

奨励金No.1617

可視光を活用できる安定性の高いイオン性有機光触媒の開発

田中 健太
岡山大学 助教

Development of Visible-light-induced Highly Stable Ionic Organophotocatalysts

Kenta Tanaka
Okayama University, Assistant Professor



本研究では π 共役平面を拡張し嵩高い置換基を導入することにより安定性を向上させたイオン性有機光触媒 (TPTT) の開発に取り組み、嵩高い t Bu 基を含む TPTT 触媒および TPTT2 触媒を合成することに成功した。本触媒は紫外可視吸収スペクトルから可視光領域に吸収帯を有することが分かり、青色 LED 照射下においてラジカルカチオン Diels-Alder 反応やフルオロアレーンの酸化的アゾール化反応に適応することに成功した。

In this study, I focused on the development of an ionic organic photoredox catalyst (TPTT) with enhanced stability achieved through extension of the π -conjugated planar framework and introduction of bulky substituents. I successfully synthesized TPTT catalysts bearing *tert*-butyl (*t*Bu) groups. UV-visible absorption spectroscopy revealed that these catalysts exhibit absorption bands in the visible-light region. Under irradiation with blue LEDs, the catalysts were successfully applied to radical cation Diels-Alder reactions and oxidative azolations of fluoroarene.

1. 研究内容

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、その中の「持続可能な消費と生産」においては、特に地球環境に配慮したものづくりが求められている。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おり、最近では太陽光などの可視光をエネルギー源とした合成反応が注目を集めている。イオン性光触媒は可視光をエネルギー源として利用できる有用な触媒であり、これまで多くの光触媒反応に利用されている。その一方で、これまで開発されたイオン性光触媒は求電子性が高く安定性に欠けているため、反応系中でしばしば分解してしまうことから、新たな光触媒の開発が求められている

(*Chem. Rev.* 2016, 116, 10075.)。申請者はこれまで種々の有機光触媒の設計・開発に取り組んでおり、これらを用いた光触媒反応への応用に成功している (*Synlett* 2023, 34, 2525. *J. Org. Chem.* 2022, 87, 3319.)。最近では嵩高い置換基 (t Bu) を導入した中性の有機光触媒 (PTHS) の開発に成功しており、高い安定性を有することを実証している (図 1、*Chem. Commun.* 2024, 60, 4765.)。

このような背景から、本研究では π 共役平面を拡張し嵩高い置換基を導入することにより安定性を向上させたイオン性有機光触媒 (TPTT) の開発と光触媒反応への応用を目的とする (図 1)。これにより、従来の光触媒では適応が難しかった機能性材料などの合成に繋がる様々な光触媒反応を開発できる。また、可視光をエネルギー源として

利用できる本研究は太陽光を利用した合成反応を開発することができるため、持続可能な化学製品の合成プロセスの開発に貢献できる。

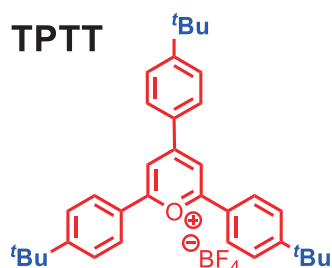


図 1 新規有機光触媒

① 嵩高い置換基を有するイオン性有機光触媒 (TPTT) の合成

嵩高い置換基を有するアセトフェノン (1) とカルコン (2) を基質とした環化反応により、イオン性有機光触媒 (TPTT) の合成を検討した (図 2)。その結果、望みの反応が進行し、目的物を 31% の収率で合成することに成功した。

