のリチオ化オキサゾリンを作用させることで得られたボラン化合物 $(\text{B}(\text{Ox}^{\text{Me}_2})_3)$ にアリルアニオンを作用させて得られた生成物は、1 に加え、ホウ素中心とアリル基の間に反応溶媒に用いた THF が開環挿入した化合物である事を Ni(II)-カルボキシラト錯体としたものの X 線構造解析により明らかにした。これはボラン化合物のホウ素中心が強いルイス酸性を示し、そこに配位した THF がアリルアニオンの求核攻撃を受けて開環した物であると推測される。そこでオキサゾリンをボラン化合物のホウ素へ配位させることで、アミド基を含む非対称型ボレート配位子 $[\text{B}(\text{amide-Ox})(\text{Ox}^{\text{Me}_2})_3]^-$ を合成することに成功した。これに塩化ニッケル(II)を作用させて得た錯体において、この配位子はアミドがホウ素と金属を架橋することで 4 座配位子として機能していた。

[1] A. D. Sadow et al, *Organometallics* **2008**, *27*, 2399-2401.

2Fc-06

非ヘム金属酵素モデル錯体の酸素酸化触媒活性の検討

(神奈川大工)○林 優人・千葉 洋輔・中澤 順・引地 史郎

Aerobic Oxidation Catalyses of Non-heme Metalloenzyme Model Complexes

(Kanagawa Univ.) Yuto HAYASHI, Yosuke CHIBA, Jun NAKAZAWA, Shiro HIKICHI

Abstract: Aerobic alkane oxidation catalyses of a series of iron and cobalt complexes with biomimetic ligands have been investigated. The catalytic performances of the iron complexes depend on the electronic properties of substituent groups X of hydrotris(3,5-dimethyl-4-X-pyrazolyl)borates $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$. In the cobalt complexes with $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$ and a bidentate ligand, an acetate complex exhibits higher catalytic activity compared to a bis(imidazolyl)borate derivative.

【緒言】近年、酸化酵素のモデル錯体による酸素分子を酸化剤とした有機化合物の触媒的酸化反応において、いくつかの鉄錯体が炭化水素の酸素酸化を触媒することが報告されている。本研究では、三脚型三座配位子 $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$ と二座配位子 L^{Ph} からなる配位不飽和な鉄およびコバルト混合配位子錯体 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me2,X}})(\text{L}^{\text{Ph}})](1^{\text{M,X}})$ [1] やその前駆体である $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$ -アセタト錯体 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{Me2,X}})(\text{OAc})](2^{\text{M,X}})$ 、および L^{Ph} のみからなる錯体 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ph}})_2](3^{\text{M}})$ を合成し、それらの酸化剤に分子状酸素を用いたアルカン酸化触媒活性の検証と配位子の役割について考察した。

【結果と考察】鉄錯体 $1^{\text{Fe,X}}$ 、 $2^{\text{Fe,X}}$ 、 3^{Fe} における鉄(II)中心は

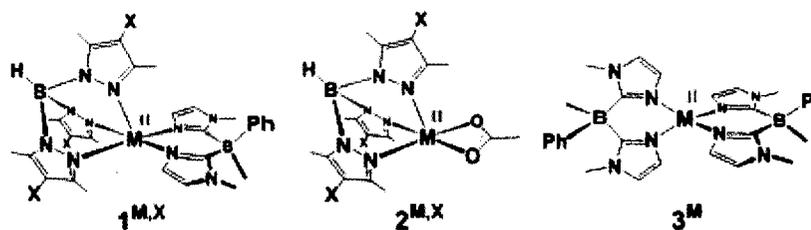


図1. 錯体 $1^{\text{M,X}}$ 、 $2^{\text{M,X}}$ 、 3^{M} の構造

いずれも高スピン種であった。コバルト錯体のコバルト(II)中心は、 $1^{\text{Co,H}}$ では低スピン、 $2^{\text{Co,H}}$ および 3^{Co} では高スピンであった。

基質にエチルベンゼン、酸化剤に分子状酸素を用いて、鉄およびコバルト錯体の酸化触媒活性を検討した。鉄-アセタト錯体 $2^{\text{Fe,X}}$ の活性は $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$ のピラゾリル基の置換基 X に依存し、その序列は $\text{X} = \text{Br} > \text{H} > \text{Me}$ であった。また同じ $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$ からなる混合配位子錯体 $1^{\text{Fe,X}}$ とアセタト錯体 $2^{\text{Fe,X}}$ の活性の差はわずかであった。 L^{Ph} 錯体 3^{Fe} は $1^{\text{Fe,X}}$ および $2^{\text{Fe,X}}$ よりも低活性であり、鉄錯体においては $\text{Tp}^{\text{Me2,X}}$ 配位子の電子的特性が触媒活性の支配因子となっていることが判明した。一方 $\text{Tp}^{\text{Me2,H}}$ を配位子とするコバルト錯体 $1^{\text{Co,H}}$ および $2^{\text{Co,X}}$ は、対応する鉄錯体より低活性であり、またアセタト錯体 $2^{\text{Co,H}}$ の方が混合配位子錯体 $1^{\text{Co,H}}$ よりも高活性であった。なお L^{Ph} のみからなる錯体 3^{Co} は全く活性を示さなかった。

[1] F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7336-7339.

1PF-04

デカタングステートを用いた油中ジベンゾチオフェンの酸化除去

(神奈川大院理) ☆荻 圭佑・小嶋 啓喬・保田 裕太・長島 江里・吉田 拓也・野宮 健司・堀 久男

Oxidative Removal of Dibenzothiophene in Fuel Oil by Use of Decatungstate

(Kanagawa Univ.) Keisuke OGI, Yoshitaka KOJIMA, Yuta YASUDA, Eri NAGASHIMA, Takuya YOSHIDA, Kenji NOMIYA, Hisao HORI

Abstract: Dibenzothiophene (DBT) and their derivatives are difficult to remove from fuel oil by conventional hydrodesulfurization processes. Herein we tried to remove DBT in toluene by use of aqueous decatungstate $[W_{10}O_{32}]^{4-}$. By combination of $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ and H_2O_2 in the aqueous solution and tetraoctylammonium bromide as a phase transfer agent, DBT was successfully removed from the toluene phase.

【緒言】従来、燃料油の脱硫は高温で固体触媒を利用する水素化脱硫プロセスにより行われているが、ジベンゾチオフェン(DBT)およびその誘導体は除去が難しい。このため、例えばアセトニトリルやイオン液体を抽出溶媒とし、ポリオキシメタレート・ H_2O_2 混合物を酸化剤として室温でDBTを除去する酸化脱硫プロセス¹⁾が十年以上前から研究されているが、抽出溶媒が高価である等の問題がある。またこの場合、使用されているポリオキシメタレートもリンを含む錯体に限られている。そこで本研究ではデカタングステート($[W_{10}O_{32}]^{4-}$)と H_2O_2 を含む水溶液と、相間移動剤として tetraoctylammonium bromide (TOABr)を組み合わせた反応系を検討し、DBTの効果的な除去に成功したので報告する。

【実験】モデル油としてトルエンを使用した。反応はDBT (10 mM)と TOABr (40 mM)を含むトルエン溶液と $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (10 mM)と H_2O_2 (2.0 M)を含む水溶液を耐圧リアクターに入

れ、 O_2 雰囲気中で混合することで行った。

【結果】Table 1 に酸化剤や相間移動剤の様々な組み合わせにおけるトルエン相中のDBTの残存率の変化を示す(反応時間: 6.5 h)。 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 、 H_2O_2 、TOABrが同時に存在する場合にのみDBTが効果的に除去できることが分かる(No. 1)。反応の詳細は講演時に報告する。

Table 1. Remaining DBT ratio under several reaction conditions.

No.	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	H_2O_2	TOABr	Remaining DBT (%)
1	present	present	present	6.0
2	absent	present	present	97
3	present	absent	present	98
4	present	present	absent	96

1) K. Yazu et al., *Energy Fuels*, **2001**, *15*, 1535-1536.

N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性

○もろずみそういちろう両角宗一郎、さかもとしょうすけ坂元 亮介、ちからいしのりこ力石 紀子、のみやけんじ野宮 健司

(神奈川大・理)

〔目的〕

これまでに当研究室では、配位子として N-複素環カルベン (NHC) を用いた、Ag-C 結合を持つ銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性を調べてきた。NHC は、強い求核剤であることからホスファンよりも銀イオンと強い結合を形成すると言われている。¹⁾ そのことを踏まえて当研究室では、Ag-C 結合と Ag···Ag 相互作用を有する安定なかご型構造の二核銀(I)錯体 ($[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**錯体 1**))、Ag···Ag 相互作用を持たない二核の銀(I)錯体 ($[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**錯体 2**))、単核の銀(I)錯体 ($[\text{Ag}(\text{IPr})\text{Cl}]$ (**錯体 3**)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行った。²⁾ 抗菌活性試験は、バクテリア 4 種類 (*E. coli*、*B. subtilis*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*)、酵母 2 種類 (*C. albicans*、*S. cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*A. brasiliensis*、*P. citrinum*) に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC($\mu\text{g}/\text{mL}$)) により評価した。抗菌活性試験の結果、単核の銀(I)錯体 (**錯体 3**) は全く抗菌性を示さなかった。二核の銀(I)錯体 (**錯体 1**)、(**錯体 2**) において抗菌活性の比較を行ったところ、(**錯体 1**) は、4 種のバクテリア、2種の酵母、2種のカビ類に対して抗菌作用を示したが、(**錯体 2**) はバクテリア 3 種類 (*E. coli*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*) に対してのみ抗菌活性を示した。(**錯体 1**) と (**錯体 2**) の分子構造を比較すると (**錯体 1**) には、Ag···Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作られた平面空間が存在していた。しかし、(**錯体 2**) には、平面空間が存在していなかった。そこで、NHC 銀(I)錯体の抗菌活性には、Ag···Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作られた平面空間が関係していると考え、平面空間の存在する銀(I)錯体の分子設計を行った。そして新たに ($[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**錯体 4**)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行い (**錯体 1**)、(**錯体 2**)、(**錯体 3**) の結果と比較した。

〔方法、結果〕

配位子としてビス(メチルイミダゾリウムベンジル)ベンゼン ビス(ヘキサフルオロホスフェイト) ($\text{H}_2\text{bmibb})(\text{PF}_6)$ を合成し、1:1 の割合で酸化銀とアセトニトリル中で反応させることで (**錯体 4**) を合成した (収率: 47.0%)。構造解析の結果、(**錯体 1**) と同様に、Ag···Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間を有しており、かご型の底がなくなり、上下に空間が存在する構造であった。抗菌活性試験の結果、バクテリア 4 種類 (*E. coli*、*B. subtilis*、*S. aureus*、*P. aeruginosa*)、酵母 1 種類 (*C. albicans*)、に対して抗菌性を示した。抗菌活性を比較すると、(**錯体 1**) の方が広く良好であるが、おなじ二核の銀(I)錯体である (**錯体 2**) よりも広く良好であった。このことから Ag···Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間が NHC 銀(I)錯体における抗菌性に大きく影響している可能性が示唆された。

〔文献〕

- 1) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 35 (1996).
- 2) 坂元 亮介 日本防菌防黴学会 第 41 回 年次大会 Abstr. 25Pa-17 (2014).

4 つの *N*-複素環カルベン Ag(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性

○両角宗一郎・坂元亮介・柳川由樹・力石紀子・野宮健司(神奈川大理)

【緒言】これまで当研究室では、*N*-複素環カルベン (NHC) を配位子に用いて Ag-C 結合と Ag⋯Ag 相互作用を有する安定なかご型構造の二核銀(I)錯体 ($[\text{Ag}_2(\text{bbmibb})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (錯体 1)(Fig. 1))、Ag⋯Ag 相互作用を持たない二核の銀(I)錯体 ($[\text{Ag}_2(\text{bmimb})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (錯体 2))、単核の銀(I)錯体 ($[\text{Ag}(\text{IPr})\text{Cl}]$ (錯体 3)) の合成、構造解析、抗菌活性試験を行ってきた。¹⁾バクテリア 4 種類 (*E. coli*, *B. subtilis*,

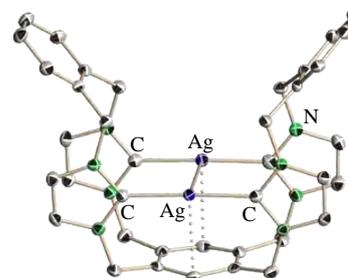


Fig. 1 錯体 1 の分子構造

S. aureus, *P. citrinum*)、酵母 2 種類 (*C. albicans*, *S. cerevisiae*)、カビ 2 種類 (*A. brasiliensis*, *P. citrinum*) に対する抗菌活性を最小発育阻止濃度 (MIC($\mu\text{g}/\text{mL}$)) により評価した。単核の銀(I)錯体 (錯体 3) は全く抗菌活性を示さなかったが、二核の銀(I)錯体 (錯体 1、錯体 2) は抗菌活性を示した。錯体 1 は、4 種のバクテリア、2 種の酵母、2 種のカビ類に対して抗菌作用を示したが、錯体 2 はバクテリア 3 種類に対してのみ抗菌活性を示した。NHC 銀(I)錯体の抗菌活性には、Ag⋯Ag 相互作用、C-Ag-C 結合で作られた平面空間が関係していると考えられた。そこで文献²⁾を参考に ($[\text{Ag}_2(\text{bmibb})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (錯体 4)) を合成して抗菌活性試験を行い 錯体 1、錯体 2、錯体 3 の結果と比較した。

【実験・結果・考察】配位子としてビス(メチルイミダゾリウム)ベンゼン ビス(ヘキサフルオロホスフェイト) ($\text{H}_2\text{bmibb})(\text{PF}_6)$ を合成し、1:1 の割合で酸化銀とアセトニトリル中で反応させることで 錯体 4²⁾ を合成した (収率 : 47.0%)。一般に NHC 配位子は、金属に対してホスフィンよりも強い結合を形成する。Ag⋯Ag 相互作用と 2 つの C-Ag-C 結合が平行にならんでいる錯体 4 は、抗菌活性試験の結果、バクテリア 4 種類、酵母 1 種類に対して抗菌活性を示した。二核の銀(I)錯体で 錯体 2 錯体 1、錯体 2 と錯体 4 の二核の銀(I)錯体の抗菌活性を比較すると、Ag⋯Ag 相互作用をもたない錯体 2 が一番抗菌活性が弱く、Ag⋯Ag 相互作用を持ち C-Ag-C 結合が平行に並んだ錯体 2 と錯体 4 が広く良好な抗菌活性スペクトルを示した。このことから NHC 銀(I)錯体における抗菌活性に、銀(I)錯体の Ag⋯Ag 相互作用と C-Ag-C 結合による平面空間が影響していると考えられる。

1) 坂元 亮介, 外山 瑞希, 高山 晃彦, 力石 紀子, 野宮 健司 錯体化学会 第 64 回 討論会 IPA-054 (2014).

2) M. V. Baker, D. H. Brown, R. A. Haque, B. W. Skelton and A. H. White, *Dalton Trans.*, 3756 (2004).

ポリ酸塩で安定化されたホスファン金(I)カチオン種を触媒としたアルキンの水和反応

○新井秀和¹・畑山亮史¹・吉田拓也²・野宮健司¹(神奈川大理¹・首都大院都市環境²)

緒言 これまでに我々は、金(I)/カルボン酸/PPh₃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ことで架橋酸素原子を含むホスファン金(I)四核クラスター(1)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の形成を明らかにしている。^{1,2)} 一方、(1)を用いた 80 °Cでの 1,4-ジオキサ

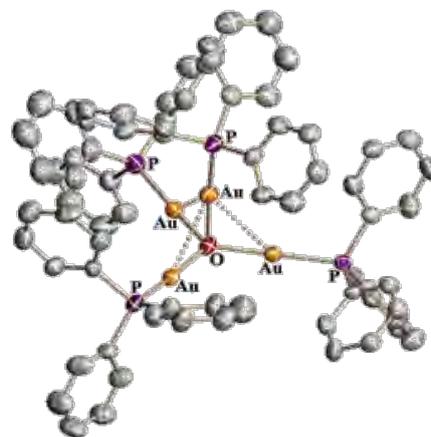
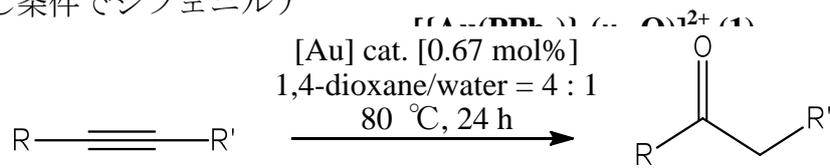


Fig.1 金(I)四核クラスターカチオン

ンにおいて、触媒活性種は Keggin 型ポリ酸塩で安定化された単核の[Au(PPh₃)]⁺種であることを明らかにした。³⁾ 本研究では、同じ条件でジフェニルア

セチレン(対称アルキン)、
フェニルアセチレン(末端アルキン)、1-フェニル-1-



ブチン(非対称アルキン)の水和反応を行い、反応機構を考察した。

実験・結果・考察 金(I)四核クラスター[$\{\text{Au(PPh}_3\text{)}\}_4(\mu_4\text{-O})\}\text{[}\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}\text{}]$ (1)を触媒前駆体としたアルキンの水和反応は H⁺-free の条件でそれぞれ高い触媒活性を示した (Table 1)。1-フェニル-1-ブチンの水和反応では 2 種類の生成物が確認され、1-フェニル-2-ブタノン(57.0 %)の方がブチロフェノン(38.8 %)よりも多かった。この生成物分布は NHC-金(I)錯体+HSbF₆を触媒とした反応⁴⁾と対応していた。触媒活性種[Au(PPh₃)]⁺ unit のアルキンへの配位箇所は

両端の置換基 Ph および Et 基の影響を受け、H₂O 分子の求核攻撃位置に重要な影響を与えており、フェニル基側の三重結合の方が立体反発が大きいことを示している。

Table 1. 各触媒反応の結果

substrate	products	Yield (%)
diphenylacetylene	deoxybenzoin	93.7
Phenylacetylene	acetophenone	94.3
1-phenyl-1-butyne	butyrophenone	38.8
	1-phenyl-2-butanone	57.0

- 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) 新井秀和, 畑山亮史, 吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 95 春季年会 **2015**, Abstr., **1PB-006**.
- 4) P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 7.

混合原子価 Mn クラスターを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートを出発錯体とした異種金属の段階的導入

○井上雄介・松永諭・野宮健司(神奈川大理)

【緒言】近年報告された open-Dawson 型 POM $[\{K(H_2O)_4\}_2\{K(H_2O)\}_\alpha, \alpha-Si_2W_{18}O_{66}]^{13-}$ ¹⁾ (**K-open-POM**) は開口部に最大で6個の金属を導入することができ、この開口部を利用して金属多核クラスターの配列や段階的合成による異種金属の導入により単分子磁石や酸化触媒能の発現が期待できる。一方、多核 Mn クラスターは古くから磁性、触媒など広い分野で研究され $[Mn^{III}_8Mn^{IV}_4O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]^{2-}$ ²⁾ を初めとする Mn クラスターは単分子磁石の挙動を示すものが多く知られている。現在までに open-Dawson 骨格の中に Mn をクラスターとして配列した例は報告されていない。また Ce(IV) は、WOC の触媒反応の研究において、金属触媒を活性化させるための酸化剤としても用いられている。本研究では開口部に Mn を導入した $[KMn^{III}_2Mn^{II}(OH)_2(\mu-OH)_3\{\alpha, \alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]^{10-}$ (**Mn₃-open-POM**) を合成した。さらに **Mn₃-open-POM** を前駆体として $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ との反応から Mn と Ce が導入された $[Ce^{IV}_2Mn^{IV}(\mu-OH)_3(H_2O)_4\{\alpha, \alpha-Si_2W_{18}O_{66}\}]^{7-}$ (**Ce₂Mn-open-POM**) の段階的な合成に成功した (Fig. 1)。

【実験】 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ を KOAc/HOAc buffer に溶解し、別途合成した **K-open-POM** を加え、 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ と $KMnO_4$ をモル比 4:1 で加えることで **Mn₃-open-POM** を得た(収率 : 43.5 %)。さらに **Mn₃-open-POM** を KOAc/HOAc buffer に溶解し、 $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ をモル比 1 : 6 で加えることで **Ce₂Mn-open-POM** を得た(収率 : 48.1 %)。

【結果・考察】構造解析の結果 **Mn₃-open-POM** は open-Dawson 型 POM の開口部に3つの Mn を導入した構造であり、**Ce₂Mn-open-POM** は2つの Ce と1つの Mn を導入した構造であった。特に **Mn₃-open-POM** 内の Mn は2価, 3価の混合原子価であり、**Ce₂Mn-open-POM** の Ce と Mn は共に4価であった。**Mn₃-open-POM** に $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ を反応させることで、開口部の Mn を Ce で置換することにより段階的に異種金属を導入した open-Dawson 型 POM を得ることに成功した。

Ce₂Mn-open-POM は **K-open POM** から直接合成できず、**Mn₃-open-POM** を用いることで初めて得ることができる。

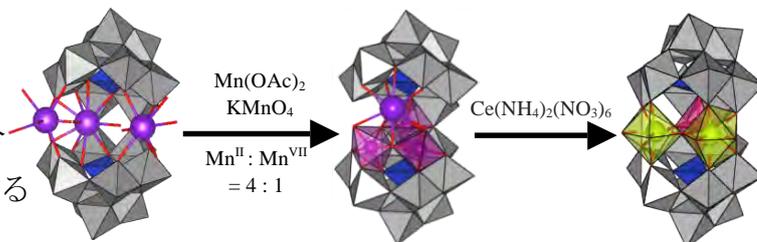


Fig.1 K-open-POM Mn₃-open-POM Ce₂Mn-open-POM

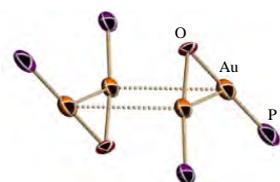
1) N. Laronze, J. Marrot and G. Hervé, *Chem. Commun.* **2003**, 2360-2361.

2) T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, 36, 2042-2046.

ポリ酸塩をテンプレートとした *p*-置換ホスファン 金(I)クラスターの形成とポリ酸アニオンの効果

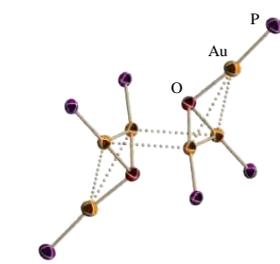
○長島江里¹・吉田拓也²・野宮健司¹(神奈川大理¹・首都大院環境²)

諸言 これまでに我々は単核の金(I)/カルボン酸/ PPh_3 錯体と Keggin 型ポリ酸塩(POM)と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)四核クラスター及び金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとする POM が形成することを明らかにした。^{1,2)} また、フェニル基の *p*-位を F, Cl で置換したホスファン配位子を用いることで、OH 架橋の金(I)二核錯体二量体カチオン(parallel-edge arrangement)が形成することも明らかにした。³⁾ 本研究では金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする POM のカウンターアニオンを PF_6^- へ交換することで金(I)クラスターカチオンの構造に対する POM アニオンの影響を調べた。

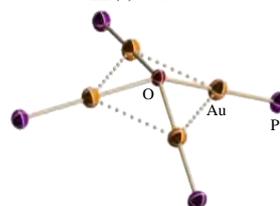


1 の四核クラスター
(parallel-edge arrangement)

方法・結果・考察 単核の金(I)錯体 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\}]$ ($\text{Hpyrrld} = 2\text{-ピロリドン-5-カルボン酸}$)と Keggin 型モリブド POM $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を反応させ、黄色板状結晶として $\{[(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})]_2\}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ (**1** 収率 11.2 %)を得た。構造解析の結果、金(I)二核錯体二量体(parallel-edge arrangement)カチオン種の構造を確認した。**1** のクラスター間化合物を用いて、アニオン交換樹脂によるバッチ法処理により PF_6^- 塩 $\{[(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_3(\mu_3\text{-O})]_2\}(\text{PF}_6)_2$ (**2** 収率 14.1%)を得た。また、アニオン交換樹脂の量を減らした同様の操作で黄色透明針状結晶



2 の金(I)三核クラスター



3 の金(I)四核クラスター

$\{[(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]_2\}[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}](\text{PF}_6)$ (**3** 収率 66.2%)を得た。構造解析の結果、**2** のクラスターカチオンの構造は $\mu_3\text{-O}$ を含む金(I)三核クラスターであり、**3** のクラスターカチオンの構造は $\mu_4\text{-O}$ を含む金(I)四核クラスター(C_{4v} 対称)であった。**1** の構造は parallel-edge arrangement であり、**2**, **3** の構造は **1** とは全く異なっていた。POM アニオンがホスファン金(I)クラスター構造に重要な役割を果たしていることがわかった。

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

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

3) T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11418.

チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の 合成と構造解析

○星野貴弘・松木悠介・野宮健司 (神奈川大理)

緒言 チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩は四量体種(架橋あり、架橋なし)として安定に存在するが、これまで純粋な単量体および結晶は得られていなかった。¹⁻³⁾ 架橋あり四量体(**T-1**)をアルカリで加水分解すると *in situ* で単量体が生成することは見出されていた。^{4,5)} これまで固体で単離された単量体は Ti 化合物で汚染された形(**Na-1**)であった。この単量体は有機溶媒に可溶な四級アンモニウム塩にすることは出来なかった。酸性や中性条件下では四量体種に戻ってしまい、アルカリ条件下でしか扱えなかった。また単量体の結晶化条件も分かっていた。しかし、このような単量体(**Na-1**)を担体として $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基を担持した二量体は純粋な結晶で得られ、構造解析もされた。⁵⁾ 本研究では単量体の合成条件を再検討し、単量体(**K-2**)の結晶化と構造解析に成功した。



チタン(IV)三置換単量体 K 塩
“ $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3]^{9-}$ ” (**K-2**)

実験・結果・考察 別途合成したチタン(IV)三置換架橋あり四量体 $\text{Na}_{19}\text{H}_2[\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\text{Ti}(\text{OH}_2)_3\}_4\text{Cl}]\cdot 110\text{H}_2\text{O}$ (**T-1**)を純水中で NaOH aq. を用いて pH 10.4 に調整し、sat. KCl aq. を加え、再度 2.5% $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ で pH 10.4 に調整することで単量体“ $\text{K}_9[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ” (**K-1**)の板状微結晶を始めて得ることに成功した(収率 31.4%)。ここで得られた結晶は X 構造解析に適していなかった。この板状微結晶を純水に分散し、0.1M $\text{NH}_4\text{Cl aq.}$ を加え(**K-1** : $\text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1$)、50 °C で加熱濃縮後、反応溶液を内部、外部溶液を 0.25 % $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ とした vapor diffusion を行うことで X 線構造解析に適した無色透明板状結晶(**K-2**)を得た。**K-2** の単結晶 X 線構造解析の結果、単量体構造を確認した。FT-IR で Dawson unit 間の Ti-O-Ti 結合に由来する振動バンドは確認されず、IR から **K-2** は単量体構造であった。 D_2O 中の ^{31}P

NMR で **K-1** は -5.07, -14.58 ppm に一対の二本線ピークで観測された。

1. Y.Sakai et al, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4077-4083.
2. Y.Sakai et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 1965-1974.
3. Y.Sakai et al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 3581-3586.
4. Y. Sakai et al, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6575-6583.
5. Y. Matsuki, et al, under submission **2015**.

