

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410122

研究課題名(和文) 環境負荷物質を資源とする可視光駆動型物質変換システムの開発

研究課題名(英文) Development of visible light driven molecular transformations of environmental pollutants to fine chemicals

研究代表者

鳥越 恒 (SHIMAKOSHI, Hisashi)

九州大学・工学研究院・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

研究成果の概要(和文)：本研究では、資源のリサイクル・究極利用を基本コンセプトとし、光エネルギー、しいては自然エネルギーである太陽光を駆動力とした環境汚染物質を資源とする物質変換システムの開発を目的とした。可視光応答型光触媒として界面電荷移動吸収型酸化チタンを合成し、また触媒反応部位として金属酵素由来のビタミンB12型の金属錯体を用いることで、特異で高い反応性を示す複合触媒の開発を行なった。反応としては、環境汚染物質である有機塩素化合物を原料としたエステル及びアミド合成に成功した。本成果は、炭素資源のリサイクル技術として、有機ハロゲン化合物を有用品へと変換する独創的な取組であり、社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)： The B12 complex-titanium oxide (TiO₂) composites become an efficient catalyst for light-driven molecular transformations due to the synergistic effect by both components. Novel bioinspired reactions were also developed with the B12-TiO₂ hybrid catalyst. The covalently bound B12 on the TiO₂ surface transformed the trichlorinated organic compounds into an ester and amide by UV light irradiation under aerobic condition. Next, we synthesized new B12-TiO₂ hybrid catalyst composed of interfacial complexation with catechol. As a charge transfer band ascribed to catechol to TiO₂ appears in visible light region, this new hybrid catalyst is expected to work under visible light irradiation.

研究分野：錯体化学

キーワード：ビタミンB12 光触媒 酸化チタン 有機塩素化合物 可視光 環境浄化 物質変換

1. 研究開始当初の背景

トリハロメタン類や DDT (ジクロロジフェニルトリクロロエタン) などに代表される有機塩素化合物は、一旦環境中に放出されると、その強固な炭素-ハロゲン結合により環境中に長期間に渡り蓄積される環境汚染物質である。このような有機塩素化合物を環境中から除去し、分解する様々な手法がこれまでに報告されているが、分解= (イコール) 無害化ではなく、より有害な二次汚染を引き起こす副生成物の生成や、反応に長時間を要する点、高コストな点など、従来技術には改善すべき問題点が多く、これらの問題点を克服する新しい触媒システムの開発が急務であった。一方酸化チタン(TiO_2)は、安価に大量生産されている最も汎用性の高い光触媒であり、また化粧品などの生活用品 (顔料、塗料等) にも使用されている、生体にも安全な機能性材料である。またコバラミン (ビタミン B_{12}) 等の補酵素は、金属酵素の活性中心に存在し、温和な条件下で各種代謝反応を司る天然触媒であり、安全・無毒な究極の錯体触媒と言える。本研究では、これらの無機及び生体由来材料に着目し、天然のビタミン B_{12} から誘導した B_{12} 型錯体と無機材料である酸化チタンとを複合化することで、両者の機能を相乗した新規環境浄化触媒の開発を目指し、従来の TiO_2 光触媒反応の機能を越えた、バイオインスパイアード型物質変換反応の開発を行った。

2. 研究の目的

本研究では、資源のリサイクル・究極利用を基本コンセプトとし、光エネルギー、あるいは自然エネルギーである太陽光を駆動力とした環境汚染物質を資源とする物質変換システムの開発を目的とした。太陽光の利用のための可視光応答型光触媒として界面電荷移動吸収型酸化チタンを合成し、また触媒反応部位として金属酵素由来の金属錯体を用いることで、特異で高い反応性を示す複合触媒の開発を行なった。反応としては、環境汚染物質である有機塩素化合物を原料としたファインケミカル合成を行なった。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、有用な化成品へと変換する独創的な取組であり、環境汚染物質をただ無害化するのではなく、付加価値の高い化成品合成を可能とする革新的触媒を開発する点で、社会的にも意義深いと言える。

3. 研究の方法

TiO_2 とビタミン B_{12} 誘導体の複合法としては、共有結合により安定に固定化させる手法を用いた (Fig. 1a)。またエンジオール基と TiO_2 との界面錯形成に基づく電荷移動吸収帯が可視光領域に現れる点に着目し、カテコール基を側鎖に導入したビタミン B_{12} 誘導体を合成し、 TiO_2 と複合化した (Fig. 1b)。さら

