

統合物質創製化学推進事業 第4回若手研究会



開催日：平成25年6月28日(金)～29日(土)

会場：「名古屋クラウンホテル」

主催：統合物質創製化学推進事業（文部科学省特別経費）

プログラム

平成 25 年 6 月 28 日(金)

14:00-14:30 参加登録

14:30-14:35 開会の挨拶 (オブザーバー：名古屋大学 阿波賀邦夫教授)

研究発表

座長 中 寛史 (名古屋大学)

14:35-14:55 脇岡正幸 (京都大学)

「直接的アリール化重合： π 共役系高分子の新合成法」

14:55-15:15 吉川浩史 (名古屋大学)

「固体電気化学を基盤とした分子クラスターの機能開拓」

15:15-15:35 高瀬舞 (北海道大学)

「十面体形状アナタース型酸化チタン(IX)微粒子への金担持効果の検討」

15:35-15:55 鳥飼浩平 (九州大学)

「梯子状ポリエーテル類の合成に有用なテトラヒドロピラン類の実用的合成」

15:55-16:10 休憩

座長 松田晃孝 (名古屋大学)

16:10-16:30 比多岡 清司 (九州大学)

「分子科学計算を用いる新規定量的構造活性相関法の構築と応用」

16:30-16:50 村田理尚 (京都大学)

「テトラベンゾピラシレン：合成、芳香族性および性質」

16:50-17:10 村山 徹 (北海道大学)

「水熱合成法による遷移金属複合酸化物を用いた固体酸触媒の調製」

17:10-17:30 瀬川 泰知 (名古屋大学)

「酸化的 C-H カップリングによる多環性芳香族炭化水素の π 拡張」

17:30-17:45 休憩

招待講演

座長 清水研一 (北海道大学)

17:45-18:30 佐藤俊介 (豊田中央研究所 先端研究センター 光エネルギー貯蔵プログラム)

「半導体-錯体ハイブリッド光触媒の開発とそれを用いた水を電子源とした太陽光 CO₂ 還元反応」

19:00-20:30 夕食

21:00-23:00 研究交流会

平成 25 年 6 月 29 日(土)

招待講演

座長 水畑吉行 (京都大学)

8:30- 9:15 俣野 善博 (新潟大学 理学部化学科)

「ホスホールを含む新奇な π 共役分子の創製」

研究発表

座長 田中慎二 (名古屋大学)

9:15- 9:35 竹中健朗 (京都大学)

「GroEL-GroES複合体の熱力学的解析」

9:35- 9:55 井川和宣 (九州大学)

「アルケニルヒドロシランの触媒的不斉合成: ジヒドロシランの不斉非対称化を伴うヒドロシリル化反応の開発」

9:55-10:15 邨次 智 (名古屋大学)

「金属錯体と酸化物表面を組み合わせた新しい不均一系触媒の創出」

10:15-10:35 余楽 (Le Yu) (北海道大学)

「Preferential Adsorption of Solvents on Cathode Surface of Li-ion Batteries」

10:35-10:50 休憩

座長 齊藤尚平 (名古屋大学)

10:50-11:10 宮崎 総司 (名古屋大学)

「部位特異的逐次修飾を利用したアズリンの機能化と電極への固定化」

11:10-11:30 上野 聡 (九州大学)

「飽和ケトンから共役ジエノンへの触媒的脱水素化反応」

11:30-11:50 藪下瑞帆 (北海道大学)

「活性炭触媒を用いたセルロースの加水分解」

11:50-12:10 武内 敏秀 (京都大学)

「リポソーム型高感度センサー系の開発と応用」

12:10-12:15 総括 (名古屋大学 荘司長三)

12:15-12:30 写真撮影後に解散

招待講演者要旨

佐藤 俊介

(株)豊田中央研究所 先端研究センター
光エネルギー貯蔵プログラム 研究員

E-mail: ssato@mosk.tytlabs.co.jp

Tel: 0561-71-7138

Fax: 0561-63-6137



略歴

2002.3 北里大学理学部化学科卒

2007.3 東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了(理学博士)

2007.4 (株)豊田中央研究所 入社

2011.10 科学技術振興機構 さきがけ研究者(併任)

専門分野

配位化合物の光化学、光触媒

受賞等

日本化学会第 85 回春季年会学生講演賞

日本化学会第 93 回春季年会講演賞(学術)

最近の代表論文

[1] T. Arai, S. Sato, T. Kajino, T. Morikawa *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1274.

[2] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 988.

[3] S. Sato, Y. Matsubara, K. Koike, M. Falkenstrom, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, N. Fukazawa, S. Koshihara, K. Onda, O. Ishitani, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15722.

[4] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15240.

[5] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101.

半導体-錯体ハイブリッド光触媒の開発と それを用いた水を電子源とした太陽光 CO₂還元反応

(豊田中研) ○佐藤俊介・荒井健男・森川健志・上村恵子・佐伯 周・鈴木登美子・田中洋充・梶野勉

1. 緒言

太陽光エネルギーと水を用いて CO₂の還元を行う研究は、エネルギーおよび CO₂排出問題に関して重要な研究領域である。半導体光触媒は、光を用いて CO₂を還元できると報告されている。しかし、その生成物のほとんどが水素であるため生成物選択性が悪く、また量子収率が低いなどの欠点を有する。そのため近年では、水を分解して水素を発生させる研究が中心に行われている。我々は、太陽光と水のみを用いて CO₂還元反応を実現するために、半導体光触媒を光増感部位として、金属錯体を触媒部位として組み合わせ、半導体光触媒を用いて選択的かつ高効率な CO₂還元反応を駆動させることができないか検討を行った。

2-1. 半導体-錯体ハイブリッド触媒のコンセプト実証^[1,2]

まず、電気化学的に CO₂を還元する触媒として報告されている [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺(PF₆)₂ (以下 [Ru-bpy], bpy; 2,2'-bipyridine)、[Ru(dcbpy)₂(CO)₂]²⁺(Cl)₂ (以下 [Ru-dcbpy], dcbpy; 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) を合成して用いた。半導体光触媒には、*p* 型特性を持つ N をドープした Ta₂O₅ (以下 N-Ta₂O₅) を新規に合成して用いた。dcbpy はアンカー配位子であり、N-Ta₂O₅ と連結したハイブリッド触媒の作成に用いた。光触媒反応は、メリーゴーランド型光照射装置を用いて行った。Xe ランプを光源として、カットフィルターで 410 nm 以上の光を照射した。照射したサンプルは 8ml の試験管に半導体触媒を 5mg 入れ、溶液として 4ml の MeCN/triethanolamine (5:1 v/v) を入れて、15 分間 CO₂を通気したものを用いた。

ハイブリッド触媒 N-Ta₂O₅/[Ru-dcbpy]、もしくは [Ru-bpy] と N-Ta₂O₅ を混合した場合、光を照射するとギ酸が高い選択性を持って生成した。一方、半導体や錯体のみでは、CO₂還元反応は進行しなかった。その経時変化を Fig.1 に示す。半導体光触媒と錯体触媒を混合した場合に比べ、連結させると大幅に触媒能が向上することがわかった。そのターンオーバー数 (TN) は約 90 に到達した。最も触媒能が高かった N-Ta₂O₅/[Ru-dcbpy] に単色光 405 nm を用いた場合、外部量子収率は約 1.9% であった。また、生成したギ酸は CO₂由来であることを、¹³C CO₂を用いて確認した。またこのハイブリッド触媒の過渡分光測定を行い、半導体から錯体へのピコ秒の早い電子移動が反応に重要であることを明らかにした。

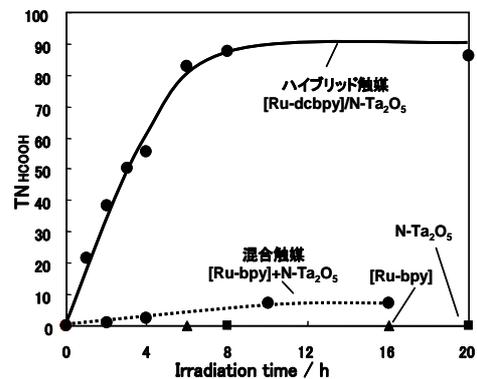


Fig.1 各光触媒のギ酸生成経時変化

2-2. 半導体-錯体ハイブリッド触媒を用いた水中における光電気 CO₂還元反応^[3]

半導体-錯体ハイブリッド触媒のコンセプトは、半導体に錯体触媒の有する選択的な CO₂還元能を付与できることを確認した。しかし、上述の半導体-錯体ハイブリッド触媒は有機溶媒中のみ反応が駆動する。そこで、設計コンセプトに基づき、半導体と錯体触媒の変更を行った。

電気化学的に CO₂を還元する触媒として報告されている [Ru{4,4'-di(1-H-1-pyrrolylpropyl)carbonate}-2,2'-bipyridine}(CO)₂Cl₂] (MC1) を合成して用いた。半導体光触媒には、*p* 型特性を持つリン化インジウム (以下 InP) のウェハーを用いた。MC1 を含むアセトニトリル溶液に、作用極として InP を、対電極に白金を、参照電極に I/I₃⁻電極を用いて、Ar ガスを 10 分間通気させた。電気化学重合を行い、InP の表面に MC1 のポリマー (MCp1) を析出させたハイブリッド触媒 (以下 InP/[MCp1]) を作用極とし、対極にはグラッシーカーボン電極、参照極には

Table.1 半導体-錯体ハイブリッド触媒の光触媒能

Photocatalyst	Visible Light	Gas	Time (hour)	HCOO ⁻ (μmol cm ⁻²)	EFF (%)
Unmodified InP	ON	CO ₂	3	0	0
InP/MCp1	OFF	CO ₂	3	0	0
InP/MCp1	ON	Ar	20	0	0.2
InP/MCp1	ON	CO ₂	3	2.8	62.3

銀／塩化銀電極を用いて、-0.6 V のバイアスを印加しながら純水中で CO₂還元反応を行った。300W のキセノンランプと λ>422nm のカットオフフィルターを光源として用いて可視光のみを照射した。

CO₂雰囲気下、InP/[MCp1]を用いて、光を 3 時間照射するとギ酸がファラデー効率(EFF) 62.3 %の選択性を持って生成した(Table 1)。生成したギ酸は CO₂に由来し、また、生成に必要なプロトンは H₂O 由来であることを、¹³CO₂と D₂O を用いて確認した。

2-3. 半導体-錯体ハイブリッド触媒を用いた水を電子源とした CO₂光還元反応^[4]

純水中における光電気 CO₂還元反応には成功した。あとは電気バイアスによる電子供給源を水へと変更できれば、太陽光と水を用いて、CO₂を選択的に還元することが実現する。そこで半導体-錯体ハイブリッド触媒と、水から電子を取り出せる半導体光触媒を組み合わせた反応系の構築を検討した。

半導体には上述の InP を、錯体触媒には 2 種の重合する Ru 錯体触媒を用いて、半導体-錯体複合触媒を新規に創製した (以下 InP/[MCp2-A])。錯体触媒は InP の表面に化学重合法を用いて重合させ固定した。この触媒を CO₂還元サイトとし、水から電子を取り出すサイトに TiO₂を用いた。CO₂還元生成物が TiO₂によって再酸化される事を防ぐために、この 2つの触媒をプロトン交換膜で分離し、銅線で連結させたシステムを作製した (Fig.2)。

このシステムを用いて、10mM の NaHCO₃水溶液中、擬似太陽光を照射すると、水の酸化サイト TiO₂から酸素が、CO₂還元サイト InP/[MCp2-A]からギ酸が生成することがわかった。¹³C および ¹⁸O など同位体を用いた実験の結果、発生する酸素は水から、生成するギ酸は CO₂由来であることが明らかになった。ギ酸生成におけるファラデー効率は約 70%、太陽光変換効率は約 0.04 %であった。

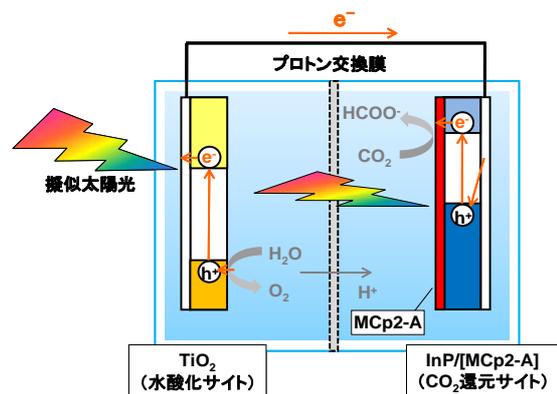


Fig.2 水を電子源とした CO₂還元反応システムの概略図

2-4. 性能を向上させた水を電子源とした CO₂光還元反応^[5]

我々は、段階的に課題を解決していくことで、太陽光と水のみを用いて CO₂を選択的に還元するシステムの創製に成功した。我々の研究はコンセプトを立証した段階であり、様々な半導体と錯体触媒の組み合わせにより更なる性能向上が可能である。そこで、水から電子を取り出せる半導体光触媒を、水酸化光電極-CO₂還元光電極間の電子移動の促進が期待される SrTiO₃ (r-STO)に変更した。その結果、CO₂還元反応の太陽光変換効率を 0.14%にまで向上させることに成功した。期待通りに水酸化光電極-CO₂還元光電極間との電位差が増大し、両電極間の電子移動が促進されて光電流が増加した結果と推察される。また、r-STO 光電極がギ酸含有水溶液中において、水の酸化反応選択性を示すことを見出し、ワイヤレスデバイス (Fig.3) による CO₂光還元反応において、太陽光変換効率 0.08%を達成した。

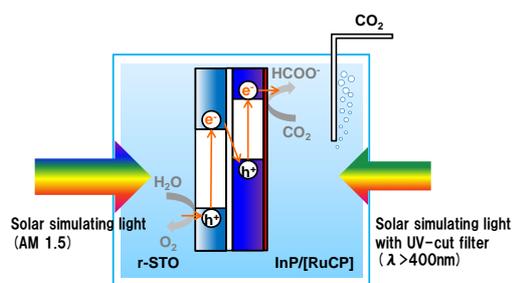


Fig.3 水を電子源とした CO₂還元反応ワイヤレスシステムの概略図

参考文献

- [1] S. Sato, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101.
- [2] K. Yamanaka, et al. *J. phys. Chem. C* **2011**, *114*, 18348.
- [3] T. Arai, et al. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6944.
- [4] S. Sato, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15240.
- [5] T. Arai, et al. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1274.