二核 Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした 30%過酸化水素によるスチルベン、 β -メチルスチレンの立体選択的なエポキシ化

〇一ノ瀬智弘・松井敬祐・野宮健司(神奈川大理)

【緒言】当研究室ではこれまでに第4族元素 (Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}) を含有する種々のポリ酸塩を触媒前駆体とした 30% H_2O_2 aq. によるオレフィンのエポキシ化反応を調べてきた。¹⁾ 特に、Keggin 型一欠損種でサンドイッチされた Zr^{IV} 二核錯体 $[\{\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{8-}$ (**Zr-2**) は触媒反応後もその構造を保持しており、触媒反応は二核錯体中の Zr 上で進行している。この反応ではルイス酸触媒作用に基づいたエポキシ化機構を提案している。本研究では、基質にスチルベン及び β -メチルスチレンの *cis*-体及び *trans*-体をそれぞれ用い、活性及びエポキシ化生成物の立体選択性を調べた。



Fig 1. Zr 二核錯体 (**Zr-2**)

【実験・結果・考察】**Zr-2** の Bu_4N 塩を触媒前駆体としたときは $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1) 30 mL を、Li 塩のときは $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (30/1) 31 mL をそれぞれ溶媒とし、均一系で 30% H_2O_2 aq. によるエポキシ化を行い、24 時間後に得られた反応生成物を GC 及び HPLC で定量した(表 1)。どちらの触媒を用いたときも、基質に *cis*- β -メチルスチレンを用いた反応では *cis*-体のエポキシドが、*trans*- β -メチルスチレンを用いた反応では *trans*-体のエポキシドが主生成物として得られているが、*cis*-体基質の方が *trans*-体基質よりも 3 倍以上高い活性を示した。また、基質に *cis*-スチルベンを用いた反応では主生成物として *cis*-体のエポキシドの生成が確認されたが *trans*-スチルベンを用いた反応ではエポキシドの生成が見られなかった。いずれの基質も *cis*-体の方が **Zr-2** に配位しやすいためと思われる。一方、ラジカル機構で進行する Ti 三置換体 dimer $[(\alpha\text{-1,2,3-PW}_9\text{Ti}_3\text{O}_{37})_2\text{O}_3]^{12-}$ を触媒としたときは、スチルベン、 β -メチルスチレンの *trans*-体及び *cis*-体から *trans*-体エポキシドが主生成物として生成し、選択性は見られなかった。

表 1. オレフィンのエポキシ化触媒活性

Catalysts	Li 塩 Zr-2 ^{a)}		Bu ₄ N 塩 Zr-2 ^{b)}		Ti 三置換体	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
β -メチルスチレン						
Total TON	23.6	87.4	45.8	149.4	175.2	159.5
<i>trans</i> : <i>cis</i> ratio	91 : 9	7 : 93	91 : 9	8 : 92	93 : 7	82 : 18
スチルベン						
Total TON	0.1	23.7	0.3	44.7	131.9	118.2
<i>trans</i> : <i>cis</i> ratio	-	4 : 96	-	8 : 92	93 : 7	80 : 20

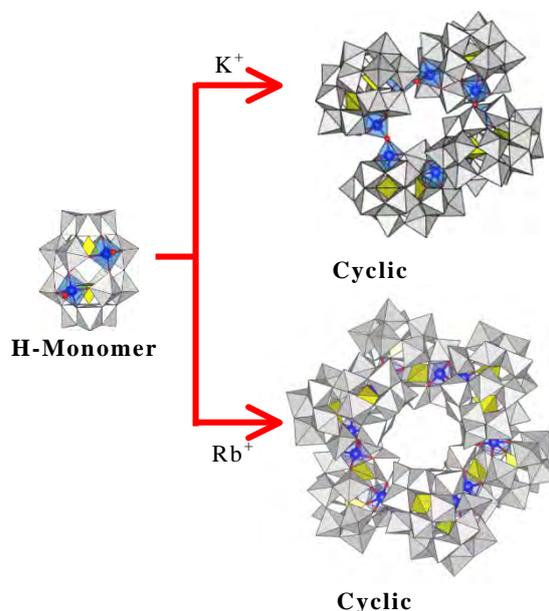
Reaction condition: catalyst 0.02 mmol, substrate 5.66 mmol, 30% H_2O_2 aq. 12.72 mmol, a) solvent 1:1 (v/v) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 30 mL, b) solvent $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 31 mL, under air., at 25 °C, after 24 hr., TON_{max}

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

α_1 -チタン(IV)二置換 Dawson 型ポリ酸塩 単量体の対カチオンによる多量化の制御

(神奈川大理) ○増田佳奈・松永諭・野宮健司

緒言 ポリ酸塩 (POM) の自己集積化に基づく多量化により、多段階酸化還元能を有する機能性ナノ構造体を構築することが可能である。そのため POM 多量体の合理的な設計・合成は、ナノサイエンスに向けて重要なテーマと言える。Ti 置換 POM は Ti-O-Ti 結合により多量化することが報告されている。¹⁾ 本研究では、Dawson 型 POM 六欠損種 $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ と TiCl_4 から合成した Ti(IV) 二置換 Dawson 型 POM 単量体 $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2(\text{OH})_4\text{O}_{58}]^{6-}$ (**Monomer**) が多量化する際、多量体構造への対イオンが与える影響を ^{31}P NMR の経時変化により調べ、X 線構造解析で多量体構造も明らかにした。



実験・結果・考察 10 M 塩酸溶液中で Dawson 型 POM 六欠損種と TiCl_4 をモル比 1 : 10 で反応させることで、**K-Monomer** を得た (収率 25.0 %) 後、陽イオン交換樹脂で対カチオンを H^+ に交換し **H-Monomer** を合成した。**H-Monomer** を 1 M MOH *aq.* (M = Li, Na, K, Rb) で pH 4.0 に調整し、対カチオンとして MCl (M = Li, Na, K, Rb) を加え、 ^{31}P NMR にて経時変化を観察した。Li⁺, Na⁺ の場合、7 日経過後も **Monomer** と同様の 1 本線ピーク (-11.30 ppm) のまま変化がみられなかったため、**Monomer** 構造を維持していると考えられる。一方で K⁺, Rb⁺ の場合、それぞれ **Monomer** よりも低磁場側に 2 本線ピーク (K, -11.09, -11.17 ppm; Rb, -11.05, -11.15 ppm) が徐々に観測され始め、3 日後には 2 本線ピークのみが観測された。このことから、K⁺, Rb⁺ の場合は多量化していることが示唆された。そこで KOH もしくは RbOH で pH 4.0 に調整した **H-Monomer** の水溶液に KCl もしくは RbCl を加えて結晶化することで、無色板状結晶、無色ブロック状結晶をそれぞれ得た。X 線構造解析の結果、K⁺ では 4 つの **Monomer** が Ti-O-Ti 結合で環化した四量体 $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{60})_4(\mu\text{-O})_4]^{32-}$ (**Cyclic tetramer**)、Rb⁺ では 6 つの **Monomer** が Ti-O-Ti 結合で環化した六量体 $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Ti}_2\text{O}_{60})_6(\mu\text{-O})_6]^{48-}$ (**Cyclic hexamer**) であることが明らかとなった。**Cyclic tetramer** と **Cyclic hexamer** の Dawson unit 間には、環状構造を支えるようにそれぞれ多くの K⁺, Rb⁺ が存在し Dawson unit の酸素と相互作用しており、対イオンの存在・大きさが多量体の形成やユニット数に影響を与えていることが明らかとなった。

1) Y. Sakai, K. Yoza, C. N. Kato and K. Nomiya, Dalton Trans., 3581 (2003).

水分解を指向した可視光応答型 Sn 酸化物 光触媒の合成と触媒活性

○橋本 真成¹, 田邊 豊和¹, 谷川 龍弘¹, 郡司 貴雄¹, 金子 信悟², 阿部 英樹³,
松本 太*¹ (神奈川大工¹, 神奈川大工学研究所², (独)物質・材料研究機構³)

1. 諸言

可視光応答性光触媒を用いた水分解による水素ガス生成は、非常にシンプルかつ究極的クリーンに水素製造が可能な技術である。これまで我々研究グループは非ドーピング系可視光応答型光触媒として Sn₃O₄ を見出した[1]。しかし合成時に不活性な SnO₂ が同時に析出することから光触媒反応が阻害され、これまで十分な光触媒活性は得られていない。そこで本研究は Sn₃O₄ の高純度合成条件を確立し、完全水分解のモデル反応であるメタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応を検討した。

2. 実験

Sn₃O₄ は、SnCl₂ · 2H₂O を前駆体、Na₃(C₆H₅O₇) を錯化剤として溶解させた水溶液を NaOH 水溶液で pH を調整し、オートクレーブ中 180°C で水熱合成することで得た。光触媒反応は閉鎖循環装置を用いて行い、可視光照射下での水素生成量及びその量子効率(QE)を評価した。また助触媒として Pt(0.5wt%) を光析出により担持した試料についても同様に活性評価を行った。

3. 実験結果・考察

合成条件の検討の結果、前駆体溶液が pH5.5, (C₆H₅O₇)³⁻ / Sn²⁺ 比 2.5, 合成時間 6 時間のものが最も Sn₃O₄ の比率が大きかった。この合成条件の試料について各種物性評価を行った。吸収係数プロットと硬 X 線光電子分光測定による価電子帯の観察の結果から可視光照射下での水分解に適したバンド構造であることが示唆された。最適条件による試料において助触媒無しでメタノール水溶液から水素ガスの生成を確認した。また、表面への Pt 修飾による著しい活性向上を確認でき (右図)、QE = 1.3% に達した。また発表では、合成時における (C₆H₅O₇)³⁻ の影響についても報告する。

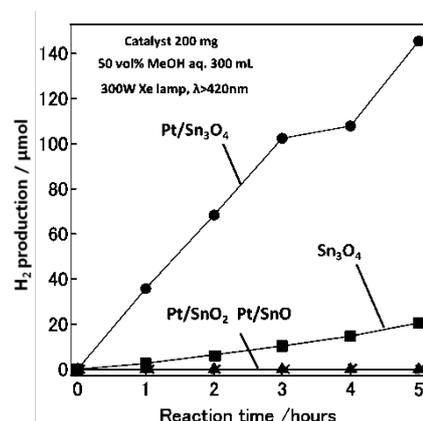


Fig. 各 Sn 酸化物による犠牲剤水溶液からの水素生成反応：触媒量 200mg, 助触媒 Pt 担持量 0.5 wt%, 50 vol% メタノール水溶液 300mL, 可視光照射条件 $\lambda > 420\text{nm}$

1) M. Manikandan *et. al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 3790.

P-20

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

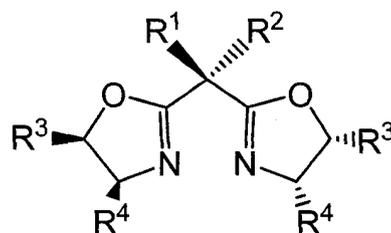
(神奈川大工) ○和泉 崇、中澤 順、引地 史郎

【要旨】様々な有機合成反応において活用されている2座および *meridional* 型3座配位子であるオキサゾリニル基含有キラル配位子に保持された Ni 錯体種の *mCPBA* を酸化剤とするアルカン酸化触媒活性を検討した。配位子の構造および置換基の差異や Ni(II)種の対アニオンの種類に応じてシクロヘキサンに対する酸化活性および酸化生成物の選択性が異なっていた。

【キーワード】

キラルビスオキサゾリン配位子, Ni 錯体, アルカン酸化, *mCPBA*

【1. 背景と研究目的】 近年、ピリジンを含む多座配位子やその類縁体を支持配位子とした種々の Ni 錯体が、*mCPBA* を酸化剤とするアルカン水酸化反応に高い触媒活性を示すことが報告されている^{1,2)}。一方当研究室では、ピラゾールを配位基とする *facial* 型三座キレート配位子 Tp^R を有する Ni 錯体を用いて、このアルカン水酸化反応の機構解析に取り組み、反応中間体である Ni(II)-acylperoxo 錯体の検出に成功している³⁾。以上により、このアルカン水酸化反応は、多くの酸化反応で見られるようなフリーラジカルが関与したものではなく、Ni 上に発生した活性種が直接アルカンに酸素を添加しているものと推定される。従って支持配位子に精密な分子設計を施すことにより、高立体選択的な反応系の構築も可能であると考えられる。これを受け本研究では、様々な不斉反応において活用されている光学活性な配位子 **L1**~**L4**(図1)を支持配位子とする Ni 錯体触媒への適用性を検討することとした。ところで、これまでに Ni/*mCPBA* 触媒反応系で用いられてきた配位子は、*facial* 型3座キレートや4座あるいは5座キレート配位子であって、**L1**~**L4**のような2座および *meridional* 型3座キレート配位子が用いられた例はなく、配位構造と触媒活性の相関に興味もたれる。そこで本研究では、不斉水酸化触媒系の構築に向けた基礎研究として、**L1**~**L4** に様々な Ni(II)塩を作用させることにより発生させた Ni 錯体種の触媒活性を比較した。



- L1:** $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Ph}$
L2: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = R^4 = \text{Ph}$
L3: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = i\text{Pr}$

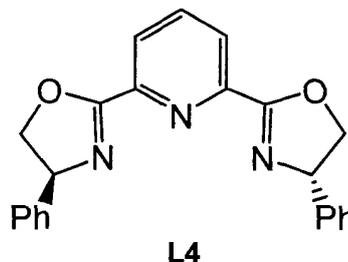


図1. 本研究で用いた不斉配位子

○いづみたかし・なかざわじゅん・ひきちしろう

【2. 実験】ビスオキサゾリン配位子 **L1**~**L4** に Ni(II)塩(NiX₂; X = Br, OAc, BF₄)を作用させることで *in situ* で発生させた錯体触媒について、酸化剤に *m*CPBA、シクロヘキサンをモデル基質として、触媒活性のスクリーニングを行った。

【3. 結果と考察】

L1 と 1 等量の酢酸ニッケルの混合メタノール溶液の質量分析(ESI-MS)を行ったところ、[Ni(OAc)(**L1**)]⁺ の組成に一致する分子イオンピークが観測され、Ni 塩と **L** を混合することで溶液内で錯体が発生していることが確認された。

L1 と NiX₂ を

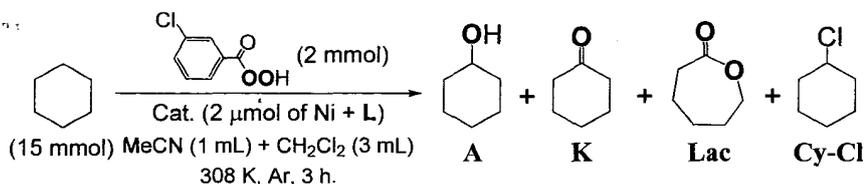
1:1 としたときの 308 K における触媒活性を比較したところ、X の種類に応じた活性の序列は Br > OAc >> BF₄ ~ 0 であった。そこで X = Br として配位子が異なる触媒の活性を比較したところ、配位子に応じた序列は **L1** > **L2** > **L4** > **L3** であった(表 1)。骨格構造が同一である **L1** と **L2** における活性の相違は、金属中心から離れた位置に存在する置換基 R^{1,2} や R³(図 1 参照)が錯体の分子構造に影響を及ぼすことを示唆している。また金属近傍の置換基 R⁴ が、かさ高い Ph 基である **L1**, **L2** であるよりも立体障害が小さい *i*Pr 基である **L3** を配位子とした場合の方が低活性であり、生成物に占めるアルコールの選択性も著しく低かった。また *meridional* 型 3 座配位子 **L4** を用いた場合にも低活性でアルコール選択性も低かった。ところで Tp^R (R = Me₂ および Me₂, Br) を配位子とする Ni(II)錯体を触媒としたとき、本研究での反応条件と同様な大過剰の基質が存在する場合には極めて高選択的にアルコールが生成し、このときに *m*CPBA の O-O 結合の均等開裂を経て生じる Ph-Cl の生成量は、アルコールの生成量の 1/4~1/3 程度であることが報告されている³⁾。これに対し、本研究で検討した触媒は、いずれもアルコール選択性が低く、しかも Ph-Cl とアルコールの生成量比は 1/2~1 程度であった。この反応選択性の差異は、錯体触媒の分子構造に起因すると考えられる。本反応系でアルコールの選択性が低いということは、Ni 錯体種と *m*CPBA が反応することにより発生した活性酸素錯体種が、アルコールの逐次酸化に対しても関与している可能性が高いことが考えられる。

【参考】 1) a) S. Itoh et al. *Dalton Trans.* **2007**, 1120; b) M. Palaniandavar et al. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9413.

2) J. Nakazawa, S. Hikichi et al. *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1191.

3) S. Hikichi, J. Nakazawa et al. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3346; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6010.

表 1. 触媒活性の比較



L	Product / μmol					A / (K+Lac)	TON ^a
	A	K	Lac	Cy-Cl	Ph-Cl		
L1	599.1	39.7	116.8	43.5	231.1	3.8	478
L2	411.6	30.5	71.9	35.8	183.8	4.0	326
L3	38.1	19.0	71.0	13.0	38.1	0.4	115.6
L4	156.6	55.0	50.6	22.0	115.5	1.5	195
L^{tBu}	1232 ^c	98 ^c	62 ^c	N. R. ^d	N. R. ^d	7.7	776

^a TON = (A + 2×K + 2×Lac + Cy-Cl) / Ni

^b L^{tBu} = *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-*N*-{(1-*tert*-butyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl}amine (ref. 2)

^c Reaction time ; 1 h., Reaction temp. ; r.t. (ref. 2) ^d N. R. = Not reported. (ref. 2)

Alkane Oxygenation Catalysis of Nickel Complexes with Oxazoline-based Bidentate and Tridentate Ligands

Takashi Izumi, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

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

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

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

Keywords

Chiral bisoxazoline ligand, Ni complex, Alkane oxidation, *m*CPBA

In recent years, nickel complexes with poly(pyridyl)amine ligands and their analogues have been reported that they efficiently catalyze the selective alkane hydroxylation with *m*CPBA. We have been investigating reaction mechanisms of the alkane hydroxylation by nickel complexes with *m*CPBA. By using facially-capping Tp^{R} ligands, Ni(II)-acylperoxo complexes have been characterized. Moreover, higher selectivity for secondary over tertiary alcohols upon the oxidation of methylcyclohexane indicates that the oxygen atom transfer reaction proceeds within the coordination sphere of the nickel centers. These findings suggest that the selectivity of products will be controlled by designing the steric environment of the metal center provided by nickel-supporting ligands. In this work, we have explored the applicability of oxazoline-based bidentate BOX and meridional tridentate PyBOX ligands L1 – L4 as the supporting ligand of nickel catalysts for the selective alkane hydroxylation.

Catalysts were generated in situ by the reaction of the ligands with nickel(II) salts ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}_2$ where X = Br, OAc, BF_4) in an appropriate solvent. Cyclohexane was employed as a model substrate and the catalytic activities of the generated nickel complexes were examined. At ambient temperature, the catalytic activities of all ligand complexes derived from $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ and NiBr_2 were not so high. Raising the reaction temperature (at 308 K), the catalytic performances were improved. The activities of the L1-based catalysts depended on the X of the Ni(II) salt precursors and the order of activities according to the type of X was $\text{Br} > \text{OAc} \gg \text{BF}_4 \sim 0$. Also, the structures of the ligands affected the catalytic activities. The order of the ligand-dependent activities was $\text{L1} > \text{L2} > \text{L4} > \text{L3}$. In the BOX ligands L1 – L3, the substituent groups which located not only proximal to but also distal from the metal center might become tuning factors of the structure of the catalysts. The activity of the planar tridentate L3 ligand catalyst was lower than those of the bidentate L1 and L2 derivatives, although these ligands were composed of 4-phenyloxazoline derivatives. These findings indicate that tuning the coordination environment of the nickel center is key to improve the catalytic activity.

P-21

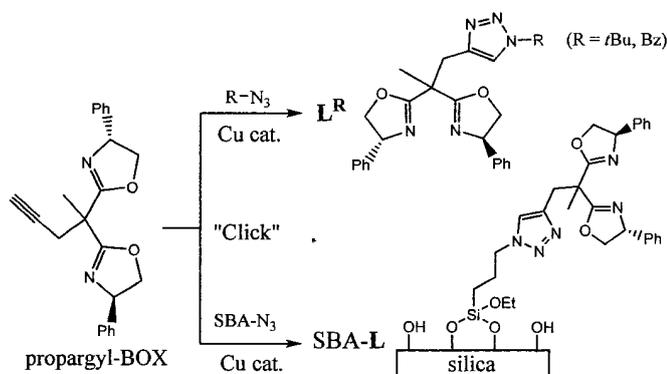
ビスオキサゾリンを配位子とする固定化Ni錯体触媒の開発とそのアルカン酸化触媒活性

(神奈川大工) ○酒巻健吾、中澤順、引地史郎

【要旨】ビスオキサゾリン配位子をシリカに固定し、Ni 塩を作用させることで不均一系固定化 Ni 錯体触媒を合成した。また、錯体構造に関する知見を得るために均一系の類縁体として Ni 錯体を合成した。これらの錯体触媒の *m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応に対する触媒活性を検討したところ、均一系、不均一系 Ni 錯体ともにアルカン酸化活性を示すことを見出した。

【キーワード】固定化錯体触媒、ビスオキサゾリン、メソポーラスシリカ、アルカン酸化反応

【緒言】有機アジドとアルキンのクリック反応により生じるトリアゾリル基は、固定化錯体触媒を含む種々のハイブリッド材料のリンカーユニットとして多用されている。我々は、錯体触媒の支持配位子を有機官能基で修飾したメソポーラスシリカ担体にクリック反応を用いて固定することで、均一系錯体分子



Scheme 1. Ligand synthesis route

触媒を不均一系固体触媒へと展開することを試みてきた¹⁾。そして *m*CPBA を酸化剤とするアルカン酸化に活性な Ni および Co 固定化錯体触媒^{1, 2)}における bis(pyridylmethyl)amine 配位子ユニットを、種々の立体選択的有機分子変換反応の触媒における配位子に用いられているビスオキサゾリン(BOX)ユニットに置き換えることで、不斉酸化にも適用可能な固定化錯体触媒の構築が可能になると考えた。そこで本研究ではプロパルギル基を有する BOX をアジド基修飾シリカに作用させることで固定したメソポーラスシリカ SBA-L、およびその均一系類縁体であるトリアゾリル基含有ビスオキサゾリン配位子 L^R (R = *tert*-Bu (*t*Bu), benzyl (Bz)) を合成した。これら均一系配位子 L^R および不均一系配位子 SBA-L を Ni 錯体触媒とし、*m*CPBA を酸化剤としたアルカン酸化反応における触媒活性を検討した。

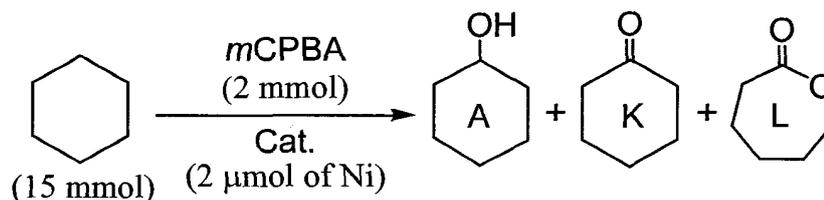
【実験】Scheme 1 に示すように、均一系配位子 L^R (R = *t*Bu, Bz) を銅触媒存在下、室温において、propargyl-BOX と *tert*-butyl azide または benzyl azide との反応によりそれぞれ合成した。また、不均一系配位子 SBA-L は、[Cu(TPA)]⁺触媒の存在下、45°C において propargyl-BOX とアジド基修飾 SBA-15 型メソポーラスシリカ(SBA-N₃)とのクリ

○さかまきけんご・なかざわじゅん・ひきちしろう

ック反応により合成した。均一系および不均一系配位子に酢酸ニッケル四水和物を用いることで、対応する均一系錯体触媒 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{R}})]^{2+}$ 、不均一系錯体触媒 Ni/SBA-L を合成した。これらの錯体触媒の触媒活性を、*m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサンの酸化反応により検証した。生成物の定量はガスクロマトグラフィーにて行った。

【結果と考察】合成した均一系錯体は、ESI⁺-MS スペクトルにおいて、対応するアセテート錯体に帰属される分子イオンピーク ($m/z = 574$ for $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bu}})(\text{OAc})]^+$, $m/z = 608$ for $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bz}})(\text{OAc})]^+$) を与え、Ni : L^R = 1 : 1 の組成からなる錯体であることを確認した。

Table 1 に均一系および不均一系錯体触媒による *m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応の結果を示す。 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bu}})]^{2+}$ は、室温下の反応 (entry 1) では、既報の $[\text{Ni}(\text{TPA})]^{2+}$ やトリアゾリル基を含む bis(pyridylmethyl)amine 錯体¹⁾ と比較すると極めて低活性であり、アルコール選択性も低かった。これは、L^R のフェニル基の立体障害によるものと考え、35°C に昇温したところ、活性およびアルコール選択性の向上が認められた (entry 2 vs 6)。 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bz}})]^{2+}$ においては、溶媒に MeCN を含むか否かでアルコール選択性が異なっていた (entry 3 vs 4)。これより、溶媒の極性や配位力の有無に応じて活性点である金属中心近傍の配位環境が変化することが示唆された。また、entry 5 に示すように、不均一系錯体触媒においても均一系錯体触媒と同程度のアルコール選択性を示し、アルカン水酸化触媒として機能することが確認された。

Table 1. Catalytic oxidation of cyclohexane with *m*CPBA

entry	Cat.	Time (h)	Temp.	Solv.	TON ^{d)}			A / (K + L)
					A	K	L	
1	$[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bu}})]^{2+}$	3	r. t.	mix ^{a)}	15	9	27	0.42
2	$[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bu}})]^{2+}$	3	35°C	mix ^{a)}	502	57	51	4.7
3	$[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bz}})]^{2+}$	6	35°C	mix ^{a)}	334	26	59	3.9
4	$[\text{Ni}(\text{L}^{\text{Bz}})]^{2+}$	6	35°C	CH ₂ Cl ₂	378	9	43	7.3
5	Ni / SBA-L	6	35°C	CH ₂ Cl ₂	117	13	9	5.4
6 ^{d)}	Ni(OAc) ₂	3	35°C	mix ^{a)}	18	7	0	2.6

a) 3 mL of CH₂Cl₂ + 1 mL of MeCN b) 2.5 mL of CH₂Cl₂ c) TON = [product] / [Ni] d) ref. 2

References

- 1) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1191.
- 2) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta, S. Hikichi, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1197.
- 3) T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, *Chem. Commun.*, **2006**, 4016.

Development of immobilized nickel complex catalyst based on bisoxazoline ligand and their catalytic activities toward alkane oxidation

Kengo Sakamaki, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi

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

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

Abstract Immobilized nickel complex catalyst was synthesized by anchoring of a bisoxazoline ligand onto silica support via click reaction. Nickel complexes with triazole-containing bisoxazoline ligands were also synthesized as homogeneous analogue. These complexes exhibited catalytic activities toward selective alkane hydroxylation with *m*CPBA under homogeneous and heterogeneous conditions.

Keywords Immobilized complex catalyst, Bisoxazoline, Mesoporous silica, Alkane oxidation

Triazolyl groups resulting from click reactions of organic azides and alkynes have been employed as not only nitrogen donors but also linker units of hybrid materials including immobilized metallocomplex catalysts. We have developed a variety of homogeneous chelate ligands as well as immobilized metallocomplex catalysts by using the click reaction¹⁾. In this work, a novel triazolyl group-connected bisoxazoline ligands L^R ($R = \textit{tert}$ -Bu (*t*Bu), benzyl (Bz)) were synthesized. This ligand L^R was designed as a homogeneous analogue of a mesoporous silica-immobilized one, namely SBA-L. These ligands were applied to nickel complex catalysts for selective oxidation of alkanes with *m*CPBA.

The homogeneous ligand L^R were obtained by reaction of propargyl-BOX and *tert*-butyl azide or benzyl azide in the presence of a copper catalyst at ambient temperature. The heterogeneous ligand SBA-L was synthesized by reaction of propargyl-BOX and azide-functionalized SBA-15 type silica in the presence of $[Cu(TPA)]^+$ catalyst at 45°C. The corresponding homogeneous and heterogeneous nickel complexes were obtained by the reaction of the ligands with $Ni(OAc)_2$.

Catalytic activities of $[Ni(L^R)]^{2+}$ toward oxidation of cyclohexane with *m*CPBA were examined. At room temperature, TON and alcohol selectivity of $[Ni(L^{tBu})]^{2+}$ were lower than those of the previously reported $[Ni(TPA)]^{2+}$. However, the catalytic performance of $[Ni(L^{tBu})]^{2+}$ was improved under higher temperature condition (35°C). These behaviors of $[Ni(L^R)]^{2+}$ would be attributed to the coordination environment of the nickel center. Bulkiness of 4-phenyloxazolanyl groups in L^R seems to decrease the formation rate of a putative nickel-acylperoxo intermediate as well as hinder the substrate approaching to the active site. In the homogeneous reactions with $[Ni(L^{Bz})]^{2+}$, the selectivity of the products depended on the solvents. The immobilized complex Ni/SBA-L also exhibited alkane hydroxylation activity under heterogeneous condition.

