

可視光応答型ビタミン B₁₂-チタニアハイブリッド触媒の開発と クリーン物質変換反応への応用

(九大院工) ○七條 慶太・久枝 良雄・寫越 恒

Visible Light-Driven Green Molecular Transformations Mediated by Vitamin B₁₂-Titania Hybrid Catalyst (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Keita Shichijo, Yoshio Hisaeda, Hisashi Shimakoshi

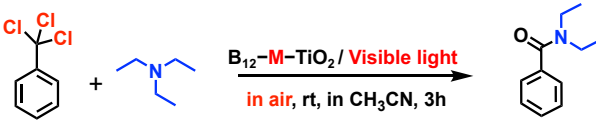
We report novel visible light driven photocatalysts of B₁₂-M-TiO₂ composed of the vitamin B₁₂ derivatives which is unique cobalt complex and several M-TiO₂, such as Rh-TiO₂, Fe-TiO₂, Cu-TiO₂, Ni-TiO₂, Mn-TiO₂, Al-TiO₂, and Mg-TiO₂. Under irradiation of visible light, these hybrid catalysts were produced to Co(I) species. Co(I) species of B₁₂ complex reacts with organic halide and promotes organic synthesis under mild conditions. Based on the strategy, we developed “Photo Duet Reaction”. In Photo Duet Reaction, benzotrichloride which is environmental pollutant was converted to *N,N*-diethylbenzamide in the presence of triethylamine catalyzed by these hybrid catalysts in air at room temperature.

Keywords : Photocatalyst; Vitamin B₁₂; Green chemistry; Visible light; Heterogeneous catalyst

天然のコバルト錯体であるビタミン B₁₂ を利用して環境汚染物質のトリクロロメチルベンゼンなどの有機塩素化合物からアミド化合物を合成する反応は、環境汚染物質から有用化学物質へと変換できる新たなリサイクル反応として有用である。近年、可視光応答性光触媒であるロジウム修飾酸化チタンとビタミン B₁₂ 誘導体を複合化したハイブリッド触媒を利用し、可視光照射のみで有機塩素化合物からアミド化合物の合成を達成している¹⁾。一方本触媒は、高価で存在量が少ないロジウムを利用しており、資源枯渇観点からロジウムに変わる金属種を利用した光触媒の開発が必須である。

そこで本研究では、新たに鉄・銅・マグネシウムなどを含む 6 種類の安価で豊富に存在する金属種を修飾した酸化チタンを作製し、そこへビタミン B₁₂ 誘導体を複合化した新規ハイブリッド触媒(B₁₂-M-TiO₂)の開発を行なった。また本光触媒を利用し、可視光照射下でトリクロロメチルベンゼンから *N,N*-ジエチルベンズアミド合成する反応である「光 Duet 反応」を行なった。その結果、いずれのハイブリッド触媒においても収率 80%以上で目的のアミドが合成可能であることが明らかとなった(**Table 1**)。

Table 1 Photo Duet Reaction for amide formation.



Entry	Catalyst	Conv. / %	Yield / %
1	B ₁₂ -Rh-TiO ₂	100	88
2	B ₁₂ -Fe-TiO ₂	99	80
3	B ₁₂ -Cu-TiO ₂	97	86
4	B ₁₂ -Ni-TiO ₂	100	90
5	B ₁₂ -Mn-TiO ₂	100	91
6	B ₁₂ -Al-TiO ₂	94	83
7	B ₁₂ -Mg-TiO ₂	100	96

B₁₂cat. = 20 mg, [PhCCl₃]=3 mM; [TEA]=0.1 M, solvent CH₃CN 5 mL, room temperature, under air, irradiate vis light(λ> 420nm) for 3 h, detected by GC-MS

1) K. Shichijo, M. Fujitsuka, Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 907, 121058.