水素結合性小分子に結合した過酸化水素の安定性評価

(阪市大院工¹・阪市大人工光合成セ²)○山口涼太¹・田部博康¹,²・山田裕介¹,² Utilization of amino acid and dipeptide for stable storage of hydrogen peroxide (¹Graduate School of Engineering and ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Ryota Yamaguchi¹, Hiroyasu Tabe¹,², Yusuke Yamada¹

Hydrogen peroxide (H_2O_2) has been regarded as a potential energy carrier of the next generation, because H_2O_2 can be photocatalytically generated by selective 2-electron reduction of molecular oxygen abundant in air. However, the concentration of H_2O_2 thus produced is usually lower than 1%. Thus, emergence of high performance H_2O_2 adsorbents is highly demanded for concentration. In this context, polypeptides acting as both hydrogen bond donor and acceptor are potential candidates as H_2O_2 adsorbents insoluble to water. We report herein the single crystal structures of amino acid- and dipeptide- H_2O_2 solvates to clarify the hydrogen bonding network necessary for H_2O_2 stabilization. The stability of the H_2O_2 in the solvates was evaluated by Baeyer-Villiger reaction.

Keywords: hydrogen peroxide, adsorption, solvate, hydrogen bond, single-crystal X-ray structure analysis

過酸化水素 (H_2O_2) は、自然エネルギーを利用して空気中に豊富に存在する酸素を 2電子還元して得られるため、次世代のエネルギー媒体として注目されている 1 。しかし、光エネルギーを利用して水中で合成される H_2O_2 の濃度は 1%以下と低いことが問題となっている。この問題を解決するための方法として、 H_2O_2 吸着剤による分離・回収が望まれている。そこで、本研究では、 H_2O_2 と水素結合を形成しやすく、また、

重合により水に不溶となる可能性を有するアミノ酸やペプチドといった小分子の H_2O_2 付加物を調製し、その H_2O_2 吸着能と安定性を調べた。

 H_2O_2 付加物の合成は、アミノ酸またはペプチドを H_2O_2 水(30 wt%)に溶解させた後、4 °C まで徐冷することで行った。いくつかのもので単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った。その結果、例えば Phe-Ala と H_2O_2 は、複数の水素結合を介した付加物を形成することが分かった(図1)。また、Phe-Ala をはじめいくつかのものでは、

Figure 1. Hydrogen bonds (dotted lines) formed in the crystal of Phe-Ala-H₂O₂ solvate.

低濃度 H_2O_2 水 (< 1 wt%) 中でも H_2O_2 付加物を形成することを見いだした。更に、 H_2O_2 付加物の安定性を Baeyer-Villiger 反応によって評価した。発表当日は、これらジペプチドに加え、アミノ酸や単糖を用いた場合の H_2O_2 付加物生成の可否等についても報告する。

1) Y. Yamada, Y. Fukunishi, S. Yamazaki and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7334; K. Mase, M. Yoneda, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11470.