俣野 善博 (またの よしひろ)

所属・連絡先

新潟大学理学部化学科

〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町 8050

Tel: 025-262-7734

E-mail: matano@chem.sc.niigata-u.ac.jp

略歴

- 1987年 3月 京都大学理学部卒業
- 1987年 4月 京都大学大学院理学研究科修士課程入学
- 1989年 3月 京都大学大学院理学研究科修士課程修了
- 1989年 4月 京都大学大学院理学研究科博士課程進学
- 1990年10月 京都大学大学院理学研究科博士課程中途退学
- 1990年11月 京都大学理学部助手
- 1995年 4月 京都大学大学院理学研究科助手 (重点化による配置換)
- 1996年 9月 文部省在外研究員 (米国ワシントン大学; ~97年8月)
- 2002年 4月 京都大学大学院工学研究科助教授 (2007年より准教授)
- 2013年 4月 新潟大学自然科学系 (理学部化学科) 教授

学位

- 1994年11月 京大博士 (理学)

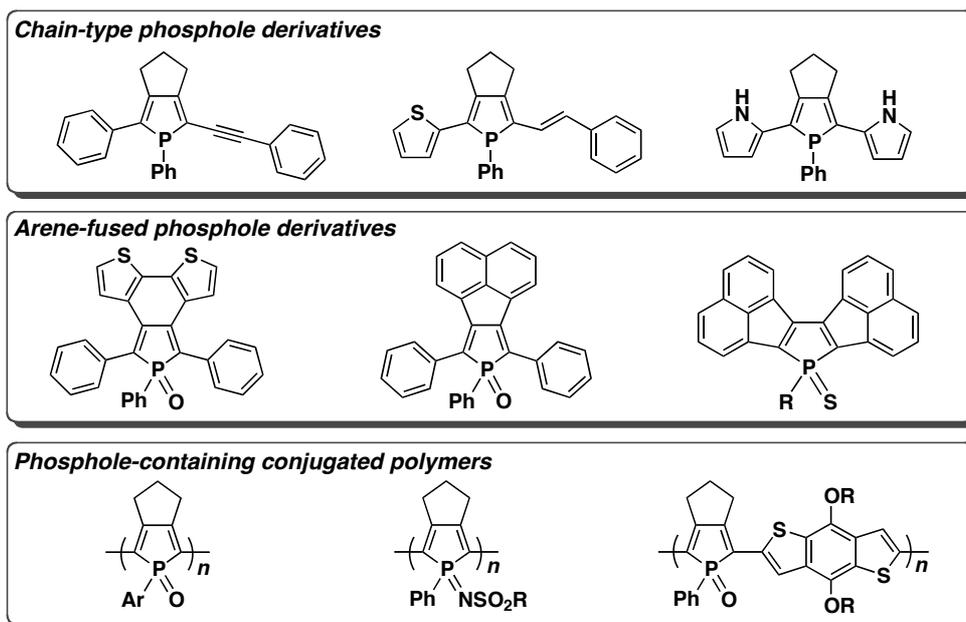
受賞

- 2001年 2月 2000年度有機合成化学奨励賞受賞
- 2002年 2月 2001年度有機合成化学東レ研究企画賞受賞

ホスホールを含む新奇なπ共役分子の創製

俣野 善博（新潟大学自然科学系）

リン（燐）は周期表15族第3周期に位置する典型元素であり、生体内や自然界の中では、リン化合物の関与する素反応が組み込まれた精巧な化学反応システムが多数構築されている。また、有機合成化学の場では、リンを含む反応剤や配位子が重要な役割を演じている。一方、材料化学の場では、最近、リンの特性を活かした機能性分子の開発に大きな関心が寄せられている。演者のグループは、リンの構造化学的な特徴に基づく多彩な物性や反応性の発現をめざして、リンを含むπ共役分子に関する研究を展開しており、中でもホスホールという複素五員環（ヘテロール）について詳細な検討を行ってきた。ホスホールは、リンを扇の要とするヘテロールであり、ピロールの第3周期類縁体であるが、その姿や振る舞いはピロールとは全く異なる。たとえば、ホスホールは環状ジエンとしての性格を強く帯びており、リン上孤立電子対の化学修飾によりジエンπ系の物性は大きな影響を受ける。本講演では、物質創製という視点から、ホスホールを含む新奇なπ共役分子（下図）の合成、構造-物性相関、および材料への展開について紹介する。



【参考文献（抜粋）】

総合論文：俣野善博，今堀 博，有機合成化学協会誌，**2012**，*70*，629。鎖状ホスホール誘導体：(a) Matano, Y.; Miyajima, T.; Imahori, H.; Kimura, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6200. (b) Matano, Y.; Nakashima, M.; Imahori, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4002. (c) Matano, Y.; Fujita, M.; Saito, A.; Imahori, H. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 1035。縮環ホスホール誘導体：(a) Matano, Y.; Miyajima, T.; Fukushima, T.; Kaji, H.; Kimura, Y.; Imahori, H. *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 8102. (b) Saito, A.; Miyajima, T.; Nakashima, M.; Fukushima, T.; Kaji, H.; Matano, Y.; Imahori, H. *Chem.–Eur. J.* **2009**, *15*, 10000. (c) Matano, Y.; Saito, A.; Fukushima, T.; Tokudome, Y.; Suzuki, F.; Sakamaki, D.; Kaji, H.; Ito, A.; Tanaka, K.; Imahori, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016. (d) Hayashi, Y.; Matano, Y.; Suda, K.; Kimura, Y.; Nakao, Y.; Imahori, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15972。ホスホールを含む共役高分子：(a) Saito, A.; Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2675. (b) Matano, Y.; Ohkubo, H.; Honsho, Y.; Seki, S.; Imahori, H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 932。

講演要旨

直接的アリール化重合： π 共役系高分子の新合成法

○脇岡正幸・小澤文幸

京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター

Direct Arylation Polymerization: A New Synthetic Method for π -Conjugated Polymers

Masayuki Wakioka, Fumiyuki Ozawa

International Research Center for Elements Science (IRCELS), Institute for Chemical Research, Kyoto University

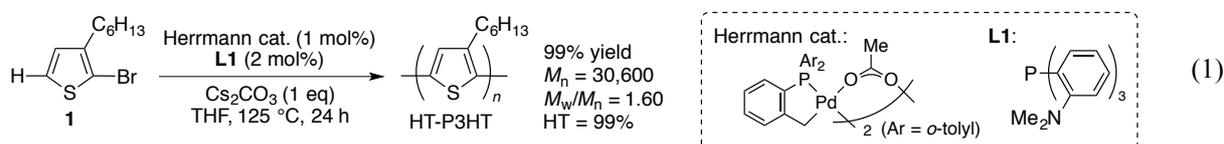
e-mail: wakioka@scl.kyoto-u.ac.jp

π 共役系高分子は、優れた光電子材料特性を示すとともに、高分子特有のフィルム形成性を有することから、有機薄膜太陽電池などへの応用が期待されている。現在、それらは、熊田-玉尾-Corriu 反応や右田-小杉-Stille 反応などを利用したクロスカップリング重合により合成されているが、重合に用いる有機金属モノマーの合成や精製に労力を要し、また使用可能な官能基に制限があるなどの問題点があった。

一方、最近、有機金属反応剤を必要としない原子効率に優れたクロスカップリング反応として注目されているパラジウム触媒直接的アリール化反応を利用した π 共役系高分子の簡便合成法(直接的アリール化重合)が開発された。本発表では、直接的アリール化重合について、我々の最近の研究成果を紹介する。

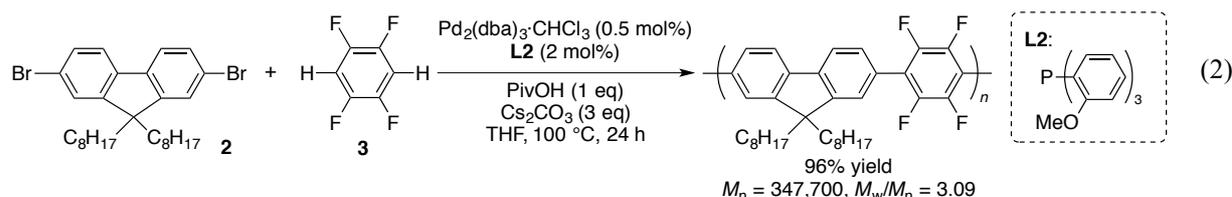
(1) 直接的アリール化重合による頭尾規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (HT-P3HT)の合成

ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)の材料特性は、主鎖の繰り返し単位である3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル基の頭尾規則性に依存して大きく変化する。我々は、**L1**を補助配位子とし、Herrmann 錯体を触媒前駆体として用いることにより、99%の頭尾規則性を有する HT-P3HT ($M_n = 30,600$)をほぼ定量的に合成できることを見出した (eq 1)¹。また、直接的アリール化重合を用い、ポリマー末端にアリール基が導入された HT-P3HT を合成できることも併せて見出した²。



(2) 交互共重合のための高活性直接的アリール化触媒の開発

ドナー・アクセプター型の繰り返し単位をもつ π 共役系高分子は HOMO-LUMO ギャップが小さく、有機薄膜太陽電池の構成材料として優れた特性を示す。そのため、電子的性質の異なる 2 種類のヘテロアレーン類の交互共重合が活発に研究されている。しかし、従来の直接的アリール化触媒では活性が不十分であり、共重合においては多くの触媒量を必要とした。そこで、ポリマー材料の性能の低下を招くパラジウムの使用量を軽減すべく、共重合触媒の高活性化を試みた。まず、モノマー **2** と **3** の共重合反応について触媒条件の最適化を行った (eq 2)。その結果、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ (0.5 mol%) と配位子 **L2** を組み合わせることにより、分子量 35 万の高分子量ポリマーが、高収率で得られることを見出した³。本触媒系は、チオフェン類の共重合にも適応可能であり、分子量数万程度のポリマーがほぼ定量的に得られた。



(1) Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420. (2) Wang, Q.; Wakioka, M.; Ozawa, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1203. (3) Wakioka, M.; Kitano, Y.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 370.