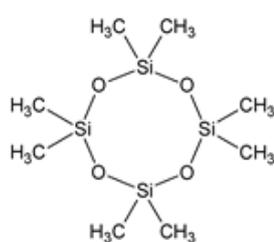
揮発性メチルシロキサン類の亜臨界水中での分解挙動の解明

○柿澤 拓也¹, 倉田 柚花¹, 堀井 勇一², 堀 久男¹

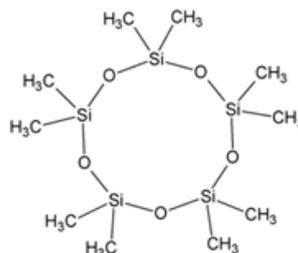
(¹ 神奈川大院・理, ² 埼玉県環境科学国際センター)

【はじめに】

シロキサン類とは酸素・ケイ素結合を分子骨格として持つ化合物で、環状揮発性メチルシロキサン(cVMS)類はそれらの中で各ケイ素原子にメチル基が、2つ結合して環状構造となったものである。これらの化合物は熱的および化学的に安定で、撥水性や低粘性等の優れた性質を持つためパーソナルケア用品、潤滑油、溶剤等の成分やケイ素高分子の合成中間体として広く用いられてきた。しかし近年、一部の化合物について環境残留性が明らかとなり、生体蓄積性の懸念もあるため、世界的にリスク評価が行われつつある¹⁾。このためこれらの物質の環境動態の解明や分解・無害化反応の開発が求められているが、今日に至るまでこれらの化合物の分解特性についての報告例は非常に少なく、Xu らが土壌中での劣化過程を調べた例等があるに過ぎない²⁻³⁾。そこで本研究では産業界で広く用いられている一方で、環境中で検出されている代表的な cVMS 類である Octamethylcyclotetrasiloxane (C₈H₂₄O₄Si₄、**D4**) および Decamethylcyclopentasiloxane (C₁₀H₃₀O₅Si₅、**D5**) について、常温常圧の水には溶解しない有機物を溶解したり、有機物を加水分解する作用がある亜臨界水⁴⁾を用いて分解することを検討し、生成物の解明を行ったので報告する。



D4



D5

【方法】

反応はステンレス製耐圧リアクター(内容積 11 mL)に D4(33.7 μmol)または D5(27.0 μmol)と超純水(5 mL)を入れ、アルゴンまたは酸素ガスを導入した後密封し、200~300 °Cで 0.5~6 時間加熱することで行った。また酸化剤として 2 M H₂O₂ を 5 mL 加えた反応も行った。反応後の D4 と D5 の定量は既報に基づき⁵⁾、反応混合物をヘキサンで抽出し、得られたヘキサン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、一定体積まで定容し、FID 検出器を備えたガスクロマトグラフに導入して定量した。

Investigation of degradation behavior of volatile methylsiloxanes in subcritical water

○Takuya KAKIZAWA¹, Yuzuka KURATA¹, Yuichi HORII², Hisao HORI¹

¹Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail:

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

²Center for Environmental Science in Saitama, Kazo 347-0115, Japan

【結果と考察】

Fig. 1 に酸素雰囲気下で 200～300 °C、0.5～6 時間反応させた場合の D4 と D5 の残存率の反応温度依存性を示す。D4 と D5 の減少は温度の上昇と共に促進され、300 °C では共に 2 時間でほぼ消失した。また D5 はアルゴン雰囲気下で反応させた場合も酸素雰囲気下と同様な時間プロファイルが得られた。さらに 2 M H₂O₂ を添加した場合は 1 時間でほぼ消失した。

酸素またはアルゴン雰囲気下、300 °C で 6 時間反応させた場合には D4 と D5 の残存量は検出限界以下となったが、ICP 発光分析により、反応前の D5 に含まれる Si 原子の 91.7% が反応液のヘキサン抽出後の水層に含まれることが分かった。この水層を LCMS で構造の解明を行った結果、メチル基の一部が水酸基に置換された [Me_x(OH)_y]_n (X = 2~5, Y = 2~8) が脱プロトン化した化学種に相当する *m/z* 値を持つピークが観測された。これらはヘキサンに不溶で水に易溶性な化合物であるため生体蓄積性は低減していると考えられる。

【結論】

亜臨界水を用いることにより環境中で検出される代表的な VMS である D4 および D5 を効果的に分解できること、この反応によりメチル基の一部が水酸基に置換された化合物が生成することが分かった。

【参考文献】

- 1) Environment Canada, Health Canada Screening Assessment for the Challenge Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) / Decamethylcyclopentasiloxane (D5), 2008.
- 2) S. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 603-608.
- 3) S. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 4034-4039.
- 4) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1049-1054.
- 5) Y. Horii, K. Kannan, *Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, 55, 701-710.

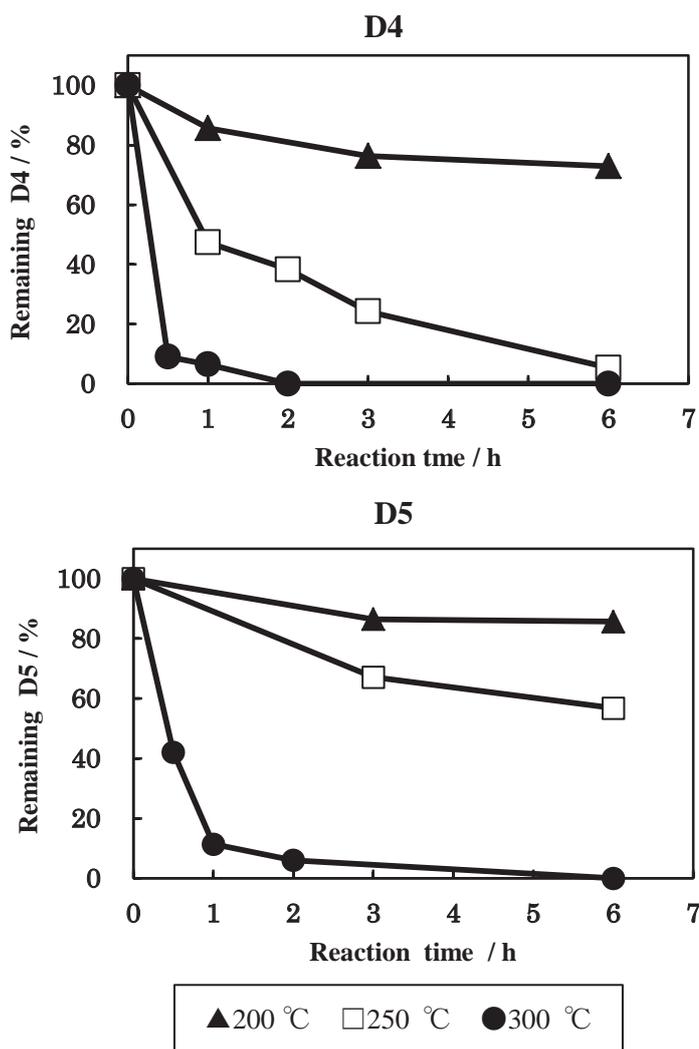


Fig.1. Reaction-time dependences of the decomposition of D4 (upper) and D5 (lower) at various temperatures.

有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解処理の検討

○横田 弘明, 堀 久男
(神奈川大院・理)

【はじめに】

フッ素系表面処理剤は耐熱性や耐薬品性に優れているため様々な産業で使用されてきた。しかしながら 2000 年以降、一部の物質について環境影響が懸念されたため、分解・無害化方法の研究が盛んに行われている。しかしながらこれまでに研究対象となった物質は、我々の例¹⁻³⁾も含めて全てアルカリ金属または水素イオンのカチオンとペルフルオロアルキル構造 (C_nF_{2n+1}) を持つスルホン酸もしくはカルボン酸のアニオンから構成されるもので、有機物のカチオンを持つ場合についての報告例は、現実に使用されているにもかかわらず皆無であった。そこで本研究では電子産業プロセスで光酸発生剤等として使用されつつある新しい表面処理剤 $[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$) について、種々の還元剤 (Fe, FeO) あるいは酸化剤 (O_2) を添加した亜臨界水または超臨界水反応でフッ化物イオンまで分解することを検討したので報告する⁴⁾。

【方法】

$[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$)、純水 (10 mL) および鉄粉 (9.60 mmol) をアルゴン雰囲気中で耐圧リアクターに入れ、アルゴンガスで 0.5 MPa まで加圧後密閉し、所定の温度 (76~377 °C) まで加熱した。一定時間経過後、室温まで急冷し、水相をイオンクロマトグラフィー、イオン排除クロマトグラフィーおよび HPLC で、ガス相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で分析した。比較のため鉄粉を添加しない反応や、鉄粉の代わりに酸素ガスを用いた反応を行った。

【結果と考察】

鉄粉を添加して 6 時間反応させた場合の水中における $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$ のアニオン部分、すなわち $CF_3SO_3^-$ の残存量と F の生成量の温度依存性を Fig. 1A に示す。 $CF_3SO_3^-$ の残存量は 250 °C を超えたあたりから減少し、343 °C 以上で検出限界以下となった。これに対応して F が生成し、その収率 (F モル数を反応前の $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$ 中のフッ素原子モル数で除した値) は 373 °C で 74.3% に達した。また水中には微量 (~0.1 μmol) の SO_4^{2-} も検出された。カチオン部分 $(C_6H_5)_3S^+$ は 152 °C で初期量の 1.7% まで減少し、245 °C 以上では検出されなかった。この結果は $(C_6H_5)_3S^+$ の分解は $CF_3SO_3^-$ よりも低温で開始されることを意味する。

一方ガス相には C_6H_6 , CHF_3 および CO_2 が検出された。それらの生成量の反応温度依存性を Fig. 1B に示す。 $(C_6H_5)_3S^+$ の分解に由来する C_6H_6 は 76 °C という低温の反応条件においても検出され、その生成量は 373 °C まで温度の上昇と共に単調に増加した。また $CF_3SO_3^-$ の分解に由来する CHF_3 は、水中の $CF_3SO_3^-$ の残存量の低下に応じて 294 °C~373 °C の範囲で顕著に生成した。

Decomposition of fluorinated surface treatment agents bearing organic cations in subcritical water

○Hiroaki YOKOTA, Hisao HORI

Graduate School of Science, Kanagawa University, Hiratsuka 259-1293, Japan, E-mail:

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

第24回環境化学討論会 (2015)、札幌

CO₂は全ての温度で検出されたが、その生成量は343 °C以上で特に高かった。343 °C以上ではCF₃SO₃⁻は消失しているためこのCO₂は反応中間体の分解に起因していると考えられる。

345 °Cで鉄粉を添加せずに6時間反応させた場合、CF₃SO₃⁻の残存率は88.5%であった (Table 1, No. 2)。また、鉄粉を添加しないで酸素雰囲気中で反応させた場合、CF₃SO₃⁻の残存率は67.5%まで低下したものの、F⁻収率は23.5%に留まり (No. 3)、鉄粉を用いた場合 (57.4%、No. 1) よりも低かった。

反応温度を臨界点付近まで上昇させたところ (374 °C)、意外なことに鉄粉を添加しないで反応させた場合のほうが高収量のF⁻が得られ、その収率はアルゴン雰囲気の場合で96.7%、酸素雰囲気の場合で93.7%となった。

[(C₆H₅)₃S][C₄F₉SO₃]においてはFeOを添加した超臨界水 (377 °C) 中で反応させた場合、C₄F₉SO₃⁻は水中から消失し、F⁻が60.2%の収率で得られた (Table 2, No. 1)。FeOを添加せずに酸素雰囲気中で反応させた場合、より多くのF⁻が生成し、その収率は99.5%に達し、F⁻まで事実上完全に無機化できた (Table 2, No. 3)。

さらにガス相にはCO₂、C₆H₆、C₃F₇HおよびC₄F₉Hが検出された。

詳細は講演時に報告する。

【参考文献】

H. Hori *et al.*, 1) *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1049-1054; 2) *Catal. Today* **2012**, *196*, 132-136; 3) *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 13622-13628; 4) *J. Fluorine Chem.* submitted.

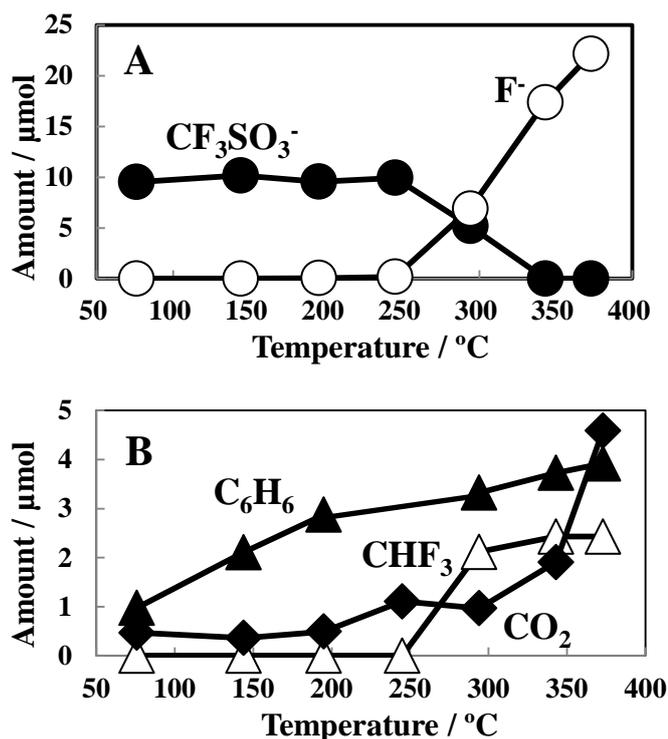


Fig. 1. Temperature dependence of the product amounts: (A) in the aqueous phase and (B) in the gas phase. An aqueous solution of [(C₆H₅)₃S][CF₃SO₃] (1.00 mM) and iron powder (9.60 mmol) were heated at 76~373 °C for 6 h under argon.

Table 1. Decomposition of [(C₆H₅)₃S][CF₃SO₃] in subcritical water (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	Temp. (°C)	Remaining CF ₃ SO ₃ ⁻ (%)	F ⁻ yield (%)
1	Ar	Fe	343	0	57.4
2	Ar	none	345	88.5	10.6
3	O ₂	none	343	67.5	23.5
4	Ar	Fe	373	0	74.3
5	Ar	none	374	0	96.7
6	O ₂	none	374	0	93.7

Table 2. Decomposition of [(C₆H₅)₃S][C₄F₉SO₃] in supercritical water (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	Temp. (°C)	Remaining CF ₃ SO ₃ ⁻ (%)	F ⁻ yield (%)
1	Ar	FeO	377	0	60.2
2	Ar	none	376	23.1	26.1
3	O ₂	none	377	0	99.5

光化学的手法による水中からの過レニウム酸イオンの 高効率回収

(神奈川大院理) ○大津 貴史・堀 久男

Efficient photochemical recovery of perrhenate from water
(Kanagawa Univ.) OTSU, Takafumi; HORI, Hisao

Abstract: The photochemical recovery of rhenium, a rare metal, which has been used as catalysts for petroleum reforming, components of electronic devices and so forth, from water was investigated. Here we describe that the perrhenate (ReO_4^-) ions in water were efficiently recovered as precipitate that consists of ReO_2 and ReO_3 via the photochemical redox reaction with 2-propanol as an electron donor. Although an induction period prior to the decrease in the ReO_4^- concentration was observed, the induction period could be eliminated by introducing acetone to the initial reaction solution. The effect of coexisting molybdenum on the reaction system is also reported.

【序】レニウムは高融点、高強度、高耐食性等の優れた性質を持つレアメタルで超耐熱合金や石油改質用の触媒として使用されているが、レアメタルの中でも地殻存在量が最も少ない金属である。レニウムは輝水鉛鉱（モリブデンの鉱石）の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)を過レニウム酸イオン (ReO_4^-) として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、加熱濃縮・冷却による再結晶を繰り返すことで製造されている。しかしながら過レニウム酸塩は全ての pH 領域で水に易溶であるため鉱物中のレニウムが回収できる割合は 40~60%に過ぎない。水中からの回収率が低いことは二次原料（廃棄物）を用いた場合でも変わらない。このため ReO_4^- を水中から簡易かつ高効率に回収できる新しい方法の開発が望まれている。

ReO_4^- は 280 nm 以下の光を吸収する。そこで我々は水中の 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 として沈殿分離するスキームを想定し実験を行ってきた。これまでに電子供与剤として 2-PrOH を用いることで ReO_4^- を ReO_2 および ReO_3 の混合物として水中からほぼ完全に回収できること、2-PrOH は反応に伴いアセトンに変化すること、沈殿が生成するまでに長い誘導期間（~10 時間）が存在するが、これはアセトンが十分生成した後に ReO_4^- を添加して再び反応させた場合には消失すること等の知見を得ていた¹⁾。これらの結果を踏まえ、本研究では反応系にあらかじめアセトンを加えた実験を行った。その結果、短時間でかつ高効率にレニウムを回収することに成功した。またこの方法によりモリブデンとの分離回収も可能であることを明らかにしたので報告する²⁾。

【実験】反応は KReO_4 (10.4 mM)、 NaClO_4 (0.10 M)、2-PrOH (0.50 M)、アセトン (2.32~12.0 mM) を含む水溶液 (10 mL) を、アルゴン雰囲気中で攪拌しながら 200 W 水銀・キセノン灯から 220~460 nm の光を照射することで行った。反応温度は 20 °C に保った。一定時間照射後、反応混合物をアルゴン雰囲気中で遠心することで沈殿と水相を分離し、水相をイオン

クロマトグラフィーおよび ICP 発光分光法で、沈殿を ICP 発光分光法で分析した。モリブデンを共存させた反応は、アセトン 9.0 mM の存在下で K_2MoO_4 (10.4 mM) を用いて行った。

【結果と考察】 Fig. 1 に水中の ReO_4^- 濃度の照射時間依存性を示す。アセトンを添加しない場合、 ReO_4^- 濃度は 10 時間までほとんど減少しなかったのに対し、アセトンを 9.0 mM 添加した場合は、 ReO_4^- 濃度は 6 時間後には検出限界以下となった。この場合、レニウムの初期量の 94.7% を沈殿として分離回収できた。

Fig. 2 にアセトンの初期濃度を変えた場合の水中の ReO_4^- 濃度の照射時間依存性を示す。9.0 mM より低い場合、 ReO_4^- の減少速度は小さくなった。一方、9.0 mM より高い場合は ReO_4^- の減少の時間プロファイルは 9.0 mM の場合と同様となった。この結果は効率的な ReO_4^- の除去には ReO_4^- の初期濃度(10.4 mM)と同程度のアセトン濃度が必要であることを意味し、アセトンと ReO_4^- 間の錯形成が後続の反応に重要な役割を果たしていることを示唆する。

Fig. 3 に MoO_4^{2-} を共存させた場合の水中の総レニウムおよび総モリブデン濃度の照射時間依存性を示す。6 時間後には水中の Re 成分はほとんど除去されたのに対し、Mo 成分は大部分が残存した。この結果から本方法により水中のレニウム成分の選択的な回収が可能であることが明らかとなった。

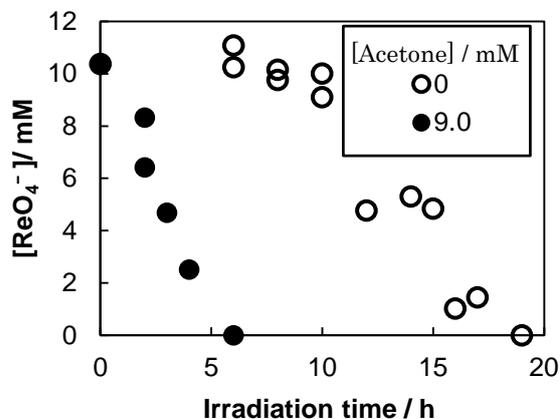


Fig. 1. Irradiation-time dependence of ReO_4^- concentration in the aqueous phase.

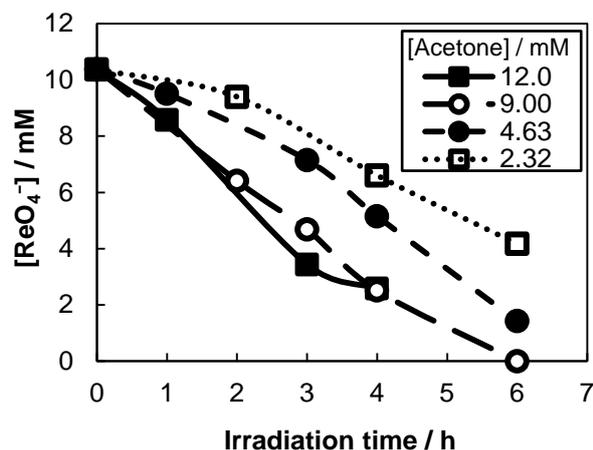


Fig. 2. Irradiation-time dependences of ReO_4^- concentration in the aqueous phase containing acetone at initial acetone concentrations of 2.32~ 12.0 mM.

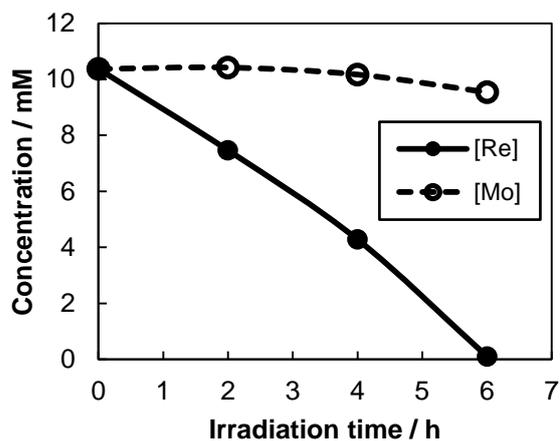


Fig.3. Irradiation-time dependences of total rhenium and total molybdenum concentrations in the aqueous phase.

[1] 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、2B07; [2] H. Hori, T. Otsu, et al., submitted (2015).

グラファイト状窒化炭素を用いた水中アミン類の可視光分解

(神奈川大理¹・産総研²) ○和地 翔平¹・佐野 泰三²・堀 久男^{1,2}

Visible-light induced decomposition of monoethanolamine in water with graphitic carbon nitride

(Kanagawa Univ.¹, AIST²) WACHI, Shohei¹; SANO, Taizo²; HORI, Hisao²

Abstract: The visible-light induced decomposition of monoethanolamine and related chemicals in water by graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), which was prepared by condensation of melamine, was investigated. Aqueous monoethanolamine was efficiently decomposed by irradiation of >380 nm light under oxygen atmosphere by use of g-C₃N₄.

【序】近年、グラファイト状窒化炭素 (g-C₃N₄) が可視光照射下で光触媒として作用することが明らかとなり¹⁾、犠牲剤共存下での水の分解等の事例が盛んに報告されている²⁾。g-C₃N₄を使用した環境有害物質の分解についても空気中の一酸化窒素の除去等の報告例があるものの³⁾、水中の有害物質を対象とした例は、ローダミン B やメチルオレンジ等のモデル化合物を使用している場合が大半である⁴⁾。本研究では 4 種類の g-C₃N₄、すなわちメラミンを加熱して得た通常の試料 (Std-g-C₃N₄)、Std-g-C₃N₄ をアルカリ溶液中で水熱処理した試料 (HT-g-C₃N₄)、さらには HT-g-C₃N₄ に Pt あるいは Ag を担持した試料 (HT-g-C₃N₄-Pt, HT-g-C₃N₄-Ag) を用いて水中のモノエタノールアミン (MEA) 等のアミン類の可視光照射下での分解を検討したので報告する。

【実験】

Std-g-C₃N₄ は空気雰囲気中でメラミンを 550 °C で 2 時間加熱し、室温まで冷却後に粉碎して得た。これを 0.1 M-水酸化ナトリウム水溶液と共に PTFE 製の耐圧容器に入れ、110 °C で 18 時間加熱することで HT-g-C₃N₄ を得た。この HT-g-C₃N₄ と H₂PtCl₆ あるいは AgNO₃ 溶液を用いて光電着法により HT-g-C₃N₄-Pt および HT-g-C₃N₄-Ag を得た。Pt および Ag の担持量は約 1 wt% である。

MEA の光分解反応は耐圧・耐腐食性のリアクターに MEA の水溶液 (5.03 mM~5.18 mM, 22 mL) および g-C₃N₄ (30 mg) を入れ、O₂ ガスを 0.5 MPa 導入した後、キセノンランプからカットオフフィルターを介して可視光を照射 (>380 nm) することで行った。反応液中の MEA の定量並びに生成物の解明はイオンクロマトグラフィーで行い、ガス相中の生成物については GC/MS で分析した。

【結果と考察】

Std-g-C₃N₄およびHT-g-C₃N₄の比表面積はそれぞれ7.7 m²g⁻¹および65 m²g⁻¹であり、アルカリ水熱処理により比表面積は1桁上昇した。Table 1にHT-g-C₃N₄、共存ガス、光照射(17時間)の組み合わせにおけるMEAの残存濃度を示す。HT-g-C₃N₄、O₂および光照射が同時に存在する場合にのみMEAの濃度減少が起こることが分かった。

Table 1. Remaining MEA concentration under several combinations between catalyst (HT-g-C₃N₄), light irradiation, and added gas^a

Entry	HT-g-C ₃ N ₄	Light irradiation	Gas	Remaining MEA (mM) [ratio (%)]
1	present	present	O ₂	3.65 [72.5]
2	present	present	argon	4.85 [94.1]
3	present	none	O ₂	4.89 [94.8]
4	absent	present	O ₂	4.75 [96.6]

^a Reaction time, 17 h.

Fig. 1に、O₂ガス共存下でこの4種のg-C₃N₄を用いた場合のMEA濃度の光照射時間依存性を示す。いずれの場合もMEA濃度は時間と共に減少した。Std-g-C₃N₄とHT-g-C₃N₄は比表面積が1桁異なるものの、MEAの濃度減少はほぼ同様となった。また、金属を担持した場合(HT-g-C₃N₄-PtおよびHT-g-C₃N₄-Ag)は、担持しない場合(Std-g-C₃N₄、HT-g-C₃N₄)に比べてMEA濃度の減少量は高くなった。

一方反応液中にはNO₂⁻と微量のNO₃⁻が検出された。Fig. 2に反応液中のNO₂⁻濃度の光照射時間依存性を示す。HT-g-C₃N₄-Agの場合にNO₂⁻の生成量が最も高いことが分かる。なおいずれの反応条件下でもガス相中には微量の二酸化炭素しか検出されなかった。

現在、反応液中の他の生成物の解明および全有機炭素濃度の測定を行っており、詳細は当日報告する。

[1] Y. Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 68; [2] Y. J. Zhang *et al.*, *Sci. Adv. Mater.*, **2012**, *4*, 282; [3] T. Sano *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 6489; [4] S. C. Yan *et al.*, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1488.

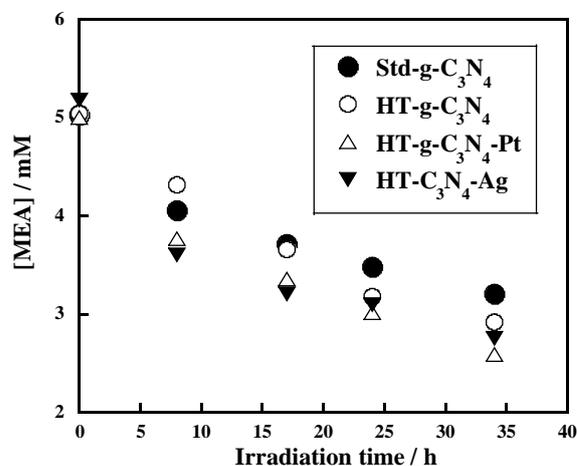


Fig. 1. Irradiation-time dependence of MEA concentration. The aqueous solution of MEA was irradiated (>380 nm light) in the presence of each g-C₃N₄ catalyst under O₂ atmosphere.

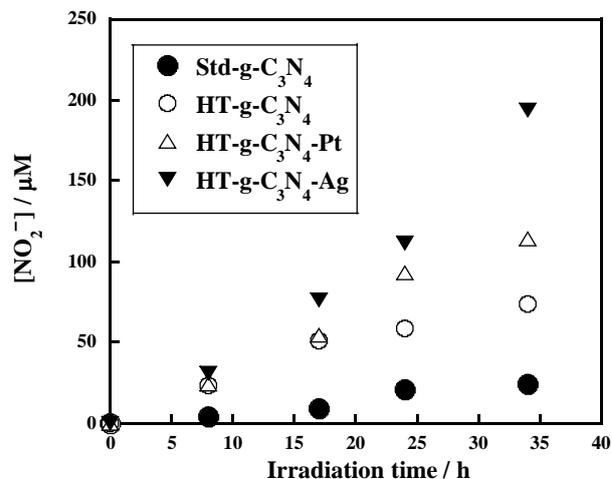


Fig. 2. Irradiation-time dependence of NO₂⁻ concentration. The reaction conditions were the same as those described in the caption of Fig. 1.

PCTFE の熱水分解処理の検討

(神奈川大理) ○古澤 佑樹、堀 久男

Decomposition of PCTFE in supercritical water

Yuki Furusawa, Hisao Hori

¹Graduate School of Science, Kanagawa University

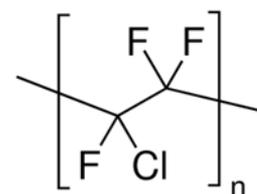
h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of poly(chlorotrifluoroethylene) (PCTFE) in high-pressure hot water (subcritical and supercritical water) in the presence of either oxygen or hydrogen peroxide was investigated. When the reaction was carried out at 380 °C for 6 h in the presence of oxygen, at which temperature the water became supercritical state, the yields of F⁻ reached 59 %.

