

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550125

研究課題名(和文)可視光駆動型ハイブリッド触媒の創製とエネルギー・物質変換

研究課題名(英文)Development of visible light responsive hybrid catalyst and application to energy and molecular transformation

研究代表者

鳶越 恒(Shimakoshi, Hisashi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00284539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ビタミンB12のCo(II)種の新たな利用として、プロトンとの反応により生成するコバルト-ヒドリッド錯体に着目し、本錯体を中間体とする光水素発生及びアルケン還元反応を行った。本反応の触媒として、ビタミンB12誘導体と酸化チタンを共有結合で固定化したハイブリッド触媒を合成した。本触媒をEDTA水溶液に懸濁させ紫外線照射することで、水からの水素発生に成功した。また2-フェニルプロペン酸存在下では、C-C二重結合の還元が高効率で進行した。またカテコール基を結合部位とするビタミンB12-TiO₂ハイブリッド触媒の開発にも成功し、可視光照射下で、ビタミンB12モデル反応を進行させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：The vitamin B12-TiO₂ hybrid catalyst mediated the H₂O reduction to form hydrogen under UV light irradiation (1 turnover number per hour). The catalyst also mediated alkene reductions, such as styrene derivatives and acrylates (maximum 100 turnover number per hour), under mild conditions; i.e., room temperature, ordinary pressure, and water or alcohol solvent. We also succeeded in development of visible light responsive vitamin B12-TiO₂ hybrid catalytic system using a catechol modified TiO₂ which showed surface charge transfer band in the visible region.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ビタミンB12 酸化チタン ヒドリッド錯体 水素発生 アルケン還元 可視光 ハイブリッド 界面錯体

1. 研究開始当初の背景

ビタミン B₁₂ はコバルトを中心金属とした金属錯体であり、生体内では異性化反応や脱塩素化反応等多様な反応に関与しており、合成化学的観点からも多大な関心が寄せられている。これらの反応は、中心金属の価数変化に伴う活性種の発生及びコバルト-炭素結合の生成と開裂が鍵となり進行している。本研究代表者らは、これまでビタミン B₁₂ 誘導体を用い、様々な光増感システムを構築し、Ru 増感剤や酸化チタンからの光誘起電子移動により生成する Co(I)種の超求核性を利用した物質変換反応(脱塩素化反応、ラジカル型有機合成反応)を開発してきた。本研究ではこれまでの研究成果を踏まえ、ビタミン B₁₂ の Co(I)種の新たな利用として、プロトンとの反応により生成するコバルトヒドリド錯体 (Co-H 錯体) に着目し、本錯体を鍵中間体とする光水素発生および物質変換反応を行うこととした。ビタミン B₁₂ の Co-H 錯体の生成は Schrauzer らにより古くから報告されているが、触媒的光水素発生や有機合成に応用した例は無く、本研究で開発するハイブリッド型光触媒を用いる事で、増感剤からの電子移動を利用した光駆動型物質変換反応システムが開発できるとの着想に至った。

2. 研究の目的

天然酵素の活性中心であるビタミン B₁₂ を触媒として用い、光増感剤として作用する酸化チタン (TiO₂) と複合化したハイブリッド触媒を作製し、光駆動型物質変換反応の開発を目的とした。研究期間内には、具体的には以下の3点に集約し、研究を推進した。

- (1) ビタミン B₁₂-酸化チタンハイブリッド触媒の合成
- (2) ハイブリッド触媒の光水素発生能評価
- (3) ハイブリッド触媒による各種アルケン類の還元反応
- (4) ハイブリッド触媒の可視光応答性

3. 研究の方法

酸化チタンとの結合部位として、共有結合可能な Si(OEt)₃ 基や可視光応答性を示すカテコール基を導入したビタミン B₁₂ 誘導体を合成し、酸化チタン上に固定化した。作製した触媒の光応答性 (Co(I)種の生成および光水素発生) について、電子スペクトルや ESR 測定により評価した。さらに本システムに基質となる各種アルケン類を共存させ、中間体として生成する Co-H 錯体によるヒドリド還

