

ビタミンB12 モデル錯体を触媒とした有機電解合成 システムの開発に関する研究

羅, 中力

<https://hdl.handle.net/2324/2236176>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



論文の要約

氏 名：羅 中力 (LUO ZHONGLI)

論 文 名：ビタミン B₁₂ モデル錯体を触媒とした有機電解合成システムの開発に関する研究

補酵素 B₁₂は生体内でDNAの合成や脂肪酸の合成及びエネルギー生産まで幅広く関与し、10種類以上の酵素反応の触媒として機能している。特に、脱塩素化呼吸を行う菌体内で発見された還元的脱ハロゲン化反応は、環境浄化作用の観点から極めて興味深い。このような魅力的な反応を触媒的に進行させるためには、ビタミン B₁₂ 錯体の中心コバルトが還元され、超求核性種であるコバルト 1 価種になることが必要である。生体内での酵素反応のエネルギーとして消費される電子は、長い進化の過程によって獲得した電子伝達システムを通し効率よく供給している。そこで、高い触媒能力を示すビタミン B₁₂ モデル錯体 (Fig.1) と、それに電子を供給する還元システムをうまく組み合わせることで、酵素機能を凌駕する新規な物質変換反応システムを構築することが可能となる。

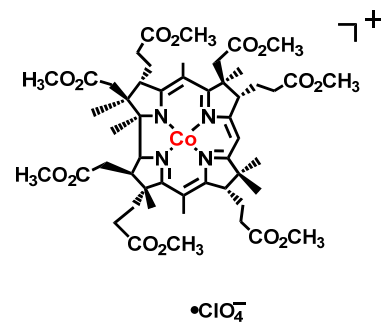


Fig.1. ビタミン B₁₂ モデル錯体の構造

本研究では、ビタミン B₁₂ モデル錯体を電解触媒とし電極電位や通電量を任意に設定することで望みとする酸化還元反応を自在に操ることができる有機電解合成システムを用い、クリーンな新規物質変換反応システムの構築を行った。

第一章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第二章では、嫌気性条件下で行うべきビタミン B₁₂ 錯体が触媒する電解還元脱塩素化反応を好気雰囲気下で行うことで、環境汚染物である有機塩素化合物をアルコール中で有用な化合物であるエステル類へ選択的に変換することに成功した (Fig.2)。本反応においては、ビタミン B₁₂ モデル錯体を経由して生成した基質ラジカル種は酸素と反応し、高反応活性の塩化ベンゾイルが反応中間体として生成する。これが溶媒のアルコールとの反応によりエステル類を与えることを様々な実験より明らかにした。さらに、アミンを含むアセトニトリ中で反応を行ったところ、アミド類も得られたことから、本反応システムが高い汎用性を示すことを明らかにした。

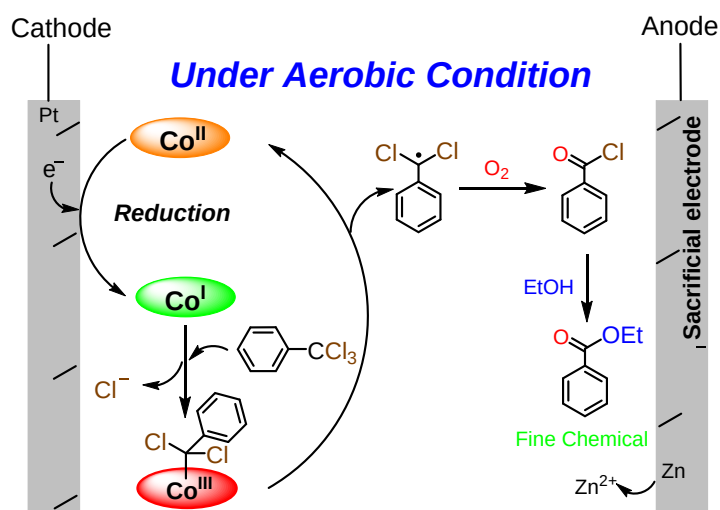


Fig.2. ビタミン B₁₂ モデル錯体を用いた好気性条件下での有機塩素汚染物からエステル類への物質変換システム

第三章では、対極の電気エネルギーも有効に利用したクリーンな電解合成システムの開発を目指し、第二章で開発したカソード側での B₁₂ が触媒する脱塩素化反応と、アノード側での三級アミン