固体電気化学を基盤とした分子クラスターの機能開拓

○吉川 浩史

名古屋大学大学院理学研究科

Novel physical properties of molecular clusters based on solid-state electrochemistry

Hirofumi Yoshikawa

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University,

e-mail: yoshikawah@chem.nagoya-u.ac.jp

本発表では、ここ数年、私が展開してきた「固体電気化学を基盤とした分子クラスターの機能開拓」についてその研究概要を述べる。以下に、昨年日本化学会春季年会 若い世代の特別講演会において発表した要旨を再録する。

近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能や電池特性を有する物質の開拓は重要な研究課題の1つである。高性能な二次電池を実現する上で、多核金属錯体分子（分子クラスター、**図1左端**）は電極活物質として有望である。なぜならば、分子クラスターの多電子の酸化還元に由来した高い蓄電容量だけでなく、分子の速い酸化還元や対イオンの正極活物質への自由なアクセスに基づいた高速充電が期待されるからである。本講演では、この分子クラスターを正極活物質とした新しいリチウム二次電池『分子クラスター電池』（**図1**）についてその充放電特性を述べるとともに、*in situ* XAFS 測定による電池反応機構の解明および分子クラスターのナノハイブリッド化による電池特性の改良を報告する。

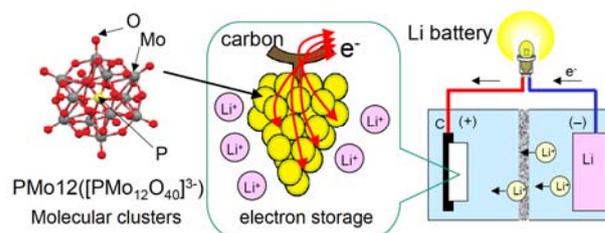


図1、分子クラスター電池の概念図。左端は代表的な分子クラスター:PMo12 分子。Li イオンの自由なアクセスと効率的な電子の取出しが期待できる。

分子クラスター電池の充放電特性^{[1], [2]} Mn12 クラスター ($\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$) や ポリオキシメタレート ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, PMo12, **図1左端**) などの様々な分子クラスターを正極活物質としたリチウム電池を作製し、定電流充放電試験を行った。ここでは、代表的な充放電曲線として、PMo12 電池のものを**図2**に示す。1 サイクル目の放電容量は、従来のリチウムイオン電池 (約 148 Ah/kg) よりも高い約 260 Ah/kg を示し、10 サイクル目においても約 200 Ah/kg と 1 サイクル目の 7 割程度の容量を保持していた。また、充電 (放電) 時間は約 2 時間であった。このように、多核金属錯体分子 (分子クラスター) が二次電池の正極活物質として機能することを明らかにし、Li イオン電池を超える放電容量と急速充放電が実現可能であるということを示した。

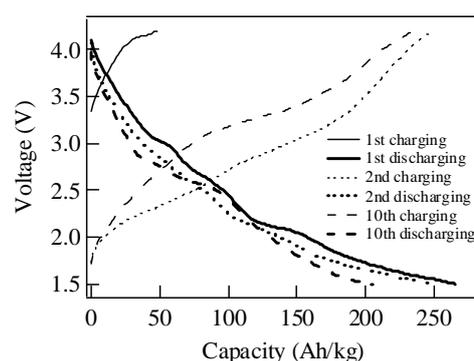


図2、PMo12 電池の 1、2、10 サイクル目の充放電曲線

In situ XAFS による反応機構解明^{[2], [3], [4]} 分子クラスター電池の電池反応機構 (高い容量の原因など) の解明は、電池性能の向上だけでなく、基礎科学的にも新しい現象の発見などにつながる可能性がある。

ここでは、電池反応における分子クラスターの固体電気化学について電池充放電中の正極材料の *in situ* X 線吸収スペクトル(XAFS)を測定して検討をおこなった。*In situ* XAFS 測定用の電池セルを自作し、Mn12 クラスタ電池の場合には Mn K-edge、PMo12 電池の場合には Mo K-edge XAFS 測定をおこなった。Mn12 クラスタ電池の *in situ* XANES スペクトル(図 3 (a))より、放電に伴い吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトすることが分かった。この吸収端の位置変化は充放電で可逆であった。吸収端エネルギーより Mn 価数を算出したところ、図 3 (b)に示すように、放電過程において Mn12 分子が約 8 電子の還元を経ることを明らかにした。同様に、PMo12 電池の場合、放電過程で 24 電子の還元が起きていることが分かった。クラスター分子の多電子の酸化還元は大きな電池容量の要因であり、分子クラスター電池が高密度・高エネルギー型の次世代電池として有望であることを示唆する。なお、分子クラスターの高還元状態 ($[\text{Mn}_{12}]^0 \rightleftharpoons [\text{Mn}_{12}]^{8-}$ 、 $[\text{POM}]^3 \rightleftharpoons [\text{POM}]^{27-}$) は溶液中の電気化学では得ることができない化学種(溶液中では 3 電子の還元までが可能)であり、分子クラスターの高還元状態における新奇物性も期待される。

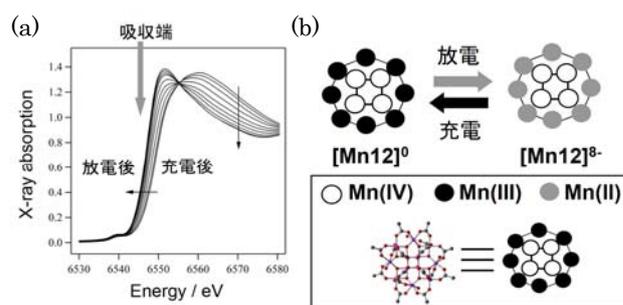


図3、(a)電池充放電中の *in situ* X 線吸収スペクトル。(b)充放電における Mn12 の酸化還元の模式図。下段の凡例のように Mn12 を単純化して表すと、放電過程において外側の 8 個の Mn³⁺がすべて Mn²⁺に変化する。

図 3 (b)に示すように、放電過程において Mn12 分子が約 8 電子の還元を経ることを明らかにした。同様に、PMo12 電池の場合、放電過程で 24 電子の還元が起きていることが分かった。クラスター分子の多電子の酸化還元は大きな電池容量の要因であり、分子クラスター電池が高密度・高エネルギー型の次世代電池として有望であることを示唆する。なお、分子クラスターの高還元状態 ($[\text{Mn}_{12}]^0 \rightleftharpoons [\text{Mn}_{12}]^{8-}$ 、 $[\text{POM}]^3 \rightleftharpoons [\text{POM}]^{27-}$) は溶液中の電気化学では得ることができない化学種(溶液中では 3 電子の還元までが可能)であり、分子クラスターの高還元状態における新奇物性も期待される。

分子クラスターのナノハイブリッド化^{[5], [6]} 初期の分子クラスター電池では、正極材料に導電性炭素と分子クラスターの単なる混合物を用いていた。ここでは、より効率的な分子クラスターからの電子の取り出しを目指して、分子クラスターと単層カーボンナノチューブ(SWNT)からなるナノ複合体の作製を試みた。このようなナノ複合体では、活物質である分子クラスターからのスムーズな電子移動やリチウムイオンの素早い保持、拡散が予想され、より良いサイクル特性と急速充電が期待される。SWNT のトルエン懸濁液と PMo12 のアセトニトリル溶液から SWNT-PMo12 複合体を得た。TEM 像(図 4)より SWNT 上に直径 1.4nm の黒い粒子が観測され、EDX によって Mo 元素の存在が確認された。このことは 1 分子~数分子単位で PMo12 が吸着していることを意味する。この複合体を正極とした電池の充放電特性から、複合体により容量が増大することが分かった。また、充放電レート依存性を測定したところ、PMo12 のみを活物質とした場合よりも 2 倍程度速い充電が観測された。このような急速充放電および高容量化は、ナノカーボンとの複合体化により、分子クラスター1つ1つから効率的に電子を取り出すことができるようになったためと考えられる。

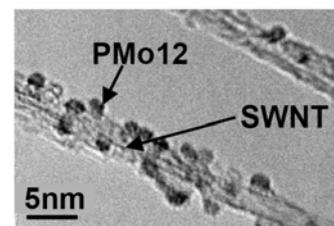


図4、SWNT-PMo12 複合体の TEM 写真。

本研究では分子クラスターが二次電池の正極活物質として利用できることを初めて示した。様々な分子クラスターを用いることやナノカーボンとのハイブリッド化によって容易に電池性能を向上させることが可能であり、次世代電池としての実用化など今後の展開が非常に期待される。

なお、当日は、この1年で進展した研究成果とともに、固体電気化学による磁性スイッチングという新展開^[7]についても報告する予定である。

参考文献

[1]H. Yoshikawa et al, *Chem. Commun.*, 2007, 3169-3170, [2]H. Yoshikawa et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 4918, [3]H. Yoshikawa et al, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 9057-9059, [4]H. Yoshikawa et al, *Chem.-Asian J.* 2011, 6, 1074, [5]H. Yoshikawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3471, [6]H. Yoshikawa et al, *Dalton Trans.*, 2012, 41(33), 9863, [7]H. Yoshikawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013 (DOI: 10.1002/anie.201301084)

十面体形状アナタース型酸化チタン (IX) 微粒子への金担持効果の検討

○高瀬舞^{1,2}・松井計樹²・Marcin Janczarek¹・大谷文章^{1,2}

北海道大学触媒化学研究センター¹、北海道大学大学院環境科学院²

Development of plasmonic gold-titania photocatalysts with Decahedral Anatase Titania Particles

Mai Takase^{1,2}, Kazuki Matsui², Marcin Janczarek¹, Bunsho Ohtani^{1,2}

¹Catalysis Research Center, Hokkaido University,

² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University

e-mail: maitakase@cat.hokudai.ac.jp

【緒言】酸化チタン (IV) 代表例とする半導体固体による光触媒反応は、光電子励起により生じる電子-正孔対によるものがほとんどであるため、これら以外の励起過程とくに可視光領域での吸収を経由する新規な光触媒反応系の開発がもとめられている。本研究では酸化チタン粒子に担持させた金微粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR) 吸収により誘起される光触媒反応 [1] について、担持金微粒子のサイズ、形状および担持量を制御することによって吸収波長や反応速度、選択性の制御を試みた。

【実験】クエン酸還元法を用いて調製した金ナノコロイド溶液に十面体形状アナタース型酸化チタン (DAP) 粉末を懸濁させ、所定量のシュウ酸存在下で紫外光 (> 290 nm) を60分照射するコロイド光析出法により金担持酸化チタン (Au/DAP) を調製した [2]。光触媒活性試験として酢酸水溶液中での分解反応の経時変化を観測した。金コロイド溶液および希釈した微粒子懸濁液の光吸収スペクトルは島津MPS-2450を用いて拡散透過法により測定した。

【結果と考察】金微粒子のコロイド溶液の吸収スペクトル (図1) には、530 nm付近にシャープなSPR吸収ピークが観測され、比較的粒径が揃った金粒子を含むことがわかった。これを使いコロイド光析出処理を行ったAu/DAPでは酸化チタンのみでの散乱スペクトルに重畳したショルダーが20~30 nm長波長側に観測されたことから、析出処理により金微粒子の粒径が増大したことが示唆された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 (図2) により、コロイド光析出法によってDAPおよび市販酸化チタン粒子へ金微粒子が担持されることが確認された。また、析出した金微粒子は真球状ではなく平坦な面を有する多面体形状であったことから、コロイド光析出プロセスにおいてAu微粒子の溶解-再析出が起これと考えられる。このAu/TiO₂は、塩化金酸からの光析出法により得られた試料と同様に可視光照射 (420 nm以上) 下において酢酸分解の活性を示した。

[1] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2344-2355 (2010).

[2] *ChemCatChem*, **3**, 1619-1623 (2011).

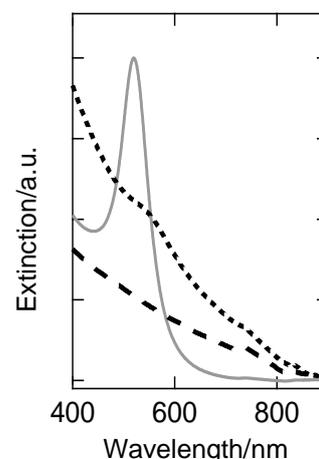


Fig. 1 Absorption spectra of an Au colloidal solution (solid line), a titanium(IV) oxide (TiO₂) (DAP) suspension (dashed line) and an Au/TiO₂(DAP) (dotted line).

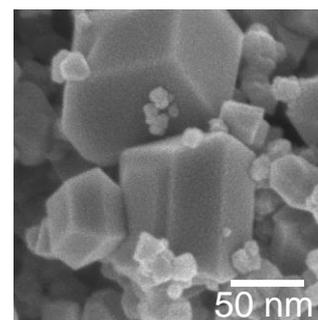


Fig. 2 An FE-SEM image of Au/TiO₂ (DAP).

