

【研究課題名】

ビタミン B₁₂ 酵素に学ぶ感応性化学種の制御と触媒機能

【各研究項目の連携状況】

領域内の他の研究グループとの連携状況（予定を含む）について、①簡略化した共同研究内容②連携研究代表者姓（研究項目班）③共著論文の有無（件数）を研究内容毎に記載

①ポルフィセンコバルト錯体の反応特性、②吉澤一成(A04)、③無（執筆中）

【研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用）】

研究費は主として薬品やガラス器具などの消耗品、研究打合せ旅費などに効率良く使用した。本研究では備品は購入していない。

【研究の進捗状況】

本研究では、天然のラジカル酵素であるビタミン B₁₂ の機能に着目し、感応性化学種であるコバルト-炭素結合をもつアルキル錯体の生成制御と触媒反応への多面的な応用を目指している。本年度は、超求核剤であるビタミン B₁₂ 誘導体 Co(I)種の電気化学的手法による生成法の確立とトリフルオロメチル化反応およびパーフルオロアルキル化反応への展開に成功した。感応性化学種を用いた環境適合型新規トリフルオロメチル化反応およびパーフルオロアルキル化反応の開拓に成功したと言える。

【原著論文】

久枝 良雄

1. M. Abe, H. Yamada, T. Okawara, M. Fujitsuka, T. Majima, *Y. Hisaeda, “Covalently-Attached Porphycene-Ferrocene Dyads: Synthesis, Redox-Switched Emission, and Observation of the Charge-Separated State”, *Inorg. Chem.* **55**, 7-9 (2016).
2. K. Tahara, K. Mikuriya, T. Masuko, J. Kikuchi, *Y. Hisaeda, “Supramolecular System Composed of B₁₂ Model Complex and Organic Photosensitizer: Impact of the Corrin Framework of B₁₂ on the Visible-Light-Driven Dechlorination without the Use of Noble Metals”, *Supramolecular Chemistry* **28**, 141-150 (2016).
3. Y. Morita, K. Oohora, A. Sawada, K. Doitomi, J. Ohbayashi, T. Kamachi, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda, *T. Hayashi, “Intraprotein transmethylation via a CH₃-Co(III) species in myoglobin reconstituted with a cobalt corrinoid complex”, *Dalton Trans.* **45**, 3277-3284 (2016).
4. M. Giedyk, *H. Shimakoshi, K. Goliszewska, *D. Gryko, *Y. Hisaeda, “Electrochemistry and Catalytic Properties of Amphiphilic Vitamin B₁₂ Derivatives in Nonaqueous Media”, *Dalton Trans.* **45**, 8340-8346

(2016).

5. *H. Shimakoshi, Z. Luo, T. Inaba, Y. Hisaeda, “Electrolysis of Trichloromethylated Organic Compounds under Aerobic Conditions Catalyzed by B₁₂ Model Complex for Ester and Amide Formations”, *Dalton Trans.* **45**, 10137-10180 (2016).
6. H. Mao, J. Liang, C. Ji, H. Zhang, Q. Pei, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Hisaeda, *X.-M. Song, “Poly(zwitterionic liquids) Functionalized Ppolypyrrole/Ggraphene Oxide Nanosheets for Electrochemically Detecting Dopamine at Low Concentration”, *Materials Science and Engineering C* **65**, 143-150 (2016).
7. S. Hatanaka, *T. Ono, *Y. Hisaeda, “Electrolysis of Trichloromethylated Organic Compounds under Aerobic Conditions Catalyzed by B₁₂ Model Complex for Ester and Amide Formations”, *Chem. Eur. J.* **22**, 10346-10350 (2016).
8. S. Wu, J. Chen, D. Liu, Q. Zhuang, Q. Pei, L. Xia, Q. Zhang, J. Kikuchi, Y. Hisaeda, *X.-M. Song, “A Biocompatible Cerasome Based Platform for Direct Electrochemistry of Cholesterol Oxidase and Cholesterol Sensing”, *RSC Advances* **6**, 70781-70790 (2016).
9. *S. Yoshimoto, T. Kawamoto, T. Okawara, Y. Hisaeda, M. Abe, “Conformational Change in Molecular Assembly of Nickel(II) Tetra(n-propyl)porphycene Triggered by Potential Manipulation”, *Langmuir* **32**, 13635-13639 (2016).
10. *H. Shimakoshi, *Y. Hisaeda, “Hybrid Catalyst for Light-Driven Green Molecular Transformations”, *ChemPlusChem* **82**, 18-29 (2017).
11. *T. Ono, D. Koga, *Y. Hisaeda, “Facile Synthesis of 9,10,19,20-Tetraalkylporphycenes”, *Chem. Lett.* **46**, 260-262 (2017).
12. Y. Sun, *W. Zhang, J. Tong, Y. Zhang, S. Wu, D. Liu, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *X.-M. Song, “Significant enhancement of visible light photocatalytic activity of the hybrid B₁₂-PIL/rGO in the presence of Ru(bpy)₃²⁺ for DDT dehalogenation”, *RSC Advances* **7**, 19197-19204 (2017).
13. *H. Shimakoshi, Z. Luo, K. Tomita, *Y. Hisaeda, “Cathodic Reductive Couplings and Hydrogenations of Alkenes and Alkynes Catalyzed by the B₁₂ Model Complex”, *J. Organometal. Chem.* in press (2017).
14. *T. Ono, Y. Tsukiyama, A. Taema, *Y. Hisaeda, “Inclusion Crystal Growth and Optical Properties of Organic Charge-transfer Complexes Built from Small Aromatic Guest Molecules and Naphthalenediimide Derivatives”, *Chem. Lett.* **46**, 801-804 (2017).

