

〈一般研究課題〉 光電子移動触媒を利用した有機色素分子の
官能基化反応の開発
助成研究者 名古屋大学 高野 秀明



光電子移動触媒を利用した有機色素分子の 官能基化反応の開発

高野 秀明
(名古屋大学)

Development of the Functionalization of Organic Dyes by Photoelectron Transfer Catalysts

Hideaki Takano
(Nagoya University)

Abstract :

Organic dye molecules are widely used in functional materials such as organic photovoltaics and organic light-emitting diodes due to their visible light absorption properties. Modifying these molecules through direct functionalization can lead to new compounds with enhanced or novel properties. However, conventional photoredox catalysis using visible light is often ineffective for dye molecules, as the dyes themselves absorb the light, preventing efficient excitation of the photocatalyst. To overcome this limitation, we explored the use of near-infrared (NIR) light, which offers deeper penetration and minimal absorption by typical organic compounds. In this study, we investigate radical reactions for organic dyes using NIR-responsive photoredox catalysts. Furthermore, we synthesized π -extended BODIPY derivatives via gold-catalyzed alkyne cyclization. As a result, we have succeeded in the synthesis of seven-membered ring fused BODIPY in excellent yields. Furthermore, diBODIPY derivative exhibited NIR absorption and emission around 700 nm, indicating its potential as a NIR-responsive photoredox catalyst.

1. はじめに

有機色素分子はその可視光吸収特性により、有機太陽電池や有機ELなどの機能性材料として幅広く利用されている¹。有機色素分子に対して直接新たな官能基を導入し、その電子状態の変調さ

せるにより化合物の物性を変えることができれば、既存の有機色素分子から新たな機能を持つ分子を合成することが可能となる。そのため、有機色素分子の官能基化反応の開発は有機合成化学上重要な研究課題である。近年、光電子移動触媒の光励起をラジカル開始過程に含むラジカル反応が盛んに研究されており、通常のイオン反応や遷移金属触媒反応では達成できない高難度分子変換が実現されている²。しかし、有機色素分子に対する光反応では、光電子移動触媒の濃度が有機色素分子に対して十分小さいため、照射した可視光が有機色素分子吸収されてしまい光電子移動触媒を効果的に励起することができず、反応が阻害されてしまう。そのため、今まで有機色素分子の光電子移動触媒による官能基化に関する一般的な方法論が確立されていない。そこで光電子移動触媒を用いた有機色素分子に対する新規ラジカル反応の開発を志向し、近赤外光に注目した³。近赤外光は反応媒体への浸透性に優れた光であり、通常の有機化合物は近赤外領域に吸収帯を持たない。近赤外光は可視光に比べて低エネルギーであるが、近赤外光に応答する光電子移動触媒を用いれば、その選択的な励起により、高反応性の触媒活性種の生成が可能である(Figure 1)。本研究では、近赤外光応答型光電子移動触媒に対する近赤外光による選択的な励起を利用して、有機色素分子の新たなラジカル変換反応の開発を行った。本研究を通じて「特定の光を用いて触媒を選択的に励起する」という新たなコンセプトを提案し、有機色素の実用的な変換反応の開発や光反応の分野に対しての大きな貢献が期待できる。

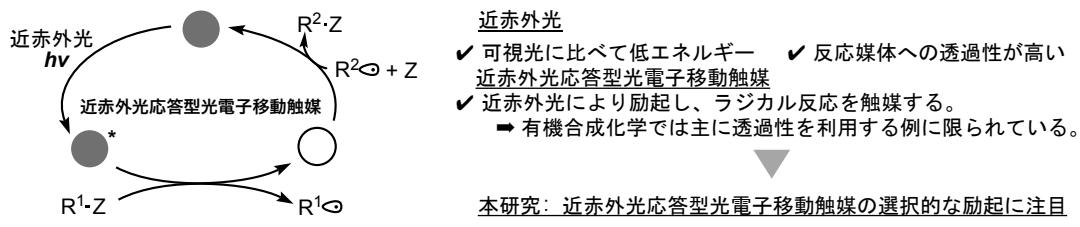


Figure 1. 本研究のコンセプト

2. 試料および実験方法

近赤外光に応答する光電子移動触媒である文献既知のオスミウム錯体Os-1⁴(Figure 2左)や市販されているシアニン色素であるCy746 (Figure 2右)を用いて、含ホウ素有機色素であるボロンジピロメテン(BODIPY)⁵に対するラジカル反応の検討を行った。初期検討として、青色LED 照射下光電子移動触媒によるアルキル化⁶やアリール化⁷をモデル反応として検討した。また、新たな近赤外光応答性光電子移動触媒の開発を志向し、BODIPYの新規 π 拡張反応の開発を行った⁸。

