

可視光をエネルギー源として活用できる 新たな有機光触媒

高い還元力，安定性，汎用性を持ち，リサイクル可能な
有機フォトレドックス触媒

岡山大学／岡山大学大学院

概 要

岡山大学 異分野基礎科学研究所の田中健太助教と、同大学院 自然科学研究科の安藤早春大学院生（当時）、学術研究院環境生命自然科学学域（理）の高村浩由准教授、門田功教授らの共同研究グループは、強い還元力を持つ安定なフェノチアジン有機フォトレドックス触媒^{（注1）}の開発に成功した。この触媒は青色LEDを光源とした種々のフォトレドックス触媒反応に適応可能であり、これまでのフェノチアジン触媒では難しかった触媒のリサイクル化を達成した。

本研究成果は2024年3月15日、イギリス王立化学会が発行する「Chemical Communications」にオンライン掲載された。

今後はこの触媒を利用することにより、従来のフェノチアジン触媒では適応が難しかった多様なフォトレドックス触媒反応の開発に期待される。

1. 発表内容

1.1 現 状

近年の地球環境問題への関心の高まりから、有機合成化学分野では環境に配慮したもののづくりが注目されている。特に最近ではクリーンなエネルギー源である可視光を活用したフォトレドックス触媒反応が積極的に研究されている。フェノチアジンはさまざまなフォトレドックス触媒反応に利用されている有機光触媒であり、これまで多くの可視光を光源とする光触媒反応に用いられてきた（図1）。その一方

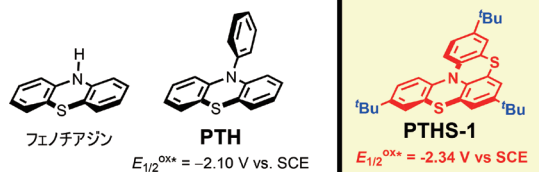


図1 フェノチアジン有機フォトレドックス触媒の分子構造

で、フェノチアジン分子の窒素原子のパラ位は高い反応性を有しており、しばしば官能基化されてしまうことから、より安定性の高い新たなフェノチアジン触媒の開発が求められていた。

1.2 研究成果の内容

田中助教らはこれまで有機フォトレドックス触媒を独自に設計・開発する研究に取り組んできた。今回新たに開発したフェノチアジン触媒は、窒素原子のパラ位に^tBu基などの置換基を導入した螺旋型の構造を特徴とする有機フォトレドックス触媒（図1, PTHS-1）だ。電気化学測定および分光測定を用いてPTHS-1触媒の光触媒機能を評価したところ、これは強い還元力（ $E_{1/2}^{ox*} = -2.34 \text{ vs. SCE}$ ）を有しており、青色光を光源として利用できる触媒であるということが分かった。

次に既存のフェノチアジン触媒との安定性の比較を検討するべく、光スルホニル化反応に適応した（図2）。その結果、PTH触媒では窒素原子のパラ位がトシル（Ts）化された生成物が高収率で得られたが

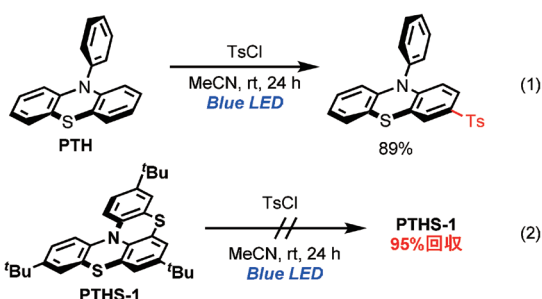


図2 フェノチアジン触媒の安定性の比較検討

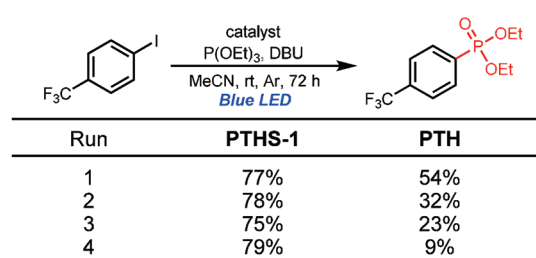


図3 フェノチアジン触媒のリサイクル検討

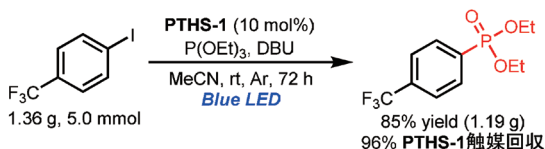


図4 グラムスケール反応

(図2(1)), 新たに開発した PTHS-1 触媒は 95% で触媒が回収できたことから, 従来のフェノチアジン触媒よりも安定性の高い触媒であることが確認された(図2(2))。また, 可視光照射下リン酸エステル化反応における触媒のリサイクル化を検討したところ, PTH 触媒では検討回数を重ねるごとに収率の低下が見られたが, PTHS-1 触媒では検討回数を重ねても収率が低下することなく目的とするリン酸エステルが良い収率で得られることが分かった(図3)。この

触媒はグラムスケールの大量合成の条件にも適応可能であり, その場合においても 96% という高い収率で PTHS-1 触媒が回収できることが分かった(図4)。

1.3 社会的意義

本研究で開発したフェノチアジン触媒 (PTHS-1) は強い還元力を持ち非常に安定な分子であることから, 従来のフェノチアジン触媒では適応が難しかった反応条件での光触媒反応を開発できる可能性を有している。今後は青色 LED を利用したさまざまな医薬品や機能性材料の合成に繋がる PTHS-1 触媒独自の光触媒反応の開発に期待される。

論文情報

論文名: Strongly Reducing Helical Phenothiazines as Recyclable Organophotoredox Catalysts

掲載紙: *Chemical Communications*

著者: Ando, Haru.; Takamura, Hiroyoshi.; Kadota, Isao.*; Tanaka, K.* (*は責任著者)

DOI: 10.1039/D4CC00904E

URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/cc/d4cc00904e>

研究資金

本研究は公益財団法人村田学術振興財団, 公益財団法人ウエスコ学術振興財団, 競輪の支援を受けて実施した。

補足・用語説明

(注1) フォトレドックス触媒

太陽光やLED ランプなどを光源とする光照射によって励起された触媒が, 他の分子との間で電子の授受を行うことによって進行する触媒反応をフォトレドックス触媒反応と言う。この光を吸収して電子の授受を触媒的に行う分子をフォトレドックス触媒と言う。

【問合せ】

岡山大学 異分野基礎科学研究所

助教 田中 健太

E-mail: ktanaka@okayama-u.ac.jp