

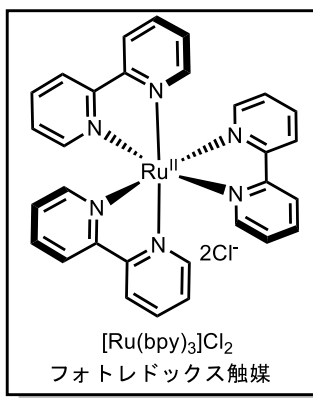
安価で安定な有機光触媒を利用した 光触媒反応の開発

岡山大学 学術研究院先鋭研究領域
助教 田中 健太

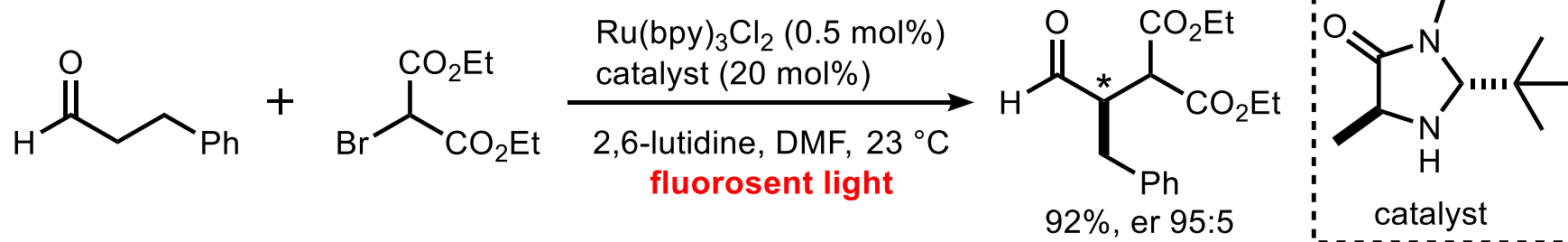
2025年7月15日

フォトレドックス触媒

可視光領域に吸収帯を有し、太陽光やLEDランプ等を光源に一電子酸化還元反応を触媒することができる光触媒



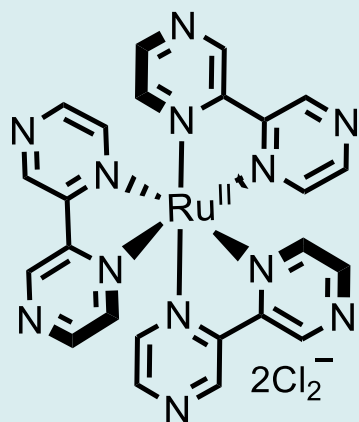
- ✓ 創薬分野
- ✓ 機能性材料分野
- ✓ エネルギー分野
- ✓ 地球環境分野



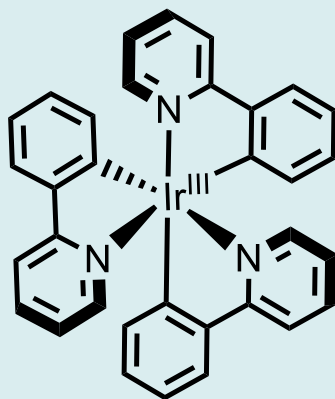
Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2021
D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan *Science* **2008**, 322, 77.

