

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02735

研究課題名(和文)水を電子源とし可視光を駆動力とする革新的炭素資源リサイクル反応の開拓

研究課題名(英文)Development of novel carbon source recycle reaction driven by visible light with water as electron source

研究代表者

鳥越 恒(Shimakoshi, Hisashi)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：00284539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素資源の循環法として、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化し、残った炭素部分を有用化合物の炭素源として利用する炭素資源リサイクル反応の開発を行なった。その手法として、天然金属酵素の優れた性質に着目し、その機能を再現するモデル錯体を合成し、それと光触媒を組み合わせることで、光エネルギーを駆動力とする環境調和型触媒を合成した。また二段階光励起Zスキーム機構を導入した触媒システムとして、二種類の光増感剤と触媒部位となるビタミンB12錯体を複合化したハイブリッド触媒の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、天然酵素に光応答性、耐久性、外部刺激応答性などの新たな機能を付加したバイオインスパイード型人工酵素の研究が活発に行われている。金属酵素を例にすると、活性中心のモデルとなる金属錯体を電極、酸化半導体および光増感剤などと複合化することで、電気化学的または光化学的に駆動する人工金属酵素の研究が目覚ましく発展している。一方で、これらの研究から、実用化に直結する汎用性の高い反応開発に至った例が未だ少ないのも現状である。本研究は、このような現状を打破すべく、バイオインスパイード型の触媒研究を一步前に進め、社会実装に向けた新規で有用な炭素資源リサイクル型の物質変換システムの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, as a method of recycling carbon resources, we developed a carbon resource recycling reaction in which organic halogen compounds, which are environmental pollutants, are dehalogenated and the remaining carbon part is used as a carbon source for useful compounds. As a method for this, we focused on the excellent properties of natural metal enzymes, synthesized a model complex that reproduces its function, and combined it with a photocatalyst to synthesize an environment-friendly catalyst that uses light energy as a driving force. We also succeeded in developing a hybrid catalyst that combines two types of photosensitizers and a vitamin B12 complex that serves as a catalyst site as a catalyst system that introduces a two-step photoexcitation Z scheme mechanism.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化チタン 光触媒 ビタミンB12 有機塩素化合物 炭素資源リサイクル

1. 研究開始当初の背景

生体内での酵素反応は、温和な条件で高効率かつ高選択的に進行することから、その反応活性中心の構造を模倣し、酵素機能を再現するバイオミメティクス型の触媒開発に関する研究が長年行われてきた。また近年では、天然酵素に光応答性、耐久性、外部刺激応答性などの新たな機能を付加したバイオインスパイード型人工酵素の研究が活発に行われている。金属酵素を例にすると、活性中心のモデルとなる金属錯体を電極、酸化物半導体および光増感剤などと複合化することで、電気化学的または光化学的に駆動する人工金属酵素の研究が目覚ましく発展している。一方で、これらの研究から、実用化に直結する汎用性の高い反応開発に至った例が未だ少ないのも現状である。その原因は、(1) 反応があくまでモデル反応に過ぎず、付加価値の高い生成物合成には至っていない点、(2) 反応の駆動力として、高価な化学試薬(還元剤や酸化剤)が用いられている点、(3) 汎用性の高い有機化学反応ではない点などが挙げられる。しかし酵素反応の多くは常温・常圧の温和な条件で進行し、特殊な反応装置(オートクレーブや加熱器など)や高価な希少金属を触媒として用いる必要がないため、その優れた機能を如何に応用するか、またそのためにはどのようなアプローチで取り組むかは、錯体化学及び生物無機化学分野における大きな課題であり、学術的問いと言える。

