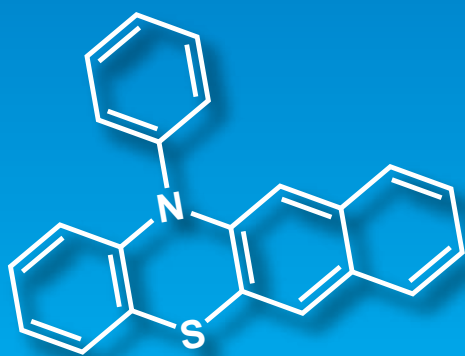
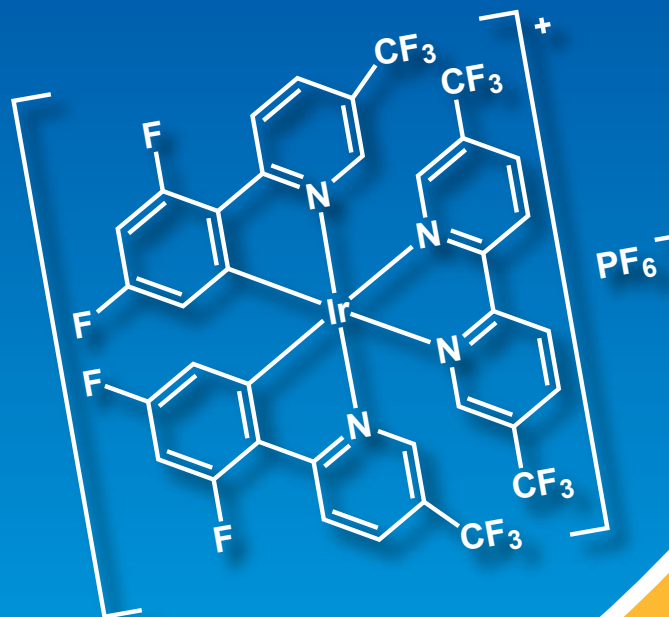
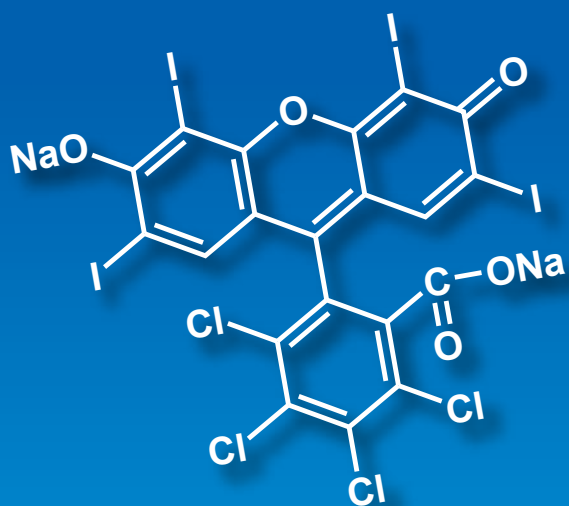


有機光反應用試薬

Reagents for Organic Photoreactions



光触媒

官能基導入試薬

その他

有機光反応用試薬

有機光反応は光によって励起された基質が織りなす反応です。現在では有機合成化学の分野で重要な地位を確立していますが、その歴史は意外と古く、19世紀末には光が反応に関与しているという報告がされています¹⁾。光反応は、熱反応では実現困難だった炭素骨格の構築や官能基変換が可能な一方で、熱反応は光反応では実現が難しい反応もできるため、両者は相補的な反応といえます。また、炭素資源の枯渇の懸念やグリーンケミストリーの観点からも、光を照射するだけで進行する光反応は近年注目を浴び、反応開発のトレンドの一つになっています。さらに、光反応はフローケミストリーの分野でも多用され²⁾、遷移金属触媒との併用による新規カップリング反応も報告されています³⁾。このように、光反応の可能性は現在も広がっているといえます。

本パンフレットでは、有機合成で使用される光触媒および光反応で官能基を導入できる試薬を紹介します。なお、光重合開始剤や光反応性クロスリンカーのように、光が関与する材料開発用試薬やライフサイエンス用試薬は割愛しています。それらについては、弊社ウェブサイトでご公開しているPDFファイルをご覧ください。

重合開始剤:

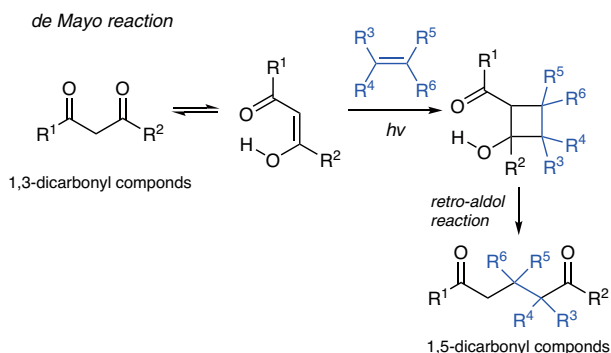
https://www.tcichemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_F2037_J.pdf

光反応性クロスリンカー:

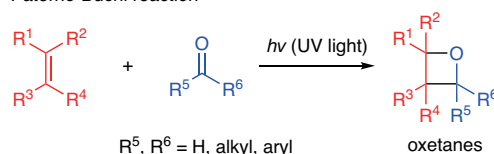
https://www.tcichemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_RR074_J.pdf

●古典的な有機光反応

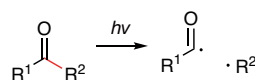
有機光反応は20世紀初頭から研究が始まり、主な人名反応としてde Mayo付加環化反応⁴⁾、Paternò-Büchi反応⁵⁾やNorrish I型およびII型反応⁶⁾が知られています。これら反応の光源は太陽光や紫外線がほとんどです。



