

生体関連金属錯体 - 酸化物半導体ハイブリッド触媒の開発と 二段階光励起反応による二酸化炭素の資源化

九州大学 大学院工学研究院 瀧越 恒

Development of Hybrid Catalyst of Bio-related Metal Complex-Oxide Semiconductor and
Using Resource of Carbon Dioxide by Double Photo-excitation Reaction

Hisashi Shimakoshi

Faculty of Engineering, Department of Chemistry and Biochemistry, Kyushu University

天然ビタミン B₁₂ から誘導したビタミン B₁₂ 型錯体と光増感剤および酸化タンゲステンを複合化したハイブリッド触媒を開発した。可視光照射下において、各光触媒部位が励起され、ビタミン B₁₂ 型錯体部位に電子移動が起こることを明らかにした。また、ビタミン B₁₂ 型錯体の還元 Co(I) 種は有機ハロゲン化物と反応しアルキルコバルト錯体を形成し、二酸化炭素存在下ではカルボン酸へと変換させることに成功した。

We have developed a hybrid catalyst that combines a vitamin B₁₂ type complex derived from natural vitamin B₁₂ with a photosensitizer and tungsten oxide. It was clarified that each photocatalytic site is excited under visible light irradiation and electron transfer occurs at the vitamin B₁₂ type complex site. In addition, the reduced Co (I) species of the vitamin B₁₂ type complex reacted with an organic halide to form an alkyl cobalt complex, which was successfully converted to a carboxylic acid in the presence of carbon dioxide.

1. はじめに

ビタミン B₁₂ は金属酵素(コバルトイオン含有)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の触媒であり、安全・無毒な究極の錯体触媒と言える¹⁾。我々は、これまで天然のビタミン B₁₂ から誘導したビタミン B₁₂ 型錯体を用い、それを酸化チタンなどの酸化物半導体や光増感剤と複合化した光駆動型の人工 B₁₂ 酵素システムを作製し、酵素反応を模倣した様々な物質変換反応(脱塩素化反応、水素発生反応等)を開発してきた²⁾⁻⁵⁾。このビタミン B₁₂ の基本骨格であるコリン錯体は、中心金属が Co(I) 種に還元されると高求核性を示すことから、各種求電子剤と反応することが期待できる。例えば求電子剤として有機ハロゲン化物を用いると、コバルト-炭素結合を有する有機金属錯体が生成し、さらにコバルト-炭素結合の開裂様式を制御することで、カチオン種、ラジカル種およびアニオン種を生成することができる。そこで本研究では、ビタミン B₁₂ 錯体-酸化物半導体(光触媒)複合化技術を基にした、新規な光駆動型二酸化炭素固定化システムの開発を目指した。特に、水またはアルコールなどの安価な物質を電子源とし、可視光で駆動するハイブリッド触媒を開発するために、光合成の二段階光励起(Z スキーム機構)に概念を取り入れた生体関連金属錯体—光増感剤-酸化物半導体複合触媒の開発を検討した。また二酸化炭素の資源化として、ビタミン B₁₂ 型錯体を触媒とする有機ハロゲン化物のカルボキシル化反応も検討した。

2. 実験方法

2.1 ハイブリッド触媒の合成

ビタミン B₁₂ 型錯体 - 光増感剤 (PS) - 酸化タングステン (WO₃) ハイブリッド触媒 (B₁₂-PS-WO₃) を合成するために、酸化タングステンへの結合部位を有するビタミン B₁₂ 型錯体 - 光増感剤 (B₁₂-PS_{Ru}) を始めに合成した。そこで、4つのカルボン酸基を側鎖に有するルテニウムトリスピリジン錯体 (PS_{Ru}) とビタミン B₁₂ 型錯体との結合錯体を合成した。次に本錯体を用いて、酸化タングステンへの固定化を行った (Fig. 1)。各種金属錯体の合成は、元素分析、ICP-MS、UV-VIS スペクトル、ESI-MS および IR スペクトルにより行った。B₁₂-PS-WO₃ の同定は、拡散反射 UV-VIS スペクトル (DR-UV-VIS)、SEM、蛍光 X 線により行った。また比較として、PS_{Ru} 部位を持たないビタミン B₁₂ 型錯体を、直接酸化タングステンに固定化した B₁₂-WO₃ も比較として合成した。

