

赤色光エネルギーの効率的利用を指向した有機光触媒の開発と応用

岡山大学 異分野基礎科学研究所 助教

田中 健太

1. はじめに

近年の地球環境問題への世界的な取り組みとして「持続可能な開発目標 (SDGs)」を目指した活動が活発に展開されており、有機合成化学の分野においても環境に対する負荷を軽減する新たな合成プロセスの開発が試みられている。可視光を光源とすることのできる光触媒反応はクリーンで持続可能な化学プロセスに応じる新戦略の1つであり注目を集めている。その一方で、現在報告されている光触媒反応は紫外領域に近くエネルギーの大きい短波長側の可視光である紫～青色光(波長 380-490nm)を光源として使用しており、低いエネルギー効率が課題となっている。太陽から地球に降り注ぐ光は長波長側の可視光が高い強度を有する波長域であることから、長波長側の波長領域の可視光を吸収することのできる光触媒を開発することは、効率的な太陽光エネルギーの活用に基づく持続可能な社会の実現のために欠かすことのできない研究課題である。

このような背景から、長波長側の可視光である赤色光(波長 620-780nm)を光源として利用することのできる新規有機光触媒(図1, TXTS)の開発と有機 EL 材料合成への応用を目的として研究を行った。

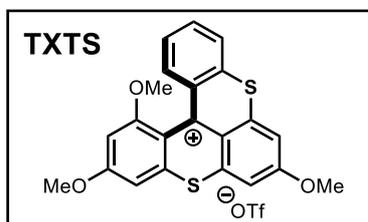


図1 申請者が新たに設計した有機光触媒(TXTS)

2. 新規有機光レドックス触媒(TXTS)の合成

申請者はこれまでに申請者は可視光の中でも長波長側の光である緑色光を光源とする新しい有機光触媒(TXT)の開発に成功している(図2)。³⁾この触媒はチオエーテルを基質とした安息香酸誘導体の Friedel-Crafts 反応により合成することができる。

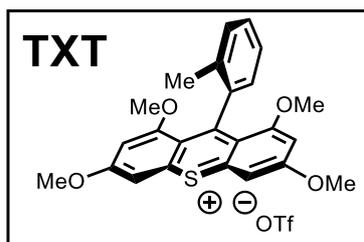


図2 申請者がこれまでに開発した有機光触媒(TXT)

この合成法を基盤とし、本研究ではチオエーテルの反応相手としてチオサリチル酸のようなカルボン酸のオルト位に水酸基を有する基質を用いることにより、新規有機光触媒(TXTS)が合成できるものと考えた。即ち、まず Friedel-Crafts 反応によりチオキサンチリウム塩が生成した後にメトキシ基の脱離を伴う S_NAr 反応により螺旋構造を特徴とする含硫黄ヘリセニウムイオン有機光触媒(TXTS)が得られると考えた(図 3)。