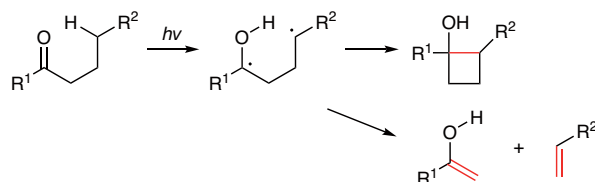
Paternò-Büchi reaction



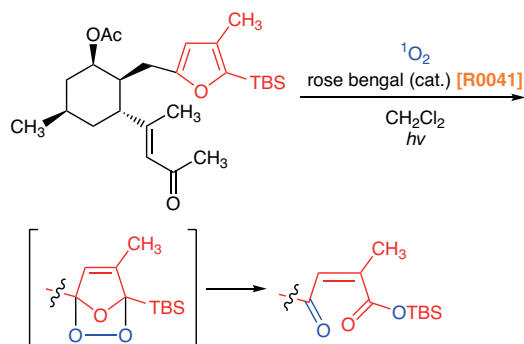
Norrish type I reaction



Norrish type II reaction



光反応では、光を照射すると基質が直接励起されるものと、光増感剤を励起させ、基質が増感剤からエネルギーもしくは電子を受け取ることで反応が進行するものがあります。光増感剤としてはベンゾフェノン [B0083]やフェナントレン [P0079]といった芳香環化合物や色素のほか、後述する可視光レドックス触媒も光増感剤とみなすことができます。下記反応はローズベンガル [R0041]を光増感剤として用い、酸素分子を一重項酸素に励起したのちにフラン環に付加環化させた例です⁷⁾。

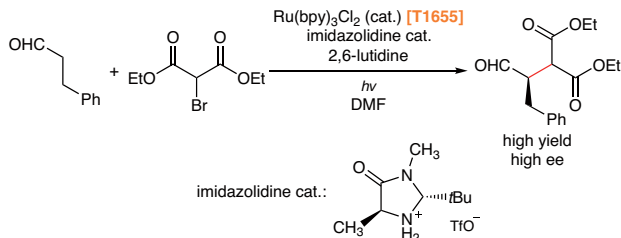


●可視光レドックス反応と触媒

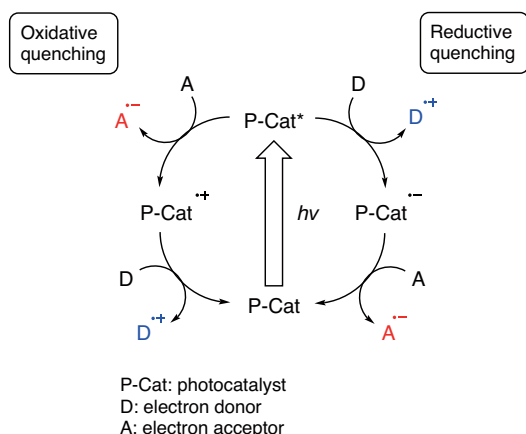
可視光レドックス反応は近年の有機反応開発のトレンドの一つといっても過言ではないといえます。しかし光レドックス反応という言葉はかなり以前から使われており、化学文献・反応情報検索ツールであるSciFinder[®]で「photoredox」をキーワード

ドとして検索すると、1967年に初めてこの言葉が登場したことがわかります⁸⁾。その後、2010年頃から報告数が急速に増加し、2023年12月までに9200件以上、2023年だけでも1100件以上報告されるようになりました。この理由として、2008年のMcMillanによる可視光レドックス反応の報告⁹⁾と、LED光源が入手容易になり、研究室に広く普及したことが考えられます。

Nicewicz and MacMillan



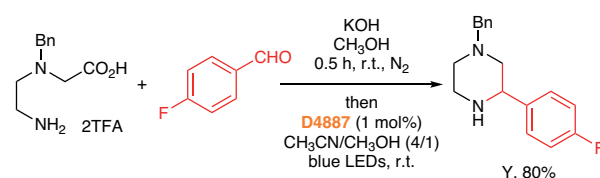
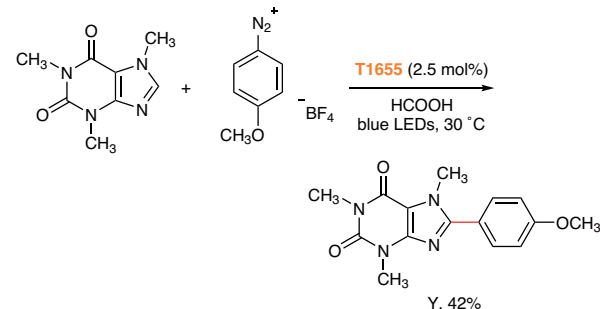
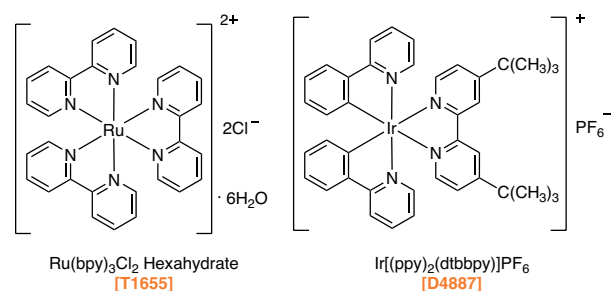
光レドックス反応の反応機構は下図により説明されます¹⁰⁾。まず光触媒 (P-Cat)が光によって三重項光励起状態 (P-Cat*)になります。次に左側のサイクル(酸化的消光、oxidative quenching)に沿って説明すると、電子受容体 (A)がP-Cat*から電子を受け取り、A⁻とP-Cat⁺が生成します。その後P-Cat⁺が電子供与体 (D)から電子を受け取り、P-Catに戻ることで触媒サイクルが成立します。このように、光レドックス反応では触媒サイクルに酸化過程と還元過程の両方が含まれます。