元反応を行い、GC-MS により評価した。

4. 研究成果

上記目的のためのビタミン B₁₂ 誘導体の合成に成功した。それらを、アルコール溶媒中で酸化チタン (アナターゼ型、ルチル型) と攪拌し、ビタミン B₁₂-酸化チタンハイブリッド触媒を作成した (Figure 1)。同定は拡散反射電子スペクトル (DR-UV-VIS)、電子顕微鏡観察 (TEM)、元素分析等により行った。DR-UV-VIS 測定では、ビタミン B₁₂ 錯体の特徴的な UV-VIS スペクトルが観測された。また TEM 測定では、いずれのハイブリッド触媒においても、厚さ 1nm 程度のアモルファス層が酸化チタン表面に観測された。これらの結果から、酸化チタン表面に各ビタミン B₁₂ 錯体を固定化させることが出来、耐久性や可視光応答性の獲得を目的としたビタミン B₁₂-酸化チタンハイブリッド触媒の開発に成功したことが確認できた。

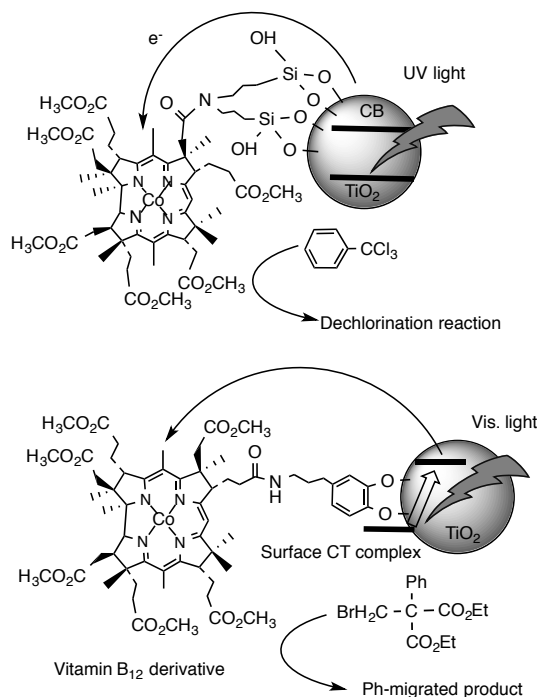


Figure 1. Structure of the B₁₂-TiO₂ hybrid catalyst.

次に本本共有結合型ビタミン B₁₂-酸化チタンを 0.1 M の EDTA 水溶液に懸濁し、嫌気性条件下で紫外線照射 ($\lambda \geq 365$ nm, ブラックライト) したところ、水素ガスが発生することを確認した (Figure 2)。暗所下では水素ガスの発生は起こらず、また酸化チタンやビタミン B₁₂ のみでは効率が低いことから、酸化チタンからの光駆動型電子移動反応によりビタミン B₁₂ 錯体が還元活性化され、生成した Co(I)種が水 (プロトン) と反応して Co-H 錯体を形成し、水素発生反応が進行したものと考えられる。また反応後の触媒はビタミン B₁₂ に由来する赤色が脱色されておらず、当初のねらいどおり、共有結合により酸化チタン上に固定化することで、耐久性を向上させるこ

とに成功した。

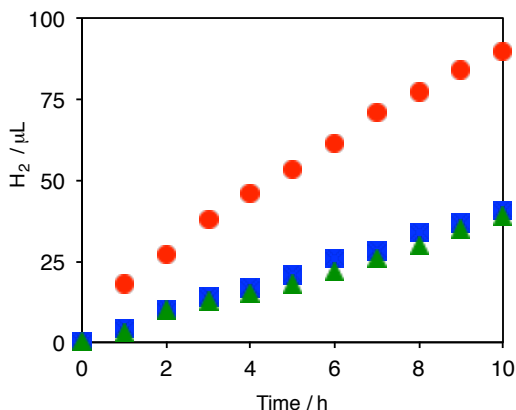
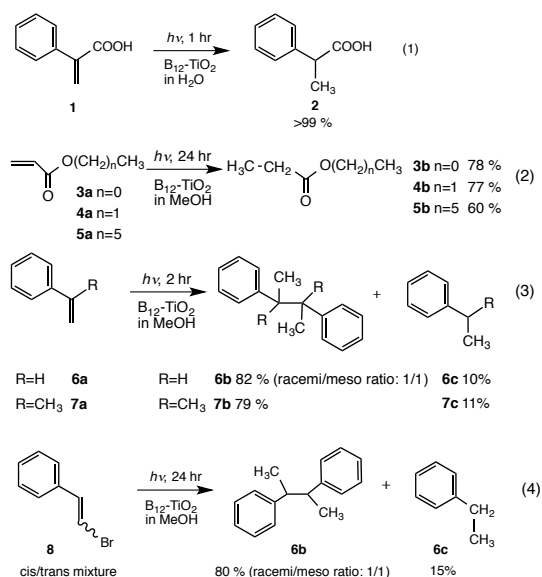


Figure 2. Time course for photocatalytic H₂ evolution by the B₁₂-TiO₂ from EDTA•2Na aqueous solution (0.1 M) at room temperature under N₂; B₁₂-TiO₂ (anatase) red circle, B₁₂-TiO₂ (rutile) blue square, B₁₂ (heptamethyl cobyrinate perchlorate) + TiO₂(anatase) green triangle.