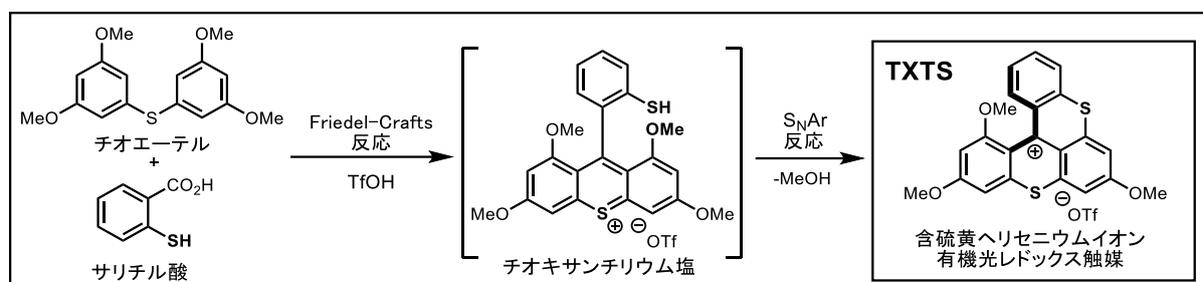


図 3 Friedel-Crafts— S_NAr 連続反応による TXTS 触媒の合成戦略

そこで実際に含硫黄ヘリセニウムイオン有機光触媒(TXTS)の合成を行った。実験条件として、基質にチオエーテル **1**(0.2 mmol)およびチオサリチル酸 **2**(0.6 mmol)を用い、酸触媒として TfOH(3.0 equiv.)、溶媒として chlorobenzene (5.0 mL)を用いて 120 °C、24 時間の条件で検討を行ったところ、69%の収率で目的とする TXTS 触媒を得た(図 4, (1))。さらに、基質をサリチル酸 **4**に変更し同様の反応条件を用いて検討したところ、こちらの反応においても円滑に反応が進行し、望みの有機光触媒(TXTH)を 69%で得ることに成功した(図 4, (2))。この結果から、Friedel-Crafts 反応と S_NAr 反応の連続反応が円滑に進行することが分かった。

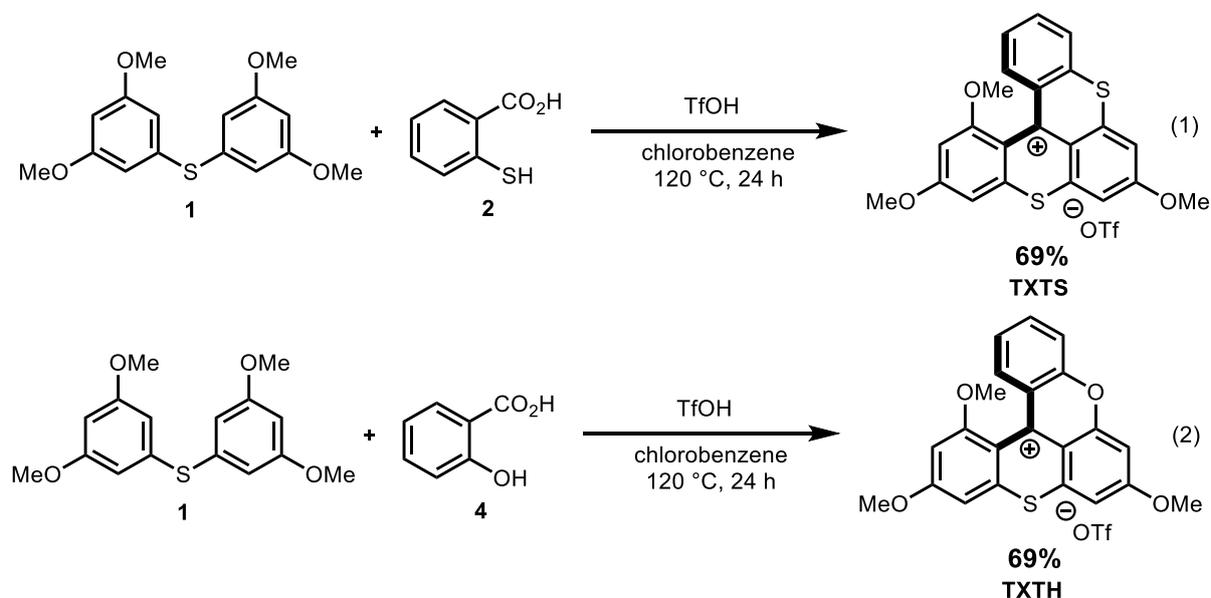


図 4 含硫黄ヘリセニウムイオン有機光触媒の合成

一般的なヘリセニウムイオンの合成はトリアリールメチルカチオンを予め合成した後に分子内 S_NAr 反応により合成する手法が取られており、⁵⁾チオエーテルとチオサリチル酸のよう