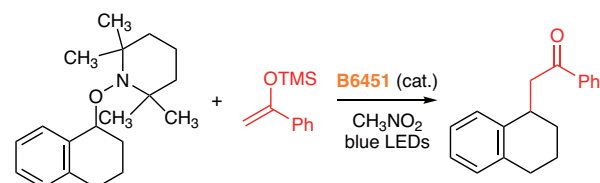
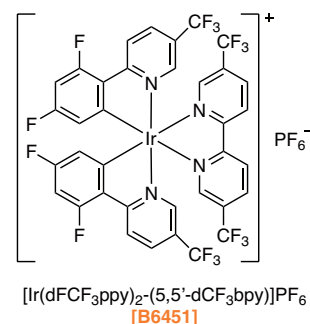
ここでは、弊社製品に関連する反応例を金属錯体と有機触媒に分けて紹介します。また、各レドックス触媒の製品詳細ページの利用例タブでは、弊社スタッフが実際に実験を行って作成した利用例も掲載しています。そちらも参考にさせていただきます。

●有機金属錯体

可視光レドックス触媒で主に用いられている中心金属はイリジウムとルテニウムで、弊社で扱っている錯体も両金属がほとんどです。

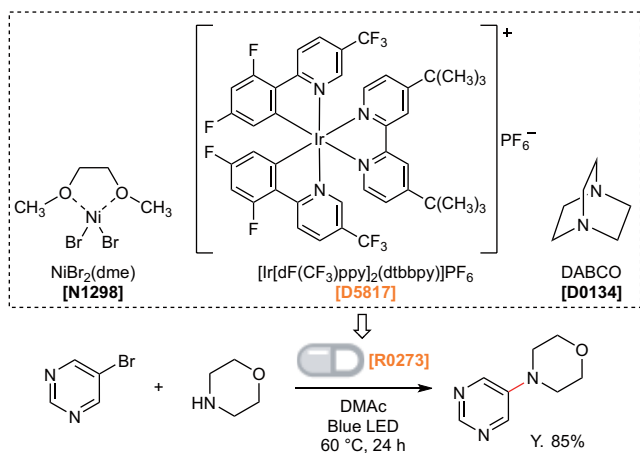


金属錯体は配位子の置換基によって酸化還元電位を調節できるという特徴があります。中でも[Ir(dFCF₃ppy)₂-(5,5'-dCF₃bpy)]PF₆ [B6451]は、他のイリジウム錯体と比べてより酸化的な励起状態をもつことが知られています^{11,12)}。



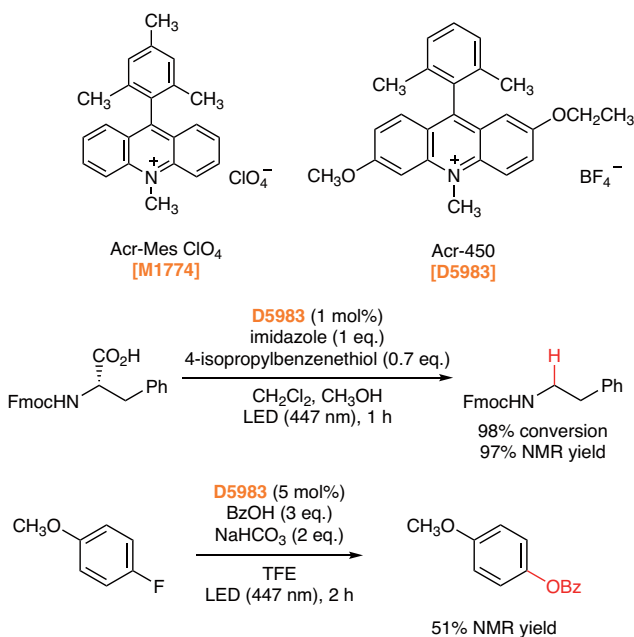
イリジウムやルテニウムは希少であるため、より入手容易な金属を用いた反応の開発も進められています。鉄錯体を使った光レドックス反応はその一例です¹³⁾。

また、可視光レドックス触媒である[Ir(dF(CF₃)ppy)₂(dtbbpy)]PF₆ [D5817]と、NiBr₂(dme)とDABCOを既定量封入したカプセル試薬 [R0273]は、メタロ光レドックスC-Nクロスカップリングに用いることができます¹⁴⁾。このカプセルは反応溶液中で溶解するため、R0273を用いることで、塩基と触媒を秤量する手間を省けます。

