

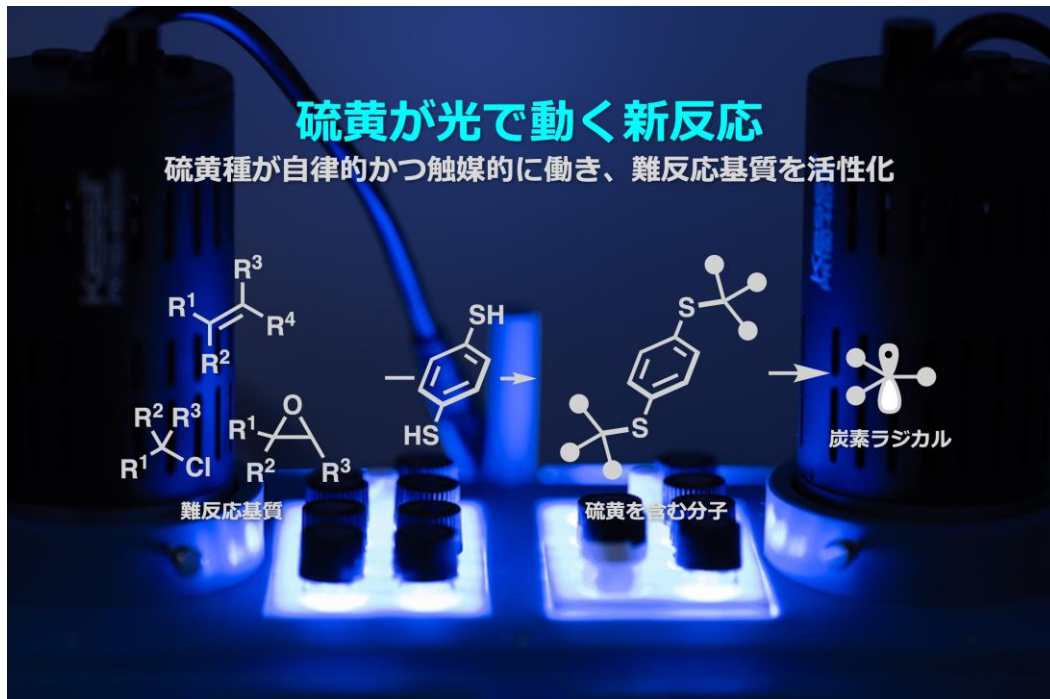
硫黄が光で動く新反応

—硫黄種が自律的かつ触媒的に働き、難反応基質を活性化—

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、同大学大学院薬学研究科の柳田瞭大学院生、Institute of Chemical Research of Catalonia の Valero Gimeno Alfonso 大学院生、University of Toronto の Justin Ching 大学院生らの研究グループは、**硫黄を含む分子が光を受けて自律的かつ触媒的に働き、反応しにくい有機分子を活性化**する新しい反応手法を開発しました。炭素ラジカル（※1）は医薬品や機能性分子の合成に役立つ重要な反応中間体ですが、従来は高価な光触媒（※2）や金属試薬を必要とすることが多く、簡便で汎用的な方法の開発が課題でした。今回の研究では、硫黄を含む中間体や硫黄由来の活性種（※3）が可視光（※4）を吸収して働くことで、**外部の光触媒を使わずに炭素ラジカルを発生**できることを示しました。さらにこの方法は、通常は活性化が難しい**難反応基質**（※5）である**アルキルクロリド**（※6）や**エポキシド**（※7）にも適用でき、硫黄種が**自律的**（※8）**かつ触媒的**（※9）に働きながら炭素-炭素結合形成反応へと導けることを明らかにしました。本成果は、硫黄を単なる構造要素ではなく、**光で反応を動かす自律的・触媒的機能要素**として活用できることを示すものであり、より簡便で持続可能な有機合成法の開発につながると期待されます。

本成果は、2026年4月14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：硫黄種が可視光で自律的かつ触媒的に働き、難反応基質を活性化

