

## 【助成 40-30】

### 長波長側の可視光を利用可能にする螺旋型有機光触媒の開発

代表研究者 岡山大学異分野基礎科学研究所 助教 田中 健太

#### 〔研究の概要〕

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しう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。このような背景から、本研究では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出来る新規螺旋型有機光触媒(TXTH)の開発と応用を検討した。

#### 〔研究経過および成果〕

##### 1. 新規螺旋型有機光触媒(TXTH)の合成

はじめに、新規螺旋型有機光触媒(TXTH)の合成を検討した(図1)。実験条件として、基質にチオエーテル **1**(0.2 mmol)およびサリチル酸 **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 時間の反応条件で検討を行ったところ、42%の収率で目的とする TXTH 触媒を得た。一般的に TXTH のようなヘリセニウムイオン骨格を有する分子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<sub>N</sub>Ar 反応により合成する手法が取られており、チオエーテルと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<sub>N</sub>Ar 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。

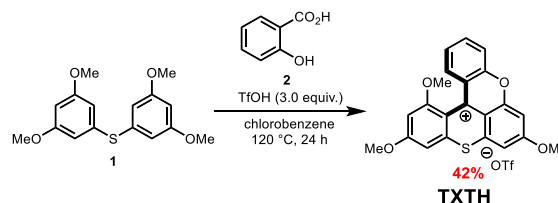


図1 TXTH 触媒の合成

##### 2. TXTH 触媒の光触媒特性評価

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 **3** 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2)。

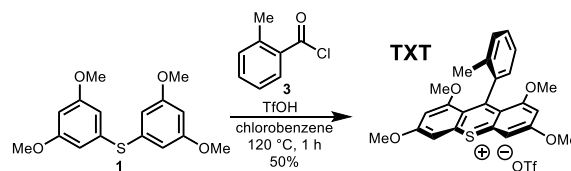


図2 TXT 触媒の合成

合成した TXTH 触媒と TXT 触媒の吸収特性の比較を行ったところ、TXT 触媒と比較し TXTH 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3)。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。

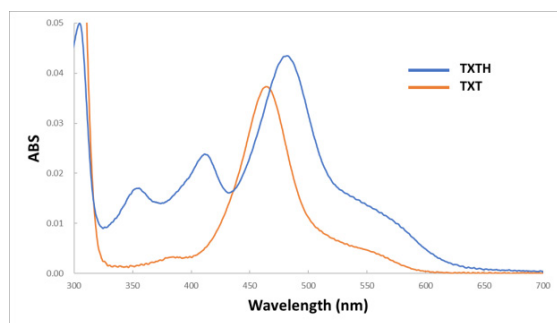


図3 TXTH 触媒とTXT 触媒の紫外可視吸収スペクトルの比較

### 3. 光触媒反応への応用

合成した TXTH 触媒の光触媒としての機能を創出するため、ラジカルカチオン Diels-Alder 反応への応用を検討した(図4)。実験条件として、基質に *trans*-anethole **4**(0.25 mmol)および isoprene **5**(0.75 mmol)を用い、TXTH 触媒(1.0 mol%)、溶媒として CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (4.0 mL)を用いて空気雰囲気下、室温 15 分の反応条件で種々光源の検討を行った(図 7)。その結果、いずれの光を光源とした場合においても円滑に反応が進行し高収率で目的とする環化付加体 **6** を得ることに成功した。特に長波長側の可視光である Red LED(赤色光波長 640 nm)を光源として用いた場合に最もよい結果を示し、>99%の収率で目的物を得ることに成功した。一方、Entry 5, 6 において TXTH 触媒を加えない条件や Red LED を照射しない条件では反応が進行しなかったことから、TXTH 触媒と Red LED が本反応を促進していることが分かった。

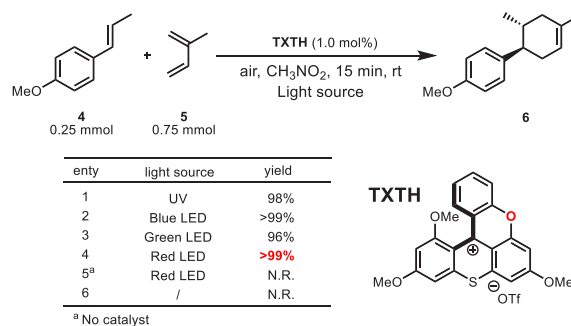


図4 TXTH 触媒と可視光を利用したラジカルカチオン Diels-Alder 反応への応用

本研究では赤色光を光源として利用することの出来る新規螺旋型有機光触媒(TXTH)を合成し、光触媒反応へ応用することに成功した。今後は TXTH 触媒を利用し、有機 EL 材料などの有用化合物の効率的合成法の開発や太陽光を利用した光触媒反応に展開する予定である。

[発表論文]

- 「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」水谷 明日香・田中 健太・高村 浩由・門田 功, 第 33 回基礎有機化学討論会, 岡山コンベンションセンター, 2023 年 9 月 12 日~14 日
- 「チオキサニチリウム光レドックス触媒による Radical Cation Diels-Alder 反応」田中 健太・岸本 真実・大塚 尚哉・鈴木 敏泰・榎山 儀恵・高村 浩由・門田 功・星野 雄二郎, 第 33 回基礎有機化学討論会, 岡山コンベンションセンター, 2023 年 9 月 12 日~14 日
- 「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」水谷 明日香・田中 健太・高村 浩由・門田 功, 第 47 回有機電子移動化学討論会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2023 年 6 月 16 日~17 日