

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2025 年 5 月 17 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関	国立大学法人九州大学
職 名	教授
氏 名	畠越 恒



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4 版 3 枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

バイオインスパイアード触媒による持続可能な廃プラスチックリサイクル技術の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024 年 4 月 ～ 2025 年 3 月

(3) 本研究の目的

本研究では、社会課題である廃プラスチック処理問題の解決とその炭素資源としての有効利用を目指し、使用後は環境負荷物質として扱われてきたポリ塩化ビニル(PVC)を炭素資源として再活用し、有用高分子に直接変換する新しい化学プロセスを開発を目的とする。従来の分解のみを目的とする環境処理技術とは全く異なる新たな視点に立った、新しい炭素資源の再活用技術の確立を目指す。かかる目的のために、天然の脱塩素化酵素(ビタミン B₁₂ 酵素)の機能を活用した高活性な反応システムを構築する。コバルトイオンを含むビタミン B₁₂ 金属錯体は、還元状態では高活性な Co(I)種となり、有機ハロゲン化合物に対し高い反応性を有し脱ハロゲン化反応を触媒する。ここでは塩素原子は無害な塩化物イオンとして脱離し、有害な塩素ガスやホスゲン等を生成しないため、環境に優しい脱ハロゲン化技術となる。また本技術を、フロー型光反応プロセスへと発展させ、実用レベルの大量処理へと応用する技術確立も目的とする。本技術によって、環境負荷の低い安全・安心な方法(常温・常圧・空気下・無毒な生体由来触媒)で、廃プラスチック P V C を脱塩素化処理し、空気中の酸素や二酸化炭素を取り込んだポリビニルアルコール(P V A)やポリアクリル酸(P A A)などの有用プラスチックへとリサイクルができれば、カーボンニュートラル社会の実現に大きく貢献出来る革新性の高い技術が確立でき、意義深い。

(4) 本研究の概要

天然の脱塩素化酵素(ビタミン B₁₂ 酵素)をモデル化したコバルト錯体を合成し、その Co(I)種の求核性を利用する有機塩素化合物の脱塩素化システムを開発した。活性 Co(I)種の発生には、光増感剤を用いた光活性化法を用い、光源として安価な LED を用いた反応システムを開発した。また光増感剤としては、市販の Ir 錯体および Ru 錯体を用いた。反応容器としては、内部照射 LED の機能を最大限に活かすための高容量バッチ反応器と、触媒の回収再利用と反応のスケールアップを目指したフローシステムを用いた(図 1)。またポリ塩化ビニル(P V C)のモデル化合物として低分子の有機塩素化合物を初期基質として、本システムの評価を行なった。また酸素下や二酸化炭素下など反応雰囲気を制御することで、脱塩素化反応における反応生成物を選択的に得られるかについても評価した。また、不飽和有機塩素化合物であるテトラクロロエチレン(PCE)に対する反応性も評価した。ここでは活性 Co(I)種の発生法として、電解法を用いて評価した。また、ポリ塩化ビニル(P V C)を基質とした反応についても検討した。

(5) 本研究の内容及び成果

1-クロロエチルベンゼンをモデル基質とし、ビタミン B₁₂ モデル錯体を用いた脱塩素化活性を評価した。ビタミン B₁₂ モデル錯体としては、天然のビタミン B₁₂ 活性中心から誘導体化した錯体 **1** と、低分子錯体 **2** を合成し用いた（図 2）。ビタミン B₁₂ モデル錯体と光増感剤を共用し、好気性条件下で 1-クロロエチルベンゼンの脱塩素化反応を行うと、空気中の酸素分子を取り込んだ酸化生成物が得られた。また二酸化炭素雰囲気下においては、カルボン酸が得られた（図 3）。これらの反応生成物は、ビタミン B₁₂ モデル錯体、光増感剤、光照射、窒素雰囲気下では得られず、脱塩素化反応を伴う官能基変換反応が進行することが確認できた。またビタミン B₁₂ モデル錯体としては天然物から誘導体化した錯体 **1** は高い光耐久性を有していることが明らかとなった。また光増感剤としては、Ir 錯体を用いた方が活性が高く、これは光増感剤の還元力とコバルト錯体の酸化還元電位がマッチしているためと考察できた。またバッチ型反応システムとフロー型光照射システムを比較したところ、前者ではグラムスケールでの反応が可能であり、後者においても同程度の性能を示した。

錯体 **1** の高い脱塩素化活性を活かし、不飽和有機塩素化合物である PCE に対する脱塩素化能も検討したところ（発表論文 1）、75%の収率で対応する脱塩素化体(TCE, DEC)が得られた（図 4）。また、光照射システムによる粉末状の PVC を基質とした脱塩素化反応についても検討したところ、嫌気性雰囲気下では高分子中の塩素が脱離し二重結合に変換されていることが確認できた。