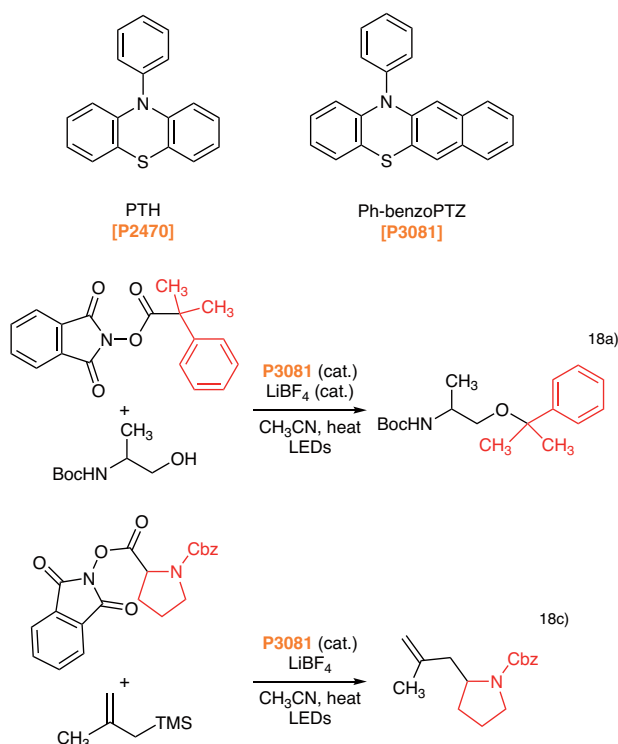


●有機化合物

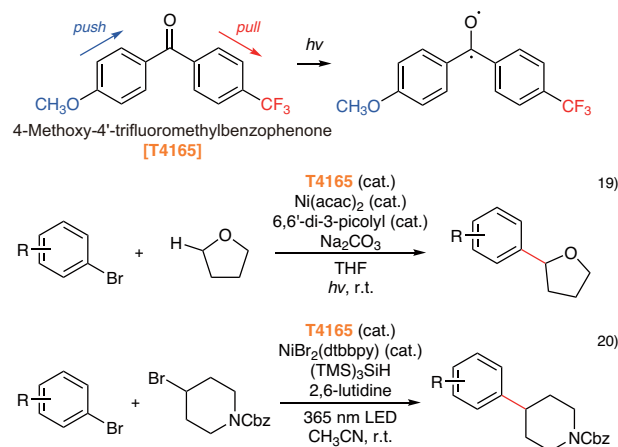
イリジウム錯体やルテニウム錯体は可視光レドックス触媒として有用ですが、希少で高価な金属を含むことや、重金属が不純物として残存するのは好ましくないことから、有機触媒の使用が注目されています。さて、福住らは Acr-Mes ClO₄ [M1774] の三重項励起状態の酸化力が高いことを見出し¹⁵⁾、可視光レドックス触媒として有用であることを報告しました。その後 Acr-Mes ClO₄ は福住触媒とも呼ばれるようになり、新規反応や類縁体の開発も盛んになりました。Acr-450 [D5983] も類縁体の一つで、Acr-Mes ClO₄ よりも長波長側の 450 nm に吸収極大をもつことが知られており、反応性は Acr-Mes ClO₄ と遜色ない反応性を示します¹⁶⁾。



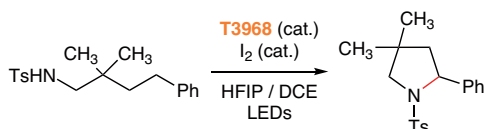
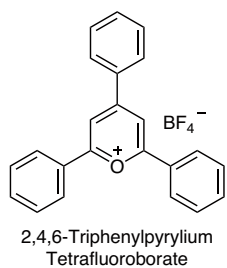
10-フェニルフェノチアジン (= PTH) [P2470] やその誘導体もまた、可視光レドックス反応の有機触媒として用いられています¹⁷⁾。誘導体の一つの Ph-benzoPTZ [P3081] は青色光で励起でき、N-ヒドロキシフタルイミドのエステルとアルコールやアミンといった sp³ 炭素とヘテロ原子との脱炭酸的な結合形成反応を触媒します^{18a,b)}。さらに、有機ケイ素化合物を用いた炭素-炭素結合形成反応も報告されています^{18c)}。



ベンゾフェノン光レドックス触媒として利用できますが、ベンゾフェノンの励起には高エネルギーの紫外光を必要とするため、基質が分解しやすいという問題点がありました。一方、4-メトキシ-4'-トリフルオロメチルベンゾフェノン [T4165] は push-pull 型構造をもつため、吸収波長が長波長側にシフトします。このため、T4165 はより温和な条件で反応できる光レドックス触媒として用いることができ、C(sp²)-C(sp³) クロスカップリングの触媒としての使用が報告されています¹⁹⁾。また、T4165 は臭化アリールと臭化アルキルの還元的クロスカップリング反応を触媒することも報告されています²⁰⁾。

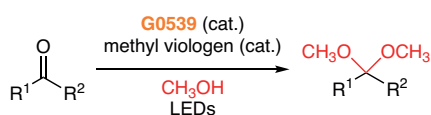
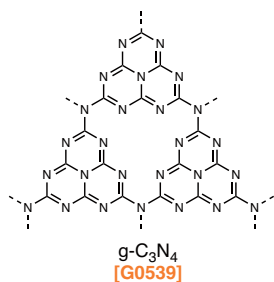


2,4,6-トリフェニルピリリウムテトラフルオロほう酸 [T3968] は、非常に酸化的な励起状態をもつ有機塩です。下記反応例のように、複素環の構築に T3968 が用いられています²¹⁾。

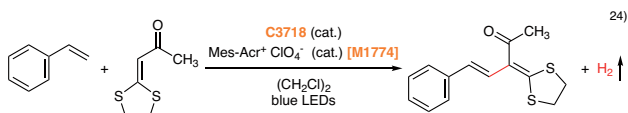
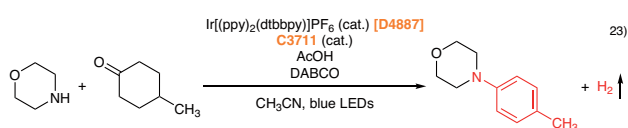
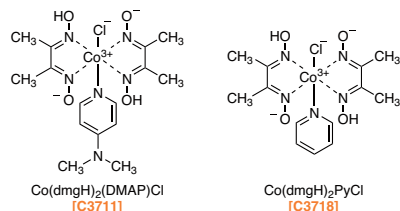


●無機化合物

グラファイト状窒化炭素 (g-C₃N₄) [G0539] やその類縁体は材料開発としての用途の他に、光触媒としての用途も知られています。これらは水の分解や有機物除去の触媒として知られている一方で、光レドックス触媒として有機合成で用いられることが報告されています²²⁾。



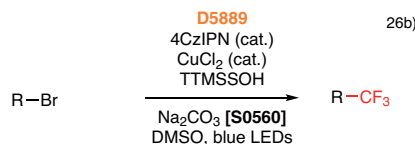
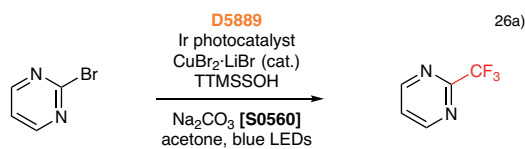
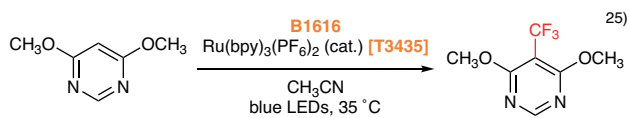
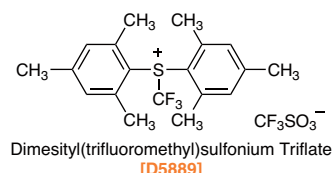
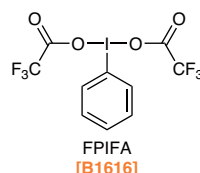
触媒の中には、光レドックス触媒との組み合わせで新しい反応性を示すものがあります。例えばコバルト錯体である Co(dmgH)₂(DMAP)Cl [C3711] や Co(dmgH)₂PyCl [C3718] は、可視光レドックス触媒共存下で酸化剤不要な脱水素的カップリング反応²³⁾ や、炭素-炭素結合形成反応²⁴⁾ を触媒することが知られています。その他、パラジウム錯体やニッケル錯体といった、クロスカップリングで用いられる金属錯体との組み合わせによる新規反応も盛んに研究されています。