にカテコールとビタミン B_{12} 誘導体をそれぞれ別個に修飾した TiO_2 を作成し、電荷分離状態の安定化によるさらなる反応の効率化も検討した (Fig. 1c)。

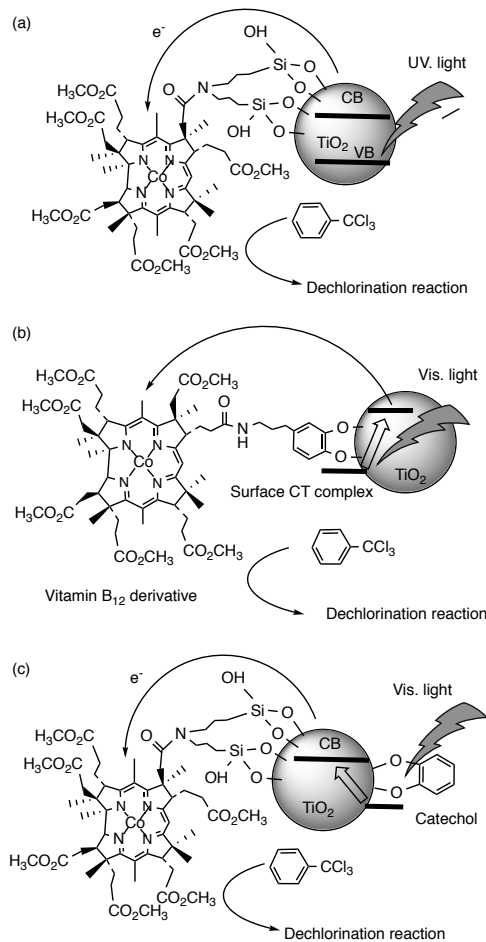


図1 界面錯形成を利用した可視光応答型ビタミン B_{12} - TiO_2

試料調整

側鎖にカテコール基またはトリメトキシシリル基を導入したビタミン B_{12} 誘導体は、市販のシアノコバラミンから 2 段階の操作により合成した。 TiO_2 との複合化は、本錯体をメタノール中に溶解し、そこに TiO_2 粉末 (テイカ社製 アナターゼ型: AMT-600; ルチル型 TK-1005) を加え室温で 24 時間攪拌し、紫色のビタミン B_{12} - TiO_2 複合触媒を作製した。またカテコールを修飾した TiO_2 も、同様な手法で作成した。これら複合触媒の同定は、UV-VIS 拡散反射スペクトル、IR および SEM または TEM 測定により行った。カテコール及びビタミン B_{12} 誘導体の固定化量は、固定化操作前後の溶液中の両者の残存量から算出した。

反応性評価

B_{12} - TiO_2 触媒 (Fig. 1a) 10 mg をメタノール 6 mL に懸濁し、トリクロロメチルベンゼン (3 mM) を溶解した。空気下または酸素雰囲気下、紫外光 (光源: ブラックライト、 $\lambda = 365 \text{ nm}$) を 3 時間照射した。生成

物は、GC-MS により解析し、また新規化合物についてはカラムクロマトグラフィーにより単離し、NMR により同定した。

可視光応答性評価

カテコール型ビタミン B₁₂ 修飾 TiO₂ (Fig. 1b) を、犠牲還元剤トリエタノールアミン (0.1 M) を含むアセトニトリル中に懸濁し、N₂ バブリングして溶存酸素を除いた後、100W ハロゲンランプにより可視光照射した (λ>420 nm, L-42 カットオフフィルター)。TiO₂ 上に固定化した B₁₂ 錯体の還元挙動は、可視光照射前後の UV-VIS 拡散反射スペクトル及び ESR 変化により追跡した。

触媒反応





















ビタミン B₁₂ 修飾 TiO₂ (Fig. 1b, Fig. 1c) をトリクロロメチルベンゼン (0.01 M) 及びトリエタノールアミン (0.01 M) を含むアセトニトリル中 (10 mL) に懸濁し、窒素バブリングして溶存酸素を除いた後、可視光照射した。生成物は、GC-MS により分析した。