従来技術とその問題点

金属光触媒



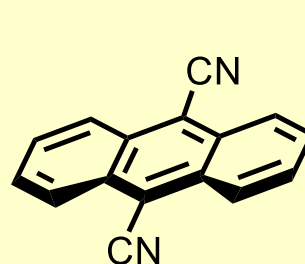
$[Ru(bpz)_3]Cl_2$
1g: 28,800円



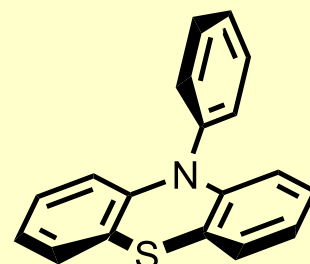
fac-Ir(ppy)₃
1g: 134,400円

- ✓ 高価
- ✓ 重金属の使用
- ✓ 毒性

有機光触媒



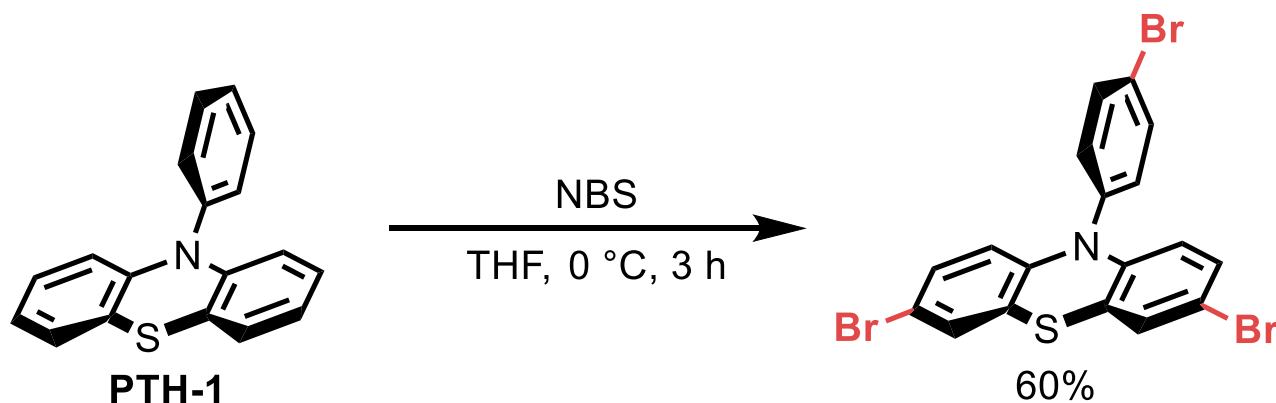
DCA
1g: 4,300円



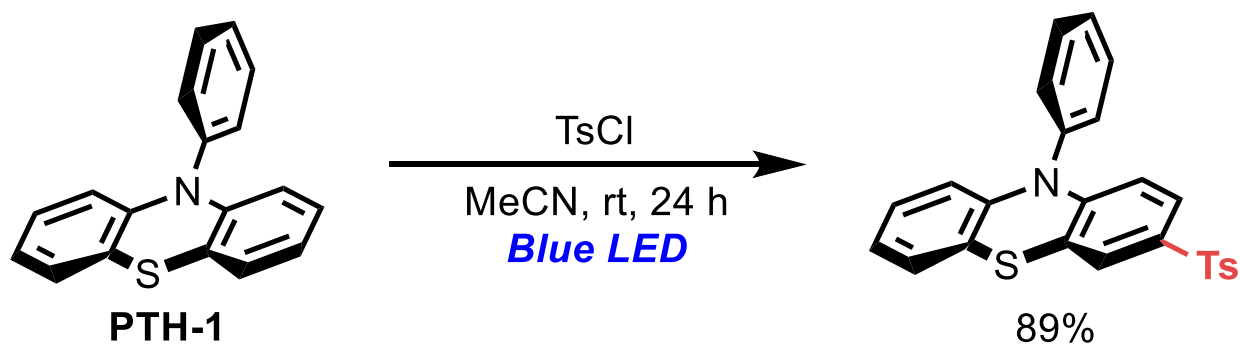
PTH
1g: 10,600円

- ✓ 安価
- ✓ 大量合成が可能
- ✓ 構造のチューニングが容易

従来技術とその問題点



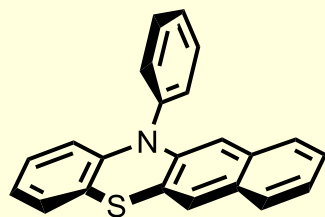
Jiménez-Almarza, A. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 16258.



Liu, J. *et al. Green Chem.* **2023**, 25, 3847.

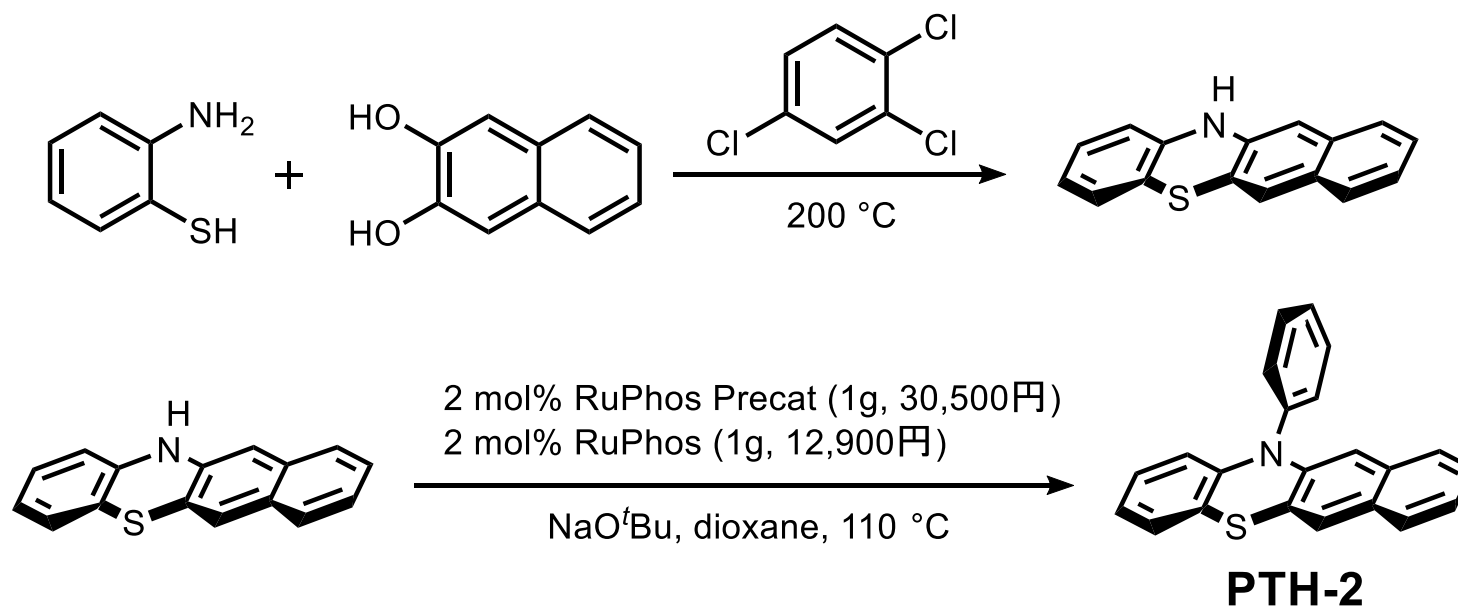
☑有機光触媒は反応系中で分解しやすい

従来技術とその問題点



PTH-2

東京化成工業株式会社で販売
1g 27,800円

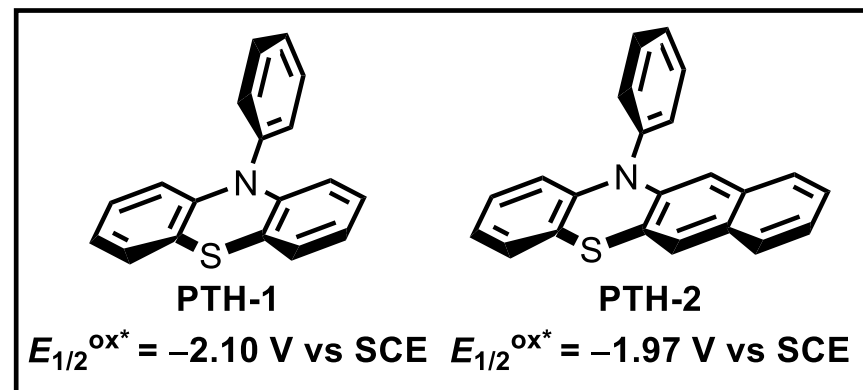
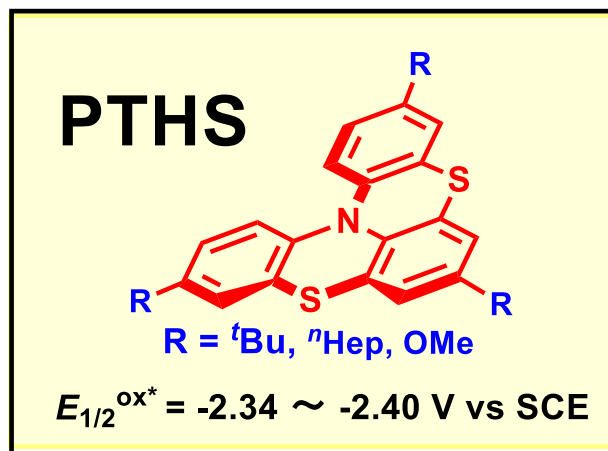
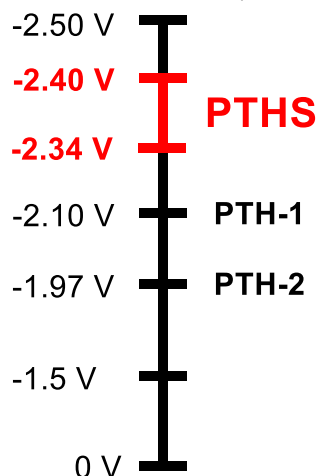


Dadashi-Silab, S. et. al. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5972.

