



配布先:文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2026年2月3日

報道機関 各位

ジチオカーバメートラジカル触媒のデザイン ～三重項ビラジカルの新たな触媒機能を発見～

【本研究のポイント】

- ・ジチオカーバメート^{注1)}を構造基盤とした新しい分子性ラジカル触媒^{注2)}を開発
- ・励起三重項状態^{注3)}のビラジカル種^{注4)}が硫黄中心ラジカル触媒として機能
- ・アジリジン(窒素原子を含む3員環骨格)からアミノシクロペンタン(アミノ基を有する炭素5員環骨格)への原子効率の高い変換反応を実現

【研究概要】

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所(WPI-ITbM*)・大学院工学研究科の大井 貴史 教授、中島 翼 助教、川口 竜寛(博士後期課程学生)、塩田 祐里菜(博士前期課程学生)、花井 悠太郎(工学部学生)らの研究グループは、可視光を吸収して働く光触媒を活用して、適切な構造を持つジチオカーバメートの三重項励起状態を発生させ、相当するビラジカル種が新たな分子性ラジカル触媒として機能することを見出しました。

本触媒を用いることで、窒素原子を含む3員環骨格を持つビニルアジリジンの選択的な変換反応が進行し、生物活性化合物などに広く見られるアミノシクロペンタン(炭素5員環骨格)を効率的に合成することができます。

本研究の成功の鍵は、分子性触媒として利用されてこなかったジチオカーバメートの構造を工夫して適切な修飾を行い、望まない分解反応を抑制しながら硫黄中心ラジカル触媒としての機能を引き出したことにあります。また、反応機構を明らかにするために詳細な実験と計算科学による解析を併用し、励起三重項状態のビラジカルが支配的な触媒活性種であることを突き止めました。今後、触媒構造のさらなる修飾を行うことで、新反応の開発につながることが期待されます。

本研究成果は、2026年1月30日付米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」オンライン速報版に掲載されました。

【研究背景と内容】

ジチオカーバメートはチオカルボニル基($\text{C}=\text{S}$)の炭素原子に窒素原子と硫黄原子が結合した構造($\text{NC}(\text{=S})\text{S}$)を持つ化合物であり、チオカルボニル基の塩基性と窒素原子の電子供与性を活かし、金属錯体の配位子や保護殺菌剤などの農薬の主骨格として広く用いられています。また、それ自体が生物活性を有する化合物も報告されています。一方で、ジチオカーバメートのチオカルボニル基が反応性の高いラジカル種と結合をつくることに加え、炭素-硫黄結合は比較的弱く、容易に均等開裂を引き起こすことが知られています。こうした反応性は、RAFT(Radical Addition-Fragmentation Chain Transfer)重合と呼ばれる精密重合に巧みに利用されています。また、ジチオカーバメートから一電子を取り出すことで発生するラジカルカチオン^{注 5)}や、エネルギーの高い光を吸収して生成する励起状態の化学種は高い反応性を示し、重合反応や炭素-炭素結合の形成反応などに有効な反応剤として用いられてきました。

研究グループは、ジチオカーバメートの合成化学における有用性とラジカル種との親和性に関心を持ち、これまでほとんど注目されてこなかった分子性触媒としての可能性に着目しました。具体的には、上述したラジカルカチオンの反応剤としてではなく触媒としての機能開拓が、新たな分子変換反応の開発につながることを期待しました。

研究グループは、光レドックス触媒^{注 6)}と呼ばれる光エネルギーを化学反応のエネルギーに変換する技術を用い、青色 LED の照射下、ジチオカーバメートから発生させたラジカルカチオンが触媒として働くかを確認する過程で、炭素-硫黄結合の切断によって分解が起り、触媒機能が阻害されることを突き止めました(図 1 左)。そこで、分解を抑制し高い活性を獲得するための新たな触媒構造としてチアゾール-2-チオンと呼ばれるジチオカーバメートの類縁体が適しているのではないかと考えました(図 1 中央)。この分子骨格は、ジチオカーバメートの窒素原子と硫黄原子を炭素-炭素二重結合($\text{C}=\text{C}$)で架橋したものであり、より強固な炭素-硫黄結合を持つため分解による触媒の失活を回避できると想定しました。同時に、この分子から一電子を取り出すことで生じるラジカルカチオンは比較的安定なチアゾリウム環を有するため、スピン^{注 7)}が硫黄原子上に局在化し、触媒活性が大きく向上することが期待されました(図 1 右)。また、置換基 R^1 、 R^2 および R^3 を適切に選択することで、安定性や反応性を調整できると考えました。