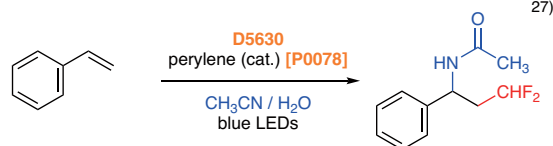
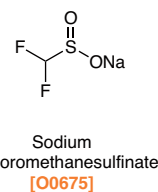
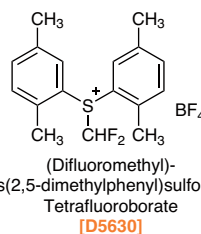
●光で反応する官能基導入試薬

弊社では光反応の触媒だけでなく、光反応によって官能基を導入できる試薬を販売しています。中でも含フッ素アルキル化剤は光レドックス反応との相性がよく、パラエティに富んだ反応剤が報告されています。含フッ素官能基は生理活性物質や機能性材料にも含まれており、これらを合成後期の段階で効率よく導入できることは新規物質の開発において望まれています。

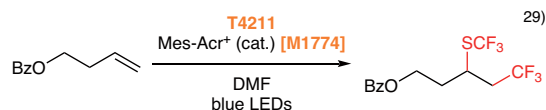
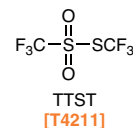
Trifluoromethylating agents



Difluoromethylating agents

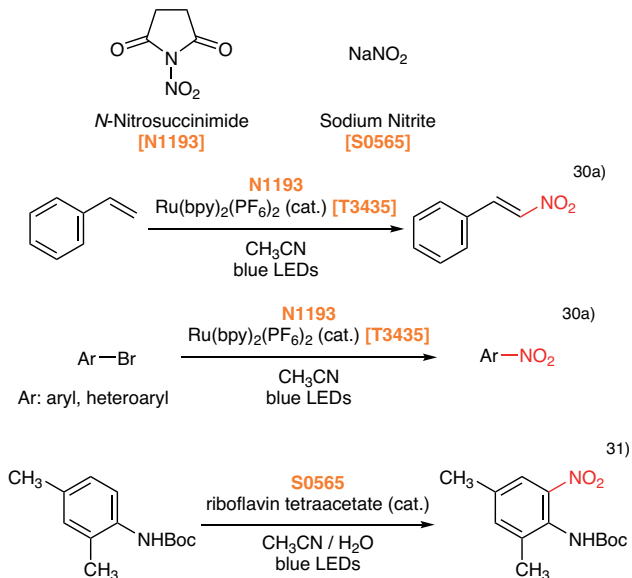


Trifluoromethylthiolating agent

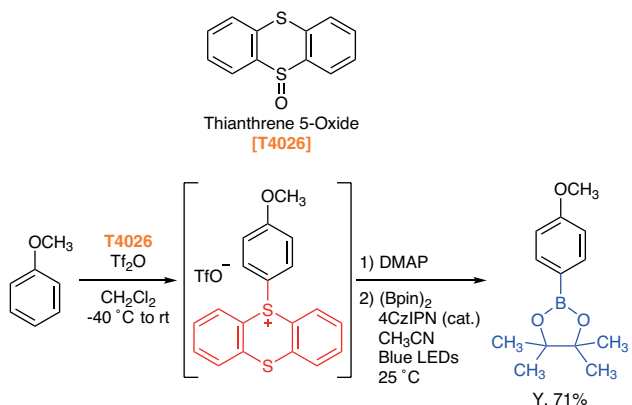


フルオロアルキル化剤以外にも、光照射下でニトロ基を導入できるニトロ化剤もご用意しています。N-ニトロスクシンイミド [N1193] はニトロ基の導入³⁰⁾だけでなく、多成分反応によるオキサゾール環の構築にも有用です。また、亜硝酸ナトリウム [S0565] を用いた、光による保護アニリン誘導体へのニトロ化反応も報告されています³¹⁾。

Nitrating reagents



チアントレン 5-オキシド [T4026] は位置選択的な芳香環 C-H 活性化試薬で、芳香族化合物にパラ位選択的に付加して光反応の前駆体となるチアントレニウム塩を形成します³²⁾。このチアントレニウム塩を光反応に付すと、種々の官能基を導入できます。この反応はドラッグライクな小分子でも進行するため、合成後期での利用も期待されています。



※ SciFinder® は American Chemical Society の登録商標です。
 ※ Acr-450 は、シオノギファーマ株式会社の許諾 (WO2022107755) を受けて製品化しました。