☑2段階を経由する金属触媒を用いた高温条件の合成手法

新技術の特徴・従来技術との比較

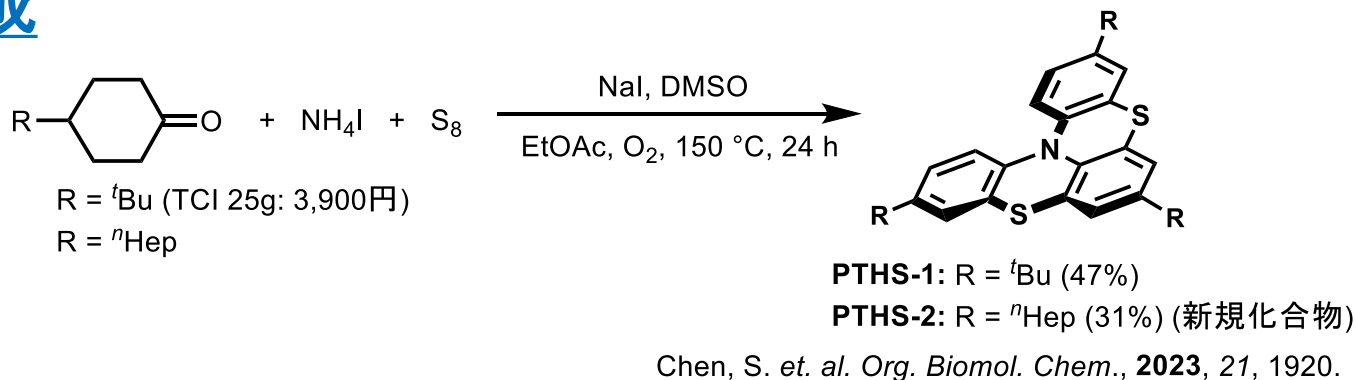
励起酸化電位 (V vs SCE)



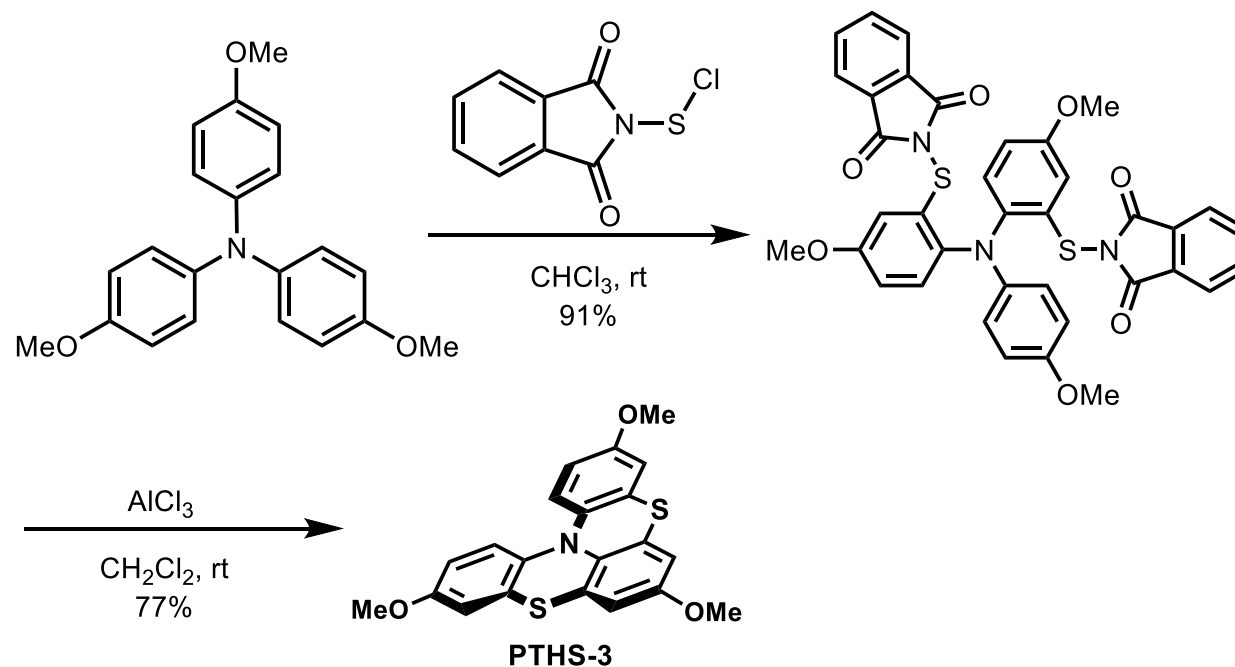
- ① 1～2段階で安価な原料から合成が可能なフォトレドックス触媒
- ② 安定性に優れた有機フォトレドックス触媒
- ③ 還元力が他のフェノチアジン触媒よりも高いため、多様な光触媒反応に利用可能

新技術の特徴・従来技術との比較

一段階合成



二段階合成

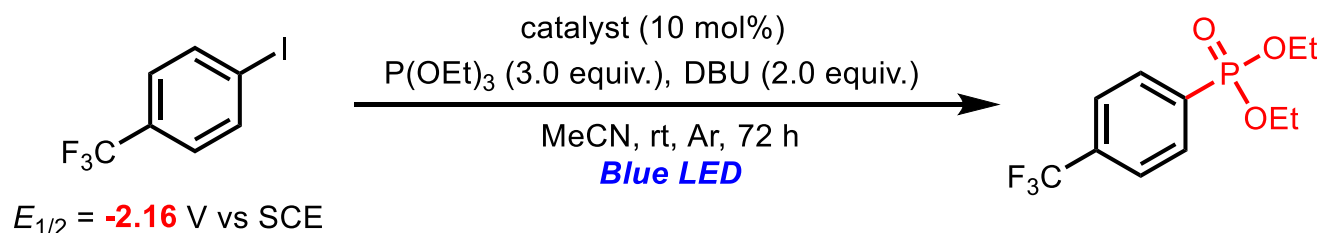


Lamanna, G. *et. al. Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5747.

