

陰イオンに着目した光触媒の設計戦略 低濃度でも効率よく、分子を”見分けて”機能する新しい光触媒の開発

ポイント

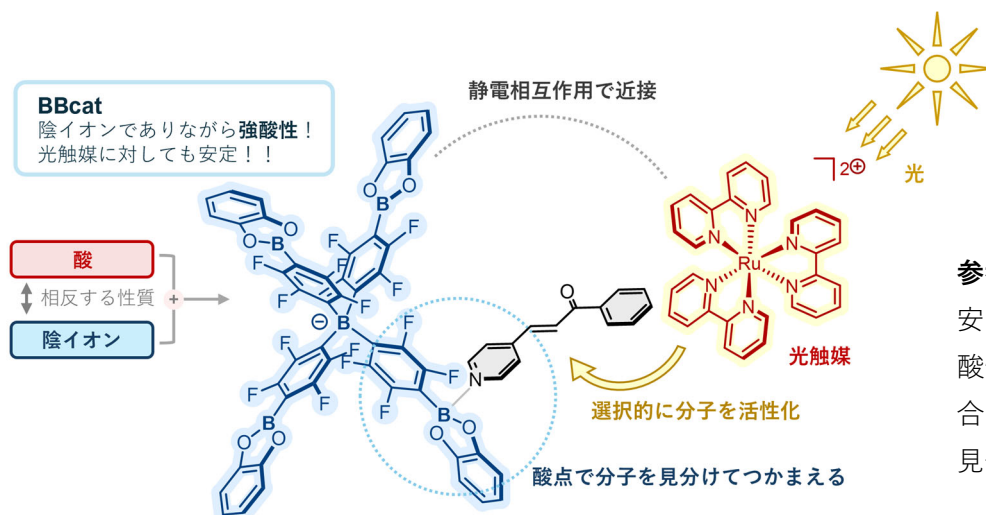
- ① 光を効率よく化学反応のエネルギーとして利用するためには、光を吸収する色素と反応基質(※1)とのエネルギーの受け渡しを効率よく行う必要がありますが、従来の触媒では統計的な分子衝突によってエネルギーの移動が起こるため非効率でした。
- ② 光を吸収する陽イオン(※2)性色素分子そのものではなく、対イオン(※3)に着目し、反応基質中の窒素原子と相互作用する部分構造を導入することにより、反応基質を捕捉して色素に近づける新たなイオン性の光触媒を開発しました。
- ③ 今回開発した触媒を用いると反応する分子の濃度を低下させても高い反応速度を維持しました。光触媒の往年の課題である濃度が低下すると反応が著しく遅くなることを解決しました。

概要

化石資源の燃焼によって得られる熱エネルギーに替えて、光をエネルギー源として用いる化学反応は、環境にやさしいクリーンな反応として注目を集めています。こうした反応においては、光を吸収して反応する分子にエネルギーを渡す”光触媒”が不可欠です。正電荷をもつ色素が光触媒として用いられていますが、その対イオンである陰イオン(※2)は多くの場合、触媒作用には関わりません。これは、陰イオンが本質的に電子を余剰に含んだ塩基(※4)としての性質を持つため、多くの有機化合物に含まれる窒素原子や酸素原子と電子反発を起こすためです。

東京大学大学院工学系研究科 萬代遼 博士課程学生（研究当時）、九州大学工学部 大山優理 学部学生、同大学院工学研究院 岩崎孝紀 教授、東京大学大学院工学系研究科 野崎京子 教授の研究グループは、酸性(= 電子を受け取る性質)と負電荷という相反する性質を持ちながらも安定に存在する陰イオン **BBcat** を陽イオン性の色素と組み合わせることで、イオン対が協働的に働く光触媒系を実現しました。**BBcat** は塩基性を持つ分子を捕捉し、光触媒の近くに保持することで、光触媒から反応分子へのエネルギー移動が効率的に進むことが分かりました。実際に、異なる分子が共存する競争反応では、**BBcat** が窒素原子を含む分子を選択的に認識することで、生成物の優先順位が逆転しました。加えて、**BBcat** を用いた触媒は、反応する分子の濃度を低下させても高い反応速度を維持しました。これは、濃度が低下すると反応が著しく遅くなるという光触媒の往年の問題を解決する一手になると考えられます。

なお、本研究成果は日本時間 10 月 22 日（木）午後 7 時（日本時間）に英国王立化学会誌「Chemical Science」のオンライン版で公開されました。



