

平成 28 (2016) 年度 研究成果
学位論文の要旨

学位論文のリスト

元木 裕太

「高次構造酸化ニオブと酸化タンタルの合成と酸触媒特性」

鶴見 翔太

「アルカリ金属水素化物-共役系高分子複合体触媒によるアンモニア合成」

日吉 祐貴

「細胞内で活性化されるプロドラッグ型核酸医薬の開発」

菅原 徹

「金属含有塩基対を有するDNA二重鎖の形成と結晶構造解析」

両角 宗一郎

「*N*-複素環カルベン(NHC)配位子による銀(I)、金(I)及び銅(I)の多核錯体の合成、構造解析と抗菌活性」

一ノ瀬 智弘

「種々のカウンターカチオンの二核Zr^{IV}含有サンドイッチ型ポリ酸塩(POM)を触媒とした30%過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応」

酒巻 健吾

「ビスオキサゾリンを配位子とする固定化錯体触媒の開発」

大津 貴史

「光化学的手法を用いた水中からのレニウム成分の高効率回収」

荻 圭佑

「デカタンゲストレートを用いた油中ジベンゾチオフェン類の酸化除去」

古澤 佑樹

「超臨界水を用いた機能性フッ素ポリマーの酸化分解処理の検討」

和地 翔平

「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」

郡司 貴雄

「高い触媒活性を有する金属間化合物ナノ粒子の合成と触媒構造および触媒活性の関係」

伊藤 知慶

「ゲルマノンのGe=O結合上でのσ結合開裂反応機構に関する理論研究」

島田 諭

「ONIOM-分子動力学法によるアミド結合開裂反応の理論研究」

高次構造酸化ニオブと酸化タンタルの合成と酸触媒特性

上田研究室

元木 裕太 (工学研究科応用化学専攻 201570119)

【1. 背景と研究目的】

近年、再生可能なバイオマス資源の中でも食糧と競合しないセルロースを有用化成品へと転換する研究が盛んに行われている。例えば、セルロースに対し水中機能性の Lewis 酸を作用させれば、生分解性プラスチックであるポリ乳酸やポリマー原料であるアクリル酸へと容易に転換できる有用性の高い乳酸を得ることができる^[1]。当研究室では、シュウ酸ニオブウムアンモニウム($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$)水溶液あるいはフッ化物イオンを含む市販タンタル酸($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)をシュウ酸及びアンモニア存在下で水に溶解させた溶液を水熱合成することで、酸素 6 員環や 7 員環のマイクロ孔を持つ面が積層した高次の構造を持つ酸化ニオブ^[2]および酸化タンタル(以下、HDS-Nb-O, HDS-Ta-O)が得られることを報告している。本研究ではこれらの高次構造酸化物へのフッ化物イオンの導入を行い、それに伴う構造や酸触媒特性の変化を HAADF-STEM 分析やシトロネラルの環化反応および 1,3-ジヒドロキシアセトン(以下、1,3-DHA)のモデル反応により評価した。さらに、セルロースから乳酸への転換反応の反応条件の最適化も行った。

【2. 実験】

シュウ酸ニオブウムアンモニウム 6 mmol を水 40 mL に加えて得た溶液に、0~6 mmol のフッ化アンモニウムを溶解させ、テフロン製内筒を持つオートクレーブに入れて 175 °C で 72 h の水熱合成をした。放冷後、析出した固体をろ過回収し、80 °C で乾燥して HDS-Nb-O あるいは含フッ素酸化ニオブを得た。

また、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た溶液に水 30 mL を加えて水熱合成することで、HDS-Ta-O を得た。市販ニオブ酸およびタンタル酸はそれぞれ CBMM, 三津和化学のものを使用した。

シトロネラルの環化反応及び 1,3-DHA の転換反応は、Table 1 および 2 の各表中に記載の条件で行った。セルロースの転換反応は触媒とミリングしたセルロースを 40 mL の水に分散させ、所定の条件で反応後にろ過を行い、ろ物は CHN 元素分析、ろ液は HPLC で分析をし、セルロース転化率と各種水溶性生成物の収率を求めた。

【3. 結果と考察】

触媒調製およびキャラクタリゼーション

シュウ酸ニオブウムアンモニウムに異なる量のフッ化アンモニウムを添加して得られた生成物の XRD パターンを Figure 1 に示す。NH₄F 量が F/Nb=0~0.6 の範囲では 22.7°と 46.4°に鋭い回折が観測されることから、生成物が周期的な積層構造を有することがわかる。一方、F/Nb=0.7~0.9 では積層構造生成物以外に NbO₂F に帰属される回折が観測された。したがって、単一相の生成物が得られる最大の NH₄F 量は F/Nb=0.6 であることが明らかとなった。また、HDS-Ta-O も周期的な積層構造を示す XRD パターンを示した。

Figure 2 にフッ化アンモニウム添加量 $F/Nb=0.5$ の酸化ニオブ (以下、HDS-Nb-O-F) の TEM および HAADF-STEM 像を示す。TEM 観察から HDS-Nb-O-F 幅が 10 nm 程度、長辺 50 nm 以上のロッド状微結晶であることが観測され、HDS-Nb-O (幅 5 nm 程度) よりも結晶サイズが大きいことが観測された。HAADF-STEM からは HDS-Nb-O-F は HDS-Nb-O 同様に 1 個のニオブ原子を中心に 5 個のニオブ原子で囲まれた五角形のユニットとニオブ原子による構造の形成がみられた。これらのユニットの組み合わせにより、6, 7 員環の形成だけでなくより大きなマイクロ細孔の形成が観測された。7 員環の形成は細孔形成時に NH_4^+ が取り込まれることで形成されると推測している。SEM-EDX 測定により、HDS-Nb-O-F 中の F 量を定量したところ、 $F/Nb=0.63$ 程度導入されており、この F は 400 °C で加熱処理後も $F/Nb=0.28$ 程度と構造中に保持していることが確認された。

次に、HDS-Nb-O と HDS-Nb-O-F のマイクロ細孔特性を比較するためにガス吸着測定を行った。吸着質に窒素およびシクロヘキサンを用いた際の BET 法による表面積と、TEM 観察による粒子サイズから算出した外表面積を比較すると、HDS-Nb-O では外表面積 ($139 \text{ m}^2/\text{g}$) よりも窒素吸着面積 ($255 \text{ m}^2/\text{g}$) が大きく、シクロヘキサン吸着面積 ($146 \text{ m}^2/\text{g}$) と外表面積が同等であることから、HDS-Nb-O のマイクロ細孔内には窒素は吸着するもののシクロヘキサンは吸着しないことが示唆された。一方で、HDS-Nb-O-F では外表面積 ($68 \text{ m}^2/\text{g}$) に比べて窒素吸着面積 ($167 \text{ m}^2/\text{g}$) もシクロヘキサン吸着面積 ($114 \text{ m}^2/\text{g}$) もどちらも明らかに大きいことから、HDS-Nb-O-F では、マイクロ細孔内に窒素だけでなくシクロヘキサンも吸着することが明らかとなった。この結果は、HAADF-STEM において HDS-Nb-O-F で 7 員環以上の大きなマイクロ細孔が観測されたことと一致している。HDS-Ta-O はマイクロ細孔およびメソ細孔に由来する吸着を示したが、結晶サイズが数 nm 程度と小さいことから、結晶子間の間隙にメソ細孔が形成されたものと推測した。

各物質について TPD 測定を行うと、250 °C から 300 °C において NH_3 の脱離が観測された。これは、合成過程で細孔構造中に取り込まれた NH_4^+ が加熱により分解し NH_3 が脱離しているためと考えられる。 NH_4^+ から NH_3 が脱離する際にはプロトンが生成することから、この TPD における観測結果からいずれの物質も Brønsted 酸点の発現が期待される。

異なる特徴の高次構造酸化ニオブについてこれら NH_3 が脱離するのに十分な 400 °C で排気を行った試料について酸強度測定 (Hammett 指示薬法および NH_3 -TPD) を行ったところ、HDS-Nb-O および HDS-Nb-O-F は同程度の酸強度 ($-8.2 < H_0 \leq -5.6$) を示したことから、F 導入により触媒外表面の酸強度は大きくは変化しないことがわかった。一方で、HDS-Ta-O は高次構造酸化ニオブよりも高い酸強度 ($H_0 \leq -8.2$) を示した。

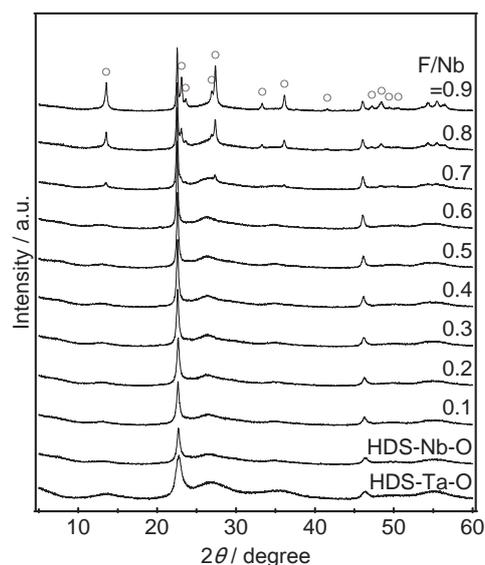


Fig. 1 各生成物の XRD パターン
(○ : Hexagonal Nb_2O_5F)

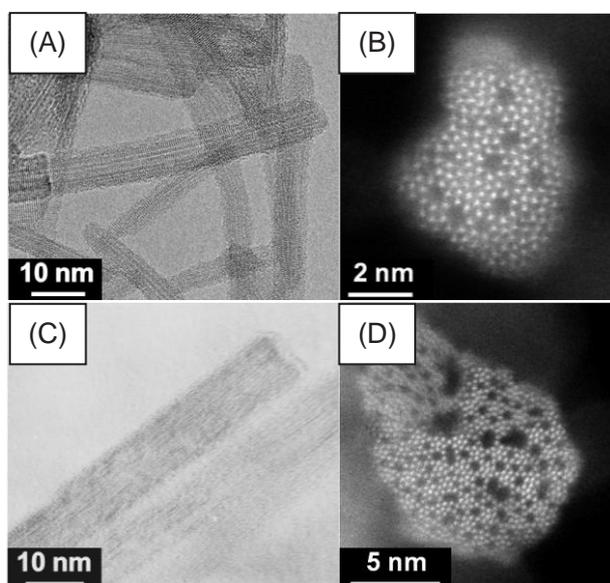


Fig. 2 HDS-Nb-O の TEM 像 (A), HAADF-STEM 像 (B) および HDS-Nb-O-F の TEM 像 (C), HAADF-STEM 像 (D)

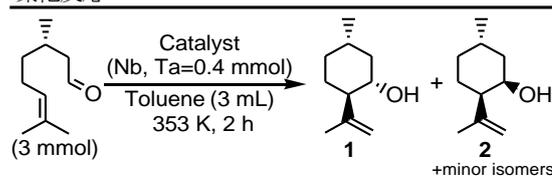
酸触媒評価

各高次構造酸化物を触媒としたシトロネラルの環化反応の結果を Table 1 に示す。この反応は酸触媒の存在下で進行し、環化体であるイソプレゴールを生成する。この際、生成物のジアステレオ選択性は、活性点の嵩高さを反映することから Brønsted 酸点, Lewis 酸点のどちらの寄与によって反応が促進されているかを判別できる。400 °C で排気処理した高次構造酸化物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高収率で与えた。これら反応における生成物のジアステレオ選択性を示す生成物 **1** と **2** の比率は、Brønsted

酸触媒である *p*-トルエンスルホン酸を触媒とした時と類似した値となった。したがって、加熱排気により Brønsted 酸点が発現しており、TPD 測定の結果と一致している。一方で、市販のニオブ酸やタンタル酸はほとんど活性を示さなかった。HDS-Nb-O-F は HDS-Nb-O よりも高活性を示したが、HDS-Nb-O-F はシクロヘキササンが導入できるほどの細孔を有しており、細孔内の酸点で反応に関与したため高い活性が発現したのではないかと推測される。また、HDS-Ta-O の高い活性は高表面積(211 m²/g)や高次構造酸化ニオブよりも高い酸強度に由来するものと推測した。

次に、水中での 1,3-DHA の反応結果を Table 2 に示す。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は Lewis 酸の寄与により進行することから、触媒には水中 Lewis 酸触媒能の発現が求められる。高次構造酸化ニオブや市販ニオブ酸は前処理条件に関わらず活性を示した。一方で、HDS-Ta-O は 80 °C 乾燥ではほとんど活性を示さなかったのに対し、400 °C 排気後には活性を示した。市販のタンタル酸はほとんど活性を示さなかった。市販ニオブ酸は水中固体 Lewis 酸触媒能を示すことが既に明らかになっており、表面上の NbO₄ 種が Lewis 酸点として機能するものと推測されている^[3]。高次構造酸化ニオブは大気および加熱排気条件での Raman 分光測定により Nb=O 種への水分子の吸脱着が観測されたことから、水存在下において Lewis 酸点が分解しないと示唆され、ピリジン吸着 IR から同様な結果が得られた。さらに、HDS-Ta-O は蛍光由来のバックグラウンド上昇により Raman 分光測定は困難であったが、¹H-MAS NMR において 400 °C 排気後試料で構造中のプロトン種のシグナルのシフトが観測された。よって、高次構造酸化タンタルは加熱により表面構造が変化し、高次構造酸化ニオブと同様な Lewis 酸点を形成するものと推測した。

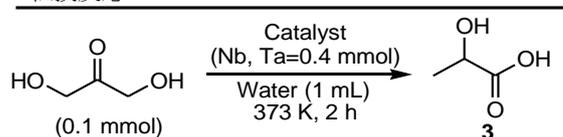
Table 1 高次構造酸化物を触媒としたシトロネラル環化反応



Catalyst	Pretreatment condition	Yield of products ^a / %	Ratio of 1/2
HDS-Nb-O	353 K dried	14	2.32
	673 K evac.	74	1.36
HDS-Nb-O-F	353 K dried	68	1.18
	673 K evac.	93	1.40
HDS-Ta-O	353 K dried	47	2.39
	673 K evac.	83	1.88
市販ニオブ酸 ^b	673 K evac.	8	2.00
市販タンタル酸 ^b	673 K evac.	<1	2.60
<i>p</i> -トルエンスルホン酸	—	32 ^c	2.06
塩化亜鉛	—	48	14.7

^a Yield of 1 + 2 + minor isomers. ^b Amorphous structure. ^c 5 min.

Table 2 高次構造酸化物を触媒とした 1,3-DHA 転換反応



Catalyst	Pretreatment condition	Yield of 3 / %
HDS-Nb-O	353 K dried	78
	673 K evac.	77
HDS-Nb-O-F	353 K dried	65
	673 K evac.	62
HDS-Ta-O	353 K dried	10
	673 K evac.	59
市販ニオブ酸 ^a	353 K dried	55
	673 K evac.	48
市販タンタル酸 ^a	353 K dried	n.d.
	673 K evac.	n.d.
硫酸	—	n.d.

^a Amorphous structure.

セルロース転換反応

次に、HDS-Nb-O および HDS-Ta-O を用いたセルロースの転換反応の結果を Fig. 3 に示す。無触媒条件下では転化率が 32%程度で、グルコースおよび 5-HMF が主に得られた。80 °C で乾燥させた HDS-Nb-O を用いると転化率は 31%程度と無触媒時と同程度であるが、約 6%の収率で乳酸が得られた。一方で、400 °C で加熱排気した HDS-Nb-O を用いると転化率(約 51%)、乳酸の収率(約 9%)およびレブリン酸の収率の向上がみられた。加熱排気後の HDS-Ta-O も同様に高い転化率(約 51%)を示し、乳酸およびレブリン酸の形成がみられた。Scheme 1 に本反応の推定される反応経路を示す。セルロースは Brønsted 酸の寄与により加水分解が促進され、グルコースとなる。グルコースは Lewis 酸の寄与によりフルクトースに異性化した後、レトロアルドール反応により 1,3-DHA およびグリセルアルデヒドとなる。これらが Brønsted 酸寄与により脱水されピルブアルデヒドが形成し、その水和物は Lewis 酸存在下、ヒドリド移動が生じ乳酸が得られると考えられる。したがって、加熱排気した HDS-Nb-O および HDS-Ta-O では触媒上に発現した Brønsted 酸がセルロースの加水分解を促進し、高次構造酸化物上の Lewis 酸点がグルコースから乳酸までの反応過程を促進したものと推測した。

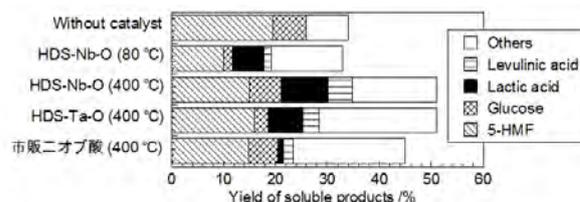
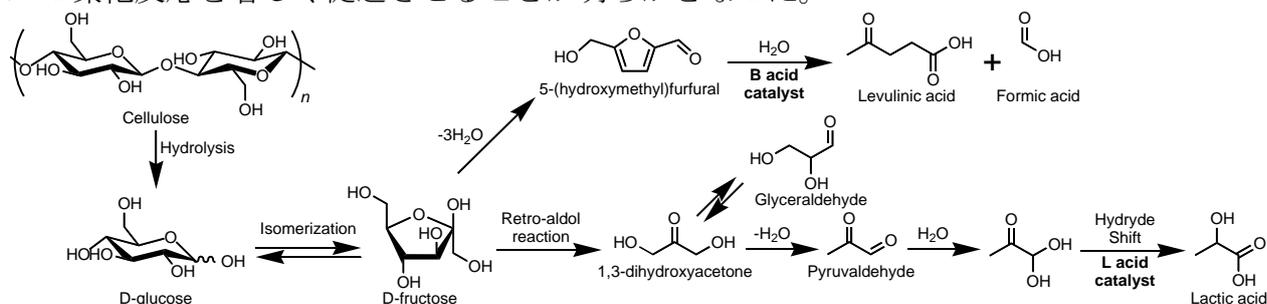


Fig. 3 高次構造酸化物を触媒としたセルロース転換反応 (触媒: Nb, Ta 当り 0.8 mmol, セルロース: 0.5 g, 175 °C, 24 h)

これらの結果より、高次構造酸化ニオブおよび酸化タンタルは Brønsted 酸および水中 Lewis 酸活性を示し、種々の酸触媒反応に有効な物質であることが明らかとなった。また、合成時に F/Nb=0.5 の添加して合成した高次構造酸化ニオブはより大きなマイクロ細孔を有し、これが、シトロネラルの環化反応を促進されることが明らかとなった。また、高次構造酸化タンタルでは高次構造酸化ニオブよりも高い酸強度を有し、これはシトロネラルの環化反応を著しく促進させることが明らかとなった。



Scheme 1 セルロース転換反応の推定される反応経路

【参考文献】

- [1] R. Datta, M. Henry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 1119-1129 (2006)
- [2] T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4250-4257 (2014)
- [3] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J.N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4224 (2011)

【学会発表】

- 1) 元木 裕太, 村越 恵里佳, 吉田 暁弘, 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”, 第 58 回石油学会年会, 2015 年 5 月 (東京)
- 2) 元木 裕太, 林 愛理, 村越 恵里佳, 吉田 暁弘, 上田 渉, “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”, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 (三重)
- 3) 元木 裕太, 吉田 暁弘, 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”, 第 45 回石油・石油化学討論会 2015 年 11 月 (愛知)
- 4) 元木 裕太, 吉田 暁弘, 上田 渉, “含フッ素高次構造酸化ニオブの合成と固体酸触媒能の検討”, 第 118 回触媒討論会 2016 年 9 月 (岩手)

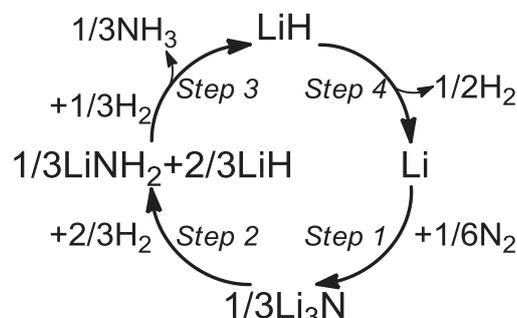
アルカリ金属水素化物—共役系高分子複合体触媒 によるアンモニア合成

上田研究室

鶴見 翔太 (工学研究科応用化学専攻 201570177)

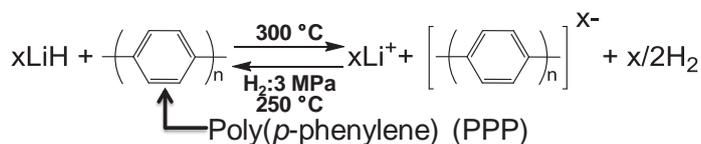
【1. 諸言】

現在、NH₃は様々な用途に多量に用いられているが、工業的なNH₃合成プロセスでは、高温高压下で反応を行うために多くのエネルギーが投入されている。このプロセスのエネルギー効率を改善するためには、穏和な条件下でのNH₃合成が重要であり、N₂分子の強固な三重結合をいかに解離させるかが鍵となる。金属Liは50 °C程度の低温でN₂と反応する高いN₂活性化能を有する金属である^[1]。この反応生成物であるLi₃Nは、H₂雰囲気下で加熱するとH₂と反応してLiNH₂とLiHを生成することから、有望な水素吸蔵材料(Li-N-H系材料)として広く研究が展開されてきた。これらの研究の中で明らかとなったLi-N-H系水素吸蔵材料の欠点は、H₂気流中でLiNH₂の一部が分解し、LiHとNH₃となることである。本研究ではここで生成するNH₃がN₂とH₂から生成していることに着目し新たなNH₃合成反応の触媒系が開発できるのではないかと考えた(Scheme 1)。このサイクルを触媒的に繰り返すためには、LiHをN₂と直接反応する金属Liに変換する必要があるが、LiHの熱分解には800 °C以上の高温を要するため実現は困難である。



Scheme 1. 本研究で提案するLi種を用いたNH₃合成反応

一方、当研究室ではLiHと共役系高分子の一種であるpoly(*p*-phenylene) (PPP)との複合材料(LiH-PPP)が約300 °Cで水素を放出することを見出した(Scheme 2)^[3]。この材料を使用することでLiHからLiへの転換が低温で進行し、Scheme 1に示すプロセスでNH₃を生成する触媒になることが期待された。そこで本発表では、LiH-PPP複合体を触媒とし、N₂とH₂からのNH₃合成反応について報告する。



Scheme 2. LiH-PPP複合体による水素吸放出反応

【2. 実験】

金属水素化物とPPPの複合体は、それぞれ金属水素化物中の金属原子とPPP中のC原子が水素吸放出反応において効果的だったモル比(Li, Na:C=1:2、Mg:C=5:1)となるように、1.0 MPaのAr雰囲気下、6時間ボールミル処理を行うことにより調製した。

調製した試料は金属原子が6.0 mmolとなる量をステンレス反応管へ詰め、高压固定床流通式反応装置を用いてNH₃生成反応を行った。N₂とH₂の混合ガス(H₂/N₂=3)を20~100 mL/min (STP)で流通し、反応温度は300~500 °C、反応圧力は0.5~1.0 MPaとした。反応

後の出口ガスを 5 mM または 50 mM の希塩酸中にバブリングすることで生成した NH₃ を捕集し、この溶液中の NH₄⁺ をイオンクロマトグラフにより定量することで NH₃ 生成量を算出した。

【3. 結果と考察】

3-1. LiH、PPP、LiH-PPP による NH₃ 合成反応

LiH-PPP、LiH、PPP の 3 種類の試料を用いて、連続的に反応条件を変えながら NH₃ 合成反応を行った (Fig. 1)。LiH-PPP は 350 °C、0.5 MPa で約 0.04 μmol/min の NH₃ 生成速度を示した。同条件下、LiH や PPP を用いて反応を行った際には、NH₃ 生成量は検出限界以下であったところから、LiH と PPP の複合化により、350 °C という低温の条件下で NH₃ 生成活性が発現することが明らかとなった。

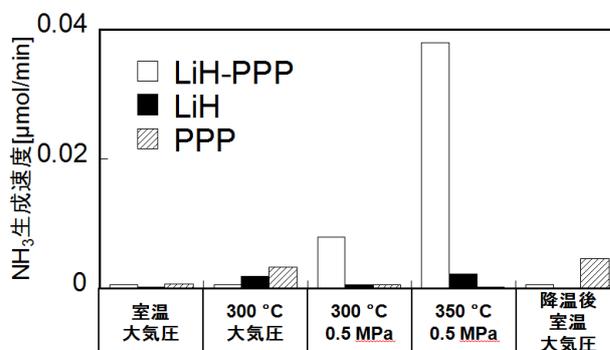


Fig. 1. LiH, PPP, LiH-PPP を用いた NH₃ 合成反応

3-2. 異なる金属水素化物を用いた NH₃ 合成反応

続いて、LiH-PPP と同様に水素吸蔵材料として有効であった NaH-PPP や MgH₂-PPP を用いた NH₃ 合成反応も同様に検討した (Fig. 2)。NaH-PPP の NH₃ 生成速度は LiH-PPP の 1/2 以下であった。Na 金属は Li 金属よりも N₂ との反応性に乏しいことが低い活性の原因だと推測される。一方、MgH₂-PPP ではほとんど NH₃ が生成しなかった。XRD 測定により反応後の触媒上で、MgH₂ と Mg 由来のピークが観測され、含窒素化合物の生成は観測されなかった。したがって、MgH₂-PPP 上に生成した Mg 金属では N₂ 分子の活性化ができず NH₃ が生成しなかったものと推測される。

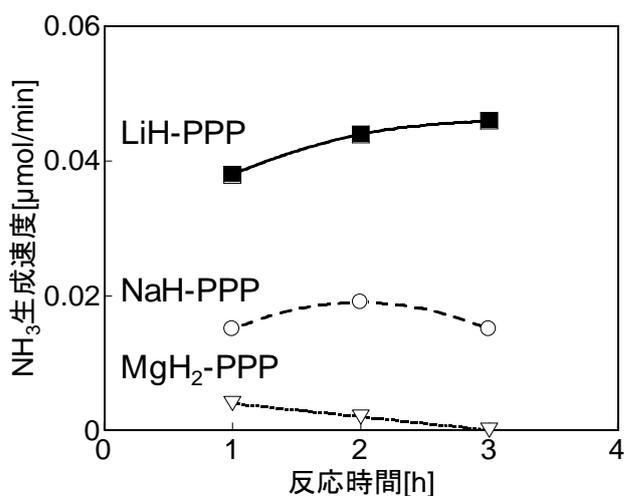


Fig. 2. 種々の金属水素化物と PPP の複合体の NH₃ 生成活性 (反応条件: 350 °C、0.5 MPa 加圧)

3-3. LiH-PPP の反応温度依存性

また LiH-PPP の存在下、より高温の 400 °C、450 °C で反応を行うと、NH₃ 生成速度は反応温度の上昇と共に増大した。しかし 450 °C では時間とともに生成速度が徐々に減少し、500 °C ではほとんど NH₃ が生成しなかった (Fig. 2)。さらに、LiH も同様に反応温度依存性を検討し、それらの結果を用いて、アレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを算出した。LiH-PPP 上では NH₃ 生成の活性化エネルギーは 39 kJ/mol となり、LiH 単独時の 89 kJ/mol に比べ大幅に小さな値となった。一方、各温度で反応後の LiH-PPP

を XRD で分析したところ、450 °C 以上の温度で反応を行った試料には $\text{Li}_2(\text{NCN})$ 由来のピークが観測された(Fig. 4)。 $\text{Li}_2(\text{NCN})$ は一般的に LiNH_2 と炭素種の反応で生成するため、Scheme 1 に示す LiNH_2 の生成が示唆された。しかし $\text{Li}_2(\text{NCN})$ は安定で NH_3 の生成には寄与しないことから、この化合物の生成が高温下での触媒活性低下の要因と考えられる。

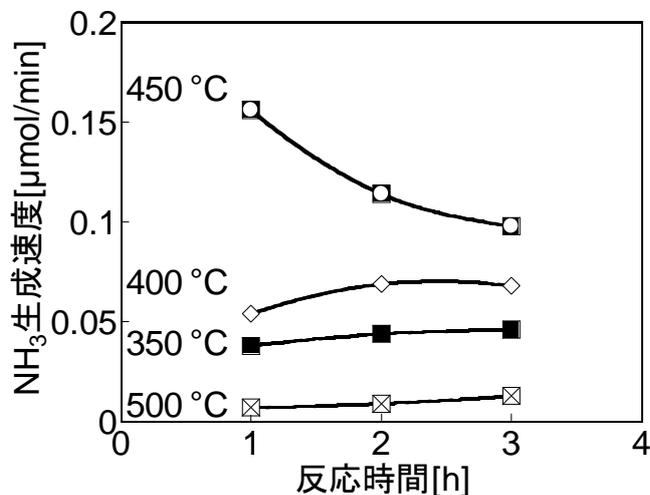


Fig. 3. LiH-PPP の反応温度依存性(反応圧: 0.5 MPa)

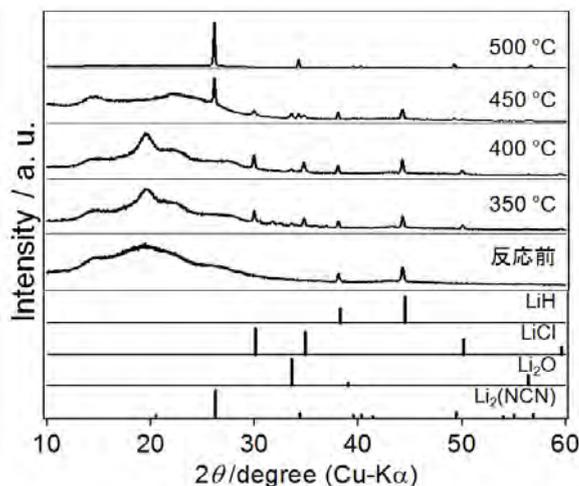


Fig. 4. LiH-PPP 反応前後の XRD

3-4. LiH-PPP の異なる反応圧力における長時間反応実験

次に LiH-PPP が触媒的に NH_3 を生成することを確認するため、あるいは反応圧力に対する NH_3 生成速度の依存性を探るため、400 °C、0.5 MPa 加圧条件または、同温度、1.0 MPa 加圧条件にて長時間の反応を行った(Fig. 5)。各反応条件にて 6 日間反応を続けると、0.5 MPa 加圧条件では NH_3 が 0.7 mmol 生成し、単位時間あたりの NH_3 生成速度は $0.08 \mu\text{mol}/\text{min}$ となったのに対し、1.0 MPa 加圧条件では 1.8 mmol の NH_3 が生成し、 NH_3 生成速度は $0.23 \mu\text{mol}/\text{min}$ となった。つまり、

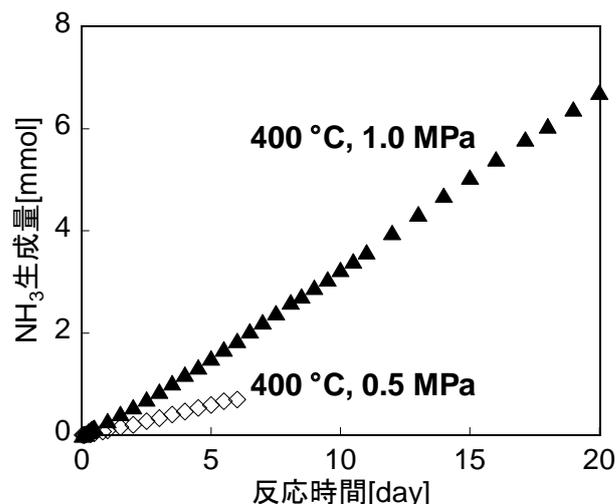
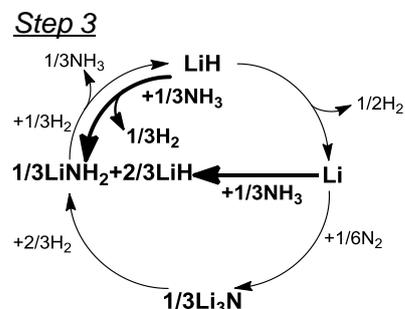


Fig. 5. LiH-PPP の長時間反応実験

反応ガスの全圧を上げることで NH_3 生成速度が増大することが明らかとなった。1.0 MPa 加圧条件については、その後も反応を継続し、反応時間 20 日目にて総 NH_3 生成量が 6.7 mmol となった。この NH_3 生成量は Scheme 1 の触媒サイクル 3.4 回転分に相当する。さらに、触媒として使用した LiH-PPP 中の Li 量(6.0 mmol)をも越し、さらには 20 日間の反応中に NH_3 生成速度もほとんど低下していないことから、LiH-PPP が触媒的に NH_3 を生成することが明らかとなった。しかし、本条件下の NH_3 分圧から平衡達成度を算出したところ、0.25 % と非常に低い値であった。本触媒の触媒サイクル(Scheme 1)で生成するものと想定される Li 種のうち、LiH



Scheme 3. 触媒サイクル中に進行する Li 種- NH_3 間の反応

や Li は NH₃ と反応しうることから(Scheme 3)、これらの反応による NH₃ の再吸収により NH₃ 分圧が頭打ちとなってしまふものと推測された。

3-5. LiH-PPP の全流量依存性と触媒量依存性

前項で述べた様に本触媒上での低い NH₃ 生成量(分圧)は触媒への NH₃ の再吸収の寄与によるものと推測した。そこで反応ガスの全流速を変えた際の NH₃ 生成速度の依存性を検討した(Fig. 6)。一般的な流通式反応器では、反応ガスの流速を上昇させると触媒との接触時間が短くなって生成物の生成速度は低下する。しかし、本触媒では全流量を 20~100 mL/min へ段階的に増加させると、出口 NH₃ 濃度は低下するものの NH₃ 生成速度は増加した。つまり本触媒上での NH₃ 生成速度は NH₃ 分圧に対して負の次数の反応速度依存性を示しているといえる。このような現象が生じるのは NH₃ の濃度の低下により Li 種と NH₃ の反応が抑制されたためと考えられる。

一方で、触媒量依存性についても同様に検討したところ、Fig. 7 より、触媒量を 200 mg から 1/4 の 50 mg に減らしたものの、NH₃ 生成速度には大きな差が生じなかった。通常の触媒反応では本反応条件のように、反応物の転化率が低い領域では、触媒量と生成物の生成速度に 1 次の相関が見られることが多いが、本触媒上では、触媒と NH₃ 生成速度の相関は非常に小さかった。これは、触媒量が多い場合には触媒層の後段で NH₃ の吸収反応が進行してしまい、NH₃ の出口分圧が Step 3 における平衡分圧に収束してしまうためと考えられる。これらの知見から、本触媒の高性能化を行う上では、NH₃ の触媒への再吸収反応を抑制することが重要ではないかと考えることができる。

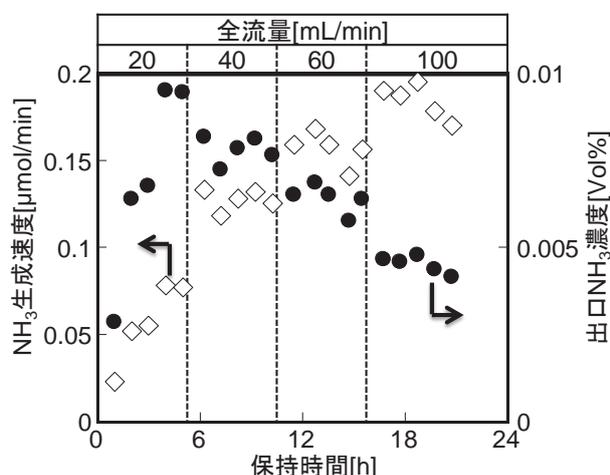


Fig. 6. LiH-PPP の NH₃ 生成速度、出口 NH₃ 濃度における全流量依存性(反応条件: 400 °C, 0.5 MPa)

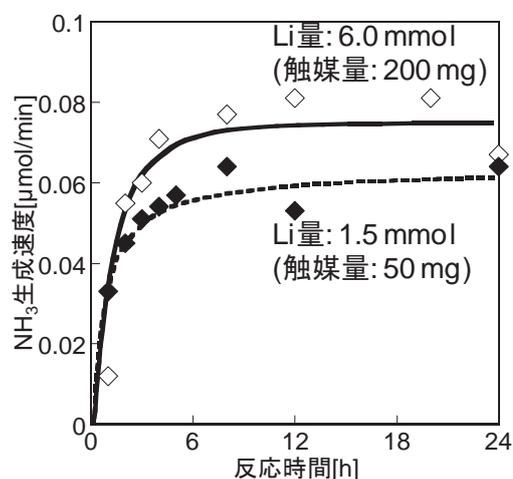


Fig. 7. LiH-PPP の異なる触媒量による NH₃ 生成反応(反応条件: 400 °C, 0.5 MPa)

【4. 参考文献】

[1]T. Arakawa; K. Takizawa, *JP2002-3209A* (2002). [2]P. Chen; Z. Xiong; J. Luo; J. Lin; K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302-304 (2002). [3]A. Yoshida; Y. Mori; M. Watanabe; S. Naito, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19683–19687 (2014).

