

高い酸化力を有するチオキサントリウム光増感色素の開発と 緑色光照射下フォトレドックス触媒反応への応用

田中健太*・星野雄二郎**†・本田 清**†

*横浜国立大学大学院工学研究院 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5 (〒240-8501)

**横浜国立大学大学院環境情報研究院 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7 (〒240-8501)

† Corresponding Author, E-mail: honda-kiyoshi-rb@ynu.ac.jp, hoshino-yujiro-hy@ynu.ac.jp

(2019年12月25日受付, 2020年1月26日受理)

要 旨

高い酸化力を有するチオキサントリウム有機色素の分子設計と合成法を確立し、それを光増感剤とする緑色光照射下フォトレドックス触媒反応への応用に成功した。とくに既存の有機フォトレドックス触媒では効率的に反応が進行しないラジカルカチオンDiels-Alder反応やoxa-[4+2]環化付加反応へと適用することが可能であり、わずか0.01当量のチオキサントリウム触媒を用いて目的とする環化付加を高収率で得ることに成功した。チオキサントリウム触媒の高い酸化力がこれらの反応の進行を促進したと考えられ、緑色光を光源とした新たな有機合成反応への応用が期待される。

キーワード：有機色素, 光増感剤, チオキサントリウム塩, 緑色光, フォトレドックス触媒反応

1. はじめに

有機色素は古くから染料や顔料などに幅広く使用されており、近年においてもケミカルバイオロジーやマテリアルサイエンス等のさまざまな分野において活発に研究がなされている重要な化合物である。とくに有機合成化学においては有機色素を光増感剤として電子移動を扱うフォトレドックス触媒が2008年頃から広く利用されてきた (Fig. 1)¹⁻³。フォトレドックス触媒とは、可視光領域に吸収帯を有し、LEDランプや太陽光を光源として一電子酸化還元反応を触媒するものであり、たとえばトリフェニルピリリウム塩 (TPT) やアクリジニウム塩 (Acr⁺-Mes), 熱活性型遅延蛍光 (TADF) 分子 (4CzIPN) 等が知られている。これらはおもに可視光領域の中でも紫外光 (<380 nm) に最も近い400~450 nm領域に吸収帯を有する有機分子であることから、光源として青色光を使用している⁴。そのため、網膜などの人体への影響やエネルギー効率の観点から、より長波長側の穏和な可視光を用いることのできる有機フォトレドックス触媒の開発は重要であると言える。しかしながら、現在報告されている緑色光 (500~570 nm) に吸収帯を有する有機フォトレドックス触媒はキサントン骨格を有する

FluoresceinやEosin Yなどごくわずかし報告されておらず^{4,5}、これらは有機溶媒への可溶性が低いことや酸化力が低いことにより合成反応における基質の適応範囲が制限される等の課題点を有している。

チオキサントリウム塩は蛍光材料や生理活性物質などへの応用が広く検討されている有用な化合物あり、緑色光領域付近に吸収帯を有する有機色素である (Fig. 2)⁶⁻⁸。一方で、チオキサントリウム塩の3, 6, 9位が求核攻撃を受けやすいことから⁹、これまでフォトレドックス触媒としての応用はなされて

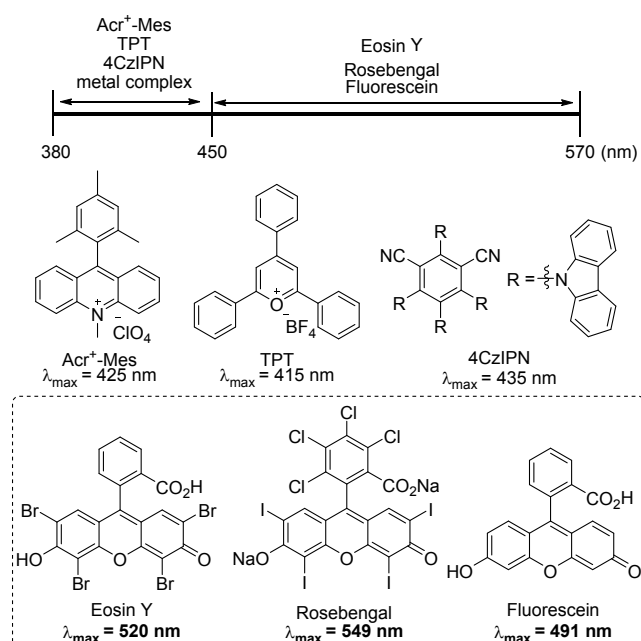


Fig. 1 Representative examples of organic photoredox catalysts.



〔氏名〕 たなか けんた
〔現職〕 横浜国立大学大学院工学研究院 特任教員 (助教)
〔経歴〕 2013年日本大学文理学部化学科卒業, 2015年横浜国立大学大学院環境情報学府博士課程前期修了, 2018年横浜国立大学大学院博士課程後期修了 (本田清教授), 同年横浜国立大学大学院博士研究員 (跡部真人教授), 横浜国立大学非常勤講師, 2019年より現職。
〔専門〕 有機合成化学, 有機光化学, 有機電気化学。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/