参考図：

安定な陰イオンでありながら強い酸性を示す **BBcat** と光触媒を組み合わせることで、光触媒に分子を見分ける能力を付与

【研究の背景と経緯】

光反応は、太陽光などのクリーンエネルギーを利用して、通常の熱反応では進行しにくい化学反応を実現できる手法として現在の有機合成に不可欠なツールです。光反応の鍵を握るのは”光触媒”であり、ほとんどの有機化合物は可視光(※5)を吸収することができないため、代わりに光を吸収し分子にエネルギーを渡す色素分子を光触媒として用いる必要があります。しかしながら、均一な溶液中で働く光触媒は、濃度を下げると活性が大きく下がるという普遍的な問題がありました。また、励起(※6)された光触媒はエネルギーを渡しやすい分子に優先的にエネルギーを渡していくことから、複数の分子が混ざった反応溶液においては狙った分子を見分け選択的に活性化するのは困難でした。

汎用の色素分子であるルテニウム錯体は正電荷を持つため、負電荷を有する陰イオンと静電相互作用により引かれ合います(図1左)。陰イオンに分子を見分けて捕捉する能力を付与することができれば上記の問題を解決できます。陰イオンは電子を余剰に含むため、教科書的には塩基(= 電子を与える性質をもつ物質)とされます。実際に、これまでの陰イオンによる分子の活性化では、その塩基性を利用して反応する分子から水素(※7)を引き抜く手法などが主に研究されてきました。しかし、強い塩基性を有する陰イオンは光触媒の活性を低下させるほか、多くの有機化合物に含まれる窒素原子や酸素原子と電子反発を起こすため相互作用の形成が難しく、また望まない副生成物を与えることが問題になっていました。

これに対し、酸性を持つ陰イオンを正電荷持つルテニウム錯体をと組み合わせれば、塩基性を持つ分子を選択的に認識し、光触媒の近傍へ集めることができると研究グループは考えました(図1右)。陰イオンは一般に塩基性を持つため、「負電荷を持ちながら強い酸性を示す」分子の設計は困難であり、光反応において陰イオンが酸(※4)として機能する報告例はありません。研究グループはこれまでに、安定性を備えながら強い酸性を示す陰イオン **BBcat** を開発しています。今回、この **BBcat** を、ルテニウム錯体の対イオンとして組み込むことで、光触媒の新しい分子認識機構を構築しました。

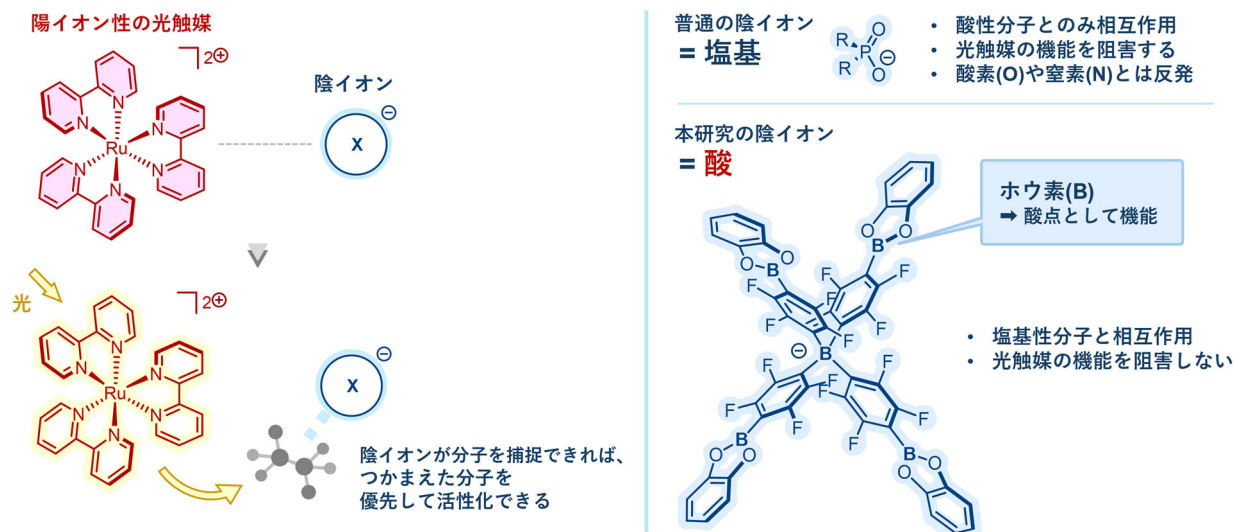


図1. 光触媒の陰イオンに注目した設計

< 参考 >

雑誌名: Angewandte Chemie International Edition

題 名: Stable Yet Strongly Lewis-Acidic Anions Enabling Cooperative Catalysis with Cationic Transition-Metal Complexes