な入手容易な化合物を基質とした Friedel-Crafts 反応と S_NAr 反応の連続反応により一段階でヘリセニウムイオンを合成する手法はこれまで報告例が無いことから、新たなヘリセニウムイオンの合成手法を確立することができた。

3. 新規有機光触媒の光触媒特性の評価

合成した TXTS、TXTH 光触媒の紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、両者とも可視光領域に吸収帯を有することが分かり TXTS、TXTH 光触媒は 380-700nm(図 5, 6)の可視光を吸収することが分かった。即ち、TXTS、TXTH 光触媒は短波長から長波長の幅広い可視光を光エネルギー源として利用した光触媒反応に応用できることが示唆された。

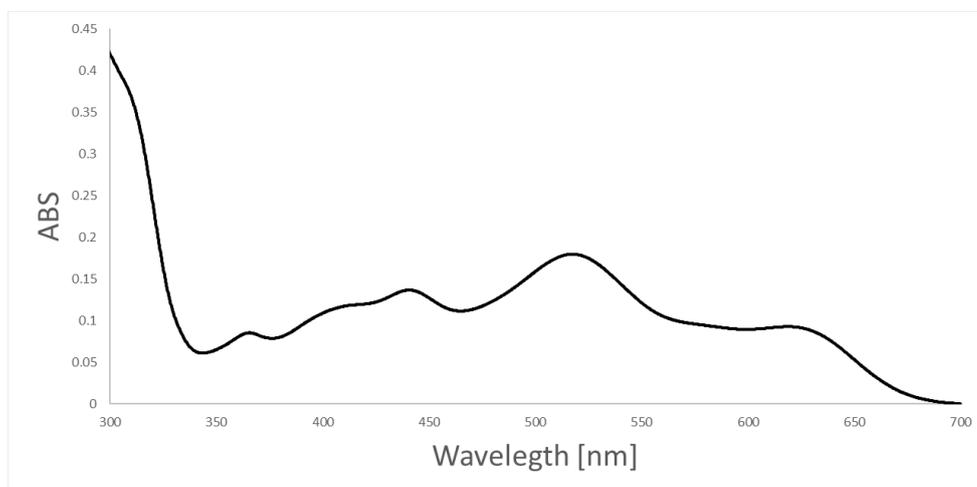


図5 TXTS光触媒の紫外可視吸収スペクトル

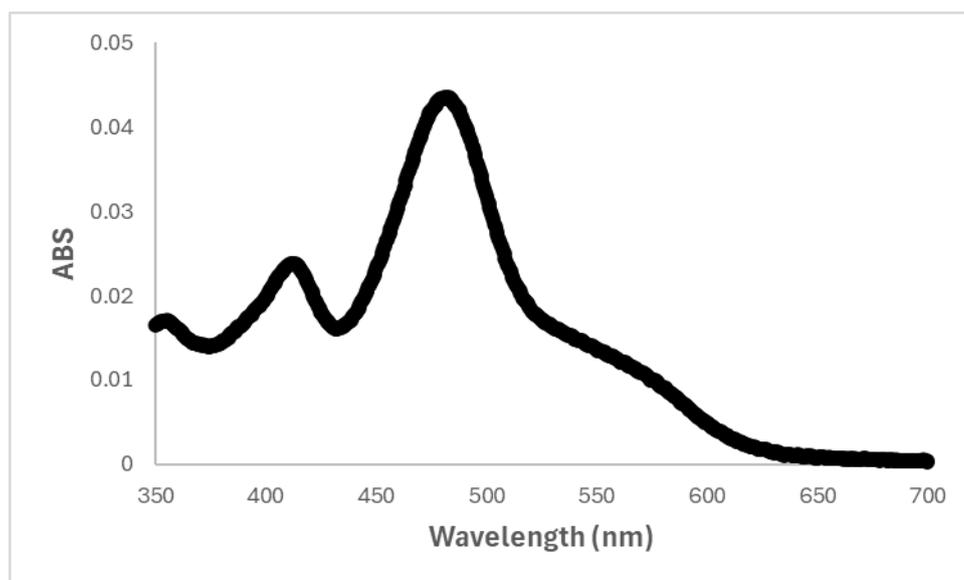


図 6 TXTH 触媒の紫外可視吸収スペクトル

次に、光触媒の吸収特性の比較を行うために申請者が以前開発した TXT 触媒の合成を行った。その結果、TfOH 触媒存在下、チオエーテル **1** と酸クロリド **5** の Friedel-Crafts 反応により、目的とする TXT 触媒を 50%で得ることに成功した(図 7)。

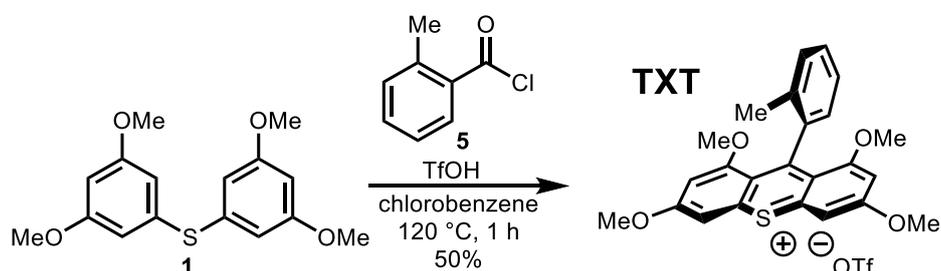


図 7 TXT 触媒の合成

合成した TXTS 触媒と TXT 触媒の吸収特性の比較を行った。その結果、TXT 触媒と比較し TXTS 触媒はより長波長側の可視光領域を吸収する分子であることが分かった(図 8)。これは、TXT 触媒よりも π 共役が拡張したため、HOMO-LUMO のバンドギャップが小さくなり吸収波長が長波長側にシフトしたためと考えられる。