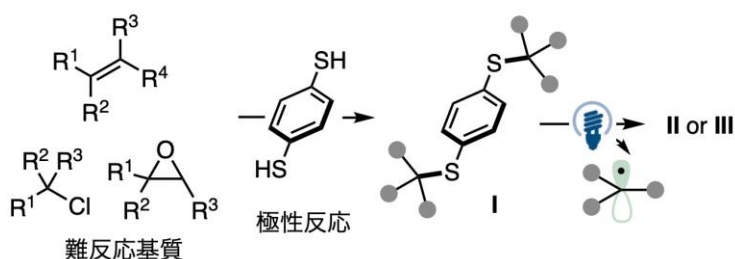
「イラスト：大宮寛久」

1. 背景

炭素ラジカルは、炭素同士をつなぐ反応をはじめとする有機合成で重要な役割を果たす反応中間体です。しかし、入手しやすい原料から炭素ラジカルを穏やかな条件で発生させることは容易ではありません。特に、アルキルクロリドやエポキシドのような分子は電子を受け取りにくく、一般的な方法では活性化が難しいことが課題でした。近年は可視光を使った反応が注目されていますが、多くの場合は外部の光触媒や犠牲試薬が必要で、反応系が複雑になるという問題がありました。

そこで研究グループは、**硫黄を含む中間体や硫黄由来の活性種そのものが、光を受けて自律的に反応を進める仕組み**に着目しました。硫黄は有機分子中に導入しやすく、適切に設計すれば、外部光触媒に頼らず反応を駆動できる可能性があります。

■ 反応初期段階



■ 自律的かつ触媒的な段階



図 1. 反応初期段階と自律的かつ触媒的な段階

2. 研究手法・成果

研究グループはまず、アルケンから容易に導ける**硫黄含有中間体**を設計し、可視光を当てたときに炭素ラジカルを発生できるかを検討しました。その結果、硫黄を含む中間体が光で励起されることで炭素-硫黄結合(※10)が切れ、炭素ラジカルが生じることを見いだしました。しかもこの反応は、**外部の光触媒を加えなくても進行**しました。

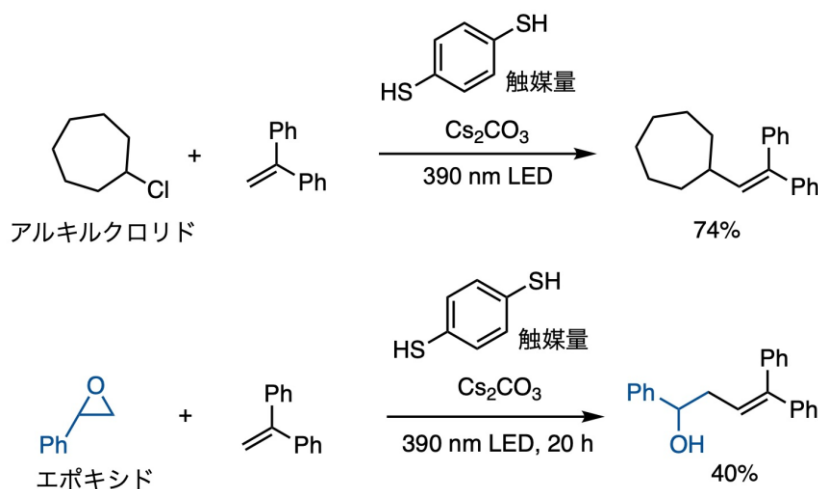


図 2. アルキルクロリドやエポキシドの反応

さらに機構解析から、反応の途中で生じる**硫黄由来のアニオン種**が光を吸収し、次のラジカル生成を助けることが示されました。つまり、硫黄が反応の出発点になるだけでなく、反応の進行に伴って自ら次の反応を後押しする役割も担っていることが明らかになりました。

特に、通常は活性化が難しいアルキルクロリドやエポキシドに対しては、硫黄種が**自律的かつ触媒的に働きながら**ラジカル生成を助け、生成した炭素ラジカルを炭素-炭素結合形成反応へと導けることを示しました。これにより、硫黄を利用した新しい可視光反応設計の有効性が示されました。