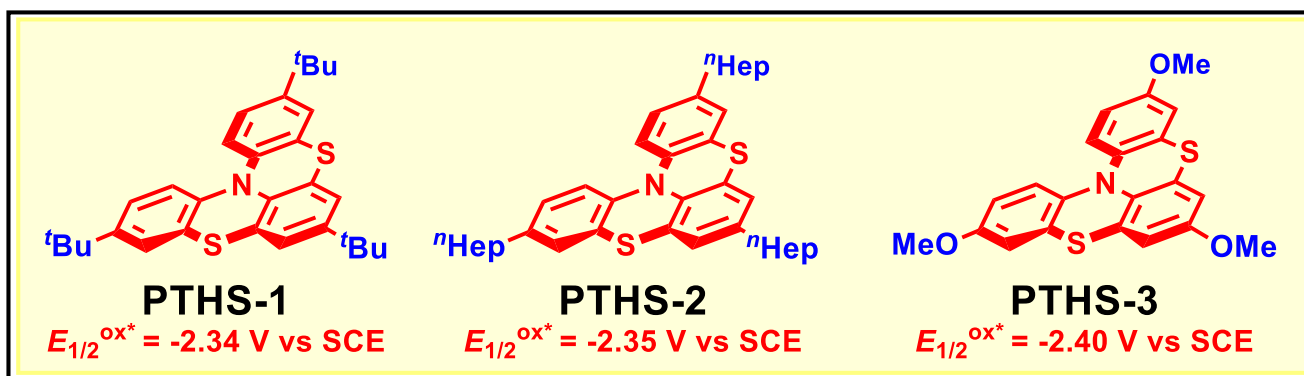
新技術の特徴・従来技術との比較

PTHSを用いたフォトレドックス触媒反応

(1) 応用例① (ヨウ化アリールのリン酸エステル化反応)



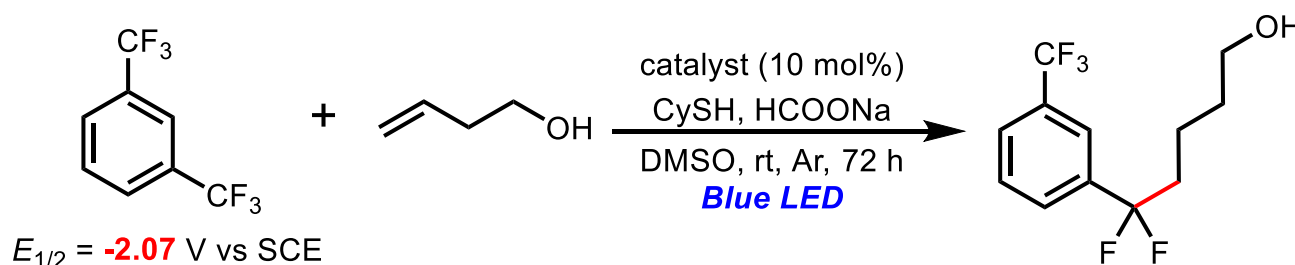
entry	catalyst	yield (%)
1	PTHS-1	77
2	PTHS-2	78
3	PTHS-3	78



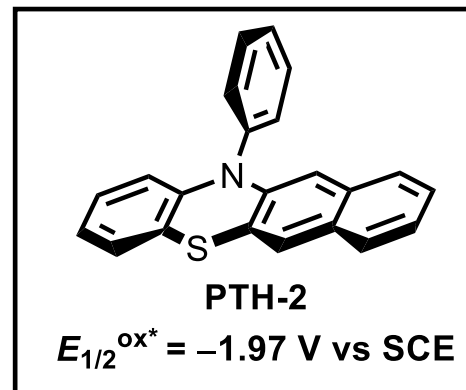
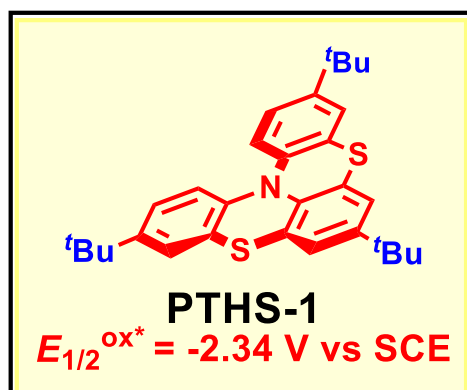
PTHS触媒は還元することが難しい基質に対しても適応可能

新技術の特徴・従来技術との比較

(2) 応用例② (トリフルオロメチルベンゼンのジフルオロアルキル化反応)



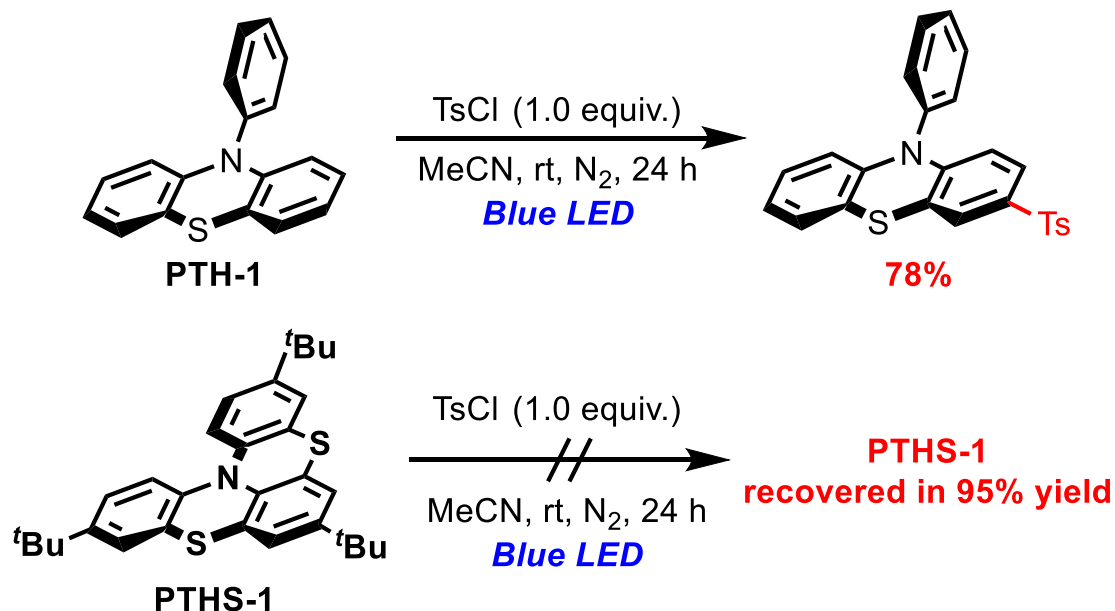
entry	catalyst	yield (%)
1	PTHS-1	83
2	PTH-2	trace



