

研究成果報告書

所属機関
九州大学 大学院工学研究院

職名
教授

氏名
畠越 恒

研究テーマ

生体関連金属錯体を電解触媒とする地下水浄化システムの開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

テトラクロロエチレン(PCE)や臭化ベンゼン類等の有機ハロゲン化合物は、衣服のクリーニング溶剤や半導体の洗浄剤、床やカーペット等の身の回り品に含まれる難燃剤等として使われており、また農薬としても用いられ農場で広範囲に散布されるなど、産業・農業・工業製品から我々の日常生活に至るまで、広範に利用されている化学物質である。しかし近年、有機ハロゲン化合物の中には、発ガン性や環境ホルモン様作用を示すものが含まれていることが懸念されており、その用途が厳重に制限・管理されている。しかしこうした有機ハロゲン化合物の多くは難分解性であり、過去に製造・使用されたものの処理は容易ではなく、特に、液体であり比重が重いPCEなどは誤って環境に流出してしまうと、地盤（地下水や土壌）に深く浸透し、長年に渡り環境を汚染し続けるという問題が生じている。従って有機ハロゲン化合物類は、有用な化学物質であると同時に、自然環境を脅かす環境汚染物質としての側面も併せ持つ。本研究では、生体内で脱塩素化反応を触媒するビタミンB₁₂に着目し、ビタミンB₁₂を電解触媒として用いる水中のPCEの電解脱塩素化反応について研究を行った（図1）。ビタミンB₁₂はコバルトを中心金属に有し、還元状態であるCo(I)は高い脱塩素化能を示すため、優れたPCEの分解活性が期待される。

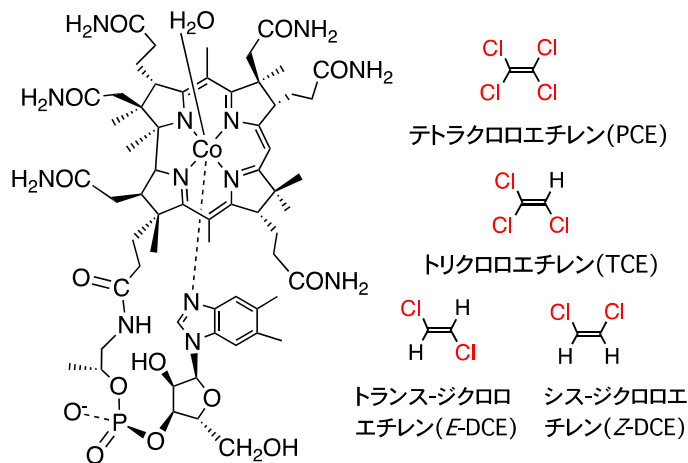


図1 ビタミンB₁₂（アクアコバラミン型）と有機ハロゲン化合物の構造

2. 研究成果および考察

ビタミンB₁₂は軸配位子として水が配位したアクアコバラミンを用いた。アクアコバラミンは高い水溶性を示すため、そのまま均一触媒として用いた。電解反応の電極としては、水分解の過電圧が大きな炭素電極を用い、表1に示す定電流電解条件（電流値20 mA）にて電解反応を行い、気相分析用のヘッドスペースGC-MS装置を用いて、水中の有機塩素化合物を分析した。飽和溶解度に近いPCE水溶液の電解脱塩素化反応を行ったところ、ビタミンB₁₂触媒存在下では、モノ脱塩素化体であるトリクロロエチレン(TCE)が34.2%、およびジ脱塩素化体であるジクロロエチレン(DCE)のトランス(Z)-シス(E)混合物が34.0%-5.9%得られた（表1実験1）。さらにビタミンB₁₂触媒非存在下でも、反応は進行したが（表1実験2）、ビタミンB₁₂触媒存在下の方が、より高次脱塩素化体であるDCEがより多く生成した。また支持電解質の効果を調べるために、NaCl (0.1 M)を用いて同様の電解反応を行ったところ、モノ脱塩素化体であるトリクロロエチレン(TCE)が25.2%、およびジ脱塩素化体であるジクロロエチレン(DCE)のトランス(Z)-シス(E)混合物が33.8%-6.8%得られた（表1実験3）。環境中では種々の塩化物が存在するため、電解に必要な支持電解質を新たに加える必要がなく、自然環境の汚染地下水をそのまま脱塩素化できることが期待できる。

さらに基質としてTCEを用いて同様の電解反応を行ったところ、活性は低下したものの、対応する脱塩素化体得られた（表2実験1）。基質としてはPCEの方がTCEよりも反応性が高いため、このような結

果が得られたと考えられる。また反応機構を調べるために、本電解反応を重水 (D_2O) 中で行ったところ、生成物であるTCEに重水素 (D) が取り込まれており、アニオン性の中間体が生成していることが示唆された。