3. 波及効果、今後の予定

今回の成果は、硫黄を単なる置換基や脱離基としてではなく、**光を受けて自律的かつ触媒的に働く機能要素**として活用できることを示しました。これは、有機合成における硫黄の役割を広げるものであり、光触媒や金属試薬への依存を減らした、より簡便で持続可能な反応開発につながる可能性があります。

また、反応しにくい原料から炭素ラジカルを発生できるため、医薬品候補化合物や機能性分子の合成法の選択肢を広げることも期待されます。

今後は、適用できる基質の範囲をさらに広げるとともに、硫黄の**自律的・触媒的役割**を生かした他の結合形成反応への展開を進める予定です。

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)」「研究活動スタート支援 (JP24K23084)」の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

※1 **炭素ラジカル**：炭素原子上に不対電子をもつ、反応性の高い化学種です。炭素-炭素結合をつくる反応などに広く利用され、医薬品や機能性分子の合成でも重要な役割を果たします。

※2 **光触媒**：光を吸収して化学反応を進める触媒です。一般には金属錯体や有機色素などが使われます。本研究では、こうした外部の光触媒を加えなくても反応が進む点が特徴です。

※3 **硫黄由来の活性種**：反応の途中で生じ、光を吸収して次の反応を助ける硫黄を含む化学種のことで、本研究では、こうした種が反応の進行に伴って働き、外部光触媒を使わない反応の進行を支えます。

※4 **可視光**：人の目に見える波長の光のことで、本研究では主に 390 nm 付近の光を用いて、硫黄を含む中間体や硫黄由来の活性種を働かせています。

※5 **難反応基質**：通常の場合では反応を起こしにくい原料分子のことで、本研究では、電子を受け取りにくく活性化が難しいアルキルクロリドやエポキシドなどがこれにあたります。

※6 **アルキルクロリド**：炭素と塩素が結合した有機化合物です。安定で扱いやすい一方、穏やかな条件では活性化しにくく、炭素ラジカル源として使うのが難しいことが知られています。

※7 **エポキシド**：酸素を含む三員環構造をもつ有機化合物です。反応性はありますが、狙った位置・狙った形でラジカル反応に使うことは容易ではありません。

※8 **自律的に進む反応**：反応の途中で生じた活性種が次の反応を助け、系全体として反応が進みやすくなる仕組みを、本研究向けに表した言葉です。本研究では、硫黄由来の活性種が次のラジカル生成を後押しすることが示されました。

※9 **触媒的に働く**：ある化学種が少量で反応を進め、自身は繰り返し働くことを指します。本研究では特にアルキルクロリドやエポキシドの活性化で、硫黄種が触媒的に機能することが示されています。

※10 **炭素-硫黄結合**：炭素原子 (C) と硫黄原子 (S) をつなぐ化学結合です。本研究では、この結合が光によって切れることで炭素ラジカルが生じ、次の結合形成反応へとつながります。

<研究者のコメント>

硫黄は有機化学で昔から親しまれてきた元素ですが、今回はその硫黄が**光を受けて自律的かつ触媒的に働き、反応を動かす主役**になれることを示せました。これまで活性化が難しかった基質に対しても、外部光触媒なしで反応を進められた点に大きな意義があります。硫黄の新しい使い方を通じて、よりシンプルで持続可能な分子変換法へ発展させていきたいと考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル： Visible-Light-Induced C–S Bond Cleavage Enables Alkyl Radical Generation from Redox-Inert Substrates

(可視光による C–S 結合開裂を利用した難還元性基質からのアルキルラジカル生成)

著者： Ryo Yanagida, Valero Gimeno Alfonso, Justin Ching, Sho Murakami, Hirohisa Ohmiya

(柳田瞭、バレロ・ヒメノ・アルフォンソ、ジャスティン・チン、村上翔、大宮寛久)

掲載誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI : 10.1021/jacs.6c01895

URL : <https://doi.org/10.1021/jacs.6c01895>