

ビタミンB_<12>と光触媒を利用する環境調和型有機合成に関する研究

七條, 慶太

<https://hdl.handle.net/2324/7182433>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 七條 慶太

論文名 : ビタミン B₁₂ と光触媒を利用する環境調和型有機合成に関する研究

区分 : 甲

論文内容の要旨

持続可能な社会の実現に向け、グリーンケミストリーに貢献する環境調和型有機合成を開発することは重要な研究課題である。ビタミン B₁₂ は生体内で高度な有機化学反応を促進する優れた補酵素である。またビタミン B₁₂ は天然由来金属錯体であり、持続可能な材料であるため、グリーンケミストリーに貢献する環境調和型有機合成を達成するための触媒として強く期待されている。このビタミン B₁₂ を光増感剤や光触媒と組み合わせたシステムは、光を駆動力とする有用化合物合成へ利用されてきた。一方で、現在までに開発された可視光駆動型の光触媒システムでは、電子源としてジイソプロピルエチルアミンやテトラメチルエチレンジアミンなどの犠牲還元剤を必要とするため、反応後に犠牲還元剤由来の化学廃棄物を多く排出してしまう点が課題であった。従って、「可視光」を利用可能で、尚且つ「犠牲還元剤」のような添加物を“使わない”または“有効に活用する”システムを開発できればよりグリーンな環境調和型有機合成を実現できる。そこで本研究では、ビタミン B₁₂ と無機半導体光触媒を基盤とする触媒システムを開発し、可視光を駆動力とし、犠牲還元剤を使わないまたは有効活用する環境調和型有機合成を実現する。本コンセプトの達成に向け、本研究では 2 つのアプローチを検討した。1 つ目は「レドックスニュートラル反応」の利用である。レドックスニュートラル反応とは、光照射で生じる励起電子と正孔の両方を同時に利用して有用化合物を合成する手法である。これは、励起キャリアの片側のみを利用する半反応ではなく、両方を同時に活用する全反応であるため、犠牲剤の添加が不要になる。2 つ目の戦略は「酸化力の強い可視光応答性光触媒」の利用である。具体的には、酸化タングステン (WO₃) のような光触媒に着目することで、アルコールまたは水のような溶媒分子を電子源とした可視光駆動型有機合成反応を達成できると着想した。

第 2 章と第 3 章では、酸化チタン表面に金属イオンを修飾することで可視光応答性の光触媒 (Mⁿ⁺/TiO₂) を合成し、そこへビタミン B₁₂ 誘導体を共修飾する事で可視光駆動型のハイブリッド触媒 (B₁₂-Mⁿ⁺/TiO₂) を開発した (Figure 1 a)。またこれを利用することで、レドックスニュートラルなアミド化を達成した。ここでは、B₁₂-Mⁿ⁺/TiO₂ への可視光照射で生じる励起電子と正孔の両方を同時に利用してトリクロロメチルベンゼンの還元と 3 級アミンの酸化を促進し、目的のアミド化合物を合成することができた。これにより、犠牲還元剤を別途添加する必要はなく、「可視光駆動」かつ「犠牲剤フリー」を達成している。

第 4 章では、得られた高機能性のハイブリッド触媒 (B₁₂-Mg²⁺/TiO₂) の利用により、四ハロゲン化炭素 (CX₄) の可視光駆動型カルボニル化反応を達成した (Figure 1 a)。ここでは、B₁₂-Mg²⁺/TiO₂ に可視光を照射するだけで、四塩化炭素 (CCl₄) から化学産業的に非常に価値の高いファインケミカルのウレアやカルバメート、炭酸エステル、カルバモイルフルオリドを高効率かつ高選択的に合成できた。また、本ハイブリッド触媒が赤色に到達するまでの長波長の可視光を、CX₄ のカルボニ

ル化反応へ利用可能であることを示した。赤色に及ぶまでの長波長光を利用して化学産業的な価値の高い化合物を合成できる本反応は、環境調和性の高いファインケミカル合成として重要である。