【5. 学会発表】

1)鶴見 翔太, 溝口 雅, 吉田 暁弘, 上田 渉, 第 58 回石油学会年会/第 64 回研究発表会, 2015 年 5 月(東京). 2)Shota Tsurumi, Miyabi Mizoguchi, Akihiro Yoshida and Wataru Ueda, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015 December, Honolulu(Hawaii). 3)鶴見 翔太, 吉田 暁弘, 上田 渉, 第 118 回 触媒討論会, 2016 年 9 月(岩手). 4)鶴見 翔太, 吉田 暁弘, 上田 渉, 第 46 回 石油・石油化学討論会, 2016 年 11 月(京都).

細胞内で活性化されるプロドラッグ型核酸医薬の開発

小野研究室

日吉 祐貴 (工学研究科応用化学専攻 201570117)

【緒言】

核酸医薬とは、合成核酸（オリゴヌクレオチド）を基本骨格とする医薬品の総称である。その作用機序は、疾病の原因となる遺伝子の発現を選択的に抑制することである。既に 40 年以上に亘って開発研究が行われてきたが、市場に出た例は僅か 4 例のみである。その原因として、オリゴヌクレオチドが血中に多く存在する核酸分解酵素によって分解されてしまうこと、糖-リン酸バックボーンに負電荷を有するため疎水性である細胞膜を透過しにくいことが挙げられる。

核酸医薬の実用化に向けた方法論の一つにプロドラッグ型オリゴヌクレオチド (Pro-oligo) がある^{[1],[2]}。Pro-oligo は、塩基部やリン酸部が生分解性保護基で保護された核酸誘導体である。保護基を結合することにより、細胞膜透過性及び核酸分解酵素による分解への抵抗性が向上する。さらに、病原細胞内に到達した際に保護基が除去され、薬理効果を発揮する。細胞内のエステラーゼ^[3]、癌細胞などの還元環境下で脱離する保護基^[4]の開発研究がある。

本研究では、プロドラッグ型核酸医薬のリン酸ホスホジエステル部位の保護基としてチオール存在下で除去される保護基を開発した (Fig. 1)。生体チオールのひとつであるグルタチオン (GSH) は細胞内に高濃度で存在するが、細胞外 (血清中) での濃度は低い^[5]。この濃度差を利用し、保護基が血中 (低濃度の GSH) では除去されないが、細胞内 (高濃度の GSH) では除去されるという戦略である。

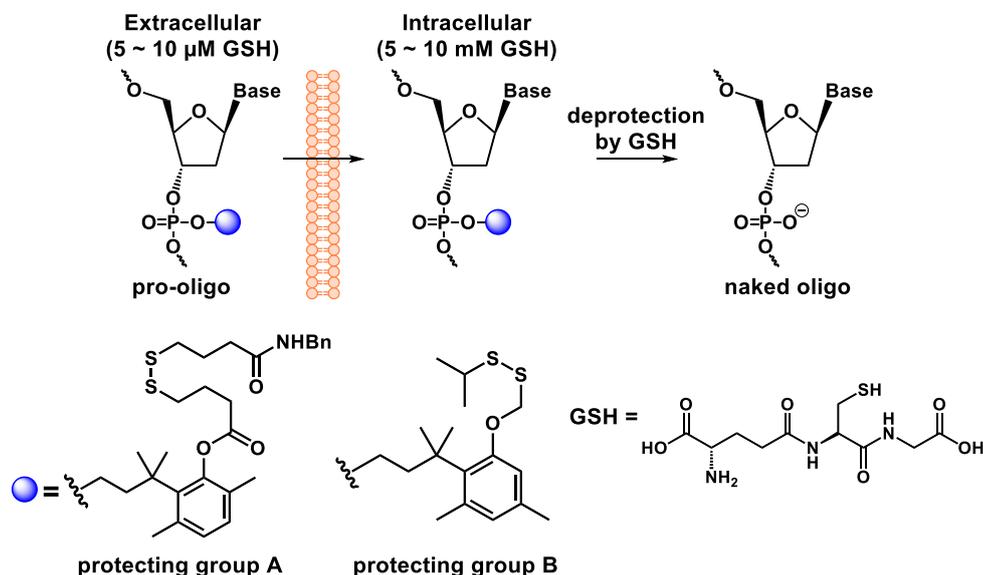


Figure 1. Schematic representation of the expected pathway of GSH triggered activation in the cell

【実験・結果】

2 種類の保護基について報告する。保護基 A (Fig. 1) は合成が容易である。GSH 存在下、ゆっくと除去される。複数の保護基 A を pro-oligo に導入できないという欠点があった。そこで保護基 B を合成した。保護基 B は、高収率で pro-oligo に導入され、GSH 存在下で迅速に除去された。

Synthesis of pro-oligonucleotides having biodegradable protecting group

Yuki HIYOSHI (Course of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kanagawa University)

保護基 A を有するオリゴヌクレオチドの合成

Greenwald ら^[6]及び Malkov

ら^[7]の報告を参考に、化合物 8

(保護基 A) を合成した (Scheme 1)。

化合物 8 のジスルフィド結合は、

DNA 合成サイクルで用い

られるトリクロロ酢酸、ヨウ素並びにアンモニア水

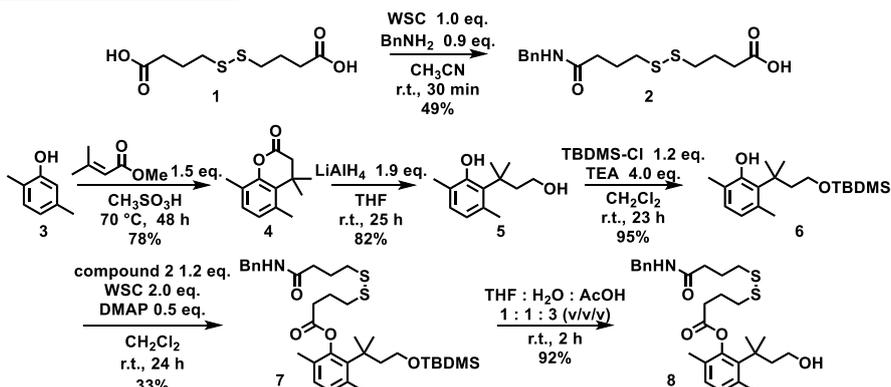
に対して安定であった。保護

基 8 をリン酸ジエステル部に有するオリゴチミジル酸を合成したが、

詳細は省略する。

保護基 8 をリン酸ジエステル部に有するオリゴチミジル酸を合成したが、

詳細は省略する。



Scheme 1. Synthesis of the GSH-labile protecting group

保護基 8 をリン酸ジエステル部に有するオリゴチミジル酸を合成したが、詳細は省略する。

GSN による保護基 A の除去

ODN 1 (5'-XTTTT-3') の溶液に GSN を添加し、反応を HPLC で追跡した。細胞内の脱保護の

モデルとして 10

mM の GSN を用いたところ、1 日後、

基質のピークが消失し、保護基の除去

によって生成したチミジル酸 5 量体の

ピークが観測された (Fig. 2A)。

また、ジスルフィド結合が開裂したと予想

される中間体 (a)、それに GSN が結合したと推測される中間体 (b) のピークが観測された。

一方、細胞外濃度 10 μM の

GSN 存在下では脱保護の進行は遅く、12

時間後、中間体や脱保護体のピークは観測されなかった (Fig. 2B)。

次に、保護基を複数導入した ODN 2

(5'-XXTTTT-3') の溶液に 10 mM の GSN

を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 3)。

3 日後、基質のピークが消失した。しかし、保護

基の除去で生成するチミジル酸 5 量体のピークは小さかった。保護基が完全に脱離していない

ODN と思われるピークが観測された。保護基 A のジスルフィド結合が開裂してチオールが生成

する。分子内でチオラクトンが形成されると脱離する (Fig. 4) が、近傍の保護基のチオール間

でジスルフィド結合が形成したものの (c) と考えている。

次に、保護基を複数導入した ODN 2

(5'-XXTTTT-3') の溶液に 10 mM の GSN

を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 3)。

3 日後、基質のピークが消失した。しかし、保護

基の除去で生成するチミジル酸 5 量体のピークは小さかった。保護基が完全に脱離していない

ODN と思われるピークが観測された。保護基 A のジスルフィド結合が開裂してチオールが生成

する。分子内でチオラクトンが形成されると脱離する (Fig. 4) が、近傍の保護基のチオール間

でジスルフィド結合が形成したものの (c) と考えている。

次に、保護基を複数導入した ODN 2

(5'-XXTTTT-3') の溶液に 10 mM の GSN

を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 3)。

3 日後、基質のピークが消失した。しかし、保護

基の除去で生成するチミジル酸 5 量体のピークは小さかった。保護基が完全に脱離していない

ODN と思われるピークが観測された。保護基 A のジスルフィド結合が開裂してチオールが生成

する。分子内でチオラクトンが形成されると脱離する (Fig. 4) が、近傍の保護基のチオール間

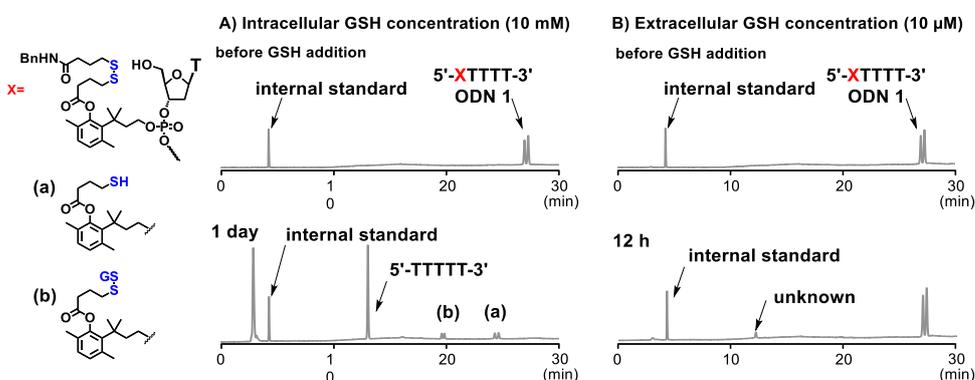


Figure 2. HPLC analysis of the GSN triggered deprotection reaction

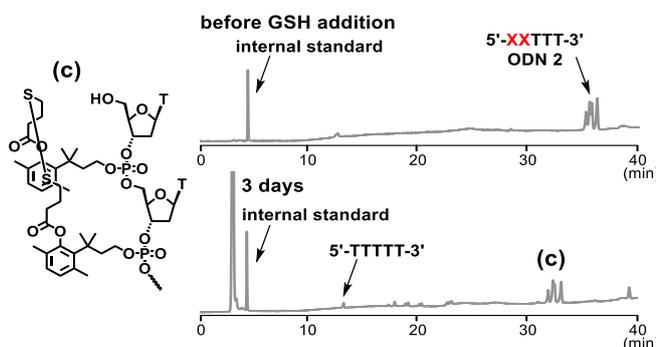


Figure 3. HPLC analysis of the GSN triggered deprotection reaction

を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 3)。

3 日後、基質のピークが消失した。しかし、保護

基の除去で生成するチミジル酸 5 量体のピークは小さかった。保護基が完全に脱離していない

ODN と思われるピークが観測された。保護基 A のジスルフィド結合が開裂してチオールが生成

する。分子内でチオラクトンが形成されると脱離する (Fig. 4) が、近傍の保護基のチオール間

でジスルフィド結合が形成したものの (c) と考えている。

次に、保護基を複数導入した ODN 2

(5'-XXTTTT-3') の溶液に 10 mM の GSN

を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 3)。

3 日後、基質のピークが消失した。しかし、保護

基の除去で生成するチミジル酸 5 量体のピークは小さかった。保護基が完全に脱離していない

ODN と思われるピークが観測された。保護基 A のジスルフィド結合が開裂してチオールが生成

する。分子内でチオラクトンが形成されると脱離する (Fig. 4) が、近傍の保護基のチオール間

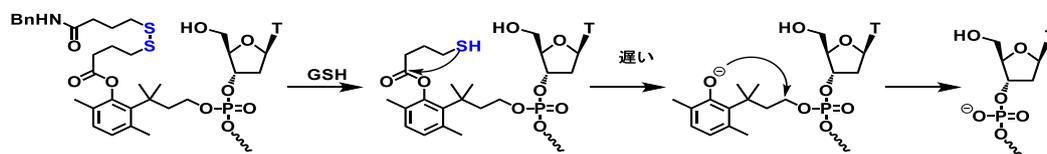


Figure 4. Schematic representation of the expected pathway of GSN triggered activation

保護基間距離を大きくすることで、環状ジスルフィド体の生成が起きないと期待した。

ODN 3 (5'-XTT~~X~~T-3') を用いて保護基の除去を検討した。ODN 3 の溶液に 10 mM の GSH を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 5)。3 日後、基質のピークが消失したが、環状ジスルフィド結合体に由来するピーク (d) が観測され、チミジル酸 5 量体のピークは小さかった。保護基 A は、pro-oligo には不適である。

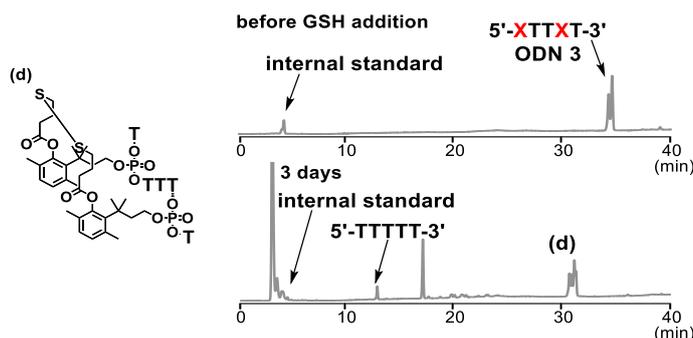
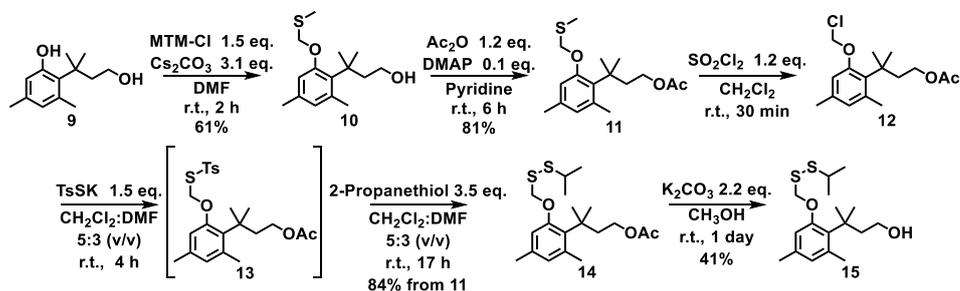


Figure 5. HPLC analysis of the GSH triggered deprotection reaction

保護基 B を有するオリゴヌクレオチドの合成

Semenyuk ら^[8]の報告を参考に、化合物 15 (保護基 B) を合成した (Scheme 2)。化合物 15 のジスルフィド結合は DNA 合成サイクルに用いられるトリクロロ酢酸、ヨウ素並びにアンモニア水に対して安定であった。常法に従い、化合物 15 をヌクレオチドのリン酸部に導入し、DNA 合成を行った。



Scheme 2. Synthesis of the GSH-labile protecting group

GSH による脱保護

ODN 4 (5'-YTTTT-3') の溶液に 10 mM の GSH を添加し、反応を HPLC で追跡した (Fig. 6A)。3 時間後、基質のピークが消失し、チミジル酸 5 量

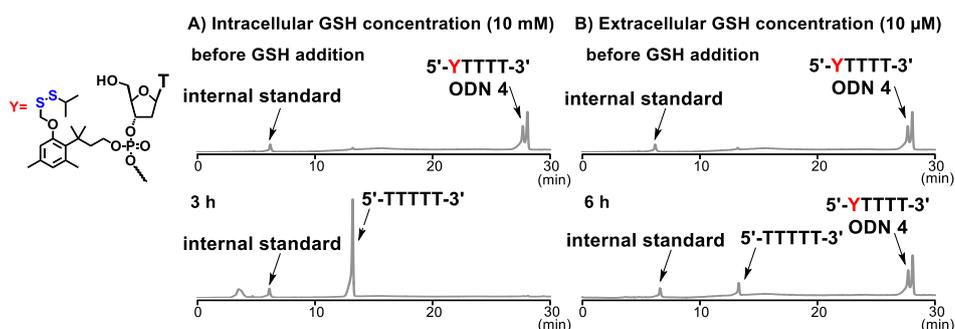


Figure 6. HPLC analysis of the GSH triggered deprotection reaction

体のピークが観測された。また、細胞外濃度 10 μM の GSH 存在下では、細胞内濃度と比較して脱保護の進行は遅かった (Fig. 6B)。

次に、保護基を複数導入した ODN 5 (5'-YYTTT-3') の溶液に 10 mM の GSH を添加し、HPLC で分析した (Fig. 7)。Figure 5 の反応と比較して、脱保護はゆっくりと進行したが、チミジル酸 5 量体のピークを与えた。脱保護が遅い原因は不明である。Figure 6 及び Figure 7 の実験を別の日に行ったので、同時に反応を仕込んで比較する必要がある。

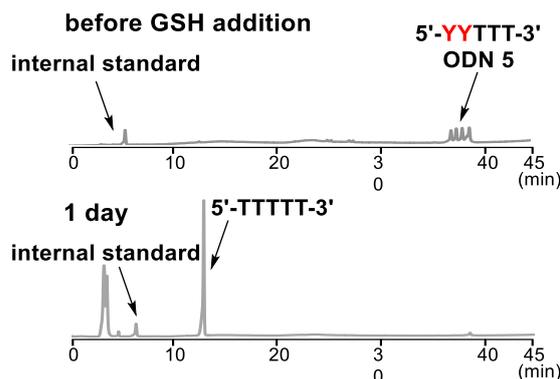


Figure 7. HPLC analysis of the GSH triggered deprotection reaction

Exonuclease (CAVP) を用いた酵素耐性実験

リン酸部保護基の利点として、核酸分解酵素に対する抵抗性の付与が挙げられる。血漿中の主である nuclease 活性は、exonuclease 類によることが知られている。蛇毒由来の Phosphodiesterase I (CAVP) と ODN 6 (5'-Flu-T₁₈-3') もしくは ODN 7 (5'-Flu-T₁₆YT-3') をインキュベートし、各時間にサンプルを採取してポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) で展開した。ODN は蛍光標識されているので、ゲルの蛍光画像を観察した。保護基を有する ODN 7 は、無保護の ODN 6 よりも長い時間基質のスポットが観察された。リン酸部の保護によって nuclease 抵抗性が付与されたことを確認した。

【総括・展望】

プロドラッグ型核酸医薬のリン酸ホスホジエステル部位の保護基として、グルタチオン (細胞内チオール) で除去される保護基を開発した。

初めに合成した保護基 A は、細胞内と同様の高濃度の GSH 存在下では除去され、血清中と同様の低濃度の GSH では除去されなかった。しかし、複数の保護基を導入した際の除去には時間がかかり、完全に除去されないという欠点が見つかった。

その欠点を克服すべく開発した保護基 B は、細胞内濃度の GSH 存在下では速やかに除去され、細胞外濃度の GSH では除去速度が細胞内濃度と比較して低下した。また、複数の保護基を導入しても完全に除去された。

今後は、実際の細胞を用いて取り込み、及び細胞内で保護基が除去されるかを検討したい。

【参考文献】

- [1] C. Périgaud, *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1993**, 3, 12, 2521-2526.
- [2] B. R. Meade, *et al.*, *Nat. Biotechnol.*, **2014**, 32, 1256-1261.
- [3] G. Tosquellas, *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, **1998**, 26, 9, 2069-2074.
- [4] N. Zhang, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2009**, 3216-3218.
- [5] M. Alton, *Annu. Rev. Biochem.*, **1983**, 52, 711-760.
- [6] R. B. Greenwald, *et al.*, *J. Med. Chem.*, **2000**, 43, 475-487.
- [7] A. V. Malkov, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, 7, 1878-1883.
- [8] A. Semenyuk, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12356-12357.

【学会発表】

- 1) 且吉祐貴、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」第 69 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム 2015 年 5 月(神奈川) [口頭]
- 2) 且吉祐貴、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」第 9 回バイオ関連化学シンポジウム 2015 年 9 月(熊本) [口頭]
- 3) Yuki Hiyoshi, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Akira Ono, Hisao Saneyoshi, "Use of 4-nitrobenzyl group for the development of therapeutic oligonucleotides", *Pacificchem 2015*, Dec. 2015(Hawaii, USA) [ポスター]
- 4) Yuki Hiyoshi, Akira Ono, Hisao Saneyoshi, "Synthesis of prodrug type oligonucleotides having biodegradable protecting groups", *XXII IRT Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, July. 2016 (Pairs, France) [ポスター]
- 5) 且吉祐貴、小野 晶、實吉尚郎「生分解性保護基を有するプロドラッグ型核酸医薬の開発」第 10 回バイオ関連化学シンポジウム 2016 年 9 月(石川) [口頭]
- 6) 且吉祐貴、小野 晶、實吉尚郎「細胞内グルタチオンで除去される保護基の開発とプロドラッグ型オリゴヌクレオチドへの応用」日本核酸医薬学会第 2 回年会 2016 年 11 月(東京) [ポスター]

【発表論文】

Hisao Saneyoshi, Yuki Hiyoshi, Koichi Iketani, Kazuhiko Kondo, Akira Ono, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2015**, 25, 5632-5635.

【緒言】

ワトソン・クリック型 (W・C) 塩基対を金属錯体に置換した金属含有 DNA 二重鎖 (metallo-DNA) が興味を集めている^[1]。当研究室では、天然のピリミジン塩基からなるミスマッチペア、チミン-チミン (T-T) 塩基対間に Hg(II)イオンが、シトシン-シトシン (C-C) 塩基対間に Ag(I)イオンが高選択的に結合し、安定な金属含有塩基対、T-Hg(II)-T または C-Ag(I)-C、を形成することを見出している^[2]。最近、これら金属含有塩基対を有する DNA または RNA 二重鎖の結晶構造が解明された (Fig. 2)^{[3][4]}。連続した T-Hg(II)-T 塩基対を有する二重鎖の結晶構造から Hg(II)イオン間に金属間結合が示唆された (Fig. 2A)。

また、当研究室では、5-ブロモウラシル (B) 塩基対および、5-フルオロウラシル塩基対、または 2-チオチミン (2S-T) 塩基対、4-チオチミン (4S-T) 塩基対に、1つの Hg(II)イオンまたは、2つの Ag(I)イオンが結合し、安定な金属含有塩基対が形成されることを見出した

(Fig. 1)^{[5][6]}。これら塩基対の構造は熱変性法、質量分析、CD スペクトルなどから推定した。本研究の目的は、修飾ピリミジン塩基を用いて、金属含有 DNA 二重鎖を結晶化し、結晶構造を解明することである。

【実験・結果】

修飾塩基を有するオリゴヌクレオチドの合成: 塩基部 5 位をハロゲンで置換したオリゴヌクレオチドを合成した。5-fluoro-2'-deoxyuridine, 5-bromo-2'-deoxyuridine, を出発原料とし、DNA 合成用モノマーユニットを合成した。4S-T を有するオリゴヌクレオチドは、既知の手法^[7]に準じて合成した。

Thymidine を出発原料とし、4 位にトリアゾールを結合したモノマーユニット **6** を合成した。この DNA 合成用モノマーユニットを用いて DNA 自動合成機によりオリゴヌクレオチドに導入した。固相担体 (CPG) に結合した ODN をチオ酢酸カリウムで処理することで、4 位トリアゾール結合塩基をチオカルボニル基に変換した (Fig. 3)。2S-T を有するオリゴヌクレオチドは市販のモノマーユニットを用いて合成した。

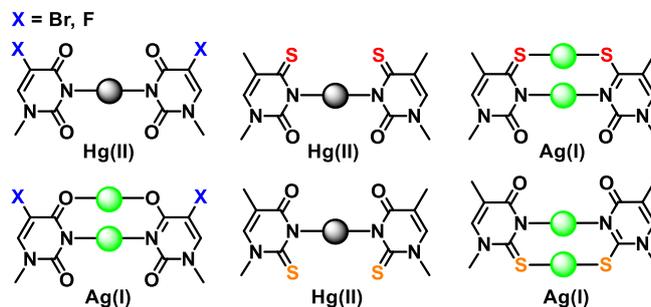


Figure 1. Metallo-base pair having modified pyrimidine base

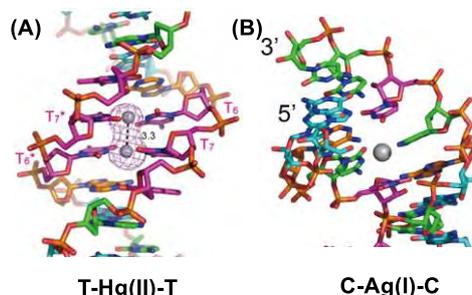


Figure 2. Crystal structure

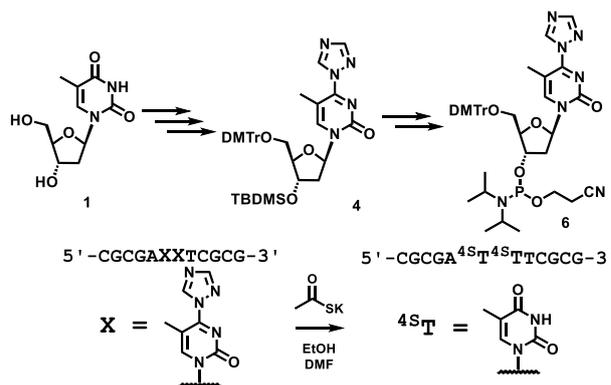


Figure 3. Synthesis of oligonucleotides containing 4-thioT

結晶化実験：結晶を与えた配列と実験条件を Table 1 に示した。二種の自己相補的配列を用いた。a)~d)の二重鎖は B タイプの構造、e)~i)は A タイプの構造であった。ハンギングドロップ蒸気拡散法を用い、塩の種類と濃度、緩衝液の種類、沈殿剤、DNA の濃度、金属イオンの濃度を変え、約 100 種の条件を検討した。現在、9 つの良好な単結晶を得た (Table 1, Fig 4.)。同じ DNA でも条件が異なると、結晶の形が異なった。これまで、Entry a), c), e), g), i)の結晶から三次元構造を得た。金属イオンを含むもの、金属イオンが脱落したものがあつた。以下、金属含有塩基対を有する二重鎖の構造を概説する。

Entry	Sequence	ligand	Solution	構造解析	金属含有
a)	5'-CGCGA ^{4S} T ^{4S} TTCGCG-3'	Ag(I)	10 mM KNO ₃ , Buffer A	完了	あり
b)	5'-CGCGA ^{2S} T ^{2S} TBCGCG-3'	Hg(II)	250 mM NaCl, Buffer A	解析中	—
c)	5'-CGCGA ^{2S} T ^{2S} TBCGCG-3'	Hg(II)	10 mM NaNO ₃ , Buffer A	完了	あり
d)	5'-CGCGA ^{2S} T ^{2S} TBCGCG-3'	Ag(I)+asc	250 mM LiNO ₃ , Buffer B	解析中	—
e)	5'-GGACCB ^B GGTCC-3'	Hg(II)	100 mM KNO ₃ , Buffer A	完了	あり
f)	5'-GGACCB ^B GGTCC-3'	Hg(II)	250 mM KCl, Buffer A	解析中	—
g)	5'-GGACCB ^B GGTCC-3'	Ag(I)	250 mM LiNO ₃ , Buffer A	完了	なし
h)	5'-GGACC ^{2S} T ^{2S} TGGBC-3'	Cu(I)	400 mM NH ₄ NO ₃ , Buffer A	解析中	—
i)	5'-GGACCB ^B GGTCC-3'	Ag(I)	250 mM KNO ₃ , Buffer A	完了	なし