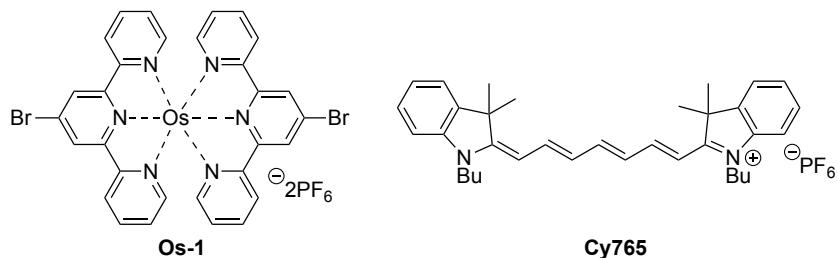
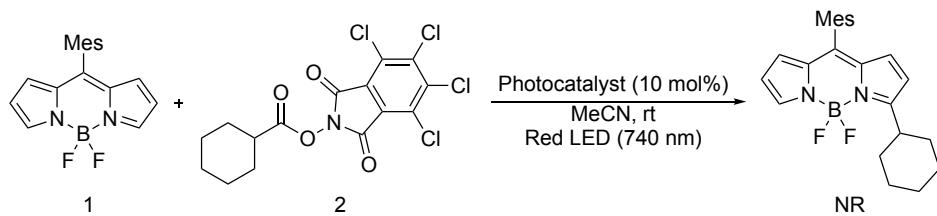


Figure 2. 近赤外光応答性光電子移動触媒

3. 実験結果

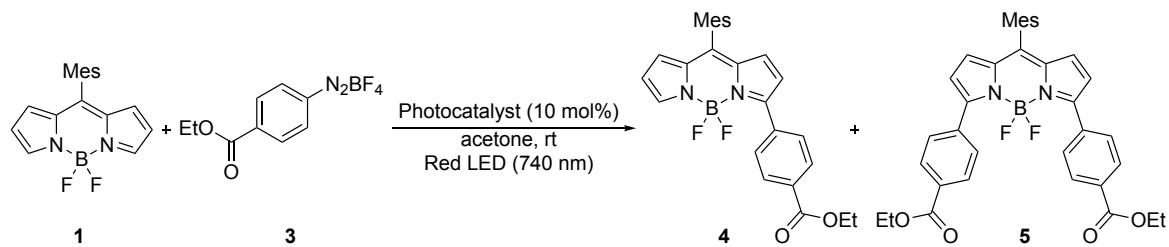
3.1 近赤外光を用いたラジカル反応の検討

meso 位にメシチル基をもつBODIPY 1 を合成した⁹。このBODIPYは500nm 付近に極大吸収をもち、近赤外領域に吸収をもたない⁹。BODIPY 1 とラジカル源としカルボン酸より容易に調製できるredox active ester 2¹⁰を用いて光電子移動触媒存在下反応を行った。アセトニトリル中、740 nmの光を照射して反応を行ったが、いずれの場合も反応は全く進行せず、原料であるBODIPY1 が回収された (Scheme 1)。



Scheme 1. Photoinduced alkylation of BODIPY 1 with redox active ester 2

続いてBODIPY1 に対してアリールジアゾニウム塩3 を用いたアリール化反応の検討を行った。BODIPY は青色LED 照射下で励起し、アリールジアゾニウム塩と一電子移動をすることで反応することが知られている⁷。そこで同様の条件で近赤外光と光電子移動触媒の検討を行った (Scheme 2, Table 1)。光電子移動触媒であるオスミウム錯体Os-1 またはCy765存在下アセトン中740 nmの光を照射して反応を行ったところ、反応が進行しモノアリール化体4 およびジアリール化体5 が得られた。一方、光電子移動触媒を添加せず740 nmの光を照射し反応を行ったところ、原料であるBODIPY1 がより多く残存するものの、同様に反応が進行した。光照射による加熱効果やBODIPY が若干ながら光励起したなどが考察されるが、現在のところ反応が進行した理由については定かではない。



Scheme 2. Photoinduced arylation of BODIPY 1 with aryl diazonium salt 3

Table 1. Screening of photocatalysts

Entry	Photocatalyst	Recovery of 1/%	Yield of 4/%	Yield of 5/%
1	Os-1	30	39	21
2	Cy765	30	34	15
3	—	56	36	8

3.2 金触媒を用いた縮環BODIPYの合成と物性評価

前項3.1や先行研究でBODIPYが光電子移動触媒として機能したことを踏まえ、BODIPY骨格を持つ新たな近赤外応答性光電子移動触媒の開発に乗り出した。一般にBODIPYはモル吸光係数が大きく、BODIPY骨格の π 共役系を拡張することで近赤外応答性を示すことが知られている。また、BODIPYの π 拡張の中でもmeso位置換基を含むzig-zag位での π 拡張は、BODIPYのフロンティア軌道や双極子モーメントに影響を与えると期待されているが、zig-zag位での π 拡張は未だ挑戦的である(Figure 3)¹¹。