第5章と第6章では、ビタミン B₁₂ の配位子であるコリンに着目し、コリンのピロール部位に二重結合を導入したコバルトデヒドロコリン錯体の合成に取り組むと共に、コバルトデヒドロコリン錯体を酸化タングステンと組み合わせることで、「可視光駆動」かつ「溶媒を電子源」を実現するシステムの開発に成功した (Figure 1 b)。具体的には第5章にて、コバルトデヒドロコリン錯体である **Co(II)-pyrocobester** を合成し、その光化学的、電気化学的な物性を詳細に調査した。その中で、コリン環を持つ **Co(II)-cobester** とデヒドロコリン環を持つ **Co(II)-pyrocobester** を比較すると、**Co(II)-pyrocobester** における Co(II/I) の酸化還元電位が **Co(II)-cobester** より正にシフトすることが明らかとなった。この特徴を利用すれば、還元力が弱く、通常 **Co(II)-cobester** を還元することができない WO₃ で、**Co(II)-pyrocobester** を還元し、触媒活性種の Co(I) 状態の **pyrocobester** を与えることができるようになる。そこで第6章では、**pyrocobester** と WO₃ のシステムを利用して、可視光を駆動力、アルコールを電子源とするトリクロロメチルベンゼン類のエステル化反応を達成した (Figure 1 b)。また、これに加えて本システムは、水を電子源としても同様に Co(I) 種を生成可能であることも見出された。すなわち、天然の光合成と同様に、最も環境負荷の小さな「水」を電子源として有用化合物を合成することができる光触媒反応を実現できる可能性が強く示唆された。

第7章では、本研究を総括し、今後の展望を述べた。

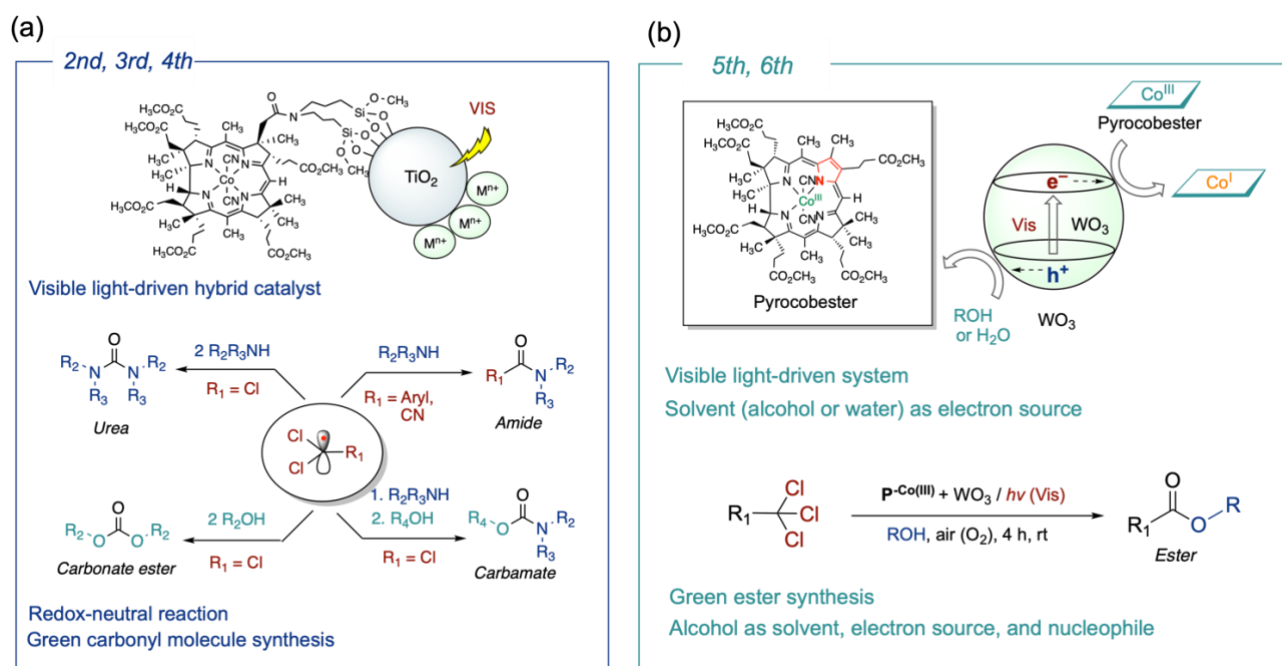


Figure 1 本研究の概要; (a) 可視光駆動型ハイブリッド触媒 (B₁₂-Mⁿ⁺/TiO₂) の合成と環境調和型カルボニル化反応の開発, (b) デヒドロコリン錯体の **Co(II)-pyrocobester** の合成とその物性調査, および **pyrocobester** と WO₃ を組み合わせたシステムによる「可視光」を駆動力, 「アルコール」を電子源とする環境調和型有機合成反応。