梯子状ポリエーテル類の合成に有用なテトラヒドロピラン類の実用的合成

○鳥飼浩平・中嶋勇晴・馬場萌未・尾上久晃・山下 航

九州大学大学院理学研究院化学部門

A Practical Synthesis of Tetrahydropyran Intermediates toward the Synthesis of Ladder-Shaped Polyethers

Kohei TORIKAI, Takeharu NAKASHIMA, Tomomi BABA, Hisaaki ONOUE, Wataru YAMASHITA

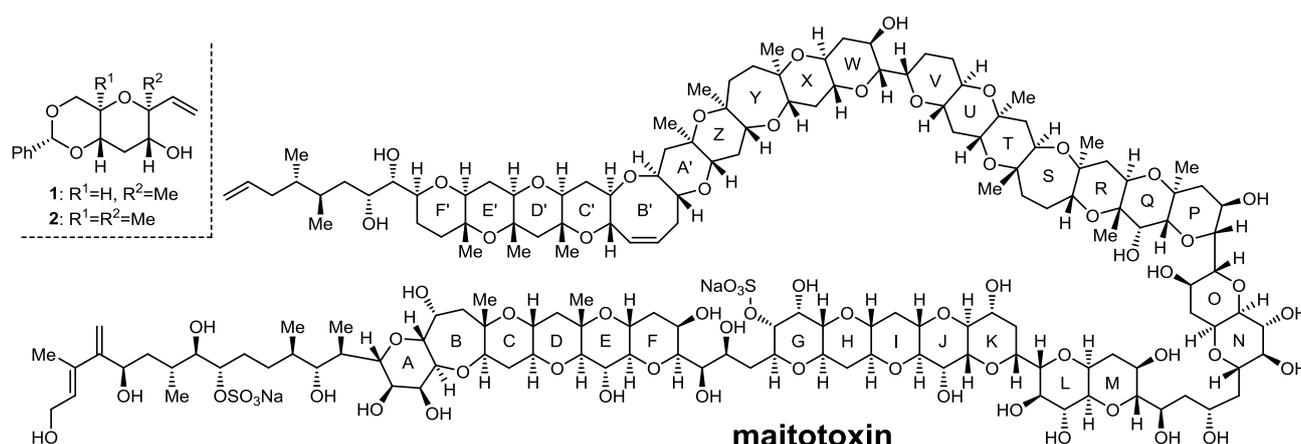
Department of Chemistry, Graduate Faculty and School of Sciences, Kyushu University

e-mail: torikai@chem.kyushu-univ.jp

海洋性微細藻類は複雑な構造と多岐にわたる生物活性を有する天然有機化合物を産生する。中でも有毒藻類として知られる渦鞭毛藻が生産する maitotoxin (MTX) は、熱帯・亜熱帯地域において年間 5 万人以上もの中毒患者を発生させる世界最大の食中毒「シガテラ」の原因毒の一つと考えられている。シガテラ食中毒では、渦鞭毛藻が生産した毒素が食物連鎖の過程で大型魚類に蓄積し、それらを食したヒトに重篤な神経症状をもたらす。加熱等による無毒化が不可能であるため、原因毒の検出や解毒剤の開発は水産業界、医療業界、また学術的観点からも切望されているが、MTX を含む梯子状ポリエーテル (ladder-shaped polyether, LSP) 天然物の複雑な構造と、天然から得られる試料が微量であることが研究の障害となっており、未だ作用標的分子の同定にすら至っていない。

我々は作用機作解明を目指し、全合成やプローブ分子の合成等、合成化学的手法を用いた研究を展開しているが、MTX の合成には部分構造ですら数十工程を要する。このような巨大分子の多段階収束的合成においては、ビルディングブロック同士の効率の良いカップリング法の開発が必要不可欠であるが、その他にもう一つ、研究推進の律速段階が存在する。それは単環性ビルディングブロック自体の大量供給である。特に 2 位及び 2,6 位にアキシアルメチル基を有するテトラヒドロピラン(THP **1**, **2**)は、MTX のみならず LSP 類全ての合成において最も多く利用される単環性共通ユニットであるが、その合成法は 20 年以上改良されておらず、大量に合成する際には煩雑さ、再現性、悪臭等の問題点を抱えていた。

今回は数十グラムの **1** や **2** を短期間に効率的に得るために我々が行った「ずぼらレシピ」の確立研究＝全合成研究の舞台裏を披露したい。本発表が反応開発に携わる研究者のアイデア創出の一助となり、同時に我々へのフィードバックとして続化合物化学創製研究へと進展することを祈念している。



分子科学計算を用いる新規定量的構造活性相関法の構築と応用

(九大先導研) ○比多岡清司・吉澤一成

e-mail: hitaoka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

現在、新薬開発には長い時間と莫大な費用を要することに加え、一般に成功率は低い。一方で、近年の飛躍的なコンピュータの性能向上とともに発展してきた理論・計算化学の進歩は目覚ましく、これらの先端的な分子科学計算手法を創薬へと応用する新たな試みは、これまでの論理的創薬のアプローチと比較して迅速かつ高確度な医薬品設計につながる事が期待されている。すなわち、薬物分子の活性発現メカニズムを、物理化学的解釈に基づき定量的かつ原子・電子レベルで理解することのできる新しい体系的方法論の構築が望まれる。一方で、定量的構造活性相関 (quantitative structure-activity relationship: QSAR) [1]は、自由エネルギーの線形則 (linear free-energy principle: LFEP)に基づき、一連の薬物分子の標的受容体までの輸送過程から受容体との結合過程までの全自由エネルギー変化 (生物活性値)の変動を、化合物の化学構造に基づく各自由エネルギー関連パラメータの線形式から定量的に説明、さらに生物活性値が未知の化合物の活性値予測を行うことができる。これまでに QSAR による数々の創薬の成功例が報告されているものの、標的受容体の構造情報を考慮していないため、説明変数として用いるパラメータの原子・電子レベルでの解釈が必ずしも一義的でない場合も生じる。このことは、標的受容体の構造情報を考慮した新たな QSAR の構築が必要であることを示唆している。

本発表では、QSAR と分子科学計算をリンクさせた LFEP に基づく新たな QSAR (自由エネルギー変化の代表エネルギー項による線形表現 (linear expression by representative energy terms: LERE-QSAR))法 (図 1)の構築とそのいくつかの応用例を紹介する [2]。一例として、インフルエンザウイルス・ノイラミニダーゼ-1 (N1-NA)と代表的な抗インフルエンザ剤の一つである Tamiflu を含む一連の阻害剤の複合体に対する LERE-QSAR 法の応用解析の結果、両

分子の複合体形成に伴う実測の全自由エネルギー変化の変動を支配する相互作用様式を物理化学的な意味づけとともに定量的に明らかにした。すなわち、両分子間に働く分散相互作用が実測の阻害活性値より求まる全自由エネルギー変化の変動と良好な線形関係にあること、さらに阻害剤の各部分構造の相互作用様式を原子・電子レベルで明確にするとともにその変動に関与する N1-NA のアミノ酸残基を特定した。現在は、金属含有タンパク質を標的タンパク質とし、その触媒反応メカニズムやリガンド・阻害剤の作用メカニズムを原子・電子レベルで理解するとともに、LERE-QSAR 法の発展・拡張とさらなる適用・応用範囲の拡大を目指した研究を進めている。

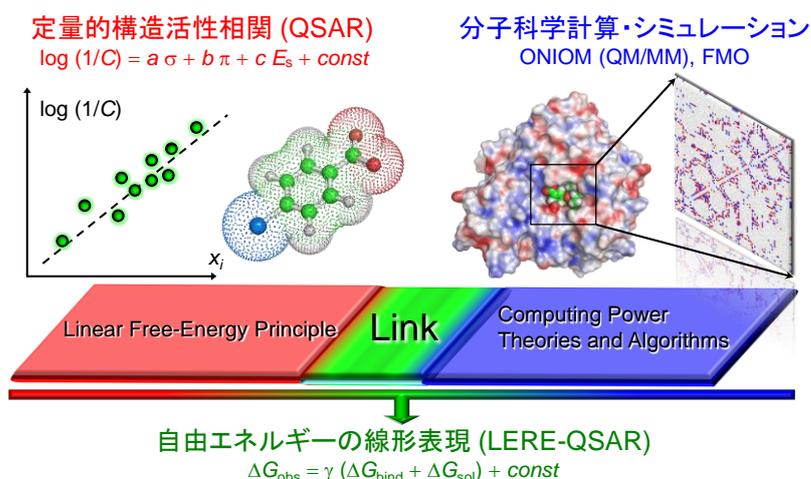


図 1. QSAR と分子科学計算をリンクさせた新たな試み

[1] Hansch, C.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1616–1626.

[2] Hitaoka, S.; Chuman, H. *J. Pestic. Sci.* **2013**, *38*, 60–67.

テトラベンゾピラシレン：合成，芳香族性および性質

○村田理尚・菅野泰功・若宮淳志・村田靖次郎

京都大学化学研究所

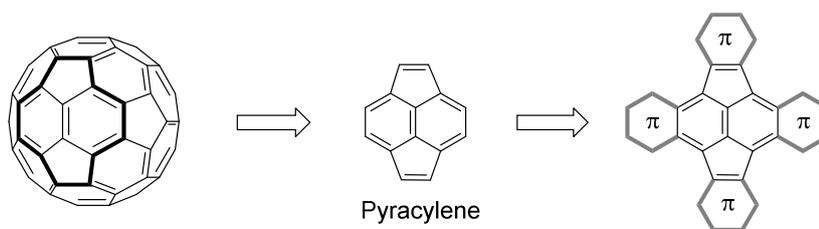
Tetrabenzopyracylene: Synthesis, Aromaticity, and Properties

Michihisa Murata, Yasunori Sugano, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata

Institute for Chemical Research, Kyoto University

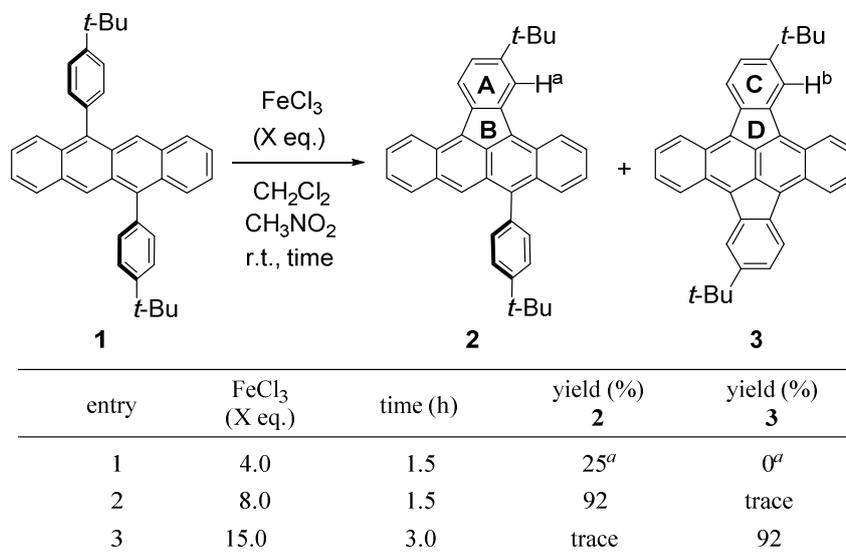
E-mail: mmurata@scl.kyoto-u.ac.jp

高い電子受容性をもつ π 共役化合物の開発は有機エレクトロニクス分野の発展において重要であり， π 共役骨格への電子求引基やヘテロ原子の導入を主な分子設計指針として研究がなされている．これに対して，フラレーン（5員環/6員環のトポロジーにより高い電子受容性を発現し，この特長を活かした材料として利用されている）．本研究では，フラレーンがもつ高い電子受容性の鍵骨格としてピラシレン骨格に着目し，その π 共役拡張の効果を検討することとした．本研究では，ベンゾ縮環型ピラシレン誘導体¹に関して，合成，構造，芳香族性および性質について検討した．



ベンゾ縮環型ピラシレン骨格は 5,11-ジフェニルテトラセン **1** の FeCl_3 を酸化剤として用いた分子内環化反応により構築できると考えた．そこで，反応条件について検討した結果 (Table 1)， FeCl_3 を 4 当量用いた場合には，片側のフェニル基だけが環化した化合物 **2** が低収率で生成し (entry 1)，8 当量用いた場合には **2** が 92% 収率で赤紫色固体として得られた (entry 2)．さらに， FeCl_3 を 15 当量用いたところ，両側のフェニル基が環化した化合物 **3** が濃青色固体として 92% 収率で得られた (entry 3)．

Table 1. FeCl_3 Mediated Intramolecular Double Cyclization of 5,11-Di(4-*t*-butyl)phenyltetracene



^a Yields were estimated by ¹H NMR.