1. 緒言

フッ素ポリマーは耐熱性や耐薬品性、耐候性等の優れた性質を有している。このため様々な産業分野で用いられているが廃棄物の分解処理方法が十分に確立されていない。焼却処理は可能であるものの、強固な C-F 結合から成り立っているため高エネルギーを必要とするだけでなく、分解に伴って発生するフッ化水素ガス (HF) に耐えうる特殊な炉材が必要である。このため現状では廃棄物の大半は埋め立て処分されている。フッ素ポリマーの廃棄物を穏和な条件でフッ化物イオン (F⁻) まで分解できれば、カルシウム処理により CaF₂ に変換できるので入手に制約が多いフッ素資源の循環利用が可能になる。

代表的なフッ素ポリマーであるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) はフッ素ポリマーの全需要の 60~70 % を占めていが、熔融加工ができないという欠点がある。このため熔融加工が可能な様々なフッ素ポリマーが開発され、普及が拡大している。ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) はその一種である。PCTFE は PTFE に比べると耐熱性は劣るものの、低摩擦性や非粘着性、高絶縁性等の性質を有し、バルブ、シール、包装用フィルム、エレクトロルミネセンスディスプレイパネル等として用いられている。本研究では PCTFE を、酸素ガスや過酸化水素 (H₂O₂) を酸化剤として熱水 (亜臨界水、超臨界水) 中で分解することを検討したので報告する。



PCTFE

2. 実験

反応は耐圧リアクタに PCTFE (30.0 mg、フッ素含有率 48.9 wt%) と超純水 (30 mL) を入れ、酸素ガス (1.1 MPa, 29.5 mmol) を導入した後密封し、300~380 °C で 6 時間加熱することで行った。H₂O₂ 水を用いる場合は超純水の代わりに 2.0 M H₂O₂ 水を入れた後、アルゴンガス

第38回フッ素化学討論会(2015)、東京

を導入した。反応後、室温まで急冷し、気相をガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー質量分析法で、水相をイオンクロマトグラフィーで分析した。

3. 結果と考察

主生成物として水相に F⁻と Cl⁻が、気相に CO₂ 検出された。気相には微量の CF₃H や C₂Cl₃F₃ も検出された。多くの場合、黒色の固体残渣が見られた。

Table 1 に酸素ガスを導入した場合の生成物の物質量の温度依存性を示す。温度の上昇と共に F⁻、Cl⁻および CO₂ の生成量は増加し、380 °C で F⁻ 収率は 59 % (反応前のポリマー中のフッ素原子の物質量を基準とした値) に達した。

Table 2 に H₂O₂ 水を導入して 6 時間反応させた場合の生成物の物質量の温度依存性を示す。F⁻と CO₂ の生成量は酸素ガスを導入した場合と同程度であったが Cl⁻ の生成量は多くなった。反応の詳細については当日報告する。

Table 1. Decomposition of PCTFE in the presence of O₂: Effect of temperature on the amounts of the reaction products ^a

Temperature (°C)	Pressure (MPa)	CO ₂ (μmol)	F ⁻ (μmol) [yield (%)]	Cl ⁻ (μmol) [yield (%)]
300	10.4	31.1	12.5[1.6]	21.3[8.3]
350	18.6	281	363[47]	50.1[19.5]
380	25.8	382	456[59]	271[105]

^a PCTFE and pure water were introduced into the reactor, which was introduced with O₂ gas (1.1 MPa, 29.5 mmol), and then heated at the desired temperature for 6 h.

Table 2. Decomposition of PCTFE in the presence of H₂O₂: Effect of temperature on the amounts of the reaction products ^b

Temperature (°C)	Pressure (MPa)	CO ₂ (μmol)	F ⁻ (μmol) [yield (%)]	Cl ⁻ (μmol) [yield (%)]
300	11.6	45.0	17.0 [2.2]	53.2[21]
350	19.0	267	347[45]	141[54.9]

^b PCTFE and an H₂O₂ solution (2.0 M) were introduced into the reactor, which was pressurized with Ar gas (0.6 MPa), and then heated at the desired temperature for 6 h.

4. Reference

- 1) H. Hori *et.al*, *Ind. Eng.Chem. Res.*, **2014**, 53 6934-6940.

フッ素系イオン液体 $[\text{Me}_3\text{PrN}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ の亜臨界水分解

(神奈川大理) ○伊藤昂光、高橋明弘、堀 久男

Decomposition of the fluorinated room-temperature ionic liquid $[\text{Me}_3\text{PrN}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ to fluoride ions in subcritical water

Takaaki Ito, Akihiro Takahashi, Hisao Hori

Faculty of Science, Kanagawa University

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of $[\text{Me}_3\text{PrN}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, a typical room-temperature ionic liquid, in subcritical and supercritical water was investigated with the aim of developing a technique to recover the fluorine component from ionic liquid wastes. When the reaction was carried out in pure subcritical water at 342 °C for 6 h, 99.0% of the anionic moiety, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, remained, and the F^- yield was only 0.8%. In contrast, in the presence of zerovalent iron, the yield of F^- increased to 51.7%. Although the reactivity of FeO toward the anionic moiety in subcritical water was lower than that of zerovalent iron, the reactivity of FeO increased dramatically when the water was heated to the supercritical state, under which conditions FeO underwent *in situ* disproportionation to form zerovalent iron and Fe_3O_4 . Specifically, when the reaction was carried out at 376 °C for 18 h, the F^- yield reached 89.9%, which was the highest yield obtained under the tested conditions.

1. 緒言

フッ素系イオン液体は熱的および化学的に安定で、広い電位窓、高いイオン電導性等の優れた性質を有している¹⁾。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、相当な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^-) 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。我々は以前、 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ の亜臨界水および超臨界水中での分解挙動を調べ、Fe や FeO を還元剤として用いることで F^- まで効果的に分解できることを報告した²⁾。今回は室温で液体である $[\text{Me}_3\text{PrN}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ について、種々の還元剤 (Fe、FeO) あるいは酸化剤 (O_2) を添加した亜臨界水および超臨界水反応で F^- まで分解できるかどうか調べたので報告する。

2. 実験方法

反応は $[\text{Me}_3\text{PrN}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 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、246~376 °C で一定時間加熱することで行った。反応後の水相はイオンクロマトグラフィーおよび LCMS で、ガス相は GCMS で分析した。比較のため還元剤を加えない反応や、 O_2 を酸化剤として用いた反応も行った。

3. 結果と考察

Table 1 に亜臨界水 (342~345 °C) または超臨界水 (375~376 °C) 中で 6 h 反応させた場合の結果を示す。[(CF₃SO₂)₂N]⁻は純粋な亜臨界水中 (Ar 雰囲気) ではほとんど分解しなかった (Entry 1)。超臨界水中 (375 °C) で反応させた場合、[(CF₃SO₂)₂N]⁻の残存率は 9.4%まで低下し、F 収率は 18.3%となった (Entry 2)。同じ条件で Li[(CF₃SO₂)₂N]を反応させた場合、[(CF₃SO₂)₂N]⁻の残存率は 71.3%であった²⁾。この違いは陽イオンの部分が[(CF₃SO₂)₂N]⁻の分解に影響していることを示す。O₂を導入して超臨界水中 (375 °C) で反応させた場合 (Entry 3)、[(CF₃SO₂)₂N]⁻の残存率は 2.1%まで低下したものの、F 収率 (19.7%) は Ar の場合とほとんど変わらなかった。Fe を導入して亜臨界水中で反応させたところ、[(CF₃SO₂)₂N]⁻は検出されなくなり、F 収率も 51.7%まで上昇した (Entry 4)。そこで F 収率のさらなる増加を期待して超臨界水中で反応させてみたが、F 収率は亜臨界水の場合と変わらなかった (Entry 5)。

FeO を導入して亜臨界水中で反応させた場合、F 収率は Fe の場合よりも低かったものの (Entry 6)、超臨界水中 (376 °C) で反応させた場合には大幅に増加して 84.1%に達した (Entry 7)。この状態で反応時間を 18 h まで延長したところ、F 収率は 89.9%に達した。これは本研究で得られた最高の F 収率である。講演ではこれらの分解反応の機構や微量生成物についても報告する。

Table 1 Decomposition of [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] in subcritical and supercritical water under various reaction conditions

Entry ^a	Gas	Iron-based reducing agent	T /°C	P /MPa	Remaining [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻ /% ^b	F ⁻ yield /% ^c
1	Ar	none	342	15.0	99.0	0.8
2	Ar	none	375	22.4	9.4	18.3
3	O ₂	none	375	22.5	2.1	19.7
4	Ar	Fe	345	16.0	0.0	51.7
5	Ar	Fe	376	22.7	0.0	51.5
6	Ar	FeO	344	15.4	6.2	44.1
7	Ar	FeO	376	22.6	0.0	84.1

^a [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] (17.9 μmol), pure water (10 mL), and an iron-based reducing agent (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon or oxygen (0.60 MPa) and then heated for 6 h. ^b Remaining [(CF₃SO₂)₂N]⁻ (%) = {(moles of remaining [(CF₃SO₂)₂N]⁻)/(moles of initial [(CF₃SO₂)₂N]⁻)} × 100. ^c F⁻ yield (%) = {(moles of F⁻ formed)/(moles of fluorine in initial [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N])} × 100.

4. References

1) H. Ohno, ed. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011; 2) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi and T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 13622-13628.

亜臨界水を用いた有機フッ素化合物の官能基変換： ペルフルオロアルキルスルホン酸ポリマーの合成

(神奈川大理¹・旭硝子中研²) ○堀 久男¹、坂本峻彦¹、渡壁 淳²、森澤義富²

Preparation of a perfluoroalkyl sulfonic acid polymer by means of subcritical water treatment

Hisao Hori,¹ Takehiko Sakamoto,¹ Atsushi Watakabe,² Yoshitomi Morizawa²

¹Faculty of Science, Kanagawa University, ²Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Perfluoroalkyl sulfonic acid polymers, which have sulfo (SO₃H) groups in their side chains, are conventionally manufactured by alkaline hydrolysis of a copolymer of tetrafluoroethylene and a functionalized perfluorinated vinyl ether having a terminal fluorosulfonyl (SO₂F) group, followed by acid treatment. To shorten these steps, one-step conversion of the SO₂F group in the copolymer into a SO₃H group by use of subcritical water was investigated. An effective methodology for this conversion is detailed.

1. 緒言

ペルフルオロアルキルエーテルスルホン酸を側鎖に持つペルフルオロアルキルスルホン酸ポリマーは、耐薬品性や耐熱性、イオン選択透過性等の優れた性質を持つため、燃料電池や食塩電解装置の構成材料として用いられている。このポリマーは、テトラフルオロエチレンと、末端にフルオロスルホニル基 (SO₂F) を有するペルフルオロビニルエーテル化合物との共重合体 (SO₂F ポリマー) を、アルカリ加水分解することで SO₂F 基をスルホン酸塩とし、さらに酸処理してスルホ基 (SO₃H) に変換することで製造されている。こうして得られたポリマーは、さらにアルコール水溶液中で加熱して溶液状態にして製品化される場合も多い。

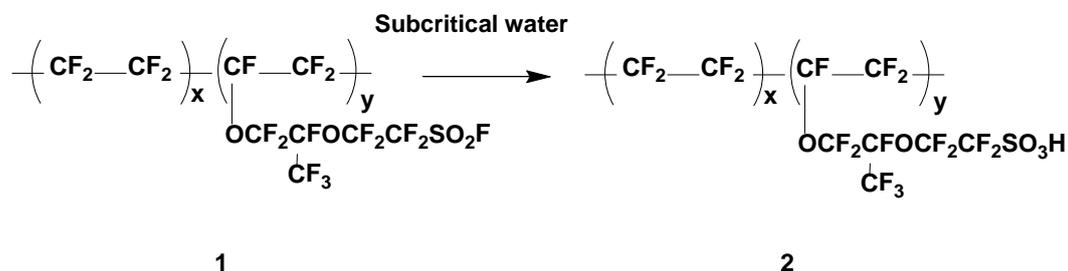
ペルフルオロスルホン酸ポリマーはこのような工程を経て製造されているが、アルカリ加水分解処理の工程、酸処理の工程、および各工程の後で繰り返し行われる水洗作業で多量の廃液が発生するという問題がある。そこで我々は有機物を加水分解する性質がある亜臨界水を用いて、SO₂F ポリマーの SO₂F 基を SO₃H 基へ一段階で変換することを検討した¹⁾。ペルフルオロスルホン酸ポリマーは亜臨界水中で加熱すると、冷却後も水に溶解した状態になることが知られている²⁾。従ってこの方法により後続の溶液化工程を省略できる利点もある。種々検討の結果、290 °C の亜臨界水を用いることでポリマー主鎖の分解を抑制しつつ、SO₂F 基を効果的にスルホ基に変換することに成功したので報告する。

2. 実験

実験には SO₂F 基を 1.10 mmol g⁻¹ 含有する **1** を使用した。これを従来法で加水分解して SO₃H 基を有するポリマー **2** を合成した場合の重量平均分子量 (M_w) は 79,000 であった。亜臨界水反応は **1** (30 mg) と純水 (10 mL) を耐圧容器に入れ、アルゴンガスを 0.5 MPa 導入後、280~330

第38回フッ素化学討論会(2015)、東京

°C で 6 時間加熱することで行った。反応液中に含まれる F イオンはイオンクロマトグラフィーで定量し、SO₂F 基が SO₃H 基へ変換された様子は全反射赤外分光法 (ATR-IR) で観察した。さらに反応液に含まれるポリマーの分子量はサイズ排除クロマトグラフィーで測定した。



3. 結果と考察

Table 1 に主な結果を示す。330 °C で反応させた場合 (Entry 1)、反応液の IR スペクトルには SO₂F 基のピーク (1460 cm⁻¹) が見られなかった一方で、SO₃H 基のピーク (1060 cm⁻¹) が観測されたことから加水分解が完全に進行したことが分かった。しかしながら F イオンの生成量は SO₂F 基の加水分解から生じる理論量 (33 μmol) よりかなり多く、M_w も 6000 と従来法で得た場合よりも相当小さくなった。これらの結果は、この条件では SO₂F 基の加水分解だけでなく、主鎖の分解も生じることを意味する。280 °C の場合 (Entry 5)、加水分解は完全には進行しなかった。290 °C では (Entry 3)、F イオンの生成量は理論値を多少上回る程度で SO₂F 基のピークも痕跡程度となり、加水分解がほぼ完結した。この場合の M_w 値 (53,000) は従来法で得た試料の場合よりは低下したものの、イオン交換樹脂として使用可能な値であった。また酸素ガスを導入した場合 (Entry 4) も加水分解が十分進行することが分かった。講演ではこの反応の詳細について報告する。

Table 1. Reaction results of SO₂F polymer **1** induced by subcritical water ^a

Entry	Temp. (°C)	Press. (MPa)	Gas	F ⁻ (μmol)	M _w (×10 ³)	-SO ₂ F / -SO ₃ H IR peak intensity ratio
1	330	14.6	Ar	170	6	0
2	300	9.8	Ar	44.1	39	0.02
3	290	8.5	Ar	45.1	53	0.04
4	290	8.4	O ₂	39.3	55	0.02
5	280	7.1	Ar	29.9	63	0.19

^a) Initial amount of **1**, 30 mg; reaction time, 6 h.

4. References

1) A. Watakabe, Y. Morizawa, H. Hori, T. Sakamoto *et al.*, WO2013031849; 2) H. Hori *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 464-471.

有機カチオンを持つフッ素系表面処理剤の亜臨界水分解反応

(神奈川大理) ○横田 弘明、堀 久男

Decomposition of fluorochemical surface treatment agents bearing organic cations in subcritical water

Hiroaki Yokota, Hisao Hori

Graduate School of Science, Kanagawa University

h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Decomposition of typical fluorochemical surface treatment agents bearing organic cations, that is, $[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$), which are mainly used as photo-acid generators in the electronics industry, in subcritical and supercritical water in the presence of an oxidizing agent or a reducing agent, was investigated. The results were compared with the results for the corresponding potassium salts, and an effective methodology for the decomposition of these chemicals to fluoride ions is detailed.

1. はじめに

フッ素系表面処理剤は耐熱性や耐薬品性に優れているため様々な産業で使用されてきたが、2000年以降、一部の物質について環境影響が懸念されたため、分解・無害化方法の研究が盛んに行われている。しかしながらこれまでに研究対象となった物質は、我々の例^{1,2)}も含めて全てアルカリ金属または水素イオンのカチオンと、ペルフルオロアルキル構造を持つスルホン酸やカルボン酸、あるいはスルホンイミドのアニオンから構成されるもので、有機物のカチオンを持つ場合についての報告例は、現実に使用されているにもかかわらず皆無であった。そこで本研究では電子産業プロセスで光酸発生剤等として使用されつつある新しい表面処理剤 $[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$)について、種々の還元剤 (Fe、FeO) あるいは酸化剤 (O₂) を添加した亜臨界水または超臨界水反応でフッ化物イオンまで分解することを検討したので報告する³⁾。

2. 実験

$[(C_6H_5)_3S][C_nF_{2n+1}SO_3]$ ($n = 1, 4$)、純水 (10 mL) および鉄粉 (9.60 mmol) をアルゴン雰囲気中で耐圧リアクターに入れ、アルゴンガスで 0.5 MPa まで加圧後密閉し、所定の温度 (76~377 °C) まで加熱した。一定時間経過後、室温まで急冷し、水相をイオンクロマトグラフィー、イオン排除クロマトグラフィーおよび HPLC で、ガス相をガスクロマトグラフィーおよび GCMS で分析した。比較のため鉄粉を添加しない反応や、鉄粉の代わりに酸素ガスを用いた反応を行った。

3. 結果と考察

鉄粉を添加して 6 時間反応させた場合の水における $[(C_6H_5)_3S][CF_3SO_3]$ のアニオン部分、

すなわち CF_3SO_3^- の残存量と F の生成量の温度依存性を Fig. 1A に示す。 CF_3SO_3^- の残存量は 250 °C を超えたあたりから減少し、343 °C 以上で検出限界以下となった。これに対応して F が生成し、その収率 (F モル数を反応前の $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 中のフッ素原子モル数で除した値) は 373 °C で 74.3% に達した。また水中には微量 ($\sim 0.1 \mu\text{mol}$) の SO_4^{2-} も検出された。カチオン部分 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ は 152 °C で初期量の 1.7% まで減少し、245 °C 以上では検出されなかった。この結果は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ の分解は CF_3SO_3^- よりも低温で開始されることを意味する。

一方ガス相には C_6H_6 、 CHF_3 および CO_2 が検出された。それらの生成量の反応温度依存性を Fig. 1B に示す。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+$ の分解に由来する C_6H_6 は 76 °C という低温の反応条件においても検出され、その生成量は 373 °C まで温度の上昇と共に単調に増加した。また CF_3SO_3^- の分解に由来する CHF_3 は、水中の CF_3SO_3^- の残存量の低下に応じて 294 °C ~ 373 °C の範囲で顕著に生成した。

CO_2 は全ての温度で検出されたが、その量は 343 °C 以上で特に高かった。343 °C 以上では CF_3SO_3^- は消失しているため、こ

の CO_2 は反応中間体の分解に起因していると考えられる。345 °C において鉄粉を添加しないで 6 時間反応させた場合、 CF_3SO_3^- の残存率は 88.5% であった。(Table 1, No. 2)。また、鉄粉を添加しないで酸素雰囲気中で反応させた場合、 CF_3SO_3^- の残存率は 67.5% まで低下したものの、F 収率は 23.5% に留まり (No. 3)、鉄粉を用いた場合 (57.4%、No. 1) よりも低かった。

反応温度を臨界点付近まで上昇させたところ (374 °C)、意外なことに鉄粉を添加しないで反応させた場合の方が高収量の F が得られ、その収率はアルゴン雰囲気の場合で 96.7% (No. 5)、酸素雰囲気の場合で 93.7% となった (No. 6)。

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ の反応性については講演時に報告する。

4. References

1) H. Hori *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1049-1054 ; 2) H. Hori *et al.*, *Catal. Today* **2012**, *196*, 132-136; 3) H. Hori and H. Yokota, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *178*, 1-5.

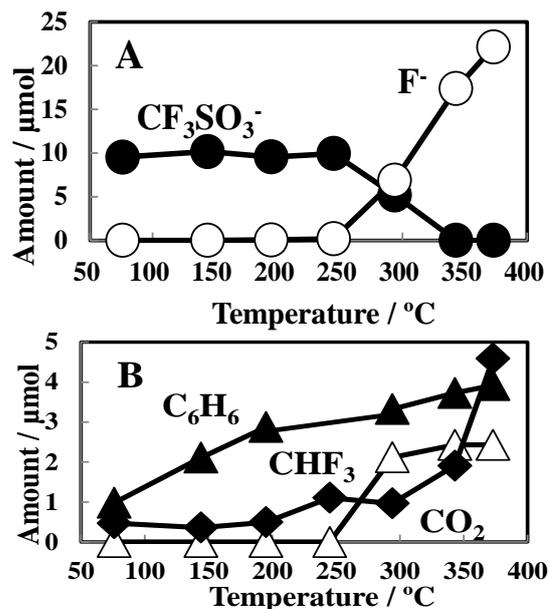


Fig. 1. Temperature dependence of the product amounts: (A) in the aqueous phase and (B) in the gas phase. An aqueous solution of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (1.00 mM) and iron powder (9.60 mmol) were heated at 76~373 °C for 6 h under argon.

Table 1. Decomposition of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ in subcritical water under several reaction conditions (reaction time: 6 h)

No.	Gas	Reducing agent	Temp. (°C)	Remaining CF_3SO_3^- (%)	F yield (%)
1	Ar	Fe	343	0	57.4
2	Ar	none	345	88.5	10.6
3	O_2	none	343	67.5	23.5
4	Ar	Fe	373	0	74.3
5	Ar	none	374	0	96.7
6	O_2	none	374	0	93.7

フッ素系室温イオン液体の亜臨界水分解

神奈川大理 ○堀 久男、高橋明弘、伊藤昂光

Decomposition of Room-Temperature Fluorinated Ionic Liquid to Fluoride Ions in Subcritical Water, by Hisao HORI, Akihiro TAKAHASHI, Takaaki ITO (Faculty of Science, Kanagawa Univ.)

1. はじめに

フッ素系イオン液体は熱的および化学的に安定で、広い電位窓、高いイオン電導性等の優れた性質を有している¹⁾。このため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、相当な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⁻)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。我々は以前、Li[(CF₃SO₂)₂N]の亜臨界水および超臨界水中での分解挙動を調べ、Fe や FeO を還元剤として用いることで F⁻まで効果的に分解できることを報告した²⁾。今回は室温で液体である [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] について、種々の還元剤あるいは酸化剤を添加した亜臨界水および超臨界水反応で F⁻まで分解できるかどうか調べたので報告する。

2. 実験方法

反応は [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] 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、246~376 °C で一定時間加熱することで行った。反応後の水相はイオンクロマトグラフィーおよび LCMS で、ガス相は GCMS で分析した。比較のため還元剤を加えない反応や、O₂ 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 に亜臨界水 (342~345 °C) または超臨界水 (375~376 °C) 中で 6 h 反応させた場合の結果を示す。[(CF₃SO₂)₂N]⁻ は純粋な亜臨界水中ではほとんど分解しなかった (No. 1)。超臨界水中 (375 °C) で反応させた場合、[(CF₃SO₂)₂N]⁻ の残存率は 9.4% まで低下し、F⁻ 収率は 18.3% となった (No. 2)。同じ条件で Li[(CF₃SO₂)₂N] を反応させた場合、[(CF₃SO₂)₂N]⁻ の残存率は 71.3% であった²⁾。この違いは陽イオンの違いが [(CF₃SO₂)₂N]⁻ の分解に影響していることを示す。O₂ を導入して超臨界水中で反応させた場合 (No. 3)、[(CF₃SO₂)₂N]⁻ の残存率は 2.1% まで低下したものの、F⁻ 収率は Ar の場合とほとんど変わらなかった。Fe を導入して亜臨界水中で反応させたところ、[(CF₃SO₂)₂N]⁻ は消失し、F⁻ 収率も 51.7% まで上昇した (No. 4)。そこで超臨界水中で反応させてみたが、

F⁻ 収率は変わらなかった (No. 5)。FeO を導入して亜臨界水中で反応させた場合、F⁻ 収率は Fe の場合よりも低かったが (No. 6)、超臨界水中 (376 °C) では大幅に増加して 84.1% に達した (No. 7)。この状態で反応時間を 18 h まで延長したところ、F⁻ 収率は 89.9% に達した (Fig. 1)。これは本研究で得られた F⁻ 収率の最高値である。講演ではこれらの分解反応の機構や微量生成物についても報告する。

Table 1. Decomposition of [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] in subcritical and supercritical water under various reaction conditions^a

No.	Gas	Reducing agent	T / °C	Remaining [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻ / %	F ⁻ yield / %
1	Ar	none	342	99.0	0.8
2	Ar	none	375	9.4	18.3
3	O ₂	none	375	2.1	19.7
4	Ar	Fe	345	0.0	51.7
5	Ar	Fe	376	0.0	51.5
6	Ar	FeO	344	6.2	44.1
7	Ar	FeO	376	0.0	84.1

^a [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] (17.9 μmol), pure water (10 mL), and a reducing agent (9.60 mmol) were introduced into the reactor, which was pressurized with argon or oxygen and then heated.

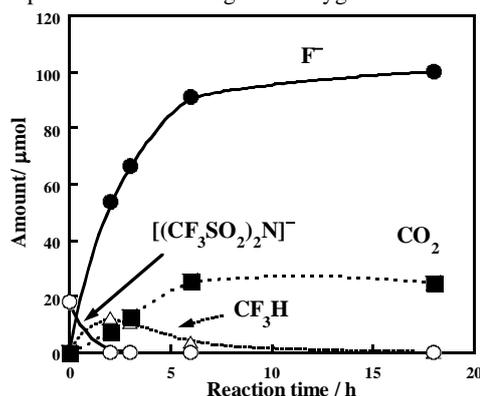


Fig. 1. Reaction-time dependence of the decomposition of [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] in the presence of FeO (376 °C).

参考文献

- 1) H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, 2011; 2) H. Hori, Y. Noda, A. Takahashi, T. Sakamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 13622-13628.

光化学的手法による水中からの過レニウム酸イオンの高効率還元回収

神奈川大院・理 ○大津貴史、産総研 小池和英、神奈川大理・産総研 堀 久男

Efficient Photoreductive Recovery of Perrhenate from Water, by Takafumi OTSU (Graduate School of Science, Kanagawa Univ.), Kazuhide KOIKE (AIST), Hisao HORI (Kanagawa Univ. & AIST)

1. はじめに

レアメタルの中で地殻存在量が最も少ないレニウムは高融点、高強度等の優れた性質を持つため、超耐熱合金や石油改質用の触媒等に使用されている。レニウムは主に輝水鉛鉱（モリブデンの鉱石）の焙焼ガス中の酸化レニウム(VII)を過レニウム酸イオン (ReO_4^-) として水中に捕集し、アンモニア水を添加後、再結晶やイオン交換樹脂、溶媒抽出等で回収し、水素還元することにより製造されている。しかし従来の方法は回収率が低く (40~60%)、高窒素濃度の排水が発生する等の問題がある。この状況は二次原料 (廃棄物) を用いた場合も変わらない。このため水中から ReO_4^- を簡易かつ高効率に回収できる新しい方法の開発が望まれている。

我々は水中の 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 として沈殿分離するスキームを想定して実験を行ってきた。本研究では電子供与剤として 2-プロパノール (2-PrOH) を用い、さらに反応系にあらかじめアセトンを加えた実験を行った。その結果、短時間でかつ高効率 (~95%) に水中のレニウム成分を回収することに成功した¹⁾。さらにこの方法によりモリブデンとの分離回収も可能であることを明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

反応は KReO_4 (10.4 mM)、 NaClO_4 (0.10 M)、2-PrOH (0.50 M) およびアセトン (2.32~12.0 mM) を含む水溶液 (10 mL) を、アルゴン雰囲気中で攪拌しながら 200 W 水銀・キセノン灯から 220~460 nm の光を照射することで行った。反応温度は 20 °C に保った。一定時間照射後、反応混合物をアルゴン雰囲気中で遠心することで沈殿と水相を分離し、水相をイオンクロマトグラフィーおよび ICP 発光分光法で、沈殿を ICP 発光分光法で分析した。モリブデンを共存させた反応は、アセトン 9.0 mM の存在下で K_2MoO_4 (10.4 mM) を用いて行った。

3. 結果および考察

図 1 に水中の ReO_4^- 濃度の光照射時間依存性を示す。 ReO_4^- 初期濃度と同程度のアセトンを添加した場合 (9.0 mM)、水中の ReO_4^- 濃度は光照射の開始と共に迅速に低下し、6 時間後には検出されなくなった。この場合、水中のレニウム初期量の 94.7% を沈殿と

して回収できた。

図 2 に MoO_4^{2-} を共存させた場合の水中の総 Re および総 Mo 濃度の光照射時間依存性を示す。6 時間後には Re 成分は水中からほとんど除去されたのに対し、Mo 成分は大部分が残存している。この結果から本法により水中の Re 成分の選択的な回収が可能であることが分かる。

4. 結論

電子供与剤として 2-PrOH を用い、あらかじめ ReO_4^- の初期濃度と同程度のアセトンを添加して反応させることにより、水中の ReO_4^- を短時間でかつ高効率に沈殿として分離回収することができた。また、本法によりモリブデンとの分離回収も可能であることが明らかとなった。

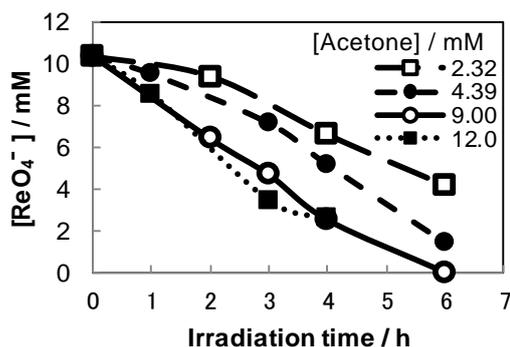


図 1. アセトンを添加した場合の水中の ReO_4^- 濃度の光照射時間依存性 (ReO_4^- 初期濃度: 10.37 mM)

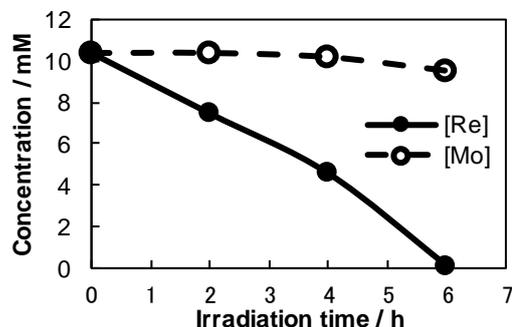


図 2. 水中の総 Re および総 Mo 濃度の光照射時間依存性 (初期総 Re および総 Mo 濃度: 10.4 mM)

参考文献

- 1) H. Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, T. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna, K. Koike, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 242-248.