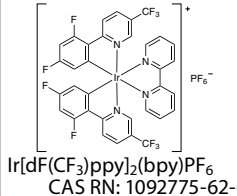
文 献

- G. Ciamician, P. Silber, *Ber.* **1900**, 33, 2911.
- (a) (review) D. Staveness, I. Bosque, C. R. J. Stephenson, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2295.
 (b) (review) J. J. Douglas, M. J. Sevrin, C. R. J. Stephenson, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 1134.
 (c) H. Seo, M. H. Katcher, T. F. Jamison, *Nat. Chem.* **2017**, 9, 453.
- (a) M. H. Shaw, V. W. Shurtleff, J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, D. W. C. MacMillan, *Science* **2016**, 352, 1304.
 (b) (review) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035.
- P. De Mayo, H. Takashita, A. B. M. A. Satter, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 119.
- (a) E. Paternò, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, 39, 237.
 (b) G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4327.
- (a) J. N. Pitts Jr., F. E. Blacet, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2810.
 (b) R. G. W. Norrish, C. H. Bamford, *Nature* **1937**, 140, 195.
- (a) M. Sakai, M. Sasaki, K. Tanino, M. Miyashita, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1705.
 (b) M. Miyashita, M. Sasaki, I. Hattori, M. Sakai, K. Tanino, *Science* **2004**, 305, 495.
- J. B. Rust, L. J. Miller, J. D. Margerum, *Society of Plastics Engineers, Mid-hudson Section, Regional Technical Conference, Technical Papers* **1967**, 56.
- D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, 322, 77.
- (review) Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 2387.
- <https://macmillan.princeton.edu/wp-content/uploads/Merck-Photocatalysis-Chart.pdf>
- Q. Zhu, E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9969.
- (a) Z. Zhang, Y. Deng, M. Hou, X. Lai, M. Guan, F. Zhang, R. Qi, G. Qiu, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 13644.
 (b) (review) L. H. M. de Groot, A. Ilic, J. Schwarz, K. Wärnmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 9369.
- N. Borlinghaus, B. Schönfeld, S. Heitz, J. Klee, S. Vukelić, W. M. Braje, A. Jolit, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 1357.
- (a) K. Ohkubo, K. Mizushima, R. Iwata, K. Souma, N. Suzuki, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 601.
 (b) D. S. Hamilton, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18577.
- S. Majima, **2022**, WO2022107755.
- E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11705.
- (a) S. Shibutani, T. Kodo, M. Takeda, K. Nagao, N. Tokunaga, Y. Sasaki, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1211.
 (b) R. Kobayashi, S. Shibutani, K. Nagao, Z. Ikeda, J. Wang, I. Ibáñez, M. Reynolds, Y. Sasaki, H. Ohmiya, *Org. Lett.* **2021**, 23, 5415.
 (c) T. Matsuo, K. Nagao, H. Ohmiya, *Tetrahedron Lett.* **2022**, 112, 154231.
- Y. Shen, Y. Gu, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 12200.
- A. Luridiana, D. Mazzarella, L. Capaldo, J. A. Rincón, P. García-Losada, C. Mateos, M. O. Frederick, M. Nuño, W. J. Buma, T. Noël, *ACS Catal.* **2022**, 12, 11216.
- P. Becker, T. Duhamel, C. J. Stein, M. Reiher, K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8004.
- (a) Y. Zhao, M. Shalom, M. Antonietti, *Appl. Catal. B* **2017**, 207, 311.
 (b) (review) A. Savateev, I. Ghosh, B. Kçnig, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15936.
- S. U. Dighe, F. Juliá, A. Luridiana, J. J. Douglas, D. Leonori, *Nature* **2020**, 584, 75.
- Q. Xu, B. Zheng, X. Zhou, L. Pan, Q. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2020**, 22, 1692.
- B. Yang, D. Yu, X.-H. Xu, F.-L. Qing, *ACS Catal.* **2018**, 8, 2839.
- (a) C. Le, T. Q. Chen, T. Liang, P. Zhang, D. W. C. MacMillan, *Science* **2018**, 360, 1010.
 (b) D. J. P. Kornfilt, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6853.
- N. Noto, T. Koike, M. Akita, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 6375.
- J. Zheng, Y. Xu, S. Song, L. Huang, D. Cao, A. Zhong, J. Yang, D. Chen, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 10206.
- Y. Yang, S. Miraghaee, R. Pace, T. Umemoto, G. B. Hammond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202306095.
- (a) K. Zhang, B. Jelier, A. Passera, G. Jeschke, D. Katayev, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 12929.
 (b) K. Zhang, A. Budinská, A. Passera, D. Katayev, *Org. Lett.* **2020**, 22, 2714.
- S. J. S. Düsel, B. König, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 2802.
- (a) X.-Y. Chen, X.-X. Nie, Y. Wu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5058.
 (b) J. Wu, Z. Wang, X.-Y. Chen, Y. Wu, D. Wang, Q. Peng, P. Wang, *Sci. China Chem.* **2020**, 63, 3336.