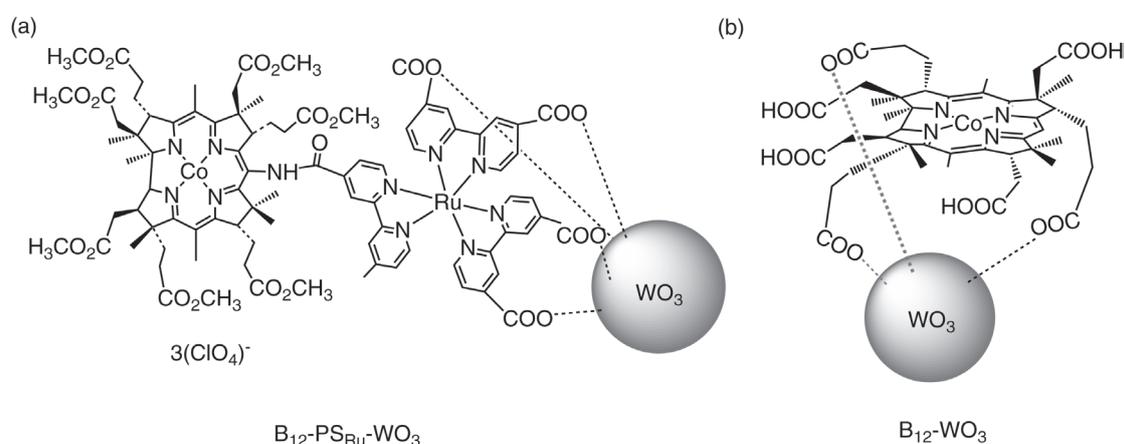


Fig.1 Structure of (a) B₁₂-PS_{Ru}-WO₃ and (b) B₁₂-WO₃.

2.2 ハイブリッド触媒の性能評価

窒素雰囲気下、B₁₂-PS_{Ru}-WO₃ 3 mg をメタノール 5 mL に懸濁させ、420 nm 以下の波長をカットして可視光照射した。反応の変化を、拡散反射 UV-VIS スペクトルにより追跡した。

2.3 ビタミンB₁₂錯体による二酸化炭素固定化

ビタミン B₁₂ 型錯体 (1×10⁻³ M)、(1-ブロモエチル)ベンゼン (5×10⁻¹ M) および支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム (1×10⁻¹ M) を 10 mL の DMF に溶解し、二酸化炭素を 10 分間バブリングしたあと、白金網を作用極、マグネシウム棒を対極として、-2.2 V vs. Ag/AgCl にて定電位電解した。通電後、反応溶液に水とジエチルエーテルを加え水相に生成物を抽出し、さらに水相に塩酸を加え酸性にした後、目的のカルボン酸をジエチルエーテルで逆抽出した。溶媒を留去した後、生成物を ¹H NMR、GC-MS により分析した。さらに生成物の光学純度をキラル HPLC および旋光光度計で評価した。

3. 結果と考察

3.1 ハイブリッド触媒の合成と可視光応答性評価

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

れ 357 nm および 306 nm に観測された (Fig. 2)。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 (Fig. 3)。本錯体を WO_3 に固定化した $\text{B}_{12}\text{-PS-WO}_3$ は、SEM 観察により、粒径 50~200 nm の粒子であることが分かり (Fig. 4)、また EDX 測定からは、ビタミン B_{12} 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 B_{12} 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(II) 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⁶⁾。電子源としてメタノールを用い、 $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}\text{-WO}_3$ 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 (Fig. 5)。一方、 $\text{B}_{12}\text{-WO}_3$ 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、光増感部位を 2 箇所有する $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}\text{-WO}_3$ 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。 $\text{B}_{12}\text{-WO}_3$ においては、 WO_3 のみの光励起では還元力が不足し、 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 $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}\text{-WO}_3$ 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 B_{12} 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。そこで、電解還元により別途ビタミン B_{12} 型錯体を Co(I) 種に還元し、その反応性を評価することにした。

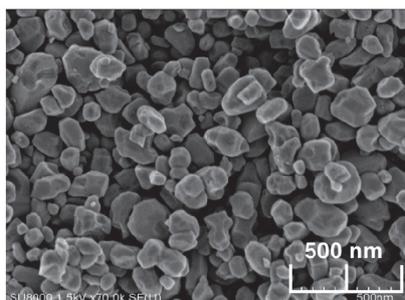


Fig. 4 SEM of $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}\text{-WO}_3$.

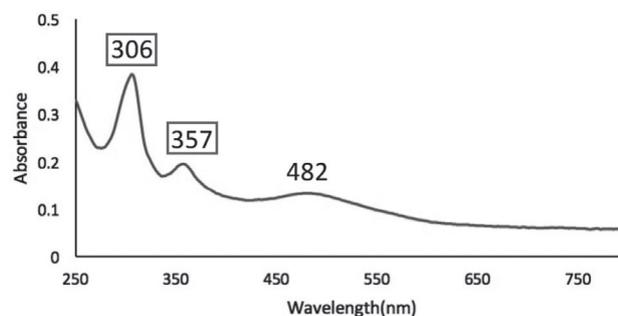


Fig. 2 UV-VIS of $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}$.

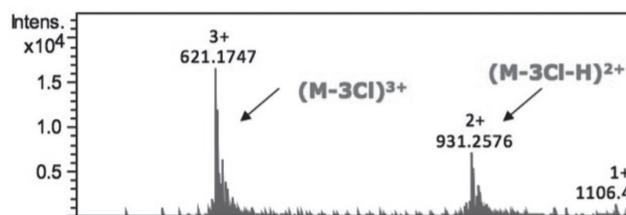


Fig. 3 ESI-MS of $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}$.