2. 研究の目的

本研究は、このような現状を打破すべく、バイオインスパイード型の触媒研究を一步前に進め、社会実装に向けた新規で有用な炭素資源リサイクル型の物質変換システムの開発を目的とした。申請者は、天然の金属酵素であるビタミン B₁₂ から誘導した金属錯体(コバルト錯体)と光触媒である酸化チタン(TiO₂)を複合化したハイブリッド触媒を合成し、環境汚染物質であるクロロホルム等のトリハロメタン類および DDT(ジクロロジフェニルトリクロロエタン)等の有機塩素化合物から、空気中の酸素を酸素源とするエステルおよびアミド化合物への紫外線照射下ワンポット変換反応の開発に成功している(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 15439)。本反応は、負の化学物質である環境汚染物質を炭素資源として使い、有用化成品を光エネルギーにより合成する事を世界で初めて可能にしたものである。本申請研究では、これらの研究背景を踏まえ、従来、無害化することのみに主眼が置かれていた環境汚染物質を炭素資源とし、さらに化学反応における反応通貨とも言うべき“電子”を水から獲得することで、常温・常圧の温和な条件で進行する可視光応答型の炭素資源リサイクル型合成化学反応の確立を目指した。本研究は、炭素資源のリサイクル技術として、これまで負の遺産として扱われてきた有機ハロゲン化合物を資源と捉え、有用な化成品への変換を目的とする独自の取組である。トリクロロメチルベンゼン(PhCCl₃)を例にすると、本反応システムにより塩化ベンゾイル(酸塩化物)が中間体として生成し、そこに各種求核剤を反応させることで、様々なファインケミカルへと変換出来る極めて汎用性の高い物質変換システムである。また本反応を進行させる触媒として、光触媒ナノ粒子(TiO₂などの酸化物半導体)と金属酵素の活性中心を模倣した高活性な金属錯体を複合化したハイブリッド触媒を用いる手法は、研究代表者らが過去 15 年間に渡り世界を先導してきた独自の物質変換反応技術である。さらに本提案では、植物中の光合成における二段階光励起 Z スキーム機構を導入した触媒システムを新規に構築することで、水を電子源とする可視光(太陽光)応答型の物質変換システムの開発にも取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究では、再生可能エネルギーである太陽光を駆動力とし、水を電子源とする環境汚染物質からの有用物質合成を目的とし、金属錯体と可視光応答性の酸化物半導体などのナノ粒子を複合化した光駆動型ハイブリッド触媒を作製し、以下の項目を明らかにし、研究を推進した。

(1) 炭素資源リサイクル物質変換反応の適用範囲の検討

申請者らにより開発済みの可視光応答性の金属イオン修飾ビタミン B₁₂-TiO₂ 触媒を用い、前述の“好氣的脱ハロゲン化反応”において基質となる有機ハロゲン化合物(FG-CX₃)の適用範囲を明らかにした。例えばクロロホルム(CHCl₃, 劇物)からはギ酸エステル(エステル化)やDMF(アミド化)が、またトリクロロメチルベンゼン類(ArCCl₃, 第一類特定化学物質)からは虫除け剤であるアミド化合物(製品名ディート)の合成が期待出来る。また中間体となる酸ハロゲン化合物と反応する求核剤の種類を検討することで、既報のアミド化やエステル化以外へと本反応を拡張するための反応条件を検討した。さらにトリクロロメチルベンゼン類以外にも、テトラクロロメタンからの尿素類合成も検討した。

(2) 水を電子源として用いるための二段階光励起 Z スキーム機構を導入した新規ビタミン B₁₂ ハイブリッド触媒の合成

上記触媒反応の活性種であるビタミン B₁₂ の Co(I)種を生成するには、電子源(犠牲還元剤)として EDTA やアミン類等が必要である。そこで水を電子源とする可視光応答性触媒として、新規な二段階光励起型触媒の開発に取り組んだ。

二核錯体-粒子混合型では、可視光応答性の光増感剤として作用する Ru(bpy)₃ 錯体をビタミン B₁₂ 錯体に化学修飾した二核錯体(B₁₂-PS_{Ru})を合成し、アンカーを介して酸化タングステン(WO₃)などの半導体と複合化し二段階光励起型の触媒とした。参照化合物として、Ru(bpy)₃ 錯体部位を持たない B₁₂-WO₃ も合成した。ビタミン B₁₂-Ru(bpy)₃ 錯体は既報に従い合成した(H. Shimakoshi, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, S235)。

4. 研究成果

(1) 金属イオンとして、既報の Rh イオン以外に、Cu, Ni, Fe, Zn, Mn, Al, Mg イオンを修飾した金属イオン修飾ビタミン B₁₂-TiO₂ 触媒の合成に成功し、いずれも可視光照射により TiO₂ からビタミン B₁₂ 部位への電子移動が進行し、可視光応答性を示すことが明らかとなった。特に、マグネシウムイオンやアルミニウムイオン、鉄イオンは安価で地球上に豊富に存在するため、これらを原料とした可視光応答触媒の合成に成功した点は意義深い。これらの可視光応答性触媒を用い、トリクロロメチル化合物からのアミド合成を検討したところ、Mg イオンを修飾したものが最も活性が高く、DDT および CNCCl₃ から対応するジエチルアミド化合物が、それぞれ 89% および 78% の収率で得られた。