Buffer A : 10% MPD, 10 mM Spermine, 50 mM Na Cacodylate (pH 7)
Buffer B : 10% MPD, 10 mM Spermine, 50 mM MOPS (pH 7)

Table 1. Crystal conditions

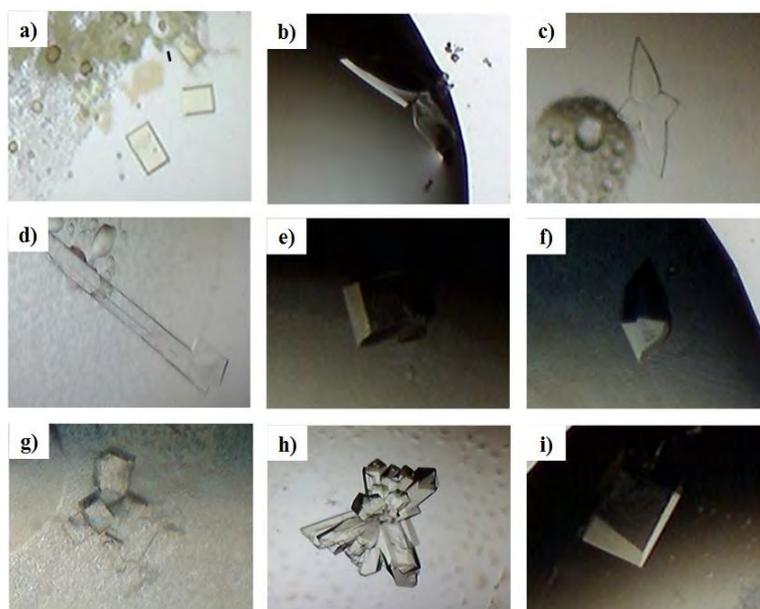
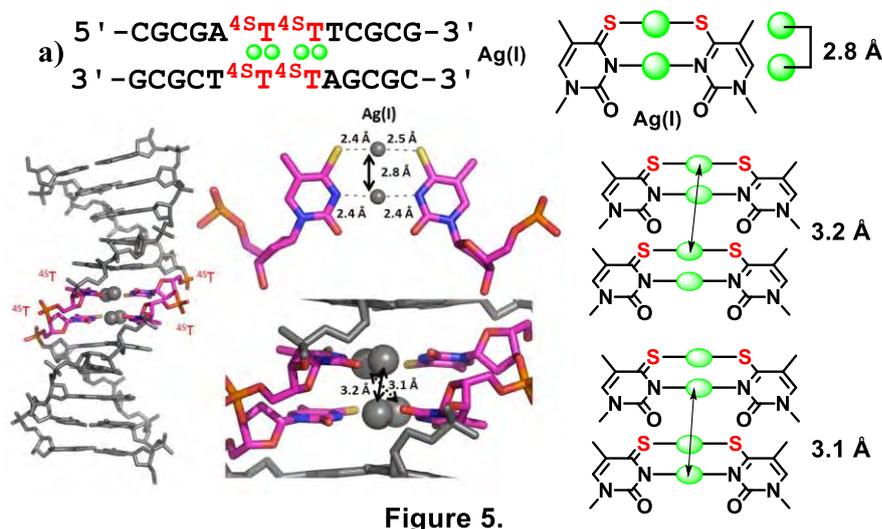


Figure 4. Crystal images

Fig. 5 に entry a) の結晶構造を示した。4S-T ペアに Ag(I)イオンが二つ結合し、合計 4 つの Ag(I)イオンが観測された。前述の推定構造 (Fig. 1) が正しいことが証明された。塩基対内の



Ag(I)イオン距離は 2.8 Å であつたが、立体的に配位環境によって強制された Ag(I)イオン間距離のなかでも近接している部類である。塩基対間の Ag(I)イオン間距離は 3.1 Å, 3.2 Å であり、W・C 型塩基対の距離よりも短いことから、金属間相互作用が存在することが示唆された。核酸で、このような配位構造の結晶解析は報告が無い。

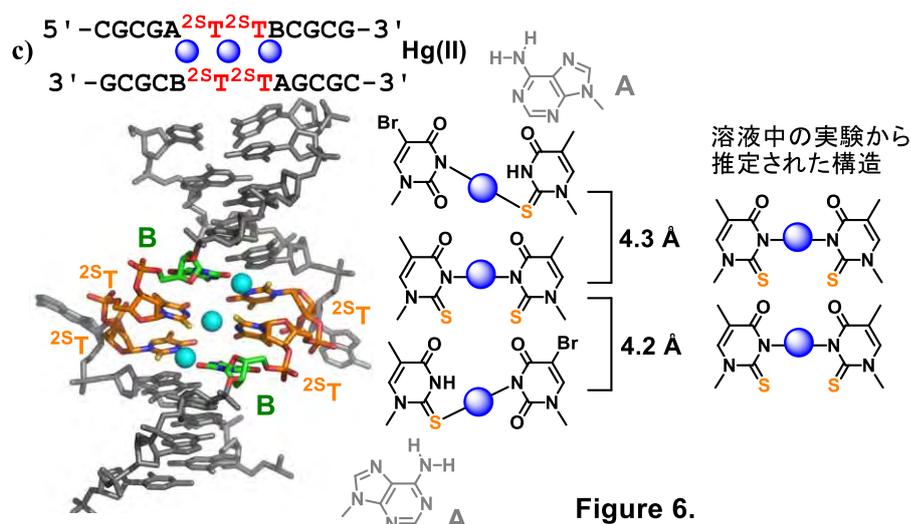


Fig. 6にEntry c)の構造を示した。予想しなかった構造であった。2STペアに一つのHg(II)が結合すると予想していたが、Hg(II)イオンが三つ結合していた。両末端のCGCG配列はW・C型塩基対を形成していたが、中央は完全に相補的な組み合わせではなかった。A-Bペアが解

列し、Bの3位と2-STのチオカルボニル間にHg(II)が結合していた。CGCG部分はB型構造であったが、Hg(II)結合部位はA型構造であった。次ページに示すESI-MSでも、duplexに三つのHg(II)イオンが結合していることを示す結果が得られたことから、この特異な構造が結晶のパッキングによって安定化されたものではなく、溶液中でも形成され得ることが分かった。

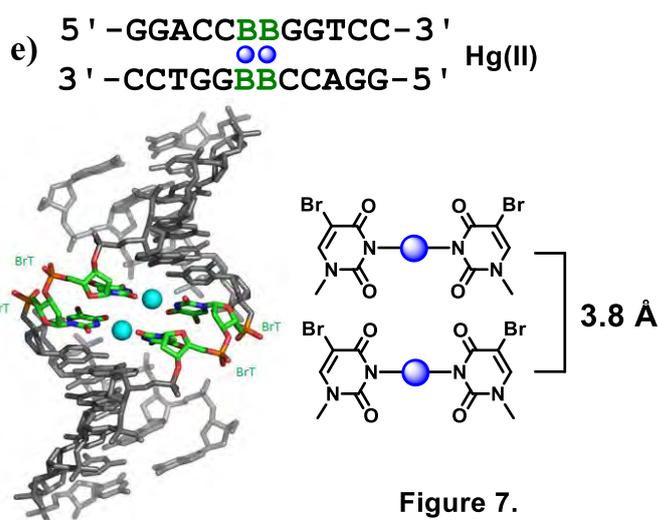
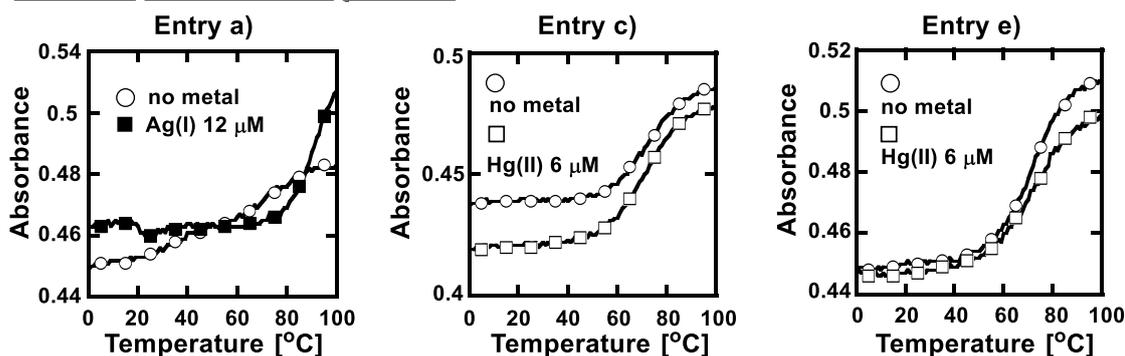


Fig. 7にEntry e)の構造を示した。予想したように、5-ブロモウラシル塩基対間(B-B)にHg(II)イオンが一つずつ結合していた。二重鎖構造はA型であり、軸に対して塩基対が傾きながら大きく螺旋を描く。A型構造の特性からHg(II)間距離は比較的に大きかった。

上の三つの結晶は、興味深い特徴を示した。現在解析中の構造と比較することで、配列と金属イオンと構造の関係が明らかになると期待される。

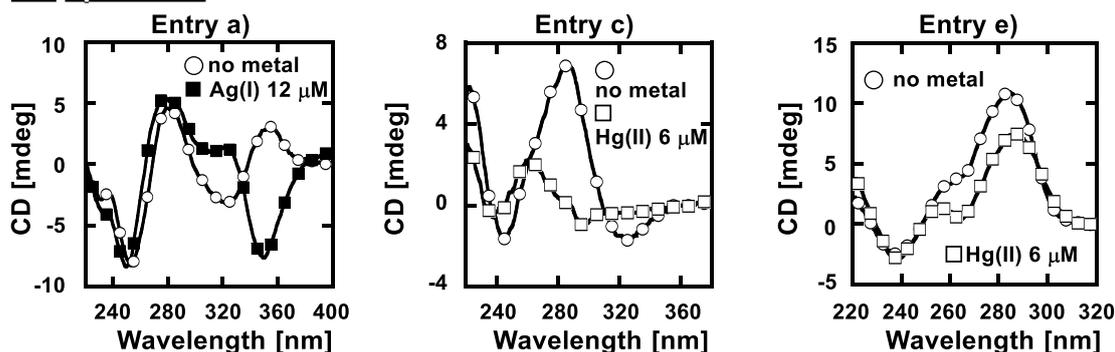
溶液中の各種測定: 結晶中に見られた金属含有塩基対が溶液中でも形成されるのかを、熱変性実験、CDスペクトル、ESI-MSによって調べた (Fig. 8)。熱変性実験では、金属イオン存在下で二重鎖の熱安定性が上がると、安定な金属含有塩基対が形成されたとみなす。Entry a)の配列でAg(I)イオン存在下で二重鎖が安定化された。CDスペクトルでは、Ag(I)イオン存在下で、負のコットン効果が大きくなった。ESI-MSでduplex+4Ag(I)を示すピークが観測された。Entry c)では、Hg(II)イオン存在下で二重鎖が安定化されなかったが、ESI-MSでduplex+3Hg(II)を示すピークが観測された。Entry e)でもHg(II)イオン存在下で二重鎖が安定化されなかったが、ESI-MSでduplex+2Hg(II)を示すピークが観測された。金属イオンを添加することでCDプロファイルが変化した。プロファイルが塩基配列によって大きく異なり、金属含有塩基対の構造を示す結果ではなかった。

Thermal denaturation profiles



Each solution contained duplex 2 μM, 10 mM MOPS (pH 7), 10 mM NaClO₄

CD spectrum



Each solution contained duplex 2 μM, 10 mM MOPS (pH 7), 10 mM NaClO₄

ESI-MS

	Entry a)	Entry c)	Entry e)
	[duplex+ 4Ag(I)-9H] ⁵⁻	[duplex+ 3Hg(II)-12H] ⁶⁻	[duplex+ 2Hg(II)-10H] ⁶⁻
Calcd.	1551.8	1611.3	1322.3
Found.	1552.0	1612.2	1321.2

Figure 8.

【総括・展望】

結晶構造解析を目的として、金属含有塩基対を有する DNA 二重鎖の結晶化実験に着手し、興味深い構造を得るに至った。本研究で使用した 2 種の DNA 塩基配列は、結晶化実験に適していたと思われる。今回、金属イオンを含んでいない結晶が得られたものは、条件を変えて金属含有二重鎖の結晶化を目指す。また、チオ塩基有する配列を用いて、Cu(I)イオンや Au(I)イオン存在下の結晶化及び構造解析を行う予定である。

【Reference】

[1] A. Ono *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5855-5866. [2] Y. Tanaka, *et al.*, *Chem. Comm.*, **2015**, *51*, 17347-17360. [3] J. Kondo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2385-2388. [4] J. Kondo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 13323-13326. [5] I. Okamoto, *et al.*, *Angew. Chem.*, **2009**, *48*, 1648-1651. [6] I. Okamoto, *et al.*, *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, 4347-4349. [7] 牛渡 彩
神奈川大学 工学部 物質生命化学科 2013 年度卒業論文

【学会発表】

1) T. Sugawara, Y. Ando, S. Takahashi, S. Tanisaki, A. Kumagai, H. Saneyoshi, A. Ono, "Formation and stabilities of metal ions mediated base pairs in duplexes with various sugar-phosphate backbone structures" 42th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, Nov. 2015 July. 2015 (Himeji) [ポスター]. 2) Thoru Sugawara, Jiro Kondo, Yoshiyuki Tanaka, Hisao Saneyoshi and Akira Ono "Metal ion binding by modified pyrimidine pairs in DNA duplexes", XXXII IRT Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, July. 2016 (Paris, France) [ポスター]

N-複素環カルベン (NHC) 配位子による銀(I)、金(I)及び銅(I)の多核錯体の合成、
構造解析と抗菌活性

野宮研究室

両角 宗一郎

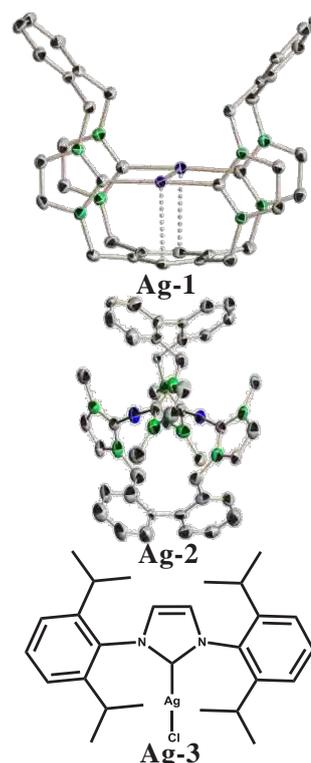
(201570063)

< 緒言 > これまでに当研究室では、Ag-X (X = P, S, N, O) 結合を有したウェルナー型銀(I)錯体の合成、構造解析及び抗菌活性が調べられてきた。ウェルナー型銀(I)錯体の抗菌スペクトルの広さは、銀(I)と配位供与原子との結合の強さ (Ag-P > Ag-S > Ag-N > Ag-O) に依存した配位子交換性によるものとして説明されてきた。¹⁾ Table 1. にウェルナー型銀(I)錯体の抗菌活性試験の結果を示す。

Table 1. Antimicrobial activities of the Werner type silver (I) complexes evaluated by minimum inhibitory concentration (MIC).

Name	Ag-P bonding complex [Ag(R,S-pyrrld)(PPh ₃) ₂]	Ag-S bonding complex Na ₁₂ [Ag ₈ (2-mba) ₁₀]	Ag-N bonding complex ∞[Ag(L-Hhis)]	Ag-O bonding complex ∞[Ag ₂ (D-Hasp)(L-Hasp)]
Test Organism	MIC(μg/mL)			
<i>E. coli</i>	> 1000	7.9	125	125
<i>B. subtilis</i>	> 1000	62.5	250	250
<i>S. aureus</i>	> 1000	125	250	250
<i>P. aeruginosa</i>	> 1000	15.7	250	125
<i>S. cerevisiae</i>	> 1000	> 1000	125	62.5
<i>C. albicans</i>	> 1000	> 1000	125	62.5
<i>A. brasiliensis</i>	> 1000	1000	250	62.5
<i>P. citrinum</i>	> 1000	> 1000	250	62.5

最も結合の強い Ag-P 結合錯体では、菌種と銀(I)錯体が配位子交換を起こさないで抗菌活性を示さない。反対に結合の弱い Ag-O 結合錯体では、菌種と銀(I)錯体が容易に配位子交換を起こすので抗菌活性を示す。これらのことから銀(I)錯体の抗菌スペクトルの広さは、結合の強さと対応する配位子交換性に基づくものと考えられる。さらに近年、当研究室では Ag-P 結合を形成するホスファン配位子よりも金属イオンと強い Ag-C の σ 結合を形成すると言われている N-複素環カルベン (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を行ってきた。²⁾ NHC は中性の二電子供与体であり、ハード性及びソフト性の金属のどちらにも配位でき、ホスフィンよりも多様性のある配位子といわれている。NHC 銀(I)錯体は、イミダゾリウム塩としてのカルベン前駆体に酸化銀を直接反応させる方法で得られ、それは他の NHC 金属錯体の前駆体として利用されている。当研究室では、環状 NHC 配位子前駆体ビス(ビスメチルイミダゾリウムベンジル)ベンゼン テトラ(ヘキサフルオロホスフェイト) (H₄bbmibb · 4PF₆) を用いたかご型二核銀(I)錯体 [Ag₂(bbmibb)](PF₆)₂ (Ag-1) の合成、NHC 配位子前駆体 2, 2'-ビス(3-メチルイミダゾリウム-1-イルメチル)-1,1'-ビフェニル テトラ(ヘキサフルオロホスフェイト) を用いた二核銀(I)錯体 [Ag₂(bmimb)₂](PF₆)₂ (Ag-2) の合成、文献³⁾



4) を参考に単核の銀(I)錯体 [Ag(IPr)Cl] (**Ag-3**) の合成、構造解析及び抗菌活性試験を行ってきた。単結晶 X 線構造解析の結果、**Ag-1** は二核かご型錯体であり、C-Ag-C 結合 2 つ、Ag⋯Ag 相互作用、中心金属と下部のフェニル基で Ag⋯π 相互作用を有していた。**Ag-2** も二核錯体であり C-Ag-C 結合を有しているが **Ag-1** とは異なり Ag⋯Ag 相互作用を有していなかった。昨年度、**Ag-1, 2** を *in situ* で誘導し、クロロジメチルスルフィド金(I)を用いて NHC 金(I)錯体 [Au₂(bbmibb)](PF₆)₂ (**Au-1**), [Au₂(bmimb)₂](PF₆)₂ と [Au(bmimb)]PF₆ の混合物 (**Au-2**) の合成、文献^{3, 4)} を参考に単核の金(I)錯体 [Au(IPr)Cl] の合成、構造解析及び抗菌活性試験を行ってきた。単結晶 X 線構造解析の結果、**Au-1** は **Ag-1** と同様のかご型構造を有する二核金(I)錯体であり、C-Au-C 結合、Au⋯Au 相互作用、Au⋯π 相互作用を有していた。**Au-2** は、**Ag-2** が二核錯体だったのに対し、単核錯体と二核錯体の混合物であった。Table 2. にこれまで合成されてきた NHC 銀(I)及び金(I)錯体の水分散系での抗菌活性試験の結果を示す。

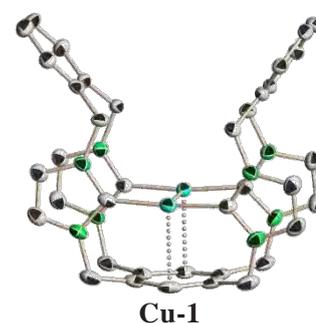
Table 2. Antimicrobial activities of the NHC metal complexes of PF₆ salt evaluated by minimum inhibitory concentration (MIC).

Name	Ag-1	Ag-2	Ag-3	Au-1	Au-2	Au-3	Cu-1
Test Organism	MIC(μg/mL)						
<i>E. coli</i>	62.5	500	> 1000	125	> 1000	> 1000	> 1000
<i>B. subtilis</i>	62.5	1000	> 1000	< 2.0	250	> 1000	250
<i>S. aureus</i>	62.5	250	> 1000	< 2.0	15.7	> 1000	62.5
<i>P. aeruginosa</i>	125	500	> 1000	500	> 1000	> 1000	> 1000
<i>S. cerevisiae</i>	62.5	> 1000	> 1000	> 1000	250	> 1000	> 1000
<i>C. albicans</i>	31.3	1000	> 1000	500	> 1000	> 1000	> 1000
<i>A. brasiliensis</i>	125	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
<i>P. citrinum</i>	125	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000

Ag-1 は、ホスファンよりも強い結合を有し配位子交換がおこらないにもかかわらず、広いスペクトルの抗菌活性を示したことから、ウェルナー型錯体の抗菌メカニズムとは異なると思われる。単核錯体では活性を示さないが、二核錯体では構造と活性に相関があることが確認された。本研究では、中心金属を銀(I)、金(I)から銅(I)に変更し、構造解析及び抗菌活性試験を行い構造と活性の相関を調べた。さらに、NHC 錯体の抗菌活性試験は水分散系で行っていたため分子構造だけでなく結晶構造も影響していると考えられた。そこで、今まで水分散系で行ってきた抗菌活性試験を水溶解系で行うために、NHC 配位子前駆体及び **Ag-1** を Br 塩に変更して水溶解系の抗菌活性試験を行った。

< NHC 二核銅(I)錯体 PF₆ 塩の合成、構造解析及び抗菌活性 >

文献²⁾ を参考に、NHC 配位子前駆体 H₄bbmibb・4PF₆ をアセトニトリルに溶解し、配位子前駆体 : Ag₂O = 1 : 1 のモル比で反応させ、かご型二核 NHC 銀(I)錯体 (**Ag-1**) を合成した。得られた **Ag-1** をアセトニトリルに溶解し、窒素雰囲気、オイルバス (*ca.* 90 °C) 上、モル比 **Ag-1** : CuI = 1 : 2 で CuI と反応させることで二核 NHC 銅(I)錯体 [Cu₂(bbmibb)](PF₆)₂ (**Cu-1**) を得た (収率 : 70.1 %)。FT-IR、¹H, ¹³C NMR、TG/DTA、CHN 元素分析、単結晶 X 線構造解析でキャラクタリゼーションを行った。単結晶 X 線構造解析の結果、銅(I)をイミダゾール 2 つで挟み込んだ



C-Cu-C 結合、Cu...Cu 相互作用、Cu... π 相互作用をもった二核かご型錯体であった。これは、出発物の **Ag-1**、昨年度合成された **Au-1** と同様の構造であった。しかし、かご型二核錯体の特徴である Metal...Metal 相互作用、Metal... π 相互作用の距離が **Cu-1** では、**Ag-1**、**Au-1** よりも短いことが確認され、中心金属付近が歪んだような構造をとっていた。DMSO 中の ^1H NMR の結果、配位子前駆体で確認されたカルベン部に基づくピーク (9.50 ppm) が **Ag-1**、**Cu-1** では消失していることからカルベン部で銀(I)または銅(I)と結合していると考えられる。 ^{13}C NMR の結果、配位子前駆体で確認されたカルベン部のピーク (139.84 ppm) が **Ag-1** ではダブルダブレット (182.73 - 184.20 ppm) として確認され、**Cu-1** ではシングレット (179.04 ppm) として観測されたことからカルベン部で結合し、銀(I)から銅(I)に金属交換されたことが分かった。またこれらの NMR は、化合物が Cu^{I} (d^{10}) による反磁性であることも示している。DMSO 中の NMR の結果から、固体及び溶液中で構造を維持し、光に安定であることも確認した。抗菌活性試験の結果、**Cu-1** は、バクテリア 2 種 (グラム陽性菌) に活性を示した。この結果は **Au-1** に近いものであった。**Ag-1** が、バクテリア、酵母、カビに対して幅広く良好な活性を示したのと大きく異なっていた。抗菌活性試験の結果を、Table2. に示す。

< NHC 二核銀(I)錯体 Br 塩の合成、構造解析及び抗菌活性 >

文献²⁾を参考に配位子前駆体 $\text{H}_4\text{bbmibb}\cdot 4\text{Br}$ を合成し、メタノールに溶解し、オイルバス上で配位子前駆体 : $\text{Ag}_2\text{O} = 1 : 1$ のモル比で反応させ、かご型二核 NHC 銀(I)錯体 Br 塩 (**Ag-1 Br**) を得た(収率 : 46.5 %)。FT-IR、 ^1H 、 ^{13}C NMR、TG/DTA、CHN 元素分析、単結晶 X 線構造解析によりキャラクターゼーションを行った。単結晶 X 線構造解析の結果、中心金属間の $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 相互作用、金属と下部のフェニル基との $\text{Ag}\cdots\pi$ 相互作用 が確認された。その構造は、最も活性を示した NHC 銀(I)錯体 PF_6 塩 (**Ag-1 PF₆**) と同様の構造であった。DMSO 中の ^1H NMR の結果、配位子前駆体で確認されたカルベン部のピーク (9.38 ppm) が **Ag-1 Br** では消失していることからカルベン部で銀(I)と結合していると考えられる。 ^{13}C NMR の結果、配位子前駆体で確認されたカルベン部のピーク (182.65 - 184.66 ppm) が確認された。 ^1H 、 ^{13}C NMR で確認されたピークは **Ag-1 PF₆** と類似のピークであり、固体状態、溶液中で同様の構造、安定性を有していることが確認された。しかし、NHC 配位子前駆体は水に易溶であるが、NHC 銀(I)錯体 Br 塩は水に難溶であった。このことから、抗菌活性試験は溶解と分散の混合系での評価になった。抗菌活性試験の結果、バクテリア 4 種、酵母 2 種、カビ 2 種に対して幅広く良好な活性を示した。これは、**Ag-1 PF₆** と同様な結果であった。また、**Ag-1 PF₆** の DMSO 溶解系での抗菌活性試験を行い、水分散、分散+溶解、DMSO 溶解系での比較を行った。

< NHC を配位子とする銀(I)錯体の抗菌活性試験のまとめ >

Ag-1 PF₆ を水分散系及び DMSO 溶解系で、また **Ag-1 Br** を分散+溶解系で抗菌活性試験を行った。Table 3. に抗菌活性試験の結果を示す。全てのサンプルにおいて幅広く良好な活性を示した。3 種類の結果を比較すると良好さは、水分散 < 水分散+溶解 < DMSO 溶解という結果となった。このことから分散系で錯体粉末の表面との接触による抗菌作用よりも、錯体分子が直接菌類と相互作用するような均一系の方が良好な抗菌活性を示すと考えられる。さらに、バクテリアにのみ活性を示す **Ag-2** を DMSO 溶解系で抗菌活性試験を評価したところ幅広く良好な活性を示した。この抗菌活性試験の結果を Table 3. に示す。これらの結果から DMSO 溶解系で二核 NHC 銀(I)錯体の抗菌活性は幅広く良好になることが確認された。今後は、全く活性を示さなかった単核の NHC 銀(I)錯体 **Ag-3** についても DMSO 溶解系で抗菌活性試験を行うことで NHC 銀(I)

錯体の抗菌活性への作用の検討を行うことができると考えられる。

Table 3. Antimicrobial activities of the NHC silver (I) complexes by minimum inhibitory concentration (MIC).

Name	Ag-1 PF ₆ (水分散)	Ag-1 Br (水分散+溶解)*	Ag-1 PF ₆ (DMSO 溶解)	Ag-2 PF ₆ (水分散)	Ag-2 PF ₆ (DMSO 溶解)
Test Organism	MIC(μg/mL)				
<i>E. coli</i>	62.5	62.5	31.3	500	62.5
<i>B. subtilis</i>	62.5	62.5	31.3	1000	125
<i>S. aureus</i>	62.5	62.5	31.3	250	125
<i>P. aeruginosa</i>	125	62.5	31.3	500	125
<i>S. cerevisiae</i>	62.5	250	7.9	> 1000	31.3
<i>C. albicans</i>	31.3	31.3	15.7	> 1000	31.3
<i>A. brasiliensis</i>	125	250	31.3	> 1000	31.3
<i>P. citrinum</i>	125	250	31.3	> 1000	125

* 錯体が難溶の為、溶解と分散の混合系

< 参考文献 >

- 1) K. Nomiya, N. C. Kasuga, A. Takayama, *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, RSC, Chapter 7, 156 (2014).
- 2) R. Sakamoto, S. Morozumi, Y. Yanagawa, M. Toyama, N. C. Kasuga, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, 163, 110 – 117 (2016).
- 3) S. Zhu, R. Liang, L. Chen, C. Wang, Y. Ren, H. Jiang, *Tetrahedron Lett.*, 53, 815 – 818 (2012).
- 4) S. Zhu, R. Liang, H. Jiang, *Tetrahedron Lett.*, 68, 7949 – 7955 (2012).