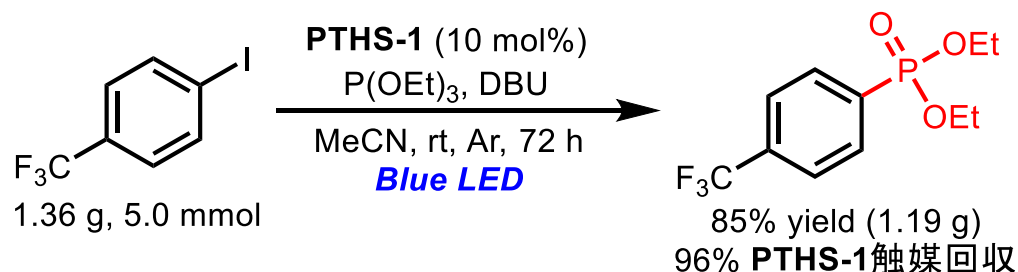
還元力が高いPTHS-1触媒を用いた際に円滑に反応が進行

新技術の特徴・従来技術との比較

PTHSの安定性



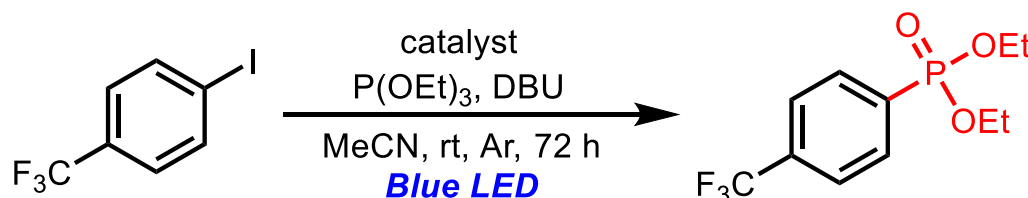
窒素原子のパラ位を^tBu基で保護しているため安定性に優れた触媒



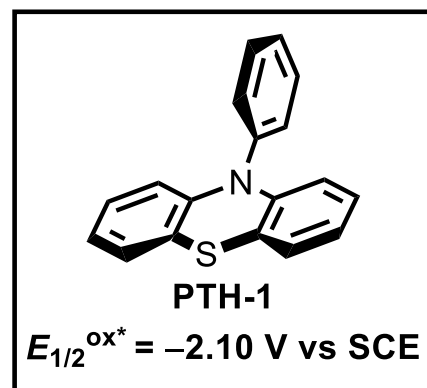
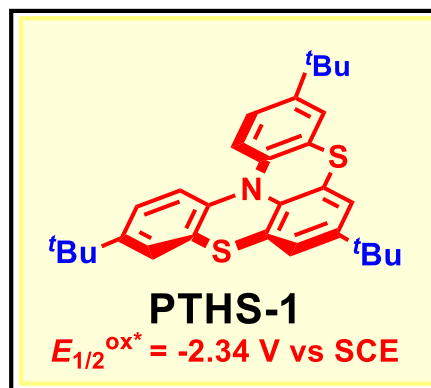
大量合成にも適応可能であり、高い触媒の回収率

新技術の特徴・従来技術との比較

PTHSのリサイクル検討



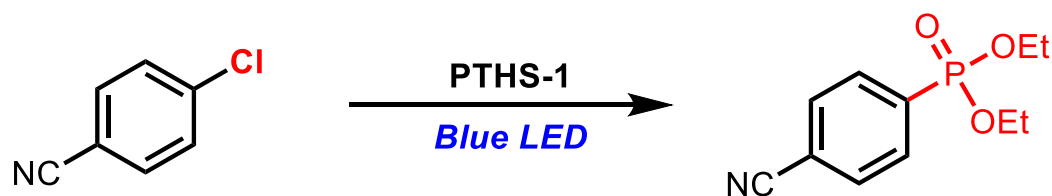
Run	PTHS-1	PTH-1
1	77%	54%
2	78%	32%
3	75%	23%
4	79%	9%



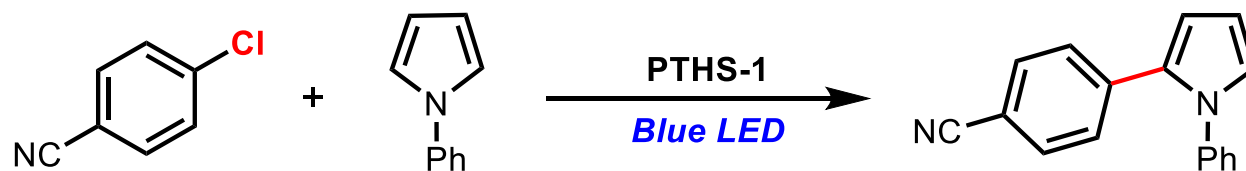
窒素原子のパラ位を^tBu基で保護しているため安定性に優れた触媒

新技術の特徴・従来技術との比較

PTHSの新規光反応の開発



還元することが難しいClも反応が円滑に進行



C-C結合形成反応に適応可能であるため、機能性材料合成や創薬にも期待

想定される用途と実用化に向けた課題

用途

- ① 機能性材料・医薬農薬品などの合成に用いる光触媒反応の開発
 - 安価なPTHS触媒を利用した既存反応の代替手法の開発
 - 新規合成ルートの開発
- ② 試薬としての販売

