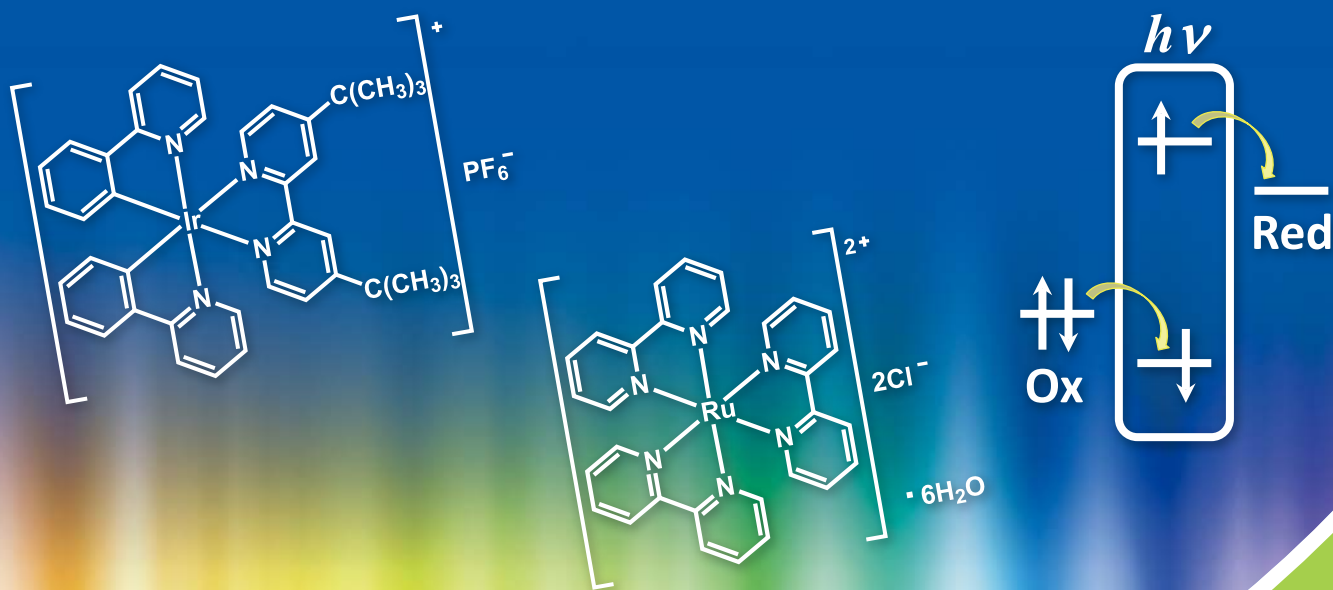


可視光レドックス触媒

Visible Light Photoredox Catalysts



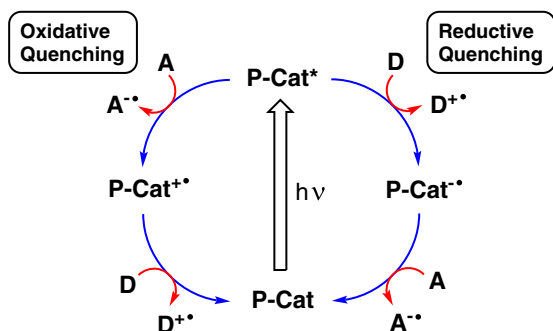
金属錯体触媒

有機触媒

可視光レドックス触媒

光反応は熱反応では困難な分子変換を起こすことができ、熱反応では合成できない分子を得ることも可能です。さらに最近では、可視光を光源にした光反応の開発が盛んにおこなわれています。可視光を利用することで高エネルギーの紫外線を必要とせず、さらに穏和な条件で反応を進行させられるため、副反応の抑制が期待できます。

可視光照射により電子状態が変化し、基質の一電子酸化と一電子還元の間に対して活性を示す触媒（可視光レドックス触媒）は、太陽光をエネルギー源として活用するという観点からも注目を集めています¹⁾。熱的な反応系では、酸化剤と還元剤を共存させて反応系を設計することが一般的に困難ですが、光レドックス触媒を用いた系では特徴的な反応が見出されます。また、これらの光触媒サイクルにおいては、酸化過程と還元過程の両方のステップを含む "Redox-neutral" な反応系であることが知られています。