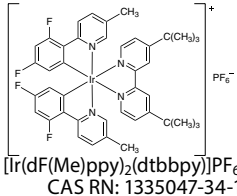
光触媒

金属錯体
触媒

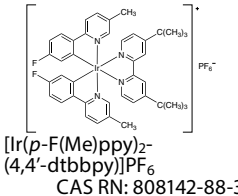
B6161 200mg 1g



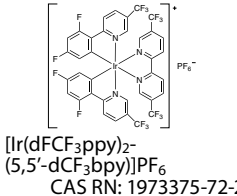
B6254 200mg 1g



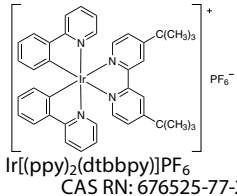
B6258 200mg 1g



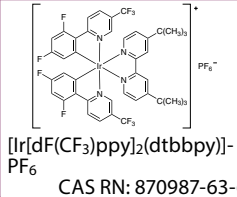
B6451 100mg 500mg



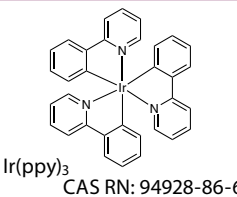
B4944 200mg



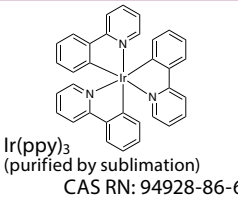
D5817 200mg 1g



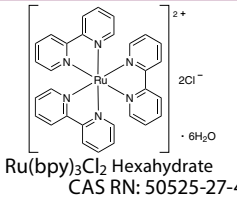
T3716 200mg 1g



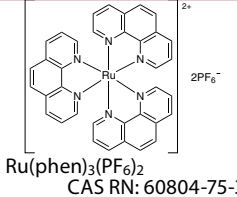
T1946 200mg



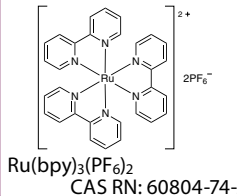
T1655 1g 5g



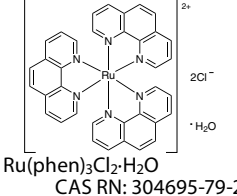
T3208 200mg 1g



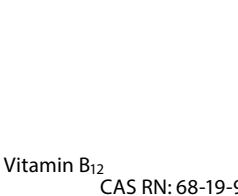
T3435 1g



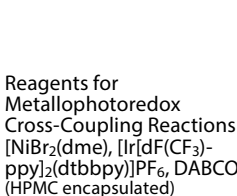
T3902 1g



C0449 100mg 1g

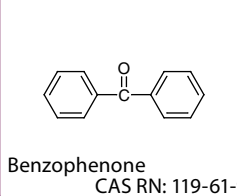


R0273 200mg 1g

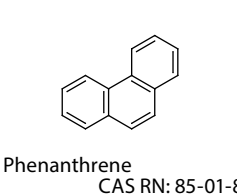


有機触媒

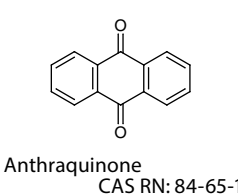
B0083 25g 500g



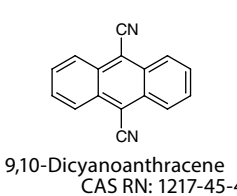
P0079 25g 500g



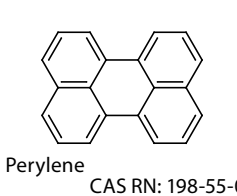
A0502 25g 500g



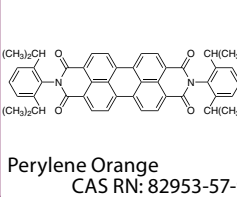
D1656 1g 5g



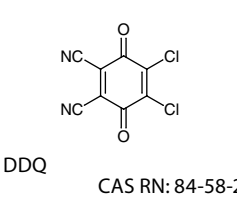
P0078 1g 5g 25g



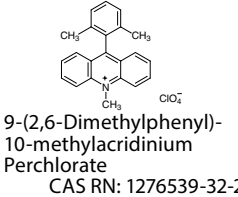
B4268 1g 5g



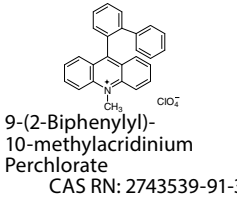
D1070 25g 250g



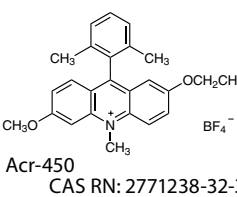
D3429 1g



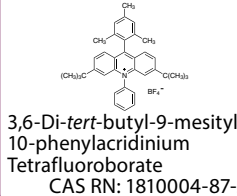
B2897 1g 5g



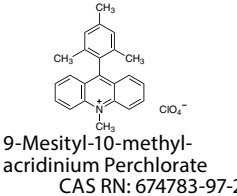
D5983 200mg 1g



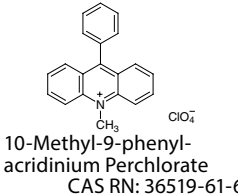
D6218 100mg



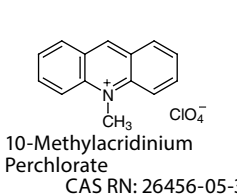
M1774 1g 5g



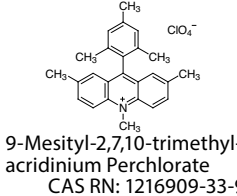
M1775 1g 5g



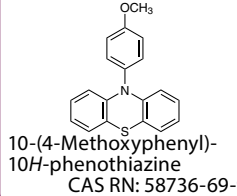
M1787 250mg 1g



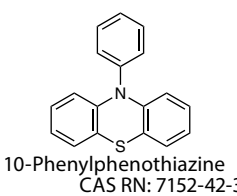
M2072 1g



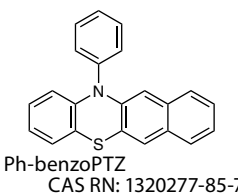
M3639 1g 5g



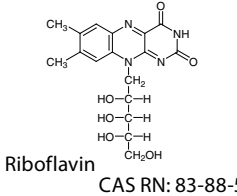
P2470 1g 5g



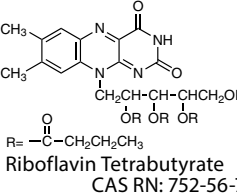