Mixed valence tin oxide Sn_3O_4 : a visible-light sensitive undoped metal oxide photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol

M. Hashimoto¹⁾, *T. Tanabe¹⁾, T. Gunji¹⁾, S. Kaneko²⁾, H. Abe³⁾, F. Matsumoto¹⁾

¹⁾ Department of Material & Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan, ²⁾ Research Institute for Engineering, Kanagawa University, ³⁾ National Institute for Materials Science
*ft101933wb@kanagawa-u.ac.jp

Catalytic water splitting in visible light by visible-light-sensitive photocatalysts is of confocal interest because this will realize efficient conversion of the solar energy to hydrogen fuels for sustainable energy managements. Many water-splitting photocatalysts, such as metal and/or non-metal doped transition-metal oxides, can decompose water and produce hydrogen fuel [1]. However, there is also negative effect of doping techniques in water splitting. The dopant can act as a charge (electron-hole) recombination center. The charge recombination decreases reaction efficiency. Herein, we report that an undoped metal oxide, Sn_3O_4 , can efficiently catalyze Hydrogen (H_2)-evolution in a methanol solution under irradiation of visible light. We prepared nanocrystals of Sn_3O_4 by hydrothermal synthesis using sodium citrate as a ligand [2]. Hydrogen (H_2)-evolution tests in aqueous solution under irradiation of visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$) have demonstrated that Sn_3O_4 can promote H_2 evolution at a significant efficiency with and without co-catalyst (Pt), whereas neither SnO nor SnO_2 is active toward the reaction, as shown in Fig.1. The enhanced photocatalytic activity of Sn_3O_4 is attributed to the desirable band structure for photocatalytic H_2 evolution, the conduction-band minimum of Sn_3O_4 is higher than the reduction potential for water, and the band gap matches the photon energy of visible light. Sn_3O_4 has great potential as a practical solar-energy conversion catalyst, in terms of low impacts to the environment and catalytic performance for the H_2 generation from water solution.

References : 1) M. Hara, K. Domen, et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2003, 145, 169–172. 2) M. Moidhily, T. Tanabe, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 3790.

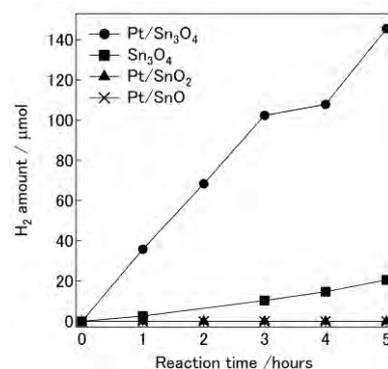


Fig.1 Photocatalytic hydrogen evolution from the aqueous CH_3OH solution over Sn_3O_4 , SnO_2 , SnO under the irradiation of visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

Decomposition of Organic Compounds over WO₃-Supported Ordered Intermetallic Compounds PtPb co-catalyst.

T. Gunji¹⁾, M. Hashimoto¹⁾, T. Tanabe¹⁾, T. Nozawa¹⁾, S. Kaneko²⁾, *F. Matsumoto¹⁾

¹⁾ Department of Material & Life Chemistry, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, Japan, ²⁾ Research Institute for Engineering, Kanagawa University.

*ft101828zr@kanagawa-u.ac.jp

WO₃ has attracted considerable interest because of its visible light-responsive properties and deeper holes in its valence band. However, WO₃ by itself cannot be used as a photocatalyst because of its lower conduction band (CB) edge. Therefore, in order to improve the photocatalytic efficiency of WO₃ for decomposing organic compounds, WO₃ requires a co-catalyst on its surface to facilitate oxygen reduction reactions (ORR). Recently, Abe and co-workers reported that Pt nanoparticle-loaded (1 wt. %) WO₃ (Pt/WO₃) photocatalysts effectively decomposed organic compounds under visible light and full arc in an oxygen-rich atmosphere [1]. On the other hand, we demonstrated that ordered intermetallic PtPb NPs on TiO₂ electrochemically accelerated ORR in acidic media. This indicated that the surface of the ordered intermetallic PtPb NPs facilitates oxygen reduction on PtPb catalyst [2].

Herein, in order to increase photocatalytic activity towards decomposition of various organic compounds, we report intermetallic compound PtPb NPs as co-catalyst of photocatalyst. PtPb NPs/WO₃ has been synthesized via photodeposition and polyol method to control the particle size.

Decomposition of acetic acid over WO₃ (a), Pt /WO₃ (b) and PtPb/WO₃ (c) photocatalyst in visible light irradiation was presented in Figure 1. WO₃ shows poor CO₂ generation without Pt and PtPb co-catalysts. Conversely, the photocatalytic activity of WO₃ was enhanced significantly when loaded with Pt NPs. Furthermore, the highest yield of CO₂ evolution was observed with PtPb NPs/WO₃ [3].

Reference: [1] R. Abe et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7780-7781. [2] T. Gunji et al, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1436-1445. [3] T. Gunji et al, *Appl. Catal. B: Environ* (in press)

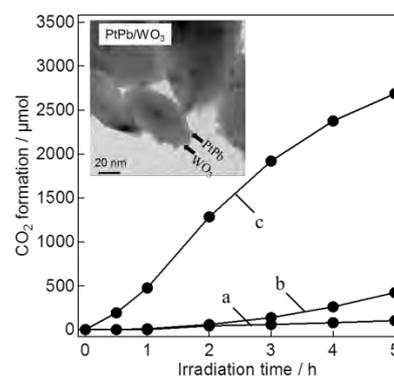


Figure 1 The time course of the CO₂ evolution during the decomposition of acetic acid over (a) WO₃, (b) Pt /WO₃ and (c) PtPb NPs/WO₃.

Inset : TEM image of PtPb/WO₃

第 22 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開

可視光応答性混合価数 Sn 酸化物の高純度合成と犠牲剤水溶液からの水素発生 の検討 Synthesis of high purity visible-light sensitive tin oxide Sn_3O_4 photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol

橋本 真成¹⁾, *田邊 豊和¹⁾, 郡司 貴雄¹⁾, 金子 信悟²⁾, 阿部 英樹³⁾,
松本 太¹⁾

¹⁾神奈川大学工学部、²⁾神奈川大学工学研究所、³⁾物質・材料研究機構

【緒言】

可視光応答性光触媒を用いた水の分解による水素ガス生成は、低環境負荷な水素製造プロセスであり、太陽光を利用できる点から有望視されている。従来の水分解用光触媒の多くは紫外光応答型光触媒に異種元素をドーピングすることでバンド構造を制御し、可視光応答性と水分解活性の両立を図ってきた。しかし、ドーピングサイトは励起電子と正孔の再結合中心となり、光触媒活性を低減してしまう問題がある。近年、層状酸化物 Sn_3O_4 がドーピングなしでも可視光照射による色素分解や犠牲剤水溶液からの水素生成反応において光触媒活性を示すことが報告された[1, 2]。ドーピング系光触媒に比べ当該材料は欠陥濃度が低く励起キャリアの再結合を抑制でき、高い光触媒活性が期待できる。しかしながら、合成時に不活性な SnO_2 が同時に析出することから光触媒反応が阻害され、これまで十分な光触媒活性は得られていない。そこで本研究は水熱反応による Sn_3O_4 の高純度合成条件を確立し、完全水分解に向けたモデル反応であるメタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応を検討した。

【実験方法】

Sn_3O_4 の合成は水熱反応により行った。前駆体として塩化スズ二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、錯化剤としてクエン酸三ナトリウム($\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$)を溶解させた水溶液に、 NaOH 水溶液を加えることで pH を調整し、オートクレーブ中 180°C で反応を行った。試料の洗浄は遠心分離・水洗浄と濾過・アルカリ洗浄を検討した。物性評価として XRD, TEM, SEM, 硬 X 線光電子分光法(HAXPES), UV-Vis 吸収スペクトル測定、Mössbauer 分光法を用いた。メタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応は閉鎖循環装置を用い、可視光(光源 300 W Xe ランプ、波長 420 nm 以上)照射下で行い、水素生成量及び量子効率を評価した。生成ガスは GC-TCD で分析した。また助触媒として Pt(0.5wt%)を光析出により担持した試料についても同様に活性評価を行った。

【結果・考察】

水熱合成(12 時間)における反応溶液の pH、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$ 比を変化させ、最適な合成条件を探索した。各種条件で合成した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。pH は 5.5~6.8 の弱酸性から中性条件、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$ 比は 0.75~5.0 の $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ 過剰領域で Sn_3O_4 が主生成物として得られた。 Sn_3O_4 はプレート形状であり(Fig. 2)、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$ 比の増加に伴いプレート面内の面積が増大する傾向が

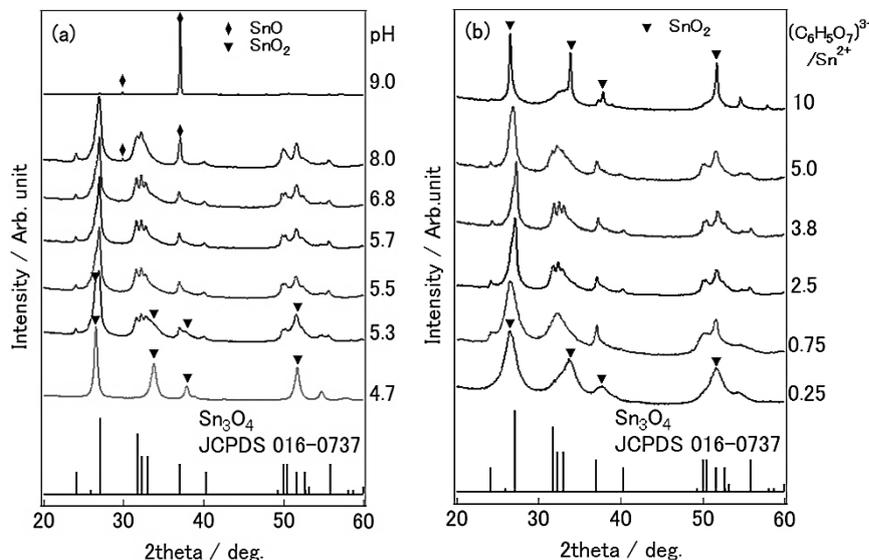


Fig. 1 各種合成条件で得られた試料の粉末 X 線回折図形：反応溶液の pH (a)と $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}/\text{Sn}^{2+}$ 比(b)

第 22 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開

観察された。このことから錯化剤($C_6H_5O_7$)³⁻は Sn_3O_4 の構造規定剤としても作用していると考えられる。pH5.5, ($C_6H_5O_7$)³⁻ / Sn^{2+} 比 2.5 を条件として固定し、反応時間の検討を行ったところ 6~12 時間で Sn_3O_4 が高純度で得られたが、18 時間以上の合成時間では SnO_2 が主生成物として形成した。このことから Sn_3O_4 は中間相であり、長時間合成においては Sn_3O_4 が SnO_2 に転化すると考えられる。さらに既報の洗浄方法である遠心分離・水洗の過程において、反応後溶液中の残存 Sn イオンが SnO_2 として沈殿することが XRD, TEM 観察により明らかとなった。そこで、吸引濾過により試料を迅速に分取し 0.2M NaOH 水溶液によって洗浄したところ SnO_2 の沈殿を抑制することが可能になった。XRD において、 Sn_3O_4 のピーク比率が最も高かった反応溶液条件(pH5.5, ($C_6H_5O_7$)³⁻ / Sn^{2+} 比 2.5, 6 時間反応)の試料について各種物性評価を行った。

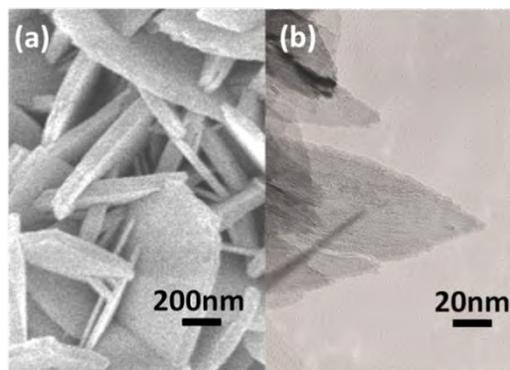


Fig. 2 水熱合成により得られた Sn_3O_4 の板状結晶 SEM(a)および TEM 像(b)

UV-Vis 吸収スペクトル測定(Fig. 3)及びそれより算出される吸収係数プロット(Fig. 3 挿入図)と HAXPES 測定による価電子帯の観察の結果からバンドギャップが 2.8 eV, 価電子帯の上端位置が +1.6 eV であり、可視光照射下での水分解に適したバンド構造であることが分かった。また、Mössbauer 分光法により Sn_3O_4 は Sn^{2+} と Sn^{4+} が共存している混合価数の酸化物であると評価することが出来た。最適条件による試料において助触媒無しでメタノール水溶液から水素ガスの生成を確認した(Fig. 4(a))。また、表面への Pt 修飾による著しい活性向上を確認した (Fig. 4 (b))。一方、 SnO_2 , SnO に Pt を修飾した場合には水素の生成は観察されなかった (Fig. 4 (c),(d))。量子効率(QE)の評価では、 Sn_3O_4 のみでは $QE = 0.22\%$ であり、Pt 修飾 Sn_3O_4 においては $QE = 1.3\%$ に達した。これまでに報告されている代表的な光触媒と比較すると、たとえば Pd 修飾 $TiO_2 \cdot In/N$ はほぼ同条件で $QE = 0.40\%$ [3]であることから、 Sn_3O_4 光触媒は水素発生に有意な活性があることが示された。

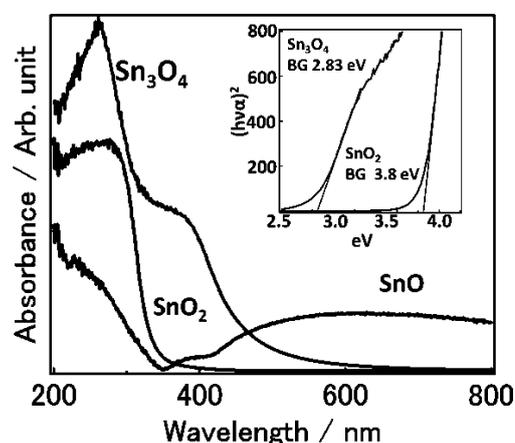


Fig. 3 Sn_3O_4 光触媒の UV-Vis 吸収スペクトル及びそれより算出された吸収係数プロット(挿入図)

【結論】

Sn_3O_4 が高純度で生成する合成条件を見出した。さらに得られた Sn_3O_4 光触媒はメタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応に対し、有意な活性を示すことが明らかとなった。

4. 参考文献

- [1] Y. He *et. al*, *RSC, Adv.*, 2014, **4**, 1266.
- [2] M. Manikandan *et. al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 3790.
- [3] R. Sasikala *et. al*, *Appl. Catal., A*, 2010, **377**, 47.

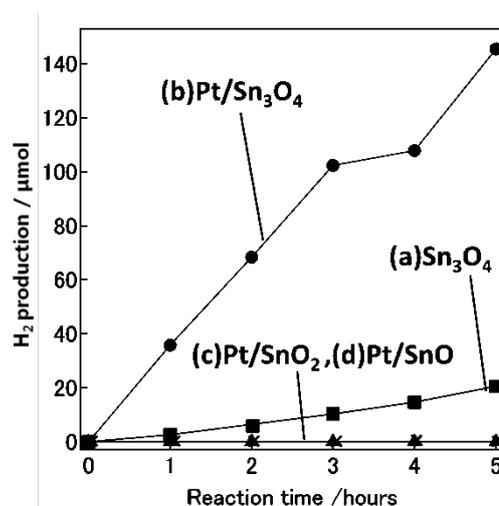


Fig. 4 各 Sn 酸化物による犠牲剤水溶液からの水素生成反応：触媒量 200mg, 助触媒 Pt 担持量 0.5 wt%, 50 vol% メタノール水溶液 300mL, 可視光照射条件 $\lambda > 420nm$

Pd をベースとした種々の合金触媒のアルカリ性水溶液中における酸素還元反応の触媒活性

○郡司 貴雄¹、田邊 豊和¹、金子 信悟²、松本 太¹
(神奈川大学¹、神奈川大学工学研究所²)

Electrocatalytic Activity towards Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media over Pd based Bimetallic Compounds.
Takao Gunji,¹ Toyokazu Tanabe,¹ Shingo Kaneko² and Futoshi Matsumoto¹
(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.,²)

1. 目的 現在、カソード側で生じる酸素還元反応(ORR)用電極触媒として白金(Pt)が多用されている。しかし、Pt の埋蔵量は極めて少なく、燃料電池の普及のために Pt を大幅に削減する必要がある。Pt と同じ 8 属金属であるパラジウム(Pd)は Pt と比較して安価な金属であり、豊富な資源量、またアルカリ性電解質中における酸素還元反応においては Pt を上回る触媒特性が発現されることから[1]、Pt の代替触媒として注目されている。ところで、Pt の触媒活性を向上させるために他元素を添加し、合金(コアシェル)化することによって、Pt の質量活性を上げる手法が多く提案されている[2]。本研究では、Pt と合金化することによって高い触媒活性を発現した Fe, Co および Ni を第二元素として使用し、Pd と合金化した触媒についてアルカリ性水溶液中で ORR 活性の検討を行った。

2. 実験 Pd 系合金ナノ粒子(Pd₃M NPs)は共浸法によって合成した。メタノール中に担持体として使用したカーボンブラック(CB)を分散させ、その懸濁液に Pd および第二元素 M (M = Fe, Co and Ni)の前駆体を Pd が全体の 20 wt.%、Pd と第二元素の mol 比が 3 : 1.1 になるように調整し、乾燥した後、得られた粉末を水素下、250 °C で還元することで得た。得られた触媒を Ar 下 400 °C でアニール処理を施した。電気化学測定はグラッシーカーボン上に固定した触媒を電極とし、電気化学的前処理は 0.05 ~ 1.1 V の範囲を 25 または 1500 サイクル(CVs)行い、酸素飽和 0.1 M NaOH 水溶液中において、1600 rpm, 20 mVs⁻¹ の条件を用い電気化学測定を行った。

3. 結果および考察 Figure 1 に合成した触媒の粉末 X 線回折図形を示す。合成したすべての触媒 Pd₃M NPs/CB (M = Fe, Co and Ni)は Pd と同様の fcc 構造を有しており、Pd 単体触媒と比較して、ピークが高角側にシフトしていた。これは Pd よりも原子半径が小さい元素が添加することによって、fcc 構造である結晶格子が縮小することに起因する結果である。この結果から、第二元素は Pd と構造変化が生じることなく均一に固溶していることがわかった。また、合成した触媒の STEM 像とそれに対応する EDS Mapping プロファイルからも、一つの粒子内に Pd のほかに第二元素が均一に存在していることから上記の考察をよく支持している。Figure 2 に各触媒の ORR に関するボルタモグラムを示す。Pd NPs/CB においては 25 CVs 後と 1500 CVs 後の触媒活性を比較すると、劣化している挙動が観察された。一方で、合金化した触媒に関しては反対に、触媒活性が顕著に促進していることがわかった。講演会では触媒反応後における触媒の構造についても報告する予定である。

[1] Shim, J. H.; et al, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4694.

[2] 例えば Wang, D.; et al, *Nat. Mater.* **2012**, *12*, 81.

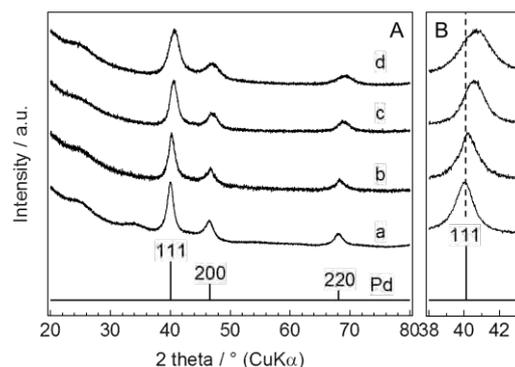


Figure 1 (A) Comparison of the X-ray diffraction profiles of (a) Pd NPs/CB, annealed at 400 °C (b) Pd₃Fe NPs/CB, (c) Pd₃Co NPs/CB and (d) Pd₃Ni NPs/CB, all annealed at 400 °C. (B) Magnified presentations of the (111) peak region.

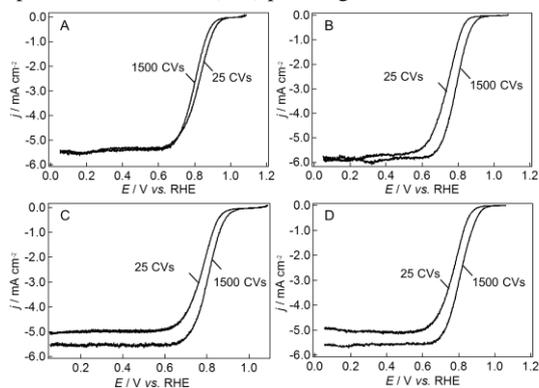


Figure 2 ORR polarization curves for (A) Pd NPs/CB, (B) Pd₃Fe NPs/CB, (C) Pd₃Co NPs/CB and (D) Pd₃Ni NPs/CB after 25 CVs and after 1500 CVs, respectively. ORR polarization curves were taken in a O₂-saturated 0.1 M NaOH solution at a scan rate of 20 mV s⁻¹ from 1.10 to 0.05 V at 1600 rpm.

Pt 系ナノ粒子/TiO₂/カップスタックカーボンナノチューブの電極触媒特性と耐久性の向上

○安藤風馬¹, 郡司貴雄¹, 田邊豊和¹, 金子信悟², 竹田 剛士³, 松本 太¹
(神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所², 三恵技研工業(株)³)

Electrocatalytic Activity and Its Durability of Pt-based Nanoparticles/TiO₂/Cup-stacked Carbon Nanotube
Fūma Ando,¹ Takao Gunji,¹ Toyokazu Tanabe,¹ Shingo Kaneko,¹ Tsuyoshi Takeda,³ Futoshi Matsumoto¹
(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.,² Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.³)

1. 目的 固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として、カーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)が多用されている。しかし、Pt を用いた場合においても、ORR で高い過電圧が生じてしまう。また電極触媒の担持体として使用されている CB が ORR 中における高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒の劣化が問題となっている。これらの問題点を解決するために、カーボンナノチューブ(CNT)材料の高い安定性に着目した。とくに、カップを重ねたような形状を有するカップスタック型 CNT(CSCNT)はグラフェンエッジ部位を多く有していることから、TiO₂などの酸化物の担持やコーティングをより容易にできることが期待できる。本研究では、TiO₂をコーティングした CSCNT(TiO₂/CSCNT)を担持体として使用し、選択的に Pt を析出させ、さらに Pb を添加し、金属間化合物化することで Pt 単体よりも高い ORR 活性が期待でき、同時に担持体の高い電気化学的安定性を有していることから、ORR 活性及び耐久性についての評価を行った¹⁾。

2. 実験 硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施した CSCNT と TiO₂の前駆体である Titanium tetra isopropoxide を加え 1 h 攪拌した後、H₂O を添加し熱処理を施すことによって TiO₂/CSCNT を得た。Pt/TiO₂/CSCNT の合成は光電着法を用いて TiO₂/CSCNT を分散させた水溶液中に Pt の前駆体(H₂PtCl₆)を添加し、メタノールを犠牲試薬として紫外光を 12 h 照射することによって得た。PtPb/TiO₂/CSCNT は、エチレングリコールを溶媒および還元剤として使用し、Pt/TiO₂/CSCNT に、Pb の前駆体である Pb(AcO)₂を添加しマイクロ波を照射することにより合成した。

3. 結果および考察 Fig. 1 に合成した Pt/TiO₂/CSCNT の TEM 像およびその粒子径分布を示す。光電着法を用いて合成した Pt ナノ粒子は約 4~5 nm で担持体上に高分散で担持しており、その平均粒子径は 4.54 nm であった。Fig. 2 に 0.1 M HClO₄ 溶液中 100 cycle の電気化学処理後の ORR に関するボルタモグラムを示す。Pt/TiO₂/CSCNT (b)と Pt/CB (c)を比較すると、Pt/TiO₂/CSCNT の方が僅かに ORR 活性の向上を示した。さらに、Pt/TiO₂/CSCNT と PtPb/TiO₂/CSCNT (a)を比較すると、PtPb/TiO₂/CSCNT が Pt/TiO₂/CSCNT よりも高い ORR 活性を示し、還元開始電圧が高電圧側にシフトすることが確認された。一方、PtPb/TiO₂(e)は、低い ORR 活性を示した。これは、TiO₂が持つ金属酸化物由来の高い電気抵抗によって電流値が低下したためである。PtPb/CB (d)からは、ORR 活性の低下を確認した。これは、電気化学処理によって PtPb/CB の表面から Pb が溶解したことによる触媒の劣化である。一方、TiO₂/CSCNT を担持体として使用した(a)では、ORR 活性の低下が確認されず、高い ORR 活性を維持している。このことから、TiO₂上に担持する PtPb ナノ粒子は電位における耐久性の向上が確認できた。以上のことから CSCNT における TiO₂のコーティング及びPt粒子の担持やPtPbの合成によって、ORR 活性と電位に対する耐久性の向上を明らかにした。

参考文献：F. Ando, *et al.*, *Chem Lett.*, **44**(12), 1741-1743(2015).

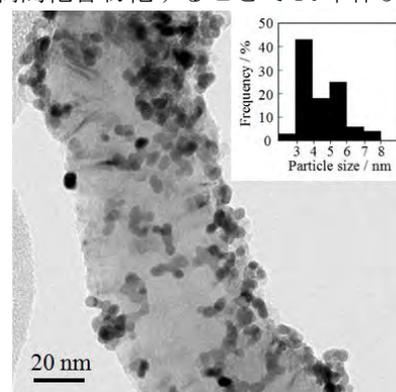


Fig. 1 Pt/TiO₂/CSCNT の TEM 像及びその粒子径分布

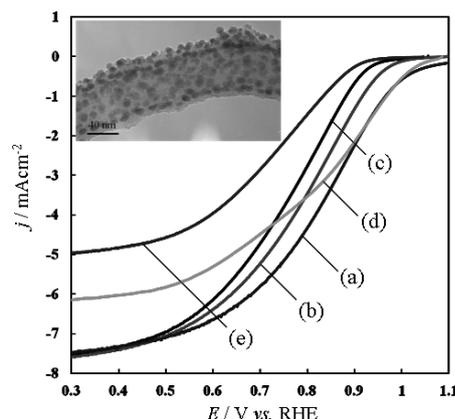


Fig. 2 PtPb/TiO₂/CSCNT (a), Pt/TiO₂/CSCNT (b), Pt/CB (c), PtPb/CB (d), PtPb/TiO₂ (e)を用いた 0.1 M HClO₄ 溶液中の CV 測定における ORR のボルタモグラム。O₂ 飽和, 電極回転速度: 1600 rpm, 掃引速度: 10 mVs⁻¹.挿入図:PtPb/TiO₂/CSCNT の TEM 像

Li イオンキャパシタ用電極作製のための
穴空き集電銅箔を用いた Li ドープ反応の高速化

○松本 太¹, 井波祐貴¹, 望月康正¹, 郡司貴雄¹, 田邊豊和¹, 金子信悟²
(神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所²)

Acceleration of Li-ion Pre-Doping Reaction with Porous Cu Current Collectors
for Preparation of Anode Electrodes of Li-ion Capacitor

Futoshi Matsumoto¹, Yuuki Inami¹, Yasumasa Mochizuki¹, Takao Gunji¹, Toyokazu Tanabe¹, Shingo Kaneko²
(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.²)

1. 目的 リチウムイオンキャパシタ (LIC) には高出力化のためグラファイトなどの負極への Li⁺イオンのプレドープが必要であるが、このプレドープにおいては多孔質集電体を用いた垂直プレドープ法が用いられている。これまでの報告によると多孔質集電体上の細孔の径が数μmのものにおいて最もドープ時間が短く、細孔径が 1 μm 以下になるとドープ時間が長くなることを見出されている。¹⁾ また、穴空き集電箔を作る技術は、パンチング、電解エッチング等が報告されているが、上述の報告にあるような細孔径数 μm を有する集電箔を作ることはこれらの既存の技術では難しい。そこで本研究では、レーザーを用いて細孔を規則的に空けた穴空き Cu 集電箔を作製し、十数 μm から数μm の細孔径を有する条件で Li⁺イオンのプレドープ反応速度を比較し、これらの穴空き集電箔の有効性について基礎的な検討を行った結果を報告する。

2. 実験 本検討では LIC における垂直プレドープの構成を簡略化した形の穴空き集電箔両面にグラファイトを塗工した電極をセパレーターで挟んで積層したものを負極とし、この負極をセパレーターを介して金属リチウムを対向させた単極セルプレドープ試験を行った。積層された負極のセパレータを介して直接対向しているグラファイト負極面を 1 枚目の電極、その後ろの電極を 2 枚目とした。一定のプレドープ時間後に、電池を解体し、金色光沢の目視あるいは放電試験の放電容量によって何枚目の電極までプレドープされるかを評価した。

3. 結果と考察 Fig. 1 に穴空き集電体の表面 SEM 像を示す。レーザーで空けた穴は入口が広く、出口が狭い、テーパ状の形状をしていることがわかった。SEM 観察結果より、穴空き集電体の開口率および孔径を評価した。Fig. 2 はプレドープされたグラファイト被覆 Cu 穴空き集電体電極(細孔径 20 μm)のドープの度合いを評価するために、積層された電極の 4, 5, 8, 9 枚目の電極を用いて電気化学的な Li⁺イオンの脱離 (放電試験) を行うことによって、各電極における Li⁺イオンドープ量を評価した結果である。完全にドープが行われている場合には 372 mAhg⁻¹ の放電容量を示す。開口率が高い場合(開口率 4%)、10 枚全ての電極層に完全にドープが行われているが、開口率 2.5, 1.0% の場合、1 枚目の電極には完全にドープされているが、電極の枚数を重ねるに従ってドープ量が小さくなっている。開口率が大きな場合には、ドープの時間が短くなるが、電極の耐久性が低くなるため、実際の使用には問題がある。そこで、開口率 1% でも Li⁺イオンドープ速度を向上させるために、集電体上の孔径の依存性を検討した (Fig. 3)。孔径を小さくするに従って、ドープできる電極の枚数が増加することが観察されており、細孔径が 5 μm の大きさにおいて、60 時間以内に 10 枚の電極層すべてにおいて完全にドープされることを確認した。

参考文献 : (1) T. Utsunomiya, et al., JP Patent, P2011-210995.