- 論文 -

- 1) N. C. Kasuga, K. Nomiya, S. Matsunaga, S. Morozumi, A. Takayama, Y. Takagi, C. Inoue, K. Yanagita and R. Yoshikawa, *Science Journal of Kanagawa University*, 26, 47 – 52 (2015).
- 2) R. Sakamoto, S. Morozumi, Y. Yanagawa, M. Toyama, N. C. Kasuga, K. Nomiya, *J. Inorg. Biochem.*, 163, 110 – 117 (2016)

- 学会発表 -

- 1) 両角宗一郎、坂元亮介、力石紀子、野宮健司、日本防菌防黴学会 第 42 回年次大会 (2015 年 9 月 1 日 - 2 日)
「N-複素環カルベン (NHC) 銀(I)錯体の分子構造と抗菌活性」
- 2) 両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司、錯体化学会 第 65 回討論会 (2015 年 9 月 21 日 - 23 日)
「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」
- 3) 両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司、日本化学会 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 (2015 年 10 月 13 日 - 15 日)
「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の相間」
- 4) 両角宗一郎、坂元亮介、柳川由樹、力石紀子、野宮健司、日本化学会 第 96 春季年会 (2016 年 3 月 24 日 - 27 日)
「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」

他 4 件

種々のカウンターカチオンの二核 Zr^{IV} 含有

サンドイッチ型ポリ酸塩 (POM) を触媒とした 30 % 過酸化水素による
オレフィンのエポキシ化反応

野宮研究室

一ノ瀬 智弘

(201570049)

1. Zr^{IV} 二核錯体のカウンターカチオンの違いによる触媒活性、触媒安定性の検討

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とした 30% H₂O₂ aq. によるオレフィンのエポキシ化反応が調べられてきた。

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** : **Fig.1**)

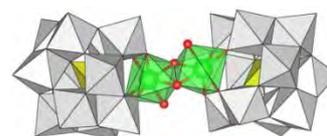


Fig.1 Zr^{IV} 二核錯体 (**Zr-2**)

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 上で進行するルイス酸触媒機構によって説明されてきた。¹⁾ 当研究室ではこれまでに種々のカウンターカチオン (Bu₄N 塩、Li 塩または Et₂NH₂ 塩) を有する **Zr-2** が合成されている。これらのカウンターカチオンの内、Bu₄N 塩と Li 塩は基質に *cis*-シクロオクテンを用いたエポキシ化反応において、活性と安定性に違いがあるとされてきた。触媒



Fig.2
[PW₁₂O₄₀]³⁻

反応 24 hr 後に回収した触媒の ³¹P NMR を測定したところ、Bu₄N 塩では **Zr-2** 由来のピーク (-12 ppm 付近) と -14.4 ppm にピークが観測され、後者のピークは Keggin 飽和型 [α-PW₁₂O₄₀]³⁻ (**Fig.2**) (不活性種) によるものとされていた。このために Bu₄N 塩は活性は高いが触媒的安定性が低いといわれている。¹⁾ 本研究では、触媒に **Zr-2**、基質に *cis*-シクロオクテンを用いたエポキシ化反応において触媒活性の違いと触媒的安定性の違いを明らかにするため、(Bu₄N 塩、Li 塩または Et₂NH₂ 塩) を有する **Zr-2** を合成し、それらを触媒に用い、基質として *cis*-シクロオクテン、酸化剤として 30 % 過酸化水素を用いてエポキシ化反応を検討した。触媒的安定性を評価するために、*cis*-シクロオクテンと 30% 過酸化水素の 24 hr 反応後に、基質 *cis*-シクロオクテンと酸化剤 30% 過酸化水素を再添加して活性の変化を調べた。(Table 1)

Table 1. **Zr-2** を触媒に用いた *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応

	TON of cycloocteneoxide formed		yield (%) of cycloocteneoxide	
	after 24hr		after 24hr	
	1st reaction	after re-addition of substrate and oxidant	1st reaction	after re-addition of substrate and oxidant
Bu ₄ N- Zr-2	193.9	437.1	50.4	56.8
Li- Zr-2	229.8	436.6	59.7	56.7
Et ₂ NH ₂ - Zr-2	228.4	438.7	59.3	57.0

Reaction conditions : catalyst 0.02 mmol, substrate 7.70 mmol, 30% H₂O₂ aq. 9.79 mmol, solvent CH₃CN 30 mL, under air, at r.t., MAX TON = 385 or 770

いずれのカウンターカチオン (Bu_4N 塩、 Li 塩または Et_2NH_2 塩) を用いた反応においても 24 hr 後に大きな活性の低下はみられなかった。また、24 hr 後に基質と酸化剤を再添加した反応においても、どのカウンターカチオン (Bu_4N 塩、 Li 塩または Et_2NH_2 塩) を有する **Zr-2** も 48 hr までに活性の差はみられなかった。カウンターカチオンによる活性の影響はなく、**Zr-2** の触媒的安定性は高いと考えた。

一方、触媒に **Zr-2** Bu_4N 塩、基質に *cis*-シクロオクテンを用いた触媒反応の 24 hr 後に回収したサンプルの ^{31}P NMR から、**Zr-2** 由来のピーク (-11.9 ppm)、end-on 配位種又はオレフィン配位種由来のピーク (-12.4 ppm)、Keggin 飽和型由来とされているピーク (-14.3 ppm) が観測された。 Li 塩の触媒反応後はサンプルが吸湿性を有するためサンプルの回収ができていない。しかし、 Li 塩と H_2O_2 aq. の反応の ^{31}P NMR による追跡結果から、 Bu_4N 塩で観測されていた -14.4 ppm 付近のピークは観測されなかった。²⁾ **Zr-2** Et_2NH_2 塩も、 Et_2NH_2 塩と H_2O_2 aq. の反応の ^{31}P NMR による追跡結果から、 Bu_4N 塩で観測されていた -14.4 ppm 付近のピークが -14.3 ppm に観測された。これらのことから、有機カチオン種と Li 塩では触媒機構が異なるといえる。Keggin 飽和型はオレフィンのエポキシ化に対して不活性種である。-14.4 ppm 付近にピークがみられる Bu_4N 塩および Et_2NH_2 塩と、ピークがみられない Li 塩で活性に差がみられなかったことから、-14.4 ppm のピークは Keggin 飽和型 (不活性種) ではなく活性種と思われる。そこで、-14.4 ppm のピークは **Zr-2** の構造から Zr を半分に別けた構造の Zr^{IV} 一置換体 “[$\alpha\text{-PW}_{11}\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_{39}$] $^{5-}$ ” (**Zr-1**) またはそのペルオキシ種が活性種であると考えた。(Fig.3) たとえば、バナジウム一置換体タングストポリ酸塩の [$\alpha\text{-PW}_{11}\text{VO}_{40}$] $^{4-}$ は Keggin 飽和型に近い位置 (-14.6 ppm 付近) にピークがみられている。³⁾

Zr-2 Bu_4N 塩を触媒に用いたエポキシ化反応においては、系中に **Zr-2** および **Zr-1** のペルオキシ種が活性種となってエポキシ化反応が進行していると考えた。

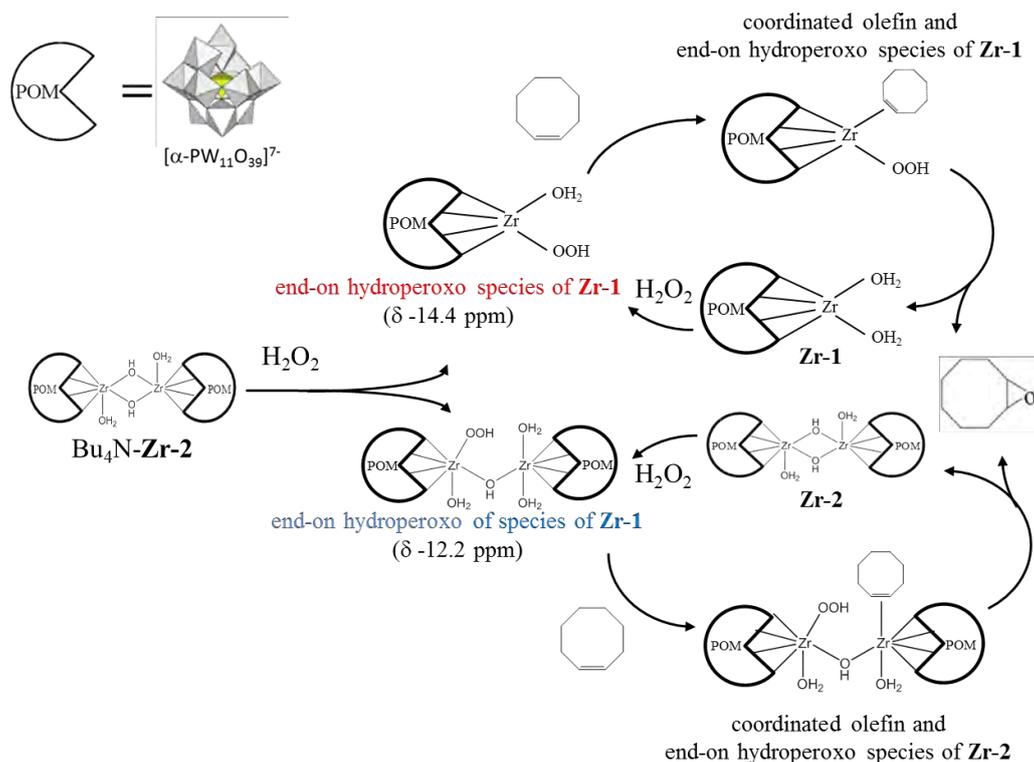


Fig.3. **Zr-2** Bu_4N 塩による反応機構

2. 二核 Zr^{IV} 含有サンドイッチ型ポリ酸塩, Ti^{IV} 三置換体 dimer 又は Venturello 錯体を触媒とした 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

2-1. 基質にマレイン酸 (*cis*-体)、フマル酸 (*trans*-体) を用いたエポキシ化反応

ポリ酸触媒は触媒反応に様々な選択性を有しており、**Zr-2** を触媒としたオレフィンのエポキシ化において、*trans*-, *cis*-を有する基質を用いて *trans*-, *cis*-選択性が観測されている。⁴⁾ **Zr-2** による触媒反応では二核錯体中の Zr 上で進行するルイス酸触媒機構が考えられたが、Ti^{IV} を含有したポリ酸塩 Ti^{IV} 三置換体 dimer [(α -1,2,3-PW₉Ti₃O₃₇)₂O₃]¹²⁻ (**Ti-3** : **Fig.4**) による触媒反応は、**Ti-3** と H₂O₂ *aq.* が反応して hydroperoxo 種が形成され、ラジカル機構で反応が進行していると考えられている。⁵⁾ 本研究では *trans*-, *cis*-体基質のエポキシ化について、**Zr-2** Bu₄N 塩又は Li 塩, **Ti-3** Bu₄N 塩, および分子中に 8 つのペルオキシ基を有し、ラジカル機構で進むとされている Venturello 錯体 [PO₄{WO(O₂)₂}₄]³⁻ Bu₄N 塩 (**Venturello** : **Fig.5**)⁶⁾ を触媒とし、30% 過酸化水素による基質にマレイン酸 (*cis*-体)、フマル酸 (*trans*-体) を用いたエポキシ化反応を行った。(Table 2)

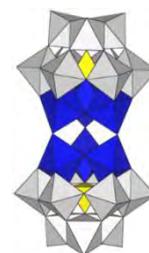


Fig.4

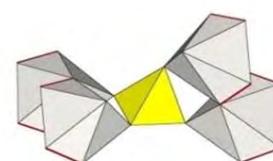
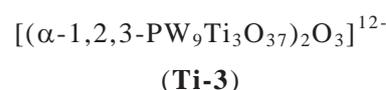


Fig.5



Table 2. マレイン酸 (*cis*-体)、フマル酸 (*trans*-体) を用いたエポキシ化反応

Catalysts	Zr-2 Bu ₄ N 塩		Zr-2 Li 塩		Ti-3 Bu ₄ N 塩		Venturello Bu ₄ N 塩	
Substrates	<i>trans</i> -体 ^{a)}	<i>cis</i> -体 ^{c)}	<i>trans</i> -体 ^{a)}	<i>cis</i> -体 ^{c)}	<i>trans</i> -体 ^{a)}	<i>cis</i> -体 ^{c)}	<i>trans</i> -体 ^{b)}	<i>cis</i> -体 ^{c)}
Total TON	trace	55.2	trace	17.6	trace	0.7	trace	4.0
Total yield	trace	39.5	trace	12.7	trace	0.5	trace	2.9
<i>trans</i> : <i>cis</i> ratio	-	0 : 100	-	0 : 100	-	8 : 92	-	0 : 100

Reaction conditions : catalyst *ca.* 0.8 μ mol, substrates maleic acid and fumaric acid 112 μ mol, 30% H₂O₂ *aq.* 0.20 mmol, under air, at r.t., after 24hr.

a) solvent 35:20 (v/v) CD₃OD/CD₃CN 550 μ L, b) solvent 40:15 (v/v) CD₃OD/CD₃CN 550 μ L, c) solvent CD₃CN 550 μ L, Analysis of oxidation products : ¹H NMR

触媒に **Zr-2** Bu₄N 塩、**Zr-2** Li 塩、**Ti-3** Bu₄N 塩又は **Venturello** Bu₄N 塩、基質にマレイン酸 (*cis*-体)、フマル酸 (*trans*-体) を用いたエポキシ化反応において *cis*-体基質から *cis*-体エポキシドが主生成物として生成し、*trans*-体基質からはほとんどエポキシドの生成を確認できなかった。このことから、ルイス酸触媒機構とラジカル機構の違いは顕著にみられなかった。ルイス酸触媒機構に関しては *trans*-体基質より *cis*-体基質が高い活性を示した。触媒への基質の配位しやすさと関連していると考えられる。*trans*-体基質はカルボキシル基が同一方向に並んでおらず、触媒の活性点に配位しにくいことから活性がほとんどなかったと考えられる。一方、*cis*-体基質が活性を示す理由は、基質のカルボキシル基が同一方向に並んでおり、カルボキシル基とは反対側からの配位が起こりやすいことから *cis*-体基質が高い活性を示したと考えた。ラジカル機構に関しては、hydroperoxo 種と基質の反応性

が官能基の影響を受けていると考えられる。

触媒に **Zr-2** Bu₄N 塩、基質にマレイン酸を用いた反応の収率は 39.5 % であり、**Zr-2** Li 塩を触媒に用いた反応の収率 12.7 % よりも高い活性を示した。この活性の差は Bu₄N 塩を用いた際の反応機構が関係している。Bu₄N 塩を用いた際に ³¹P NMR で観測された -14.4 ppm のピークは **Zr-1** 由来のピークであり、Li 塩ではそういうものが観測されていない。この Zr^{IV} 一置換体の構造がマレイン酸のエポキシ化反応において高い活性を示したことと関係している。**Zr-1** “[α-PW₁₁Zr(H₂O)_nO₃₉]⁵⁻” の Zr-サイトはポリ酸部位の嵩高さの影響を受けにくい、**Zr-2** “[{α-PW₁₁O₃₉Zr(μ-OH)(H₂O)}₂]⁸⁻” の Zr-サイトはポリ酸部位の嵩高さの影響を受けるので、**Zr-2** の Zr-サイトへの基質の配位を妨げやすいと考えられる。これらのことから、マレイン酸 (*cis*-体) を基質に用いたエポキシ化反応において、Li 塩よりも高い活性を示したと考えた。

<参考文献>

- 1) H. Aoto, K. Matsui, Y. Sakai, T. Kuchizi, H. Sekiya, H. Osada, T. Yoshida, S. Matsunaga and K. Nomiya, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **394**, 224 (2014).
- 2) 青戸宏樹 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2013).
- 3) P. J. Domaille et al., *Inorg. Synth.*, **27** 96 (1990).
- 4) 松井敬祐 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻修士論文 (2015).
- 5) C. N. Kato, S. Negishi, K. Yoshida, K. Hayashi and K. Nomiya, *Appl. Catal. A:General*, **292**, 97 (2005).
- 6) C. Aubry, G. Chottard, N. Platzler, J-M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet and H. Ledon, *Inorg. Chem.*, **30**, 4409 (1991).

<学会発表>

1. 一ノ瀬智弘, 松井敬祐, 野宮健司
錯体化学会第 65 回討論会 Abstr. 1PF-05 (2015 年 9 月、奈良女子大学)
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
2. 一ノ瀬智弘, 松井敬祐, 野宮健司
第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 Abstr. P4-023 (2015 年 10 月、タワーホール船堀)
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
3. 一ノ瀬智弘, 小峰浩也, 野宮健司
錯体化学会第 66 回討論会 Abstr. 2PF-23 (2016 年 9 月、福岡大学 七隈キャンパス)
種々のカウンターカチオンによる二核 Zr(IV)含有ポリ酸塩を触媒とした過酸化水素による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応と触媒的安定性
4. 一ノ瀬智弘, 小峰浩也, 野宮健司
第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 Abstr. P3-015 (2016 年 11 月、タワーホール船堀)
30% 過酸化水素水による *cis*-シクロオクテンのエポキシ化反応の触媒的安定性に対する二核ジルコニウム(IV)含有ポリ酸塩触媒の相手カチオンの効果

(他 2 件)

ビスオキサゾリンを配位子とする固定化錯体触媒の開発

引地研究室

酒巻 健吾 (工学研究科応用化学専攻 201570108)

【背景・目的】

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、液相均一系錯体触媒と比較して再利用が容易であり、反応活性点周囲の環境の制御により新たな機能の発現が期待できることから、活発に研究されている。当研究室では、担持量を制御したアジド基修飾メソポーラスシリカ(SBA-N₃)担体に、錯体触媒の支持配位子をクリック反応により固定することで固定化錯体触媒を開発してきた。そして、固体表面上の配位子密度の違いによって担体表面に形成される錯体の構造および触媒性能が異なることを明らかにした¹⁾。

ところで、光学活性メチレンビスオキサゾリン(BOX, Figure 1)を支持配位子とした金属錯体は、様々な合成反応の触媒として利用されている。しかし、それらは通常液相均一系での反応に用いられ、触媒の回収・再利用が困難である。そのため、ブリッジヘッド部位 Y にリンカーとなる置換基を導入し、固体担体に BOX を固定する試みがいくつかなされているが²⁾、配位子密度を制御した BOX 固定化錯体の開発はまだなされていない。本研究では、

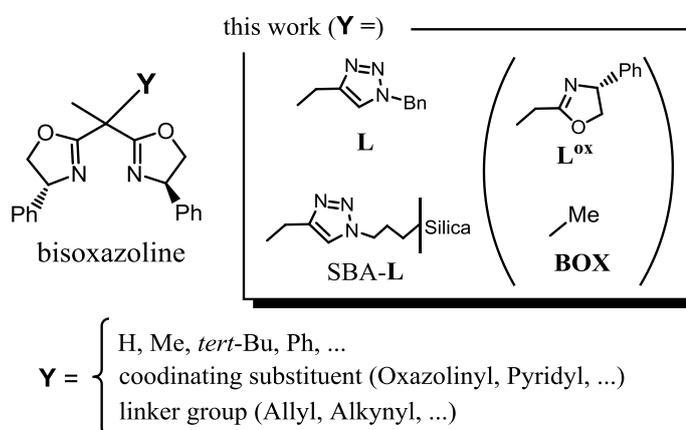


Figure 1 ビスオキサゾリン配位子

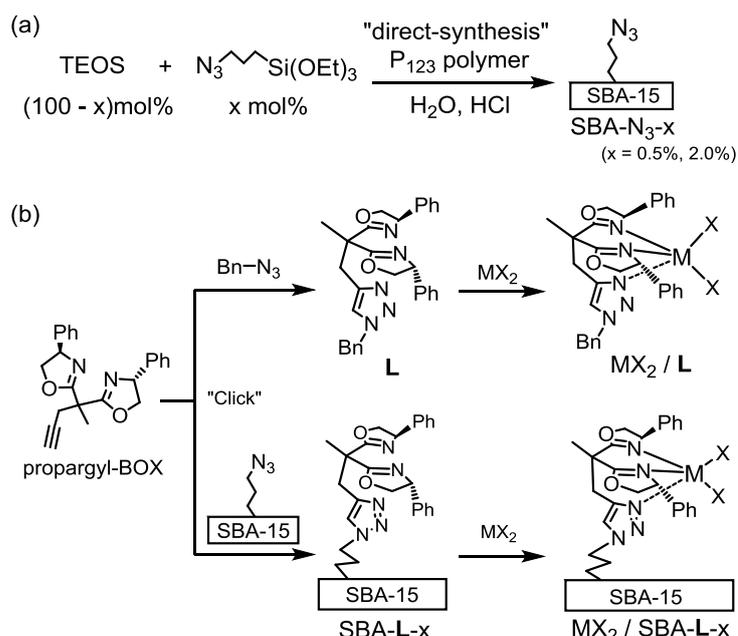
SBA-N₃を担体に用いてクリック反応により BOX を固定化することで、配位子密度を制御したビスオキサゾリン固定化錯体触媒の開発を試みた。クリック反応の結果生じるトリアゾリル基はそれ自身が配位基となり得るため、触媒活性の制御因子となることが期待される。一般に固体担体上に形成された錯体種の分子構造を直接観察することは困難である。そこで本研究では、担体上に構築される触媒活性点 SBA-L 錯体の均一系モデルとみなせる、トリアゾリル基含有ビスオキサゾリン(L)錯体について、アルケン不斉シクロプロパン化反応および *m*CPBA を酸化剤としたアルカン酸化反応における触媒性能を比較検討することで、担体上に形成された錯体種の構造について考察した。また、トリアゾリル基部位がアルカン酸化触媒活性に及ぼす影響を調査するために、ブリッジヘッド部位 Y にトリアゾリル基とは異なる置換基を有する L 誘導体(BOX, L^{ox})を配位子とした均一系 Ni(NO₃)₂ 錯体についても同様にアルカン酸化活性を検討した。

【実験および結果と考察】

① 不均一系固定化錯体 MX₂/SBA-L-x および均一系モデル錯体 MX₂/L の合成

はじめに既報³⁾に倣って、TEOS とアジドプロピルトリエトキシシラン(APTES)の直接合成における原料の仕込み比(TEOS : APTES = 100-x : x mol%)を調整することで、アジド基担持量を制御した SBA-15 型メソポーラスシリカ SBA-N₃-x (x = 0.5, 2.0%)を合成した(Scheme 1(a))。

SBA-N₃-x と、オキサゾリン環 4 位にフェニル基を導入した propargyl 基含有ビスオキサゾリン (propargyl-BOX) を、Cu(I) 錯体触媒存在下でクリック反応により連結することでビスオキサゾリン固定化シリカ SBA-L-x を合成した。均一系モデル配位子 **L** は、propargyl-BOX と benzyl azide (Bn-N₃) のクリック反応により合成した。これらの配位子に Cu 金属塩 (Cu(OTf)₂) または Ni 金属塩 (Ni(OAc)₂, Ni(NO₃)₂, NiCl₂) を作用させることで、不均一系固定化錯体触媒 MX₂ / SBA-L-x (MX₂ = Cu(OTf)₂, Ni(OAc)₂, Ni(NO₃)₂) およ



Scheme 1 均一系および不均一系錯体触媒の合成

び均一系モデル錯体 MX₂ / **L** (MX₂ = Cu(OTf)₂, Ni(OAc)₂, Ni(NO₃)₂, NiCl₂) を合成した (Scheme 1(b)).

均一系モデル錯体 MX₂ / **L** は、ESI⁺-MS スペクトルにおいて、対応する金属錯体に帰属される分子イオンピークを与え、M : **L** = 1 : 1 の組成からなる錯体であることを確認した。Cu(OTf)₂ / **L** については単結晶化に成功し、その結晶構造を明らかにした (Figure 2)。配位ポリマーを形成しているものの、トリアゾリル基が金属に対する配位能を有することが確認された。

また、不均一系固定化錯体 MX₂ / SBA-L-x に関して、金属固定量と配位子固定量の比は、配位子密度が低い x

= 0.5 % のものと密度が高い x = 2.0 % のものとは異なっていた (Table 1)。これは、ビスピリジルメチルアミン配位子固定化錯体において報告されているように¹⁾、配位子密度の違いによって形成されやすい錯体種が異なる可能性を示している (Figure 3)。

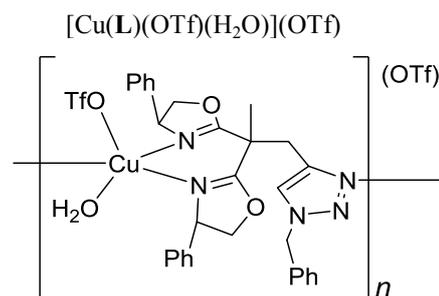


Figure 2 Cu(OTf)₂ / **L** の構造

Table 1 SBA-L-x の配位子 (**L**) 担持量と金属固定量の相関

x(%)	L loadings (mmol/g)	MX ₂ ·nH ₂ O	Metal loadings (mmol/g)	M / L
0.5	0.061	Cu(OTf) ₂	0.063	1.0
2.0	0.152	Cu(OTf) ₂	0.070	0.46
0.5	0.061	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.052	0.85
2.0	0.152	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.102	0.67
0.5	0.047	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.041	0.88

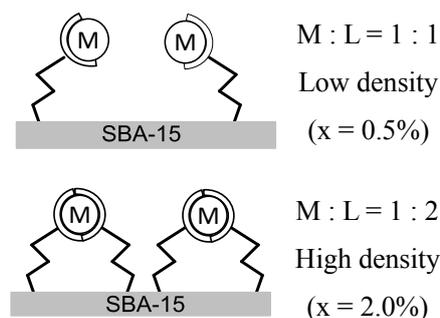
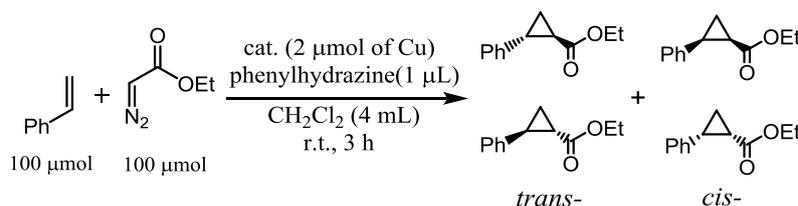


Figure 3 担体上の推定錯体種

② Cu(I)錯体によるスチレンの不斉シクロプロパン化反応

SBA-L-x の担体上にビスオキサゾリン錯体が形成していることを確認するために、テスト反応としてスチレンの不斉シクロプロパン化を行った (Table 2)。Cu(II)触媒は *in situ* で phenylhydrazine により Cu(I) に還元したものを触媒反応に用いた。均一系錯体 Cu(OTf)₂ / **L** において、高収率で反応が進行した (Table 2, entry 1)。一方、不均一系錯体 Cu(OTf)₂ /

Table 2 スチレンの不斉シクロプロパン化反応



entry	ligand	product (μmol)		trans-/cis-	ee (%)	
		trans-	cis-		trans-	cis-
1	L	70	29	2.4	62	56
2	SBA-L-0.5	6.6	3.0	2.2	40	47
3	SBA-L-2.0	12	6.0	2.0	22	19

SBA-L-x (x = 0.5, 2.0%) は、低活性ながら均一系錯体と同様に *trans* 体生成物を優先的に与え、かつ反応は立体選択的に進行した (entry 2, 3)。これらの結果は、担体表面にキラルビスオキサゾリン配位子が固定されていることを示唆している。

③ Ni 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

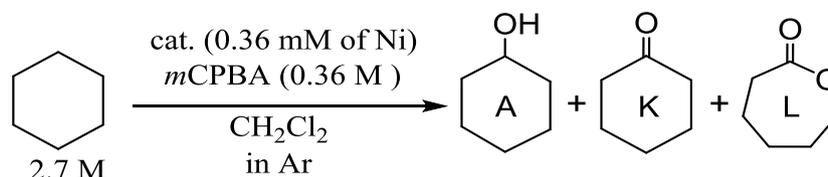
シクロヘキサンをモデル基質として、Ni 錯体触媒の *m*CPBA を酸化剤としたアルカン酸化反応に対する活性を検証した (Table 3)。

35 °C において、検討した錯体種は均一系、不均一系を問わずいずれも触媒活性を示した (Table 3, entry 1-6)。また、いずれの錯体においても時間経過と共に大幅なアルコール選択性の低下を伴うことから、生成したアルコールの逐次酸化が進行することが判明した。均一系錯体 Ni(OAc)₂ / **L** および NiCl₂ / **L** は同程度の触媒活性を示した (Table 3, entry 1, 3)。一方で、Ni(NO₃)₂ / **L** は反応開始から 1 時間後では低活性であった (entry 2)。これらの錯体において見られる初期活性の差は、*m*CPBA イオンと OAc や NO₃ イオンとの配位子交換のしやすさに起因していると考えられる。不均一系錯体 Ni(OAc)₂ / SBA-L-x について、x = 0.5 % のものと x = 2.0 % のものを比較すると、0.5 % の方が高活性であった (entry 4, 5)。この結果は、かさ高い Ph 置換基を持つ BOX 配位子固定化錯体においても、配位子密度の制御によって担体上の錯体種および触媒性能を制御できることを示唆している。M : L = 1 : 1 の組成からなる均一系錯体 NiX₂ / **L** と不均一系錯体 NiX₂ / SBA-L-0.5 (X = OAc, NO₃) の触媒活性を比較すると、Ni(OAc)₂, Ni(NO₃)₂ 錯体ともに不均一系錯体の方が高活性であった (entry 1 vs 4, 2 vs 6)。特に、Ni(NO₃)₂ 錯体において違いが顕著に見られた。これは、固体担体上に形成される錯体の配位構造が均一系錯体と異なる可能性などがあることを示している。

そこで、3 つ目の配位座となるトリアゾリル基部位が触媒反応に及ぼす影響を明らかにするために、ビスオキサゾリンのブリッジヘッド部位 Y に **L** とは異なる置換基を持つ **L**^{ox} (BOX, **L**^{ox}; Figure 1) を配位子とした均一系 Ni(NO₃)₂ 錯体触媒について、室温下における触媒活性を比較検討した (Table 3, entry 7-9)。Y に配位性置換基であるオキサゾリニル基を有する **L**^{ox} (entry 8) と非配位性置換基のメチル基を有する **BOX** (entry 9) が同程度の活性であることから、**L**^{ox} からなる Ni(NO₃)₂ 錯体に関して、Y 部位は金属中心に配位しておらず、反応に影響を及ぼしていないことが示唆された。一方で、**L** からなる錯体が低活性であるのは (entry 1)、Cu(OTf)₂ / **L** 錯体 (Figure 2) のように

トリアゾリル基が架橋配位することで、*m*CPBA が金属中心に接近し難い環境が形成されている可能性が考えられる。以上の結果より、Ni(NO₃)₂ / SBA-L-0.5 が均一系錯体 Ni(NO₃)₂ / L よりも高活性であった理由は、担体上では配位子が高分散化されて孤立しているためにトリアゾリル基が架橋配位することは不可能であり、そのため Ni(NO₃)₂ / L^{ox} や Ni(NO₃)₂ / BOX と同様に 2 座キレート配位子錯体が構築されているためと推測される。

Table 3 *m*CPBA を酸化剤としたシクロヘキサン酸化反応(35 °C, 1 h)



entry	cat.	time (h)	temp. (°C)	TON ^{a)}			A / (K + L)
				A	K	L	
1	Ni(OAc) ₂ / L	1	35	159	0.7	2.3	53.6
2	Ni(NO ₃) ₂ / L	1	35	28	0.5	n.d.	55.4
3	NiCl ₂ / L	1	35	172	1.3	2.2	48.4
4	Ni(OAc) ₂ / SBA-L-0.5	1	35	219	2.0	5.8	28.2
5	Ni(OAc) ₂ / SBA-L-2.0	1	35	79	0.4	1.0	57.8
6	Ni(NO ₃) ₂ / SBA-L-0.5	1	35	134	1.1	2.2	40.9
7	Ni(NO ₃) ₂ / L	3	r.t.	14	0.1	0.3	35.0
8	Ni(NO ₃) ₂ / L ^{ox}	3	r.t.	135	0.6	2.4	45.0
9	Ni(NO ₃) ₂ / BOX	3	r.t.	138	0.5	1.1	86.3

a) TON = [product] / [Ni]

[参考文献]

- 1) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1191.
- 2) H. Albuquerque, L. Carneiro, A. P. Carvalho, J. Pires, A. R. Silva, *Polyhedron*, **2014**, *79*, 315.
- 3) J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (44), 14360.