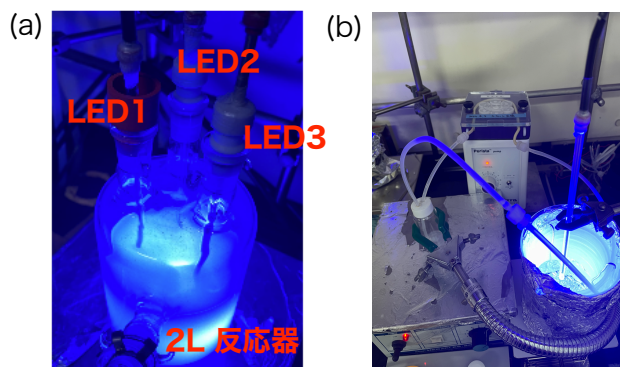


図1 光触媒反応装置. (a) バッチ型光照射装置（内部照射型LED）. (b) フロー型光触媒反応装置

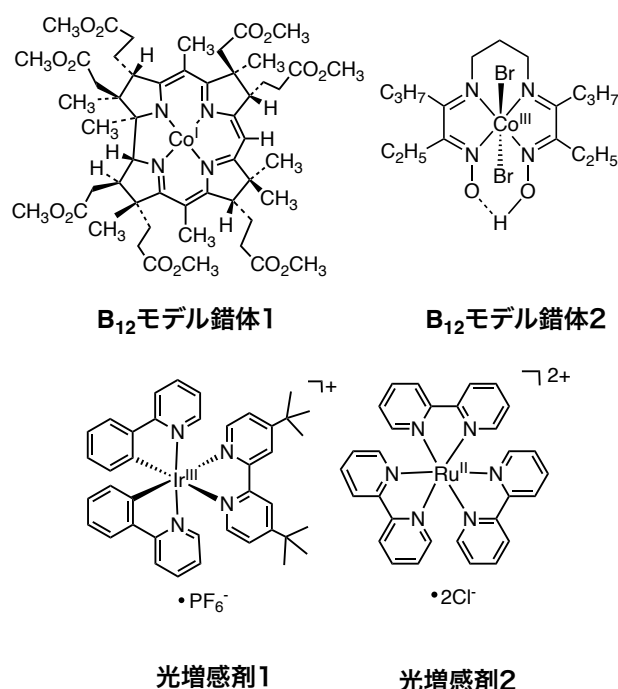


図2 ビタミンB₁₂モデル錯体および光増感剤の構造.

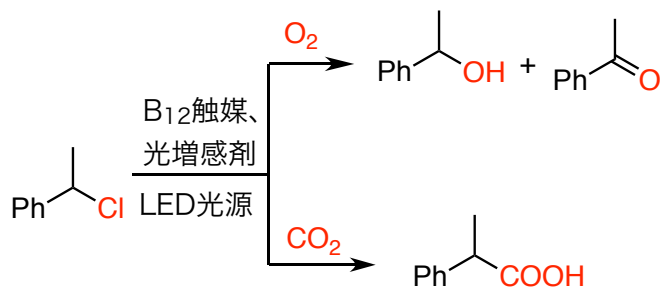


図3 光駆動型脱塩素化反応. (a)酸素雰囲気下. (b)二酸化炭素雰囲気下.

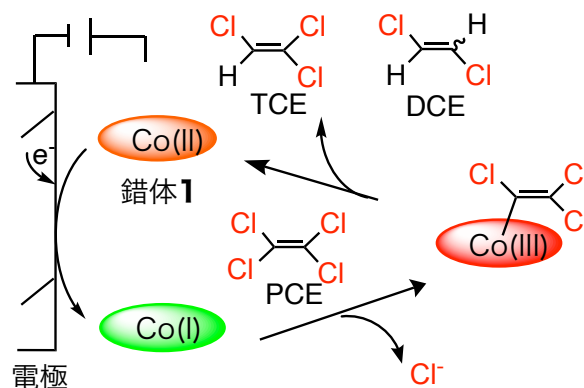
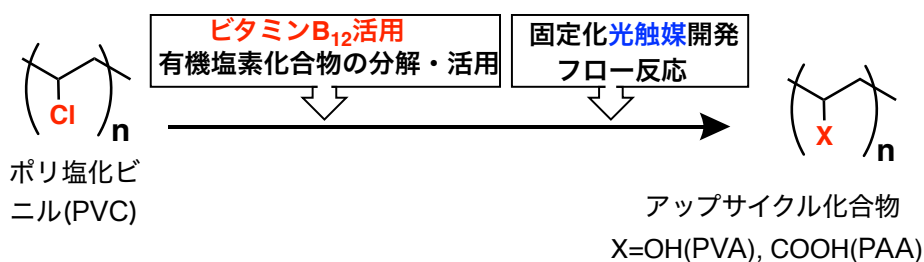


図4 電解駆動型脱塩素化反応.

(6) 本研究の考察

ビタミン B₁₂ モデル錯体は、低分子有機塩素化合物（1-クロロエチルベンゼン）の脱塩素化を伴う官能基変換反応、不飽和有機塩素化合物の脱塩素化反応に対し、優れた触媒活性を示すことを明らかにすることができた。また、空気中の酸素分子からアルコールやケトンなどの酸化生成物を与え、二酸化炭素中ではカルボン酸を与えることを見出した。使用したビタミン B₁₂ モデル錯体 **1** は、天然由来の環境調和型触媒であるだけでなく、高い耐久性と反応活性を有しており、持続可能な物質変換反応を達成するのに適した触媒と言える。また錯体触媒の活性化法として、光照射や電解反応を応用できることも確認できた。これらは化学試薬を用いないクリーンな手法であり、環境に負荷を与えない物質変換システムとして有望である。またこれらの反応は、本研究の目的に掲げた P V C を温和な条件で脱塩素化処理し、空気中の酸素や二酸化炭素を取り込んでポリビニルアルコール（P V A）やポリアクリル酸（P A A）へと変換するアップサイクル反応システム（図 5）の開発を進めていく上で、重要な成果と言える。



(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

(8) 本研究の成果の公表先

1. K. Sasaki, K. Shichijo, Y. Mihara, H. Ito, Y. Zennoji, N. Imai, H. Shimakoshi, J. *Porphyrins and Phthalocyanines*, **2025**, 29, 383-393.
2. Md. S. Hossain, Y. Hoshino, H. Shimakoshi, *Adv. Synth. Cat.*, **2025**, in press (Outside front cover).