さらに TPTT の構造を進展させ、硫黄原子を含む TPTT2 触媒の合成にも取り組んだところ、目的物を 32% の収率で得ることに成功した。

次に光触媒評価を検討した。紫外可視吸収スペクトル測定の結果から、TPTT および TPTT2 触

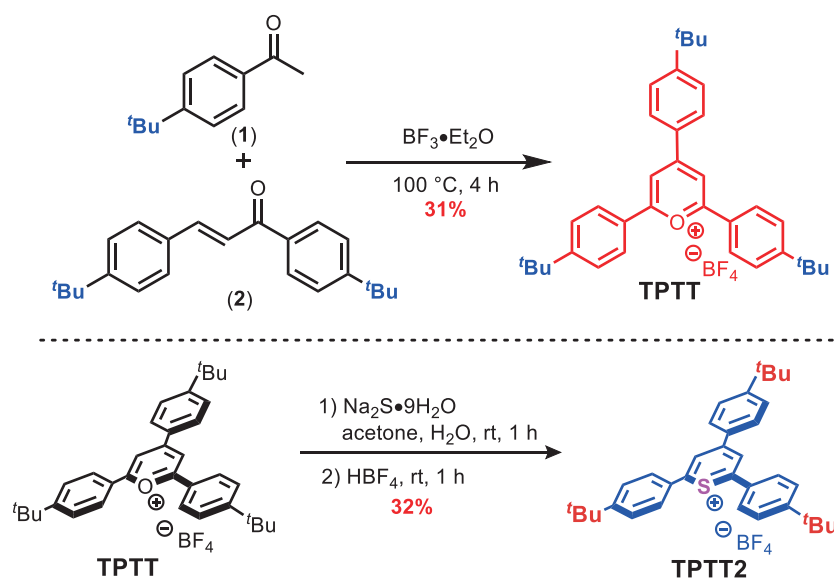


図 2 イオン性有機光触媒の合成

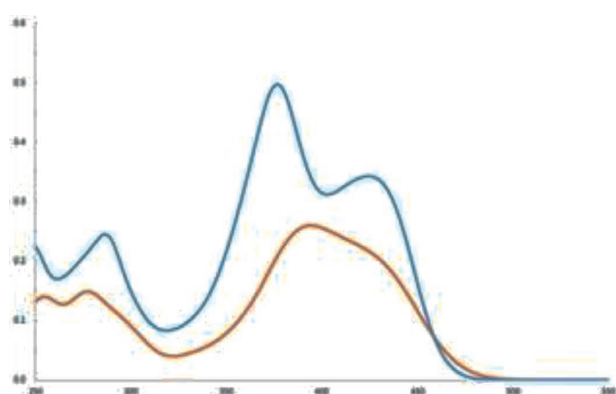


図 3 紫外可視吸収スペクトル (青線：TPTT、赤線：TPTT2)

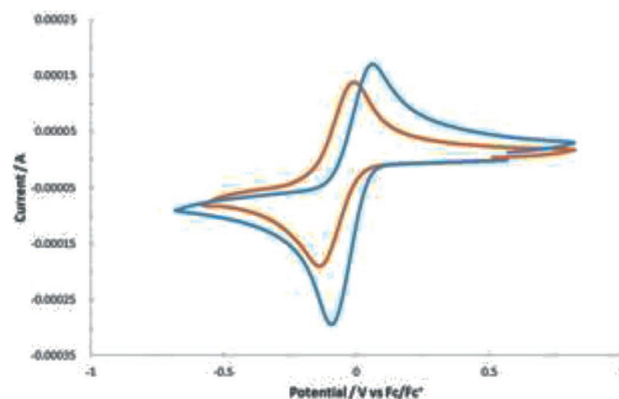


図 4 酸化還元電位測定 (青線：TPTT、赤線：TPTT2)

媒は 425 nm 付近に吸収帯を有していることから、可視光である青色光を吸収することができる光触媒であることが分かった（図 3）。次に電気化学測定を検討したところ、可逆な酸化還元波が観測され、TPTT 触媒の還元電位は $E_{1/2}(\text{C}/\text{C}^{\cdot-}) = -0.14 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ であることが分かった（図 3）。また、さらに紫外可視吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定の結果から、この触媒の励起還元電位は $E_{1/2}(\text{C}^*/\text{C}^{\cdot-}) = +2.20 \text{ V vs SCE}$ であることが分かった。即ち、TPTT 触媒は高い酸化力を有しているため様々な一電子酸化を起点とする光触媒反応に用いることができることが考えられる。

② 光触媒反応への応用

続いて青色 LED 照射下における種々の光触媒反応に応用することとした。まず可視光である Blue LED 照射下、種々の 1.0 mol% の光触媒を用いて

ラジカルカチオン Diels-Alder 反応について検討したところ、TPTT および TPTT2 触媒のいずれにおいても良好に反応が進行し、それぞれ 87% の収率で目的とするシクロヘキセン 3 を得ることに成功した（図 5）。

次にフルオロアレーンの酸化的アゾール化反応について検討したところ、反応の進行が確認され TPTT 触媒では中程度の収率（45%）、TPTT2 触媒では高収率（83%）で目的物 6 が得られた（図 6）。以上の結果より、TPTT および TPTT2 触媒のいずれにおいても可視光をエネルギー源として活用できる有機光触媒であることが確認できた。