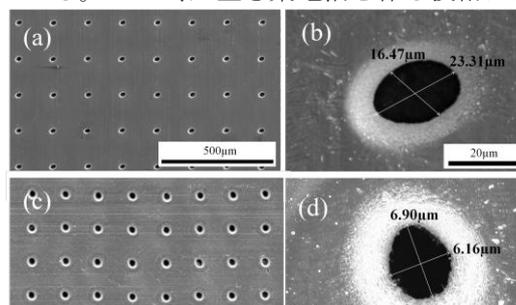


Fig. 1 穴空き集電体の表面 SEM 像。(a) 開口率 1%、平均孔径 20 μm、(b) 開口率 1%、平均孔径 5 μm。

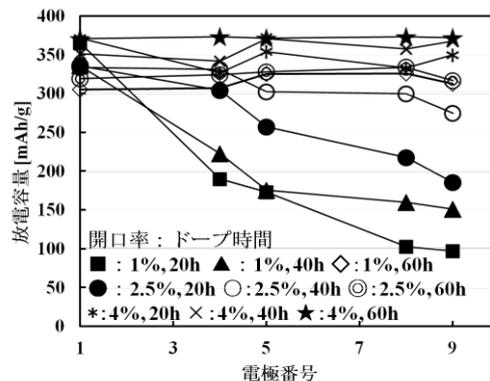


Fig. 2 穴空き集電体(平均細孔径 20 μm)の開口率とドープ電極枚数の関係。

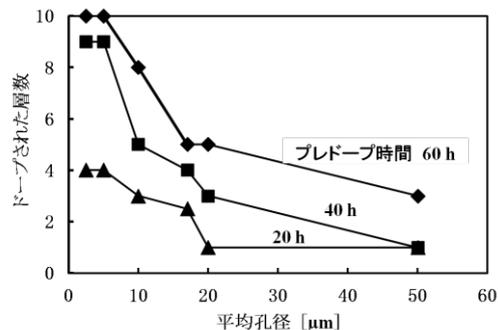


Fig. 3 穴空き集電体の平均孔径とドープ電極枚数の関係。開口率 1%。

金属酸化物上に担持した Pt 系触媒の酸素還元反応に関する触媒活性

○郡司 貴雄¹、田邊 豊和¹、金子 信悟²、松本 太¹
(神奈川大学¹、神奈川大学工学研究所²)

Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Pt-based intermetallic Compound Supported on Metal Oxides
Takao Gunji,¹ Toyokazu Tanabe,¹ Shingo Kaneko² and Futoshi Matsumoto¹
(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.,²)

1. 目的

カソードで生じる酸素還元反応(ORR)は白金(Pt)を用いた場合においても高い過電圧が生じるなどの問題が残っている。この問題を解決するために、触媒材料だけではなく近年では担持体材料にも注目が集まっている。我々の研究グループでは電極触媒として、Pt と鉛(Pb)の金属間化合物(PtPb)を電極触媒、金属酸化物(TiO₂)を触媒の担持体として適用することを提案し、従来多用されている Pt 単体触媒より ORR で生じる過電圧を低減させ、さらにその安定性を大きく向上させることに成功している[1]。しかし、担持体として金属酸化物のみを使用すると、電子伝導において大きな抵抗となってしまう、本来触媒が有している特性が十分に発揮できないことが問題として挙げられる。そこで本研究では、カーボンブラック(CB)上に金属酸化物を担持させ、独自の手法によりその金属酸化物上のみ、選択的に PtPb 金属間化合物触媒ナノ粒子を析出させる手法を提案し、ORR 触媒活性について評価した。

2. 実験

高濃度の硫酸と硝酸の混酸で酸化処理を施したカーボンブラック粉末 CB(Vulcan XC-72R, E-TEK), TiO₂ を析出させる場合には、Titanium(IV)isopropoxide(Ti{OCH(CH₃)₂})₄, WO₃ を析出させる場合には Tungsten(VI)hexaethoxide (W{OCH₂CH₃})₆を 2-propanol 中に分散させ、1 h 攪拌した後、少量の H₂O を加え、得られた沈殿物を 450 °C で 1 h 時間焼成することによって TiO₂/CB または WO₃/CB を得た。さらに、得られたサンプルと H₂PtCl₆ を水溶液に分散させ、メタノールを犠牲試薬として用い、TiO₂/CB は紫外光照射、WO₃/CB の場合には可視光を照射することによって、光析出反応により Pt/TiO₂/CB または Pt/WO₃/CB 得た。さらにエチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し、Pt ナノ粒子と酢酸鉛(Pb(CH₃COO)₂)を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより、PtPb/TiO₂/CB 及び PtPb/WO₃/CB を得た。

3. 結果および考察

得られた触媒を粉末 XRD、TEM、STEM、EDS、XPS を用いてキャラクタリゼーションを行った。XRD の結果では、CB 上に WO₃ や TiO₂ を調製する操作を行ったサンプルにおいては、金属酸化物が微粒子化して CB に析出しているため、完全に生成を確認することはできなかったが、その他のキャラクタリゼーションでは目的物に由来するピークが確認されていることから、目的物が得られたことを支持する結果が得られている。また、光析出を施したサンプルについては 40° 付近にピークが新たに出現していることから金属酸化物上に Pt が析出していることを確認した。得られた Pt 触媒に Pb の前駆体を添加し、ポリオール法によって、還元処理を施した場合においては、PtPb に由来するピークが観察されたことによって、TiO₂ 及び WO₃ 上に PtPb が析出したことを確認した。Fig. 1 に合成した PtPb/TiO₂/CB 及び PtPb/WO₃/CB の ORR に関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO₂/CB 及び PtPb/WO₃/CB の結果は従来法で得られる Pt/CB や金属酸化物なしの PtPb/CB よりも 0.9 V (RHE)における還元電流の値が大きく、ORR の過電圧が軽減していることを確認した。中でも WO₃ 上に金属間化合物 PtPb を析出させたサンプルが最も ORR 特性が促進している結果が観察された。

[1] T. Gunji, et al., *Catal. Sci. and Technol.*, **4**, 1436, (2014).

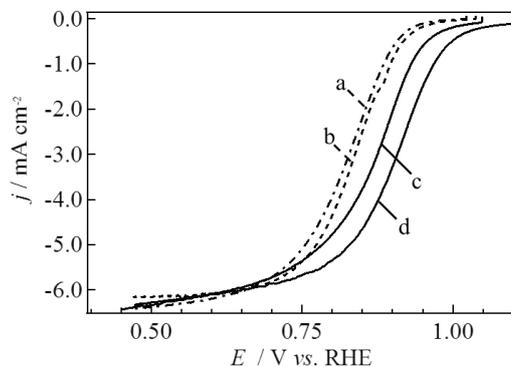


Figure 1 (a)Pt/CB, (b)PtPb/CB, (c) PtPb/TiO₂/CB および(d) PtPb/WO₃/CB の酸素還元反応に関するボルタモグラム
酸素飽和、電極回転速度:2000 rpm
掃引速度:10 mV/s

水系バインダー適用のための高電圧正極材料粒子の 表面コーティングと充放電特性の向上

○本間陽平¹, 郡司貴雄¹, 松本 太¹, 望月康正¹, 田邊豊和¹, 金子信悟²,
鵜川晋作³, 大塚巧治³, イ ホジン³

(神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所², JSR³)

Surface Coating of High-voltage Cathode Materials for Water Soluble Polymer Binder
and Its Charge/Discharge Cycle Performance

Yohei Honma¹, Takao Gunji¹, Futoshi Matsumoto¹, Yasumasa Mochizuki¹, Toyokazu Tanabe¹, Shingo Kaneko²,
Shinsaku Ugawa³, Kouji Otsuka, Hojin Lee

(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,² JSR³)

1. 目的

リチウム電池用正極材料のバインダーにおいて、有害な有機物質を含まない水系バインダーが注目されている。しかし、水系バインダーを用いた場合、溶媒として使用している水に正極材料の成分が溶出してしまうなどの問題がある。一方、正極材料の表面にカーボンや酸化物のコーティング処理を施すことにより、正極材料と溶媒の接触を防ぎ、耐水性、導電性能の向上などの新機能を付与することが可能であると期待されている。本研究では、正極材料としてスピネル構造を有するニッケルマンガン酸リチウム(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)を適用し、カーボン及び金属酸化物のコーティング手法を検討することにより充放電特性の向上を目指し、さらに耐水性の高いコーティング処理を施した正極材料による水系バインダーへの適応を検討した。

2. 実験

カーボン及び Al₂O₃ コーティング LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の合成はスクロース(C₁₂H₂₂O₁₁)、Al₂(NO₃)₃ を前駆体とし、水を溶媒として用い、混合し乾燥させた後、アルゴン雰囲気下 600 °C で熱処理を施すことによって得た。正極材料、導電助剤(アセチレンブラック : AB)、増粘剤 CMC(Carboxy methyl Cellulose Sodium)、および水系バインダーを 91 : 5 : 1 : 3 の比率で混合し、100 μm ギャップのドクターブレードを用いて Al 集電体上に塗工。乾燥して電極を作製した。作製した電極を用いてコインセルを組み立て、25 °C、充放電レート 0.1C の条件で充放電試験を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に水系バインダーを用いた場合における未処理およびコーティング処理を施した LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ から作製した電池の充放電試験結果を示す。未処理の LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ と比較した場合においてコーティング処理を施した正極材料から作製した電池の充放電特性は非常に高い容量を示し、さらに容量劣化が軽減していた。これは正極材料にコーティング処理を施したことによって、成分元素の溶出を抑制できたためであると考えられる。Figure 2 に水溶液中に 24 時間浸水させた後の正極材料から作製した電池の充放電試験結果を示す。未処理の正極材料においてはサイクルに伴い大幅な容量劣化が観察された。これは浸水中に正極材料の成分元素が溶出したためである。一方でコーティング処理を施した正極材料から作製した場合においては浸水させていない場合とほぼ同程度の放電容量を示しており、安定した放電容量を示していた。これらの結果から、水系バインダーを適用するために、正極材料にコーティング処理を施す手法は非常に有効であると考えられる。

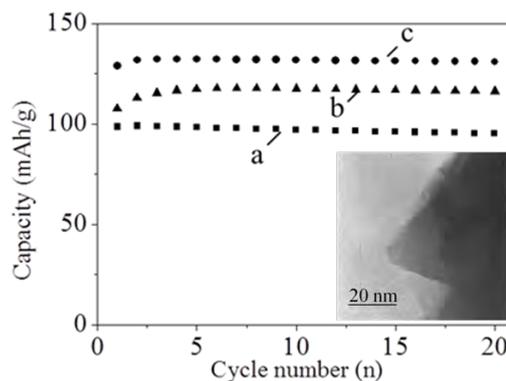


Figure 1 水系バインダーを用いて作製した未処理 (a)、Al₂O₃ (b) およびカーボン (c) コーティング処理

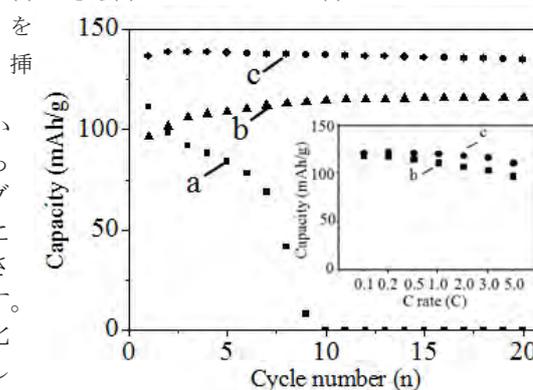


Figure 2 24 時間浸水後の未処理 (a)、Al₂O₃ (b) およびカーボン (c) コーティング処理を施した正極材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の充放電試験結果。

挿入図: Al₂O₃ (b) 及びカーボン (c) コーティング正極材料のレート試験結果

混合価数酸化物 Sn_3O_4 光触媒を用いた各種犠牲剤溶液からの水素発生及び酸素発生を検討

○田邊 豊和¹, 橋本 真成¹, 谷川 龍弘¹, 郡司 貴雄¹, 金子 信悟², 松本 太¹
(神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所²)

Hydrogen and Oxygen evolution from aqueous solution in the presence of various sacrifice agents over mixed-valence tin oxide Sn_3O_4 photocatalyst

Toyokazu Tanabe¹, Masanari Hashimoto¹, Tatsuhiro Tanikawa¹, Takao Gunji¹, Shingo Kaneko², Futoshi Matsumoto¹
(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,²)

1. 目的

可視光応答性光触媒による水分解やアルコール等の犠牲剤水溶液からの水素発生はクリーンな水素製造技術として注目されている。現行の可視光応答性光触媒の多くは希少金属や毒性元素が多く含まれておりコストや環境対応の面で課題を抱えている。混合原子価酸化物 Sn_3O_4 は安価で環境調和性の高い可視光応答性の Sn 酸化物であり、水素発生に十分な伝導帯位置を有していることから、^{1,2} 太陽光を利用したクリーンな水素発生に適している。そこで本研究では Sn_3O_4 の可視光照射下における各種アルコール犠牲剤水溶液からの水素発生及び水分解反応への応用検討を目的とした還元犠牲剤を用いた酸素発生について検討を行った。

2. 実験

Sn_3O_4 の合成は水熱反応により行った。純水に塩化スズ二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、クエン酸三ナトリウム($\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$)を溶解させ、NaOH で pH を調整した後、オートクレーブ中 180 °C で反応を行った。犠牲剤水溶液からの水素及び酸素発生反応は閉鎖循環装置を用い、可視光(光源 300 W Xe ランプ, Hoya L-42 $\lambda > 420\text{nm}$)照射下で行い、気相成分は GC-TCD, 液相成分は IC で分析した。

3. 結果および考察

Fig.1 に可視光照射下における各種アルコールからの水素発生活性を示す。炭素数 1-4 までのアルコール及び多価アルコールである Glycerin から水素発生を確認した。tert-butanol 及び Glycerin からは、犠牲剤として多用されている Methanol よりも多くの水素生成量を確認した。また、Ethanol や Propanol 及び Butanol の各異性体において CO_2 が観察されたことから、これらの一部は完全酸化まで進行していると考えられる。Methanol の酸化反応経路を検討するため Methanol 及びその酸化反応中間体である CH_2O , HCOOH 各溶液を用いて同条件での反応を行い、気相及び液相における生成物の定量を行った(Table1)。Methanol 及び CH_2O 溶液では反応後の液相に HCOOH が検出され、気相成分では H_2 のみが検出された。 HCOOH 溶液を用いた反応では有意な H_2 が確認されなかったことから Methanol の酸化は HCOOH まで進行していることが分かった。一方、硝酸銀溶液を用いた酸素発生の実験では有意な酸素発生は確認されなかった。 Sn_3O_4 の価電子帯位置は十分に酸素発生が可能であるため、² 水分解反応には最適な助触媒担持を検討する必要があると考えられる。

(1) M. Manikandan *et. al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 3790, (2014).

(2) M. Hashimoto *et. al.*, *J Nanosci. Nanotechnol.* to be submitted

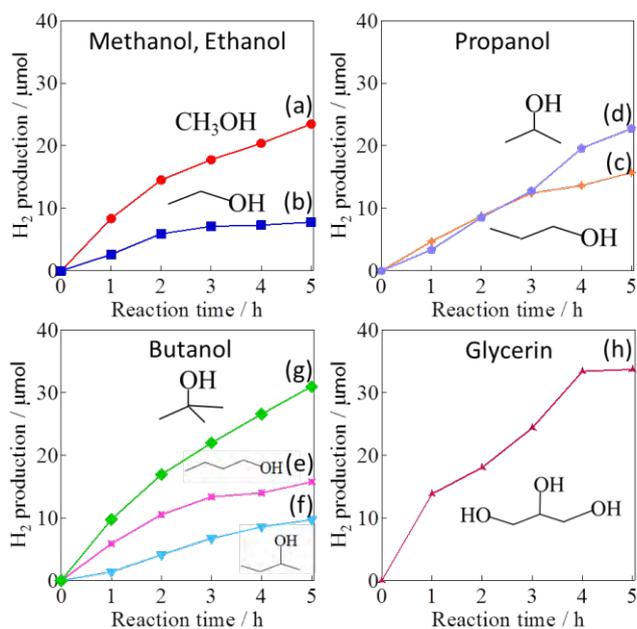


Fig. 1. Hydrogen production from aqueous solution in the presence of various alcohols over Sn_3O_4 under visible light irradiation ($\lambda > 420\text{nm}$): (a) Methanol, (b) Ethanol, (c) 1-propanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol, (f) 2-butanol, (g) tert-butanol, (h) Glycerin

Table 1 Reaction products measured after visible light irradiation ($\lambda > 420\text{nm}$) for 5h from 2.5M CH_3OH , CH_2O , and HCOOH solution.

Reactant (2.5M)	H_2 (μmol)	CH_2O (μmol)	HCOOH (μmol)
CH_3OH	23.5	<1	15
CH_2O	25.8	—	45
HCOOH	0.6	No data	—

Cu/Ni 多層めっきにおけるめっき層の構造と耐摩耗性の関係(2)

(¹ 神奈川大工研, ² 神奈川大工) ○金子信悟¹, 川崎大樹², 伊藤拳人², 田邊豊和², 松本 太²

キーワード [多層めっき, 耐摩耗性, ナノ周期構造]

1. 緒言

摩耗は機械の耐久性を左右する重要な要素であり, 材料の耐摩耗性向上のため様々な検討がなされている。本研究室はこれまで, 軟質金属である Cu と硬質金属である Ni を交互に積層した多層膜を一浴法電析により作製し, 多層膜中の Cu, Ni 層を薄膜化したり, Cu/Ni 各層を分割積層したりすることにより耐摩耗性が向上することを報告している。我々のこれまでの検討¹⁻³⁾から, 25 nm 以下の単層の膜厚を有する多層膜においては, 更なる機械的耐久性の発現が期待され, 一方で, 25 nm までの周期を有する多層膜に関しては, 異種金属層を加えたり²⁾, 多層膜中の Cu, Ni 単層の厚さの比を変えたりする³⁾ことによる耐摩耗性の向上がみられることから, Cu, Ni 層界面の制御や Cu, Ni 単層の結晶構造などの変化によって更なる耐摩耗性の向上が期待される。そこで本研究では, Cu, Ni 単層の形成時に使われる定電流パルスに着目し, これを分割した多重パルスを用いることによって Cu, Ni 単層の結晶構造, 結晶子サイズなどが変化し, 耐摩耗性が向上するのではないかと考え, パルスの印加方法に変化をつけて多層膜を作製し, 耐摩耗性の関係にどのような傾向がみられるかについて検討するとともに, それらの多層膜の Cu, Ni 層を結晶構造の見地から解析した。

2. 実験方法

めっきの下地基板には無酸素銅基板を用い, 表面の凹凸や汚れ等を取り除くために前処理として, バフ研磨, 電解脱脂, 電解研磨を行った。Cu, Ni 単層の積層は, 表 1 に示す条件の Cu/Ni めっき浴, 対極として白金線(直径 1 mm, 長さ 10 cm), ポテンショ・ガルバノスタット (VMP3, Biologic 製)を用いて定電流パルスを印加することによって行った。各パルスの後には 10 秒間のめっき休止時間を取った。多層膜の断面観察は, 走査型電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM), 元素分析はエネルギー分散型 X 線分析(EDX), 結晶構造解析は薄膜 X 線回折(XRD), 耐摩耗性評価はアブレッシブ方式のスガ摩耗試験機を用いて行った。

表 1 Cu/Ni 多層膜の浴組成と電析条件

<Single bath>	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.76 M
CuSO ₄ ·5H ₂ O	8.0×10 ⁻³ M
H ₃ PO ₃	0.24 M
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.2 M
pH	4.0
Temperature	50 °C
Current density	Ni: -5 A dm ⁻² Cu: -0.1 A dm ⁻²

3. 結果および考察

図 1 に, 様々な条件で作製した Cu/Ni 多層膜の摩耗損失量を示す。この図において横軸はパルス条件を示している。これまでの報告通り³⁾, Cu/Ni 層の周期が 200 nm から 50 nm の範囲においては, Cu/Ni 層の周期の減少に伴ってなだらかに摩耗損失量が減少する傾向を示し, Cu, Ni 層の各周期においては, 単層を形成するために使われるパルスの印加回数が増加するに従って, どの Cu/Ni 層の周期においても摩耗損失量が減少していることが分かる。また, 1 パルスあたりに形成される層の厚さに注目する

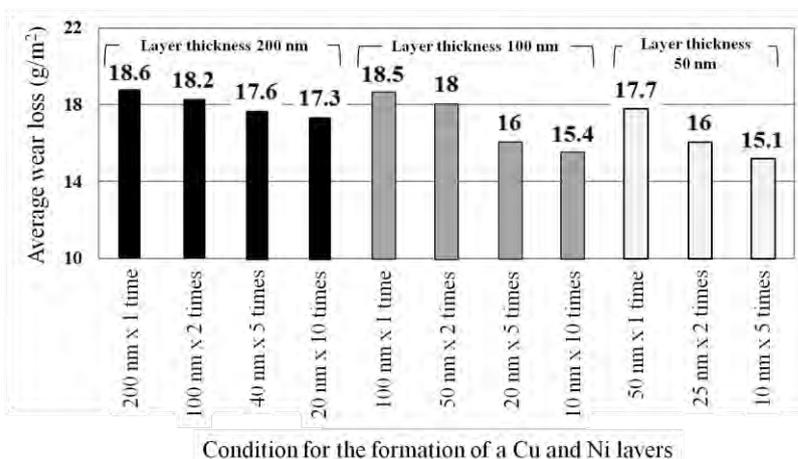


図 1 パルス印加方法を変えて作製した Cu/Ni 多層膜の磨耗試験における磨耗損失量の比較

○Shingo Kaneko, Taiki Kawasaki, Kento Ito, Toyokazu Tanabe, Futoshi Matsumoto

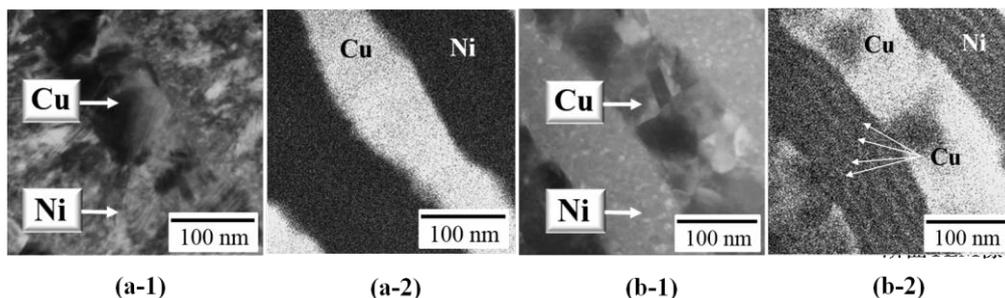


図 2 Cu(100 nm)/Ni(100 nm)多層膜断面の STEM(1)および STEM-EDS マッピング(2)像
パルスパターン：(a) 100 nm × 1 回、(b) 20 nm × 5 回

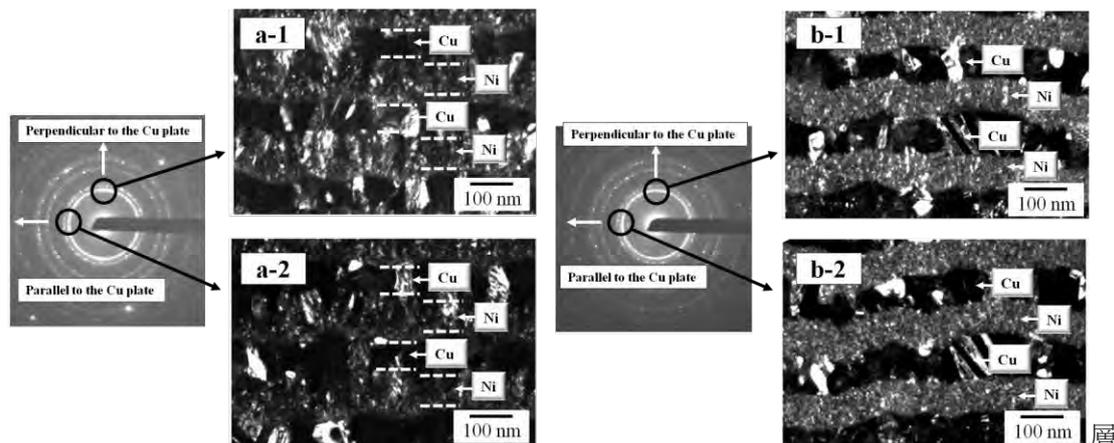


図 3 Cu(100 nm)/Ni(100 nm)多層膜断面の制限視野回折図形と{111}および{200}回折波を用いた
TEM 暗視野像。(1),(2)は、それぞれ Cu 基板に対して垂直または平行方向に該当する領域(回
折図形中の選択箇所)で結像した結果。パルスパターン：(a) 100 nm × 1 回、(b) 20 nm × 5 回

と、1層が薄くなるに従って摩耗損失量が減少する傾向も見られた。これらのことから、積層数を増やして成膜することが Cu/Ni 多層膜の耐摩耗性を向上させる上で鍵となることが示唆された。また硬質金属である Ni 単層めっき（表 1 に示すめっき浴を用い、膜厚が 3 μm になるまで 5 A/dm² の定電流を印加することにより作製）における摩耗総量は 15.3 g/m² であることから、10 nm × 10 回、10 nm × 5 回のパルス条件で作製した軟質金属 Cu を 50% 含有した Cu/Ni 多層膜は、Ni 単層めっきと同等の耐摩耗性を有することが本研究の結果から明らかとなった。

本研究ではまた、積層数を増やした Cu/Ni 多層膜の耐摩耗性が向上する原因を探るべく、膜構造、結晶子サイズ、結晶構造のキャラクタリゼーションを行った。図 2 に Cu(100 nm)/Ni(100 nm)多層膜を 1 回 (a)および 5 回のパルスで作製した場合(b)の断面 STEM 像と STEM-EDS 結果を示す。1 回のパルスで作製した場合(a), Cu 層と Ni 層はそれぞれ明確に分かれて存在するが、パルスを繰り返した場合(b), Ni-Ni 層間に非常に薄い Cu 層が形成されていることが分かった。さらにパルスの印加の仕方によって結晶配向性はまったく異なることも分かってきた(図 3)。1 回のパルスで単層を作った場合(a), 基板平行方向に配向した結晶に比べ(a-2), 基板垂直方向に配向した結晶が多く観察されるが(a-1), パルス 5 回で単層を作った場合, 基板垂直方向(b-1)と平行方向(b-2)での Ni 層の結晶子に方向によるサイズ差が見られず、そのサイズは数 nm と共に小さく、結晶配向は観察されなかった。これらのことから、各 Cu, Ni 層を複数のパルスを加えることによって形成させた多層膜で耐摩耗性の向上が見られた原因は、Ni 層が微粒子化したことと、Ni 層中に非常に薄い Cu 層が形成されたことにありと結論した。

文献

- 1) M. Fukunishi, F. Matsumoto, and Y. Sato; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 681 (2011).
- 2) M. Kimura, K. Izawa, M. Fukunishi, G. Kobayashi, Y. Sato, and F. Matsumoto; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 769 (2012).
- 3) K. Izawa, S. Kaneko, Y. Mochida, G. Saravanan, A.J. Jeevagan, G. Kobayashi, Y. Sato, and F. Matsumoto; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, 605 (2013).