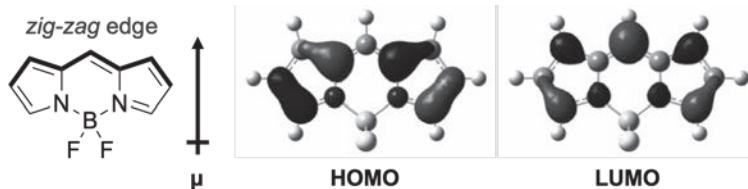
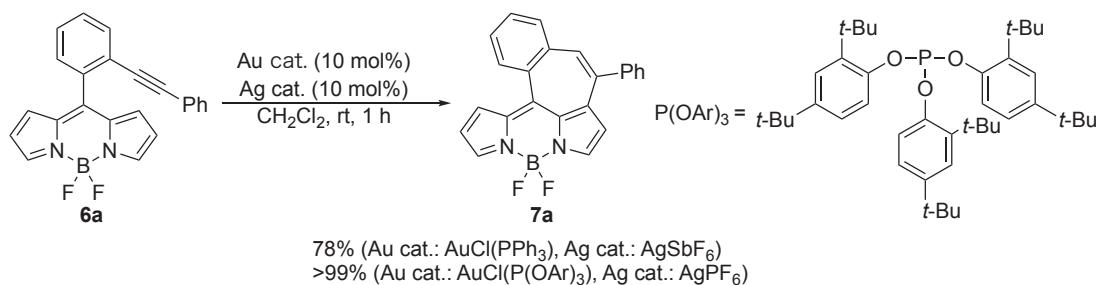


Figure 3. BODIPYのzig-zag位と双極子モーメントおよびフロンティア軌道の関係

そこで、meso位にアルキニルフェニル基をもつBODIPYを合成し、ルイス酸触媒を用いたアルキン環化反応を行うことで、七員環が縮環した π 拡張BODIPYの合成ができると着想した。モデル基質としてアルキニルBODIPY6aを合成し、ルイス酸触媒である金触媒を用いて反応の検討を行った。トリフェニルホスフィン金クロリドとヘキサフルオロアンチモン酸銀より調製される触媒存在下、ジクロロメタン中反応を行うことでzig-zag位に七員環が縮環した π 拡張BODIPY7aを78%収率で得ることに成功した(Scheme 3)。その構造は単結晶X構造解析により同定している。種々条件検討の結果、配位子としてtris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphite ($P(OAr)_3$)を配位子としてもつ金錯体とヘキサフルオロリン酸銀より調製される触媒を用いることで、定量的に反応が進行することが明らかとなった。なお、金錯体および銀塩のどちらか一方が欠けても反応は全く進行しない。



Scheme 3. Au-catalyzed alkyne cyclization of alkynylBODIPY 6a

得られた最適条件をもとに、基質検討を行った。アルキン末端のフェニル基上には電子求引性および電子求引性基の導入が可能であり(7b, 7c)、またアルキンとBODIPYを結ぶ架橋部位にはチオフェン環を導入することもできた(7d, 7e)。また、アルキンとBODIPYをそれぞれ2つもつ基質を合成し、反応を行ったところ、高度に π 拡張したBODIPY誘導体7fを98%収率で得ることに成功した。

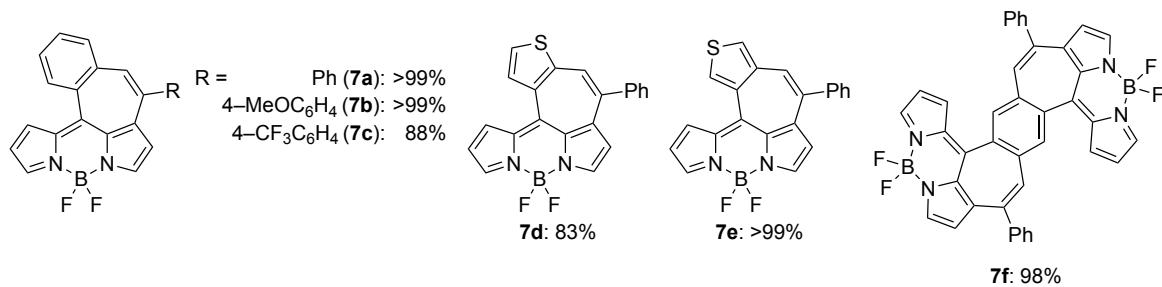


Figure 4. Substrate scope

得られたBODIPY誘導体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定を行った(Table 2)。環化前のBODIPY誘導体6a, 6d, 6e, 6fでは500 nm付近の吸収と550 nm付近の蛍光を示しており、架橋部位の違いやBODIPY骨格の数には全く依存していなかった。一方、環化後では7dでは吸収発光ともに原料とほとんど変わらなかったものの、そのほかの環化体では吸収発光とともに長波長シフトした。また化合物7aでは極めて高い蛍光量子収率($\phi = 0.96$)を示した。さらに、化合物7fでは吸収発光とともに700 nm付近にまで長波長シフトしており、近赤外応答性光電子移動触媒としての機能が期待できる(Figure 5)。