4. 研究成果

有機塩素化合物からの有用物質生産

ビタミン B₁₂-TiO₂ 触媒 (Fig. 1a) を用い、トリクロロメチルベンゼンのメタノール溶液に酸素雰囲気下で 6 時間紫外光照射したところ、安息香酸メチルエステルが高収率で得られた (Table 1)。その他、様々な置換基を有する誘導体を用いても、対応するエステル体が高収率で得られた。また溶媒としてエタノールを用いた場合は、エチルエステル体が 92% の収率で得られた。また本反応は空気下でも進行し、その場合は競合する Co(I) 種の酸化失活等が抑制されるため、反応はより速く進行した。また基質として DDT を用いた場合は、収率が低下するものの、同様に対応するエステル体得られた。

Table 1 Oxidative dechlorination of (trichloromethyl)benzene derivatives by B₁₂-TiO₂ under O₂.^a

Substrate	Product	Yield / %	Substrate	Product	Yield / %
		91			96
		92 ^b			99
		69			99
		87			99
		93			30% ^c

^a [B₁₂-TiO₂] = 10 mg, [substrate] = 3.0 mM, solvent MeOH under O₂ at room temperature with UV light irradiation (black light, λ_{max} = 365 nm).

^b solvent EtOH. ^c 68% DDT recovered.

反応機構としては、¹⁸O₂ 及び CD₃OD を用いたラベル化実験より、Figure 2 に示した機構により反応が進行していると推察した。中間体として酸クロリドが生成していることを確認するために、プロピルアミン存在下で本反応を行ったところ、エステル生成は抑制され、替わりに対応するアミド化合物が得られた。

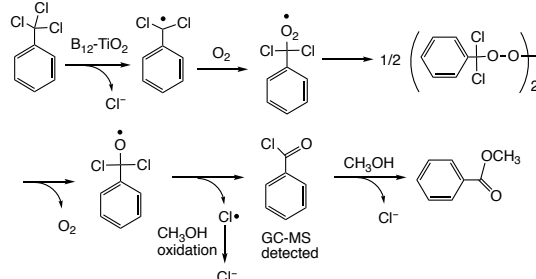


Figure 2. Proposed mechanism.

以上本成果は、環境汚染物質 (有機塩素化合物) からの有用物質 (エステル、アミド) 生産という観点で、極めて意義深い。

可視光応答型触媒の作成と評価

得られたビタミン B₁₂ 複合型酸化チタンの TEM 観察からは、カテコール基により固定化されたビタミン B₁₂ 誘導体由来の厚さ 1~2nm 程度のアモルファス層が観測された。また拡散反射スペクトルからは、カテコラートから酸化チタンの伝導体 (CB) への電荷移動遷移に基づく吸収帯が可視光領域に観測された。そこでトリエタノールアミン (犠牲還元剤) 存在下でメタノール懸濁液に窒素雰囲気下で可視光照射したところ、固定化されているビタミン B₁₂ が Co(III) 種から Co(I) 種へと還元されることが拡散反射スペクトル変化から確認された。また生成したビタミン B₁₂ 誘導体の Co(I) 種はトリクロロメチルベンゼン等の有機塩素化合物に対し脱塩素化能を有することを確認した (TON=64)。また照射波長を変えて光触媒反応を行なったところ、基質の転化率は界面錯体由来の電荷移動吸収帯と良い一致を示した。このように界面錯体形成を利用することで金属錯体を酸化チタン表面に安定に固定化出来ると共に、可視光領域の電荷移動吸収帯に帰属される光吸収を利用することで、可視光応答型のビタミン B₁₂ 複合酸化チタン触媒の開発に成功した。

またカテコールとビタミン B₁₂ 誘導体を個別修飾したものでは、カテコールの固定化量に反応性は依存した。トリエタノールアミン存在下でアセトニトリル懸濁液に N₂ 雰囲気下で可視光照射したところ、固定化されているビタミン B₁₂ が Co(III) 種から Co(I) 種へと還元されることが拡散反射スペクトル変化から確認された。そこで基質 (トリクロロメチルベンゼン) を加え触媒反応を行ったところ、脱塩素化反応における触媒回転数 (ビタミン B₁₂ 基準) は、従来型 (Fig. 1b) の約 4 倍程度の高い活性 (TON=250) を示した。これは、