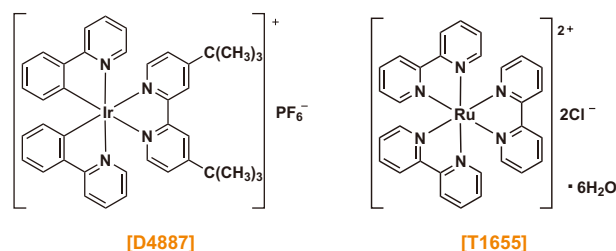


Photoredox catalysis by oxidative and reductive pathways

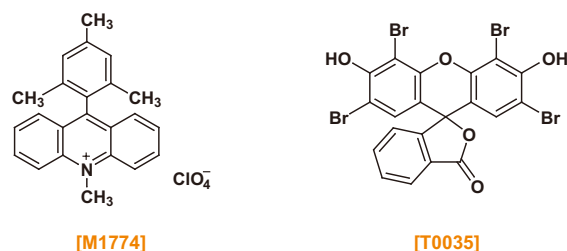
ラジカル種の生成は一般的に高エネルギーの光源や酸化還元反応、熱などの外部刺激を必要としています。光触媒の分野では、可視光のようなマイルドな条件下でラジカル形成を引き起こす遷移金属触媒や有機触媒が開発されています。

ルテニウム(II)ポリピリジル錯体、イリジウム(III)フェニルピリジル錯体などは、可視光照射下に光レドックス触媒として機能します²⁾。これらの遷移金属錯体は励起三重項状態が長寿命であることより、光反応による分子変換に有用な光触媒です。また、配位子を化学的に修飾することで、錯体の酸化還元電位を制御できる特徴があります³⁾。遷移金属フリーの有機化合物も光触媒に使われることがあります。ドナー・アクセプター型の構造を有するいくつかのアクリジニウム化合物は、可視光照射により長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を形成し、光レドックス触媒として機能します⁴⁾。また、エオシンなどのキサンテン系色素においても、光レドックス触媒としての報告例があります⁵⁾。

Transition metal Photoredox catalysts

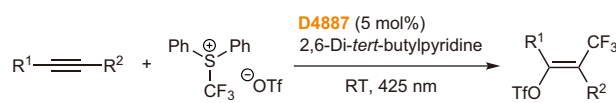


Transition metal-free photoredox catalysts

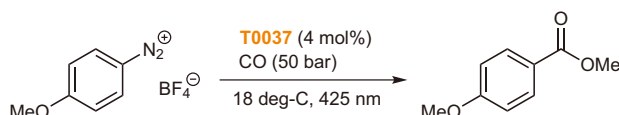


可視光レドックス触媒を用いた反応例

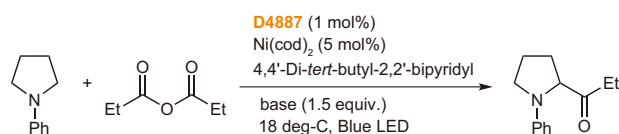
(1) トリフルオロメチル化⁶⁾



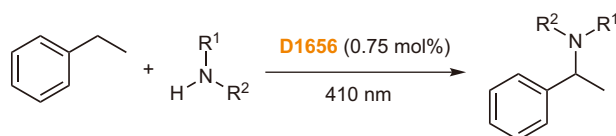
(2) カルボニル化⁷⁾



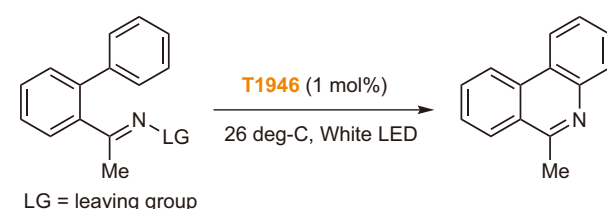
(3) C-H結合への直接アシル化⁸⁾

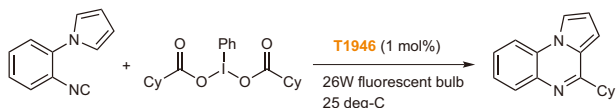
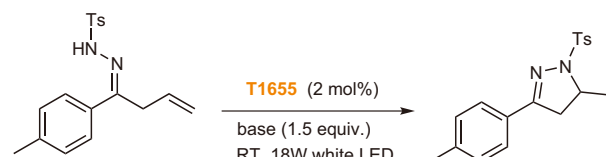


(4) C-H結合への直接アミノ化⁹⁾



(5) イミニルラジカルの生成¹⁰⁾



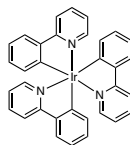
(6) キノキサリン誘導体の合成¹¹⁾(7) [3 + 2]環化付加反応によるオキサゾールの生成¹²⁾(8) ヒドラゾニルラジカルの生成¹³⁾

文献

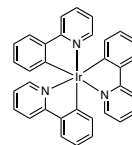
- 1) Review: Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387.
- 2) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785.
- 3) Review: J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617.
- 4) Review: S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6059.
- 5) Review: D. P. Hari, B. Koenig, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688.
- 6) R. Tomita, T. Koike, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12923.
- 7) M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2270.
- 8) C. L. Joe, A. G. Doyle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4040.
- 9) G. Pandey, R. Laha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14875.
- 10) H. Jiang, X. An, K. Tong, T. Zheng, Y. Zhang, S. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4055.
- 11) Z. He, M. Bae, J. Wu, T. F. Jamison, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14451.
- 12) T.-T. Zeng, J. Xuan, W. Ding, K. Wang, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4070.
- 13) X.-Q. Hu, J.-R. Chen, Q. Wei, F.-L. Liu, Q.-H. Deng, A. M. Beauchemin, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12163.

