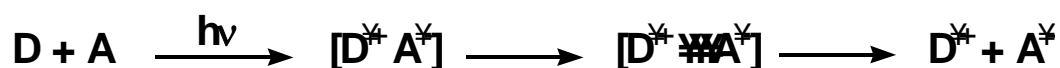


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-7. 反応中間体
小項目	1-7-1. ラジカルイオン

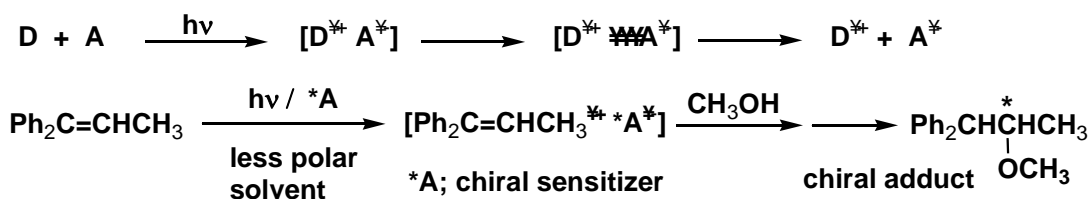
概要（200字以内）

光誘起電子移動反応では、電子供与性分子（D）から電子受容性分子（A）に一電子移動が起こって、Dのラジカルカチオン（D^{•+}）とAのラジカルアニオン（A^{•-}）がラジカルイオン対として生成する。一般に、これらのラジカルイオンは逆電子移動によって容易に失活するが、レドックス光増感反応や金属塩の添加によって、逆電子移動を抑制することができる。光励起によって開始されるD^{•+}を経由する極性付加反応、異性化反応や酸素化反応が数多く知られており、光反応のもっとも重要な中間体のひとつである。最近では、レーザーを用いたラジカルイオンの直接観測が行われ、実際に起こる光反応との関係が具体的に解明されつつある。



現状と最前線

電子供与性分子（D）と電子受容性分子（A）を含む溶液に光照射すると、DからAへの一電子移動が起こってDのラジカルカチオン（D^{•+}）とAのラジカルアニオン（A^{•-}）が生成する。これら一電子酸化または還元された反応中間体がラジカルイオンである。このようなラジカルイオンは他の方法（一電子酸化剤または還元剤、陽極酸化または陰極還元、γ線照射）でも発生させることが可能であるが、光化学的に発生するラジカルイオンは通常ラジカルイオン対として生成するのが特長である。従ってA^{•-}からD^{•+}への逆電子移動が極めて起こり易く、元のDとAに戻ることが多い。しかし最近では、生成したD^{•+}が結合の切断などによって異性化し、A^{•-}から異性化した新たなラジカルカチオン（D'^{•+}）への逆電子移動によって失活する反応系が数多く見出されている。ラジカルイオン対には、電子移動直後の接触ラジカルイオン対[D^{•+}A^{•-}]、溶媒和された分離型ラジカルイオン対[D^{•+}···A^{•-}]、フリーなラジカルイオン（D^{•+}+A^{•-}）を区別すべきであり、事実それぞれのラジカルイオン種は固有の反応性を示す。たとえば、無極性溶媒中における芳香族アルケンへのアルコールの極性付加の活性種は[D^{•+}A^{•-}]であり、Aがキラルな光増感剤の場合、付加体に不斉が発現する¹⁾。



(1) 光誘起電子移動反応におけるラジカルカチオンの反応性と逆電子移動の抑制

光誘起電子移動 (PET) 反応では D^+ と A^- が対として生成するが、一般に D^+ の関与する反応が多く見られる。アルケンへの求核剤の極性付加反応、シクロプロパンやメチレンシクロプロパンなどの小員環化合物の異性化反応および酸素化反応、有機ケイ素化合物を用いる炭素-炭素結合形成反応などはいずれも D^+ を経由する典型的な反応である。問題点はすでに述べたように逆電子移動による失活が速いことである。これを抑えるために、レドックス光増感反応が考案された²⁾。D-A 系の PET 反応に光増感剤として芳香族炭化水素 (ArH) を加えると、ArH から A への電子移動がまず起こり、つづいて ArH^+ から D へのホール移動によって D^+ が生成するが、その際に $[ArH \cdots D]^+$ が関与し、 A^- から D^+ への逆電子移動を抑制するとともに D^+ の安定化に寄与していると考えられている。一方、D-A 系の PET 反応に $Mg(ClO_4)_2$ のような金属塩を加えると、PET 反応が著しく促進される反応系が数多く見出されている³⁾。これは PET 反応によって生じたラジカルイオンが金属塩と相互作用してラジカルイオン種を安定化し、フリーな D^+ を経由する反応を促進しているものと考えられている。

(2) ラジカルイオンの直接観測と実際の光反応との関係

近年、反応中間体としての D^+ ならびに A^- から逆電子移動によって生じたラジカルやピラジカルがレーザー化学の進歩により容易に直接観測できるようになり、実際の光反応との関係が明らかにされ、反応機構の解明が飛躍的に進歩している。

生体系や有機材料系においてもラジカルイオンは重要な役割を果たしており、光の関わる基礎から応用にいたる幅広い分野で活発な研究が行われている。

1) a) K. Mizuno, I. Nakanishi, N. Ichinose, and Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1989**, 1095. b) S. Asaoka, T. Kitazawa, T. Wada, and Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8486 (1999).

2) T. Majima, A. Nakasone, C. Pac, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4499 (1981).

3) K. Mizuno, N. Kamiyama, N. Ichinose, and Y. Otsuji, *Tetrahedron*, **41**, 2207 (1985).

4) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, and K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, in press (2007).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題：(1) 光化学的に発生するラジカルイオンと他の方法で発生させたラジカルイオンの反応性の類似点と相違点を解明、(2) レーザー分光法によるラジカルイオンの簡便な解析と精度の高いデータの蓄積、(3) ラジカルイオンのより正確な理論計算法の確立

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：(1) 光励起による長寿命ラジカルイオンの発生とその合成反応への利用、(2) 太陽光(可視光)を用いる高効率・高選択的光誘起電子移動反応、(3) 生体系におけるラジカルイオンの直接観測

キーワード

ラジカルイオン・ラジカルイオン対・電子移動・逆電子移動・反応中間体

(執筆者： 水野一彦)