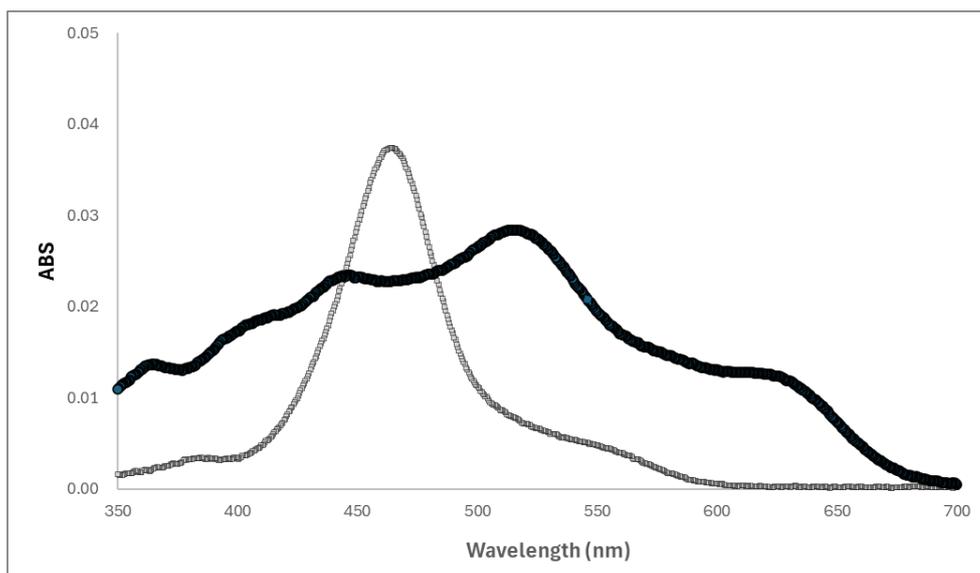


図 8 TXTS 触媒(太線)と TXT 触媒(細線)の紫外可視吸収スペクトルの比較

4. 新規有機光触媒の光触媒反応への応用

合成した含硫黄ヘリセニウムイオン(TXTS, TXTH)の光触媒としての機能を創出するため、スチレン類のクロス[2+2]環化付加反応に応用することとした。実験条件として、基質に *trans*-anethole **6** (0.5 mmol)および styrene **7** (5.0 mmol)を用い、光触媒(1.0 mol%)、溶媒として CH_3NO_2 (8.0 mL)を用いて空気雰囲気下、Red LED を照射し室温 24 時間の条件で検討を行った(図 9)。その結果、いずれの触媒においても反応の進行が確認され、目的とするシクロブタン **8** をそれぞれ 26%(TXTH), 24%(TXTS)で得ることに成功した。この結果から、TXTS,

TXTH の両触媒が Red LED 照射下において光触媒として機能することが分かった。次にハロステレン **9** を基質に用いたクロス[2+2]環化付加反応を検討した。その結果、赤色光(波長 640nm)、緑色光(波長 520nm)、青色光(波長 450nm)、紫色光(波長 380nm)のいずれの光源を利用した反応においても反応の進行が確認されたことから、紫～赤の全ての可視光領域の光を光源として利用することのできる光触媒であることが分かった。特に Red LED を用いた際に最も良い収率(34%)で目的物のハロシクロブタン **11** を得ることに成功した。