[学会発表]

- (1)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 48 回酸化反応討論会、2015 年 11 月(京都)
- (2)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」日本化学会第 96 回春季年会、2016 年 3 月(京都)
- (3)酒巻 健吾, 中澤 順, 引地 史郎「ビスオキサゾリンを配位子とする固定化錯体触媒の開発」第 66 回錯体化学討論会、2016 年 9 月(福岡)
- (4)酒巻 健吾, 中澤 順, 引地 史郎「ビスオキサゾリンを配位子とする固定化錯体触媒の開発」第 49 回酸化反応討論会、2016 年 11 月(徳島)
- (5)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」 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 2015(Honolulu)

1. 緒言

レニウム (Re) 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などとして使用されているが、レアメタルの中で地殻存在量が最も少ない金属である。Re は主に輝水鉛鉱 (モリブデン (Mo) 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、再結晶やイオン交換樹脂等で回収し、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い、環境負荷の高い排水が発生する等の問題がある。このため、水中から Re 成分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た。

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来た。これまでに電子供与剤として 2-プロパノールを用いることで 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-プロパノール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された後に 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反応を行った。その結果、電子供与剤に 2-プロパノールを用い、 ReO_4^- 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で、誘導期間が消失し、短時間で効率的に水中の Re を沈殿として回収できることが分かった。また、Mo およびタングステン (W) 共存液を用いた反応を行ったところ、本方法を用いることで共存液中から Re を選択的に分離回収することも可能であることが明らかとなった。²⁻³⁾

2. 実験方法

反応は KReO_4 (10.4 mM)、 NaClO_4 (0.10 M)、2-PrOH (0.50 M)、アセトン (0~12.0 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 (ICP - AES) で、沈殿を ICP - AES、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線回折法 (XRD) で分析した。Mo および W との共存させた反応はアセトン 9.00 mM の存在下で K_2MoO_4 (10.4 mM) または $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.4 mM) を用いて行った。また、試料溶液の pH の調整は HCl aq または NaOH aq を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1 アセトン添加の効果

図 1 にアセトンを添加していない場合と 9.00 mM 添加した場合の水中の ReO_4^- 濃度の光照射時間依存性を示す。アセトンを添加していない場合、 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 9.00 mM を添加した場合、 ReO_4^- 濃度は 6 時間後には検出限界以下となった。この 6 時間反応では水中の Re の 94.7% を沈殿として分離回収す

ることができた。

この反応系においてアセトンがどのような役割を果たしているかを調べるために、 ReO_4^- (1.0 mM) のみ、 ReO_4^- (1.0 mM) + アセトン (9.0 mM)、 ReO_4^- (1.0 mM) + アセトン (9.0 mM) + 2-プロパノール (0.50 M) の3つの溶液のUVスペクトルを測定した。その結果、図2に示したようにアセトンを添加することで、溶液のUVスペクトルは長波長側にシフトした。また、図3、図4に示した ReO_4^- (1.0 mM) のみ、 ReO_4^- (1.0 mM) + アセトン (9.0 mM) の溶液の時間分解発光スペクトルから、アセトンを添加した場合には発光強度が増加していることが分かった。これらのことより、アセトンが水中の ReO_4^- と錯体を形成した結果、より多くの光を吸収し、溶液中の励起状態の ReO_4^- が増加して反応が早く進行したのではないかと考えられる。

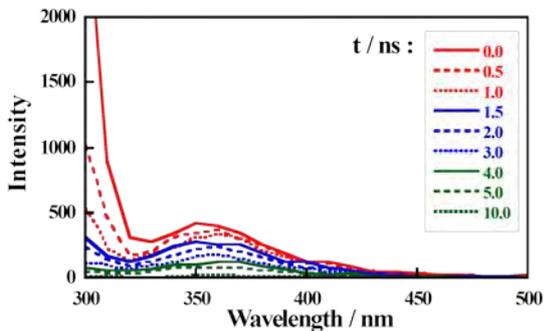


図3. ReO_4^- (1.0 mM) のみの溶液の時間分解発光スペクトル

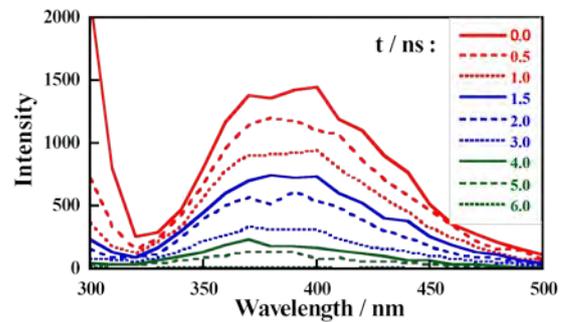


図4. ReO_4^- (1.0 mM) + アセトン (9.0 mM) の溶液の時間分解発光スペクトル

アセトンを添加することで短時間かつ効率的に水中の Re を沈殿として回収できることが分かったので、次にアセトンの添加量による反応の進行速度への効果を検討した。図5にアセトンの初期濃度を変えて反応させた場合の水中の ReO_4^- 濃度の照射時間依存性を示す。アセトンを 9.00 mM 添加して反応させた場合、6 時間で水中の ReO_4^- は検出限界以下となった。しかし、それよりもアセトンの初期濃度が小さい場合には 6 時間後も ReO_4^- が一部残存しており、アセトンの初期濃度が小

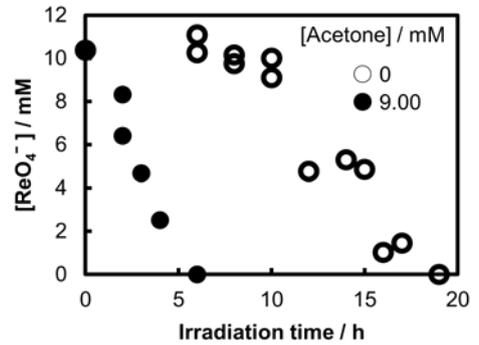


図5. 水中の ReO_4^- 濃度の照射時間依存性 (ReO_4^- 初期濃度 10.4 mM)

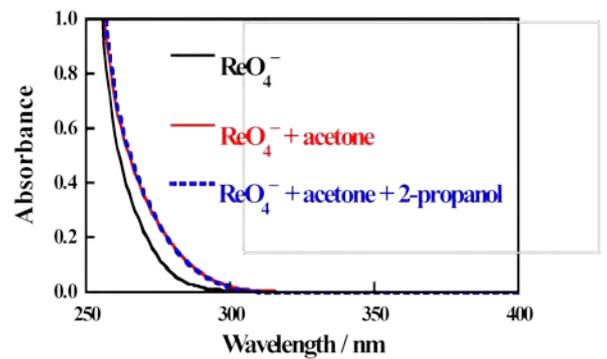


図6. 各溶液のUVスペクトル

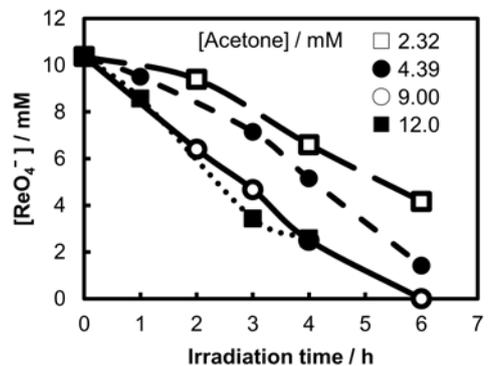


図7. 水中の ReO_4^- 濃度の照射時間依存性 (ReO_4^- 初期濃度 10.4 mM)

くなるほど ReO_4^- 残存濃度は大きくなった。一方、アセトンの初期濃度が 9.00 mM よりも大きい場合は、9.00 mM のアセトンを添加した場合とほぼ同じ速度で ReO_4^- は水中から除去された。これらのことから、一定濃度以上のアセトンを添加して反応を行うことにより、水中の ReO_4^- を効率的に除去できることが分かった。また、本実験では ReO_4^- 初期濃度 (10.4 mM) と同程度以上のアセトン初期濃度 (9.00 mM と 12.0 mM) の場合に最も効率よく水中の ReO_4^- を除去できていたことから、水中の ReO_4^- を効率よく除去するためには、 ReO_4^- 初期濃度と同程度以上のアセトンが必要であると考えられる。そしてこの結果より、前述したアセトンと ReO_4^- の錯体は 1 : 1 で結合していると予想される。

3-2 Mo 共存液中からの Re の回収

図 6 に Re と Mo の共存液を用いて反応させた場合の水中の総 Re 濃度と総 Mo 濃度の光照射時間依存性を示す。6 時間後には Re 成分はほとんどが水中から除去されたのに対し、Mo 成分は大部分が残存した。また、この 6 時間反応では水中の Re の 92.6% を沈殿として回収することができた。このとき、Mo 回収率は 10.5% であった。しかし、本研究では Re と Mo を同量含んだ溶液を用いて反応を行ったが、実際の精錬プロセスで Re を水中に捕集した場合には、Mo の大部分は取り除かれていること、Re 合金は製造時に Mo を添加すること等の理由から少量の Mo が含有していたとしても大きな問題にはならないと考えられる。さらに、回収した沈殿を再び溶解して再反応させることにより、より Re の純度を高めることが可能である。これらのことから、本方法を用いることで、Re と Mo が共存していても Re を選択的かつ高効率に回収できると言える。

6 時間反応における水中の総 Re 濃度および総 Mo 濃度の pH 依存性を図 7 に、沈殿中の総 Re

量および総 Mo 量の pH 依存性を図 8 に示す。中性から塩基性条件 (pH 6.3~12.5) の反応では、Re はほとんどが水中から除去され、90% 以上が沈殿として回収された。一方で、Mo は、残存率が 90% 以上と大部分が水中に残存し、沈殿としての回収率は 11% 以下であった。酸性条件 (pH 1.9~4.7) の反応では、Re は 98% 以上が水中に残存した。一方で、Mo は pH 1.9~2.3 では 87% 以上が水中に残存していたが、pH 3.0~4.7 では一部水中から除去された。また、pH 1.9~2.3 の反応では反応後、溶液が青黒く変色したが、Re も Mo もほとんどが水中に残存しており、沈殿は生成されなかった。これらの結果から Re と Mo が共存している

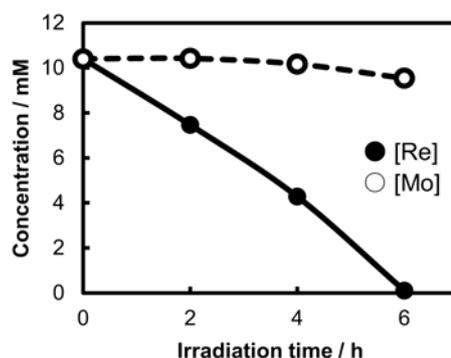


図 6. 水中の総 Re 濃度および総 Mo 濃度の光照射時間依存性 (ReO_4^- 初期濃度 10.4 mM、 MoO_4^{2-} 初期濃度 10.4 mM)

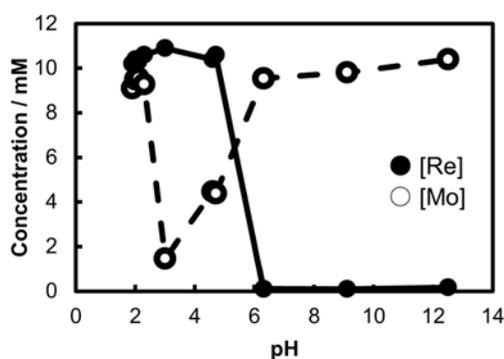


図 7. Mo 共存液を用いた 6 時間反応における水中の総 Re 濃度および総 Mo 濃度の pH 依存性 (ReO_4^- 初期濃度 10.4 mM、 MoO_4^{2-} 初期濃度 10.4 mM)

場合には、中性から塩基性条件下で反応させることで、Re を水中から選択的かつ高効率に回収できることが分かった。

pH 3.0 の Mo 共存液を用いた反応で回収した Mo を多く含む沈殿は XPS と XRD で分析を行ったところ、この沈殿中で Re および Mo は共に 6 価として存在していると推測され、沈殿がアモルファスであることが分かったが、化合物を同定するまでには至らなかった。

3-3 W 共存液中からの Re の回収

図 9 に W 共存溶液を用いた 6 時間反応における水中の総 Re 濃度および総 W 濃度の pH 依存性を示す。pH 7.0~12.0 の条件では Re はほとんど水中から除去されたのに対し、W は 94%以上が水中に残存した。pH 6.1 の反応では水中の Re 残存率が 87.8%、W 残存率が 51.8%となり、W が一部水中から除去される結果となった。pH 2.2~3.6 の反応では Re と W のどちらも残存率が 80%以上と大部分が水中に残存していた。pH 1.5 の反応では Re 残存率が 22.7%、W 残存率が 43.4%となり、Re および Mo がどちらも一部水中から除去され

ていた。また、pH 1.5 と 7.0 の反応で回収された沈殿を分析したところ、pH 1.5 の場合は Re 回収率が 90.8%、W 回収率が 58.9%となり、pH 7.0 の反応で回収された沈殿は Re 回収率が 94.8%、W 回収率が 12.5%となった。これらの結果から、Re と W が共存している場合には、塩基性条件下で反応させることで、Re を水中から選択的かつ高効率に回収できることが分かった。

4. 結論

電子供与剤に 2-プロパノールを用い、 ReO_4^- 初期濃度と同程度のアセトンを添加することで短時間かつ高効率に水中の Re を沈殿として回収することができた。また、本方法を用いることで、Re と Mo および W の共存液中から Re を選択的に分離回収することも可能であることが分かった。

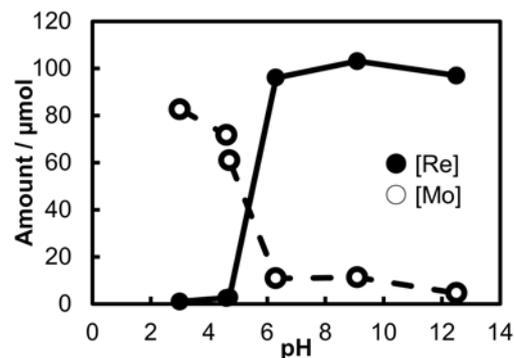


図 8. Mo 共存液を用いた 6 時間反応における沈殿中の総 Re 濃度および総 Mo 濃度の pH 依存性 (ReO_4^- 初期濃度 10.4 mM、 MoO_4^{2-} 初期濃度 10.4 mM)

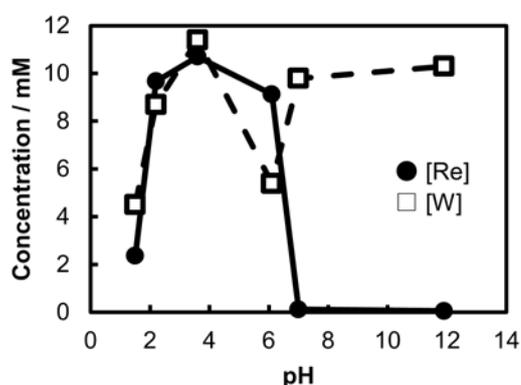


図 9. W 共存液を用いた 6 時間反応における水中の総 Re 濃度および総 W 濃度の pH 依存性 (ReO_4^- 初期濃度 10.4 mM、 WO_4^{2-} 初期濃度 10.4 mM)

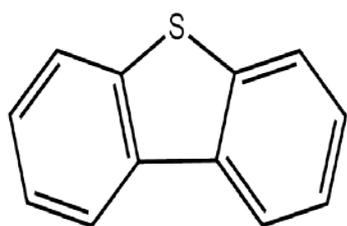
学術論文：1) H.Hori, Y. Yoshimura, T. Otsu, T. Kume, Y. Mitsumori, S. Kutsuna, K. Koike, Sep. Purif. Technol. 156 (2015) 242-248

学会発表：2) 大津、堀、2015 年光化学討論会（大阪）2P088

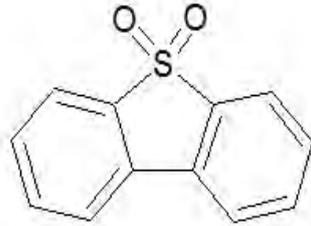
3) 大津、堀、第 50 回日本水環境学会（徳島）3C-11-2

1. 緒論

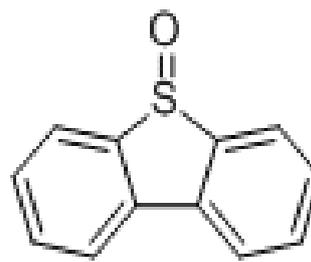
硫黄化合物を含んだ物質から硫黄分を除去する操作を脱硫という。原油には一般に硫黄化合物が必ずといってよいほど含まれている。その量は原油の産地によって異なるが、0.1～4重量%程度である。したがって、原油から蒸留により分離された各留分にも硫黄化合物は存在し、重質留分ほど多いのが一般的である。石油中に含まれている硫黄化合物は硫化水素、メルカプタン、硫化物、二硫化物、チオフェン類などであり、これら以外に構造不明の化合物が相当含まれていて、沸点が高くなるほど複雑な構造となっている。石油中に硫黄化合物が存在すると、悪臭の発生、触媒被毒などの要因になるばかりでなく、硫黄化合物の燃焼生成物である亜硫酸ガスが大気汚染物質の一つであるため、石油の脱硫は今や石油精製業の大きな使命となっている。石油の脱硫はLPG、ガソリンから重油、潤滑油に至る広い範囲に適用される。脱硫法としては、アルカリ洗浄法、溶剤脱硫法、接触脱硫法、ガス化脱硫法などがあり、各油種によりそれぞれ適応した脱硫法を採用するが、水素気流中で水素化処理による接触脱硫法が発達し、ガソリン、灯・軽油、重油および潤滑油の各油種にわたって広く適用され、現在の脱硫法の主流を成している。この水素化脱硫反応(HDS法)は、高温・高圧という厳しい反応条件を必要とし、また4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのようなアルキル置換基を有するDBT類に対してそれらが持つ立体障害により脱硫が困難である。さらに深度脱硫領域においては、硫黄濃度の低下に伴う硫化水素の阻害効果から脱硫活性の低下を引き起こす。そこで、今後の厳しい硫黄分濃度規制に対抗するために、現行のHDS法に替わる新しい軽油新規深度脱硫法の開発が急務となっている。このため、アセトニトリルやイオン液体を抽出溶媒とし、ポリオキシメタレートと H_2O_2 の混合物を酸化剤としてDBTを除去する酸化脱硫プロセスが長年にわたり研究されているものの、抽出溶媒が高価である等の問題がある。¹⁾ またこの場合、使用されているポリオキシメタレートはリン錯体に限られているが、リンの資源(リン鉱石)は100年以内に枯渇すると予想され、全量を輸入に頼っている。これらの背景を踏まえて本研究ではリンを含まないデカタングステート($[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$)と H_2O_2 を含む水溶液と、相間移動剤であるtetraoctylammonium bromide (TOABr)を組み合わせ、室温で駆動する反応系で脱硫させることを検討した。^{2,3)}



DBT



DBT-sulfone



DBT-oxide

2. 実験操作

DBT (9.99 mM)のトルエンまたはオクタン溶液、TOABr (0.40 mmol)、および $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (10.0 mM)と H_2O_2 (2.0 M)を含む水溶液(10 mL)をリアクタに入れ、 O_2 ガス(0.5 MPa)を導入後、混合した。一定時間経過後、オクタン相中の DBT および DBT 由来の生成物を定量および総硫黄濃度の測定を行った。

3. 結果と考察

3-1 油相にトルエンを用いた実験

図 1,2 に反応後のトルエン中の DBT,DBT-sulfone の濃度および総硫黄濃度の時間依存性を示す。トルエン中の DBT 残存濃度は時間の増加と共に減少し 6.5 時間後には 0.60 mM となった。DBT の大部分が酸化され DBT-sulfone となったものの、トルエンに溶解したためトルエン相中の総硫黄濃度もあまり変化がなかった。さらに、表 1 に DBT 残存率の反応条件依存性を示す。これにより $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 、TOABr、 H_2O_2 のすべてが存在しなければ DBT は反応しないことが分かった。

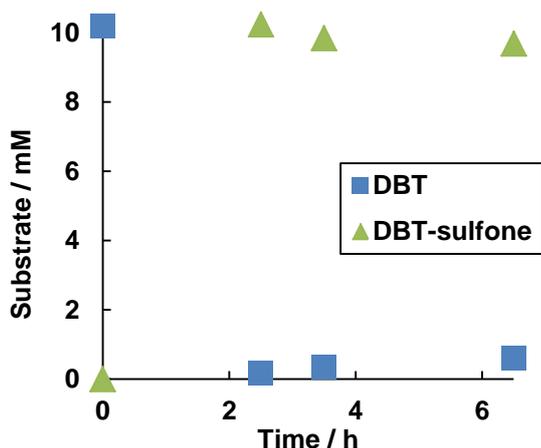


図 1.トルエン中の DBT,DBT-sulfone 濃度の反応時間依存性

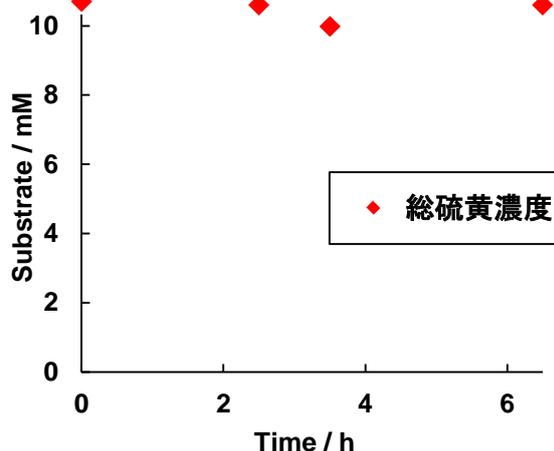


図 2.トルエン中の総硫黄濃度の反応時間依存性

表 1.DBT 残存率の反応条件依存性

$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	TOABr	H_2O_2	DBT 残存率 (%)
有	有	有	6.0
無	有	有	96.9
有	無	有	95.6
有	有	無	98.3

3-2 油相にオクタンを用いた実験

図 3,4 に反応後のオクタン中の DBT,DBT 酸化物の濃度および総硫黄濃度の時間依存性を示す。オクタン中の DBT 残存濃度は時間の増加と共に減少し 6.5 時間後には 1.22 mM と

なった、また DBT-sulfone の量もわずかであった。油相中の総硫黄濃度も減少していることから油中からの硫黄分の除去ができていたことが分かった。図 5 に沈殿中の DBT-sulfone 濃度の時間依存性を示す。オクタンを使った実験ではトルエンを使った実験の際には得られなかった沈殿が生じ沈殿の大部分は DBT-sulfone であった。このことから、DBT は酸化物として沈殿除去されたことが分かった。図 6 に各系中における総 Br 濃度を示す。これにより沈殿中に大部分の Br が存在していることが分かる。また、油中にほとんど残っていないことから不純物をあまり残すことなく硫黄分の除去ができていたことが分かる。

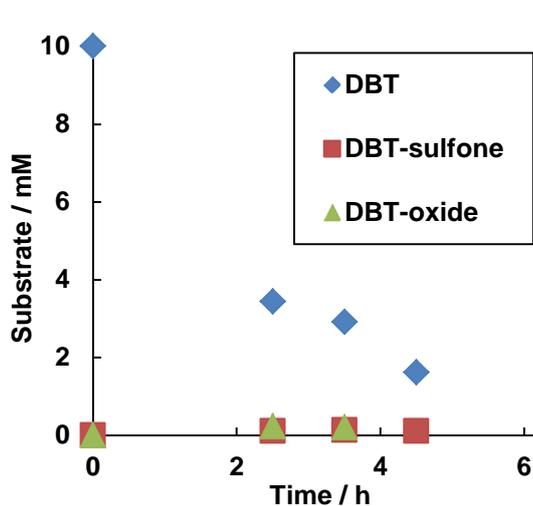


図 3.オクタン中の DBT,DBT 酸化物濃度の反応時間依存性

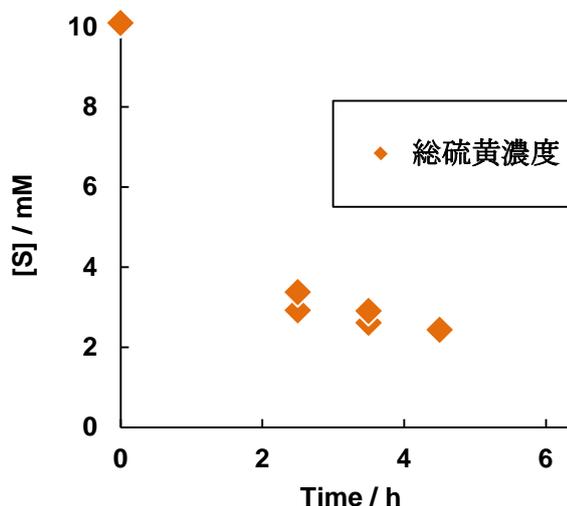


図 4.オクタン中の総硫黄濃度の反応時間依存性

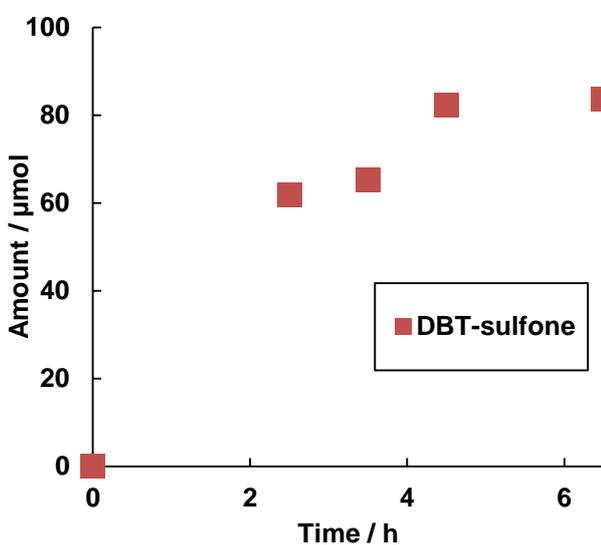


図 5.沈殿中の DBT-sulfone 濃度の反応時間依存性

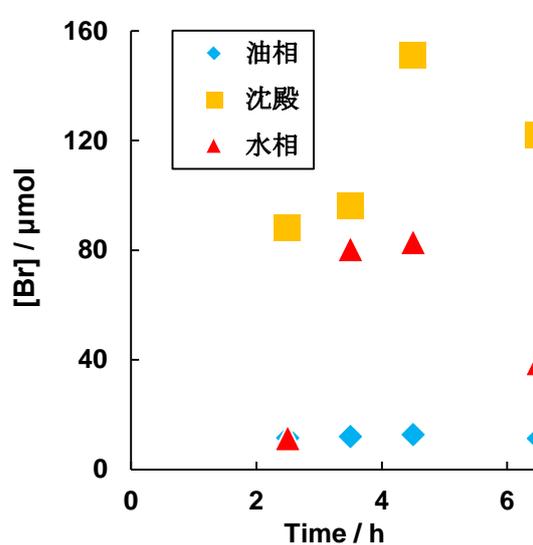


図 6.各系中の総 Br 量

3-3 DBT 誘導体を用いた実験(油相にはオクタンを使用)

図 7,8 に DBT 誘導体の濃度および総硫黄濃度の時間依存性を示す。2,8-DMeDBT、4-MeDBT は時間と共に減少が見られたが、4,6-DMeDBT、1-BT はあまり変化が見られなかった。4,6-DMeDBT の反応が進まなかったのは、メチル基による立体障害が原因であると考えら

れ、1-BT の反応が進まなかったのは、電子密度の低さが原因であると考えられる。

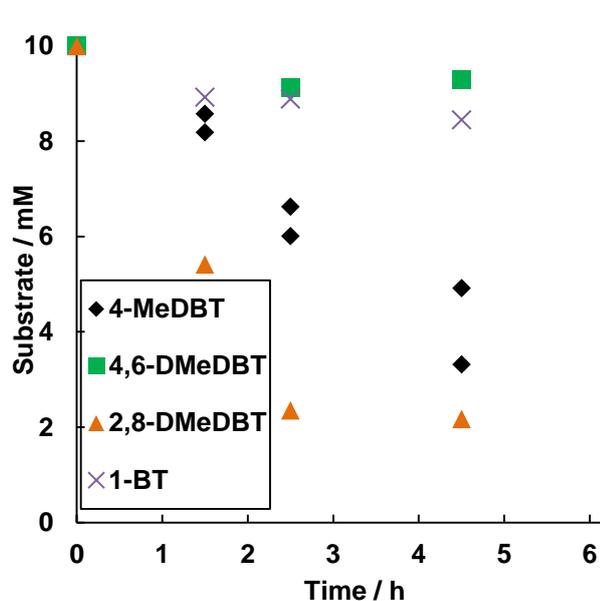


図 7.DBT 誘導体の濃度の
反応時間依存性

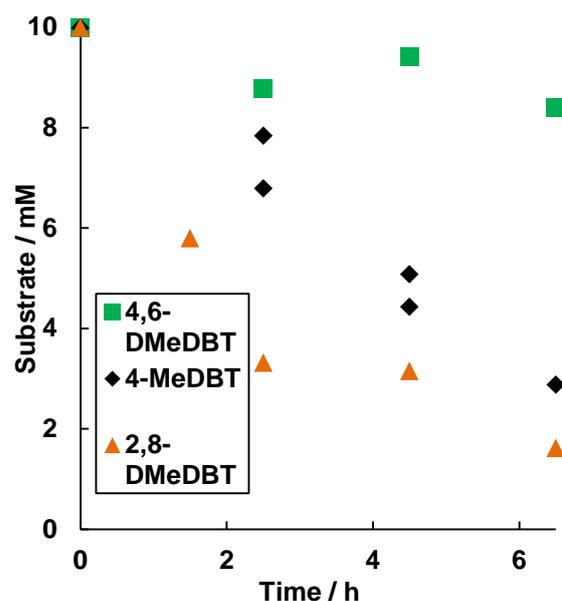


図 8.DBT 誘導体の総硫黄濃度の
反応時間依存性

4. 結論

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、相関移動剤として tetraoctylammonium bromide (TOABr) を組み合わせた反応系による DBT および DBT 誘導体の室温での酸化除去を試みた。 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ と H_2O_2 、相関移動剤の全てが揃わなければ除去ができないことが分かった。油相にトルエンを使用した場合、DBT は DBT-sulfone に酸化されたが、系内に残り油中からの硫黄分の除去には至らなかった。油相にオクタンを使用した場合、DBT は DBT-sulfone に酸化し沈殿として効果的に除去された。さらに、相関移動剤は反応終了後、多くが沈殿中に存在し油中にはあまり残っていないことも分かった。DBT 誘導体として、1-BT、4,6-DMeDBT、2,8-DMeDBT、4-MeDBT を使い実験を行った。2,8-DMeDBT、4-MeDBT においては、時間増加と共に減少が見られたが、1-BT、4,6-DMeDBT はあまり変化が見られなかった。除去効率としては、 $1-BT < 4,6-DMeDBT < 4-MeDBT < 2,8-DMeDBT \approx DBT$ となった。1-BT は S 原子上の電子密度が他誘導体よりも低いことが、4,6-DMeDBT、4-MeDBT では立体障害が原因で除去効率が低くなったと考えられる。

参考文献：1) Yazu et al, *Energy & Fuels*, **2001**, *15*, 1535.

2) 荻 圭佑 他, 錯体化学会第 65 回討論会講演要旨集(奈良)、1PF-04.

3) 荻 圭佑 他, 錯体化学会第 66 回討論会講演要旨集(福岡)、1PF-07.

1. 緒論

フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性および耐候性などの優れた性質を多数有している。¹⁾このため家庭など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未だに確立されていない。現在報告されているフッ素ポリマーの研究は殆どが熱安定性や経年変化の特性を調べるものであり、分解処理方法には焦点が当たっていない。焼却処分は可能であるが、高エネルギーを必要とするだけでなく、焼却時に発生するフッ化水素ガスが焼却炉の炉材を著しく劣化させてしまう。よって、現状では廃棄物の大半は埋め立て処分されている。また近年フッ素ポリマーを合成するのに必須な原料である蛍石 (CaF_2) が産出国の貿易統制などにより入手が困難になっている。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人工的に CaF_2 に変換できる。これによりフッ素ポリマーのケミカルリサイクルによるフッ素資源の循環利用が可能になる。リサイクルには PET など利用されるメカニカルリサイクルという方法もあるが粉碎・再形成という過程を経るこの方法ではフッ素ポリマーの精密な性能を再現することができない。

超臨界流体とは、臨界温度、臨界圧力以上の状態にある高密度両流体であり、液体と気体の中間的な性質を有する。この超臨界流体が物質を溶かすという性質は古くから知られていたが、これが工業的に利用する試みが注目されるようになったのは最近のことであった。研究開発の発端はエネルギーや環境問題への対応であったが、超臨界流体特有の優れた性質が見出されたため、現在では技術的かつ学術的様々な分野で関心が持たれている。特に、超臨界流体として二酸化炭素 ($> 7.38 \text{ MPa}$, $> 31.1 \text{ }^\circ\text{C}$) や水 ($> 22.12 \text{ MPa}$, $> 374.2 \text{ }^\circ\text{C}$) を用いることにより、分離、反応、材料製造における環境にやさしい新たな溶媒として注目されている。²⁻⁶⁾

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) は PTFE に次ぐ性質を有しながら、溶融粘度は成形温度で $10^3 \sim 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、PTFE であることの出来なかった一般の熱可塑性ポリマーで行う成形が可能である (溶融形成)。FEP は加工性を改良するために開発されたが、まだ一般的な熱可塑性ポリマーと比べると溶融粘度が高く、メルトフラクチャー (形成時に形成品吹き出し口におけるずり応力がある臨界値を越すと発生する、形成品の表面が波立つ現象) が生じる臨界せん断速度 (CSR) が小さい。しかし溶融張力が大きいので、押出し成形でドローダウンを大きくし、ブローアップさせやすい特徴がある。分子量は $10^5 \sim 10^6$ 程度で末端定量や溶融粘弾性である程度把握することが出来る。また、FEP は優れた誘電的性質に加えて難燃性、低延焼性、低発煙性にも優れている。このため従来のように金属管に電線を通さなくても安全であり、敷設費用を含めたトータルコストでメリットがあると判断され電線被覆用途が多い。

ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) は PTFE と比べると、フッ素原子が一つ塩素原子に置換されているので、耐熱性、耐薬品性、電気特性がやや劣るが、加工性はよくなる。機械的性質は PTFE より優れている。また、自己潤滑性がなく、耐摩耗性もよくない。圧縮押出、射出成形ができるが、成形原料粉末のかさ密度が大きく、熱伝導度が小さく、成形加工温度と分解温度が小さいことなど十分留意する必要がある。

本研究では、酸素 (O_2) ガスを導入した亜臨界水および超臨界水による FEP、PCTFE の F^- までの分解を行った。⁷⁻⁸⁾

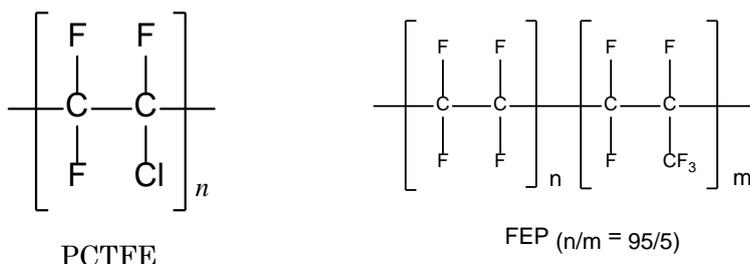


図 1.実験で使用したポリマー

2. 実験操作

反応を均一に行える攪拌器付耐圧リアクター（内容量：96 mL）に FEP（30.0 mg）、または PCTFE（30.0 mg）と超純水（30 mL）あるいは 2 M 過酸化水素水（H₂O₂、30 mL）を入れ、O₂ または Ar ガス（16.5~33.3 mmol）を導入後、亜臨界水状態および超臨界水状態である 200~380 °C で 0.5~24 時間反応させた。その後室温まで冷却したのち、気相をサンプルバッグに取りガスクロマトグラフィー（GC）、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）により分析した。分析後、サンプルバッグに残った気相の体積を流量計で測定した。液相はイオンクロマトグラフィー（IC）により分析した。

