

## 2020年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	<b>安定な有機ラジカル色素の合成と光レドックス触媒への応用</b>
キーワード	①有機色素、②光レドックス反応、③近赤外光の利用

### 研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	タニオカ マサル 谷岡 卓	所属等	愛知学院大学 薬学部 助教
プロフィール	岡山大学で博士（薬科学）の学位を取得後、東京大学での博士研究員を経たのち、現職。新奇な機能をもった有機分子の開発を行っています。特に近年は、人の目には見えない近赤外領域の光を利活用する有機分子の研究を行っています。		

### 1. 研究の概要

有機分子のラジカル状態を熱力学的に安定化させる「混合原子価状態」に着目し、新たな安定ラジカル色素を設計・創製する基礎研究を行った。また本研究では、開発した安定ラジカル色素を、これまで困難とされてきた近赤外領域の光を利用した光レドックス反応の触媒として適応した。

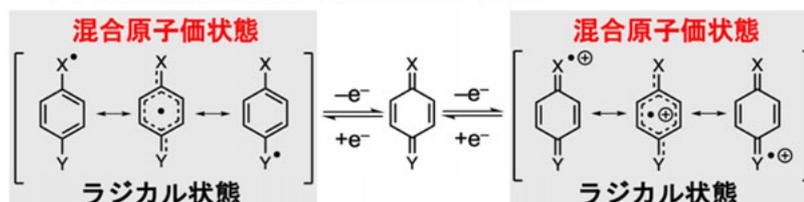
### 2. 研究の動機、目的

#### (1) 熱力学的に安定な有機ラジカル分子の創出

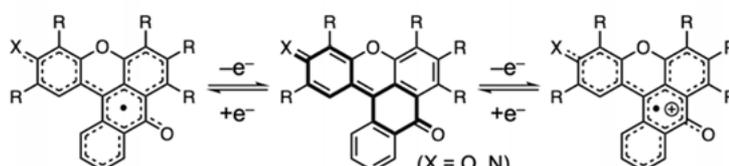
有機ラジカル分子は、分子内の不対電子に由来する磁性や導電性、長波長領域の光物性を有するため、MRI 造影剤や動的核分極 NMR、バイオイメージング用色素、半導体、ディスプレイなど様々な分野への応用が試みられている。一方で、不対電子に由来する高い反応性のためにラジカル分子は極めて不安定で分解しやすく、これまで物質科学への応用が限られてきた。そこで本研究では、不対電子の反応性を低下させ、ラジカルを熱力学的に安定化させる、「混合原子価状態」を取り入れた色素分子を新たに開発することを試みた（図 1）。

図 1. 混合原子価状態のイメージと研究対象の色素

→ X と Y が不対電子を授受できる場合、不対電子が分子内に非局在化し、ラジカル状態が熱力学的に安定化される（下図）



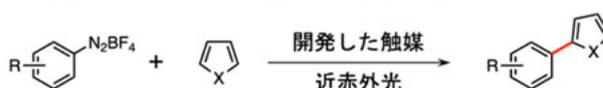
本研究の対象とした有機色素の構造



## (2) 光レドックス触媒への応用

新しい分子を創出することにとどまらず、創出した分子を利用して、新たな科学を切り開いていくことは、研究成果を社会に還元していく上で非常に重要である。そこで本研究では、創出した有機色素を光レドックス反応における触媒として応用することを試みた(図 2)。光レドックス反応とは、光エネルギーを吸収した触媒が反応基質に対して電子を授受することで進行する反応である。一方で、これまで汎用されている触媒は、紫外可視領域の光しか利用できないという制約があった。そこで、開発した有機色素を触媒とすることで、近赤外光を利用した光レドックス反応への応用を試みた。

図 2. 本研究で行った光レドックス反応



## 3. 研究の結果

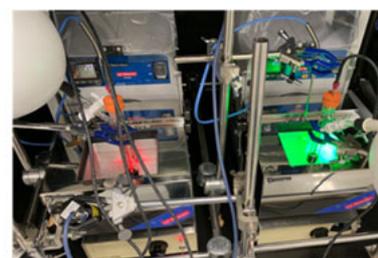
本研究では、混合原子価状態を形成可能な新規有機色素を開発し、近赤外光を利用可能な光レドックス反応の触媒としての応用に取り組んだ。その結果、以下の成果が得られた。

### (1) ラジカル状態でも安定な架橋エオシン Y (BEY) の創出

市販の光レドックス触媒であるエオシン Y を 160°C の濃硫酸中で反応させることで、混合原子価状態を形成可能な架橋エオシン Y (BEY) を合成することに成功した。BEY の分子構造は NMR や X 線結晶構造解析、MS などを利用して明らかにした。BEY は空気中での酸化還元反応を 10 回以上繰り返しても分解が起こらず、安定なラジカル状態を形成していることが示唆された。BEY の吸収スペクトルを測定した結果、ジメチルスルホキシド中で 700nm の近赤外域に吸収極大を示し、近赤外光を利用した光レドックス反応の触媒として利用できることが示唆された。

### (2) 近赤外光を利用した光レドックス反応の開発

BEY を光触媒とし、芳香族ジアゾニウム塩の光アリアル化反応に適応した(図 2)。その結果、BEY に近赤外光である 830nm の光を照射しても光レドックス反応が高効率で進行することがわかった。これは、従来の光レドックス触媒と比較して、より幅広い波長の光が利用できるという点において優れていると考えられる。また、BEY を光触媒とした光レドックス反応には、これまで適応が困難であった多環式炭化水素 (PAH) や可視領域の光を吸収する蛍光色素も利用できることがわかった。



開発した触媒 (BEY) を用いて光反応を行なっている様子

## 4. 研究者としてのこれからの展望

他の研究者の後追いにならない独創的な研究を行い、新しい化学の潮流を作れるような研究者を目指したい。例えば、本研究では近赤外光を利用できる光触媒を開発したが、近赤外光というのは生体の透過性に優れている。そこで現在、近赤外光を用い、生体内の病気の原因物質を光レドックス反応で直接破壊するという新たな治療法の検討を行っている。このように、これまで存在しなかった治療法の開発など、新たな化学の可能性を示せる研究者になりたいと考えている。

## 5. 社会 (寄付者) に対するメッセージ

今回、採択していただいたおかげで滞りなく研究を進めることができ、ご支援をいただいた皆様には心から感謝申し上げます。科学における基礎研究は、すぐに社会還元することは難しいですが、10 年後 20 年後の社会をよりよいものにするためには重要であると考えています。

一方で、本研究のような基礎的な研究が続けられるのは、多くの皆様に支えていただいているおかげですので、いつも感謝の気持ちを忘れず、社会的な責任感をもって今後も研究に邁進したいと思います。