触媒設計と当初の作業仮説

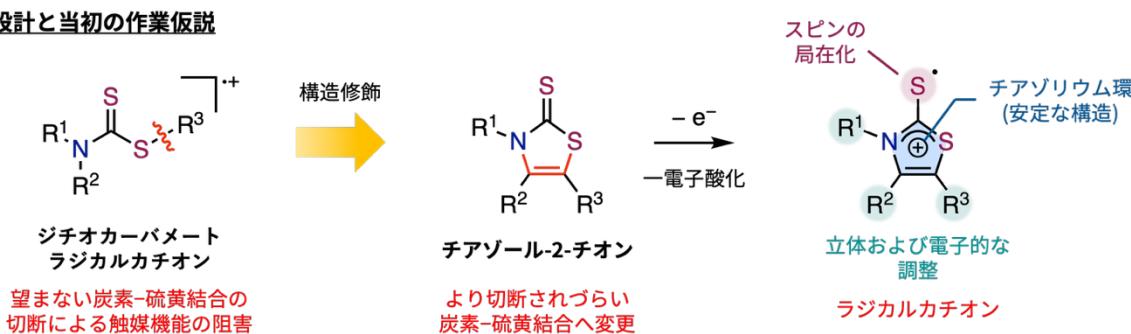


図 1

実際にさまざまな構造を有するチアゾール-2-チオンを合成し、触媒としての機能を評価したところ、窒素原子上(R^1)に嵩高い芳香族置換基、硫黄原子に隣接する炭素原子上(R^3)にフェニルケトン構造($C(=O)Ph$ 、O は酸素原子、Ph はベンゼン環)を導入した分子が高い反応性を示すことが分かりました(図 2 左)。一方で、触媒としての作用機序を理解するための実験を進めた結果、当初研究グループが想定していたラジカルカチオンの関与を支持する知見は得られませんでした。さらに詳細な実験による反応機構の解析と計算科学を利用した検証によって、光レドックス触媒からチアゾール-2-チオンへの三重項エネルギー移動^{注 8)}により励起三重項状態が形成され、一方のスピンが硫黄原子上に、もう一方は触媒構造全体に非局在化したビラジカル構造が高い触媒機能を発揮するための鍵であることを明らかにしました(図 2、中央および右)。

触媒機能の解明

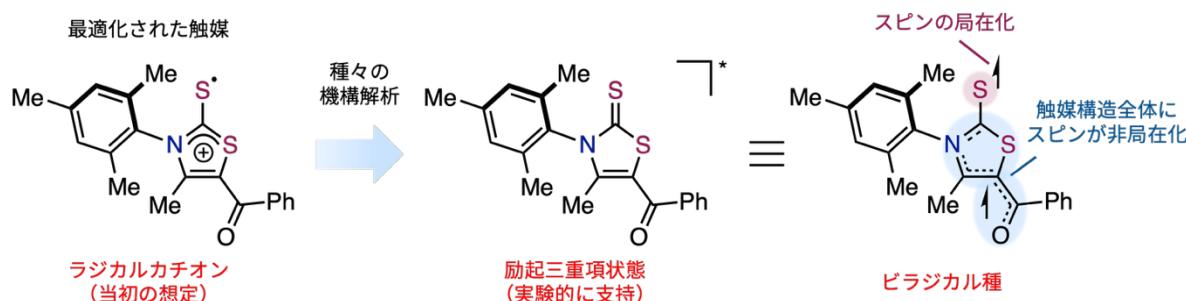


図 2

研究グループは、構造を最適化したチアゾール-2-チオンを触媒として、適切な光レドックス触媒とともに用いることで、青色 LED の照射下、ビニルアジリジンと呼ばれる窒素原子を含む3員環骨格をアミノシクロペンタンと呼ばれる窒素原子が置換した炭素5員環骨格へと効率的に変換できることを見出しました(図 3)。本反応で得られるアミノシクロペンタンは、さまざまな生物活性化合物に見られる構造であり、隣接する二つの炭素原子上に窒素置換基と $C=C$ 結合を有するため、分子構造のさらなる変換を容易に実施できます。また本反応は、原料を構成する原子がすべて生成物の構造に組み込まれるため、原子効率に優れた持続可能性の高い分子変換であると言えます。

