

赤色光で動く有機触媒

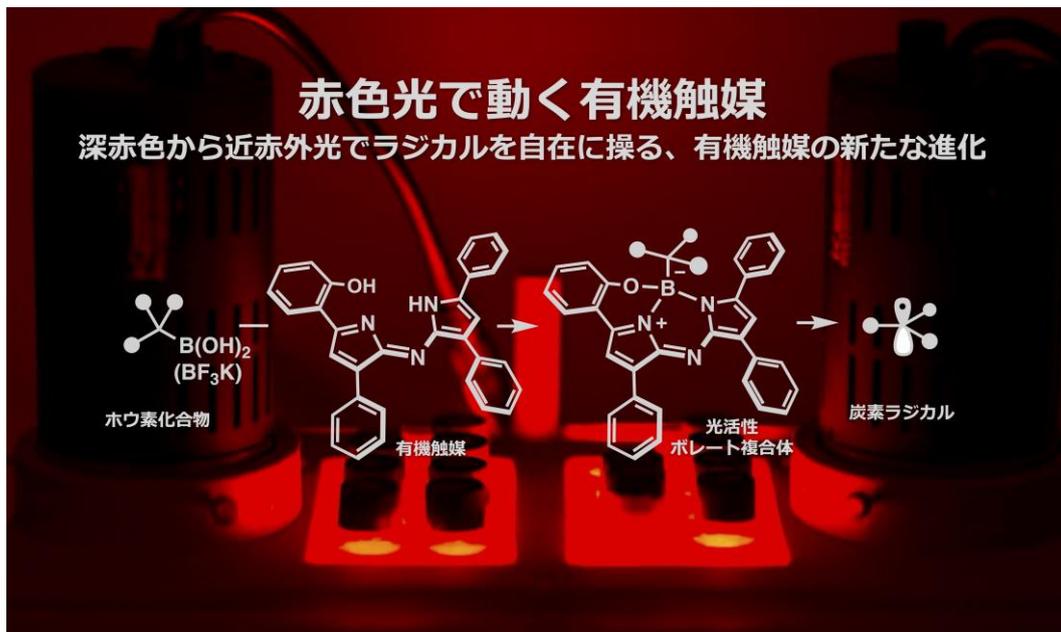
— 深赤色から近赤外光でラジカルを自在に操る、有機触媒の新たな進化 —

概要

京都大学大学院工学研究科の大宮寛久教授、村上翔助教、同大学院薬学研究科博士後期課程3年の宮本祐輔さん、修士課程1年の村岡寛治さん、東和薬品株式会社の松平忠慶研究員らの研究グループは、**深赤色から近赤外光（波長 600～800 nm）（※1）で作動する有機触媒（※2）反応**の開発に成功しました。

本研究では、アザジピロメテン（Aza-dipyrromethene, ADP）（※3）という有機分子（触媒）がホウ素化合物（※4）と結合して形成する「**光活性ポレート複合体（※5）**」を設計し、この複合体が赤色光照射によって直接励起され、炭素-ホウ素結合を切断し**炭素ラジカル（※6）を生成**することを明らかにしました。従来の光触媒（※7）反応は高エネルギーの青色光に依存し、金属錯体を必要とする場合が多かったのに対し、本反応は**金属を使わず、有機分子のみで低エネルギー光を駆動力とする新しい化学反応**です。この「リガンド誘起直接励起触媒（Ligand-Induced Direct Excitation Catalysis）（※8）」の概念は、医薬品合成や光医療、環境調和型化学プロセスなどへの応用が期待されます。

本成果は、2025年10月24日（現地時刻）に米国化学会誌 *Journal of the American Chemical Society* にオンライン掲載されました。



本研究の概要図：深赤色から近赤外光で有機触媒がホウ素化合物を活性化

1. 背景

光を利用した化学反応（光触媒反応）は、環境負荷が低く選択的な有機合成法として注目を集めています。しかし、一般的に用いられる青色や緑色光はエネルギーが高く、分子の副反応や分解を引き起こす問題がありました。一方、深赤色から近赤外光（波長 600~800 nm）（図 1）はエネルギーが低く、物質透過性が高いため、大規模反応や生体応用に適しています。しかし、そのような低エネルギー光を利用できる光触媒系の開発は限られており、とくに有機分子のみで赤外光を吸収して反応を進める例はほとんど報告されていませんでした。本研究グループは、「触媒と基質が結合して新しい光吸収体を形成する」という発想のもと、ホウ素と有機配位子の相互作用によって生じる光吸収の赤方偏移（バシクロミックシフト）に注目しました。これを利用することで、有機分子のみで赤色光を利用できる可能性を探りました。