^1H NMR 測定の結果, **2** の H^a に対応するシグナルは $\text{CS}_2\text{-C}_6\text{D}_6$ 中で $\delta = 8.52$ ppm に観測されたのに対して, **3** の H^b は $\delta = 7.77$ ppm に現れた. この高磁場シフト ($\Delta\delta = 0.75$ ppm) は, ベンゾ縮環型ピラシレン骨格の芳香族性の低下を示唆する結果である. **2** と **3** についての NICS (nucleus-independent chemical shift) 計算の結果, **3** の 6 員環 C の芳香族性が大きく低下し (NICS(0): -6.6 for A, -2.8 for C), 芳香族性の低下が支持された. また, **3** の 5 員環 D における NICS 値が大きな正の値となり, 反芳香族性の増大が示唆された (NICS(0): 4.9 for B, 12.6 for D). X 線結晶構造解析の結果を Fig. 1 に示す. **2** の 6 員環 A には Mills-Nixon 効果による結合交替が見られ, **3** ではその効果がより顕著になることがわかった. また, **3** の中央の C(a)-C(b) 間の結合長は **2** より約 0.04 Å 短くなり二重結合性が高くなることがわかった. この結果は, **3** が単なる π 拡張型テトラセンではなく, π 拡張型ピラシレンとしての特徴をもつことを示している. ピラシレンは中央の結合の二重結合性が高く ($1.360(3)$ Å), 周辺 12π 電子系の反芳香族性の寄与について議論が続いており², 今回合成したベンゾ縮環型ピラシレンにおいても周辺 28π 電子系の共鳴構造が描ける (Fig. 2). この反芳香族性の寄与を避ける結果として **3** の芳香族性が低下したと考えられる.

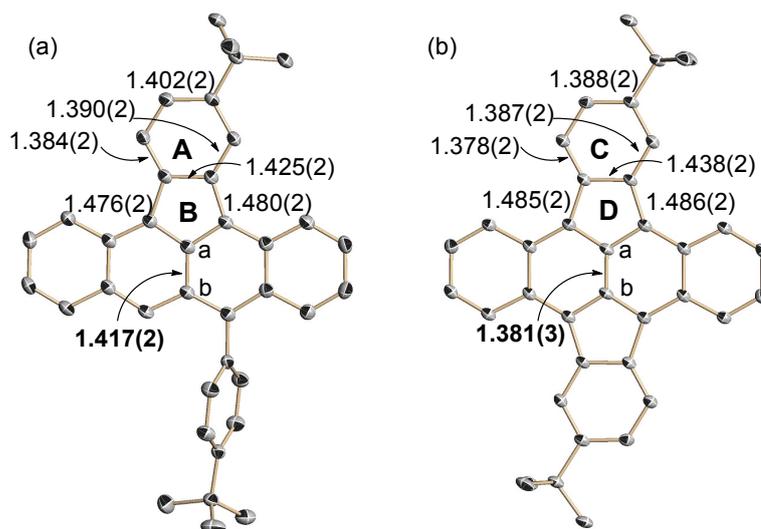


Fig. 1 X-ray structures of (a) **2** and (b) **3**. Selected bond lengths are shown in Å.

X 線結晶構造解析の結果を Fig. 1 に示す. **2** の 6 員環 A には Mills-Nixon 効果による結合交替が見られ, **3** ではその効果がより顕著になることがわかった. また, **3** の中央の C(a)-C(b) 間の結合長は **2** より約 0.04 Å 短くなり二重結合性が高くなることがわかった. この結果は, **3** が単なる π 拡張型テトラセンではなく, π 拡張型ピラシレンとしての特徴をもつことを示している. ピラシレンは中央の結合の二重結合性が高く ($1.360(3)$ Å), 周辺 12π 電子系の反芳香族性の寄与について議論が続いており², 今回合成したベンゾ縮環型ピラシレンにおいても周辺 28π 電子系の共鳴構造が描ける (Fig. 2). この反芳香族性の寄与を避ける結果として **3** の芳香族性が低下したと考えられる.

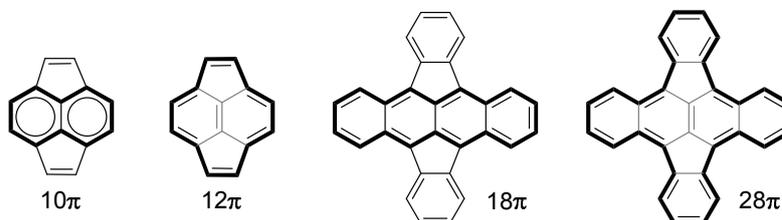


Fig. 2 Pyracylene and π -extended pyracylene with resonance structures.

CH_2Cl_2 溶液中でのサイクリックボルタンメトリーの結果, **2** は $E_{\text{red}}^1 = -1.64$ V (vs. Fc/Fc^+) に可逆な還元波を示し, **1** の還元電位 ($E_{\text{red}}^1 = -2.11$ V) より 0.47 V 正側にシフトした. さらに, **3** は可逆な二段階の還元波を $E_{\text{red}}^1 = -1.30$ V および $E_{\text{red}}^2 = -1.76$ V に示し, **3** の第一還元電位は **2** より 0.34 V 正側にシフトした. この値は, フラーレン C_{60} の還元電位 ($E_{\text{red}}^1 = -1.09$ V, in $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$) に近いことから, ベンゾ縮環型ピラシレン骨格が高い電子受容性をもつことが明らかとなった.

参考文献

- 1) K. F. Lang, E.-A. Theiling, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2734.
- 2) H. P. Diogo, T. Kiyobayashi, M. E. Minas da Piedade, N. Burlak, D. W. Rogers, D. McMasters, G. Persy, J. Wirz, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2065.

水熱合成法による遷移金属複合酸化物を用いた固体酸触媒の調製

○村山徹・倉又望・平田純・小俣香織・上田渉

北海道大学触媒化学研究センター

Solid acid catalysts synthesized by hydrothermal method based on group 4, 5, 6 transition metal oxides

Toru Murarayama, Nozomi Kuramata, Jun Hirata, Kaori Omata, Wataru Ueda

Catalysis Research Center, Hokkaido University

e-mail: murayama@cat.hokudai.ac.jp

1. 緒言

W, Nb, Mo 等の遷移金属からなる複合酸化物は、固体酸触媒や無機材料としての利用に高い注目を集めている。これまで我々は、これら遷移金属を複合化させ、結晶性の高い金属酸化物の合成を進めている。これらの結晶構造と触媒活性の相関関係を明確にすることを試みている^{1, 2)}。

本研究では複合酸化物型固体酸として W-V-O, W-Nb-O, W-Ta-O, W-Ti-O を水熱合成法にて調製し、固体酸性質の検討を行うと共に、エタノールの転換反応をモデル反応として触媒機能の検討を行った。

2. 実験

W-V-O, W-Nb-O, W-Ta-O, W-Ti-O の調製は、以下の通りに行った。前駆体に $\text{VO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, または $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (金属基準: 2 mmol)を用い、これら前駆体を蒸留水中に溶解または分散させた後、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (金属基準: 2 or 2.7 mmol)の水溶液をそれぞれ加え前駆体水溶液を調製した。W-Ti-O の前駆体溶液には、シュウ酸 5 mmol を添加した。前駆体溶液 40 mL を 175°C で 72 時間水熱処理した後、得られた固体酸化物をろ過し、80°Cにて一晩乾燥させ複合酸化物触媒を得た。

正方晶 $\text{Ta}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ は、調製した触媒を 1100°Cにて 6 h 焼成して得た。パイロクロア型 W-Ta-O は、アンモニア水溶液にて前駆体溶液の pH を 10 に調製して、水熱合成にて調製した。また、斜方晶 Cs-W-Ta-O は、 Cs_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を所定の金属比(Cs:W:Ta=1:5:5)で蒸留水に加え、加熱攪拌にて蒸発乾固させ、1373 K で焼成した後 HClO_4 による酸処理を行って得た。

合成した触媒を窒素雰囲気下 500 °C で熱処理し、触媒反応へ使用した。触媒 0.1 g に、希釈剤として SiO_2 (2.5 g)を加えエタノールの転換反応を行った。エタノールの流速を 0.9 ml/min, N_2 流速を 21 ml/min とし 300°Cにて反応を行った。アルキル化反応は、アニソール(100 mmol)とベンジルアルコール(10 mmol)に触媒 0.2 g を用い、373Kにて 0.5 h 反応を行った。

3. 結果と考察

合成した W-V-O, W-Nb-O, W-Ta-O の組成比は $V/W=0.91$, $Nb/W=0.67$, $Ta/W=0.72$ であった。Fig. 1 に水熱合成法により合成した W-V-O, W-Nb-O, W-Ta-O, W-Ti-O 触媒の XRD パターンを示す。いずれも $2\theta = 22^\circ$ および 46° に鋭いピークを有していた。既報の斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物の構造情報を基に推定すると、このピークは (001), (002)に由来し c 軸方向への結晶成長を示すと考えられる。ま

た、W-Ta-O および W-Nb-O の 4-10° および 25-32° にみられるハローの位置は、斜方晶 Mo_3VO_x のピーク群の位置と一致した。このことは水熱合成法にて、一部斜方晶 W-(Nb, Ta)-O が形成したことを示唆する。W-Ti-O においては 22° および 46° の他にアナターズ型 TiO_2 に由来するピークが観測された。

まず、固体酸触媒活性をベンジルアルコールとアニソールのアルキル化反応にて比較した (Fig. 2a)。0.5 h 反応において、W-Nb-O, W-Ta-O, W-Ti-O の転化率が各々 73, 94, 99% であり高い活性を示した。W-V-O の転化率は 20% であった。この時の選択率は、いずれの触媒においても同程度であった。次に、調製した各触媒を用いエタノール転換反応を行い、反応開始 5 時間後の結果を Fig. 2b に示した。W-Nb-O, W-Ta-O, W-Ti-O では、エタノール転化率がいずれもほぼ 100% と高い触媒活性を示し、エチレンが高選択的に生成した。同条件における W-V-O の転化率は 16% と低活性であった。このように、調製した積層構造を示す複合酸化物のアルキル化反応の活性と、エタノール転換反応における触媒活性は相関があることが示唆された。Nb, Ta, Ti の持つ高い酸性質が影響したと考えられる。

次に、高い活性を示した W-Ta-O を対象に、種々の結晶構造を持つ複合酸化物触媒を調製した。正方晶 $\text{Ta}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ 、六方晶 W-Ta-O、パイロクロア型 W-Ta-O 触媒を調製し、アルキル化反応を用いて活性を調べたところ、正方晶、パイロクロア型、斜方晶共に低活性であった。エタノール転換反応では、W-Ta-O と比較し活性は低いもののパイロクロア型 W-Ta-O においても反応が進行した。パイロクロア型 W-Ta-O は、高温で機能する比較的弱い酸点を有することが示唆された。高温焼成で調製した正方晶、斜方晶 W-Ta-O はエタノール転換反応においても低活性であった。

- 1) M. Sadakane, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1493 (2007).
- 2) K. Omata, et al. *Catal. Today*, in press (2012).
- 3) J. Barthel, et al. *Acta Mater.*, **58**, 3764 (2010).

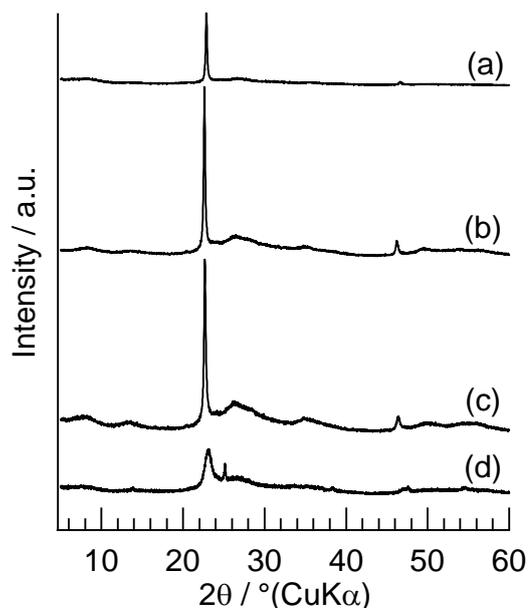


Fig.1 XRD patterns of the (a) W-V-O, (b) W-Nb-O, (c) W-Ta-O (d) W-Ti-O catalysts treated at 500°C in N_2 flow.