金属錯体触媒

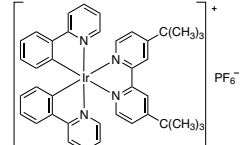
T3716 200mg 1g

Ir(ppy)₃
CAS RN: 94928-86-6

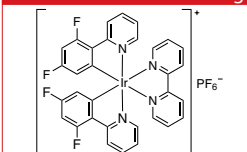
T1946 200mg

Ir(ppy)₃ (purified by sublimation)
CAS RN: 94928-86-6

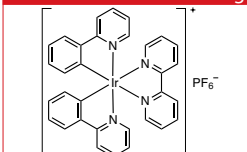
D4887 200mg

Ir[(ppy)₂(dtbbpy)]PF₆
CAS RN: 676525-77-2

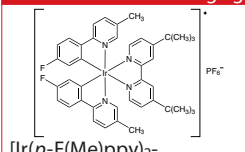
B4944 200mg

Ir[(dFppy)₂(bpy)]PF₆
CAS RN: 864163-80-4

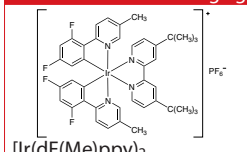
B4893 200mg

Ir[(ppy)₂(bpy)]PF₆
CAS RN: 106294-60-4

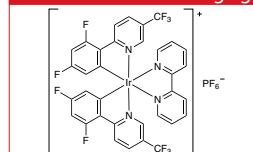
B6258 200mg 1g

Ir[(p-F(Me)ppy)₂-(4,4'-dtbbpy)]PF₆
CAS RN: 808142-88-3

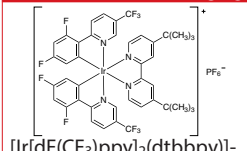
B6254 200mg 1g

Ir[dF(Me)ppy]₂-(dtbbpy)]PF₆
CAS RN: 1335047-34-1

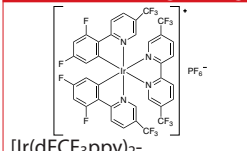
B6161 200mg 1g

Ir[dF(CF₃)ppy]₂(bpy)PF₆
CAS RN: 1092775-62-6

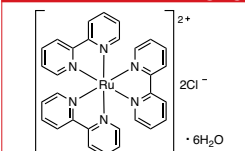
D5817 200mg 1g

Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbbpy)]PF₆
CAS RN: 870987-63-6