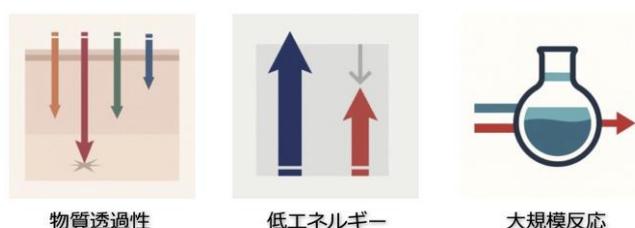


図 1. 深赤色から近赤外光（波長 600~800 nm）の特徴

2. 研究手法・成果

本研究グループは、有機触媒としてアザジピロメテン（ADP）触媒を設計し、ホウ素化合物（ボロン酸・トリフルオロボレートなど）と反応させることで、光吸収性を持つボレート複合体を生成させました。この複合体は、波長約 690 nm に最大吸収を示し、800 nm まで吸収が広がることを分光測定で確認しました。また、励起状態では C-B 結合が弱まり、赤色光照射により炭素ラジカルを生成することを実験的に明らかにしました（図 2）。

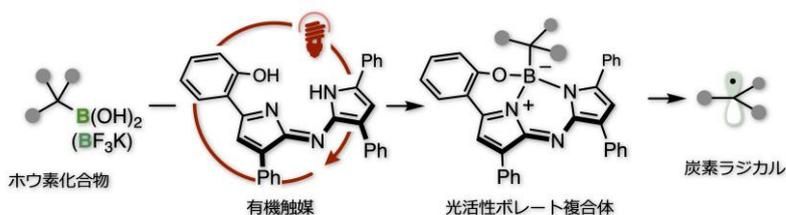


図 2. 深赤色から近赤外光で有機触媒がホウ素化合物を活性化

生成した炭素ラジカルは、**Giese 型付加反応**（C-C 結合形成）（図 3）、**C-O、C-S 結合形成反応**（酸素・硫黄との結合）、**ラジカル-ラジカルカップリング反応**、**ニッケル触媒との協働触媒クロスカップリング反応**（図 4）のような多様な反応に応用可能です。特に、ベンジルトリフルオロボレートとハロゲン化アリーのニッケル触媒クロスカップリングは、**深赤色から近赤外光（波長 600~800 nm）照射下で**、金属錯体光触媒を用いずに実現した初の事例です。また、アザジピロメテンの構造を変えることで吸収波長や励起状態の還元電位を制御できることがわかり、**異なる反応系への最適化が可能**であることも示されました。

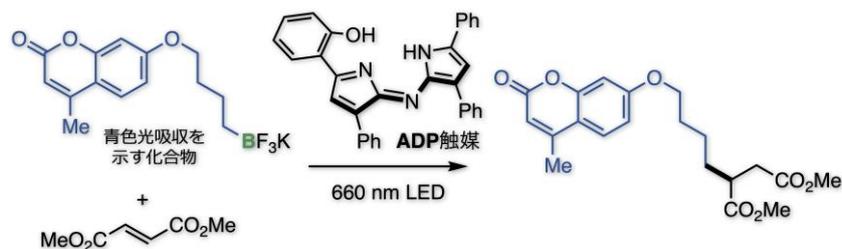


図 3. Giese 型付加反応 (C-C 結合形成)



図 4. ニッケル触媒との協働触媒クロスカップリング反応

理論計算 (DFT 解析) では、HOMO が C-B 結合付近に、LUMO が配位子上に分布することが確認され、励起状態で C-B 結合が選択的に弱まることを支持しました。さらに、サイクルボルタンメトリー (CV) 測定から、ポレート複合体の励起状態還元電位が -0.69 V (vs SCE) であることを算出し、反応駆動力を定量的に説明しました。