課題

- 工業的スケールでの効率的製造法の確立
- 合成ターゲットの選定と反応条件の最適化によるコストパフォーマンスの検討

企業への期待

- ・PTHS触媒を利用した光触媒反応をはじめとした多様な共同研究
- ・今後光触媒を共同で開発または特許出願していただける企業
- ・PTHS触媒を試薬販売していただける企業

企業への貢献、PRポイント

- ・ 本技術は従来の光触媒では難しかった多様な光触媒反応を進行させることが期待できる技術
- ・ 反応の進行を光のON・OFFで制御できるため、工業スケールに応用した際にも高い安全性
- ・ 共同研究による技術指導、サンプル提供に対応可能
- ・ 本技術に限らず、光触媒の開発や光反応の開発、各種測定・解析の共同研究や技術指導による連携が可能

本技術に関する知的財産権

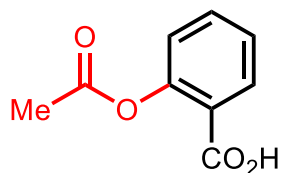
発明の名称：有機光触媒及びその製造方法

出願番号 : 特願2024-014841
PCT/JP2025/3138

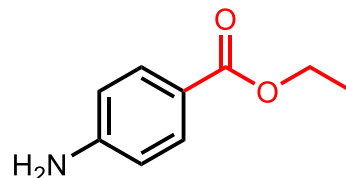
出願人 : 国立大学法人 岡山大学

発明者 : 田中 健太、安藤 早春

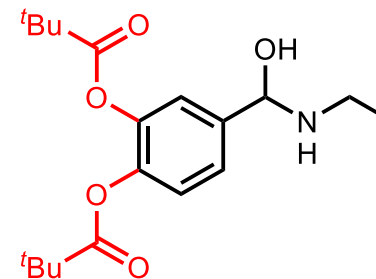
エステル・ラクトン



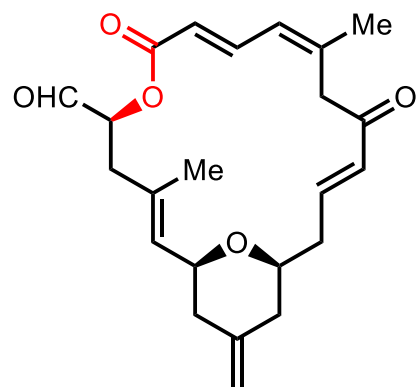
Aspirin
解熱鎮痛剤



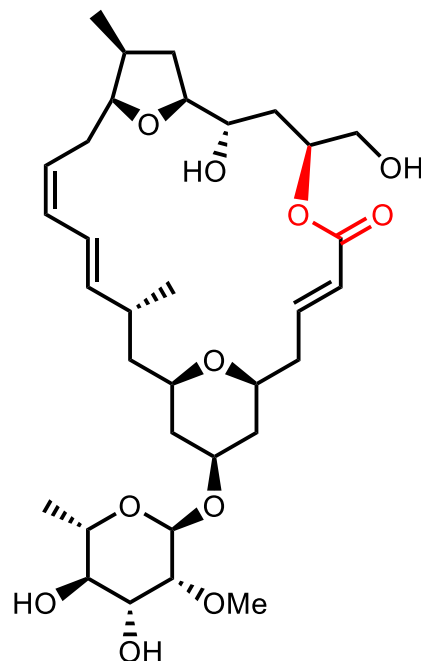
Benzocaine
局所麻酔薬