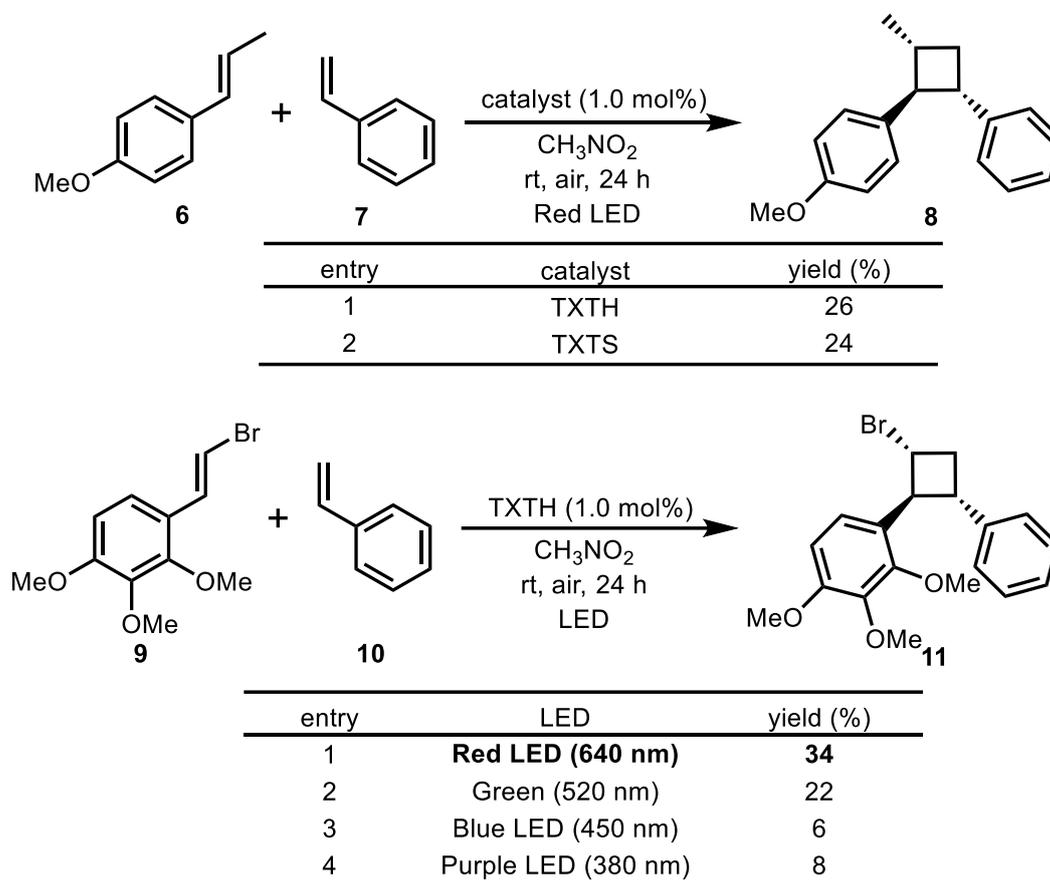


図 9 TXTS, TXTH 触媒を利用したクロス[2+2]環化付加反応への応用

9. まとめ

まとめとして、本研究では Friedel-Crafts 反応と S_NAr 反応の連続反応により 2 種類の新規含硫黄ヘリセニウムイオン (TXTS, TXTH) 光触媒を合成することに成功した。⁶⁻⁹⁾ この光触媒は幅広い可視光を吸収することができる分子であり、特に長波長側の可視光である赤色光を光源として利用できる光触媒であることが分かった。実際にクロス[2+2]環化付加反応に応用したところ、紫外光や可視光照射により反応が円滑に進行し、目的物のシクロブタンを得ることに成功した。特に、赤色光(波長 640 nm)を光源としたところ最もよい収率で目的物を得ることに成功した。今後の展望として、TXTS, TXTH 触媒と赤色光を用いた有機 EL 材料の効率的合成法の開発や、太陽光をエネルギー源とした合成反応を検討することにより、エネルギー分野や地球環境分野へ貢献したいと考えている。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) C. Russo, F. Brunelli, G. C. Tron, M. Giustiniano *J. Org. Chem.* 88, 6284–6293 (2023).
- 2) N. A. Romero, D. A. Nicewicz *Chem. Rev.* 116, 10075–10166 (2016)
- 3) K. Tanaka, M. Kishimoto, Y. Tanaka, Y. Kamiyama, Y. Asada, M. Sukekawa, N. Ohtsuka, T. Suzuki, N. Momiyama, K. Honda, Y. Hoshino *J. Org. Chem.* 87, 3319–3328 (2022).
- 4) (a) K. Tanaka, Y. Asada, Y. Hoshino *Chem. Commun.* 58, 2476–2479(2022). (b) K. Tanaka, Y. Iwama, K. Mami, N. Ohtsuka, Y. Hoshino, K. Honda *Org. Lett.* 22, 5207–5211 (2020). (c) K. Tanaka, Y. Asada, Y. Hoshino, K. Honda *Org. Biomol. Chem.* 18, 8074-8078 (2020).