PtPb 金属間化合物助触媒/WO₃ 光触媒の合成と触媒活性(2)

(¹ 神奈川大工, ² 神奈川大工研, ³ 東京工業大理工)
 ○郡司貴雄¹, 田邊豊和¹, 金子信悟², 宮内雅浩³, 松本太¹

キーワード [光触媒, 金属間化合物, 酸化タングステン, 水素発生]

1. 緒言

水素は、社会の持続的発展に必要な不可欠な新しい次世代クリーンエネルギー源であり、さらに化学工業においても非常に需要が高く、大量生産が必要となっている物質である。光触媒によるバイオマス(有機物)の分解反応に伴う水素生成は、有害物質の浄化のみならず、エネルギーの確保に直結する非常に有益な反応である。有機物を犠牲試薬としたときの可視光領域での光触媒による水素生成においては、光触媒(酸化チタンなど)に他元素をドーピングすることによって、可視光応答性を発現させることが主な手法の一つである[1]。しかし、この場合本来有している酸化還元力が犠牲になり、さらに電荷の再結合による低活性化も生じてしまうといった問題が残っている。

酸化タングステン(WO₃)は可視光を高効率で吸収できる有望な光触媒材料として注目されているが、一方でバンドギャップが狭く、とくに還元反応が進行する伝導帯レベルが低いなどの問題がある。しかし、近年、このような材料でも表面に白金(Pt)助触媒を担持すると還元反応が促進され、高い光触媒性能を示すことが報告されている。この結果は助触媒を工夫することによって高性能な光触媒材料を開発することができることを示している。一方、我々は PtPb 金属間化合物は電気化学的にギ酸やアルコールを高効率で酸化することができ[2-3]、また光触媒での酸素還元、有機物の酸化反応を効率よく触媒することを見出している[4]。これらの知見に基づき金属間化合物 PtPb 助触媒を用い、有機物質の分解反応およびそれに伴う水素発生について比較検討を行った。

2. 実験方法

Pt/WO₃ の合成は、光電着法を用いて行った。WO₃ を含む分散水溶液に塩化白金酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) を加え 1.5 h 間可視光照射(λ > 420 nm)を行った。その後、犠牲試薬であるメタノールを加え、さらに同様の光源で 1.5 h 光照射することによって Pt NPs/WO₃ を得た。選択担持 PtPb/WO₃ の合成は、マイクロ波ポリオール法を用いて合成を行った。エチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し、得られた Pt/WO₃ と酢酸鉛 Pb(CH₃COO)₂ を加えた溶媒にマイクロ波を照射することにより、PtPb/WO₃ を合成した。ランダムに担持した PtPb NPs/WO₃ の合成は光電着法の手順を踏まず、H₂PtCl₆·6H₂O 及び Pb(CH₃CO₂)₂ をエチレングリコール中で同時還元することによって得た。得られた触媒について、XPS、TEM、STEM、EDS の物性評価を行った。光触媒活性の測定は閉鎖循環系反応装置に光触媒と脱気処理を施した酢酸水溶液を用い、波長 420 nm 以上の光照射下で反応を行い、ギ酸の酸化分解に伴う H₂ および CO₂ の生成量をモニタリングした。

3. 結果および考察

Figure 1 に合成した光触媒の TEM 観察結果を示す。WO₃ 表面に、助触媒である Pt 及び PtPb 粒子が 2~6 nm で分散している様子が観察された(Figure 1 A-B)。また、PtPb 粒子の場合は、Pt に Pb イオンが添加されたことにより、粒子径が大きくなっていた。さらに HR-TEM によるナノ粒子の結晶構造の観察においては、Pt に Pb が添加し、金属間化合物化したことに起因する結晶構造の変化を捉えることができ、その面間隔はそれぞれ 0.216 nm、0.202 nm であり

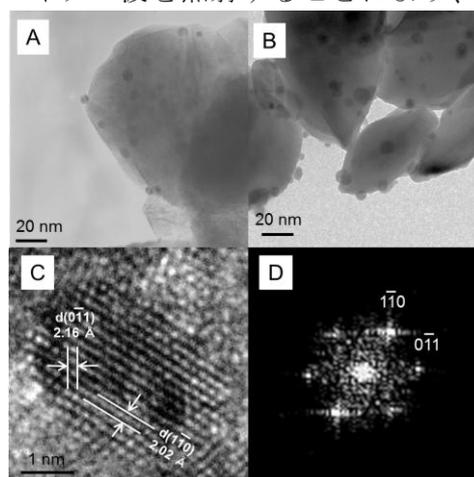


Figure 1. (A, B) TEM and (C) HR-TEM images of (A) Pt and (B-C) PtPb/WO₃ (Pt loading: 1 wt. %). (D) FFT pattern obtained from (C).

○Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi, Futoshi Matsumoto

(Figure 1C)、それらの粒子に関する Fast-Fourier transformation (FFT) により得られた逆格子像においても PtPb の結晶構造に由来するスポットが観察された (Figure 1D)。また STEM-EDS から得られた一つのナノ粒子中における元素分布からもこれらの考察をよく支持する結果が得られている。

Figure 2 に合成した PtPb/WO₃ 光触媒の

XPS 測定結果を示す。W の 4f 軌道において、合成を行う前の WO₃ 及び合成に伴う還元処理を施したあとのサンプルでは大きな変化が生じておらず、合成後においても、WO₃ は安定していることが観察された (Figure 2A)。また Pt 及び PtPb のバルク材料の Pt 4f 軌道のピークを比較すると、金属間化合物化することによりピークシフトが生じており、合成したそれぞれの PtPb/WO₃ は PtPb のバルク材料と電子状態が完全に一致していることが観察された (Figure 2B)。このことから、Pt と Pb のナノ粒子は WO₃ 上で金属間化合物を形成していると考えられる。

Figure 3 にギ酸の分解反応に関する光触媒活性を示す。Pt および金属間化合物 PtPb を担持していない WO₃ においては全く水素の発生現象が観察されなかったのに対し、Pt を助触媒として WO₃ 上に分散した場合、わずかにギ酸の分解反応が進行し、二酸化炭素 (CO₂) および水素 (H₂) を検出した。これは、助触媒の効果により、酸化還元反応が助触媒の影響でより効率よく進行していることによって酸化分解していると考えられる。さらに PtPb 金属間化合物を助触媒として用いた結果、Pt 単体の助触媒と比較し、大幅に触媒活性が向上していることが観察された。この現象は、ギ酸の酸化反応が進行することにより生成したプロトン (H⁺) が WO₃ の伝導帯から PtPb に注入された電子が H⁺ の還元反応に寄与しているため水素が生成したと考えられる。また、光触媒反応を行った後、サンプルを回収し、物性評価を行ったところ、金属間化合物 PtPb は安定して形成していることが観察された。このことから金属間化合物は水素光触媒用助触媒として適応可能であり、WO₃ 上に担持された PtPb 粒子が光触媒反応におけるギ酸の酸化反応及び H⁺ の還元反応に対して優れた触媒能を持っていると結論した。

参考文献

[1] たえば G. Liu, H. G. Yang, X. Wang, L. Cheng, J. Pan, G. Q. Lu and H.-M. Cheng, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 12868.
 [2] T. Gunji, G. Saravanan, T. Tanabe, T. Tsuda, M. Miyauchi, G. Kobayashi, H. Abe, F. Matsumoto Catalysis Science & Technology, 2014, 4, 1436.
 [3] T. Gunji, T. Tanabe, A.J. Jeevagan, S. Usui, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto J. Power Sources, 2015, 273, 990.
 [4] T. Gunji, A. J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Nozawa, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, F. Matsumoto, Applied Catalysis B: Environmental. (Submitted).

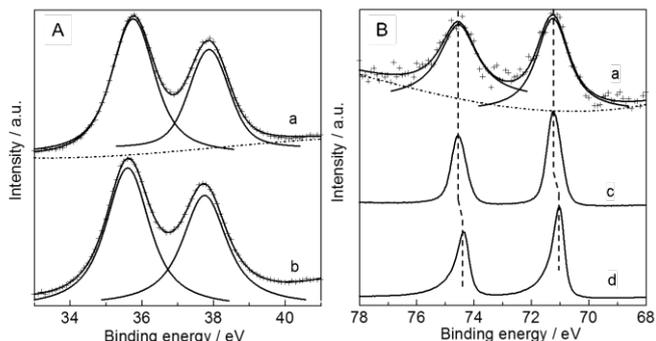


Figure 2. XPS profiles in the (A) W 4f and (B) Pt 4f regions for (a) PtPb NPs/WO₃, (b) WO₃, (c) bulk PtPb, and (d) bulk Pt.

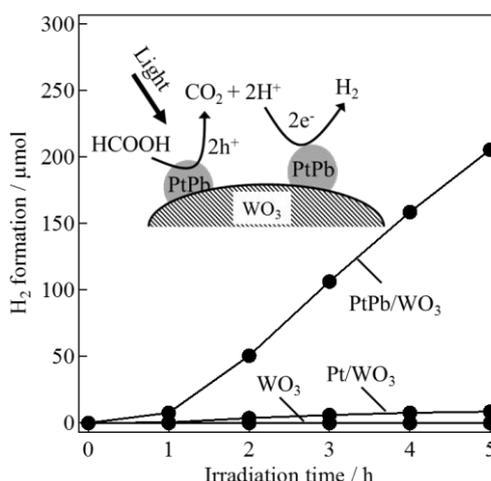


Figure 3. Time course of CO₂ evolution during the decomposition of AcOH over WO₃, Pt/WO₃ (Pt loading: 1 wt. %) and PtPb NPs/WO₃ (Pt loading: 1 wt. %) photocatalysts suspended in an aqueous formic acid solution (5 vol.%) in the presence of Ar under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm).

AlCl₃-EMIC イオン液体からのアルミニウム電気めっき
 における添加剤の効果(2)

(¹神奈川大工, ²神奈川大工研) ○松本 太¹, 上原一真¹, 方 雪琴¹, 金子信悟², 田邊豊和¹

キーワード [アルミニウム, 電気めっき, イオン液体, 表面光沢]

1. 緒言

アルミニウム(Al)は軽量性, 高い熱・電気伝導性, 可視光に対する高い反射率, 酸化処理による耐腐食性を付与することができるなどのことから, 様々なもののコーティング材料として使われている。様々な材料の上へAl薄膜を作製する方法は, 物理蒸着法, 化学蒸着法, 熔融アルミニウムめっきなどがある。しかし, 今後, 耐腐食性材料, 装飾コーティング, Alイオン二次電池などの将来性ある分野でより多く利用されるためには, 安価な装置で, 室温・大気下で行えるAl薄膜の作製方法の開発が必要である。さらに高い光沢性を付与することができれば, 装飾性の高いコーティング材料やオプトエレクトロニクス材料への応用が期待できる。Al電気めっき薄膜の光沢性を定量的に評価しているのは, 三宅らが検討を行ったジメチルスルホン-塩化アルミニウム(AlCl₃)-ポリエチレンアミン¹と星らが行ったジメチルスルホン-塩化アルミニウム(AlCl₃)-塩化ジメチルアンモニウム²の結果であり, その薄膜の反射率は, 70-80%であり, Al金属の可視光反射率 91.5-92.5% (可視光450-500 nm)³には到達していない。本研究では, イオン液体を用い, 反射率80%以上の光沢性を有するAl電気めっき膜を作製するための添加剤の影響に関して検討を行った。前報において1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(EMIC)/トルエン浴を用い, 添加剤としてイソニアジド(IA)を適用することによって光沢性の高いAl電気めっき膜が作製できることを報告している。本発表では, IAに類似した分子構造を有する様々な添加剤を用いて検討を行うことにより, 光沢めっきに寄与する分子構造について考察を行った。

2. 実験方法

多結晶 Cu 基板(純度 99.99%, 1 cm × 1 cm)をアルミニウムめっき基板として用いた。その基板の前処理として電解脱脂・電解研磨を施し, Cu 基板を鏡面状態とした。めっき浴としては, AlCl₃-EMIC-トルエンを用いた。室温において, トルエン(和光純薬, 特級)溶媒に AlCl₃ (Fluka, 99%)を加えた後, EMIC(和光純薬, 99%)を攪拌(100 rpm)しながら添加することによってめっき浴とした。

Table 1 Bath composition and plating conditions for Al electrodeposition

1-ethyl-3-methylimidazolium chloride	14.3 mol%
AlCl ₃	28.6 mol%
Toluene	57.1 mol%
Additive	1.8 × 10 ⁻³ mol
Temperature	25 ° C
Current density	-4.0 ~ -10.0 mAcm ⁻²

イソニアジド(IA, Alfa Aesar, 98+%), 1,10-フェナントロリン(PH, 和光純薬, 99%), ピリジン(和光純薬, 99.5%), 4-アミノピリジン(関東化学, >98%), 4-メトキシピリジン(Alfa Aesar, 97%), ピリジン-4-カルボアミド(純正化学, 99.0%)を添加剤として用いた。めっき浴の組成とめっき条件を **Table 1** に示す。また浴の調製及びめっき膜の作製はグローブボックス内で Ar 雰囲気下において行い, 浴をスターラーで攪拌(100 rpm)しながら, 対極に Al 板(15 cm²)を用いて 25 °C で定電流めっきを行った。Al 線(直径 1 mm, 長さ 15 cm)を参照極として用い, 電解液中に直接 Al 線を浸漬することによって用いた。めっき基板には電解研磨を施した銅(Cu, 99%)基板を用いた。PTFE テープを用いることによって, Cu 基板の露出面積を 1 cm² とした。めっき膜作製後, グローブボックス内でアセトンを用いて十分に洗浄した後, グローブボックスから取り出し, 超純水で洗浄した後, 自然乾燥させた。作製されためっき膜の反射率測定には, 積分球が付属した

○Futoshi Matsumoto, Kazuma Uehara, Xueqin Fang, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe

紫外可視分光光度計 (UV-2600 島津製作所製) により, 拡散反射法を用いて測定を行った。参考として市販の Al 箔(A1N80H-H18, 三菱アルミニウム製)の反射率測定結果も測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Isoniazid 添加浴から 8 mA の定電流の条件で得られためっき膜の写真を示す。Al めっき膜表面の光沢性を比較するために表面に文字を映して比較を行っている。Isoniazid 添加浴から得られた Al 表面は, そこに映り込んだ文字が鏡像として明確に見られるほどの光沢性を示し, 表面の平滑性が高いことが確認できた。Fig. 2 に紫外可視分光光度計を用いた Al 電気めっき膜の反射率測定結果を示す。参考として市販 Al 箔の反射率測定結果(d)も図中に示してある。IA, PH, 添加剤の無しのめっき浴からの Al 電気めっき膜の他に, 添加剤としてピリジン, 4-アミノピリジン, 4-メトキシピリジン, ピリジン-4-カルボアミドを用いて作製した Al 電気めっき膜の結果を示す。500 nm の波長において市販の Al 箔の反射率は 85%, AlCl_3 -EMIC-トルエン-IA 浴, AlCl_3 -EMIC-トルエン-PH 浴, AlCl_3 -EMIC-トルエン浴から得られた Al めっき膜の反射率は, それぞれ 82, 79, 72%となっている。 AlCl_3 -EMIC-トルエン-IA 浴(b)から得られた Al 電気めっき膜は, 市販の Al 箔(a)の光沢面には劣るが,



Fig. 1 Micrographs of the Al film surfaces obtained on a Cu substrate by coulometric electrodeposition from AlCl_3 -EMIC-toluene-IA bath. Deposition time: 2 h; constant current: 8 mAcm^{-2} .

AlCl_3 -EMIC-トルエン-PH 浴(c)および AlCl_3 -EMIC-トルエン浴(g)から得られた Al 電気めっき膜に比べて, 高い反射率を示していることが分かる。また, 添加剤の分子構造と Al 電気めっき膜の光沢性の関係を探るために, 添加剤としてピリジン, 4-アミノピリジン, 4-メトキシピリジン, ピリジン-4-カルボアミドを用いて作製した Al 電気めっき膜の光沢性を比較した。これらの添加剤を用いて作製した Al めっき膜の光沢性は, 添加剤の分子構造が, より IA を構成する部位に近づいていくに従って, 得られた Al めっき膜の光沢性が向上していくことが観察された。ピリジンの窒素部位だけでなく, ヒドラジンの部位がめっき膜の光沢性に重要な役割を果たしていることが推察できる。

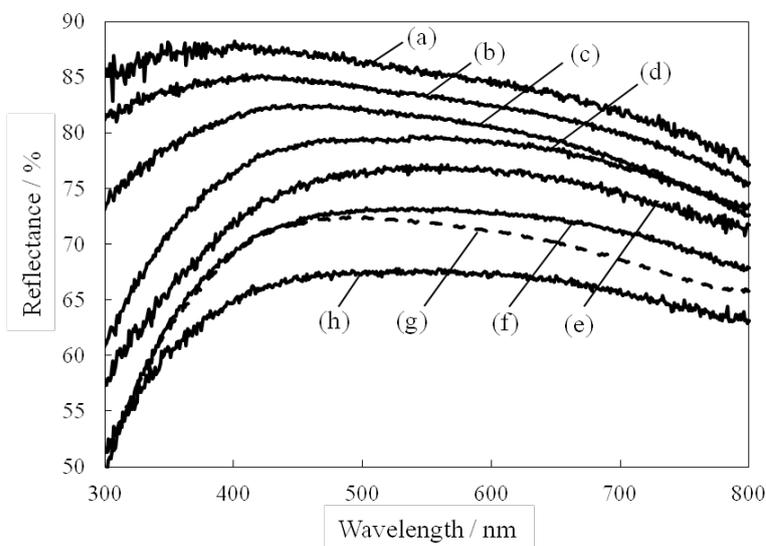


Fig. 2 Reflectance spectra of Al films deposition from AlCl_3 -EMIC-toluene-IA (b), AlCl_3 -EMIC-toluene-PH (c), AlCl_3 -EMIC-toluene-pyridine-4-carboxamide (d), AlCl_3 -EMIC-toluene-4-aminopyridine (e), AlCl_3 -EMIC-toluene-pyridine (f), AlCl_3 -EMIC-toluene-4-methoxypyridine (h) and AlCl_3 -EMIC-toluene (g) baths. The spectrum (a) was obtained with a commercial Al foil. Preparation condition of Al films: deposition time: 2 h, constant current: 8 mAcm^{-2} .

参考文献

- (1) M. Miyake, Y. Kudo and T. Hirato, *Electrochim. Acta*, **120**, 423 (2014).
- (2) H. Hoshi, A. Okamoto and S. Andoh, *Hitachi Metals technical Reviews*, **27**, 20 (2011).
- (3) G. Hass and J.E. Waylonis, *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 719 (1961).

湿式法により作製したビスマステルライド系薄層の結晶構造と熱電変換特性の関係

(¹ 神奈川大工研, ² 神奈川大工) ○金子信悟¹, 守屋世界², 田邊豊和², 松本 太²

キーワード [熱電変換, 湿式法, 結晶構造]

1. 緒言

排出される熱エネルギーの内 80% は 200 °C 以下の低温領域であるが, 利用されることなく捨てられている。現在, このような排熱を有効利用する手段として低温作動特性に優れる Bi-Te 系熱電素子が注目されている。我々は, 昨年度より湿式法を用いた Bi-Te 系フレキシブル材料の作製に取り組んでいる。これまでの検討から, 表面に Ag 層を付与した高分子フィルムにおいて Bi-Te 系材料を電析することには成功したが, その性能は Bi₂Te₃ 型などの組成ごとに期待されるキャリア挙動 (例えば Bi₂Te₃ では n 型伝導) を示さない場合がほとんどであった。この原因を探り, シート状でも安定した熱電変換を実現するため, 本研究では電析物の作製条件を最適化することを目的とした。

2. 実験方法

基材にはポリイミドフィルム (Kapton®200H) を用い, その表面をエチレンジアミン水溶液により改質した。次いで, この表面に電極層を付与するために Pd 触媒化処理を施した後, 銀鏡反応により Ag 皮膜を形成させた。Bi-Te 層は Bi, Te 源を溶解させた硝酸性基本浴からの定電圧電解により作製し, Se, Sb をドーピングする際には, これらの原料を添加した基本浴を用いて同様に作製した。また, 結晶性・電気伝導度の向上を図るべく, 基本浴組成の高濃度化, 電解方式の差異, 電析物への熱処理についても検討した。構造は薄膜 XRD を用いて解析し, 熱電変換性能は電析皮膜の両端で温度差を作り, 同一面における電圧, 抵抗値を測定することにより評価した。

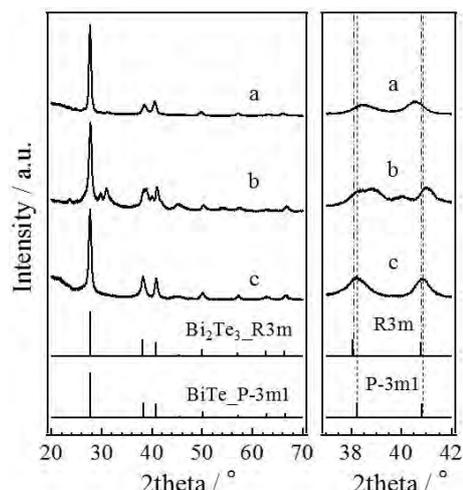


Fig. 1 得られた各皮膜の薄膜 XRD パターン。(a) 定電圧電析物, (b) 熱処理後の(a), (c) 高濃度浴からの定電流電析物

3. 結果および考察

EDX より, Bi₂Te₃ として得られた析出物はいずれも目的とする組成であることを確認できたが, なかでも高濃度浴から定電流電解によって得られた電析物は, 薄膜 XRD 解析 (Fig. 1) により空間群 P $\bar{3}$ m1 または R3m に近い構造に帰属されることが分かった。定電圧電解により作製した Bi₂Te₃ の熱電性能評価結果 (Fig. 2a) から, ゼーベック係数 (S; 正負のいずれかに傾くほど p または n 型の性質が強くなる) は 26.5 μ V/K となり, p 型に相当する挙動を示すことが分かった。これは, Bi がより低電位で析出しやすく, Bi が電析物表面で Te より過剰に析出したことにより, 結晶構造が P $\bar{3}$ m1 を含む形になり, p 型伝導を示したためと考えられ

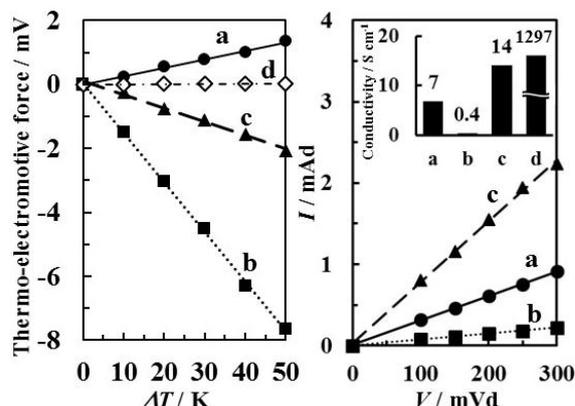


Fig. 2 温度差に対する熱起電力 (左) および V-I 特性 (右). (a) 定電圧電析物, (b) 熱処理後の(a), (c) 高濃度浴からの定電流電析物, (d) 比較のための Ag めっき皮膜

る¹⁾。これに対して, 熱処理を施した Bi₂Te₃ (2b), 高濃度浴から定電流により電析させた Bi₂Te₃ (2c) の S 値は, それぞれ -155 および -41.8 μ V/K となり, n 型伝導を示すことがわかった。しかし熱処理を施した定電圧電析物は高い n 型の性質を示す一方で, その電気伝導度は激減した。この原因は現状定かではないが, Fig. 1 で示されるように電子伝導に不利な構造変化が進行したためであると考えられる。以上のことから, 高濃度浴を用い定電流電解で作製した Bi₂Te₃ 薄膜において理想的な n 型挙動を示すことが明らかになった

文献 1) J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, M. H. Lee, N. P. Ong, R. J. Cava, *Phys. Rev.*, **75**, 195203 (2007).

○Shingo Kaneko, Sekai Moriya, Toyokazu Tanabe, Futoshi Matsumoto

AlCl₃-EMIC イオン液体からのアルミニウム電気めっきにおける添加剤の効果(3)
 —添加剤の分子構造と光沢性の関係—

(¹ 神奈川大工, ² 神奈川大工研) ○郡司貴雄¹, 上原一真¹, 金子信悟², 田邊豊和¹, 松本 太¹

キーワード [アルミニウム, 電気めっき, イオン液体, 表面光沢]

1. 緒言 我々の研究グループでは、アルミニウム(AI)めっき膜の平滑化及び光沢性向上のために、室温イオン液体に加える添加剤の検討を行い、ヒドラジン化合物であるイソニアジドが添加剤として非常に有用であることを報告してきた。しかし、有機分子内の置換基がどのように寄与しているかまでは十分に検討されてこなかった。本研究では、イソニアジドの分子構造に類似した有機化合物を添加剤として用い、銅(Cu)基板にめっき処理を施し添加剤に由来する AI めっき膜の光沢性の比較を行い、平滑化および光沢性に寄与している構造を検討することによって、添加剤の分子構造と光沢性の相関関係を定量的に把握することを目的とした。

2. 実験方法 イソニアジドに構造が類似しているそれぞれの異性体を含めた 22 の有機化合物をイソニアジドのモル濃度と同量を室温イオン液体である塩化アルミニウム - 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (AlCl₃-EMIC)に加えて電気めっきを行い (Table 1)、銅基板に AI めっき膜を作製した。めっき膜については紫外可視分光光度計を用いた反射率測定により表面の光沢性について比較を行い、表面および断面の状態については SEM を用いて観察した。

3. 結果および考察 Figure 1 に種々の添加剤の分子構造および AI 電気めっき膜の反射率 (光沢性) を示す。(A) および (B) の光沢性が良好であり、その他の光沢性が乏しいことから良好な光沢性を示す条件として、置換基にアミド基またはヒドラジンを有する分子構造が必要であることがわかる。さらに、(E) の光沢性が非常に乏しいことから、ピリジンの分子構造が光沢性に寄与していることも示唆された。また、光沢性の良好であったイソニアジドの異性体を添加剤として使用し、めっき膜を作製して反射率を測定した場合においては、置換基の位置が 4 位>3 位>2 位の順番になった。このことから、光沢性を決定する因子として置換基とピリジンの N 部位との距離も重要であることがわかった。Figure 2 に各添加剤を用いて、AI めっき処理を施した表面 SEM 像を示す。良好な光沢性を示した (A) および (B) においては表面が平滑であったが、反射率の低いその他の添加剤においては表面に亀裂が生じていた。これらの結果から表面の光沢性および平滑性と添加剤の分子構造内の置換基には密接な係わり合いがあることを明らかにした。

Table 1 めっき浴組成とめっき条件

1-ethyl-3-methylimidazolium chloride	14.3 mol%
AlCl ₃	28.6 mol%
Toluene	57.1 mol%
Additive	1.8 x 10 ⁻³ mol
Temperature	25° C
Current density	-4.0~-10.0 mAcm ⁻²

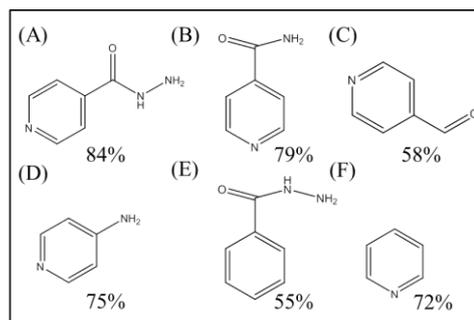


Figure 1 (A)イソニアジド, (B)イソニコチンアミド, (C)ピリジン-4-カルボキシアルデヒド, (D)4-アミノピリジン, (E)ベンゾヒドラジド, (F)ピリジンの分子構造および λ = 450 nm における反射率

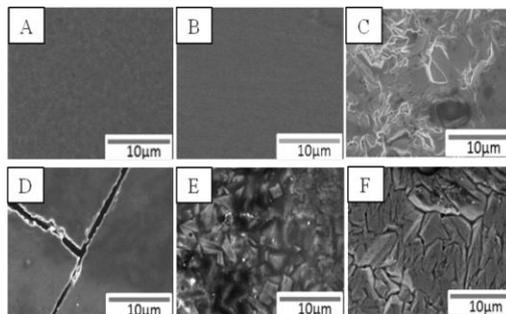


Figure 2 (A)イソニアジド, (B)イソニコチンアミド, (C)ピリジン-4-カルボキシアルデヒド, (D)4-アミノピリジン, (E)ベンゾヒドラジド, (F)ピリジンの AI めっき膜表面 SEM 像

○ Takao Gunji, Kazuma Uehara, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe, Futoshi Matsumoto

可視光応答型 Sn₃O₄ 光触媒の高純度合成と犠牲剤溶液からの水素生成反応

○田邊 豊和¹, 橋本 真成¹, 谷川 龍弘¹, 郡司 貴雄¹, 金子 信悟², 松本 太¹
 (神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所²)

Synthesis of high purity visible sensitive Sn₃O₄ photocatalyst for hydrogen evolution from aqueous methanol
 Toyokazu Tanabe¹, Masanari Hashimoto¹, Tatsuhiro Tanikawa¹, Takao Gunji¹, Shingo Kaneko², Futoshi Matsumoto¹
 (Kanagawa Univ.,¹ Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,²)

1. 目的

太陽光を用いて水を水素に分解し、有害汚染物質を無害物質へと変換できる可視光応答型光触媒が注目されている。従来の可視光応答型光触媒の多くは、バンドギャップの広い紫外光吸収型の半導体酸化物に異種元素イオンをドーピングすることにより可視光応答性を発現させているものが多い。ドーピングはイオン注入による欠陥サイトも同時に導入し電荷の再結合を誘発することから光触媒反応の阻害要因となっている。我々研究グループは非ドーピング系の可視光応答型光触媒として Sn₃O₄ を水熱合成法により開発した¹。ドーピング系光触媒に比べ当該材料は欠陥濃度が低く励起キャリアの再結合を抑制でき、高い光触媒活性が期待できる。しかしながら、合成時に不活性な SnO₂ が同時に析出することから光触媒反応が阻害され、これまで十分な光触媒活性は得られていない。そこで本研究は水熱反応による Sn₃O₄ の高純度合成条件を確立し、完全水分解に向けたモデル反応であるメタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応を検討した。

2. 実験

Sn₃O₄ の合成は水熱反応により行った。前駆体として塩化スズ二水和物(SnCl₂ · 2H₂O)、錯化剤としてクエン酸三ナトリウム(Na₃(C₆H₅O₇))を溶解させた水溶液に、NaOH 水溶液を加えることで pH を調整し、オートクレーブ中 180°C で反応を行った。物性評価として XRD, TEM, SEM, 硬 X 線光電子分光法(HAXPES), UV-Vis 吸収スペクトル測定, Mössbauer 分光法を用いた。メタノール犠牲剤水溶液からの水素生成反応は閉鎖循環装置を用い、可視光(光源 300 W Xe ランプ, 波長 420 nm 以上)照射下で行い、水素生成量及び量子効率を評価した。生成ガスは GC-TCD で分析した。また助触媒として Pt(0.5wt%)を光析出により担持した試料についても同様に活性評価を行った。

3. 結果および考察

水熱合成反応 12 時間における反応溶液の(C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺比率, pH を系統的に変化させ、最適な合成条件を探索した。(C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺比は 0.75~5.0 の(C₆H₅O₇)³⁻過剰領域, pH は 5.5~6.8 の弱酸性から中性条件下において Sn₃O₄ が主生成物として得られた。XRD において, Sn₃O₄ のピーク比率が最も高かった条件(pH5.5, (C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺=2.5)の試料について各種物性評価を行った。UV-Vis 吸収スペクトル測定より算出される吸収係数プロットと HAXPES 測定による価電子帯の観察の結果からバンドギャップが 2.8eV, 価電子帯の上端位置が+1.6eV であり, 可視光照射下での水分解に適したバンド構造であることが分かった。また, Mössbauer 分光法により Sn₃O₄ は Sn²⁺ と Sn⁴⁺ が共存している混合価数の酸化物であると評価することが出来た。最適条件による試料において助触媒無しでメタノール水溶液から水素ガスの生成を確認した(Fig.(a))。また, 表面への Pt 修飾による著しい活性向上を確認した(b)。一方, SnO₂, SnO に Pt を修飾した場合には水素の生成は観察されなかった(c),(d)。見かけの量子効率(QE)の評価では, Sn₃O₄ のみでは QE=0.22% であり, Pt 修飾 Sn₃O₄ においては QE =1.3% に達した。以上の結果から高純度 Sn₃O₄ 光触媒は水分解可能なバンド構造を有し, 可視光を用いた水素発生に有意な活性を示すことが確認された。

(1) M. Manikandan et. al, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, 3790, (2014).