またテトラクロロメタンを基質として、ジエチルアミンを求核剤として反応を行うと、ジエチル尿素が 80% の収率で得られた。その他時アルキルアミンからは、対応するジアルキル尿素類が良好な収率で得られた。また溶媒にアルコールを用いると、ジエチルアミンとアルコールが反応したカルバメート類が得られた。さらにフェノールを求核剤として反応を行うと、ジフェニルカーボネートが 43% の収率で得られた。ジフェニルカーボネートは、ポリカーボネートの原料であるが、現行法では有毒なホスゲンを原料として合成されている。本研究では、温和な可視光照射を駆動力とし、ホスゲンフリーな条件でジフェニルカーボネート合成に成功した点は、意義深い成果である。

またテトラクロロメタンは揮発性液体であり取扱いにくいいため、固体のテトラプロモメタンを基質として用いた。この場合も、上記条件において、同様にジエチル尿素が良好な収率で得られた。テトラプロモメタンは毒劇物指定されておらず、工業的にも使用可能な試薬であるため、本反応は有用な物質変換反応であると言える。

(2) ビタミン B₁₂ 型錯体-光増感剤(B₁₂-PS_{Ru})の同定は、UV-VIS および ESI-MS により行なった。UV-VIS では、ビタミン B₁₂ 型錯体および Ru 光増感剤部位に由来する吸収がそれぞれ 357 nm および 306 nm に観測された。また ESI-MS では、対アニオンが脱離した 3 価イオンピークとして、理論値と一致するピークが得られた。本錯体を WO₃ に固定化した B₁₂-PS-WO₃ は、SEM 観察により、粒径 50~200 nm の粒子であることが分かり、また EDX 測定からは、ビタミン B₁₂ 型錯体および Ru 光増感剤部位に由来するコバルトおよびルテニウムのピークが観察された。ビタミン B₁₂ 型錯体の Co(I)種は 390 nm 付近に極大吸収波長を有するため、光触媒部位からの電子移動に伴う還元 Co(I)の生成を拡散反射 UV-VIS スペクトルにより追跡することができる。電子源としてメタノールを用い、B₁₂-PS_{Ru}-WO₃ の懸濁液に 420 nm 以上の可視光を照射すると、390 nm 付近に Co(I)種に帰属される吸収ピークが観察された。一方、B₁₂-WO₃ においては、同条件下において Co(I)種に由来するピークは観測されなかった。よって、光増感剤を 2 箇所有する B₁₂-PS_{Ru}-WO₃ において、目的とする二段階光励起反応が進行していることが示唆された。B₁₂-WO₃ においては、WO₃ のみの光励起では還元力が足らず、Co(I)種へと還元出来なかったものと考えられる。このように B₁₂-PS_{Ru}-WO₃ において、二段階可視光励起反応により Co(I)種を生成することに成功したが、460 nm 付近に照射前のビタミン B₁₂ 型錯体の Co(II)種に由来するピークが残存しており、また照射時間を伸ばしてもこれ以上の変化は見られなかった。これは、光増感剤の励起種から Co(I)種への逆電子移動が起きており、定常状態としては少量の Co(I)種しか生成しなかったと考えられる。逆電子移動を抑制するためには、ハイブリッド触媒の各ユニット間の距離を制御するなど、さらなる分子デザインが必要であると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hisashi Shimakoshi, Keita Shichijo, Shiori Tominaga, Yoshio Hisaeda, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima	4. 巻 49
2. 論文標題 Catalytic Dehalogenation of Aryl Halides via Excited State Electron Transfer from the Co(I) State of B12 Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 820-822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Anai, Keita Chichijo, Mamoru Fujitsuka, Yoshio Hisaeda, Hisashi Shimakoshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of a B12-BODIPY Dyad for B12-Inspired Photochemical Transformations of a Trichloromethylated Organic Compound	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11945-11948
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04274a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chen Li, Kametani Yohei, Imamura Kenji, Abe Tsukasa, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Hisaeda Yoshio, Shimakoshi Hisashi	4. 巻 55
2. 論文標題 Visible light-driven cross-coupling reactions of alkyl halides with phenylacetylene derivatives for C(sp ³)-C(sp) bond formation catalyzed by a B12 complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13070 ~ 13073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc06185a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shichijo Keita, Fujitsuka Mamoru, Hisaeda Yoshio, Shimakoshi Hisashi	4. 巻 907
2. 論文標題 Visible light-driven photocatalytic duet reaction catalyzed by the B12-rhodium-titanium oxide hybrid catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 121058 ~ 121058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.121058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hisashi Shimakoshi, Yoshio Hisaeda	4. 巻 21
2. 論文標題 Bioinspired Electrolysis for Green Molecular Transformations of Organic Halides Catalyzed by B12 Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 THE CHEMICAL RECORD	6. 最初と最後の頁 2080-2094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202100077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mohammad Moniruzzaman, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, and Hisashi Shimakoshi	4. 巻 86
2. 論文標題 Electrochemical Synthesis of Cyanoformamides from Trichloroacetonitrile and Secondary Amines Mediated by the B12 Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 16134-16143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c00837	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhongli Luo, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, and Hisashi Shimakoshi	4. 巻 86