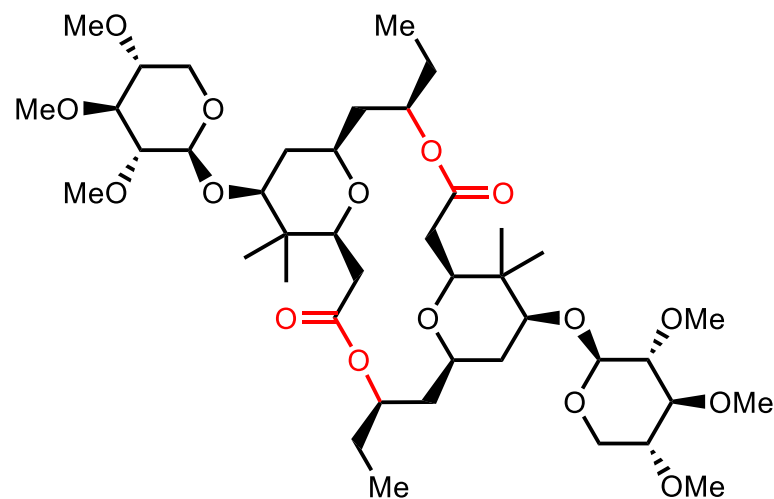
Dipivefrine
散瞳薬



(-)-Dactylolide
抗がん作用

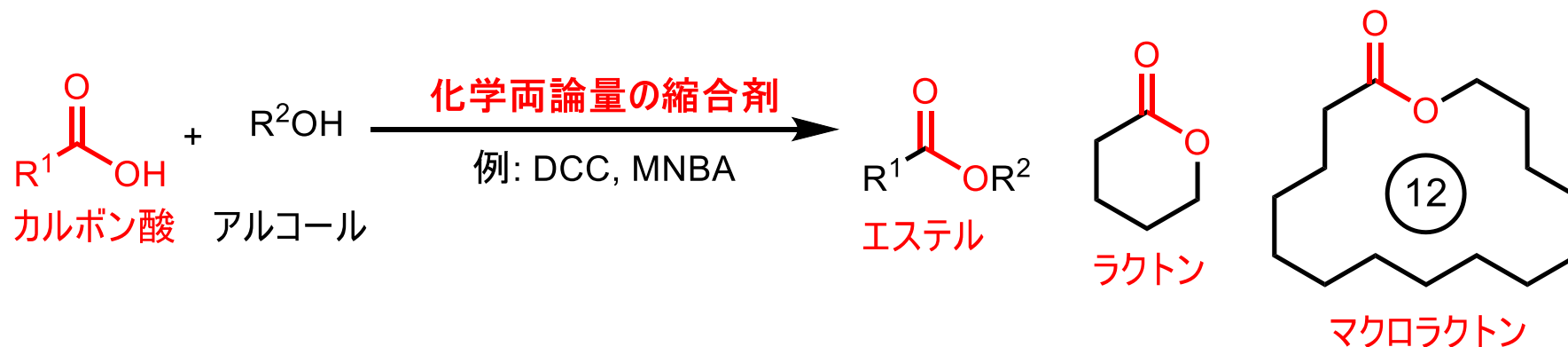


Mandelalide A
抗がん作用



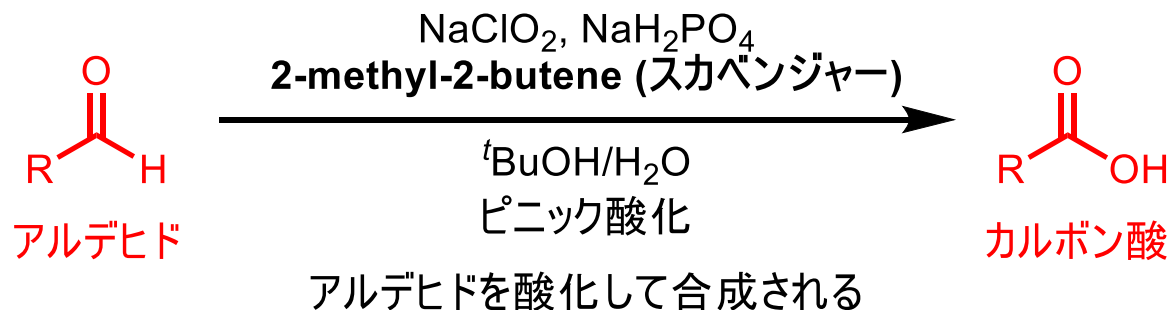
Cyanolide A
軟体動物駆除作用

エステル・ラク톤の合成法



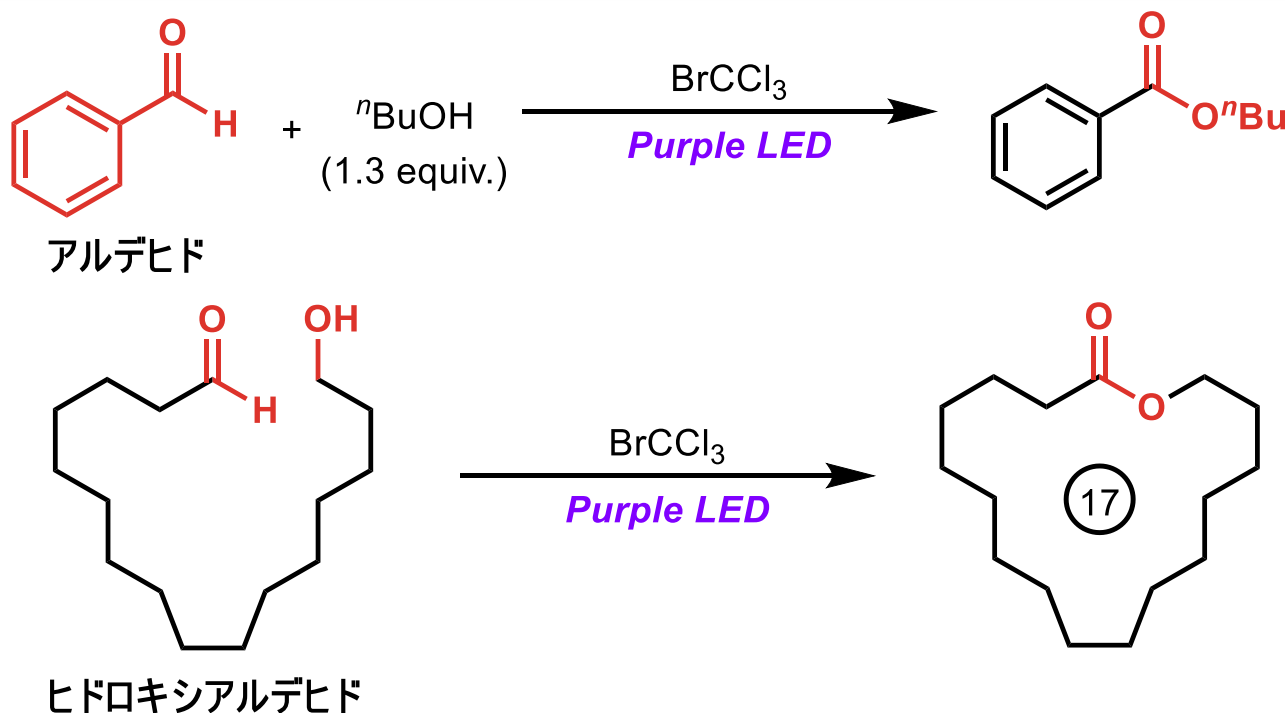
I. Shiina et. al. *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 7535.

M. Yamaguchi et. al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1989.



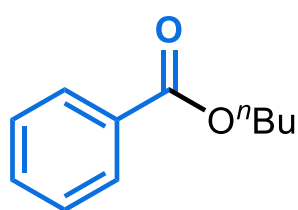
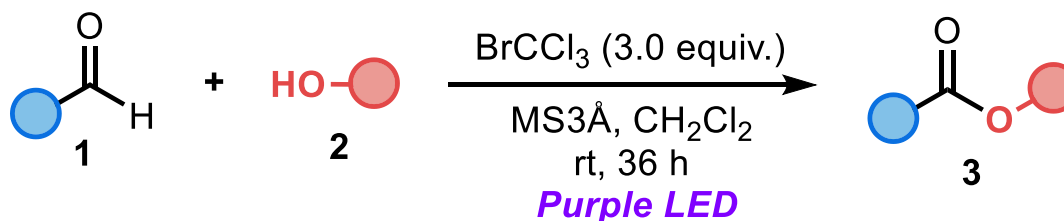
- ☑ 化学量論量の縮合剤の使用(→廃棄物となる)
- ☑ カルボン酸への誘導化が必要(→合成ステップの増加)

新規光エステル・ラクトン化反応の開発

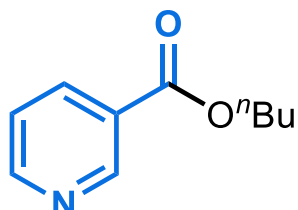


- ① 安価な(ヒドロキシ)アルデヒドを原料として1段階でエステル・ラクトンを合成
- ② 化学量論量の縮合剤を使用せず光エネルギーと臭素化剤を使用した新しいエステル・ラクトン化反応
- ③ 反応の進行を光のON・OFFで制御できるため高い安全性