まとめ

本研究では π 共役平面を拡張し嵩高い置換基を導入することにより安定性を向上させたイオン性有機光触媒（TPTT）の開発に取り組み、嵩高い

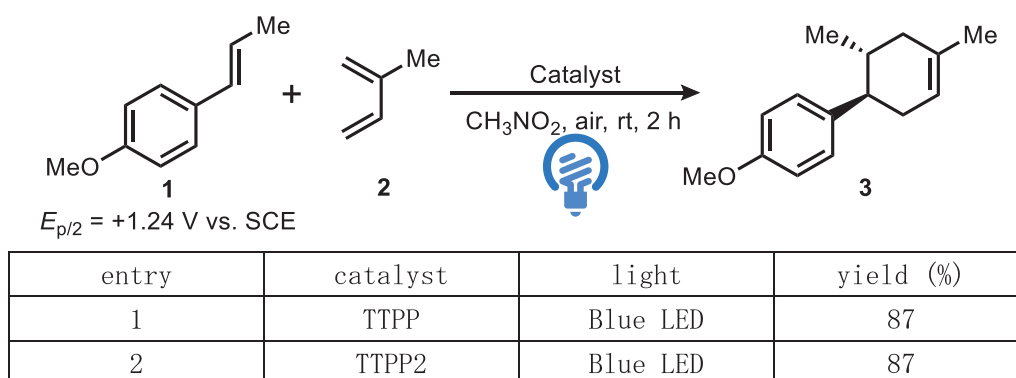


図 5 ラジカルカチオン Diels-Alder 反応

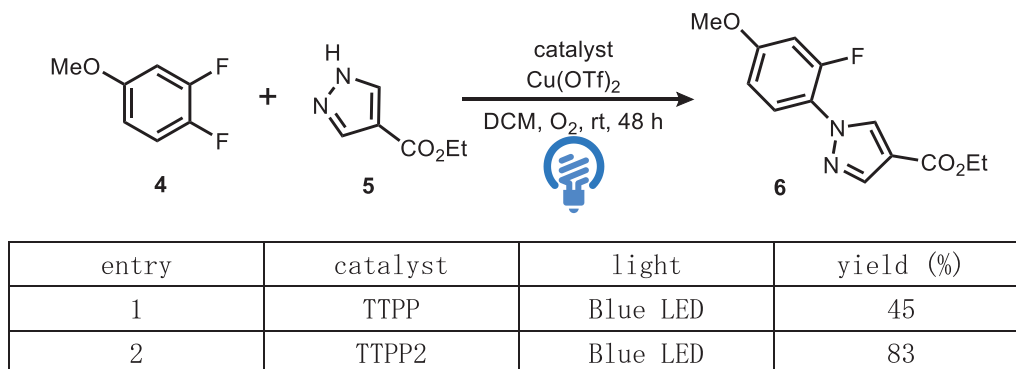


図 6 フルオロアレーンの酸化的アゾール化反応

^tBu 基を含む TPTT 触媒および TPTT2 触媒を合成することに成功した。本触媒は紫外可視吸収スペクトルから可視光領域に吸収帯を有することが分かり、青色 LED 照射下においてラジカルカチオン Diels-Alder 反応やフルオロアレーンの酸化的アゾール化反応に適応することに成功した。今後はこれらの触媒を活用し太陽光を利用した機能性材料などの効率的な合成法の開発に取り組む予定である。

2. 発表（研究成果の発表）

【論文発表】

El-kholany, M. R.; Senoo, T.; Mizutani, A.; Takamura, H.; Suzuki, T.; Kadota, I.*; Tanaka, K.* “Strongly Oxidizing Thiapyrylium Salt for Organophotoredox Catalysis” *Org. Lett.* 27(19), 4870–4874 (2025).

【招待講演発表】

[1] 「含硫黄有機フォトレドックス触媒を利用した光触媒反応の開発」

田中健太、2025 年日本化学会中国四国支部大会
徳島文理大学、2025 年 11 月 23 日

[2] 「未開拓の酸化還元電位を活用する 有機フォトレドックス触媒反応の開発」

田中健太、第 39 回 若手化学者のための化学道場、
にぎたつ会館、2025 年 9 月 26 日

【学会発表】

[1] 「高い安定性を有するフェノチアジン有機フォトレドックス触媒の開発と応用」

田中健太、後藤優大、大石誠人、高村浩由、門田功

第 49 回有機電子移動化学討論会 東京電気通信大学、2025 年 6 月 26 日－28 日