2. 論文標題 One-Pot Synthesis of Tertiary Amides from Organic Trichlorides through Oxygen Atom Incorporation from Air by Convergent Paired Electrolysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5983-5990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c00161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mohammad Moniruzzaman, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Yoshio Hisaeda, Hisashi Shimakoshi	4. 巻 94
2. 論文標題 Aerobic Electrochemical Transformations of DDT to Oxygen-Incorporated Products Catalyzed by a B12 Derivative	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 2784-2791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keita Shichijo, Midori Watanabe, Yoshio Hisaeda, Hisashi Shimakoshi	4. 巻 x
2. 論文標題 Development of Visible Light-Driven Hybrid Catalysts Composed of Earth Abundant Metal Ions Modified TiO ₂ and B12 Complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 xx-xx
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mohammad Moniruzzaman, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Yoshio Hisaeda, Hisashi Shimakoshi	4. 巻 x
2. 論文標題 Electrochemical approach to trifluoroacetamide synthesis from 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroethane (CFC-113a) catalyzed by B12 complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 xx-xx
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500292	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 七條慶太、久枝良雄、鳶越 恒	4. 巻 39
2. 論文標題 金属修飾酸化チタン上にビタミンB12 誘導体を固定化した可視光駆動型ハイブリッド触媒の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 九州大学 中央分析センター報告	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jiamin Cheng, Yoshihito Shiota, Mikako Yamasaki, Kureha Izukawa, Yoshimitsu Tachi, Kazunari Yoshizawa, Hisashi Shimakoshi	4. 巻 61
2. 論文標題 Mechanistic Study for Reaction of B12 Complex with m-Chloroperbenzoic Acid in Catalytic Alkane Oxidations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hisashi Shimakoshi
2. 発表標題 Fine Chemical Synthesis via Quinone Intermediate Using Catecholase Activity of Cu Complex
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鳶越恒、モハメッドモニルザマン、久枝良雄
2. 発表標題 トリクロロアセトニトリルからシアノ置換各種アミド化合物へのワンポット電解合成反応の開発
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hisashi Shimakoshi
2. 発表標題 Bioinspired Organic Reactions Learned from Vitamin B12 Dependent Enzymes
3. 学会等名 UC Santa Barbara, Chemistry and Biochemistry, Fall 2020 Seminar (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hisashi Shimakoshi
2. 発表標題 Bioorganometallic B12 as Versatile Catalyst for Green Organic Synthesis
3. 学会等名 9th International Symposium on Bioorganometallic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisashi Shimakoshi
2. 発表標題 Photo-driven B12 Inspired Reaction for Green Organic Synthesis
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisashi Shimakoshi
2. 発表標題 Bioinspired Catalytic Reactions With and Beyond the Vitamin B12 Function
3. 学会等名 JBNU International On-Line Symposium Bioinorganic Frontier for Catalysis and Medicine (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳶越恒
2. 発表標題 光や電気エネルギーで駆動するビタミンB12誘導体による人工触媒システムの開発
3. 学会等名 日本ビタミン学会第73回大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hisashi Shimakoshi
2. 発表標題 Bioinspired Organic Reactions Learned from Vitamin B12 Dependent Enzymes
3. 学会等名 Online Pacifichem (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 鳥越恒	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 176
3. 書名 CSJ Current Review 38 光エネルギー変換における分子触媒の新展開	

1. 著者名 鳥越恒、久枝良雄	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 340
3. 書名 有機電解合成の新潮流	

1. 著者名 Hisashi Shimakoshi	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 524
3. 書名 VITAMINS AND FORMONES Vitamin B12	

1. 著者名 鳥越恒、久枝良雄	4. 発行年 2022年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 216
3. 書名 CSJ Current Review 43 有機光反応の化学	

1. 著者名 Hisashi Shimakoshi	4. 発行年 2022年
2. 出版社 RSC Publishing	5. 総ページ数 386
3. 書名 Green Chemistry Series Sustainable and Functional Redox Chemistry	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------