

含硫黄有機光レドックス触媒の機能開拓

飛翔する
若手研究者

田中健太 岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 助教

イオン性光レドックス触媒は高い酸化力を有することから様々な可視光を光源とする光触媒反応に利用されてきた。筆者らは有機光レドックス触媒を独自に設計・合成しており、これらの触媒を利用した多様な光触媒反応の開発に取り組んできた。本稿では含硫黄有機光レドックス触媒に関するこれまでの研究成果を紹介したい。

はじめに

近年、「可視光」を利用した合成反応が太陽光の効率的な利用につながることから注目を集めている。有機合成化学分野では、可視光を光源として活用できる光レドックス触媒反応が活発に研究されており、新たな合成ツールとして様々な医薬品や機能性材料合成への応用が期待されている。光レドックス触媒反応には従来から Ru や Ir などの遷移金属錯体が触媒として広く利用されているが、最近では有機分子触媒の開発も精力的に行われている¹⁾。その中でも、イオン性光レドックス触媒は一般的に高い酸化力を有していることから、基質の一電子酸化を起点とする多様な光レドックス触媒反応に利用されている (図 1a)。

一方で、これまで開発されている触媒は主にアクリジニウム塩やピリリウム塩などの窒素や酸素を含有する触媒であり、硫黄などの高周期の元素を含む触媒の開発は極めて限られていた。本稿ではこれまで筆者

らが独自に設計・開発してきた含硫黄有機光レドックス触媒について紹介する (図 1b)²⁾。

チオキサントリウム触媒の開発とクロス[2+2]環化付加反応への応用

チオキサントリウム塩は 500 nm 付近に吸収帯を有する有機色素であることが知られていたが、光レドックス触媒としての利用は未開拓であった。筆者らはチオキサントリウム塩の 3,6,9 位にメトキシ基やアリール基を導入し安定性を向上させた新規光レドックス触媒 (TXT) を合成することに成功した (図 2)^{3,4)}。本触媒は 400~600 nm の幅広い可視光領域に吸収帯を有しており、低エネルギーの可視光である緑色光 ($\lambda_{ex} = 520$ nm) を光源に使用できる触媒であることがわかった。さらに、TXT 触媒は従来の高酸化力を有するイオン性有機光触媒とは異なる +1.76 V の酸化力を有することがわかった。

そこで緑色光照射下、スチレン類のクロ

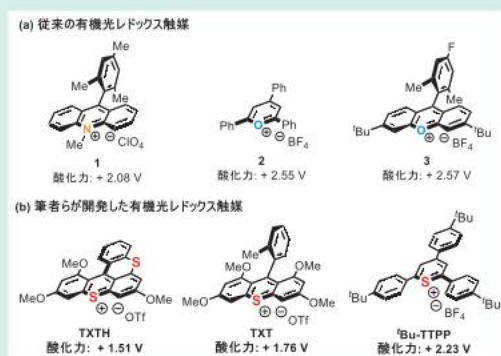


図 1 イオン性有機光レドックス触媒

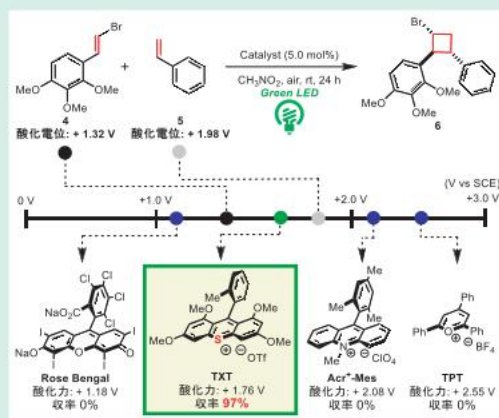


図 2 TXT 触媒を利用したクロス[2+2]環化付加反応

ス[2+2]環化付加反応に **TXT** 触媒を利用したところ、対応するシクロブタン誘導体を良好な収率で与えた^{5,6}。これは **TXT** 触媒特有の酸化力を活用した初めての例であり、スチレン **4** のみを選択的に一電子酸化することで他の触媒では実現困難な光触媒反応を開発することに成功した。

赤色光を光源とする ヘリセニウムイオン触媒の開発

TXT 触媒を発展させた新触媒を開発する過程で、チオエーテルとサリチル酸の環化反応を検討したところ、ヘリセニウムイオン (**TXTH**) が得られた (図3)⁷。このヘリセニウムイオンは、Fridel-Crafts 反応によりチオキサンチリウム塩が発生した後に、分子内の S_NAr 反応によってメトキシ基が脱離することにより得られたと考えられる。Fridel-Crafts- S_NAr タンデム反応によってヘリセニウムイオンを一段階で合成する手法はこれまで報告例がなかったことから、種々のヘテロ原子を有するヘリセニウムイオンの合成に展開した (**TXTH-1-3**)。これらの吸収スペクトルを測定したところ、特に **TXTH-1** では 600 nm 以上の可視光を吸収することがわかった。そこで緑色光よりもさらに低エネルギーの可視光である赤色光 ($\lambda_{ex} = 640$ nm) を光源とした CF_3 化反応を検討し、良好な収率で目的物 **11** が得られた。現在、赤色光を光源として利用可能な有機光レドックス触媒は極めて限られており、**TXTH** 触媒は新たな触媒として活用できることがわかった。

