

両親媒性ビタミン B₁₂ 触媒を利用した Z スキーム型光反応系の構築と低活性塩素化合物の変換

九州大学大学院工学府応用化学専攻 博士後期課程 1 年（助成時）
 同上 博士後期課程 2 年（現 在）
 佐々木 海斗

〔研究背景〕

有機塩素化合物（R-Cl）は合成が容易かつ安価であるため、医薬品や農薬等の原料として幅広く用いられている。しかし R-Cl は C（炭素）-Cl（塩素）間の結合が非常に強固であるため安定性が高く、他のハロゲン化合物（R-I、R-Br）と比較して反応性が低い。そのため R-Cl を活性化する研究は古くから盛んに取り組まれており、これまでに高い還元力をもつ金属リチウムや金属ナトリウム、グリニャール試薬、またパラジウム錯体をはじめとした金属錯体の利用が報告されている。しかし、これらはいずれも高い危険性をもつ反応試薬や貴金属触媒を用いており、合成反応の安全性および将来的な資源の枯渇という点で懸念がのこる。そのため、R-Cl を原料に用いた簡便かつ貴金属フリーな反応系の開発は非常に意義がある。一方、有機塩素化合物は洗浄溶媒としても広く利用されており、その代表例としてパークロロエチレン（PCE）が挙げられる。PCE はドライクリーニングや金属製品の洗浄溶媒として用いられているが、近年まで使用後の廃液 PCE 処理が適切に行われていなかったため環境中に流出し、それが土壤汚染を引き起こしており世界中で大きな問題となっている。PCE は高い化学的安定性をもつため環境中で分解されにくい。また、水に比べて比重が大きいため地下水まで到達して地下水汚染を引き起こす。さらに、PCE はヒトに対して悪影響を与えることが疫学研究で明らかとなっており、アメリカではドライクリーニングにおける PCE 使用を 10 年で段階的に縮小する規制案を 2024 年に最終決定している。すなわち、有害物質である PCE の分解処理技術の開発は大きな社会ニーズである。そこで本研究では、脱塩素化酵

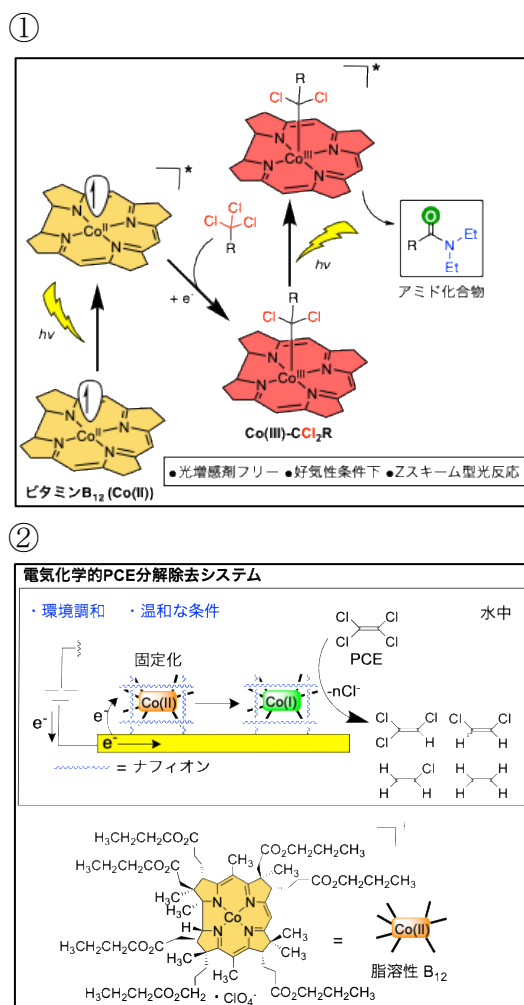


図 1. ①Z スキーム型光反応系、②両親媒性ビタミン B₁₂ による反応

素の活性中心を担う生体関連コバルト錯体のビタミン B₁₂ に着目し、B₁₂ の側鎖を化学修飾して電極表面に塗布した両親媒性ビタミン B₁₂ 触媒を新規に作製し、電気エネルギーおよび光エネルギーを駆動力に用いた低活性 R-Cl の変換反応に挑戦した。本助成期間においては①B₁₂ の Z スキーム型光反応に関する調査、②両親媒性ビタミン B₁₂ の R-Cl に対する反応性調査にそれぞれ取り組んだので報告する。

[実験方法]

①触媒に B₁₂ 錯体の Co(II) (0.06 mM)、基質に R-Cl の一種であるジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT) (6 mM)、電子犠牲剤にトリエチルアミン (240 mM)、内部標準としてビフェニル (2.0 mg) が含まれたアセトニトリル溶液 5.0 mL にブラックライト ($\lambda_{\max} = 365$ nm) を 6 時間照射することで Z スキーム型光アミド化反応を実施した。また、Co(II) (0.56 mM) が含まれたアセトニトリル溶液に対して、好気性条件下で 330 nm のフェムト秒パルス光を照射することで Co(II) を励起後、プローブ光を照射して Co(II) 励起種の過渡吸収スペクトルを測定した。これにより Co(II) 励起種の光励起挙動の観測を試みた。

②両親媒性ビタミン B₁₂ 触媒の合成は、脂溶性 B₁₂ ナフィオン分散液 (組成 : エタノール 1.26 mL、水 0.64 mL、5% ナフィオン分散液 0.1 mL、脂溶性ビタミン B₁₂ 7.14 mg) を炭素電極表面に塗布し、スピンコートすることで作製した。これを PCE 疑似汚染水 ([PCE] = 0.3 mM, [Na₂SO₄] = 0.1 M, [NaOH] = 0.1 M, 蒸留水 = 1 L) の作用極に用いて 20 mA の定電流電解を 24 時間実施することで、両親媒性ビタミン B₁₂ の低活性塩素化合物に対する反応性を調査した。

[結果および考察]

①上記の条件で Z スキーム型光アミド化反応を実施したところ、DDT に対応するアミド化合物を 81% の収率で得ることに成功した。また、この反応は DDT 以外の 17 種類の有機塩素化合物を用いた場合においても同様にアミド化反応が進行した。好気性条件下における Co(II) の過渡吸収スペクトル測定では、425 nm, 600 nm に Co(II) 励起種に対応する吸収および 525 nm に Co(II) 励起種に対応する減衰をそれぞれ観測することに成功した。このことから Co(II) が光に応答し、Z スキーム型光反応により有機塩素化合物をアミド化合物に変換していることが示唆された。

②両親媒性ビタミン B₁₂ 触媒を用いた PCE の電解脱塩素化反応を実施したところ、脱塩素化体であるトリクロロエチレンは 48%、ジクロロエチレン (シス/トランス) はそれぞれ 16%、3% の収率で与えられ、合計 67% の PCE を脱塩素化することに成功した。一方、B₁₂ を修飾していない電極や B₁₂ を PCE 疑似汚染水に溶解させた均一系 B₁₂ 電解では脱塩素化収率がそれぞれ 33%、37% にまで低下した。この結果より、効率的な PCE の電解脱塩素化には B₁₂ の利用およびそれを電極に固定化することが重要であるとわかった¹⁾。

1) K. Sasaki, H. Shimakoshi *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2025**, *in press*.