3. 結果と考察

3 - 1 FEP の分解反応

FEP は分解生成物として二酸化炭素（CO₂）、F⁻およびフロン的一种で環境に有害であるトリフルオロメタン（CHF₃）が検出された。図 2、図 3 に O₂ ガス導入（26.6 mmol）、6 時間反応時におけるこれらの生成量の温度依存性を示す。300 °C までは殆んど分解しなかった。350 °C を超えると CO₂ および F⁻ が生成されはじめ、以後は反応温度の上昇と共に生成量は増加した。特に超臨界水状態である 380 °C では顕著な増加がみられた。対称的に CHF₃ は 350 °C までは生成量が増加したのは CO₂ および F⁻ と同様であったが、380 °C では減少した。図 4、図 5 に 380 °C、O₂ ガス導入（26.6 mmol）反応時における生成量の時間依存性を示す。反応時間の経過と共に CO₂ および F⁻ 生成量は増加していき、24 時間反応において FEP で行った中で最も高い F⁻ 収率を得た（93.2%）。対照的に CHF₃ 生成量は反応時間の経過と共に減少した。

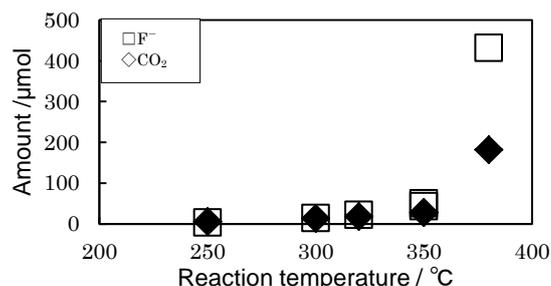


図 2.反応の温度依存性

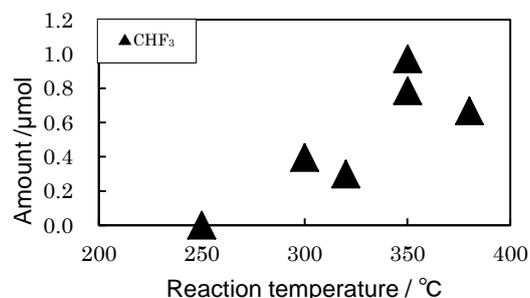


図 3.反応の温度依存性 収率

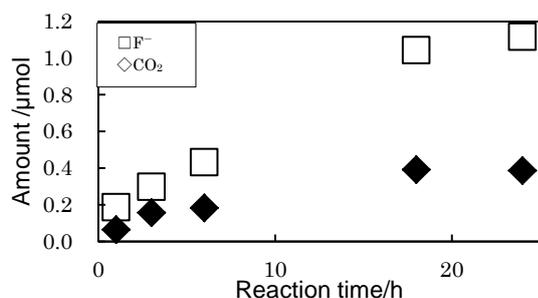


図 4.反応の時間依存性

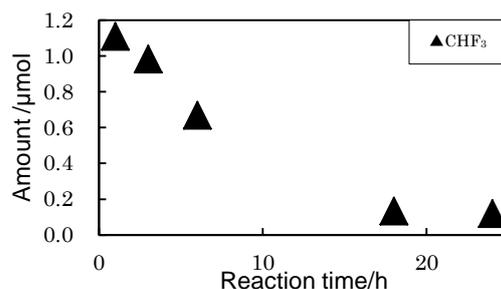


図 5.反応の時間依存性

表 1 に 380 °C、6 時間反応時における生成量の導入ガスによる効果を示す。O₂ ガスの代わりに Ar ガスを導入して反応させた場合、CO₂ および F⁻ 生成量は低く、対照的に CHF₃ 生成量は 2 倍以上生成した。

表 1. 分解に及ぼす導入ガスおよび酸化剤の効果

試料	導入ガス [導入量(mmol)]	過酸化水素	F ⁻ (□mol) [収率(%)]	CO ₂ (□n	Cl ⁻ (□mol) [収率 (%)]	CHF ₃ (□
FEP	O ₂ [26.6]	—	411[34.3]	217	—	—*
FEP	Ar[16.5]	—	119[62]	56.2	—	0.3
PCTFE	O ₂ [26.6]	—	411[34.3]	336	214[83]	—
PCTFE	Ar[16.5]	2 M	346[46]	288	265[103]	—
PCTFE	Ar[16.5]	—	119[62]	174	225[83]	0.3

* : no data

3 - 2PCTFE の分解反応

PCTFE は分解生成物として CO₂、F⁻、Cl⁻ の生成が検出された。6 時間反応時の気相、液相中に生成した F⁻、CO₂、Cl⁻ の生成量の反応温度依存性を図 6、図 7 に示す。300 °C ではほとんど反応が進行していないが、350 °C から分解が起こり超臨界水状態で効果的な反応が起こっていた。過酸化水素水を用いた分解では酸素を導入した時に比べの生成量がおおひことがわかった。

380 °C 反応時の気相、液相中に生成した F⁻、CO₂、Cl⁻ の生成量の反応時間依存性を図 8 に示す。反応時間がすすむにつれて F⁻、CO₂ の生成量は増えているが、Cl⁻ については時間の依存性はみてとれなかった。以上から長時間の反応は効果的だが Cl⁻ については影響がなかった。表 1 から酸素が最も高い F⁻ 収率を得ることができていることがわかった。酸化剤がはいっていないアルゴンのみでも高い収率を得られているが、中間生成物として考えられる CHF₃ も生成しているので適していないと考えられる。

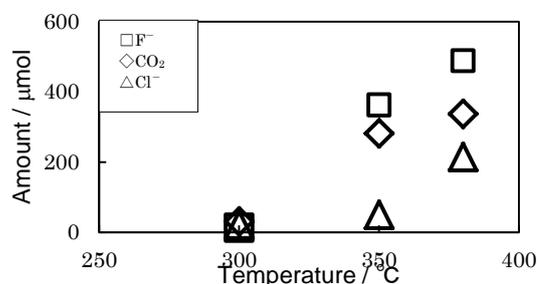


図 6. 反応の温度依存性

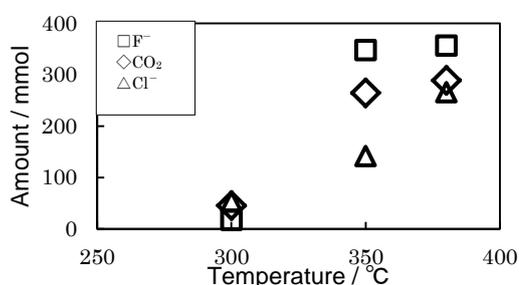


図 7

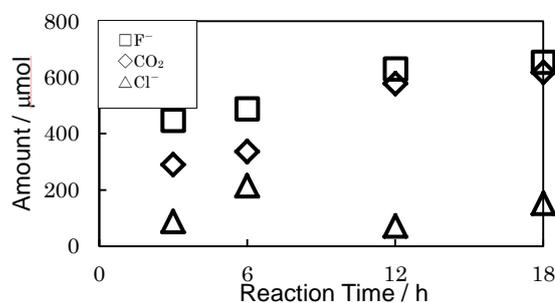


図 8. 反応の時間依存性

4. 結論

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) の分解を試みた。いずれも酸素導入下での超臨界水状態で長時間の反応が効果的に分解した。FEP は酸素導入下 380 °C 24 時間反応で最も効率的に分解した (F-収率 93.2%)。PCTFE は酸素導入下で超臨界水状態、18 時間反応で最も反応が進行した (F-収率 85%)。FEP に比べ難分解性のものであることがわかった。これは構造中に H 原子を持たないため HF 脱離や HCl 脱離が起こらず難分解と考えられる

参考文献

- 1) 松尾 仁, フッ素の復権, **2003**, 化学工業日報社.
- 2) 新井 邦夫 他, グリーンケミストリーシリーズ 3 超臨界流体の最新応用技術 環境保全・高分子加工・各種合成反応, **2004**, 株式会社エヌ・ティー・エス H. Hori et.al, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49 464-471.
- 3) Sato et.al, 素材物性学雑誌, **1998**, 1 67-74.
- 4) Loppiner-serani et.al, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2010**, 85 583-589.
- 5) H. Hori et.al, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53 6934-6940.
- 6) H. Hori et.al, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49 464-471.
- 7) 日本フッ素化学会 : 2015 年 第 35 回フッ素化学討論会 (東京)
- 8) 日本化学会第 94 春季年会

1. 緒言

モノエタノールアミン(MEA)は一級アミンと一級アルコールの両方を有する有機化合物である。他のアミン同様に MEA も弱い塩基として作用する。エタノールアミンは毒性、可燃性、腐食性を持つ無色、粘調な弱いアンモニア臭がする液体である。

モノエタノールアミンは、さまざまな酸性ガスの吸着剤として水溶液が利用される。主な用途は、合成洗剤(中和剤としてまた起泡安定剤原料として)、乳化剤、化粧品(クリーム類)、靴墨、つや出し、ワックス、農薬、有機合成(医薬品、農薬、ゴム薬、界面活性剤など)、切削油、潤滑油などの添加剤、防虫添加剤、繊維の柔軟剤原料、ガス精製(アンモニア、メタノールなどの合成原料ガスより炭酸ガス、硫化水素の除去)、有機溶剤、pH 調節剤、中和剤である。あるいは磨き粉、医薬品原料、防食剤、化成品としても利用される。また薬剤学的には MEA は緩衝剤や乳化剤として原体のまま利用される。

MEA 水溶液は都市ガスの吸着アミンとしてガス洗浄に利用される。例えば、排ガスから二酸化炭素(CO₂)を除去するのに MEA 水溶液が利用される。水溶液は混合ガスから特定の成分を抽出するのに利用される。すなわち、酸性成分は中和によりイオン化することで水溶液に溶解する。低温の MEA 水溶液は極性物質であり、非常に安定である。そのため、混合ガスをガス洗浄して酸性ガスを除去するのに利用される。

ジエタノールアミン(DEA)は、二級アミンとジオールの化合物で、ジオールは分子内に二つのヒドロキシ基を持つ化合物である。他のアミン同様、弱塩基性を示す。

別名としてビス(ヒドロキシエチル)アミン、ジエチロールアミン、ヒドロキシジエチルアミン、ジオールアミン、2,2'-イミノジエタノールと呼ばれる。

DEA やその誘導体は化粧品やシャンプーの一般的な成分として、クリーム状の触感や泡立ちを良くする機能に用いられる。DEA 誘導体にはラウリルアミドジエタノールアミン、ヤシ油ジエタノールアミドなどがある。水溶性が高いため、反応後に水洗で除去可能である。このように様々なところで利用されている一方で近年、環境影響が懸念されている。これらの化合物は劣化して有害なニトロソアミン類を生成する懸念があるため、使用した廃棄物は完全に焼却処分する必要がある。

光触媒とは、その名の通り光が当たることによって触媒作用を発揮する材料である。そして光を吸収し、この物質の価電子帯にある電子が伝導帯に励起する。価電子帯には、励起した電子の分の空きが生じる。これが正孔(h⁺)である。正孔は正の電荷をもっている。この正孔が物質を酸化させ、また励起電子(e⁻)が物質を還元する。このことによって光触媒反応では、酸化還元反応がおこる。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NO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 等のモデル化合物を使用している場合しかない⁴⁾。そこで本研究では二酸化炭素吸収材や防

鍍材として用いられており、近年環境影響が懸念されている水中のアルカノールアミン類、すなわち MEA と DEA について、4 種類の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、すなわちメラミンを加熱して得た通常の試料 (Std- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、比表面積 8 m^2/g)、Std- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ をアルカリ溶液中で水熱処理した試料 (HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、比表面積 50 m^2/g)、さらには HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に Pt あるいは Ag を担持した試料 (HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Pt}$ 、HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}$) を用いて光反応を行った。さらに電子アクセプタとして $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を組み合わせた反応も行った。

2. 実験

MEA(5.01 mM~5.23 mM)22 mL もしくは DEA(5.04 mM)22 mL と $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (30.0 mg) および $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0 mM~48 mM)を含む水溶液を金ビーカーに入れ、それをリアクタ内に入れ、 O_2 もしくは Ar ガスを 0.50 MPa 導入し、その後、リアクタの窓に 400 nm 以上の光を透過する光学フィルターを取り付け、その上にランプの熱をとる水フィルターを取り付けた。そして、キセノンランプから光を照射し、攪拌を開始して反応を行った。反応時間は 0~34 時間である。反応中は温度を一定にするために冷却器を用いて 25 $^{\circ}\text{C}$ に保った。反応液中の MEA、DEA およびイオン性物質の定量はイオンクロマトグラフィー(IC)で、有機炭素濃度(TOC)と全窒素濃度(TN)は TOC/TN 計で、さらに有機酸を高速液体クロマトグラフィーで定量した。また、ガス相もガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析した。

3. 結果と考察

表 1 に HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、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。この表 1 より、HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 O_2 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。

表 1. 反応に及ぼす光触媒 (HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$)、光照射、および共存ガスの効果 ^a

Entry	HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$	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.

効果的に分解反応が進行した反応条件に 4 種類の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を用いて分解反応を行った。図 1 に、4 種類の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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- $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Pt}$ および HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}$) は、担持しない場合 (Std- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、HT- $g\text{-C}_3\text{N}_4$) に比べて MEA 濃度の減少量は高くなった。

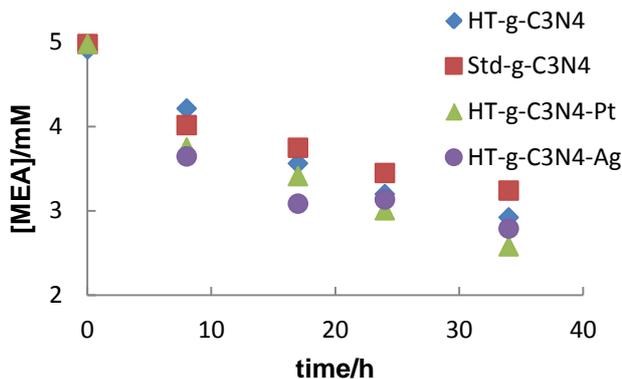


図 1.4 種の g-C₃N₄ を入れて可視光照射した場合の水中の MEA 濃度の光照射時間依存性

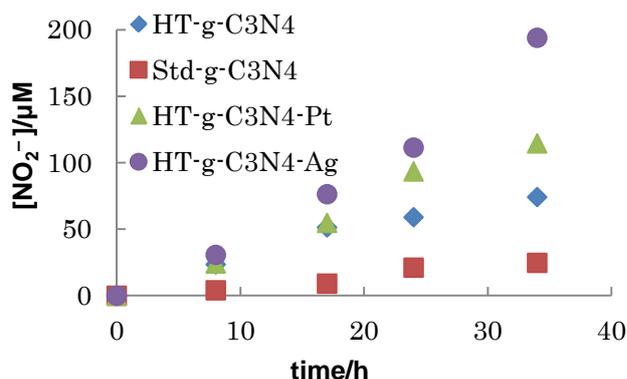


図 2. NO₂⁻濃度の光照射時間依存性

一方反応液中には NO₂⁻と微量の NO₃⁻が検出された。図 2 に 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。また、TN 測定の結果、MEA 中の窒素分のほぼ全量が水中に残存していることが分かった。いずれの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。TOC 測定から MEA 中の炭素分のほぼ全量が有機物として水中に残存していることが分かり、ギ酸が主生成物であることが分かった。

次に光触媒は HT-g-C₃N₄、照射光量を 120 mW/cm² at 405 nm から 8.7 mW/cm² at 405 nm に変更し研究を行った。

また、反応促進剤としての期待する K₂S₂O₈ を添加し、その効果を調べた。図 3 に、様々な K₂S₂O₈ 濃度を用いた場合の MEA 濃度の光照射時間依存性を示す。いずれの場合も MEA 濃度は光照射時間と共に減少したが、K₂S₂O₈ を添加しなかった場合に最も反応が進行し、12 時間後にはその残存濃度は 1.54 mM まで低下した。これより、K₂S₂O₈ を用いても反応は促進されないことが分かった。

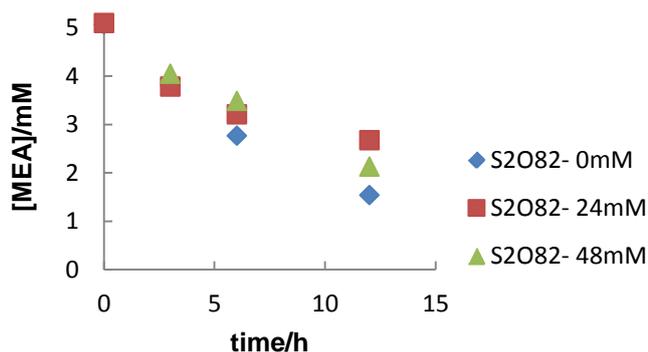


図 3. MEA 濃度の光照射時間依存性 : K₂S₂O₈ の添加効果

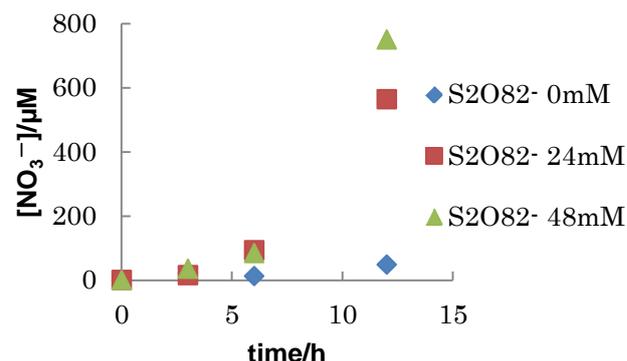


図 4. NO₂⁻濃度の光照射時間依存性

一方反応液中には NO₂⁻と微量の NO₃⁻が検出された。図 4 に NO₃⁻濃度の光照射時間依存性を示す。K₂S₂O₈ を添加すると、K₂S₂O₈ を添加しない場合に比べ、NO₃⁻の生成量が増加した。TOC 測定から MEA 中の炭素分のほぼ全量が有機物として水中に残存していることが分かり、ギ酸が主生成物であることが分かった。また、TN 測定の結果、MEA 中の窒素

分のほぼ全量が水中に残存していることが分かった。いずれの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。

次に光触媒と照射光量はそのまま、MEA を DEA に変更し研究を行った。図 5 に、 $K_2S_2O_8$ 添加しない場合の MEA および DEA 濃度の照射時間依存性を示す。どちらの場合も、時間変化はほとんど同じで DEA は 12 時間後に残存濃度が 1.39 mM まで低下した。

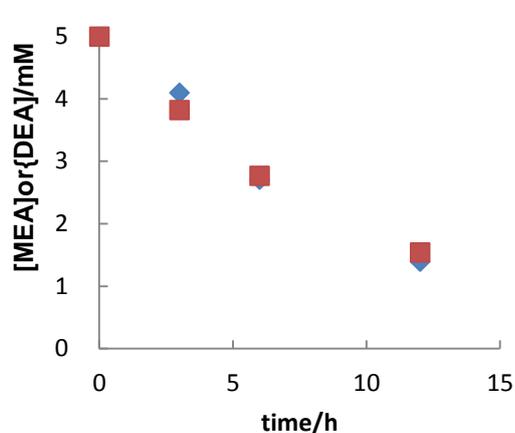


図 5. MEA および DEA 濃度の照射時間依存性

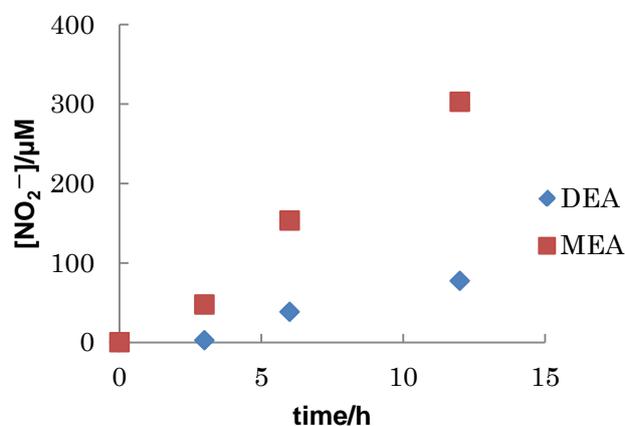


図 6. NO_2^- 濃度の照射時間依存性

一方反応液中には NO_2^- と微量の NO_3^- が検出された。図 6 に NO_2^- 濃度の照射時間依存性を示す。 $K_2S_2O_8$ を添加すると、 $K_2S_2O_8$ を添加しない場合に比べ、 NO_3^- の生成量が増加した。TOC 測定から MEA 中の炭素分のほぼ全量が有機物として水中に残存していることが分かり、ギ酸が主生成物であることが分かった。また、TN 測定の結果、MEA 中の窒素分のほぼ全量が水中に残存していることが分かった。いずれの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。

以上により水中の MEA および DEA は O_2 ガスの共存下で、 $g-C_3N_4$ により可視光照射下で分解することが分かった。Pt あるいは Ag を担持すると反応性は若干増加する。

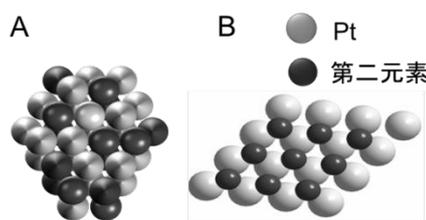
また、反応促進剤として $K_2S_2O_8$ を用いて可視光照射を行ったが、 $K_2S_2O_8$ を用いても反応は促進されないことが分かった。しかし、 $K_2S_2O_8$ を用いて可視光照射を行うと、 NO_2^- と NO_3^- の生成量が増加したことが分かった。

[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; [5] 和地、佐野、堀、日本化学会第 96 春季年会、2016, 2PC-046.

はじめに

地球規模での環境問題を背景に新規エネルギーデバイスが期待されている。とくに来るべき水素社会には触媒の存在が必要不可欠であり、高い能力を有する触媒の開発はいわば我々研究者に課せられた使命といえる。

白金(Pt)などの貴金属触媒は、燃料電池用の電極触媒[1]や光触媒用の助触媒[2]をはじめ、多くの重要な用途に対して優れた特性を発揮する一方、それぞれの触媒活性が十分でないだけでなく、それら触媒反応系中の一酸化炭素によって、深刻な被毒を受ける。このような Pt 触媒が抱える脆弱性を克服するために、Pt の活性点に対して第二元素を添加し、合金化する「合金触媒」が触媒開発の主流となっている。電極触媒の研究に関して、これまでに、Pt-Ru 合金[3]など、有効な触媒が提案されているが、このような合金触媒では、原子のランダム性が高く、活性サイトを結晶的に完全に制御できないといった問題点が残っている。



2種類の金属が原子レベルで高度に秩序化された金属間化合物は様々な触媒反応の適用に期待されている。金属間化合物とはランダムに金属が混ざった合金(Figure 1A)とは違い2種類の金属が規則的に配列していることが特徴であり(Figure 1B)、成分元素とは異なる化学的性質を示すことから、新規な触媒特性の発現が期待できる。本研究では高い触媒活性を有する金属間化合物の構築と、金属間化合物化したことによる触媒の構造、電子状態の観点から、触媒活性向上の要因について報告する。

1. ダイレクト型燃料電池における有機分子の酸化反応の高効率化

1.1 Pt₃Pb コア-PtPb シェル構造を有する ナノ粒子の合成と触媒表面構造と 燃料電池用電極触媒活性の関係

1.1.1 緒言

我々は金属間化合物を燃料極側の電極触媒として適用することにより、触媒活性とその活性の安定性が大きく向上することを報告してきた[4]。本研究では、およびアルカリ性溶液中におけるメタノール・エタノールの酸化反应用電極触媒に着目し、触媒表面の結晶構造、電子状態を変化させることによって、それらの触媒活性がどのように変化するかについて検討した。その中の一つの検討として、ナノ粒子を二段階で合成することによって金属間化合物の Pt₃Pb(コア)/PtPb(シェル)構造を調製し、その触媒活性を PtPb ナノ粒子と比較した。さらに電子顕微鏡や、分光法を用いることによって、活性向上の要因を考察した。

1.1.2 実験

カーボンブラック(CB)担持金属間化合物 PtPb ナノ粒子(NPs)(PtPb/CB)の合成は、Ethylene Glycol (EG)を溶媒と還元剤として使用し、CB と Pt の前駆体 Dichloro(cycloocta-1,5-diene)platinum(II)と Pb の前駆体 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を混合させ、マイクロ波を照射することによって1段階合成法による PtPb NPs/CB を得た。同様にEGを使用し、Pt NPs/CB 触媒と Pb の前駆体を混合させ、マイクロ波を照射することによって、2段階合成法により PtPb NPs/CB を得た。電極触媒活性の評価は、直径5 mm のグラッシーカーボン電極上に Nafion を用いて NPs/CB を固定し、アルゴン中 0.1 M KOH + EtOH 水溶液中において、2000 rpm, 10 mVs^{-1} の条件を用いて回転電極ボルタメトリーを行った。

1.1.3 結果と考察

Figure 2 に合成した各触媒の XRD 測定結果を示す。1 段階及び 2 段階で合成したサンプルの結果において、主生成物は PtPb であり、また 2 段階合成の PtPb においては Pt のピークは観察されず、PtPb と帰属されるピークと一致することが確認できた。しかし、 38° 付近において $\text{Pt}_3\text{Pb}(111)$ に特徴づけ

られるピークがわずかに観察され、 Pt_3Pb も存在していることがわかり、その影響で PtPb に起因するピークが低角度側にピークシフトしていることが観察された(Figure 2-B 破線部分)。この結果から 2 段階合成によって 1 つの粒子に PtPb 及び Pt_3Pb 層が共存した状態を形成することができたといえる。Figure 3 に合成した各触媒の XPS 結果を示す。XPS を用い表面分析を行ったところ、合成した PtPb は Pt のピークからケミカルシフトが生じておりそのシフト度合いは純粋な PtPb バルク材料のシフト値と一致することから表面層では完全に Pt と Pb は 1 : 1 の組成比であり、内部において Pt_3Pb 層が形成されていると考えた。

STEM-EDS から得られた一つの粒子中の元素分布からもこれらの考察を支持する結果が得られている。HR-TEM 像からは 1 段階合成法で得られたサンプル(Figure 4A)では

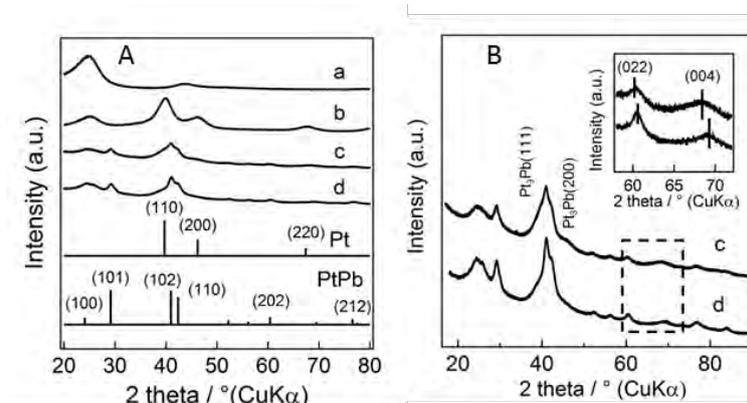


Figure 2 各触媒の X 線回折図形 (A), (B). (a)カーボン, (b) 20 wt% Pt/CB, (c) 2 段階 PtPb/CB および (d) 1 段階 PtPb/CB.

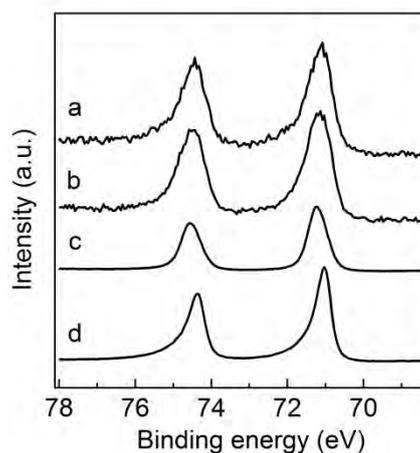


Figure 3 各触媒の XPS プロファイル。(a) 2 段階 PtPb/CB, (b) 1 段階 PtPb/CB, (c) PtPb bulk および (d) Pt bulk.

PtPb の均一なパターンが観察されたが、2段階合成で得られたサンプル(Figure 4B)では二つの構造が見られ、FFT パターンでも確認でき上述の考察を支持している。さらに 2 段階合成のサンプル表面の PtPb 層の格子間隔は 0.1 nm 程度膨張している

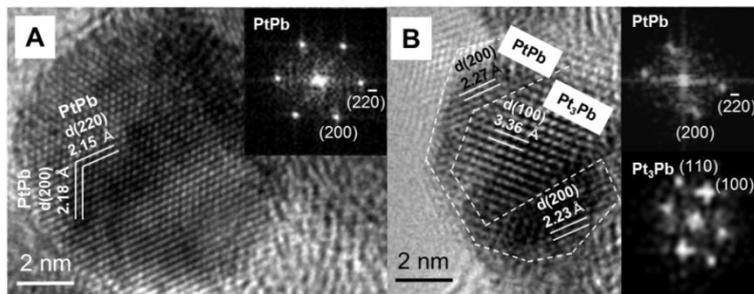


Figure 4 (A) 1 段階合成 PtPb および(B)2 段階合成 PtPb の HR-TEM 像。挿入図：HR-TEM から得られた FFT パターン

と見積もることができた。Figure 5 に Pt NPs/CB と PtPb NPs/CB によるエタノールの酸化反応に関するボルタモグラム(A)及びエタノール電解質中のサイクルテスト結果(B)を示す。酸化反応において 2 段階合成法によって得られたサンプルが最も高い触媒活性を示した。また、2 段階合成の PtPb

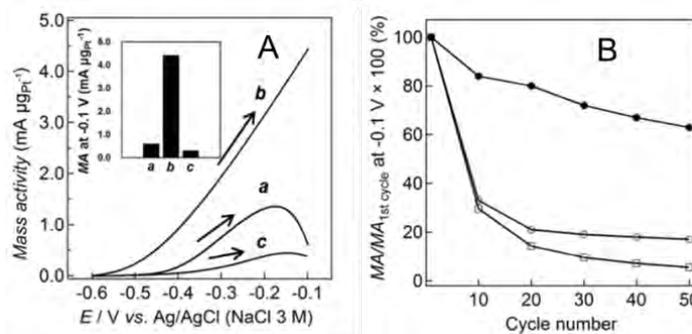


Figure 5 (A)エタノールの酸化反応及びサイクルテスト(B) 1 段階合成 PtPb/CB (a), 2 段階合成 PtPb/CB (b),市販 Pt/CB (c).

