

B₁₂ モデル錯体を用いたバイオインスパイアード物質変換反応の開発

Development of Bio-inspired Molecular Transformation Catalyzed by B₁₂ Model Complex

羅 中力、鳶越 恒、小野利和、小出太郎、久枝良雄（九大院工）

生体内での酵素反応は、温和な常温・常圧下で進行し、また有機合成化学的にも魅力的な反応が多い。当研究室では、天然の有機金属錯体であるビタミン B₁₂ 依存性酵素^{1a)}に着目し、そのモデル錯体を用いた天然酵素類似の物質変換反応を開発してきた(官能基転位反応、脱塩素化反応等)^{1b)}。これらの反応は、超求核性を示す Co(I)種と有機ハロゲン化物との反応により生成するコバルト-炭素結合を有するアルキル錯体 (Co-R 錯体)が中間体として進行している。従って、酸素敏感性の低原子価 Co(I)種の利用およびアルキル錯体の開裂から生成する有機ラジカル種を経由する各種触媒反応においては、嫌気性条件下で行うことが常識であった。しかし電解還元などにより常に電極から電子を供給し続けることが可能な系では、好気性条件下においても活性 Co(I)種が生成し有機ハロゲン化物との反応が進行することを発表者らは見出した。すなわち有機電解反応を酸素共存下で行うことで、生成する有機ラジカル種と酸素との反応から、酸塩化物を中間体としたエステルやアミド合成反応の開発に成功した。²⁾

さらに発表者らは、酸性条件下で電解反応 (-0.7 V vs. Ag/AgCl) を行うことで、Co(I)種とプロトンとの反応からコバルト-ヒドリド錯体 (Co-H 錯体)を経由して、アルケン類の還元反応が効率良く進行することを見出した。アルケン類の還元電位は、通常-2.5 V vs. Ag/AgCl 以上であることから、ビタミン B₁₂ 錯体を電解触媒として用いることで、実に 2V 近くも貴の電位で反応が進行することになる。また本反応は、貴金属触媒や高圧水素ガスなどを必要としないアルケン還元反応として、極めて重要と言えよう。

以上本発表では、筆者らが見出した天然 B₁₂ 依存性酵素の機能を基にした、バイオインスパイアード物質変換反応の開発について報告する。

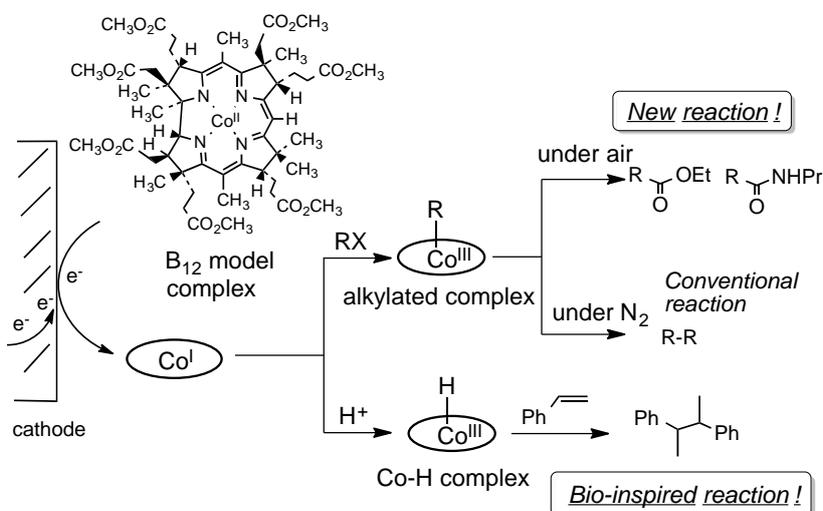


Fig. 1 B₁₂ mediated various molecular transformation.

<参考文献>

- 1) (a) M. Giedyk, K. Goliszewska, D. Gryko, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 147, 260; (b) Y. Hisaeda, H. Shimakoshi in *The Handbook of Porphyrin Science*, **2010**, 10, 313.
 2) H. Shimakoshi, Z. Luo, T. Inaba, Y. Hisaeda, *Dalton Trans.*, under revision.

発表者紹介

氏名 羅 中力 (ら ちゅうりょく)
 所属 九州大学大学院工学府物質創造工学専攻
 学年 博士後期課程 1 年
 研究室 久枝研究室