また 2-フェニルプロペン酸存在下 (固定化したビタミン B₁₂ 錯体に対して 100 モル当量) で光水素発生反応を行うと、水素発生は抑制され、代わりに、2-フェニルプロペン酸の炭素-炭素二重結合が還元された 2-フェニルプロピオン酸が高収率で得られた (Eq. 1)。これは、水素発生の中間体となる Co-H 錯体がアルケン還元能を有している事を示すものである。そこで様々なアルケン類に対する反応性を検討したところ、アクリル酸エステル類やスチレン誘導体の炭素-炭素二重結合還元が同様に効率良く進行した (Eqs. 2~4)。このように、紫外線照射下において、ビタミン B₁₂-酸化チタンが水の還元による水素発生や、アルケン還元触媒として働くことを本研究では見出した。



またカテコール基を結合部位とするビタミン B₁₂-酸化チタンハイブリッド触媒においては、カテコール基と酸化チタンとの間の界面錯形成に基づく電荷移動吸収帯が 400-450nm の可視光領域に観測された (Figure 3)。よって可視光応答性の発現が期待された。

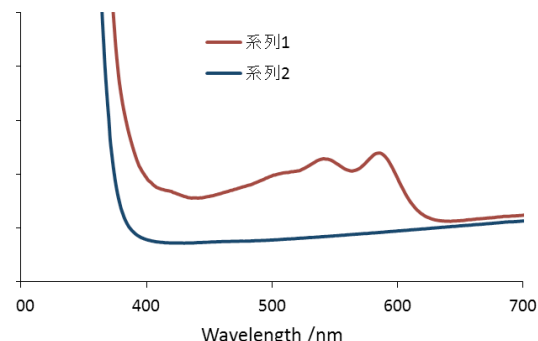


Figure 3. DR-UV-VIS spectra of the B₁₂-TiO₂ suspended in MeOH; B₁₂-TiO₂ (red line,) TiO₂ (blue line).

そこで 400nm 以下の短波長の紫外線をカットした可視光を本ハイブリッド触媒に照射したところ、酸化チタン上のビタミン B₁₂ 錯体が還元され、Co(I) 種が生成することが DR-UV-VIS および ESR スペクトル変化から確認出来た。そこで Co(I) 種の反応性を検討すべくトリクロロメチルベンゼンなどの有機塩素化合物との反応性を調べたところ、脱塩素化反応が効率良く進行した。またビタミン B₁₂ 酵素反応モデルとして、官能基転位反応を行ったところ、フェニル基転位反応が効率良く進行した (Figure 1)。

以上のように本研究においては、ビタミン B₁₂ の Co(I) 種の新たな利用として、プロトンとの反応により生成するコバルト-ヒドリド錯体に着目し、本錯体を中間体とする物質変換反応の開発を行った。ビタミン B₁₂ 誘導体を共有結合により酸化チタン表面に固定化することで、耐久性の高いハイブリッド触媒を合成し、紫外線照射下において、水からの水素発生を行うことに成功した。さらに本触媒を用いて、各種アルケン類の C-C 二重結合の還元を高效率で進行させる事に成功した。またカテコール基を結合部位とするビタミン B₁₂-TiO₂ ハイブリッド触媒の開発にも成功し、本触媒を用い、可視光照射下で、ビタミン B₁₂ モデル反応 (官能基転位反応) を進行させることにも成功した。今後は、可視光応答性触媒を用いて本研究で見出した Co-H 錯体による触媒的水素発生やアルケン還元などに応用していく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. H. Shimakoshi, H. Hisaeda, B₁₂-TiO₂ Hybrid Catalyst for Light-Driven Hydrogen Production and Hydrogenation of C-C