著者名: Ryo Mandai, Takanori Iwasaki*, Kyoko Nozaki*

DOI: 10.1002/anie.202503322

URL: <https://doi.org/10.1002/anie.202503322>

東京大学プレスリリース: <https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2025-07-03-001>

【研究の内容と成果】

東京大学大学院工学系研究科 萬代遼 博士課程学生（研究当時、現北海道大学大学院工学研究院特任助教）、九州大学工学部 大山優理 学部学生、九州大学大学院工学研究院 岩崎孝紀 教授、東京大学大学院工学系研究科 野崎京子 教授の研究グループは、酸性の陰イオン **BBcat** と正電荷を持つルテニウム錯体を組み合わせた光触媒を合成し、その光物性と安定性を調べました。450 nm の光を照射した際、**BBcat** による光触媒の望ましくない消光は見られず、従来の光触媒とほぼ同じ発光波長を示しました。また、光照射後も NMR(※8)スペクトルに大きな変化は見られず、光安定性も確認されました。

次に、塩基性のピリジル基を持つ分子 **1a** とスチレン(**2**) (図2の太字の番号の上に化学構造式を示しています) の光[2+2]環化付加反応を調べたところ、**BBcat** を対イオンに有する光触媒を用いた場合には76%の収率で目的生成物 **3a** が得られました (図2左、濃い色の棒グラフ)。一方、同じルテニウム錯体に酸性機能を持たない陰イオンを組み合わせた従来の光触媒では24%にとどまり、**BBcat** によって反応が大幅に促進されたことが分かります。従来の光触媒に酸を別途添加した場合でも **3a** の収率は41%にとどまることから、**BBcat** が陰イオンであることが今回の高い活性に重要であることが示唆されます。さらに、**1a** 0.050 M (M: モル濃度 mol/L) の希釈条件で同じ反応を行うと、従来の触媒では9%まで **3a** の収率が低下したのに対し、**BBcat** を有する光触媒では75%と高い収率を維持しました (図2左、薄い色の棒グラフ)。これは低濃度条件でも **BBcat** が分子 **1a** を強く捕捉して光触媒の近くに保持しておくことで光触媒から捕捉された **1a** に効率よくエネルギーが受け渡されたためと考えられます。

さらに、ピリジル基を持つ基質 **1a** と持たない基質 **1b** を競争させたところ、従来の光触媒ではピリジル基を持たない基質 **1b** の反応が優先したのに対し、**BBcat** ではピリジル基を持つ基質 **1a** の反応が優先しました (図2右)。この結果は、**BBcat** が塩基性を持つピリジル基の窒素原子を認識することで、基質を選択的に光触媒の近傍へ集めていることを示しています。

この分子認識機構は、NMR 滴定によっても確認されました。基質を加えると **BBcat** のホウ素に由来する NMR シグナルが変化し、**BBcat** が基質との相互作用に関与していることが示されました。また、光触媒の消光実験(※9)から、**BBcat** を持つ光触媒では塩基性基質に対するエネルギー移動が顕著に促進されました。基質へのエネルギー移動速度定数は $0.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達します。この速度定数は、理論的な最大速度 ($1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) に匹敵します。さらに、溶媒の極性を高めると **BBcat** による光触媒の発光消光および反応促進効果が低下しました。これらの結果から、**BBcat** が基質を捕捉するとともに、イオン対として光触媒の近傍に保持することで、分子間のエネルギー移動を効率化していると考えられます。