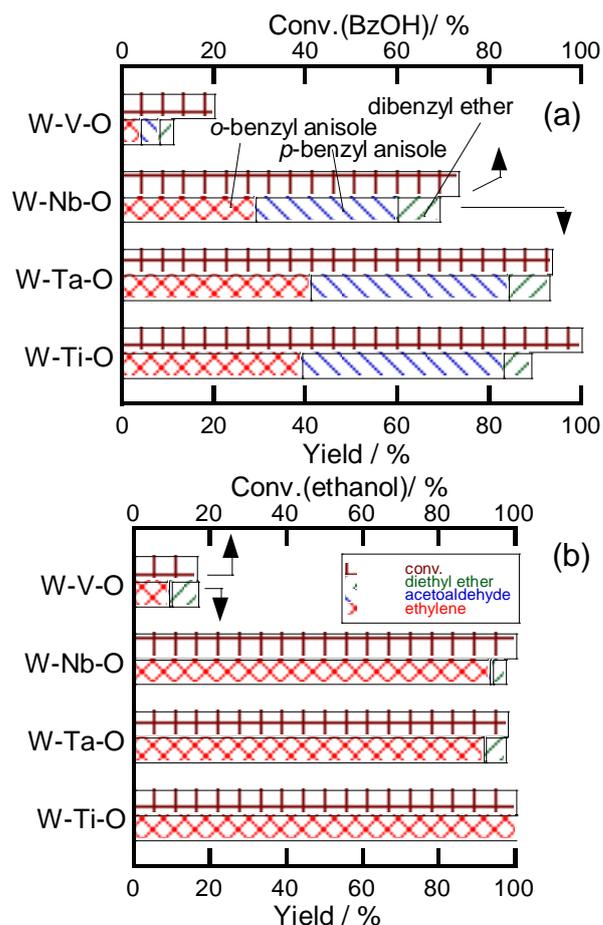


Fig. 2 Results of (a) Friedel-Crafts alkylation and (b) Ethanol dehydration over the synthesized catalyst.

酸化的C-Hカップリングによる多環性芳香族炭化水素の π 拡張

○瀬川泰知

名古屋大学物質科学国際研究センター

π -Extension of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through Oxidative C-H Coupling

Yasutomo Segawa

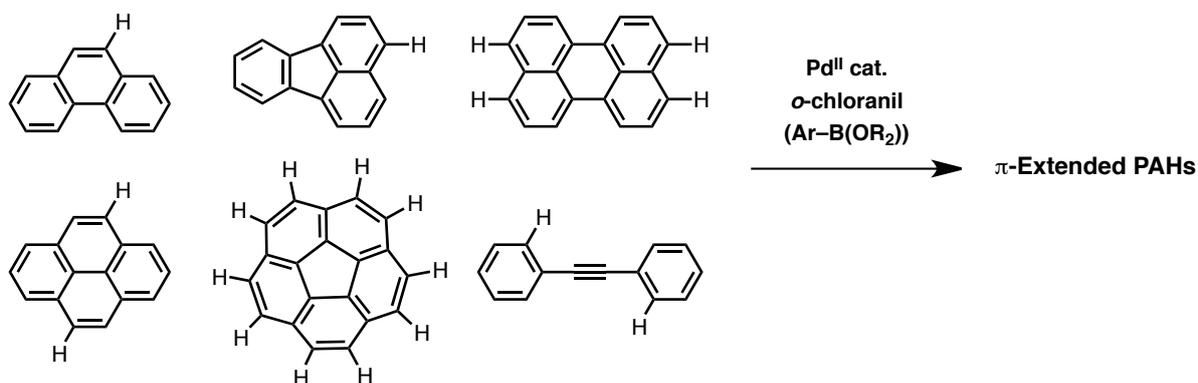
Research Center for Materials Science, Nagoya University

e-mail: ysegawa@nagoya-u.jp

多環性芳香族炭化水素(PAH)は有機光電子材料への応用が期待される化合物群であり、PAH誘導体の簡便かつ効率的な合成法への潜在的需要は大きい。本講演では、我々が最近開発した様々なPAHの炭素水素結合(C-H)部位を直接変換することのできる新触媒系について述べる¹。

我々は、Pd触媒およびオルトクロラニルの存在下、アリールボロン酸誘導体と反応させることにより、フェナントレンやピレンなどのPAHの酸化的直接アリール化反応が効率よく進行することを発見した^{1a}。同様の触媒系を用いることで、フルオランテン^{1b}、ペリレン^{1d}、ナフタレン、コラニユレン^{1c,d}の位置選択的なアリール化も行うことができる。さらに、適切なアリール基を導入したのち分子内酸化的縮環反応を行うことによって様々な π 拡張PAHを簡便に合成することに成功した^{1a,b,d}。得られた π 拡張PAHは分子内の立体反発のため非平面構造をとっており、興味深い構造的・電子的性質をもつことを明らかにした。

また、ジフェニルアセチレンは本触媒反応条件において二回のC-H結合切断を経て二量化し、四環式PAHであるジベンゾ[*a,e*]ペンタレンを与えることを見出した^{1e}。反応機構解析によって、C-H結合開裂におけるアルキン部位の役割について重要な知見を得た。



- 1) (a) Mochida, K.; Kawasumi, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10716. (b) Kawasumi, K.; Mochida, K.; Kajino, T.; Segawa, Y.; Itami, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 418. (c) Zhang, Q.; Kawasumi, K.; Segawa, Y.; Itami, K.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15664. (d) Kawasumi, K.; Mochida, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4371. (e) Maekawa, T.; Segawa, Y.; Itami, K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2369. (f) Kawasumi, K.; Zhang, Q.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. *Nat. Chem.* **2013**, *in press*.

GroEL-GroES 複合体の熱力学的解析

○竹中健朗¹・中村敬²・陳進²・桑島邦博²

京都大学化学研究所¹、岡崎統合バイオサイエンスセンター²

THERMODYNAMIC PARAMETERS ASSOCIATED WITH THE GroEL-GroES BINDING

Toshio Takenaka¹, Takashi Nakamura², Jin Chen², Kunihiro Kuwajima²

¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University,*

²*Okazaki Institute for Integrative Bioscience*

e-mail: takenaka@scl.kyoto-u.ac.jp

シャペロニンは蛋白質のフォールディングを助ける様々な生物に必須の分子シャペロンの代表である。バクテリア（真正細菌）のシャペロニン蛋白質である GroEL は ADP や ATP 等のヌクレオチド存在下では、そのコシャペロニン蛋白質である GroES と 1 : 1 の複合体を形成して分子シャペロンとしての完全な機能を発現する。GroEL-GroES 複合体が分子シャペロンとして基質蛋白質のリフォールディングを補助するメカニズムについてはこれまでに多くの研究がなされてきたにもかかわらず、GroEL と GroES が結合する際の熱力学的パラメーターについては未だ十分に知られていない。¹⁵N 標識した GroES7 量体の二次元 HSQC NMR スペクトルは、GroES モバイルループにあるアミド水素の明確なクロスピークを示すが、ADP 存在下で GroEL と結合するとクロスピークは消失する。この性質を利用して、GroEL と GroES との結合の熱力学的解析を行った。また、超高感度滴定型熱量計 (ITC) を用いた結合の熱力学解析も併せて行い、二次元 NMR を用いた結果と比較した。

アルケニルヒドロシランの触媒的不斉合成：

ジヒドロシランの不均非対称化を伴うヒドロシリル化反応の開発

○井川和宣・吉廣大佑・市川延雅・古閑直人・友岡克彦*

九州大学先導物質化学研究所、九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

Enantioselective Synthesis of Alkenylhydrosilane:

Desymmetric Hydrosilylation of Dihydrosilane

Kazunobu Igawa, Daisuke Yoshihiro, Nobumasa Ichikawa, Naoto Kokan, Katsuhiko Tomooka*

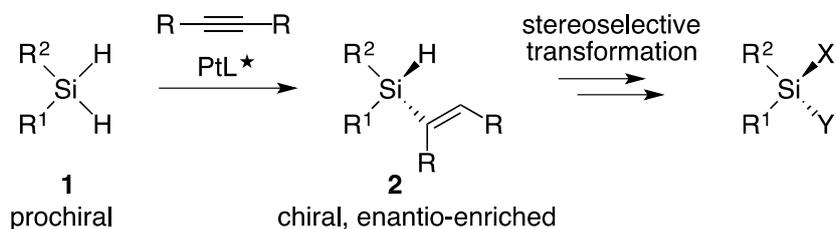
Institute for Materials Chemistry and Engineering, and

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

e-mail: kigawa@cm.kyushu-u.ac.jp

ケイ素上に不斉中心を有するキラルケイ素分子は、キラル炭素分子とは大きく異なる特性を有することから、新しい生理活性物質や機能性材料、不斉反応剤としての利用が期待できる。しかしながらキラルケイ素分子は天然には存在せず、かつ、不斉合成法がごく限られているために、その光学活性体の入手が困難であることが応用研究を実施する上での大きな障害となってきた。これに対して当研究室では、プロキラルシランの不均非対称化を基盤とするキラルシラノールの不斉合成法を開発するとともに^{1,2}、得られたキラルシラノールを不斉合成素子として用いることで様々な官能基を有するキラルシラン類を光学活性体として合成することに成功している³。しかしながら、これまでに報告しているキラルシラノールの不斉合成法は化学量論量以上あるいは準化学量論量の不斉反応剤を必要とすることから不斉効率の面で難があった。

そこで今回我々は、より効率的かつ汎用的なキラルケイ素分子の不斉合成法の開発を目的として、ジヒドロシラン **1** とアルキンとの触媒的不斉ヒドロシリル化反応について検討し、キラル白金触媒を用いることで多様な変換が可能なキラルアルケニルヒドロシラン **2** を高エナンチオ選択的に合成することに成功したので報告する⁴。



参考文献

- 1) a) K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408; b) A. Nakazaki, J. Usuki, K. Tomooka, *Synlett* **2008**, 2064.
- 2) K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132.
- 3) a) A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2235; b) K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728.
- 4) K. Igawa, D. Yoshihiro, N. Ichikawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12745.

金属錯体と酸化物表面を組み合わせた新しい不均一系触媒の創出

○邨次 智

名古屋大学大学院理学研究科

Design and Catalytic Performances of Oxide-supported Transition Metal Complex Catalysts

Satoshi Muratsugu

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University,

e-mail: smuratsugu@chem.nagoya-u.ac.jp

現代社会で必要とされている有用化学物質の合成には触媒が多く利用されており、高い活性、高い安定性を有し高難度触媒反応を実現する新規触媒の創製は、化学における重要課題の一つである。酸化物表面上に担持された金属ナノ粒子触媒などの不均一系触媒は、均一系錯体触媒と比較して、反応系からの分離回収や再利用のみならず、固体表面における触媒構造に由来した高い触媒活性や安定性を発現する利点があるものの、金属塩を用いる従来の不均一系触媒の調製法では、一般に酸化物担体上に担持された金属触媒の構造を制御することが難しく、また、多くの活性構造に由来する触媒反応経路も多岐にわたるため、触媒構造と触媒反応の関係を理解することが一般に難しいことが多い。

金属原子と配位子により配位構造が明確に規定されている金属錯体は、分子レベルでその構造設計が可能である。我々は、金属錯体を前駆体として、酸化物担体表面上への固定化と続く構造変換を行う手法を開発し、酸化物担体表面上において前駆体とは異なる新しい触媒構造を設計、構築することに成功してきた。¹⁻⁶ これらの酸化物表面固定化金属錯体触媒、金属クラスター触媒は、固定化に伴い安定性が向上するのみならず、前駆体とは異なった新しい構造の金属錯体が形成可能であるとともに、その構造に基づいた優れた触媒活性を発現することが期待できる。さらに、酸化物担体表面並びに固定化触媒の周囲に積層した表面マトリックスにより安定化された金属錯体、クラスターに対し、種々の構造解析手法と触媒反応分析手法を駆使することで、酸化物担体表面上における触媒活性構造と触媒反応との関係をより分子レベルで理解することが期待できるのみならず、反応における触媒構造や酸化物表面の役割をも明らかにすることが期待できる。

本講演では、(1) 酸化物表面(γ - Al_2O_3)の表面水酸基と反応が可能な架橋メチレンを持つ Ir ダイマーを用いた固定化 Ir ダイマー触媒⁵、(2) 表面 SiO_2 マトリックスにより触媒反応条件で安定化された SiO_2 固定化 Mn クラスター触媒⁶、(3) SiO_2 表面固定化 Ru 錯体の配位子を鑄型分子とした形状選択的反応を実現する表面モレキュラーインプリンティング Ru 触媒^{2,3,4}等の中から数例を通して、酸化物固体表面を媒体とした新しい固定化金属錯体触媒の設計、構造解析と触媒反応について紹介する。

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 713-724. (2) *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2388-2347. (3) *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 1142-1153. (4) *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 300-311. (5) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 16023-16031. (6) Manuscript in revision.

Preferential Adsorption of Solvents on Cathode Surface of Li-ion Batteries

Le Yu,^a Huijin Liu,^a Yan Wang,^a Naoaki Kuwata,^b Masatoshi Osawa,^a Junichi Kawamura,^b Shen Ye^{a,*}

^aCatalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo, 001-0021, Japan

^bInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai, 980-8577, Japan

*Corresponding author: ye@cat.hokudai.ac.jp

Li-ion batteries have replaced conventional batteries in most portable electronic devices, and are promising power source candidates for electric vehicles. This is mainly attributed to their high energy density and long cycle life.¹ To improve the performance and safety of Li-ion batteries, it is important to understand the structures on the electrode/solution interface under their working conditions. However, owing to the lack of surface-selective and sensitive in situ characterization techniques, most of the earlier experimental studies were limited to the solvent structures in bulk solution phase rather than those on the electrode surface. In the present study, a surface sensitive vibrational spectroscopy method, in-situ sum frequency generation (SFG)^{2,3} was employed to investigate the molecular structures at the surface of LiCoO₂, which is the most widely used cathode material for Li-ion batteries, contacting with the electrolyte solutions of various carbonate ester solvents.