酸化力の高いチアピリリウム触媒の開発

これまでのイオン性有機光触媒を開発する過程において、+2.0 V 以上の高い酸化

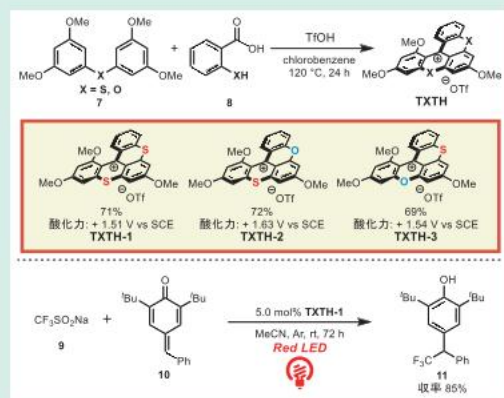


図3 **TXTH** 触媒の開発と光触媒反応への応用

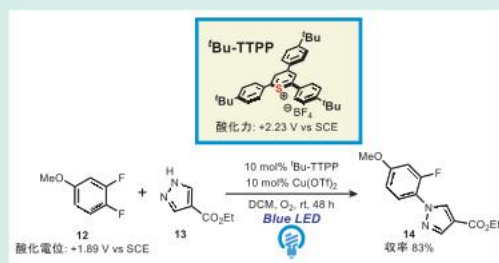


図4 **'Bu-TTPP** 触媒を利用した光触媒反応

力を有する含硫黄有機光レドックス触媒はほとんど研究されていないことに気付いた。そこで筆者らはチアピリリウム塩に着目し、**'Bu** 基が置換した新規光レドックス触媒 (**'Bu-TTPP**) を開発することに成功した (図4)⁸。本触媒は高い酸化力を有しており (+2.23 V vs SCE), 青色光 ($\lambda_{ex} = 425$ nm) 照射下、+1.89 V の酸化電位を有するフルオロアレン **12** の一電子酸化を鍵とする C-N カップリング反応に適応することができた。

おわりに

以上、本稿では含硫黄有機光レドックス触媒の開発と光触媒反応について紹介した。今後も継続して新触媒を開発するとともに、既存の触媒では適応が難しい光触媒反応を開拓していきたい。本研究を遂行するにあたり多くのご助言をいただいた門田功教授、高村浩由准教授、星野雄二郎教授、本田清教授およびともに研究に取り組んでいただいたすべての学生に心から感謝申し上げます。

- 1) N. Holmberg-Douglas, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1925.
- 2) K. Tanaka, A. Miyamoto, M. Oishi, Y. Goto, Y. Hoshino, H. Takamura, I. Kadota, *Synlett* **2026**. doi: 10.1055/a-2875-8206
- 3) K. Tanaka, M. Kishimoto, M. Sukekawa, Y. Hoshino, K. Honda, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3361.
- 4) K. Tanaka, M. Kishimoto, Y. Tanaka, Y. Kamiyama, Y. Asada, M. Sukekawa, N. Ohtsuka, T. Suzuki, N. Momiyama, K. Honda, Y. Hoshino, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3319.
- 5) K. Tanaka, Y. Iwama, M. Kishimoto, N. Ohtsuka, Y. Hoshino, K. Honda, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5207.
- 6) A. Mizutani, M. Kondo, S. Itakura, H. Takamura, Y. Hoshino, M. Nishikawa, I. Kadota, K. Kusamori, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, *98*, uoaf044.
- 7) R. Hasebe, R. Hanada, Y. Tanaka, Y. Goto, M. Takeuchi, H. Takamura, I. Kadota, K. Tanaka, Y. Hoshino, *Chem. Commun.* **2026**, *62*, 8404.
- 8) M. R. El-kholany, T. Senoo, A. Mizutani, H. Takamura, T. Suzuki, I. Kadota, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2025**, *27*, 4870.

© 2026 The Chemical Society of Japan



たなか・けんた

〔経歴〕2018年横浜国立大学大学院環境情報学府博士課程後期修了 (指導教員: 本田清教授), 博士 (工学)。同大学大学院助教 (特任), 東京理科大学助教を経て22年より現職。〔専門〕有機合成化学。〔趣味〕ラーメン (ヤサイニンニクアブラ)。

E-mail: ktanaka@okaya-ma-u.ac.jp