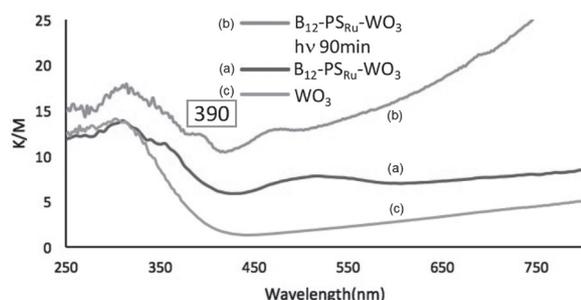


Fig. 5 DR-UV-VS spectra of $\text{B}_{12}\text{-PS}_{\text{Ru}}\text{-WO}_3$ suspended in MeOH. (a) Before irradiation of light ($\lambda > 420$ nm), (b) Before irradiation of light ($\lambda > 420$ nm), (c) WO_3 .

3.2 ビタミンB₁₂錯体の二酸化炭素の固定化触媒能評価

白金網電極を用いて電解法により、二酸化炭素雰囲気下、基質として(1-ブロモエチル)ベンゼン(ラセミ体)と触媒量のビタミンB₁₂型錯体を含む溶液を-2.2V vs. Ag/AgClで通電すると、基質に二酸化炭素が固定化された2-フェニルプロピオン酸が10%の収率で得られた。さらに興味深いことに、37%ee($[\alpha]_D^{25} = +27^\circ$)の光学純度でS体が生成していた(Fig. 6)。これはビタミンB₁₂型錯体が天然由来の金属錯体であり、7つの不斉側鎖を有するために、ラセミ体の(1-ブロモエチル)ベンゼンの一方の鏡像異性体と優先的に反応し、そこから生成する活性カルバニオン種に二酸化炭素が求電子攻撃し、不斉固定化が進行したものと考えられる。2-フェニルプロピオン酸は抗炎症剤として有用なイブuproフェンの基本骨格であり、本結果は二酸化炭素の資源化として重要な成果であると考えられる。

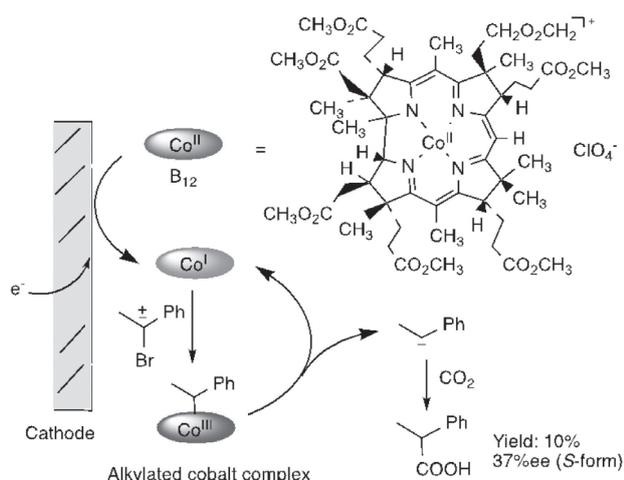


Fig. 6 Electrochemical CO₂ fixation catalyzed by the B₁₂ complex.

そこから生成する活性カルバニオン種に二酸化炭素が求電子攻撃し、不斉固定化が進行したものと考えられる。2-フェニルプロピオン酸は抗炎症剤として有用なイブuproフェンの基本骨格であり、本結果は二酸化炭素の資源化として重要な成果であると考えられる。

4. 結論

ビタミンB₁₂型錯体-光増感剤(PS)-酸化タングステン(WO₃)を三元複合化させた、ハイブリッド触媒の作製に成功した。本触媒において、二段階光励起によりビタミンB₁₂型錯体が触媒活性なCo(I)種に還元されることを明らかにした。また電解法により生成したビタミンB₁₂型錯体のCo(I)種は、二酸化炭素と(1-ブロモエチル)ベンゼンから、2-フェニルプロピオン酸を生成することを見出した。

5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げる。

6. 参考文献

- 1) M. Giedyk, K. Goliszewski, D. Gryko, Chem. Soc. Rev., 44, 3391 (2015).
- 2) H. Tian, H. Shimakoshi, T. Ono, Y. Hisaeda, ChemPlusChem, 84, 237 (2019).
- 3) H. Shimakoshi, N. Houfuku, L. Chen, Y. Hisaeda, Green Energy & Environment., 4, 116 (2019).
- 4) L. Chen, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, Adv. Synth. Cat., 361, 2877 (2019).
- 5) L. Chen, Y. Kametani, K. Imamura, T. Abe, Y. Shiota, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, Chem. Commun., 55, 13070 (2019).
- 6) H. Shimakoshi, Y. Maeyama, T. Kaieda, T. Matsuo, E. Matsui, Y. Naruta, Y. Hisaeda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 859 (2005).