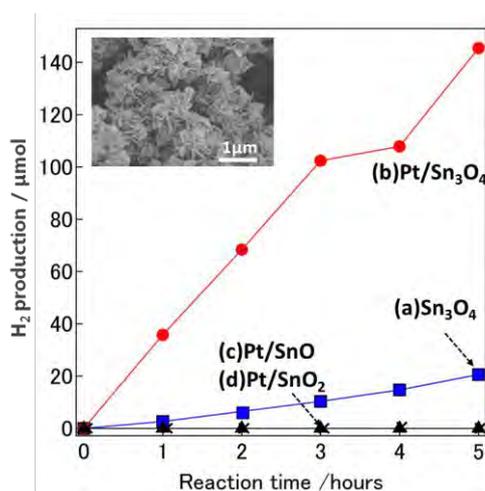


Fig. 各 Sn 酸化物による犠牲剤水溶液からの水素生成反応: 触媒量 200mg, 助触媒 Pt 担持量 0.5 wt%, 50 vol% メタノール水溶液 300mL, 可視光照射条件 λ > 420nm (挿入図: Sn₃O₄ SEM 像)

PtPb 金属間化合物ナノ粒子を助触媒とした光触媒の合成と有機物分解反応の触媒活性の検討

○郡司 貴雄¹, 田邊 豊和¹, 金子 信悟², 宮内 雅浩³, 松本 太¹
 (神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所², 東京工業大学³)

Synthesis of ordered intermetallic compound PtPb nanoparticles co-catalyst and its photocatalytic activity for decomposition of organic compounds

Takao Gunji¹, Toyokazu Tanabe¹, Shingo Kaneko², Masahiro Miyauchi³, Futoshi Matsumoto¹

(Kanagawa Univ.,¹ Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,² Tokyo Tokyo Institute of Technology³)

1. 目的

近年、可視光を高効率で利用することができる新規可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。酸化タングステン(WO₃)は可視光を効率的に吸収できることが知られているが、その反面伝導帯が低く、酸素の還元反応が効率よく進行せず、表面に白金(Pt)を助触媒として担持する必要がある。しかし、Pt を助触媒として用いた場合においても反応効率はまだまだ低く、高効率な光触媒材料の開発には助触媒側からのアプローチが非常に重要である。一方で、我々は金属間化合物の調製法の確立と、電極触媒としての適用を検討し、従来多用されてきた Pt 触媒と比較して大幅に触媒活性を向上させることを成功させてきている。特に Pt と鉛(Pb)から形成される金属間化合物 PtPb は酸素の還元反応やアルコールの酸化反応を効率よく進行させることを見出した[1-2]。そこで本研究では、電気化学的に高活性であった PtPb を光触媒における助触媒として取り上げ、WO₃に PtPb ナノ粒子を固定する手法および光触媒の活性を有機物の酸化分解反応によって検討した。

2. 実験

Pt/WO₃の合成は、光電着法を用いて行った。WO₃を分散させた水溶液に塩化白金酸(H₂PtCl₆·6H₂O)を加え1.5 h 間可視光照射(λ > 420 nm)を行った。その後、犠牲試薬としてメタノールを加え、さらに同様の光源で1.5 h 間光照射することによって Pt/WO₃を得た。PtPb/WO₃の合成は、マイクロ波ポリオール法を用いて行った。エチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し、得られた Pt/WO₃と酢酸鉛 Pb(CH₃COO)₂を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより、PtPb/WO₃を得た。合成した触媒について、XPS、TEM、STEM、EDSの物性評価を行った。触媒活性の測定は酢酸の分解反応を対象とし、閉鎖循環系反応装置において光触媒と脱気処理を施した5 vol.%酢酸水溶液を用い、酸素30 kPa、波長420 nm以上の光照射下でCO₂の生成量をモニタリングしながら行った。

3. 結果および考察

Figure 1 は光触媒(WO₃)に、Pt 助触媒(Pt/WO₃)、PtPb 助触媒を担持した光触媒(PtPb/WO₃)を比較した可視光照射下における酢酸の分解反応に関する触媒活性および合成した PtPb/WO₃の TEM 像を示している。合成した金属間化合物は約5 nmの粒子径で分散して様子が観察された(Figure 1 挿入図)。また光触媒活性において、助触媒(Pt や PtPb)を担持していない WO₃においては酢酸の分解反応はほとんど進行しなかったのに対し、Pt ナノ粒子を WO₃上に担持した場合、酢酸の分解反応が進行し、二酸化炭素(CO₂)を検出した。さらに、PtPb 金属間化合物を助触媒として用いた結果、Pt を担持させた場合に比べ、はるかに優れた触媒活性であることが観察できる。これらの結果は、WO₃上に担持された金属間化合物 PtPb が光触媒反応における酸素の還元反応と酢酸の酸化反応に対して優れた触媒として機能していることを示していると考えられる。これらの光触媒反応における生成物を分析することによって、反応経路を考察した結果および他の有機物分解反応に関する触媒活性については発表において述べる。

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

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

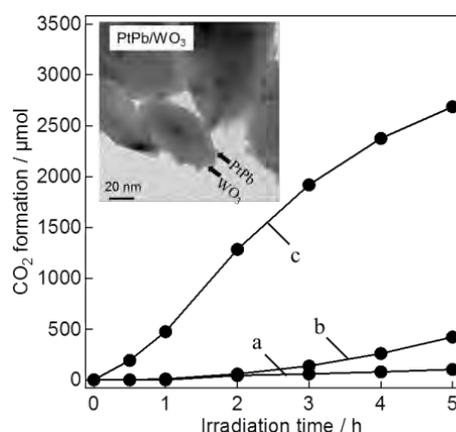


Figure 1 WO₃(a), Pt/WO₃(b) 及び PtPb/WO₃(c) 助触媒/光触媒を用いた可視光照射下における酢酸の分解反応に関する CO₂ 生成量の経時変化
 挿入図: PtPb/WO₃ の TEM 像

PtPb/TiO₂/カップスタック型カーボンナノチューブ の合成と電極触媒反応への適用

○松本 太¹, 郡司 貴雄¹, 安藤 風馬¹, 竹田 剛士², 藤間 光¹, 田邊 豊和¹, 金子 信悟¹
(神奈川大¹, 三恵技研工業(株)²)

Preparation of PtPb/TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube Composites as Electrocatalysts
Futoshi Matsumoto,¹ Takao Gunji,¹ Fūma Ando,¹ Tsuyoshi Takeda,² Hikaru Fujima,¹
Toyokazu Tanabe,¹ Shingo Kaneko (Kanagawa Univ.¹, Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.²)

1. 目的 固体高分子形燃料電池の電極触媒は数 nm 径の白金ナノ粒子(Pt NPs)を高表面積のカーボン材料に高分散担持させたカーボン担持 Pt NPs 触媒が用いられる。しかし、長時間の使用により、カーボン担持体が酸化され Pt NPs が担持体から脱落し、電池性能の劣化を導くことが重大な問題となっている。その解決法として、近年、カーボンナノチューブ(CNT)に Pt NPs を担持させる方法が報告されるようになってきている。この理由は、CNT が酸化されやすいグラフェンエッジ部分の割合が低いことによるが、その反面、Pt NPs を高分散で担持させることができないという、欠点を有する。そこで本研究では、グラフェンによって作られるカップ構造が積み重なった構造を有するカップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)

のグラフェンエッジ面を利用して触媒を担持し、

その後、熱処理によって、CSCNT のエッジ面を無くし、耐酸化性を有する構造にする方法を用いた。これまで我々はカーボン担持体上に金属酸化物を担持させ、その上に PtPb NPs を固定することにより、従来の Pt より優れた触媒活性が得られることを報告している。ここでは PtPb NPs/TiO₂/CSCNT 合成と電極触媒活性評価を試みた結果について報告する。

2. 実験 2-プロパノール中に CSCNT と TiO₂ の前駆体である Titanium(IV) isopropoxide, H₂O を添加後に乾燥させ 450°C 焼成の工程を複数回繰り返すことでカーボンナノチューブ表面に TiO₂ を担持させた (Fig. 1)。Pt NPs は H₂PtCl₆ 前駆体の光電着法により担持した。その後、ポリオール法を用いて PtPb NPs を TiO₂ 上に形成した。

3. 結果および考察 Fig. 2 に合成した Pt/TiO₂/CSCNT の SEM, TEM 像を示す。TiO₂/カーボンナノチューブ表面に Pt NPs (粒子径 5~10 nm) が高分散に担持されていることが確認できる。Fig. 3 に合成した PtPb/TiO₂/CSCNT, Pt/TiO₂/CSCNT および市販の Pt/バルカンカーボン(VC)のギ酸の酸化反応に関するサイクリックボルタモグラムを示す。PtPb/TiO₂/CSCNT は他のサ

ンプルに比べて、同じ電位でより大きな酸化電流を示していることから、合成した PtPb/TiO₂/CSCNT はギ酸の酸化反応に関して高い活性を有していることが確認できた。講演では、酸素分子の触媒還元活性についても報告する。

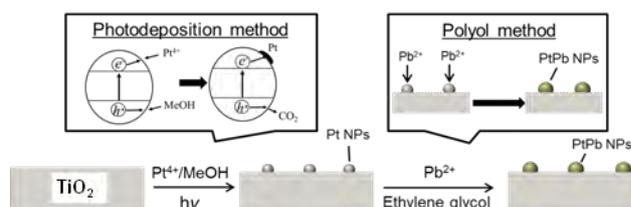


Fig. 1 TiO₂/CSCNT 上での PtPb NPs の合成スキーム

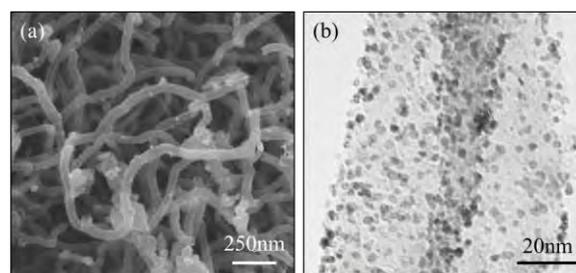


Fig. 2 合成した Pt/TiO₂/CSCNT の (a) SEM および (b) TEM 像

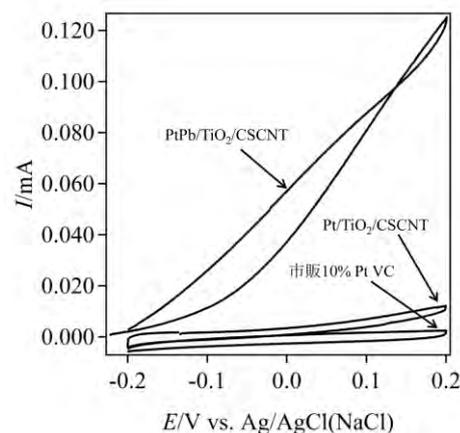


Fig. 3 ギ酸の酸化反応に関するサイクリックボルタモグラム. 0.5 M ギ酸+0.1 M H₂SO₄, N₂ 雰囲気下, 電極回転速度: 200rpm, 掃引速度: 10mV/s.

2P102

ONIOM-MD 法により熱運動を考慮した化学反応の理論研究 (神奈川大学・理) ○伊藤知慶, 松原世明

Theoretical study of the chemical reaction by the ONIOM-MD method with the consideration of the thermal motion

(Kanagawa Univ.) ○Tomoyoshi Ito, Toshiaki Matsubara

【緒言】 我々は、ONIOM 法と分子動力学法を統合したプログラムを開発し¹⁾、露に熱振動を考慮した化学反応の解析を行っている。これまで新たな環境の効果を指摘し、また反応の描像が従来の固定観念とは異なることを示してきた。熱振動を考慮することで化学反応に関する新たな知見が得られ、化学反応の新境地が開拓される可能性が大きい。

求核置換反応に、よく知られた S_N2 反応がある。三方両錐 (TBP) 構造の遷移状態 $[Cl\cdots CH_3\cdots Cl]$ を経由し反応は 1 段階で進行する。一方、Si 原子上で求核置換反応が起こる場合は、反応途中の TBP 構造 $[Cl\cdots SiH_3\cdots Cl]$ は平衡構造として存在し(図 1)、反応は 2 段階で進行する²⁾。本研究では、Si 原子上での求核置換反応について、溶媒効果を考慮し、量子化学計算だけでは得られない情報を得るために ONIOM-MD 法により解析を行った。

【計算方法】 反応に含まれる平衡構造および遷移状態の構造最適化は B3LYP/cc-pVTZ レベルで行い、反応座標は IRC 計算により確認した。エネルギープロファイルの傾向は、より高い B3LYP/aug-cc-pVQZ や CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルでも変わらないことが分かった。また、構造やエネルギープロファイルは、HF/3-21G* レベルでも再現されることから、ONIOM-MD 計算のエネルギーは、HF/3-21G* レベルで計算した。ONIOM-MD シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし、100 ps 行った。水溶媒は、基質分子の Si 原子から半径 20 Å に水分子をランダムに配置し(図 2)用意した。水分子には TIP3P 力場パラメータを用いた。

【結果と考察】 Si 原子の場合、Cl⁻の求核攻撃は全ての方向から可能であるため、Back attack よりも Front attack の方が確率的に優位である。したがって、 TBP_{trans} は TBP_{cis} よりも 15.8 kcal/mol 安定であるが、まず TBP_{cis} が生成し、その後、エネルギー的に安定な TBP_{trans} に異性化されると考えられる(図 1)。

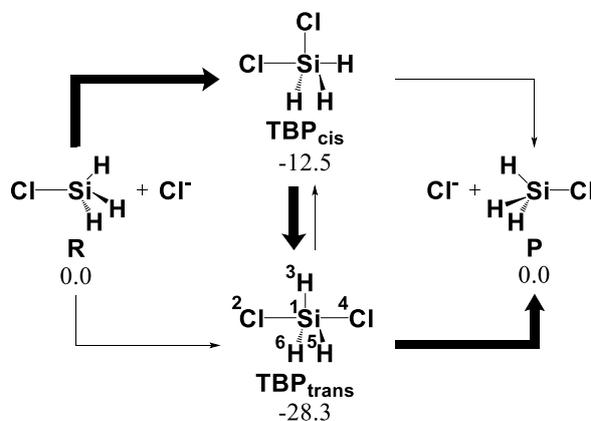


図 1. Si 原子上での求核置換反応の反応経路と HF/3-21G* レベルでの相対エネルギー (kcal/mol)

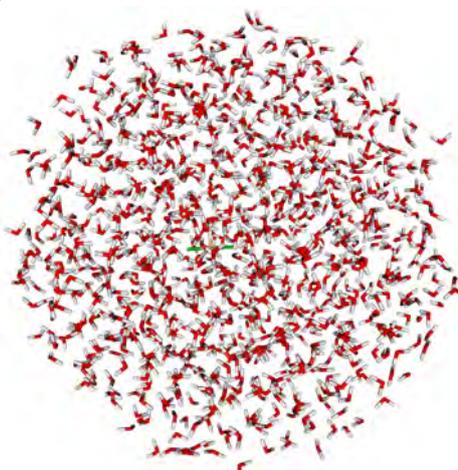


図 2. TBP_{trans} の Si 原子から半径 20 Å 以内に配置した水溶媒

しかしながら、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ 中間体から Cl が解離する過程において、 TBP_{cis} を経由するの量子化学計算では判別することはできない。そこで QM-MD 計算を行った。 TBP_{cis} 出発のシミュレーションを行った結果、 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ の間で異性化を繰り返し、最終的には $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こることが分かった。分子の運動エネルギーの分布を調べたところ、運動エネルギーは、 TBP_{cis} では H 原子に集中するが、一方、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ では Cl に集中することが分かった。 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ との間で異性化が起こるとそれにしたがって運動エネルギーの分布も変化した。このことが TBP_{cis} を経由せず $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こる大きな理由であると考えられる³⁾。

水溶媒を考慮して $\text{TBP}_{\text{trans}}$ の ONIOM-MD シミュレーションを行った結果、ポテンシャルエネルギーの揺らぎは、水溶媒の熱振動によって著しく大きくなり反応し易い状態になっていることが分かった(図 3)^{4,7)}。また、その揺らぎが定期的にさらに大きくなり、その際、基質の Si 原子から 5 Å 以内の水分子の数が増加していることが分かった。したがって、水溶媒全体が揺らいだ際、局所的に水分子の数が増えることがあり、そのために基質のポテンシャルエネルギーが高くなると思われる。また、水分子が局所的に密集すると 2 つの Si-Cl の振動が大きくなることが分かった(図 4)。また、 TBP_{cis} から $\text{TBP}_{\text{trans}}$ への異性化と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ からの Cl の解離においても反応前に基質の周囲に水分子が密集することが確認され、それによって、基質の運動エネルギーや基質に働く力が増加することが分かった。このことが反応を容易にしていると考えられる。詳細は当日発表する。

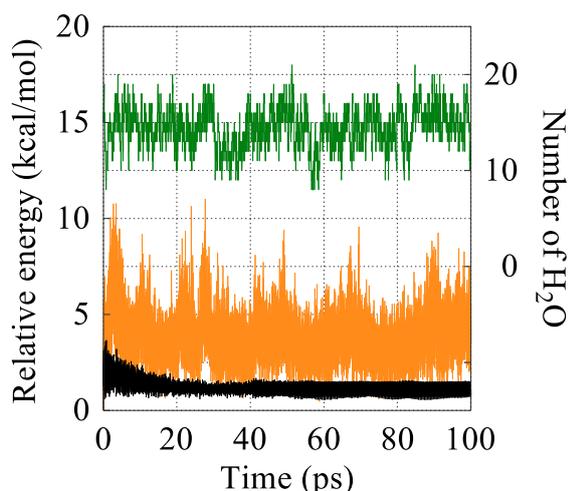


図 3. 300 K における $\text{TBP}_{\text{trans}}$ のポテンシャルエネルギーの経時変化. 黒色：気相中, 橙色：水溶媒中, 緑色：水溶媒中の Si 原子から 5 Å 以内の水分子の数.

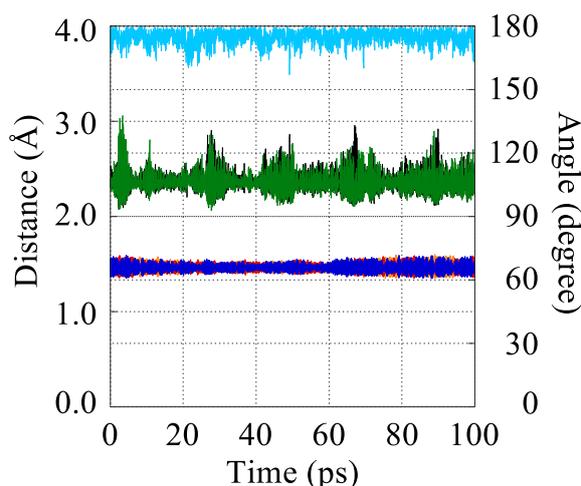


図 4. 300 K における水溶媒中での $\text{TBP}_{\text{trans}}$ の構造パラメータの経時変化. 黒色：d(1-2), 橙色：d(1-3), 緑色：d(1-4), 赤色：d(1-5), 青色：d(1-6), 水色： $\angle 2-1-4$ (図 1 参照).

【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) 渡邊、佐野、松原、第 5 回分子科学討論会、3P094、2011 年 9 月、札幌.
- 3) 松原、第 8 回分子科学討論会、1P110、2014 年 9 月、東広島.
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 5) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Comput. Chem.*, **29**, 458-465 (2008).
- 6) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 7) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

クルマエビ甲殻類雌性ホルモン (CFSH) の遺伝子発現解析

○甲高彩華 (神奈川大理)・筒井直昭 (岡山大臨海)・
大平剛 (神奈川大理)

【目的】ごく最近、アオガニの雌の眼柄で発現している甲殻類雌性ホルモン (Crustacean female sex hormone; CFSH) が発見された。この研究を踏まえて、2014年に私達はクルマエビの眼柄から CFSH (Maj-CFSH) をコードする cDNA をクローニングした (平成 26 年度日本水産学会秋季大会)。しかし、CFSH 産生細胞の局在が調べられたのは、アオガニ CFSH の一例のみであり、知見が非常に少ないのが現状である。そこで本研究では、遺伝子発現を指標にして、Maj-CFSH 産生細胞の局在を明らかにすることを目的にした。

【方法】雌雄の成体クルマエビから、眼柄、脳、胸部神経節、腹部神経節、肝臓、腸管、筋肉、精巣、輸精管、貯精囊、卵巣を摘出した。それらの組織から Total RNA を抽出し、RT-PCR を行うことで、Maj-CFSH の組織別遺伝子発現を調べた。次に、成体のクルマエビの眼柄を切除し、4℃で一晩、組織固定を行った。固定した眼柄をパラフィンに包埋した後、連続切片を作製した。連続切片は、ヘマトキシリン・エオシン (HE) 染色と *in situ* hybridization に供し、Maj-CFSH 遺伝子を発現している細胞、すなわち Maj-CFSH 産生細胞の局在を調べた。

【結果】Maj-CFSH の組織別の遺伝子発現を調べた結果、Maj-CFSH は雌雄の眼柄で強く発現していた。アオガニの CFSH 遺伝子は雌の眼柄で特異的に発現していたが、クルマエビではアオガニのような雌特異的な発現は観察されなかった。次いで、Maj-CFSH 産生細胞の局在を明らかにするために、Maj-CFSH の cRNA をプローブに用いた *in situ* hybridization を行った。その結果、眼柄内の終髄と内髄と呼ばれる神経組織の周りに存在する神経細胞で陽性シグナルが観察された。

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

Junya Kogure¹, Hidekazu Katayama², Tsuyoshi Ohira¹

¹Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Japan; ²Department of Applied Biochemistry, School of Engineering, Tokai University, Japan
E-mail: ohirat-bio@kanagawa-u.ac.jp

Recently, new GnRH molecule has been purified from the ovary of the American crayfish *Procambarus clarkii* and its structure was determined. This was the first GnRH molecule from crustacean species. Interestingly, the crayfish GnRH (pcGnRH) showed stimulating effect on the ovarian maturation. In this study, to develop the pcGnRH agonist having higher activity, two pcGnRH analogs (D-Leu⁷ pcGnRH and pcGnRH ethylamide) were designed based on mammalian LH-RH analogs, prepared by the chemical synthesis, and applied to an *in vivo* bioassay. The two pcGnRH analogs, native pcGnRH and saline solution were injected into immature female crayfishes. Ovaries were dissected out from the injected animals at two weeks after injection and their oocyte diameters were measured. The two synthetic analogs and native pcGnRH showed significant stimulating activity on the ovarian growth, and pcGnRH ethylamide was the most potent among the three molecules.

Gene expression of crustacean female sex hormone (CFSH) from the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus*

Sayaka Kotaka¹, Naoaki Tsutsui², Tsuyoshi Ohira¹

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

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

Recently, crustacean female sex hormone (CFSH) was discovered in the female eyestalk of the blue crab *Callinectes sapidus*. Gene knockdown of *C. sapidus* CFSH by RNAi was shown to inhibit the appearance of the female reproductive characteristics. Therefore, it has been thought that CFSH controls female secondary sex characteristics. In our previous study, a cDNA encoding of the kuruma prawn *Marsupenaeus japonicus* CFSH (Maj-CFSH) was cloned from the ovary. This is the first CFSH molecule expressed in the ovary. In order to elucidate the localization of Maj-CFSH producing cells, gene expression of Maj-CFSH was analyzed in this study. In the analysis of the tissue-specific gene expression by RT-PCR, Maj-CFSH was expressed strongly in the ovary but weakly in the testis. In the analysis of *in situ* hybridization, antisense probe of Maj-CFSH was hybridized with the oogonia and immature oocytes. This is the first report of the localization of the ovarian CFSH.

ホルモン投与した
クルマエビの成熟卵巢の形態について

○渡邊正弥 (愛知水産基金)・山根史裕 (三重栽培セ)・伊藤依那・小暮純也 (神奈川大理)・水藤勝喜 (愛知水産基金)・大平剛 (神奈川大理)

【目的】我々は、クルマエビを人為的に催熟させる手法の確立を目的に研究を進めており、平成 27 年水産学会春季大会では、アメリカザリガニ生殖腺刺激ホルモン放出ホルモン (GnRH) がクルマエビの卵黄形成を誘起した可能性を示した。しかし、その効果は不安定であり、成熟が進行した卵母細胞の数も少ない傾向にあった。本研究では、化学合成したアメリカザリガニ GnRH、そのアナログ分子、ドーパミンアンタゴニストを投与したクルマエビの卵巢を組織学的に解析し、天然成熟エビの卵巢と比較を行った。

【方法】平均体重 34 g で休止期の卵巢を持つクルマエビに GnRH、GnRH アナログをそれぞれ 1 µg/g BW、ドーパミンアンタゴニスト (DA) を 100 µg/尾の濃度で 3 回注射した。ネガティブコントロール群 (NC 群) は生理食塩水のみを注射した。なお、各試験区のクルマエビは、卵黄形成抑制ホルモンを合成している眼柄を片方切除し (成熟抑制系の一部除去)、実験に供した。また、両眼柄を切除したポジティブコントロール (両眼切除) 群を設けた。各群のクルマエビは、配合飼料を飽食給餌し、加温海水 (平均 21.2 度) で 8 日間飼育した後に、卵巢の組織観察を行った。

【結果】NC 群、GnRH 投与群、GnRH アナログ投与群、DA 投与群、両眼切除群の卵巢組織を観察した結果、外因性卵黄蓄積期以降まで卵巢が発達した個体の割合 (成熟率) は、それぞれ 33.3%、28.6%、85.7%、57.1%、90.0%であった。NC 群と GnRH 投与群では成熟率に差はないが、GnRH 投与群は卵黄形成の進行が速く、一部で排卵が確認された。成熟率が一番高かった両眼切除群は、成熟が進行した卵母細胞の数にバラつきがあり、それらは非同期的に発達していた。一方、GnRH アナログ投与群及び DA 投与群は、天然成熟エビに近い卵黄形成を示した。