Figure 1 shows the *sps*-polarized SFG spectrum at the LiCoO₂ surface contacting with ethylene carbonate (EC) at the open circuit voltage (OCV; middle panel, circles) in the IR frequency region between 1700 and 1850 cm⁻¹. After removing the non-resonance contribution $\chi_{NR}^{(2)}$ by fitting, the spectrum shows two strong peaks, (top panel) whereas nothing was observed at the LiCoO₂/air interface (spectrum not shown), indicating that the SFG signals are associated with the solvents. As SFG does not occur in a homogenous bulk solution with inversion symmetry, the present result suggests that the EC molecules align on the LiCoO₂ surface with a certain ordered structure.

The bottom panels are deconvoluted bands for the SFG spectrum. The upward and downward peaks represent the modes with reversed phases as the molecular model shown in inset. These modes optically interfere with $\chi_{NR}^{(2)}$ as well as themselves, generating constructive (upward) and destructive (downward) peaks depending on the adsorption geometry of the molecules. Two adsorption geometries of EC molecules on LiCoO₂ surface have been observed by SFG, by pointing their C=O groups away from or towards the electrode surface, respectively, in a molecular density ratio of 1.3, indicating that the C=O groups of the slightly more adsorbed EC molecules pointing toward the LiCoO₂ surface.

The SFG measurements were also carried out in mixed solvents. It was found that the preferential adsorption of the cyclic carbonate of EC molecules on the LiCoO₂ surface compared to the linear carbonates of diethyl carbonate (DEC) and dimethyl carbonate (DMC), with a largely different molecular proportion from that in the mixed solution bulk.⁴ The present result will be useful to understand the initial stage for the solid electrolyte interphase (SEI) formation on the cathode surface.

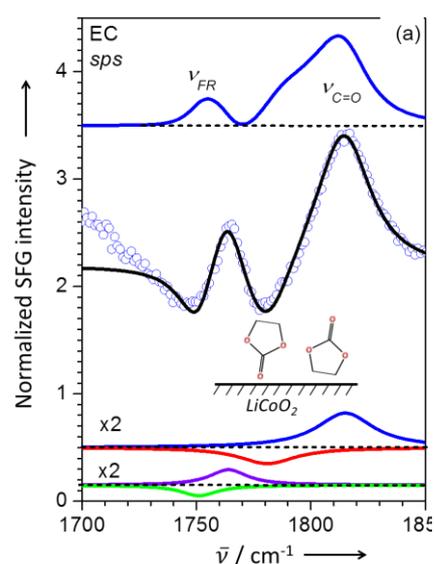


Figure 1. The *sps*-polarized SFG spectrum of LiCoO₂ in contact with EC at the open-circuit voltage (OCV) in the IR region between 1700 and 1850 cm⁻¹. All of the spectra (except for the middle panels) are offset for clarity.

References

1. Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* 22 (2010) 587.
2. Miranda, P. B.; Shen, Y. R. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3292.
3. Ye, S.; Osawa, M. *Chem. Lett.* 38 (2009) 386.
4. Yu, L.; Liu, H.; Wang, Y.; Kuwata, N.; Osawa, M.; Kawamura, J.; Ye, S. *Angewandte Chemie* 125 (2013) 5865.

部位特異的逐次修飾を利用したアズリンの機能化と電極への固定化

○宮崎総司¹・中島洋²・渡辺芳人¹

名古屋大学物質科学国際研究センター¹、名古屋大学大学院理学研究科²

Functionalization and Immobilization on Electrode of Azurin by Using Site-specific Sequential Modification

Soushi Miyazaki¹, Hiroshi Nakajima², Yoshihito Watanabe¹

¹Research Center for Materials Science, Nagoya University

²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University,

e-mail: miyazaki.soushi@i.mbox.nagoya-u.ac.jp

電子伝達タンパク質であるアズリンは、活性中心である銅イオンを他の電子伝達タンパク質との相互作用を示す疎水性表面近傍に有している。その銅イオンと逆側の末端にはジスルフィド結合が存在し、それらにはタンパク質を縦断する電子移動経路が存在することが知られている。この特徴を利用して、アズリンの疎水性表面に機能性分子を、ジスルフィド結合周辺に電極固定用分子をそれぞれ部位特異的に修飾することで、これまでない人工機能を有するアズリン修飾電極が作製できると期待される。

これらを部位特異的に導入するために、銅イオン周辺のタンパク質骨格に埋没した位置である 44 番のメチオニンと、ジスルフィド結合周辺の表面に露出している 100 番のセリンをそれぞれシステインに変異導入を行った M44C/S100C 変異体を調製した。これらは立体障害の差による反応性の違いによって、選択的な修飾が可能であると考えられる。電極固定用分子として 1-(6-maleimidyl)pyrenediazonium (MPD) をアズリンと反応させ、MALDI-TOF マススペクトルを測定すると、期待した通り MPD が 1 分子修飾されたことに対応するマスペイクのみが観測された。その後、機能化部位としてイミノ二酢酸(IDA)の修飾を行うことで、目的とする MPD と IDA それぞれ 1 分子が修飾した IDA-M44C/S100C-MPD を得た(Figure 1)。

得られた 2 分子修飾アズリンを塩酸(pH 3)中で電気化学的に還元を行うと、ジアゾニウムイオンの還元と考えられる還元波が観測され、掃引を繰り返すとその還元波の電流量は徐々に減少した。このことから電極への固定化が進行した物と考え、作製した電極を用いてサイクリックボルタンメトリーの測定を行った。その結果、バックグラウンド測定では観測されなかった酸化還元波が 273 mV(vs NHE)に観測された(Figure 2)。電流量の掃引速度依存性を解析すると、この酸化還元波は電極へ固定されたアズリンに由来することが示唆された。従って 2 分子修飾アズリンが電極上に固定化できることがわかった。

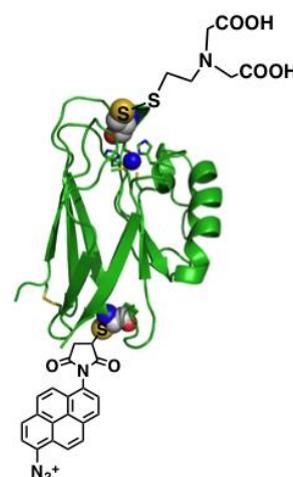


Figure 1. IDA-M44C/S100C-MPD.

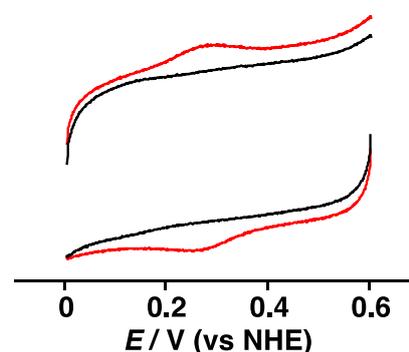


Figure 2. Cyclic Voltammograms of Ida-M44C/S100C-MPD-modified electrode (red) and background (black).

飽和ケトンから共役ジエノンへの触媒的脱水素化反応

○上野 聡・安岡翔平・桑野良一

九州大学大学院理学研究院

Catalytic Dehydrogenation of Saturated Ketones into Conjugated Dienones

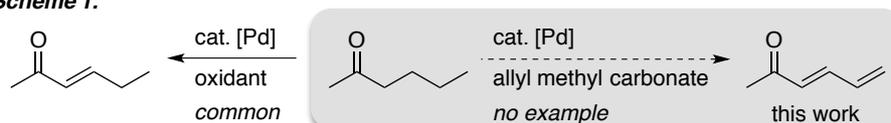
Satoshi Ueno, Shohei Yasuoka, and Ryoichi Kuwano

Department of Chemistry, Graduate School of Sciences, Kyushu University

e-mail: ueno@chem.kyushu-univ.jp

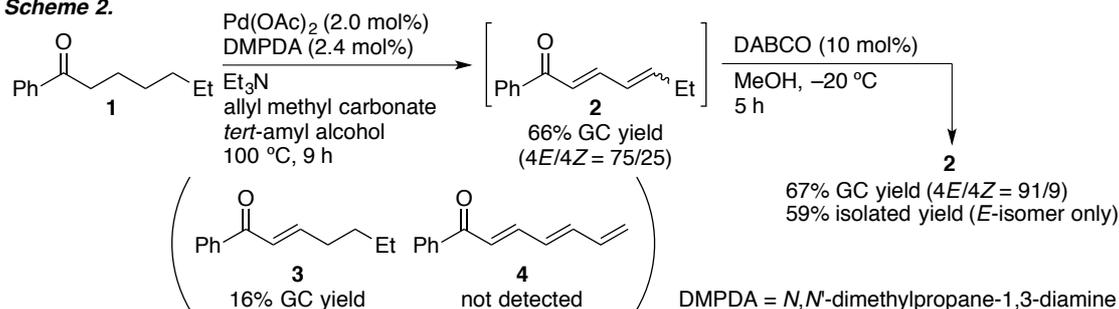
近年、飽和ケトンの触媒的脱水素化反応が活発に研究されている¹。我々もこれまでに飽和ケトンの触媒的脱水素化を含む連続反応を報告してきた²。これらの反応では脱水素化が一回だけ起こり、共役エノンが得られる。しかし、脱水素化が二回起こり、共役ジエノンを与える反応の報告例はない。今回、パラジウム触媒存在下、アリル炭酸メチルを酸化剤として用いることで、飽和ケトンの二重脱水素化が起こり、ジエノンが効率良く得られることを見出した(Scheme 1)。

Scheme 1.



触媒量の酢酸パラジウムおよび N,N' -ジメチルプロパン-1,3-ジアミン(DMPDA)触媒の存在下、アリル炭酸メチルおよびトリエチルアミンを用い、第三アミルアルコール溶媒中 100 °C でヘキシルケトン **1** を反応させた(Scheme 2)。すると、ケトン **1** は二重脱水素化され、ジエノン **2** が GC 収率 66% ($4E/4Z = 75/25$) で得られた。このとき、エノン **3** は少量しか観測されず、トリエノン **4** は全く観測されなかった。この反応混合物を触媒量の DABCO で処理することで、(4Z)-**2** が(4E)-**2** へ異性化し、*E* 体のジエノン(4E)-**2** が単離収率 59%で得られた。

Scheme 2.



この反応は様々な飽和ケトンに適用でき、良好な収率で対応するジエノンを与えた。本発表では、この反応の詳細について述べる。また、本反応においてトリエノンが観測されなかった理由についても調査したのでその結果を報告する。

1, 総説: Muzart, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3779.

2, (a) Ueno, S.; Shimizu, R.; Kuwano, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4543.

(b) Ueno, S.; Maeda, R.; Yasuoka, S.; Kuwano, R. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 40.