のサイクルテストにおいても劣化の少ない良好な結果を示した。これらの違いは、異なる合成法による PtPb ナノ粒子の表面構造に起因し、2 段階合成サンプルの PtPb 層は格子が膨張したことにより、酸化反応の中間体である CO の触媒表面への被毒が軽減した結果によるものによると考えられる。

1.2 金属間化合物 Pd₃Pb ナノ粒子の合成と構造、電子状態と触媒活性の関係

1.2.1 緒言

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、またギ酸を燃料として使用するダイレクト型燃料電池におけるギ酸の電気化学的酸化反応について、非常に高い触媒を有していることが特徴である[5]。しかし、Pd を電極触媒として使用した場合、ギ酸の脱水反応、またはギ酸の酸化反応で生成した CO₂ の還元反応に伴って生成する CO によって反応効率が低下する問題がある[6-7]。一方で、今までの研究から、Pt と Pb の金属間化合物を合成することによって、CO に対して高い耐性を有した触媒材料の開発に成功している。本研究では Pd と Pb の金属間化合物の合成を試みるとともに、その結晶構造および電子状態と触媒活性の相関関係を実験的なキャラクタリゼーションおよび計算科学に基づき詳しく調査した。

1.2.2 実験

出発物質として、市販品である 20 w% Pd ナノ粒子(NPs)/CB、鉛(Pb)の前駆体として酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用い、エチレングリコールを溶媒/還元剤として使用した。出発物質である 20 w% Pd NPs/CB をエチレングリコール中に分散させ、酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を加えた溶液をよく攪拌した後、マイクロ波を 6 分間照射した。得られた懸濁液を遠心分離機でメタノールを用い 3 回洗浄を行った後、1 晩減圧下で乾燥することによって、 Pd_3Pb NPs/CB を合成した。得られた触媒は粉末 X 線回折(pXRD), 透過型電子顕微鏡(TEM), 走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用い物性評価を行った。

1.2.3 結果および考察

Figure 6 に合成した電極触媒 Pd NPs/CB および Pd_3Pb NPs/CB の粉末 X 線回折図形を示す。両サンプルにおいて観察される 23° 付近のピークはカーボン由来のピークである。合成した各触媒は前駆体または第二元素に由来するピークは全く観察されず、第二元素が Pd に均一に固溶していることに起因する低角度側へのピークシフトが観察された。これは Pd に Pd よりも原子半径が大きい Pb が添加されたことによって、結晶格子が膨張していることに起因している。また、Pb を添加した Pd_3Pb の場合においては Pd の fcc 構造から規則層である Cu_3Au 構造に変化したことによる超格子ピークが $22.0, 31.3, 50.5$, および 55.8° に観察された。この結果から、Pd と Pb が 3 : 1 の金属間化合物が形成していることがわかる。さらに合成した金属間化合物 Pd_3Pb の微粒子は CB 表面上に均一に分散してい

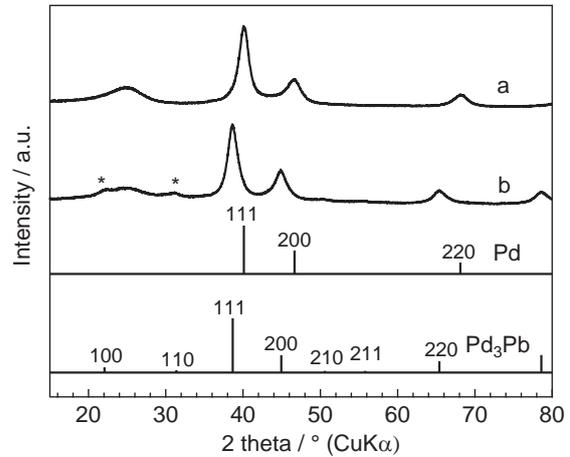


Figure 6 (a) Pd NPs/CB および(b) Pd_3Pb NPs/CB の粉末 X 線回折図形。

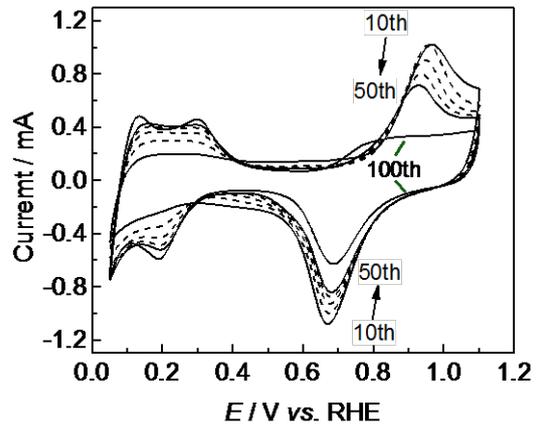


Figure 7 Pd_3Pb NPs/CB の 0.1 M HClO_4 中におけるサイクリックボルタモグラム。

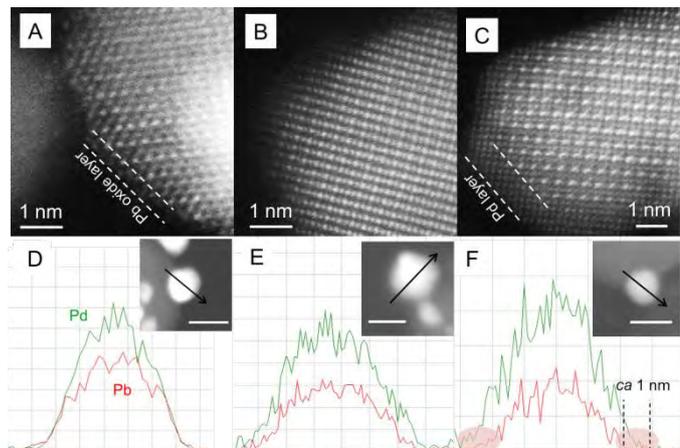


Figure 8 (A, D)合成直後の Pd_3Pb NP、(B, E) 50 cycle、(C, F) 100 cycle の電気化学処理を施した Pd_3Pb NP の(A, B, C)HAADF-STEM 像および(D, E, F) STEM-EDS により得られた元素のラインプロファイル。(D, E, F) 挿入図 : HAADF 像。スケールバー : 10 nm。

ることも確認している(参照なし)。Figure 7 に Pd₃Pb における 0.05 ~ 1.1 V の範囲を 100 cycle、高速(100 mV s⁻¹)で掃引した場合の電気化学測定結果(ボルタモグラム)を示す。これは、触媒層である作用極に対して酸化・還元を繰り返すことによって、触媒表面の不純物を除去する操作であり、通常電気化学測定の前に行われる電気化学的な前処理である。最初のサイクルでは Pd に由来する低電位域で生じる水素の吸着・脱着に起因するピークはほとんど観察されなかった。これは Pb を添加したことによって、表面に Pb(または PbO_x)が修飾されたことによる現象であると捉えることができる。一方で酸化方向に掃引した場合において+0.92 V 付近にピークが出現した。このピークは Pd のみでは観察されないことから、Pb の酸化反応に由来するピークと考えることができる[8]。この酸化反応に帰属されるピークはサイクルを重ねることによって、徐々にピーク値が減少している。これは Pd₃Pb 中の Pb が少しずつ電解質中に溶出しているためである。反対に 0.05 ~ 0.4 V の Pd 特有の水素の酸化還元反応のピーク面積は増加傾向である。これは表面に修飾されている Pb が徐々に溶出することによって、Pd が表面に露出したことによると考えられる。その電気化学処理の過程を可視化するために、各サイクルについて原子分解能で撮影

した HAADF-STEM 像を示す(Figure 8)。すべての像から、一つの粒子内に原子が規則性を有して配列しているのが観察されている。HAADF-STEM 観察の特徴として、z コントラストを利用した観察手法がある。ここで得られる透過電子像は原子番号の二乗に比例してコントラストが得られる(つまり、コントラストが強いドットが Pb 原子である)。合成直後のサンプルでは表面に Pb の酸化物がアモルファス状に存在していることを捉え、電気化学処理を施した後では Pb の酸化物は観察されなくなり、100 cycle 後には表面が Pd、コア部分は Pd₃Pb のコア-シェル構造を形成していた。これらの結果は XPS で得られる結果とよく一致している(参照なし)。Figure 9 にそれぞれのギ酸の酸化反応に関するボルタモグラムを示す。Pt のボルタモグラムを観察すると、0.3 および 0.8 V 付

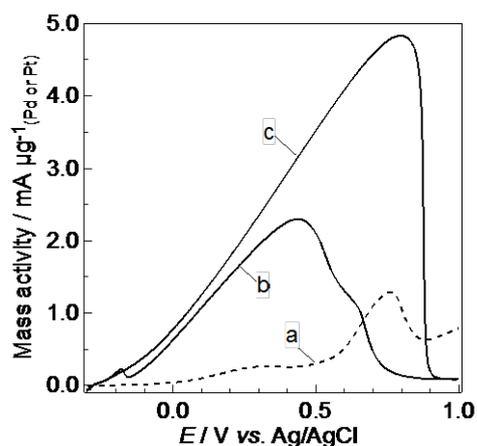


Figure 9 (a) Pt NPs/CB、(b) Pd NPs/CB および(c) Pd₃Pb NPs/CB のギ酸の酸化反応に関するボルタモグラム。

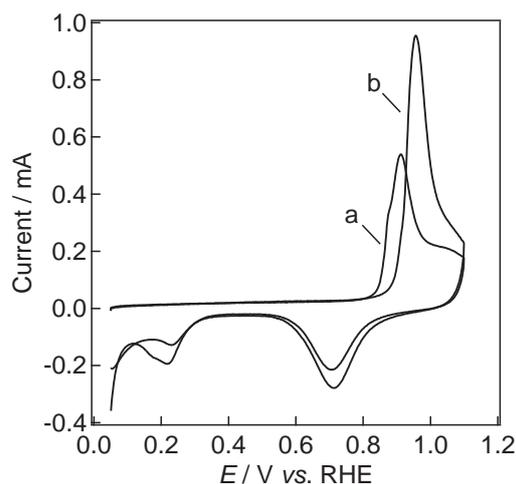


Figure 10 (a) Pd₃Pb NPs/CB および(b) Pd NPs/CB のCOの酸化反応に関するボルタモグラム。

近に酸化ピークが観察された。これはギ酸が二酸化炭素に直接酸化する反応と、ギ酸の脱水反応を経て生じた CO の酸化反応が競合して起きていることを示している。一方 Pd 触媒に関しては Pt 触媒と異なり、ギ酸の直接酸化が主反応として起きており、また、CO の酸化反応に帰属するピークも 0.8 V 付近にショルダー型ピークとして観察されている。しかし、金属間化合物 Pd₃Pb に関しては、Pd 単体と比較して、約 2 倍の触媒活性の向上が確認でき、さらに、CO の被毒(CO の酸化ピーク)も観察されなかった。Figure 10 に CO 存在下で酸化方向へ電位を掃引した場合のボルタモグラムを示す。酸化方向に表れている大きな正の電流値は CO の酸化反応に関するピークである。Pd₃Pb において Pd 単体と比較して CO に対する非常に高い耐性を有していることが分かった。審査会では、この結果をよく支持している Pd と Pd₃Pb の電子状態に関するスペクトル解析や DFT による計算によって得られた結果とギ酸の酸化反応、CO 吸着挙動の相関性も報告する予定である。

2. WO₃ 光触媒担持金属間化合物 PtPb NPs 助触媒の有機物分解反応に関する触媒活性

2.1 緒言

近年、太陽光や室内灯に含まれる可視光線を利用することによって発動する新規可視光応答性光触媒材料の研究が盛んに行われている。具体的に可視光応答性光触媒材料で知られている酸化タングステン(WO₃)は白金(Pt)を助触媒として用いることによって、助触媒を介して酸素の還元反応が促進され、価電子帯のホールで酸化分解反応を効率よく行うことができることが知られている[2]。従来ではこれらの反応を触媒する材料として、Pd[9]、CuO[10]、Bi₂O₃[11]などが検討されてきた。しかし、これまでの研究では上記したような、単一金属、単純な酸化物しか検討されておらず、2種類以上から形成される合金、金属間化合物を助触媒とした系統的な検討した例はほとんどない。我々は今までの研究から、燃料電池用の電極触媒反応として、金属間化合物の活性点を利用することを提案し、従来商用で使用されてきた触媒よりも大幅に触媒活性を向上させることに成功してきた[12-14]。とくに白金(Pt)と鉛(Pb)から形成される金属間化合物(PtPb)は酸素の還元反応用触媒として非常に高い活性を示し、アルコール(又はギ酸)の電気化学的酸化反応に関して従来多用されてきた Pt 単体触媒の約 10 倍の触媒特性を発現することに成功している。これらの知見を軸に電極触媒で使用した金属間化合物を光触媒用助触媒として適用することを検討した。この双方(電気化学、光触媒)の反応系では電子移動反応によって起こる動的現象を触媒することが共通であり、光触媒用助触媒の材料探索を電気化学的な手法からアプローチすることによる材料開発及び、反応選択性を検討した。本研究では独自の合成手法を提案し、金属間化合物触媒粒子を光触媒上に形成させることを試みるとともに、単一触媒と金属間化合物触媒との間で、触媒活性の検討、さらには生成物を細かく追跡することによって、助触媒に依存する反応メカニズムの検討を行った。

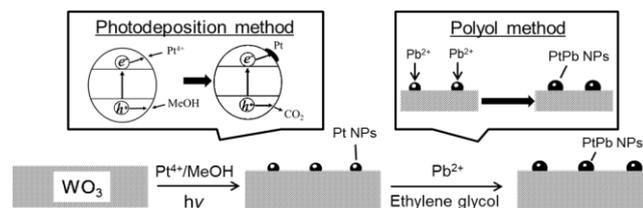
2.2 実験

Scheme 1 に触媒の合成手法の概念図を示す。最初に、Pt NPs(Nanoparticles)/WO₃ の合成は、光電着法を用いて行った。まず、WO₃ を分散させた水溶液に塩化白金酸水和物 (H₂PtCl₆·6H₂O)を加え、1.5 h 可視光(λ > 420 nm)を照射した。

これにより、WO₃ の励起電子を還元源として、Pt イオン(Pt⁴⁺)が WO₃ 上で還元され、Pt NPs(Pt⁰)を析出させた。金属間化合物 PtPb 助触媒を担持する PtPb NPs/WO₃ の合成は、マイクロ波ポリオール法を用いて行った。上述で得られた Pt NPs/WO₃ をエチレングリコールに分散させ、その後、酢酸鉛 Pb(CH₃COO)₂ を加えてマイクロ波を照射した。これにより、WO₃ 上に担持された Pt が Pb と金属間化合物を形成する。これら担持触媒における助触媒の担持率はそれぞれ光触媒に対して 1 wt%(Pt)であった。得られた触媒について、XPS、TEM、STEM、EDS の物性評価を行った。有機物の分解反応における光触媒活性の評価は閉鎖循環系反応装置に光触媒と脱気処理を施した有機化合物水溶液を用い、波長 420 nm 以上の光照射下で反応を行い、ガスの生成量をモニタリングした。

2.3 結果および考察

Figure 11 に合成した光触媒 WO₃ 上に担持した Pt NPs および金属間化合物 PtPb NPs の TEM 観察結果を示す。光触媒 WO₃ の励起電子により Pt の前駆体が還元され、WO₃ 表面に助触媒である Pt が担持されていることが観察された(Figure 11A)。またポリオール法で合成した PtPb 粒子もまたナノ粒子の状態でも光触媒表面に高分散しており、約 4~6 nm で分散している様子が観察された(Figure 11B)。また、PtPb 粒子の場合は、Pt の平均粒子径(Pt NPs = 3.6 nm)に対し、Pb イオンを添加し、還元され金属間化合物を形成したことにより、平均粒子径(PtPb NPs = 5.6 nm)が大きくなっていた。さ



Scheme 1 光電着法で合成した Pt NPs/WO₃ および二段階手法で合成した金属間化合物 PtPb NPs/WO₃ の模式図。

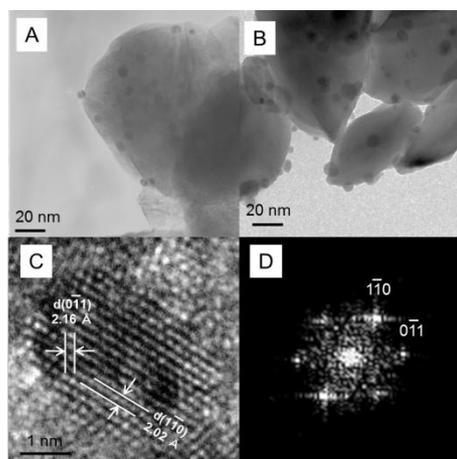


Figure 11(A) Pt および(B)PtPb NPs/WO₃ の TEM 像および (C) HR-TEM 像。(Pt loading: 1 wt. %). (D) HR-TEM 像から得られた FFT パターン。

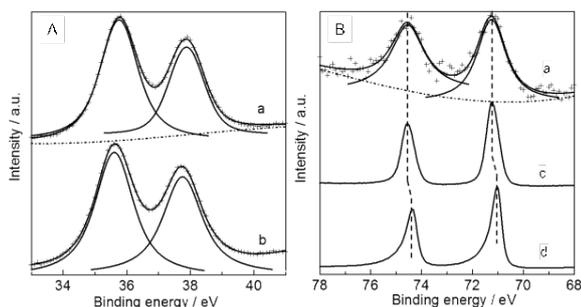


Figure 12 (a) PtPb NPs/WO₃, (b) WO₃, (c) bulk PtPb の(A) W 4f および (B) Pt 4f 軌道を測定した XPS プロファイル。

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 11C)、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 11D)。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は (参照なし) も、Pt や Pb が単一粒子で存在している箇所は観察されず、ひとつの粒子中に Pt と Pb が均一に存在していることが観察された。Figure 12 に合

成した PtPb NPs/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、PtPb を形成するために施した還元処理後においても、WO₃ は安定していることが観察された (Figure 12A)。また粉末 X 線回折では光触媒担持助触

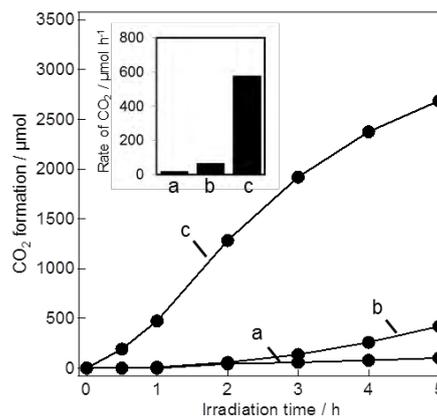


Figure 13 (a) WO₃, (b) Pt NPs/WO₃ および (c) PtPb NPs/WO₃ 酢酸の光分解反応における CO₂ 生成に関する経時変化。挿入図:各触媒の CO₂ の生成レート。

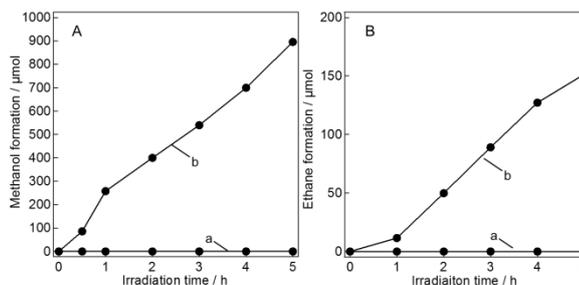


Figure 14 (a) Pt NPs/WO₃ および (b) PtPb NPs/WO₃ の酢酸の分解反応に伴う (A) メタノールおよび (B) エタン生成に関する経時変化

媒の場合、光触媒に対する担持率が非常に少ないため、結晶構造を示す有意義なピークはほとんど観察することはできなかったが、XPSにおいて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 12B)。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 13に酢酸の分解反応に関するそれぞれの光触媒活性を示す。Ptや金属間化合物PtPbなどを担持していない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。これはWO₃の伝導体レベルが低いことに起因しており、酸素の還元反応が進行しない。しかし、Pt NPsをWO₃上に分散した場合、酢酸の酸化分解反応が進行し、二酸化炭素(CO₂)を検出した。これは、伝導帯で酸素の還元反応が助触媒上で進行していることによって酢酸が効率良く酸化分解している。またPtPb金属間化合物を助触媒として用いた結果、従来報告されてきたPt単体助触媒Pt NPs/WO₃よりも5時間で6倍以上の光触媒活性を示した。またそれぞれの光触媒における酢酸の酸化分解反応時のCO₂発生量に関する量子効率(入射光子数と分解反応時の反応電子数を考慮した場合における利用効率)を比較すると、Pt単体触媒より3.3倍の効率を示した。これらの結果は金属間化合物が光触媒用の助触媒として、極めて有用な材料であることを示した結果でありPtPb粒子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能を持つことを示唆している[8]。さらに、気相成分と液相成分を詳しく分析することによって、助触媒に依存した反応選択性を検討した。いずれの助触媒において、気相成分のCO₂のほかに、液相成分では酸素の2電子還元反応で生成した過酸化水素を検出した(参照なし)。一方で、金属間化合物助触媒の場合においてはそれらの成分とは他に、液相ではメタノール、気相ではエタンを検出した(Figure 14)。これらの結果から、酸化分解の反応メカニズムはわずかに光触媒に対し1 wt%担持した助触媒に起因していることが示唆された。また詳しい反応過程については審査会で報告する予定である。またFigure 15にホルムアルデヒドおよびメタノールの酸化分解反応に関する経時変化を示す。ホルムアルデヒドの分解に関して、ホルムアルデヒドやメタノールの酸化分解反応においても同様の結果が観察され、ホルムアルデヒドの場合には、Pt単体で使用した助触媒と比較してPtPb金属間化合物助触媒を使用した

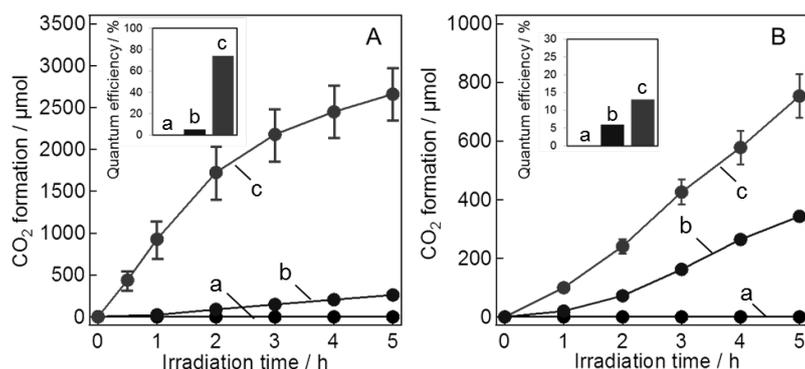


Figure 15 (a) WO₃, (b) Pt NPs/WO₃ および (c) PtPb NPs/WO₃ の(A)ホルムアルデヒドおよび(B)メタノールの分解反応に伴うCO₂生成に関する経時変化。

場合は5時間で約10倍の分解効率を示した。それぞれの光触媒の量子効率を比較すると、Pt NPs/WO₃に対して、PtPb NPs/WO₃では酢酸の場合は3.3倍、ホルムアルデヒドの場合は13倍と高い値を示した。これらの結果は金属間化合物が光触媒用の助触媒として、極めて有用な材料であることを示している。

[発表論文]

- (1) T. Gunji et al., “Long-term Stable Oxygen-Reduction Performance of Titania-supported PtPb Nanoparticles” *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 1436.
- (2) T. Gunji et al., “Visible light induced decomposition of organic compounds on WO₃ loaded PtPb co-catalysts” *Catal. Commun.*, 2014, **56**, 96.
- (3) T. Gunji et al., “Enhanced oxygen reduction reaction on PtPb ordered intermetallic nanoparticle/TiO₂/carbon black in acidic aqueous solutions” *Catal. Commun.*, 2014, **61**, 1.
- (4) T. Gunji et al., “Facile route for the preparation of ordered intermetallic Pt₃Pb-PtPb core-shell nanoparticles and its enhanced activity for alkaline methanol and ethanol oxidation” *J. Power Sources*, 2015, **273**, 990.
- (5) T. Gunji et al., “Photocatalytic Decomposition of Various Organic Compounds Over WO₃-Supported Ordered Intermetallic PtPb co-Catalysts” *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, **181**, 475.
- (6) T. Gunji et al., “An Enhanced Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Ordered Intermetallic Palladium-Lead (Pd₃Pb) Nanoparticles towards Electrooxidation of Formic Acid” *Chem. Mater.* (Under minor revision)

[参考文献]

- [1] Lima F. H. B.; Zhang J.; Shao M. H.; Sasaki K.; Vukmirovic M. B.; Ticianelli E. A.; Adzic R. R. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 404.
- [2] Abe, R.; Takami, H.; Murakami, N.; Ohtani, B. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 7780.
- [3] Prabhuram J.; Zhao T. S.; Tang Z.K.; Chen R.; Liang Z.X.; *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 5245.
Gunji, T.; Saravanan, G.; Tanabe, T.; Tsuda, T.; Miyauchi, M.; Kobayashi, G.; Abe H.; Matsumoto, F. *Catal. Sci. Technol.* 2014, **4**, 1436.
- [4] Matsumoto, F.; Roychowdhury, C.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. *J. Electrochem. Soc.* 2008, **155**, B148.
- [5] Capon, A.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* 1973, **44**, 239-254.
- [6] Chen, Y. X.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. *J. Langmuir* 2006, **22**, 10399.
- [7] Wang J. -Y.; Zhang H. -X.; Jiang K.; Cai W. -B. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 14876.
- [8] Hongsen, W.; Laif, A.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, 3739.
- [9] Arai, T.; Horiguchi, M.; Yanagida, M.; Gunji, T.; Sugihara, H.; Sayama, K. *Chem. Commun.* 2008, **43**, 5565.
- [10] Arai, T.; Horiuchi, M.; Yanagida, M.; Gunji, T.; Sugihara H.; Sayama, K. *J. Phys. Chem. C* 2009,

113, 6602.

[11] Arai, T.; Yanagida, M.; Konishi, Y.; Iwasaki, Y.; Sugihara, H.; Sayama, K. *Catal. Commun.* 2008, **9**, 1254.

[12] Gunji, T.; Saravanan, G.; Tanabe, T.; Tsuda, T.; Miyauchi, M.; Kobayashi, G.; Abe H.; Matsumoto, F. *Catal. Sci. Technol.* 2014, **4**, 1436.

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

[14] Gunji T.; Sakai K.; Suzuki Y.; Kaneko S.; Tanabe T.; Matsumoto F. *Catal. Commun.*, 2014, **61**, 1.

【緒言】

ゲルマノン(図 1)はケトン $R_2C=O$ のカルボニル炭素をゲルマニウムで置き換えた分子である。この場合、安定性は大きく低下する。なぜなら $C=O$ 二重結合と比較して O と Ge との電気陰性度の差が大きいことと、 sp 混成が効果的ではないために、 $Ge=O$ 二重結合は大きく分極してとても高い反応性を示すからである。2012 年、玉尾らは Eind (図 2)と呼ばれる嵩高い置換基を用いてゲルマノン($Eind)_2Ge=O$ を単離することに成功した¹⁾。玉尾らが実験的に報告した単離された($Eind)_2Ge=O$ は非常に高い反応性を示した(図 3)。ケトンでは起こらない反応が容易に起こる。水の O-H 結合は室温 5 分間で $Ge=O$ 結合に付加してゲルマンジオールを生成する。ゲルマノンの性質や反応性は量子化学計算によっても解析されているが^{2,3)}、 $Ge=O$ 結合上での基質の σ 結合開裂の反応機構の詳細は明らかにされていない。本研究では、量子力学的手法および分子動力学法を用い $Ge=O$ 上での σ 結合開裂の反応機構の解析を行った。

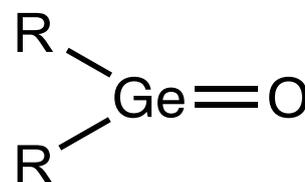


図 1. ゲルマノンの構造式

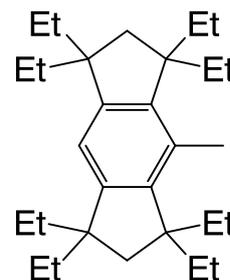


図 2. 置換基 Eind

【計算方法】

ゲルマノンのモデル分子として $Ph_2Ge=O$ と $H_2Ge=O$ を用い、 H_2O 、 NH_3 、 $Me_2C=O$ 、 H_2 、 CH_4 、 BH_3 と SiH_4 を基質として用いた。 $Ph_2Ge=O$ と基質の系には、構造最適化とエネルギー計算を B3LYP レベルで行った。基底関数はゲルマノンの Ge、O と基質には aug-cc-pVTZ を、置換基 Ph には 6-31G(d)を用いた。また、QM-MD 法⁴⁾によって反応のシミュレーションを行った。構造やエネルギープロフィールが再現されることを確認し、Ph 基を H 原子で置き換え、QM-MD シミュレーションのエネルギー計算は HF/6-31G(d)レベルで行った。シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし 100 ps 行った。

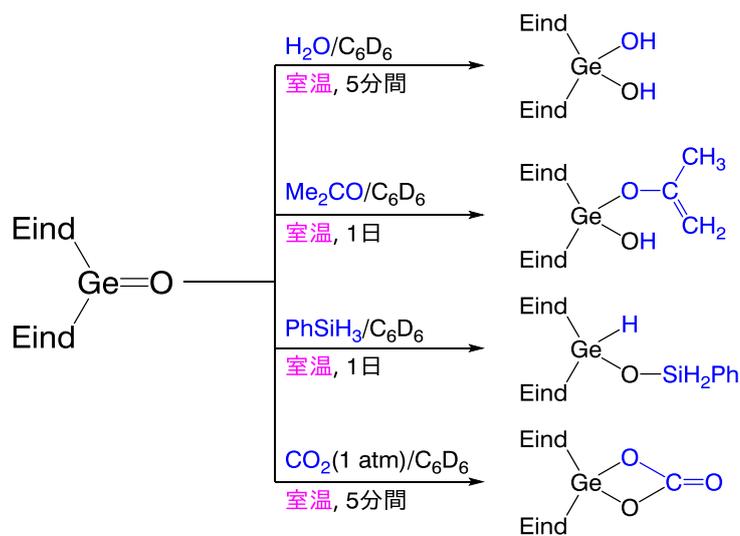


図 3. ゲルマノンの反応例

【結果と考察】

基質が H_2O の場合、O-H 結合開裂が起こる前に、 H_2O 酸素が Ge 原子に配位し中間体 **2w1** が生成する(図 4)。 **2w1** で $Ge=O$ 結合上で極度に分極した Ge と O は、水分子の負に帯電した O と正に帯電した H をそれぞれ引きつける。 H_2O 酸素の非共有電子対が Ge の s 軌道性の空の軌道に供与することで水分子の O は Ge に配位している。水分子の非共有電子対の電子供与による H_2O 酸素の Ge への配位は **TS1w1** でも保持されている。プロトン性の H^4 が O^1 へ近づくことによって、 Ge^2 から O^1 と H^4 を経由して O^3 に電子が移動し、そのとき O^3-H^4 結合がヘテロリティックに開裂することがわかった。 **3w1** で、生成物した OH と H^+ は Ge^2 と O^1 とそれぞれ共有結合を生成する。基質が NH_3 の場合、 **2a1** では NH_3 の N の非共

有電子対がGeのs軌道性の空の軌道に供与するためにNH₃のN原子がGeに配位する。基質がMe₂C=Oの場合も同様にGeに配位した。2oの分子軌道はアセトンのOの非共有電子対がGeのs軌道性の空の軌道に供与するために配位が起こることがわかった。いずれの基質も配位により中間体が安定化されエネルギー障壁は小さかった(図5)。

H₂とCH₄の場合、σ結合が切れる前にGeへの基質の配位はなく中間体は存在しない。H₂の遷移状態TS1hの場合、H³よりH⁴が先にO¹に接近する。O¹-H⁴結合とGe²-H³結合が生成した後にH³-H⁴結合はヘテロリティックに開裂することがわかった。非共有電子対を持たないCH₄はGe²へ配位できないため、遷移状態のTS1mの構造が示すようにC³-H⁴のσ結合のH⁴が先にGe=OのO¹に接近する。結果として、CH₄のσ結合は極度に分極しCH₃⁻とH⁺を生成する。遷移状態の後、C³-H⁴結合は伸び始め、生成したCH₃⁻とH⁺は電子欠損なGe²と電子豊富なO¹へそれぞれ移動する。このように、C-Hσ結合はH-Hσ結合と同様にヘテロリティックに開裂すると考えられる。H₂とCH₄のσ結合開裂の反応はどちらも大きな発熱反応ではあるが、エネルギー障壁は非常に大きい(図6)。この大きなエネルギー障壁は配位による中間体が存在しないためであり、この配位によってヘテロリティックなσ結合開裂が容易になると考えられる。

Ph₂Ge=OとBH₃の反応はダウンヒルであった。まず、O¹-B³の距離は短くなった、一方、B³-H⁴の距離はほとんど一定であった。続いて、H⁴-Ge²の距離が短くなり、O¹-B³に加えてH⁴-Ge²結合が生成する。その後、正に帯電したBと負に帯電したHがヘテロリティックに開裂する。SiH₄の場合、SiH₄のSi原子はH原子の電気陰性度より低いためSi原子は正に帯電し、図4の遷移状態TS1sで示すようにSi原子はPh₂Ge=Oの正に帯電したGe²ではなく負に帯電したO¹に攻撃する。TS1sでは、Si³-H⁴結合がGe=O結合に接近するためにSi³-H⁴のσ結合のSi³からH⁴とGe²=O¹結合のGe²からO¹へ電子が移動する。すなわちSi-Hσ結合もGe=O結合上でヘテロリティックに開裂する。

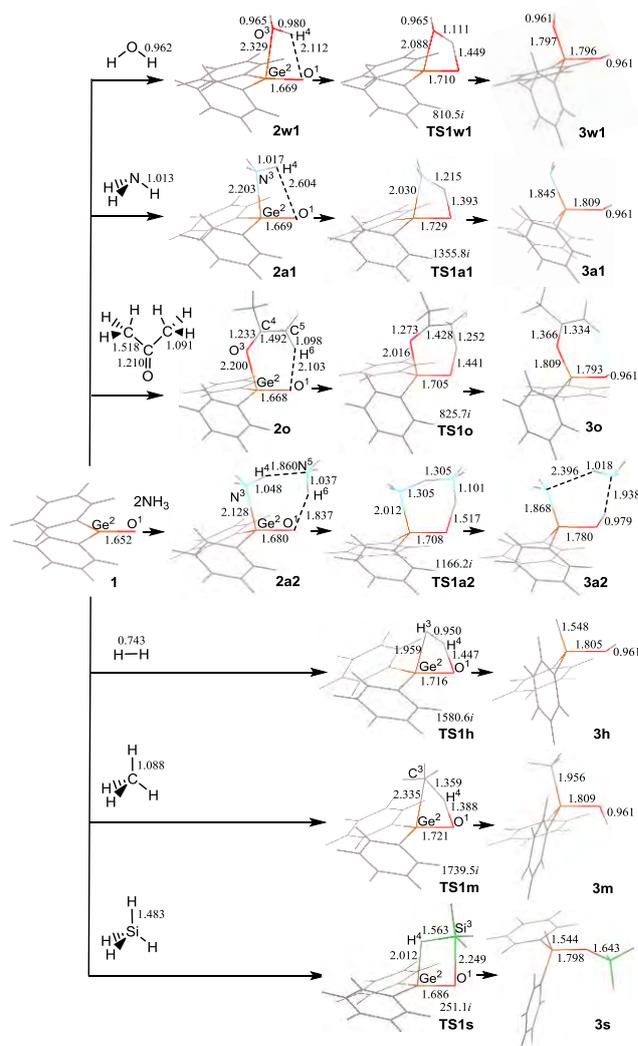


図4. ゲルマノンの反応の最適化構造(Å).