- Multiple Bonds, *ChemPlusChem.*, **2014**, in press.
2. H. Motwani, H. Shimakoshi, B. T. Golding, M. Tornqvist, H. Hisaeda, Alkylcobyrinate from Sucralose and Mechanistic Aspects of its Co-C Bond Cleavage, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 2667-2670.
 3. Y. Hisaeda, K. Tahara, H. Shimakoshi, T. Masuko, Bioinspired Catalytic Reactions with Vitamin B₁₂ Derivative and Photosensitizers, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1415-1426.
 4. H. Shimakoshi, K. Sasaki, Y. Iseki, Y. Hisaeda, Synthesis and Photosensitizing Properties of Porphycene with Imidazolium Tag, *J. Por. Phthalocyanines*, **2012**, 16, 530-536.
 5. T. Okawara, M. Abe, K. Hashimoto, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Hydrogenation Effects in Metalloporphycenes: Synthesis and Redox Behavior of Ni(II)-tetra(*n*-propyl)dihydroporphycene, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 5413-5415. **(Inside cover article)**
 6. H. Shimakoshi, L. Li, M. Nishi, Y. Hisaeda, Photosensitizing Catalysis of B₁₂ Complex without Additional Photosensitizer, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10921-10923. **(Back cover article)**.
 7. H. Shimakoshi, M. Nishi, A. Tanaka, K. Chikama, Y. Hisaeda, Photocatalytic Function of Polymer-Supported B₁₂ Complex with Ruthenium Trisbipyridine Photosensitizer, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6548-6550. **(Inner cover article)**
 8. K. Tahara, H. Shimakoshi, A. Tanaka, Y. Hisaeda, Redox Behavior and Electrochemical Catalytic Function of B₁₂-Hyperbranched Polymer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 83, 1439-1446. **(Cover article, BCSJ award)**.

[学会発表] (計 40 件)

1. H. Shimakoshi, Oxygen Switch in Catalysis of Vitamin B₁₂-TiO₂ with Green Reaction. *The International Symposium on Organic Reaction*, 2013, Taipei **(Invited)**.
2. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Vitamin B₁₂-TiO₂ Hybrid Catalyst for Green Molecular Transformation, *The 9th Korea-Japan*

Symposium on Frontier Photoscience, 2012, Seoul **(Invited)**.

3. 嶋越 恒、錯体修飾による光触媒の高次機能化とエネルギーおよび物質変換、*錯体化学会第 63 会討論会*, 2013 年 11 月、沖縄 (招待)。
4. 嶋越 恒、バイオインスパイアード光触媒の開発、*第 34 回光化学若手の会*, 2013 年 6 月、神戸 (招待)。
5. 嶋越 恒、バイオインスパイアード触媒によるグリーン物質変換反応の開発、*電気化学会第 79 回大会*, 2012 年 3 月、浜松 (招待)。
6. 嶋越 恒、光増感剤を用いたバイオインスパイアード触媒の創製と反応、*第 2 回新潟大学グリーンケミストリー連携教育研究センターシンポジウム*, 2012 年 3 月、新潟 (招待)。
7. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Photocatalytic Function of Vitamin B₁₂ Complex with Photosensitizer, *The 8th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience*, 2011, Seoul **(Invited)**.

[図書] (計 3 件)

1. 嶋越 恒、「金属錯体光触媒による水の分解」、*光化学の辞典*、朝倉書店、2014 年、印刷中。
2. 嶋越 恒、「電子励起状態の緩和現象」、*光と生命の辞典*、朝倉書店、2014 年、印刷中。
3. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Electrosynthesis under Photoirradiation, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, **2014**, in press.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：可視光応答型複合触媒
発明者：嶋越 恒、米村俊佑、久枝良雄
権利者：九州大学
種類：出願
番号：特願 2014-045361
出願年月日：2014 年 3 月 7 日
国内外の別：国内

名称：卑金属錯体及び二酸化チタンからなる光水素発生触媒
発明者：嶋越 恒、久枝良雄
権利者：九州大学-日産化学工業株式会社
種類：特願
番号：2011-231863
出願年月日：2011 年 10 月 21 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 1 件）

名称：ビタミン B₁₂ 修飾ハイパーブランチポリマーおよび脱ハロゲン化触媒

発明者：久枝良雄、嶋越 恒、田原敬志郎

権利者：九州大学-日産化学工業株式会社

種類：登録

番号：特許第 5348656 号

取得年月日：2013 年 8 月 30 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

嶋越 恒 (SHIMAKOSHI, Hisashi)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00284539