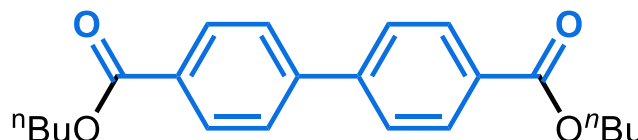
光エステル化反応



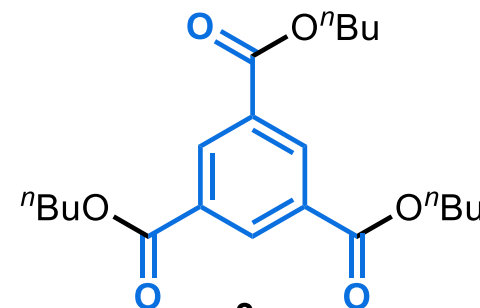
86%



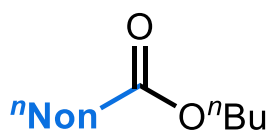
70%



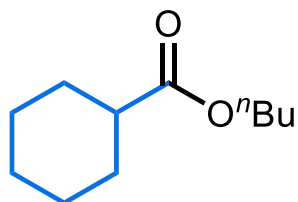
63%



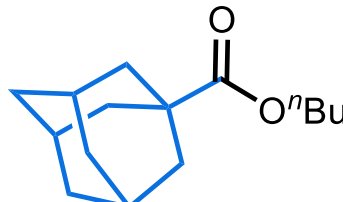
54%



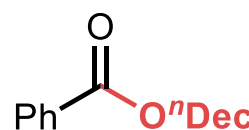
96%



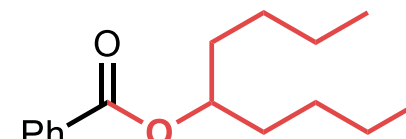
82%



97%



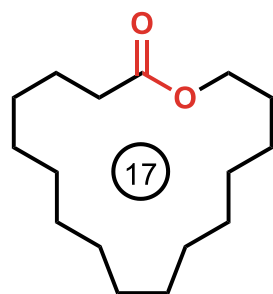
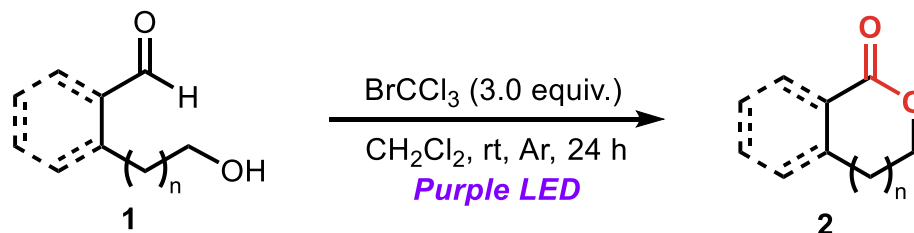
97%



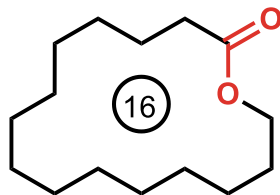
82%

芳香族・脂肪族アルデヒドを原料に使用することが可能

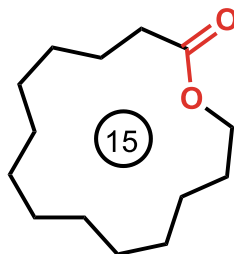
光ラクトン化反応



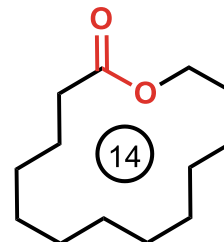
2a
24 h, 74%



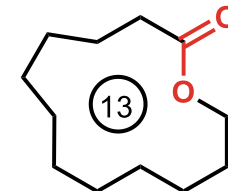
2b
24 h, 65%



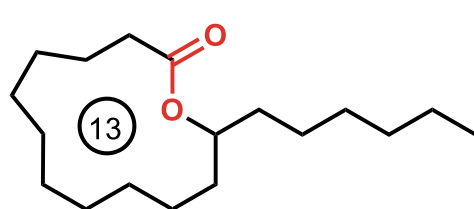
2d
24 h, 60%



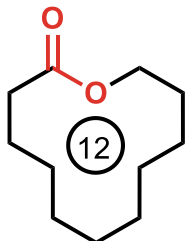
2e
24 h, 60%



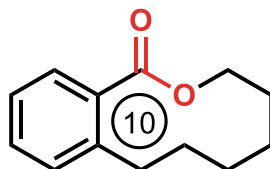
2f
10 h, 54%^b



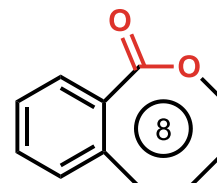
2g
7.5 h, 39%



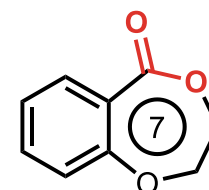
2h
24 h, 78%



2j
24 h, 84%



2l
9 h, 96%^b



2n
24 h, 39%

多様な環員数を有する(マクロ)ラクトンを合成することが可能

想定される用途と実用化に向けた課題

用途

エステル・ラクトン構造を有する医薬品・機能性材料などの合成

- ・ カルボン酸、縮合剤を利用した既存反応の代替手法の開発
- ・ 新規合成ルートの開発

課題

- ・ 工業的スケールでの効率的製造法の確立
- ・ 高濃度条件での合成法の開発（現在1～5mM）
- ・ 合成ターゲットの選定と反応条件の最適化によるコストパフォーマンスの検討

企業への期待

- ・本反応を基盤した医農薬品・機能性材料などの合成をはじめとする多様な共同研究
- ・今後、アミドやマクロラクタムをはじめとした他のカルボニル化合物の合成や新規マクロラクトン化反応を共同で開発または特許出願していただける企業

本技術に関する知的財産権

発明の名称：光エネルギーを利用したカルボニル
化合物の製造方法

出願番号 : 特願2024-40566
PCT/JP2025/9339

出願人 : 国立大学法人 岡山大学

発明者 : 田中 健太、安藤 早春

お問い合わせ先

岡山大学
研究・イノベーション共創機構
知的財産本部

TEL: 086-251-8417

e-mail: chizai@okayama-u.ac.jp

H P : <https://www.orzd.okayama-u.ac.jp/>