

研究成果報告書

研 究 題 目		可視光を活用するリサイクル可能な有機光触媒の 創製	実 施 年 度
			2024-2025 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学・異分野基礎科学研究所・新機能材料合成研究分野	
	氏 名	田 中 健 太	印

1. 研究の目的・背景

太陽光や可視光をエネルギー源とする有機合成反応は近年注目を集めている。有機光触媒は安価に合成することが可能であり、分子構造のチューニングも容易である一方で、反応系中や後処理過程においてしばしば分解してしまうことから、回収・リサイクルするのが困難であるという問題点があった。そこで本研究では、耐久性に優れたリサイクル可能な有機光触媒(PTHS)の開発と合成反応への応用を目的とする(図 1)。本研究の特色は、可視光を光源として利用できる耐久性の優れた新規フェノチアジン有機光触媒を独自に設計・開発することである。本触媒はフェノチアジン分子の反応性の高い窒素原子の *p* 位に ^tBu 基などの嵩高い置換基(R)を導入し分子を保護することで光触媒の耐久性が向上するように設計した(図 1①)。さらに、螺旋構造を特徴とするπ共役平面が拡張したフェノチアジン分子を設計することにより、穏和な可視光の光を吸収することができる光触媒を合成する(図 1②)。

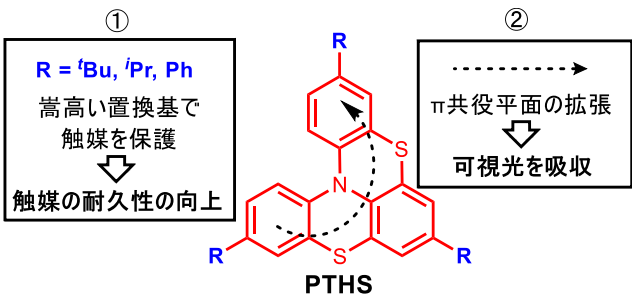


図1. 新規フェノチアジン触媒の触媒設計の図

このような耐久性の優れた有機光触媒を開発することにより、全世界の研究者が光触媒由来の廃棄物を「ゼロ」に抑えた光触媒反応を開発することが可能となる。これにより、環境調和型の合成手法を開発することができるだけでなく、光触媒を新たに購入・合成する必要がなくなるため、コストや時間を削減した研究が全世界で展開できるようになる。また、可視光をエネルギー源として利用できる本研究は太陽光を利用した合成反応を開発することができるため、有機合成化学分野や工業化学分野のみならず、エネルギー分野や地球環境分野などへの幅広い波及効果が期待できる。

2. 研究成果及び考察 (申請時の計画に対する達成度合を織込む)

① 嵩高い^tBu 基等を有する螺旋型新規フェノチアジン有機光触媒(PTHS)の合成

はじめに、^tBu 基等を有するシクロヘキサン誘導体を基質とした環化三量化反応により、螺旋型新規フェノチアジン光触媒(PTHS)の合成を検討した(図 2)。実験条件はシクロヘキサノン、ヨウ化アンモニウム、硫黄、ヨウ化ナトリウム、DMSO をシールドチューブに加え、溶媒として酢酸エチルを用いて酸素雰囲気下 150 度 24 時間の条件で反応させた。その結果、

溶媒として酢酸エチルを用いて酸素雰囲気下 150 度 24 時間の条件で反応させた。その結果、望みの反応が円滑に進行し ^tBu 基を有する PTHS 触媒を中程度で合成することに成功した。

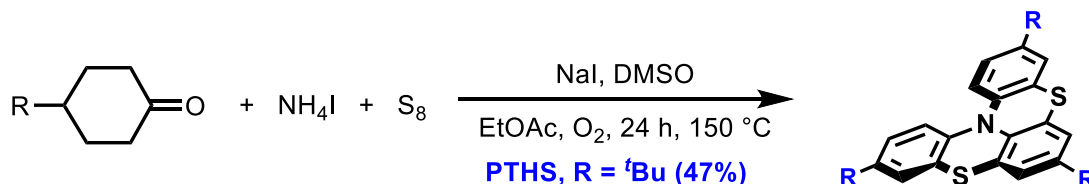


図2 螺旋型新規フェノチアジン有機光触媒(PTHS)の合成

② 光触媒の特性評価

得られたフェノチアジン触媒(PTHS)の光触媒機能の評価を検討した。ポテンショスタットを用いた電気化学測定を行ったところ、綺麗な酸化還元波が得られた(図 3)。さらに触媒の酸化電位を計算したところ、 $E_{1/2}(C^+/C) = +0.38$ V vs. Fc/Fc⁺ (+0.86 V vs. SCE) in CH₂Cl₂ という結果が得られた。これら結果から、PTHS 触媒は光触媒として十分機能することが示唆された。