の酸化反応を組合せた両極電解アミド化反応の開発を行った (Fig.3)。本電解反応において、電流効率を検討したところ、ビタミン B₁₂ モデル錯体は好気性条件下でも高効率に反応は進行し、0.5 mol%の触媒濃度で従来の電解合成反応に比べて数十倍量の基質を反応させることができた。さらに、本触媒システムにより、防虫剤である *N,N*-ジエチル-*m*-トルアミドや重要な有機合成中間体であるシアノホルムアミド類なども温和な条件下で一段階で合成できることから、本反応は有機合成分野に応用できる。

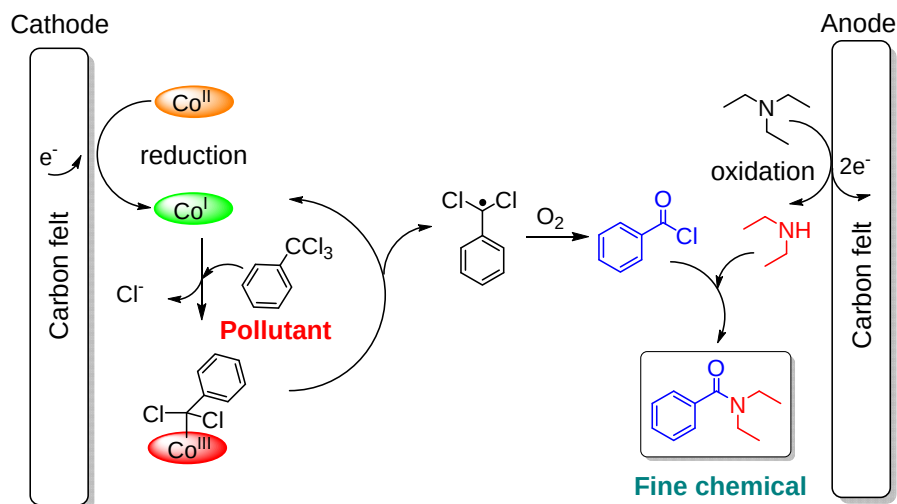


Fig.3 ビタミン B₁₂ モデル錯体を用いた両極電解アミド化反応

第四章では、金属酵素反応類似の反応中間体（コバルト-アルキル錯体）を経由した反応から発想し、新しい反応中間体であるコバルト-ヒドリド錯体を経由した電解アルケン還元反応の開発について述べた (Fig.4)。このようなビタミン B₁₂ モデル錯体を用いて新規な物質変換反応を行うことで、ビタミン B₁₂ 錯体の触媒としての用途が拡大し、今後新しいバイオインスパイアード反応システムの開発が一層伸展することが期待できる。

以上本論文では、電気化学的手法を用いてビタミン B₁₂ モデル錯体の活性中心であるコバルトの価数を制御し、様々な新しい物質変換反応へと応用した。本研究において開発した生体関連金属錯体と電解レドックス反応の複合システムは、クリーンな有機合成反応システムとして利用することが期待できる点で、意義深い成果である。

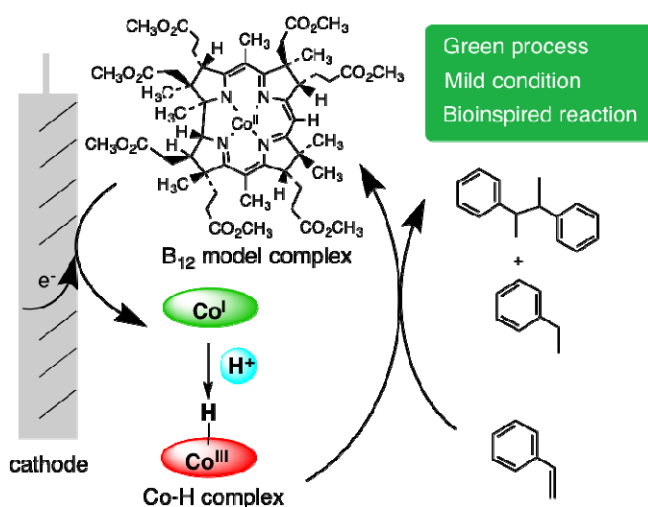


Fig.4. ビタミン B₁₂ モデル錯体を用いたバイオインスパイアードアルケン還元反応