- 5) C. Nicolasa, G. Bernardinelli, J. Lacour *J. Phys. Org. Chem.* 23, 1049–1056 (2010)
- 6) 水谷明日香、田中健太、高村浩由、門田功、有機フォトレドックス触媒を利用した[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成、第48回有機電子移動化学討論会、大阪公立大学、2024年6月21-22日
- 7) 水谷 明日香・田中 健太・高村 浩由・門田 功，有機フォトレドックス触媒を用いた[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成，日本化学会第104回春季年会，日本大学，2024年3月18日～21日
- 8) Kenta Tanaka, Asuka Mizutani, Hiroyoshi Takamura, Isao Kadota, Redox Potential Controlled Intermolecular [2 + 2] Cycloaddition Reactions via Thioxanthylum Organophotoredox Catalysis, ACS Publications Symposium: Catalysis for Organic Synthesis, University of Vienna, Austria Vienna July 31-August 1, 2024.
- 9) Kenta Tanaka, Asuka Mizutani, Hiroyoshi Takamura, Isao Kadota, Moderately Oxidizing Thioxanthylum Organophotoredox Catalysts for Radical-Cation Diels–Alder Reactions, 24th Tetrahedron Symposium, Le Corum Congress Center, France Montpellier, 18-21th, June, 2024