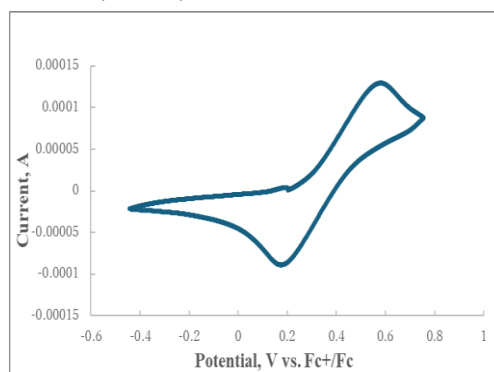


図 3 PTHS のサイクリックボルタンメトリーの図

次に紫外可視分光光度計及び蛍光分光光度計を利用した分光測定を検討した。その結果、PTHS 触媒は 380-450nm 付近の可視光を吸収する分子であるということが分かった。そのため、可視光をエネルギー源とした光触媒反応に適応することができると分かった。さらに電気化学測定および分光測定の結果から触媒の励起酸化電位を計算したところ、 $E_{1/2}(C^+/C^*) = -2.34$ V vs. SCE in CH₂Cl₂ という結果が得られた(図 4)。この結果から、PTHS 触媒は従来のフェノチアジン触媒よりも強い還元力を有していることから、還元することが難しい多様な基質の一電子還元を鍵とする光触媒反応に応用できることが示唆された。

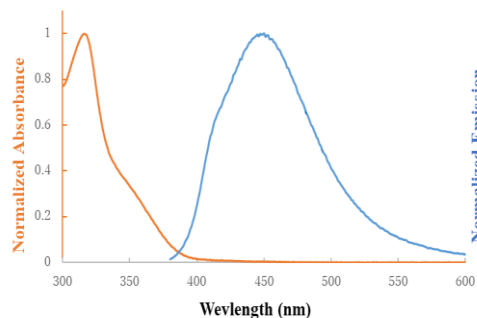
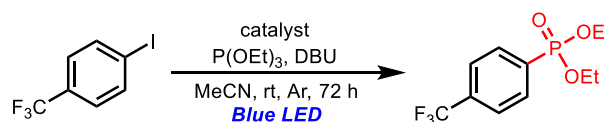


図 4 PTHS の分光測定図

③ 光触媒反応への応用とリサイクル化

次に合成した PTHS 触媒を利用し光触媒反応の開発を検討した。その結果、Blue LED 照射下、ヨウ化アリールのホスホン酸エステル化反応が円滑に進行し、77%で目的とするホスホン酸エステル



Run	PTHS	PTH
1	77%	54%
2	78%	32%
3	75%	23%
4	79%	9%

図5 フェノチアジン触媒のリサイクル検討

ルを得ることに成功した(図 5)。さらにホスホン酸エステル化反応における触媒のリサイクル化を検討したところ、既存のフェノチアジン触媒(PTH)では検討回数を重ねるごとに収率の低下が見られたが、**PTHS** 触媒では検討回数を重ねても収率が低下することなく目的物が良い収率で得られることが分かった。この結果から、**PTHS** 触媒は従来のフェノチアジン触媒と比較し非常に安定な触媒であり、リサイクルも可能な触媒であることが確認できた。

④ 塩化アリールを基質とするホスホン酸エステル化反応の開発

塩化アリールはヨウ化アリールよりも還元することが難しいことが知られている。一方、**PTHS** 触媒は強い還元力を有していることから、塩化アリールを基質とする反応にも適応が可能であると考えた。そこで種々の塩化アリールを基質としたホスホン酸エステル化反応を検討したところ、望みの反応が円滑に進行し、多様なホスホン酸エステルを得ることに成功した(図 6)。以上、申請者は耐

久性の優れた有機光触媒の開発に取り組み、嵩高い^tBu基を有する螺旋構造を特徴とするフェノチアジン有機光触媒(**PTHS**)触媒の開発に成功した。さらにこの触媒を利用した可視光照射下におけるヨウ化アリールおよび塩化アリールのホスホン酸エステル化反応にも適応することができ、触媒のリサイクル化にも成功した。即ち、申請時の達成度合は 90%である。