本電解脱塩素化反応の予想反応機構を図2に示した。水中に溶解したアクアコバラミンは電極反応により触媒活性なCo(I)種に還元される。Co(I)種はPCEに求核攻撃し、コバルト-炭素結合を有するコバルトアルキル錯体 (A) を生成する。この過程において、PCEの塩素が塩化物イオンとして脱離する。コバルト-炭素結合は熱的に不安定であるため結合が開裂し、有機ラジカル中間体 (B) を生成する。有機ラジカル中間体 (B) は還元され易いため電極から電子を受けとりアニオン中間体 (C) を生成する。最後に溶媒の水からプロトンを受け取り、脱塩素化体であるTCEが生成する。また触媒なしの条件でも反応はある程度進行したため、PCEは電極から直接電子を受け取り、不安定化学種であるPCEラジカルアニオン種 (D) を与え、後続する脱塩素化により有機ラジカル中間体 (B) を生成し、同様の機構によりTCEに変換される。

3. 将来展望

本研究では、水中の揮発性有機塩素化合物の分解反応を目的として、天然の脱塩素化酵素の活性中心に存在するビタミン B_{12} 錯体を用いて、電解脱塩素化反応を行った。PCEの電解脱塩素化反応においては、塩素が1～2つ脱離したTCEおよびDCEが生成した。本電解条件では、電解触媒を水中に溶解した均一系で行ったが、電極上にビタミン B_{12} 錯体を固定化した修飾電極（不均一系電解反応）を用いることで、使用するビタミン B_{12} 触媒量を低減することができ、また電解効率の向上も期待できる。本技術を社会実装するに向けて、更なる条件検討とともに鋭意研究を展開中である。

4. 研究発表

論文

1) 瀧越恒、環境負荷物質からの炭素循環システムの創製を目指したコバルト-炭素結合の生成と開裂を鍵とするクリーン物質変換システムの開発、*有機合成化学協会誌*、**2023**、**82**、152。

2) K. Shichijo, H. Shimakoshi, Green Molecular Transformation in Dual Catalysis: Photoredox Activation of Vitamin B_{12} Using Heterogeneous Photocatalyst, *ChemPlusChem*, **2024**, e202400041.

学会発表

- 1) H. Shimakoshi, Bioinspired Catalysis in Electro- and Photo- Organic Syntheses, *GJSE-10*, 2024, Yokohama (Invited).
- 2) H. Shimakoshi, Carbon Resource Recycling Reactions Mediated by Vitamin B_{12} - TiO_2 Hybrid Catalyst, *ICPAC BALI*, 2023, Bali (Invited).

表1 PCEの電解脱塩素化反応

実験	電解	B_{12}	回収率(%)	収率(%)	
			PCE	TCE	DCE (シス体/トランス体)
1	○	○	15.8%	34.2%	34.0%/5.9%
2	○	×	24.5%	35.8%	13.7%/8.5%
3*	○	○	35.5%	25.2%	33.8%/6.8%

電解条件: [PCE] = 0.17 mM (27.6 ppm), [B_{12}] = 0.1 mM, [Na_2SO_4] = 0.1 M, [$NaOH$] = 0.1 M, H_2O = 1 L, 通電量=240 C, 電流値 = 20 mA (電流密度0.5 mA/cm²), 24 h, 空気下, 氷浴 (4℃).

* Na_2SO_4 の代わりに[NaCl] = 0.1 M使用

表2 TCEの電解脱塩素化反応

実験	電解	B_{12}	回収率(%)	収率(%)	
			TCE	DCE (シス体/トランス体)	VC
4	○	○	19.0%	17.4%/2.9%	0.5%
5	○	×	22.6%	18.2%/3.1%	1.3%

電解条件: [TCE] = 0.3 mM (50 ppm), [B_{12}] = 0.1 mM, [Na_2SO_4] = 0.1 M, [$NaOH$] = 0.1 M, H_2O = 1 L, 通電量=240 C, 電流値 = 20 mA (電流密度0.5 mA/cm²), 24 h, 空気下, 氷浴 (4℃).

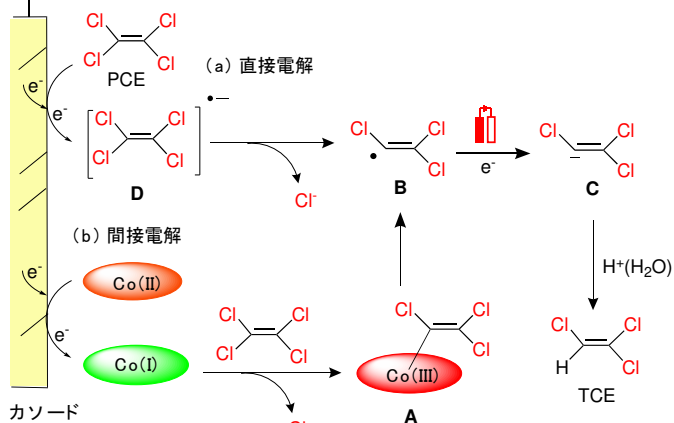


図2 PCEの電解脱塩素化機構。(a)電極からの直接電子移動による還元的脱塩素化反応。(b) ビタミン B_{12} 触媒による間接電解脱塩素化反応