

## 東ソー・環境エネルギー賞

畷越 恒氏 (九州大学大学院工学研究院応用化学部門・教授)

Hisashi Shimakoshi



### (業績)「電解および光レドックスシステムを用いた

### 環境調和型物質変換システムの開発」

### Development of Eco-friendly Molecular Transformation Using Electrolysis and Photo-redox System

生体触媒である金属酵素の活性中心に存在する金属錯体に着目し、その構造や触媒機能を範として、人工的な分子触媒の開発に活かそうという、バイオインスパイアード触媒に関する研究が活発化している。畷越氏は、生体機能に学びそれを模倣した反応システムを開発し、さらにその機能を凌駕することを目指し、金属酵素の活性中心構造を範とした金属錯体を合成し、それを酸化物半導体・光触媒・電極材料・高分子・イオン液体等の異種材料と複合化したハイブリッド型触媒を合成し、クリーンな光エネルギーや電気エネルギーにより駆動する触媒システムの開発を行った。これらの反応において、電解反応や光触媒反応を用いることで、高効率でクリーンなシステムを構築することに成功している。以下に同氏の研究業績の概要を示す。

#### 1. ビタミン B<sub>12</sub> 錯体と光増感剤とを複合化した光触媒システム開発

ビタミン B<sub>12</sub> 酵素は天然では稀有な有機金属構造を有し、官能基転位反応やメチル基転移反応および脱塩素化反応など、様々な物質変換反応を触媒している。同氏は、ビタミン B<sub>12</sub> 酵素の活性中心を模倣したコバルト錯体を合成し、酸化チタンやルテニウムトリスピリジン錯体などの光触媒と組み合わせた光駆動型触媒システムの開発に 2000 年台初頭から取り組んでいる。ビタミン B<sub>12</sub> 錯体と酸化チタンを複合化したハイブリッド触媒においては、環境汚染物質である有機塩素化合物の脱塩素化反応や、アルキルコバルト錯体を中間体とするラジカル型有機合成（環状ラクトン合成、環拡大反応など）の開発に成功している。また光照射により生じるコバルト(I)種とプロトンの反応から生成するコバルト-水素錯体を經由し、水素発生やアルケンおよびアルキン類の還元反応が温和な条件で進行することを見出している。また様々な光レドックス触媒とビタミン B<sub>12</sub> 錯体との Dual 触媒システムの開発にも取り組み、溝呂木-ヘック型反応や菌頭型反応を、可視光照射により室温で高効率に進行させることに成功している。さらに光触媒からビタミン B<sub>12</sub> 錯体への光誘起電子移動反応を高効率化させるため、両者を MOF (Metal Organic Frameworks) やポリマー内に導入したハイブリッド触媒も開発し、光駆動型反応に応用している。

#### 2. 生体関連金属錯体を電解触媒とするクリーン物質変換反応の開発

有機電解反応は電子を試薬として用いるクリーンな反応として、近年大きな注目を集めている。同氏はビタミン B<sub>12</sub> 錯体やそのモデルとなるコバルト錯体を電解メディエーターとして用いる間接電解法において、前述の光反応と同様な様々な物質変換反応への適用に成功している。またイオン液体を溶媒とする電解反応では、支持電解質フリーな電解システムを構築するとともに、イオン液体が与える高極性な反応場が、ビタミン B<sub>12</sub> 錯体の Co(I)種を經由する触媒反応を加速することを見出している。さらに反応後の触媒と生成物の分離や、使用する触媒量の軽減を目的として、ビタミン B<sub>12</sub> 錯体修飾電極を作成し、錯体の触媒回転数を 6000 回/時間まで高活性化している。さらに、光反応と電解反応を併用する電解光反応触媒システムの開発にも取り組み、触媒反応の中間体であるアルキルコバルト錯体からラジカル種を光反応により生成させ、過剰な電気エネルギーを消費しない省エネルギー型電解反応の開発にも成功している。

#### 3. 環境汚染物質を炭素資源とするカーボンリサイクル反応の開発

従来環境汚染物質として扱われてきた使用後の有機ハロゲン化合物を炭素資源と見なし、これを原料としてエステルやアミドなどの様々な有用化成品合成を行い、負の遺産を価値のある化学物質に変換するという、新しい炭素資源リサイクル反応の開発にも成功している。ここでは酸素分子を酸素源として、クロロホルムなどのトリクロロメチル化合物をエステルおよびアミドへとワンポットで変換している。本可視光駆動型反応は、環境汚染物質を無害化すると同時に有用物質へと変換するものであり、一石二鳥の物質変換反応と言え、意義深い。

以上のように畷越氏は、金属酵素の活性中心に着目し、その構造を再現した生体関連金属錯体を合成し、様々な物質変換反応へと応用している。錯体触媒を活性化する手法として、電解反応や光触媒反応を用いることで、高効率でクリーンな反応システムの構築に成功しており、環境・エネルギー分野に寄与する独創的かつ優れた研究成果を挙げている。よって、同氏の研究業績は、有機合成化学協会東ソー・環境エネルギー賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。