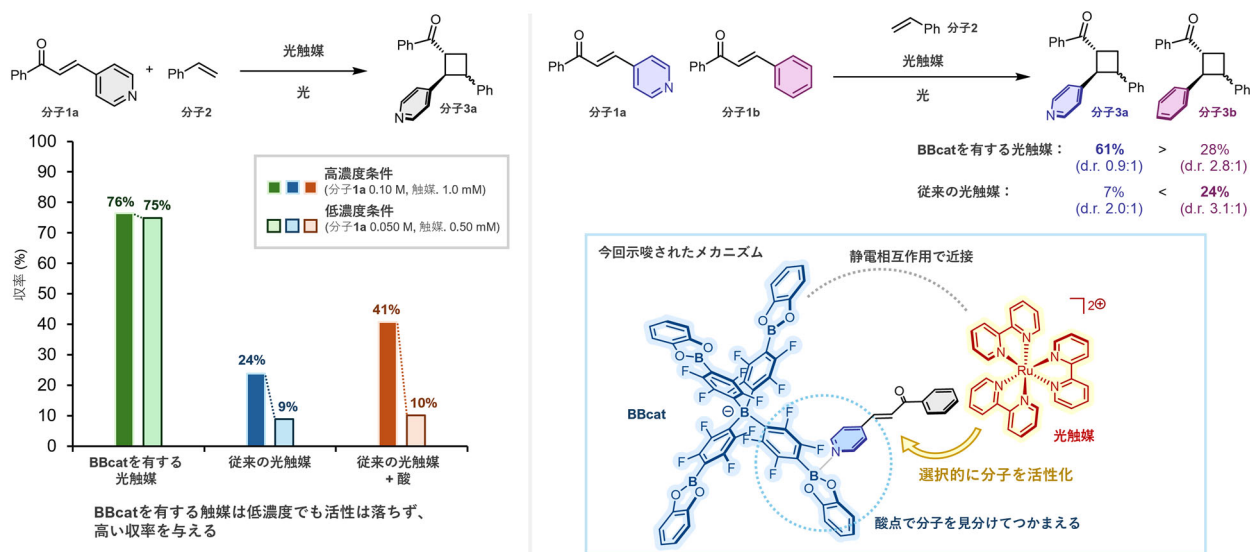


図2. 今回得られた結果と示唆されたメカニズム

【今後の展開】

本研究により、陰イオンに強い酸性を持たせることで、従来の「アニオン＝塩基」という枠組みを越えて、光触媒の対イオンそのものを基質認識部位として利用できることが示されました。**BBcat**は、その酸性に基づく選択的な分子認識と、イオン対による光触媒近傍への基質集積を同時に実現します。この設計概念は、希薄条件での光反応や、基質選択性を必要とする光触媒反応において、対イオンを分子認識点として活用する新しい触媒設計へ発展することが期待されます。

【用語解説】

(※1) 基質

…触媒において、触媒の作用を受けて化学反応を起こす分子のこと。今回は分子 **1a** とスチレン。

(※2) 陽イオン・陰イオン

…電子を失い正(+)の電荷を帯びた原子団を陽イオン、逆に電子を受け取って負電荷(-)を帯びた原子団を陰イオンと呼ぶ。有機溶媒中では陽イオンと陰イオンの間には静電的な相互作用が働き、互いにひかれあう。

(※3) 対イオン

…イオン性の化合物は陽イオン陰イオンから成るが、陽イオンから見た陰イオンを対イオンと呼ぶ。ここでは陽イオンが光触媒であり、**BBcat** はその対イオンとなる。

(※4) 酸・塩基

…化学物質のうち、電子を受け取る性質があるものを酸、電子を与える性質があるものを塩基と呼ぶ。電子を余剰に有する陰イオンは本質的に塩基性であり、酸性を示す陰イオンはその多くが不安定である。

(※5) 可視光

…電磁波のうち、人間の目が光として知覚できる範囲（波長約 380nm～780nm）の光。

(※6) 励起

…分子などが外部からエネルギーを与えられて、最も安定した低いエネルギー状態（基底状態）から、よりエネルギーの高い状態（励起状態）へ移行する現象のこと。今回は光触媒が光によって励起されることで高いエネルギーを持つようになり、分子にエネルギーに受け渡すことで活性化する。

(※7) 水素

…ここでは H^+ (プロトン)のこと。

(※8) NMR

…NMR（核磁気共鳴）とは、原子核に磁場を与えて電磁波を照射し、その吸収量を測定することで物質の構造を解析する手法。有機化合物の構造解析や分子間の相互作用の定量に用いられる。

(※9) 消光実験

…分子間でエネルギー移動がどの程度の速度で行っているか見積もる実験。実際には発光性物質にエネルギーを受け取る分子を加えていき、発光が弱まる（＝消光する）ならばその分子へのエネルギー移動が起きていることが分かる。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会（JSPS）の科学研究費助成事業（基盤研究（B）、課題番号：JP23H01955、JP24K26648）、文部科学省の学術変革領域研究（A）「デジタル化による高度精密有機合成の新展開（Digi-TOS）」（課題番号：JP22H05340、JP24H01061）および「化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学の創成（SReP）」（課題番号：JP25H02010）、特別研究員奨励費「ルイス酸性弱配位アニオンによる新規触媒作用の開拓（課題番号：JP23KJ0761）」ならびに公益財団法人木下記念事業団の助成を

受けて実施されました。

【論文情報】

掲載誌： *Chemical Science*

タイトル： A Lewis-Acidic Anion Enhances Energy Transfer from Excited Cationic Photocatalysts to Basic Substrates

著者名： Ryo Mandai, Yuri Oyama, Takanori Iwasaki * and Kyoko Nozaki *

DOI： 10.1039/D6SC06879K

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院工学研究院 教授 岩崎 孝紀（イワサキ タカノリ）

Mail： iwasaki@cstf.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL： 092-802-2130 FAX： 092-802-2139

Mail： koho@jimu.kyushu-u.ac.jp