活性炭触媒を用いたセルロースの加水分解

○藪下瑞帆^{1,2}・小林広和^{1,2}・原賢二^{1,2}・福岡淳^{1,2}

北海道大学大学院総合化学院¹、北海道大学触媒化学研究センター²

Hydrolysis of Cellulose by Simple Activated Carbons

Mizuho Yabushita^{1,2}, Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Kenji Hara^{1,2}, Atsushi Fukuoka^{1,2}

¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University

²Catalysis Research Center, Hokkaido University

e-mail: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp

アルカリ賦活性炭ならびに混合粉砕法を用いて、天然資源として魅力的なセルロースからグルコースを高収率（88%）かつ高選択的（91%）に合成することに成功した。また、カルボキシル基とフェノール性水酸基が隣接した構造が活性点の一つであることを見出した¹⁾。

1. 緒言

化石資源の消費量を削減するため、再生可能な生物資源であるバイオマスの有効利用法の確立が切望されている。天然に最も豊富に存在するバイオマスはセルロースであり、これを加水分解すると生分解性プラスチック等の原料として有用なグルコースが得られる（図1）。そのため、セルロース

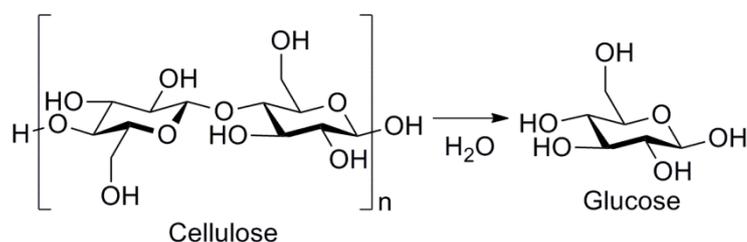


図1 セルロース加水分解反応

からグルコースを効率良く合成可能な方法が模索されている。特に固体触媒は分離・再使用が容易であり実用性の観点から魅力的であるため、固定化スルホン酸^{2,3)}をはじめとして精力的に研究されている⁴⁾。我々は単純な炭素がセルロース加水分解の触媒となることを報告している^{5,6)}。そこで本研究では、高効率なセルロース加水分解系の構築と、触媒作用機構を明らかにすることを課題とした。

2. 実験

反応に先立ち、セルロースをボールミル処理した。セルロース 10 g とアルミナボール（直径 1.5 cm、2 kg）をセラミックポット（3.6 L）に加え、60 rpm の速さで 48 時間行った。

セルロース加水分解反応は高圧反応器（OM Lab Tech, MMJ-100）を用いて行った。セルロース 324 mg、触媒 50 mg、蒸留水 40 mL を反応器に加えた。室温から所定の温度まで加熱し、0 分または 20 分の間その温度を保った。その後、直ちに室温まで冷却した。反応後の溶液は遠心分離により固相と液相に分離し、液相を HPLC により分析した。固相の乾燥質量からセルロース転化率を算出した。

3. 結果・考察

まず、炭素のスクリーニングを実施した。触媒を用いない場合、セルロース転化率 28%、グルコース収率 4.6% となった（entry 1）。コークス粉末と KOH から調製したアルカリ賦活性炭 K26 が最も高い活性を

示し、セルロース転化率 60%、グルコース収率 36%を与えた (entry 2)。一方、カーボンブラック BP2000 や水蒸気賦活炭 SX は不活性であった (entries 3,4)。従って、炭素の調製法により活性に顕著な差が現れることが分かった。触媒活性種の同定については後述する。

K26 を用いた場合、上述の通り反応が促進されるものの、なお改善の余地がある。本加水分解反応は、炭素とセルロースとの界面で起こっていると想定される。そのため、固体基質 (セルロース) と固体触媒 (炭素) の接触が著しく限られている本反応系では反応が満足に進行しない。そこで、あらかじめ両者の良好な接触を作るために、セルロースと K26 を混合粉碎する手法を考案した。

混合粉碎した試料を反応に用いたところ、工業的に取り扱い易い 180 °C、20 分の反応条件においてセルロースの大半が分解した (転化率 93%)。生成物としてグルコース (収率 20%) とオリゴ糖 (70%) が得られた (entry 5)。これはオリゴ糖合成法として有用であるが、グルコース合成という観点からはオリゴ糖の加水分解をさらに加速する必要がある。そこで、蒸留水の代わりに一般的な金属反応器を腐食しない濃度の塩酸 (0.012%) を溶媒に用いたところ、グルコース収率は 88%まで向上した (entry 6)。

活性炭の表面には種々の官能基が存在し、中でもカルボキシル基などの弱酸性官能基は触媒反応に関与している可能性が高い。そこで、スクリーニングに用いた炭素の含酸素官能基量を中和滴定法⁷⁾により定量したところ、高活性な炭素ほどカルボキシル基やフェノール基を多量に有していることが明らかとなった。活性点構造ならびにその作用を詳細に調べるため、モデル反応として芳香族有機化合物によるセロビオース加水分解反応を実施した。フェノールや安息香酸は触媒回転頻度 (TOF) が 6 h⁻¹以下と低活性であった。一方、両官能基が隣接した構造を持つサリチル酸の TOF は 28 h⁻¹と高い活性を示した。サリチル酸の位置異性体である *m*-および *p*-ヒドロキシ安息香酸、さらに、サリチル酸 (pK_a = 3.0) と同程度の酸性度を示す *o*-クロロ安息香酸 (pK_a = 2.9) はいずれもサリチル酸よりも低活性 (TOF ≤ 17 h⁻¹) であった。従って、カルボキシル基とフェノール性水酸基の隣接構造が重要であることが示唆された。隣接構造が有効に機能する理由として、フェノール性水酸基が基質のヒドロキシ基と水素結合を形成することにより、隣接したカルボキシル基が酸触媒としてグリコシド結合を攻撃しやすくなるためと推測される。本推論は、¹H NMR ならびに速度論的解析の結果からも支持された。

表 1 炭素触媒によるセルロース加水分解反応

Entry	Catalyst	Glucose /%	Conv. /%
1	None	4.6	28
2	K26	36	60
3	BP2000	6.4	37
4	SX	8.1	38
5 ^a	K26	20	93
6 ^a	K26, 0.012% HCl	88	96

^aCellulose and K26 were milled together.

参考文献

- 1) H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, *ACS Catal.* **3**, 581-587 (2013).
- 2) S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12787-12793 (2008).
- 3) A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* **10**, 1033-1037 (2008).
- 4) M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Appl. Catal. B: Environ.*, in press, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.01.052.
- 5) H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem* **3**, 440-443 (2010).
- 6) T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, *Appl. Catal. A: Gen.* **407**, 188-194 (2011).
- 7) H. P. Boehm, *Carbon* **32**, 759-769 (1994).

リポソーム型高感度センサー系の開発と応用

○武内敏秀^{1,2}・Stefan Matile²・二木史朗¹

京都大学化学研究所¹、スイス・ジュネーブ大学²

Synthetic sensing systems in lipid bilayer membranes

Toshihide Takeuchi^{1,2}, Stefan Matile², Shiroh Futaki¹

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University,

²Department of Organic Chemistry, University of Geneva, Switzerland

e-mail: takeuchi@scl.kyoto-u.ac.jp

リン酸基は酸性度が非常に高く、pH7 程度の生理的条件下では一般に負電荷を帯びているが、これがポリマーとなったポリリン酸では隣接するリン酸基間の静電反発を避ける必要から、常にカウンターカチオンを受け入れ、交換していると考えられる (図 1)。したがって系中に添加するカウンターカチオンの疎水性度の違いにより、ポリアニオン分子は水系バッファーにもクロロホルムにも適応する「biphilic な性質」を示すことが予想される。我々は、実際にカチオン種としてアミノ基やグアニジノ基を持つ種々の両親媒性カチオンが、ポリリン酸やポリ硫酸といったポリアニオンの biphilicity を誘導することを確認した。

この知見をもとに、ポリアニオン、カウンターカチオン、蛍光色素を内封したリポソームの三者からなるセンサー系を新たに構築し、アーモンド中に含まれる栄養分子(phytate)や ATP アプタマーを用いた核酸分子のセンシングを行った。また、自然界に無数に存在する匂い関連分子を特異的に検出するパターン認識型センサーの開発も行った。本発表では、これら応用例を含めたリポソーム型センサー開発について紹介する。

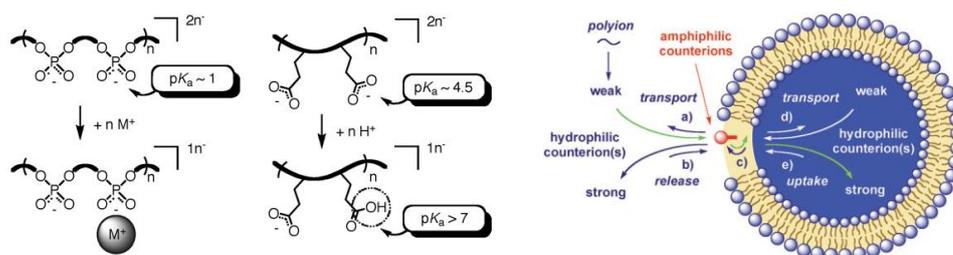


図 1) (左) ポリアニオン分子はアニオンの対応する酸性度(pKa)により存在状態が異なる。比較的酸性度の低いカルボキシル基は、生理的条件下ではプロトンを受け入れることで隣接するアニオンとの静電反発を回避するのに対し、酸性度が非常に高いリン酸基ではカウンターカチオンを受け入れる。(右) カウンターイオン交換によるポリイオンの膜透過モデル。

参加者名簿（*は発表者）

九州大学 10名 発表4件

大石研究室

*鳥飼浩平（助教）：torikai@chem.kyushu-univ.jp

大場研究室

越山友美（助教）：koshi@chem.kyushu-univ.jp

桑野研究室

*上野 聡（助教）：ueno@chem.kyushu-univ.jp

佐藤研究室

金川慎治（助教）：kanegawa@cm.kyushu-u.ac.jp

徳永研究室

張 振中（博士課程2年）：

友岡研究室

*井川和宣（助教）：kigawa@cm.kyushu-u.ac.jp

永島研究室

野田大輔（学術研究員）：daisuke-noda@cm.kyushu-u.ac.jp

吉澤研究室

蒲池高志（助教）：kama@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

塩田淑仁（助教）：shiota@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

*比多岡清司（学術研究員）：hitaoka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

小澤研究室

* 脇岡正幸 (助教) : wakioka@scl.kyoto-u.ac.jp

林 雅凡(Lin Ya-Fan) (博士研究員) :

佐藤研究室

Richard Murdey (助教) : rmurdey@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp

時任研究室

水畑吉行 (助教) : mizu@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp

菅又 功 (博士研究員) : sugamata@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp

中村研究室

* 竹中健朗 (博士研究員) : takenaka@scl.kyoto-u.ac.jp

二木研究室

* 武内敏秀 (助教) : takeuchi@scl.kyoto-u.ac.jp

村田研究室

* 村田理尚 (助教) : mmurata@scl.kyoto-u.ac.jp

遠藤 克 (博士研究員) : endo@hydrogen.kuicr.kyoto-u.ac.jp

横尾研究室

徳田陽明 (助教) : tokuda@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

阿波賀研究室

松下未知雄（准教授）：mmmatsushita@nagoya-u.jp

* 吉川浩史（助教）：yoshikawah@chem.nagoya-u.ac.jp

伊丹研究室

* 瀬川泰知（助教）：ysegawa@nagoya-u.jp

イレ研究室

横川大輔（助教）：d.yokogawa@chem.nagoya-u.ac.jp

西本佳央（博士課程2年）：nishimoto.yoshio@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

Arifin（博士課程1年）：arifin.kimia.itb@students.itb.ac.id

臼井孝介（博士課程1年）：usui.kosuke@f.mbox.nagoya-u.ac.jp

遠藤研究室

河野 慎（助教）：kawano@chem.nagoya-u.ac.jp

北村研究室

田中慎二（助教）：tanaka@os.rcms.nagoya-u.ac.jp

唯研究室

* 邨次 智（助教）：smuratsugu@chem.nagoya-u.ac.jp

田中研究室

山田泰之（助教）：yy@chem.nagoya-u.ac.jp

野依研究室

斎藤 進（准教授）：saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp

中 寛史（助教）：naka.hiroshi@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

菱川研究室

松田晃孝（助教）：amatsuda@chem.nagoya-u.ac.jp

遠藤友随（博士課程1年）：endo.tomoyuki@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

山口研究室

齊藤尚平（助教）：s_saito@chem.nagoya-u.ac.jp

渡辺研究室

荘司長三（准教授）：shoji.osami@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

*宮崎総司（博士研究員）：miyazaki.soushi@i.mbox.nagoya-u.ac.jp

朝倉研究室

上村洋平（学振研究員）：y.uemura@cat.hokudai.ac.jp

上田研究室

*村山 徹（助教）：murayama@cat.hokudai.ac.jp

大澤研究室

*余 楽 (Le Yu)（博士研究員）：yule2010@gmail.com

彭 奇齡 (Qiling Peng)（博士課程1年）：pqlpzy@gmail.com

大谷研究室

*高瀬 舞（助教）：maitakase@cat.hokudai.ac.jp

堀 晴菜（博士課程1年）：hori@ees.hokudai.ac.jp

清水研究室

清水研一（准教授）：kshimizu@cat.hokudai.ac.jp

高橋研究室

謝 宜芳（博士研究員）：YifangHsieh@cat.hokudai.ac.jp

中野研究室

杉野寛佳（博士研究員）：h_sugino@cat.hokudai.ac.jp

福岡研究室

*藪下瑞帆（博士課程1年）：m.yabushita@mail.sci.hokudai.ac.jp

オブザーバー

阿波賀邦夫 教授（名古屋大学）：awaga@chem.nagoya-u.ac.jp

統合物質創製化学推進事業
第4回若手研究会 講演要旨集

主催：統合物質創製化学推進事業（文部科学省特別経費）
会場：「名古屋クラウンホテル」
開催日：平成25年6月28日(金)～29日(土)
発行日：2013年6月10日
編集者：荘司長三 齊藤尚平