3. 波及効果、今後の予定

本成果は、「有機触媒 × 赤外光」という新しい組み合わせを実証したもので、以下の広範な波及効果が期待されます。

- 環境調和型有機合成への応用**：高価な金属光触媒を不要とし、再生可能エネルギー由来の赤色光を利用できることから、持続可能な有機合成プロセスへの展開が見込まれます。
- 生体透過光を用いた光制御反応**：近赤外光は生体組織を透過するため、将来的には生体内での反応制御や光応答性医薬の開発にもつながります。
- 大規模・工業スケール反応への拡張**：低エネルギー光の高い透過性と均一な照射性により、工業スケールの光反応装置への展開が容易になります。

今後は、赤外光で作動する有機触媒の特徴を生かして、生体内での化学反応の制御や光で作動する医薬品の開発へと研究を広げていきます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業「学術変革領域研究 A 炭素資源変換を革新するグリーン触媒科学 (JP23H04912)」「基盤研究 A (JP25H00876)」「特別研究員奨励費 (JP24KJ1354)」、公益財団法人旭硝子財団研究助成、公益財団法人長瀬科学技術振興財団研究助成の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

※1 **深赤色から近赤外光**：波長が600～800ナノメートル（nm）の光。目には赤く見えるか、もしくはほとんど見えない弱い光です。エネルギーが低く、物質を透過しやすいという性質を持ち、医療・通信・イメージングなどでも利用されています。

※2 **有機触媒**：金属ではなく炭素・水素・窒素・酸素などからなる有機分子が触媒として働くもの。環境負荷が小さく、分解されにくい特徴を持ちます。従来は金属錯体が主流でしたが、有機触媒は再利用性や安全性の高さから「グリーンケミストリー（環境調和型化学）」の重要な柱とされています。

※3 **アザジピロメテン（Aza-dipyrromethene, ADP）**：ピロール環が2つつながった構造を持つ有機化合物。蛍光色素や光感受剤として知られており、構造を少し変えることで吸収する光の色（波長）を自由に調節できます。本研究ではADPがホウ素と結合することで、赤色光を吸収し、反応を起こす「光活性ポレート複合体」を形成します。

※4 **ホウ素化合物**：ホウ素（B）が有機分子の一部として結合した化合物。安定で取り扱いやすく、有機合成で重要な構築ブロックとして知られています。本研究では、ホウ素が有機触媒（アザジピロメテン）と結合することで、光を吸収できるようになります。

※5 **光活性ポレート複合体**：有機触媒（アザジピロメテン）とホウ素化合物が結合した複合体。これが光を吸収して活性化されると、炭素-ホウ素結合が切断し、炭素ラジカルを生成します。

※6 **ラジカル**：電子を1個だけ持つ活性な原子または分子のこと。反応性が高く、他の分子とすぐに結合する性質があります。化学反応の中間体として多くの有機反応に利用されています。本研究では、赤色光を使って炭素ラジカルを生成し、これを利用して新しい結合を作ります。

※7 **光触媒**：光を吸収して化学反応を引き起こす触媒。光エネルギーを化学エネルギーに変換できるため、エネルギー変換や有機合成、環境浄化など幅広い分野で利用されています。本研究では、従来の高エネルギー光（青色光）ではなく、低エネルギーの赤色光で作動する点が革新的です。

※8 **リガンド誘起直接励起触媒（Ligand-Induced Direct Excitation Catalysis）**：触媒（有機分子）と基質（反応物）が結合して新しい光吸収体を形成し、外部の光によって直接励起されるという反応メカニズム。これまでの光触媒のように「光を受けた触媒が電子を移動させる」のではなく、「触媒-基質複合体そのものが光を吸収して反応を進める」点が特徴です。

<論文タイトルと著者>

タイトル： Deep-Red to Near-Infrared Light-Driven Radical Generation from Organoboron Compounds via Ligand-Induced Direct Excitation Catalysis

（リガンド誘起直接励起触媒による有機ホウ素化合物からの深赤外光駆動型ラジカル生成）

著者： Yusuke Miyamoto, Kanji Muraoka, Sho Murakami, Tadachika Matsudaira, Hirohisa Ohmiya
（宮本祐輔、村岡寛治、村上翔、松平忠慶、大宮寛久）

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI：10.1021/jacs.5c17266

URL： <https://doi.org/10.1021/jacs.5c17266>