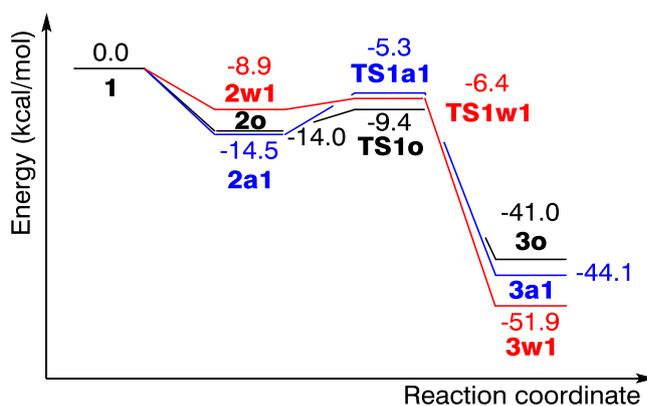


図5. ゲルマノンの反応のエネルギープロフィール。
赤: H₂O、青: NH₃、黒: Me₂C=O.

我々は分子の熱運動を考慮して反応の駆動力を生み出す動的要素を調べるために H_2O の反応の QM-MD シミュレーションを行った。300 K での QM-MD シミュレーションの結果、 $\text{Ge}^2\text{-O}^1$ と $\text{O}^3\text{-H}^4$ と比較して $\text{O}^3\text{-Ge}^2$ は激しく振動しているが、Ge への水分子の O の配位はシミュレーション中も $\text{O}^3\text{-Ge}^2$ の距離が 2.1–2.2 Å の間で保持された(図 7)。各原子の運動エネルギーの経時変化は分子全体の運動エネルギーはいつも O^3 に集中しており、これは反応の駆動力を生み出す重要な役割を果たす O^3 原子の動きを示唆している。 $\text{H}_2\text{Ge=O}$ と基質の H_2O の間の原子の運動エネルギーの合計を比較したとき、分子全体の運動エネルギーは $\text{H}_2\text{Ge=O}$ よりも基質の H_2O に局在化していることがわかった。特に、反応に関わる $\text{H}_2\text{Ge=O}$ の Ge=O の運動エネルギーは非常に小さい。 O^3 原子はいつもシミュレーション中に大きな力を受け取っており、 $\text{H}_2\text{Ge=O}$ よりもむしろ基質の H_2O に大きな力が加わる。

Ge=O 上での H_2O の O-H σ 結合開裂をシミュレーションするために 1600 K での QM-MD シミュレーションを行った。Ge と H_2O の O の相互作用は基本的に 1600 K でも維持された。図 8A から 56.95 ps で O-H σ 結合開裂が起こった。O-H 結合が開裂する前に、 $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の距離と $\angle\text{O}^3\text{-Ge}^2\text{-O}^1$ の両方の振幅は突然さらに大きくなった。それは $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の振動が O-H σ 結合開裂の駆動力を生み出すことを示唆している。一方、 $\text{Ge}^2\text{-O}^1$ と $\text{O}^3\text{-H}^4$ の距離の振幅は変化しなかった。図 8B に示すように、ヘテロリティックな O-H 結合開裂のための電子移動を促進するために、O-H 結合が切れるときに出来る限り $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の距離は短くなる。1600 K では分子全体の運動エネルギーの配分は 300 K の場合とは異なった。基質の H_2O の運動エネルギーは O-H 結合の開裂の前までは $\text{H}_2\text{Ge=O}$ の運動エネルギーとほとんど同じだった。しかし、運動エネルギーの配分は O-H 結合開裂の直前に変化した。運動エネルギーは極端に基質の H_2O 、特に O^3 に集中した。これは $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の振動が O-H 結合開裂の直前に激しくなったからであると考えられる。このように、 $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の相互作用は電子移動を通じて O-H σ 結合のヘテロリティックな開裂と $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の振動が反応の駆動力になることを示唆している。 $\text{Ge}^2\text{-O}^3$ の振動に集中した運動エネルギーが O-H 結合開裂の反応を進める基準振動に変換されたと考えられる。

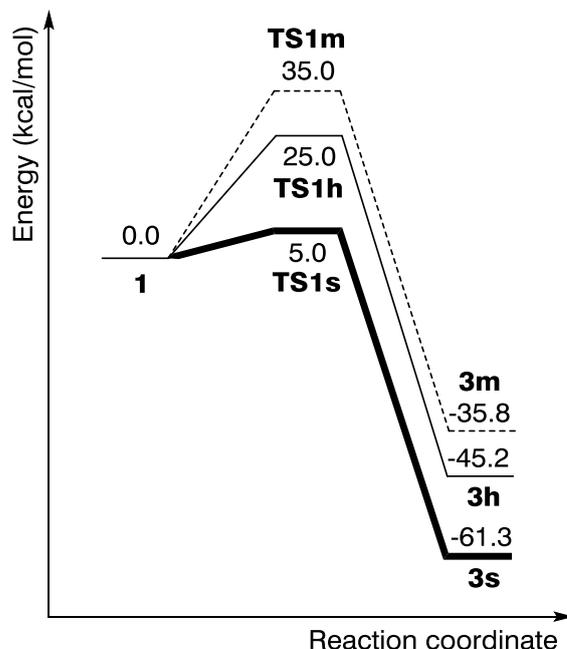


図 6. ゲルマノンの反応のエネルギープロファイル。実線： H_2 、破線： CH_4 、太線： SiH_4

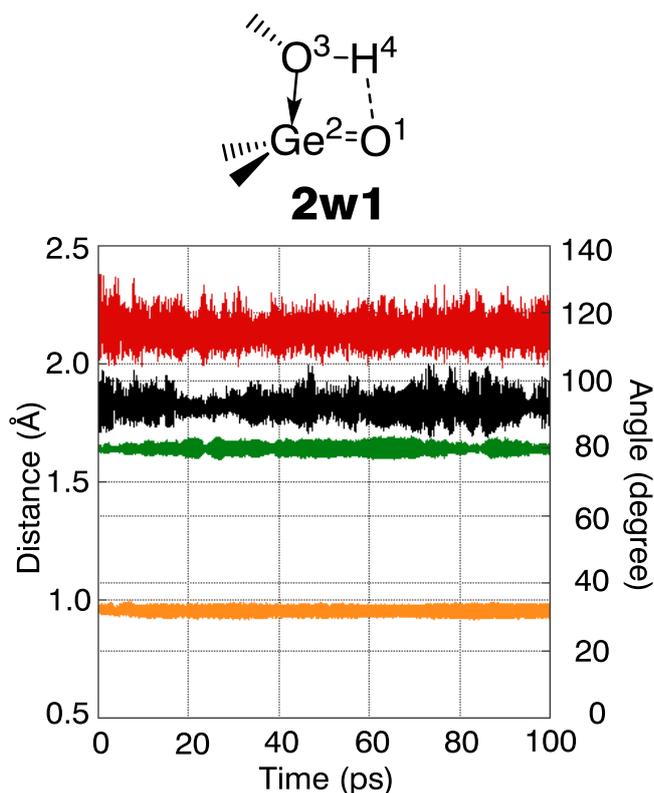


図 7. 300 K の QM-MD シミュレーションでの $2w1$ の構造パラメータの経時変化。赤： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^3)$ 、緑： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^1)$ 、橙： $d(\text{O}^3\text{-H}^4)$ 、黒： $\angle\text{O}^3\text{-Ge}^2\text{-O}^1$ 。

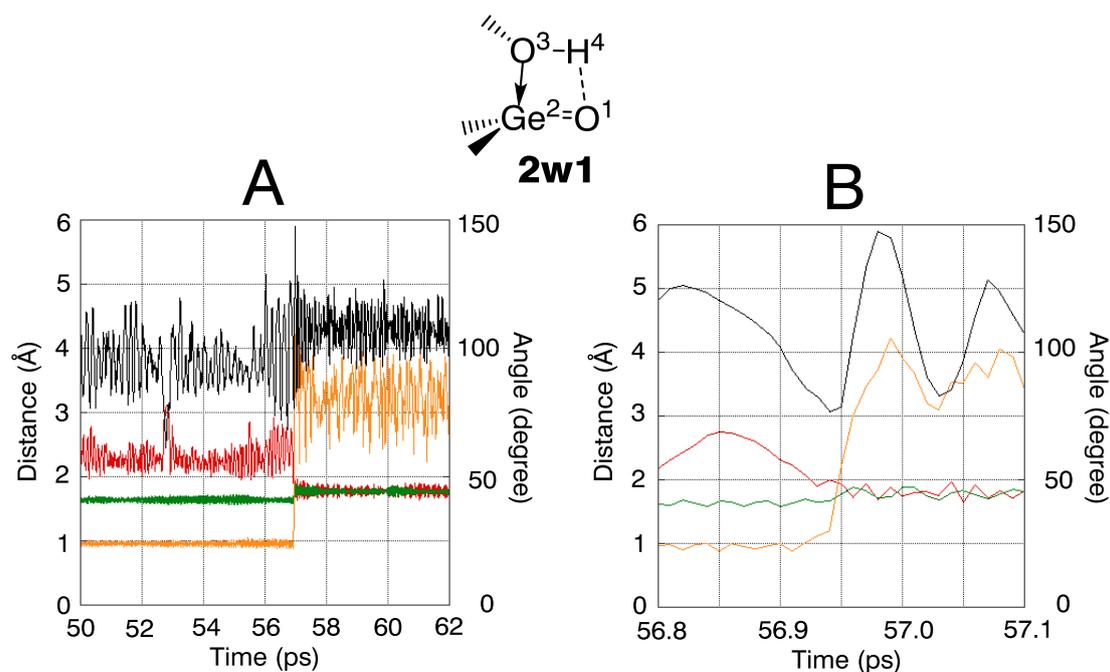


図 8. 1600 K の QM-MD シミュレーションでの **2w1** の構造パラメータの経時変化.

赤 : $d(\text{Ge}^2\text{-O}^3)$ 、緑 : $d(\text{Ge}^2\text{-O}^1)$ 、橙 : $d(\text{O}^3\text{-H}^4)$ 、黒 : $\angle\text{O}^3\text{-Ge}^2\text{-O}^1$. A と B は異なる時間スケール.

【結論】

QM 計算では大きく分極した $\text{Ge}=\text{O}$ 結合上でいずれの基質も σ 結合はヘテロリティックに開裂することがわかった。非共有電子対を持つ H_2O 、 NH_3 と $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ の場合、 σ 結合開裂の前に Ge への基質が配位する。ヘテロリティックな σ 結合の開裂を促進する電子移動はこの配位によって引き起こされる。一方、 Ge に配位しない H_2 と CH_4 の場合は Ge に配位する H_2O 、 NH_3 と $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ と比較してエネルギー障壁がはるかに大きい。 BH_3 の場合、 σ 結合開裂はエネルギー的にダウンヒルだった。この場合、空の p 軌道を持つ B 原子はまず $\text{Ge}=\text{O}$ の O に配位する。 SiH_4 の場合も同様に、 σ 結合開裂の前に電子欠損な Si 原子が $\text{Ge}=\text{O}$ の Ge ではなく O へ結合を生成する。しかし、配位がない Si の反応はエネルギー障壁があった。このように、基質の配位がヘテロリティックな開裂を引き起こす重要な役割を果たし、反応を容易にすると考えられる。

また、分子の熱運動を考慮して反応の駆動力を生み出す動的要素を調べるために H_2O の反応の QM-MD シミュレーションを行った。熱運動を考慮しても Ge への H_2O の配位は解離することなく保持された。分子全体の運動エネルギーは H_2O の O 原子に集中し、特に σ 結合開裂の直前に配位結合の振幅が大きくなる。ヘテロリティックな O-H 結合開裂のための電子移動を促進するために、 O-H 結合が切れる際に配位結合ができるだけ短くなる。配位した H_2O の O 原子に集中した運動エネルギーは O-H 結合が切れる基準振動に変換されると考えられる。このように、配位結合とその振動が量子力学的と動力学的の双方において反応のエネルギー障壁を越えるのに重要な駆動力であると考えられる。

【参考文献】

- 1) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.*, **4**, 361–365 (2012).
- 2) K. K. Pandey, *Comp. Theor. Chem.*, **1073**, 20-26 (2015).
- 3) A. K. Jissy, S. K. Meena, A. Datta, *RSC Adv.*, **3**, 24321-24327 (2013).
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).

【緒言】 アミドの窒素原子上の π 電子が酸素原子に流れ込むためアミド結合は二重結合に近い性質を持つ。そのため結合を切断するには、通常、強酸や強塩基あるいは酵素を用いる必要があるが、立体的に歪めることで π 電子の流れを阻害すれば容易に加水分解できることは、ペニシリンをはじめ古くから知られている。近年、Hutchby らによって図 1 に示したテトラメチルピペリジン(TMP)由来の α 置換アミドの結合が

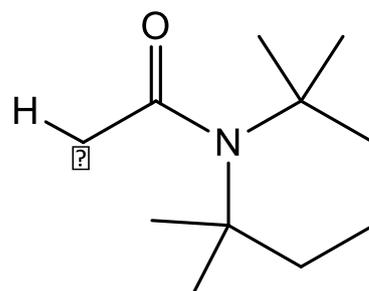
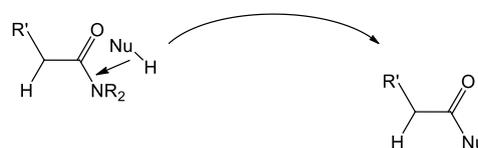


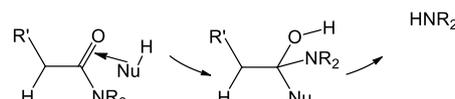
図 1. テトラメチルピペリジン (TMP)由来の α 置換アミド

加メタノール溶媒を用いた温和な条件下にて切断に成功した例が報告された¹⁾。これは結合の周囲に存在する 4 つの Me 基の立体効果によりアミド結合上の π 電子の非局在化が阻害されることでアミド結合を切断しやすい状態としていると考えられ、一般的な付加反応である反応機構 A や付加反応の後に脱離を起こす反応機構 B ではなく、メタノール分子が反応仲介をし、予備平衡・律速段階を経て結合解裂・ケテン生成、メタノール付加を起こす多段階反応による反応機構 C によって進行すると Hutchby らにより考案された。我々が量子化学計算により検証したところ²⁾、アシル基の α -H が溶媒のメタノールの仲介でアミド窒素に移動し、C-N 結合が開裂する。この反応機構 C の方がメタノール O-H 結合が直接 C-N 結合と反応する従来の反応機構よりもエネルギー障壁は低く済み、反応が進行しやすいことが解析により裏付けられた。また、律速段階の前に当たる予備平衡の段階において 4 つの Me 基の立体効果によってアミド結合の二重結合性が弱められアシル基が回転する。それにより α -H が移動し、C-N 結合開裂時のエネルギー障壁を低くし、アミド結合開裂を容易としている要因である事が分かった。本研究では、この C-N 結合開裂の鍵となるアシル基の回転に焦点を当て、熱振動を考慮した解析をする事で熱運動の効果、揺らぎと反応の優位性との関係、溶媒の与える効果を明らかにし、アミド結合の開裂機構を解析することを目的とした。

反応機構A



反応機構B



反応機構C

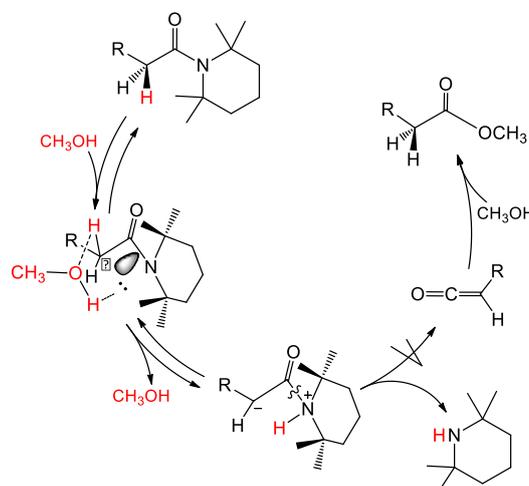


図 2. アミド結合開裂反応の反応機構

【計算方法】 計算を行うにあたって Hutchby らが報告した Me 基の立体効果のある分子(1MeF)と比較対象として分子の持つ自由度が等しくなるよう Me 基の位置を変え、立体効果を少なくした分子(1MeB)を用意した。この 2 つの分子構造を使用し HF/6-31G レベルを用いて構造最適化を行った。この最適化された構造を用いて計算レベル、条件を変えた各種 ONIOM-MD 計算³⁾を行った。計算は ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルを用いた計算分子のみの気相中でのシミュレーション、ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベ

ルを用いた MM3 レベルと同様の気相中でのシミュレーション、そして計算分子を中心として周囲 30 Å 以内に溶媒として水分子を配置した系に対して行った ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルによる溶媒の存在を考慮した液相中でのシミュレーションの3種を行った。この ONIOM によるエネルギー計算に際しての分子の分割は、気相中でのシミュレーションでは Me 基を外側とし、それ以外の部分を中心部分としている。また液相中でのシミュレーションは Me 基及び周囲の溶媒として配置した水分子を外側とし、中心部分については気相中のシミュレーションと同様としている。ここで設定した中心部分とは Me 基を H に置換した構造として解析を行っている。ONIOM-MD 計算は構造最適化は温度 0 K 一定で 1 ステップを 1 fs とし 100 ps 行い、その構造を初期構造として温度 300 K 一定とし 1 ステップを 1 fs とし 100 ps 実行した。シミュレーションでは Run1 から Run3 までの計三回の計算を行い、統計を取った。

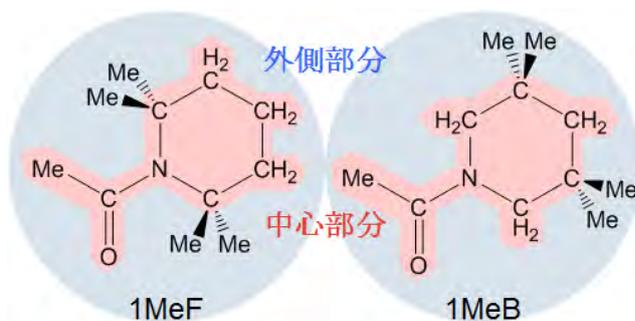


図 3. 計算分子と ONIOM 分割設定

【結果と考察】 図 4 に HF/6-31G レベルによる 1MeF、1MeB の最適化構造を示す。構造を比較すると 1MeF は 4 つの Me 基の立体効果によってアセチル基が 1MeB のような平面的ではなく、立体的かつ環構造との接続面から反るような形で存在している。分子軌道を見た時、窒素上の π 電子の非局在化の阻害によって sp^2 から sp^3 へと電子軌道が変化しており、本来アミド結合の持つ二重結合性が弱められていることが分かった。また、これによりアセチル基の回転が 1MeB と比較して容易である。これらの構造を用いた 300 K 温度一定の条件下での各種 ONIOM-MD 計算の Run1 における初期構造を基準とした相対ポテンシャルエネルギーの結果を図 5、図 6 及び図 7 に示す。グラフ中の赤い部分は中心部分を、青い部分は中心部分と外側部分を合わせた分子全体の結果を示している。溶媒を考慮した計算は中心部分のみを対象とした。図として示した結果以外の各計算レベルにおける試行結果との平均値及び標準偏差の値でもある揺らぎの値を表 1 に示す。相対ポテンシャルエネルギーの平均の分子全体に対する

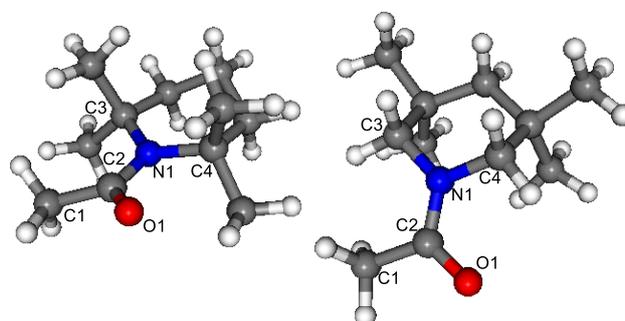


図 4. HF/6-31G レベルによる最適化構造

左 : 1MeF 右 : 1MeB

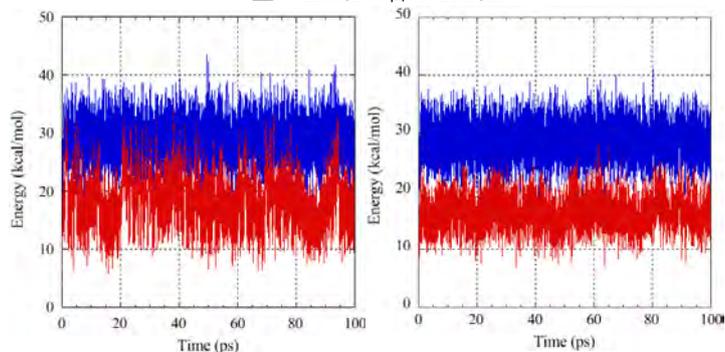


図 5. ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルでの気相中のポテンシャルエネルギーの経時変化 左:1MeF, 右:1MeB.

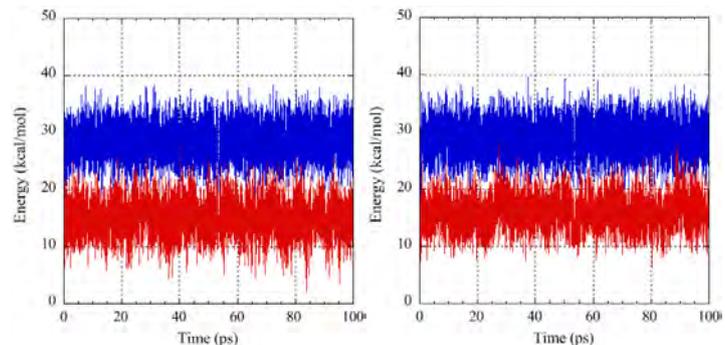


図 6. ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルでの気相中のポテンシャルエネルギーの経時変化 左:1MeF, 右:1MeB.

値は ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルにおいては **1MeF** のエネルギー平均が **1MeB** より大きく、また理論値のエネルギーよりも大きく数値が出ている。しかし、ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルでの気相中の結果を比較するとその傾向が見られない。ただし、中心部分に関して見てみると相対ポテンシャルエネルギーの平均値は ONIOM(HF/6-31G:MM3) では **1MeF** のエネルギー平均が **1MeB** より大きい傾向が得られ、ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルの気相中、液相中の結果ではその逆の傾向が見られる。揺らぎの平均を見ると ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルにおいては理論値より低いものの **1MeF** の値が **1MeB** より大きく、反応性の優位性が伺える。これは中心部分についても同様である。

一方で ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルでの気相中結果を見ると分子全体に対する値は **1MeB** の値の方が大きくなり、中心部分については ONIOM(HF/6-31G:MM3)同様 **1MeF** の値が **1MeB** より大きくなり、液相中の結果は気相中の結果の両方の値よりも大きくなる。**Me** 基、溶媒の存在の有無によって異なる結果が出る事が分かった。そこでシミュレーション中の計算分子のアセチル基の挙動、結合の状態についても解析を行った。それぞれの ONIOM-MD 計算の Run 1 における二面角 $\angle O1-C1-N1-C4$ を図 8、図 9 及び図 10 に示す。結果を見ると全てのレベル、計算条件において ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルでは **1MeF** は **1MeB** と比較して揺れ動いていることが見て取れる。一方で ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルではアセチル基は回転していない。この挙動の差が相対ポテンシャルエネルギー、揺らぎの傾向の差として考えられるが反応部分の揺らぎの値における傾向は 3 計算の間で共通している。分子の挙動の差だけでなく、構造自体の差によっても揺らぎの差が生じているとするならば **1MeF** の反応性の優位性が伺える。また、似

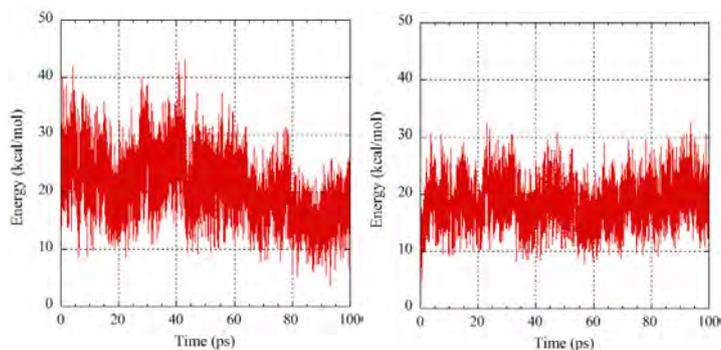


図 7. ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルでの液相中のポテンシャルエネルギーの経時変化 左:**1MeF**, 右:**1MeB**.

表 1. 各種 ONIOM-MD シミュレーションにおける相対ポテンシャルエネルギーの平均値(kcal/mol)及び揺らぎ(kcal/mol)について

計算レベル		平均値(E)		揺らぎ(σ_E)	
		全体	反応部分	全体	反応部分
HF/6-31G:MM3	1MeF	29.0	18.1	3.3	4.3
	1MeB	28.5	16.0	3.1	2.7
HF/6-31G:Amber	1MeF	28.6	14.9	2.9	3.1
	1MeB	28.9	16.1	2.9	2.8
HF/6-31G:Amber	1MeF	-	18.8	-	4.7
	1MeB	-	19.2	-	3.8
理論値		28.6	16.7	4.1	3.2

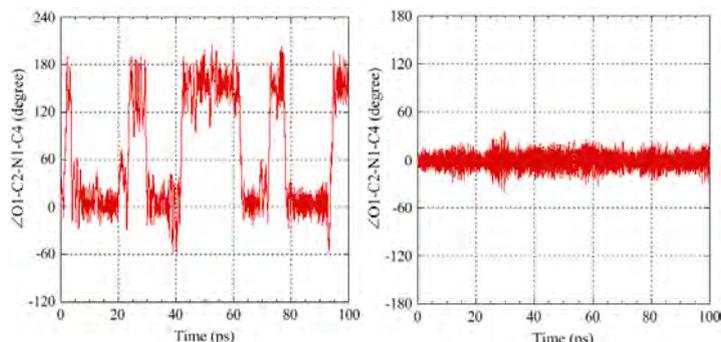


図 8. ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベル、気相中の二面角 $\angle O1-C1-N1-C4$ の経時変化 左:**1MeF**, 右:**1MeB**.

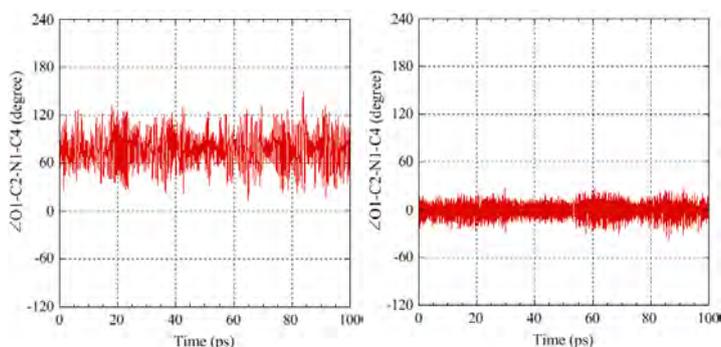


図 9. ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベル、気相中の二面角 $\angle O1-C1-N1-C4$ の経時変化 左:**1MeF**, 右:**1MeB**.

た挙動をしている事から ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルの気相中と液相中の結果間での相対ポテンシャルエネルギー、揺らぎの増大は溶媒による影響によって起こったものと考えられる。また、二面角の他にシミュレーション中のアミド結合周囲 N1-C2、N1-C3、N1-C4 間の平均結合長を解析した結果、全般的な傾向として **1MeF** の平均結合長と揺らぎは **1MeB** より伸長、液相中の結果では気相中の結果の値よりも増大し、結合長の面からも **1MeF** の反応の優位性、溶媒による影響が見られる結果となった。しかし、ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルの結果は本来であれば不安定とされる二面角の立ち上がる領域で揺れ動く結果であり、ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルの結果とは大きく異なっている。二面角を固定し角度毎のポテンシャルエネルギーについて解析を行った所、計算レベルの間で差が見られた。ONIOM(HF/6-31G:MM3)レベルでは 2 つの山が現れるが ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルはその部分が谷となっており、この谷の部分に於いて揺れ動いていた領域と酷似する。これが分子の挙動の差の原因となり、単純な結果の比較を困難としている。また、力場に Amber を用いると正しい結果を与えない問題が生じており、溶媒の影響を解析するためにはこれを解消する必要がある。

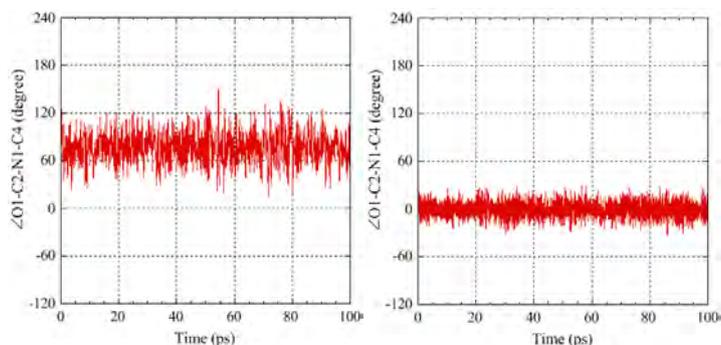


図 10. ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベル、液相中の二面角

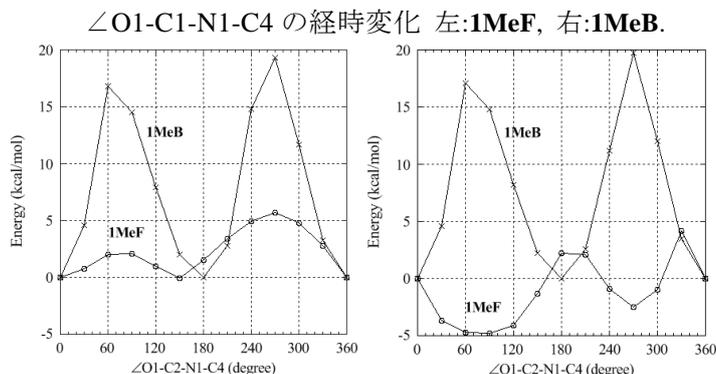


図 11. 二面角 $\angle O1-C2-N1-C4$ の回転とエネルギー

左 : ONIOM(HF/6-31G:MM3) 右 : ONIOM(HF/6-31G:Amber)

【結論】 シミュレーションの結果から 4 つの Me 基の立体効果が大きい **1MeF** では反応部分のエネルギーの揺らぎが大きくなっており、Me 基の熱運動によってアセチル基がより回転し易い状態になっていることを明らかになった。Me 基の熱運動が反応を容易にしており、また水溶媒を考慮した結果、反応部分のエネルギーの揺らぎがより大きくなることが分かった。この事からアセチル基の回転において Me 基の熱運動の効果だけではなく、溶媒の動的効果も重要な役割を果たしていると考えられる。本来 Me 基のような炭化水素の記述には Amber 力場は適当ではない。ONIOM(HF/6-31G:Amber)レベルの問題点については更なる検証が必要である。今後、溶媒効果の解析をする際には Me 基も反応の中心部分に含めるのが良いと考えられる。

【参考文献】

- 1) M. Hutchby, C. E. Houlden, M. F. Haddow, S. N. G. Tyler, G. C. Lloyd-Jones, and K. I. Booker-Milburn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 548-551 (2012).
- 2) T. Matsubara and C. Ueta, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 8664-8675 (2014).
- 3) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).