【総説・解説】

1. 小野利和, 久枝良雄 “パズルの要領で分子を並べ、新しい機能性色素を作る技術 –宝石のように光る有機発光体–”, *科学と工業*, **90**, No.6, 182-186 (2016).
2. 小野利和, 久枝良雄 “ヘテロ分子集積化技術を利用した有機固体発光材料の開発”, *元素ブロック材料の創出と応用展開*, 中條善樹 監修, シーエムシー出版, 第1章 (2016).

【特許】

1. 小野利和, 久枝良雄, 築山佳史, 多恵馬愛 「包接発光体」九州大学-日産化学, 特願 2016-248221 (2016年12月21日).
2. 久枝良雄, 増子隆博, 浅野聡, 竹田賢二 「溶液中のヒ素イオンの酸化方法」九州大学-住友金属鈇

山, 特願 2017-006048 (2017 年 1 月 17 日).

3. 小野利和, 久枝良雄, 築山佳史, 多惠馬愛, 阿部正明, 小澤芳樹, 赤浜裕一「超高压領域における圧力感知材料及び圧力測定法」九州大学-兵庫県立大-日産化学, 特願 2017-39583 (2017 年 3 月 2 日).

【新聞等の媒体掲載, 学術雑誌表紙掲載等】

Inside Front Cover:

- M. Giedyk, *H. Shimakoshi, K. Goliszewska, *D. Gryko, *Y. Hisaeda, “Electrochemistry and Catalytic Properties of Amphiphilic Vitamin B₁₂ Derivatives in Nonaqueous Media”, *Dalton Trans.* **45**, 8340-8346 (2016).

Back Cover:

- *H. Shimakoshi, Z. Luo, T. Inaba, *Y. Hisaeda, “Electrolysis of Trichloromethylated Organic Compounds under Aerobic Conditions Catalyzed by B₁₂ Model Complex for Ester and Amide Formations”, *Dalton Trans.* **45**, 10173-10180 (2016).

- *H. Shimakoshi, *Y. Hisaeda, “Hybrid Catalyst for Light-Driven Green Molecular Transformations”, *ChemPlusChem* **82**, 18-29 (2017).

【受賞について】

(研究協力者 (=学生, 研究員など) の受賞)

- 2017 年 1 月 31 日: 連携研究者 小野利和 (九州大学工学研究院・助教), 九州大学エネルギーウィーク 2017 総長賞
- 2016 年 12 月 8 日: 研究協力者 多惠馬 愛 (修士課程 1 年), 9th Asian Photochemistry Conference (APC 2016), NPG Asia Materials Poster Award
- 2016 年 11 月 17 日: 連携研究者 小野利和 (九州大学工学研究院・助教), 平成 28 年度 有機合成化学協会九州山口支部 優秀論文賞
- 2016 年 7 月 2 日: 研究協力者 多惠馬 愛 (修士課程 1 年), 日本化学会九州支部若手研究者奨励賞 (物理化学)
- 2016 年 7 月 2 日: 研究協力者 藤岡 太郎 (修士課程 1 年), 日本化学会九州支部若手研究者奨励賞 (無機化学)
- 2016 年 7 月 2 日: 研究協力者 富永 詩織 (修士課程 1 年), 日本化学会九州支部若手研究者奨励賞 (無機化学)
- 2016 年 7 月 2 日: 研究協力者 高増 華菜子 (修士課程 1 年), 日本化学会九州支部若手研究者奨励賞 (無機化学)
- 2016 年 6 月 24 日: 研究協力者 富永 詩織 (修士課程 1 年), 第 40 回有機電子移動化学討論会 優秀ポスター賞