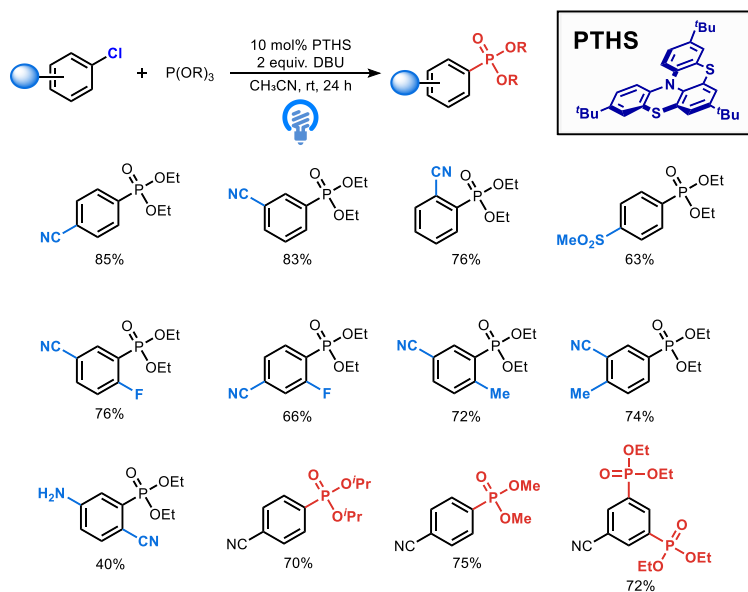


図6 ホスホン酸エステル化反応の検討

3. 経費の使用状況 (申請時の計画に対する実績を記述)

申請時の計画では濃縮装置 70 万円、消耗品費 90 万円、旅費 30 万円、英文校正費 10 万円であった。実際の経費使用状況として、濃縮装置 729,300 円、印刷費 13,200 円、消耗品費 379,031 円、論文掲載料などの雑費 10,5000 円、旅費 232,900 円、英文校正費 35,069 円であった。

4. 将来展望 (今後の発展性、実用化の見込み等について記述)

PTHS 触媒は塩化アリールを基質とするホスホン酸エステル化反応に適応できたものの、電子求引基を有する塩化アリールに限定されている。これは **PTHS** 触媒の還元力が足りないためであると考えられることから、今後は **PTHS** 触媒の構造を修飾することで、より高い権限力を発揮する新規光触媒の開発に取り組む予定である。新触媒は特許出願および試薬会社と連携することにより世界販売に向けて取り組む。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学術論文】

[1] Goto, Y.; Ando, H.; Takamura, H.; Kadota, I.*; Tanaka, K.*

“Mono- and Bisphosphonylation of Aryl Chlorides via Phenothiazine Organophotoredox Catalysis” *Org. Lett.* **2026**, *28*, 147–151.

【招待講演】

[1] 「含硫黄有機フォトレドックス触媒を利用した光触媒反応の開発」

田中健太, 2025 年日本化学会中国四国支部大会 徳島文理大学

[2] 「未開拓の酸化還元電位を活用する 有機フォトレドックス触媒反応の開発」

田中健太, 第 39 回 若手化学者のための化学道場 2025 年 9 月 26 日

[3] 「Moderately Oxidizing Thioxanthylum Organophotoredox Catalyzed Radical Cation Cycloaddition Reactions」 Kenta Tanaka, The 105th CSJ Annual Meeting (2025), Kansai University, March, 2025.

【学会発表】

[1] 「Strongly Reducing Helical Phenothiazines for Photoredox Cross-Coupling Reaction of Aryl Chlorides」 Kenta Tanaka, Gotoh Yuta, Oishi Masato, Hiroyoshi Takamura, Isao Kadota, Pacificchem, Hawaii Convention Center, America Honolulu, December 14–December 20, 2025.

[2] 「ハロゲン化アリールを用いた光触媒による 炭素-炭素結合形成反応」大石誠人、田中健太、高村浩由、門田功 2025 年日本化学会中国四国支部大会 徳島文理大学, 2025 年 11 月 23 日

[3] 「有機硫黄フォトレドックス触媒を用いた 塩化アリールのホスホン酸エステル化反応」

後藤優大、田中健太、高村浩由、門田功 2025 年日本化学会中国四国支部大会 徳島文理大学, 2025 年 11 月 23 日

[4] 「有機硫黄光触媒を利用した塩化アリールの一電子還元による炭素-炭素結合形成反応」

大石誠人、田中健太、高村浩由、門田功 第 49 回有機電子移動化学討論会 2025 年 6 月 26 日 東京電気通信大学

[5] 「有機硫黄光触媒による塩化アリールの一電子還元を鍵とするホスホン酸エステル化反

応」後藤優大、田中健太、高村浩由、門田功 第 49 回有機電子移動化学討論会、東京電気通信大学、2025 年 6 月 26 日

[6] 「有機フォトレドックス触媒を用いた塩化アリールの一電子還元による炭素-炭素結合形成反応の開発」大石誠人、田中健太、高村浩由、門田功 第 39 回 若手化学者のための化学道場, にぎたつ会館, 2025 年 9 月 26 日

[7] 「有機硫黄光触媒による塩化アリールの一電子還元を鍵とするホスホン酸エステル化反応の開発」後藤優大、田中健太、高村浩由、門田功第 39 回 若手化学者のための化学道場, にぎたつ会館, 2025 年 9 月 26 日