ビニルアジリジンの触媒的な骨格再構築反応

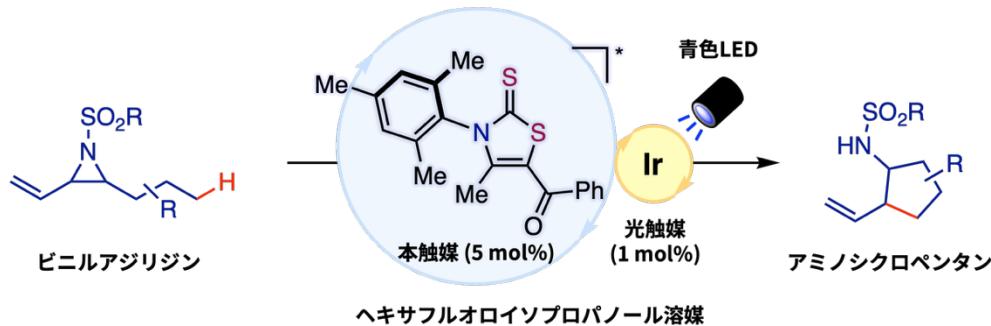


図 3

【成果の意義】

今回、研究グループは合成化学において幅広く利用されてきたジチオカーバメートのラジカル触媒としての新たな機能を開拓することに成功しました。また、励起三重項状態のビラジカルが触媒活性種として作用し、従来の基底状態のラジカル触媒とは異なる反応性を示すことを明らかにしたことから、今後多くの研究者を刺激し、さらなる新規分子変換反応の開発につながると期待されます。

【付記】

本研究は、主に日本学術振興会 科学研究費助成事業(学術変革領域 A)「炭素資源変換を革新するグリーン触媒科学」(2023~2027 年度)および(国際協働研究加速基金)「動的元素効果デザインによる未踏分子機能の探求」(2022~2029 年度)の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注1) ジチオカーバメート:

チオカルボニル C=S 構造に窒素原子と硫黄原子が結合した NC(=S)S 構造を持つ化合物群の総称(C は炭素原子、N は窒素原子、S は硫黄原子)。

注2) ラジカル触媒:

ラジカル(不対電子を有する反応性の高い化学種)としての性質を示しながら、分子変換反応を促進・媒介する触媒。

注3) 励起三重項状態:

基底状態の分子が光やエネルギーを吸収することで励起され、一重項励起状態から項間交差を経て生成するエネルギーの高い化学種。

注4) ビラジカル:

同一分子内に二つの平行なスピニンを有する化学種。

注5) ラジカルカチオン:

分子を構成する二つの電子のペアから一電子を取り除いた際に生じる、プラスの電荷をもつラジカル種。

注6) 光レドックス触媒:

光エネルギーを吸収して反応基質との電子の授受や反応基質へのエネルギーの附与が可能になる触媒。近年では、可視光を利用した手法が主流。

注7) スピニン:

電子が持つ量子力学的な角運動量。スピニンの状態により、分子の安定性や反応性が大きく変化する。

注8) 三重項エネルギー移動:

励起された三重項状態のドナー分子(今回の場合は光レドックス触媒)から基底状態のアクセプター分子(チアゾール-2-チオン)へとエネルギーが移動し、三重項励起状態のアクセプター分子を発生させる現象。

【論文情報】

雑誌名:Journal of the American Chemical Society

論文タイトル:Designer Dithiocarbamates as Radical Covalent Catalysts via Excited-State Triplet Biradicals: Application to Skeletal Reorganization of Vinylaziridines

著者:川口 竜寛、塩田 祐里菜、花井 悠太郎、中島 翼*、大井 貴史* (*は責任著者、下線は本学関係者)

DOI: 10.1021/jacs.5c20284

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c20284>

※【WPI-ITbMについて】(<http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp>)

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所(ITbM)は、2012年に文部科学省の世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の1つとして採択されました。WPI-ITbMでは、精緻にデザインされた機能をもつ分子(化合物)を用いて、これまで明らかにされていなかった生命機能の解明を目指すと共に、化学者と生物学者が隣り合わせになって融合研究を行うミックス・ラボ、ミックス・オフィスで化学と生物学の融合領域研究を展開しています。「ミックス」をキーワードに、人々の思考、生活、行動を劇的に変えるトランスフォーマティブ分子の発見と開発をおこない、社会が直面する環境問題、食料問題、医療技術の発展といった様々な課題に取り組んでいます。これまで 10 年間の取り組みが高く評価され、世界トップレベルの極めて高い研究水準と優れた研究環境にある研究拠点「WPI アカデミー」のメンバーに認定されました。



東海国立
大学機構
東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