光増感部位と触媒サイトを分離して酸化チタン上に固定化したために、電荷再結合が抑制され、反応効率が向上したためと言える。

以上のように、錯体触媒および光触媒単独ではなし得ない物質変換反応が、両者を複合化しその機能を相乗させることで達成する事が出来た。また、再生可能エネルギーである太陽光の利用が可能となる可視光応答型の光触媒システムの開発にも成功した。今後は、実際の太陽光を利用した環境浄化触媒の実現に向けて、研究をさらに発展させる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. H. Shimakoshi, Z. Luo, K. Tomita, Y. Hisaeda, Cathodic Reductive Couplings and Hydrogenations of Alkenes and Alkynes Catalyzed by the B₁₂ Model Complex, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 839, 71-77.
2. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, A Hybrid Catalyst for Light-Driven Green Molecular Transformations, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 18-29.
3. Y. Sun, W. Zhang, J. Tong, Y. Zhang, S. Wu, D. Liu, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, X. Song, Significant Enhancement of Visible Light Photocatalytic Activity of the Hybrid B₁₂-PIL/rGO in the presence of Ru(bpy)₃²⁺ for DDT Dehalogenation, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 19197-19204.
4. M. Giedyk, H. Shimakoshi, K. Goilszewska, D. Gryko, Y. Hisaeda, Electro, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 10173-10180.
5. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Oxygen-Controlled Catalysis of B₁₂-TiO₂: Formation of Ester and Amide from Trichlorinated Organic Compounds by Photoirradiation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 15439-15443.
6. H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Crystal Structure Dependence for Reactivities of B₁₂-TiO₂ Hybrid Catalyst with Anatase and Rutile Forms, *Rapids Commun. Photo.*, **2015**, 4, 9-11.
7. J. Xu, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Development of Metal-Organic Framework (MOF)-B₁₂ System as New Bio-inspired Heterogeneous Catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 782, 89-95.
8. W. Zhang, H. Shimakoshi, N. Houfuku, X. Song, Y. Hisaeda, A Polymerized Ionic Liquid-Supported B₁₂ Catalyst with a Ruthenium Trisbipyridine Photosensitizer for Photocatalytic Dechlorination in Ionic Liquids, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 13972-13978.

[学会発表] (計 45 件。内招待講演 8 件のみ以下記載)

1. 鳥越 恒、バイオインスパイアード触媒のレドックス特性を活かしたサステイナブル分子変換、*2017 日本化学会春季年会特別企画*、2017 年 3 月、横浜 (招待)。
2. 鳥越 恒、実用化を志向した構造異性化ポルフィリン光増感剤の開発、*フォトダイナミックセラノスクス研究会*、2017 年 1 月、浜松 (招待)。
3. H. Shimakoshi, Unique Catalysis of Hybrid Catalyst with B₁₂ Derivatives and Semiconductor, *8th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference*, 2016, Auckland (Invited)。
4. H. Shimakoshi, Carbon-Carbon Multiple Bond Reduction by B₁₂-TiO₂ Hybrid Catalyst, *The 12th International Symposium on Organic Reactions*, 2016, Kyoto (Invited)。
5. H. Shimakoshi, Bioinspired Photocatalysts with Vitamin B₁₂ Enzyme Function, *The 262th IUPAC Symposium on Photochemistry*, 2016, Osaka (Invited)。
6. H. Shimakoshi, Light-Driven B₁₂-TiO₂ Hybrid Catalyst for Green Molecular Transformation, *The 11th Korea-Japan Symposium of Frontier Photoscience*, 2015, Jeju (Invited)。
7. H. Shimakoshi, Bio-Inspired Catalysis of Functionalized Nanoparticle with Vitamin B₁₂ Enzyme Function, *SPIRITS Symposium*, 2015, Hawaii (Invited)。
8. H. Shimakoshi, Heavy Atom Effect on Porphyrin Isomers, *The 10th Korea-Japan Symposium of Frontier Photoscience*, 2014, Seoul (Invited)。

[図書] (計 2 件)

1. 鳥越 恒、「電子励起状態の緩和現象」、*光と生命の辞典*、朝倉書店、2016 年。
2. 鳥越 恒、久枝良雄、「環境汚染物質を光と電気エネルギーで分解する人工酵素」、*環境問題解決のための先進的技法*、花書院、2015 年。

[その他]

ホームページ等
研究室

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~yhisaeda/>

新領域グループ

<http://redox.chemistry.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥越 恒 (SHIMAKOSHI, Hisashi)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：00284539