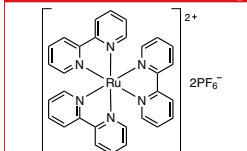
B6451 100mg 500mg

Ir[dFCF₃ppy]₂-(5,5'-dCF₃bpy)]PF₆
CAS RN: 1973375-72-2

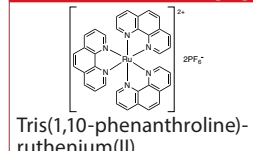
T1655 1g 5g

Ru(bpy)₃Cl₂ Hexahydrate
CAS RN: 50525-27-4

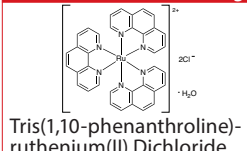
T3435 1g

Ru(bpy)₃(PF₆)₂
CAS RN: 60804-74-2

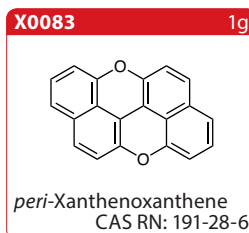
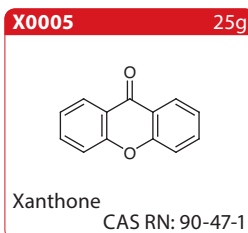
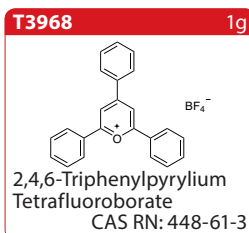
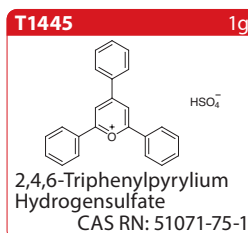
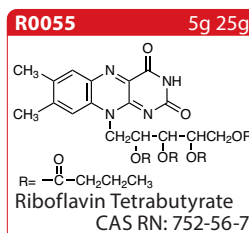
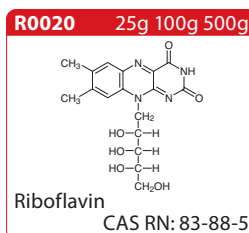
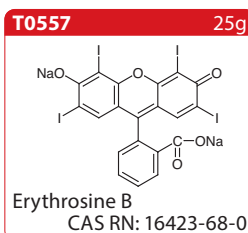
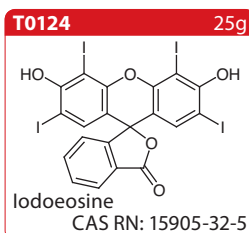
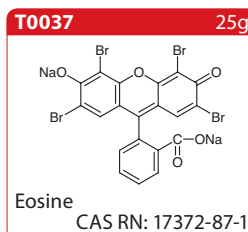
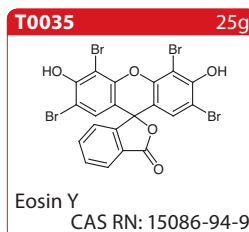
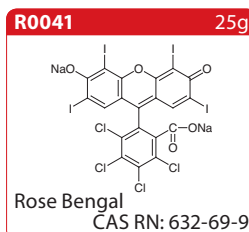
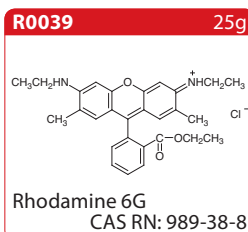
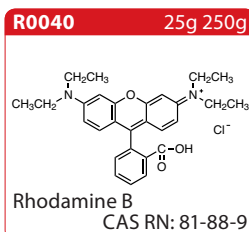
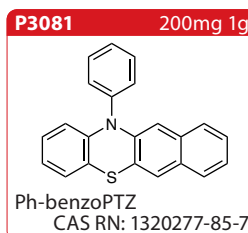
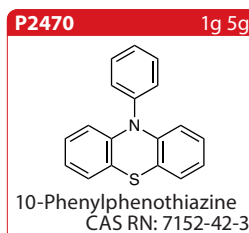
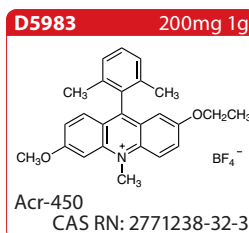
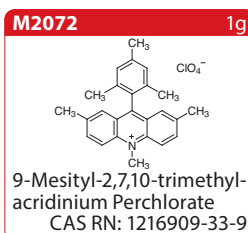
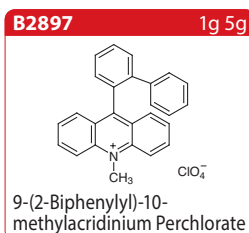
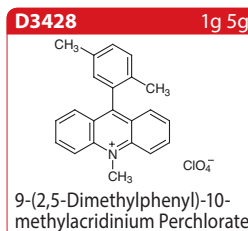
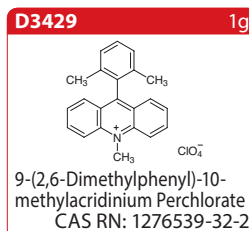
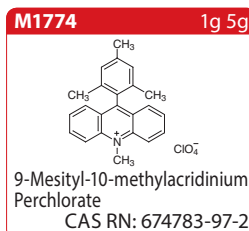
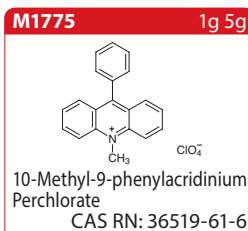
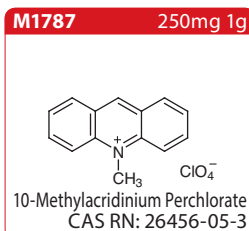
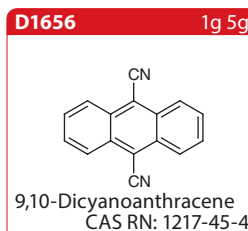
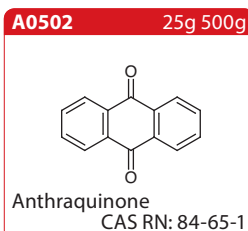
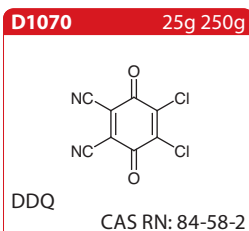
T3208 200mg 1g

Tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) Bis(hexafluorophosphate)
CAS RN: 60804-75-3

T3902 1g

Tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) Dichloride Monohydrate
CAS RN: 304695-79-2

有機触媒



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

□化成部品 〒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。