P3081 200mg 1g

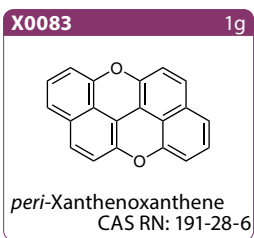
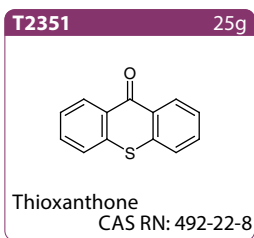
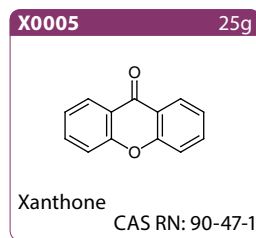
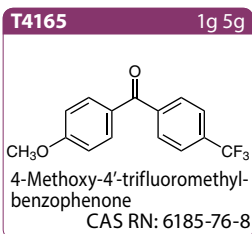
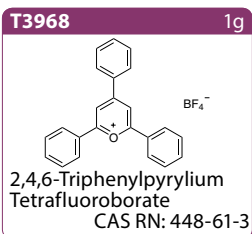
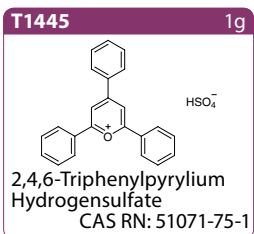
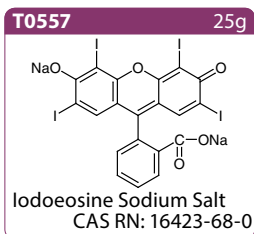
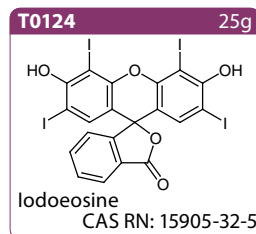
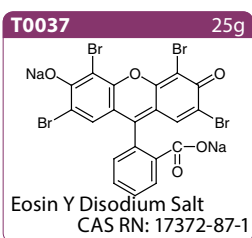
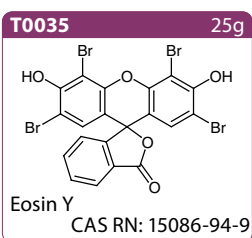
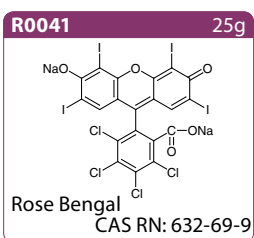
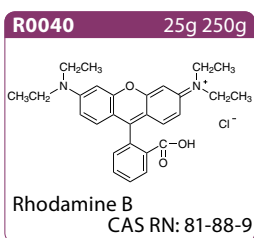
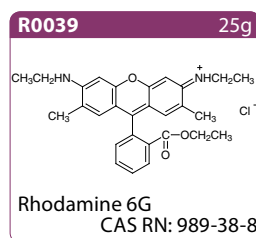


R0020 25g 100g 500g

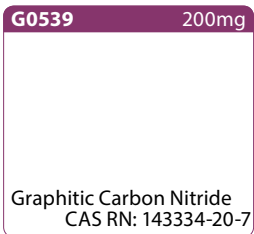
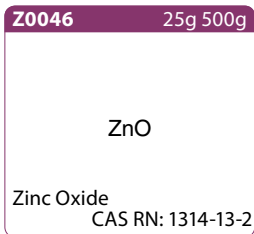
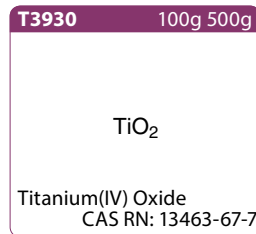
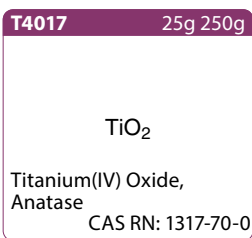


R0055 5g 25g



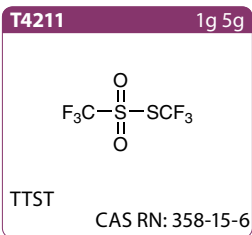
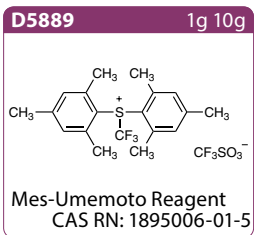
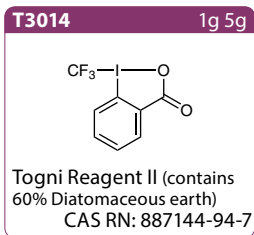
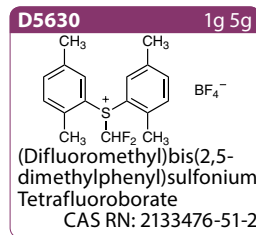
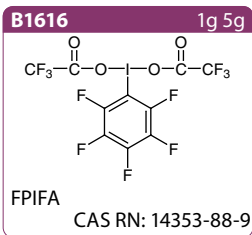
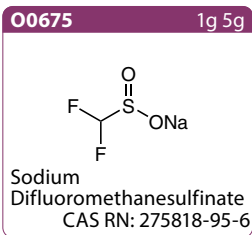


無機触媒

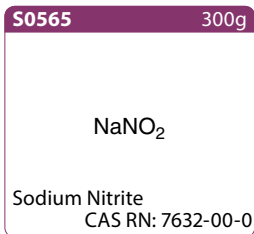
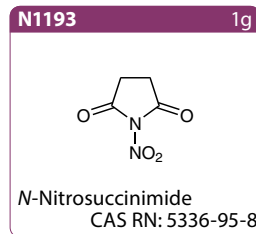


官能基導入試薬

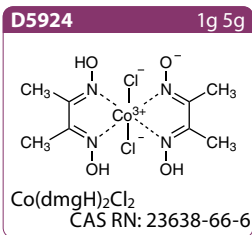
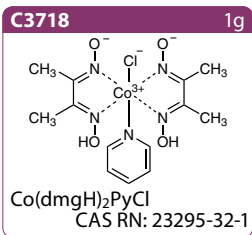
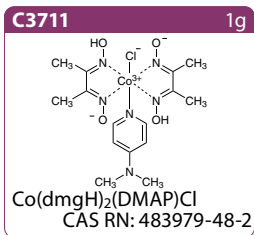
フルオロアルキル化剤

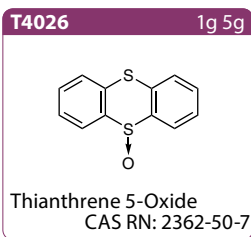


ニトロ化剤



その他





東京化成工業株式会社

試薬製品について

■本社営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-3668-0489 Fax: 03-3668-0520 E-mail: Sales-JP@TCIchemicals.com

■大阪営業部 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜1-1-21 第2中井ビル1階
Tel: 06-6228-1155 Fax: 06-6228-1158 E-mail: osaka-s@TCIchemicals.com

スケールアップ、受託サービス(合成・開発・製造)について

□化成品営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-5651-5171 Fax: 03-5640-8021 E-mail: finechemicals@TCIchemicals.com

弊社製品取扱店

本誌掲載の化学品は試験・研究用にのみ使用するものです。化学知識のある専門家以外の方のご使用はお避けください。品目や製品情報等、掲載内容の変更を予告なく行う場合があります。内容の一部または全部の無断転載・複製はご遠慮ください。