Table 2. Photophysical properties

Compound	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	ϕ
6a	508	528	0.11
6d	511	534	0.02
6e	507	527	0.17
6f	506	560	0.03
7a	534	560	0.96
7d	510	535	0.04
7e	549	600	0.12
7f	669	700	0.11

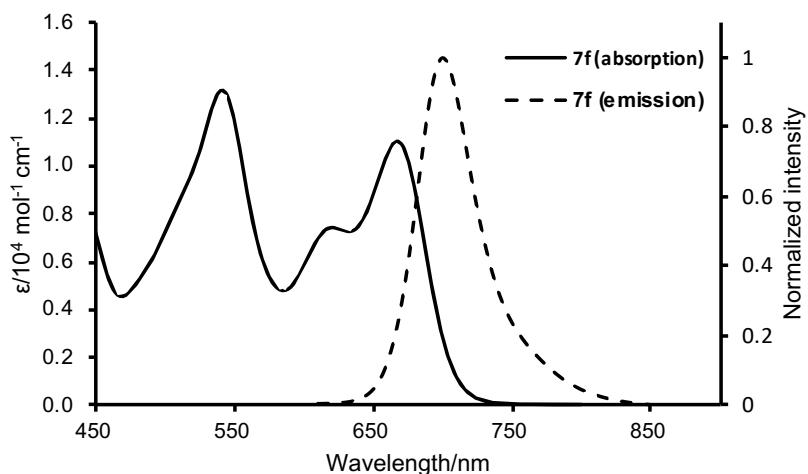


Figure 5. Absorption and emission spectra of 7f in CH_2Cl_2

4. まとめ

本研究では、有機色素分子の新たな官能基化手法として、近赤外光に応答する光電子移動触媒を用いたラジカル反応の開発を目指した。有機色素としてBODIPYを選択し反応を行うことで、近赤外光照射下でのアリール化反応が進行することを確認した。しかしながら、触媒非存在下でも近赤外光照射により反応が進行したため、今後はその原因究明や選択的な反応の実現に向けて検討を行う予定である。さらに金触媒を用いたアルキン環化反応により、近赤外領域に吸収・発光を示す π 拡張BODIPY誘導体の合成に成功した。今後は、合成した π 拡張BODIPYを近赤外光応答性光触媒として用いた反応開発を行う予定である。

参考文献

1. (a) M. Gsänger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3615–3645. (b) J.-F. Morin, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12298–12307.
2. C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
3. (a) N. Sellet, M. Cormier, J.-P. Goddard, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 6783–6790. (b) B. D. Ravetz, N. E. S. Tay, C. L. Joe, M. Sezen-Edmonds, M. A. Schmidt, Y. Tan, J. M. Janey, M. D. Eastgate, T. Rovis, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 2053–2059.
4. Y. Sasaki, S. Amemori, H. Kouno, N. Yanai, N. Kimizuka, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5063–5067.
5. P. Kaur, K. Singh, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 11361–11405. (b) H.-B. Cheng, X. Cao, S. Zhang, K. Zhang, Y. Cheng, J. Wang, J. Zhao, L. Zhou, X.-J. Liang, J. Yoon, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2207546. (c) L. Yuan, Y. Su, H. Cong, B. Yu, Y. Shen, *Dyes Pigm.* **2022**, *208*, 110851.
6. Y. Zhang, D. Ma, Z. Zhang, *Arab. J. Chem.* **2022**, *15*, 103922.
7. D. Wang, C. Cheng, Q. Wu, J. Wang, Z. Kang, X. Guo, H. Wu, E. Hao, L. Jiao, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5121–5125.
8. F. Ohashi, H. Takano, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 12892–12895.
9. H. L. Kee, C. Kirmaier, L. Yu, P. Thamyongkit, W. J. Youngblood, M. E. Calder, L. Ramos, B. C. Noll, D. F. Bocian, W. R. Scheidt, R. R. Birge, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 43, 20433–20443.
10. T. Qin, J. Cornella, C. Li, L. R. Malins, J. T. Edwards, S. Kawamura, B. D. Maxwell, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *Science* **2016**, *352*, 801–805.
11. S. Wu, L. Gai, Z. Zhou, H. Lu, *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 5989–6000.