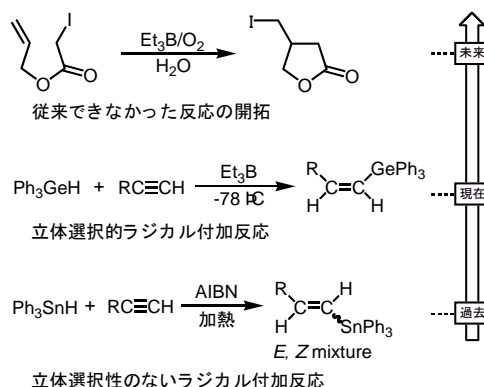


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	4. ラジカル反応
中項目	4-1. 開始剤
小項目	4-1-1. Et ₃ B

概要（200字以内）

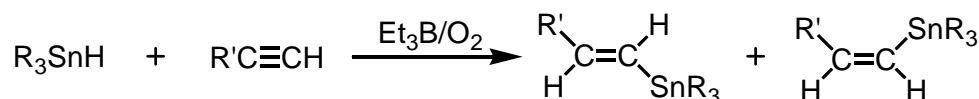
トリエチルボランを開始剤とするラジカル反応には二つの大きな特徴がある。ひとつは低温で反応を開始できる点である。これによって立体選択的ラジカル反応が可能となり精密有機合成に広く用いられるようになった。さらに水酸基の保護などが不要なことから複雑な天然物合成の鍵反応としても利用されている。もうひとつの特徴は多くの溶媒の使用が可能という点である。水中でのラジカル反応にも利用され、従来不可能であった反応が可能となる例も報告されている。



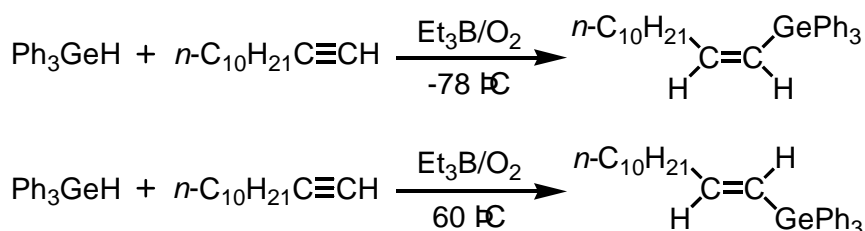
現状と最前線

従来、ラジカル反応はイオン反応に比べてその利用が限られていた。その理由として、ラジカルが不安定で、制御が難しいことがあげられる。一般にラジカル反応はAIBNのような開始剤を用いて行われる。まず最初にラジカルを発生させるのに、この開始剤を加熱することが必要となる。ひとたびラジカル種が発生すると、これに続くラジカル生成反応が連鎖的に進行し、時にその激しさのために反応が制御できず多数の生成物を与えてしまう。さらに反応活性種であるラジカルの反応性が高く、立体選択性や官能基選択性などは期待できないことなどがこれまでラジカル反応が有機合成化学者に敬遠されてきた理由であろう。

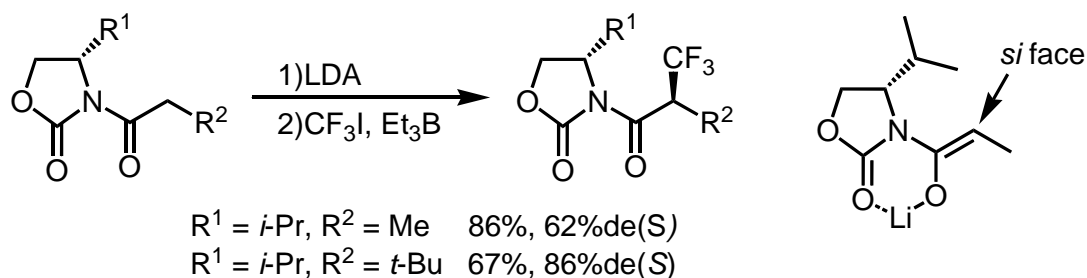
これに対してトリエチルボランが酸素の存在下に良好なラジカル開始剤となることが発表されて以来、ラジカル反応の有機合成への利用が見直されつつある。著者らはトリフェニルスズあるいはトリブチルスズのアセチレン結合に対するヒドロスタニル化反応において1-トリエチルボランが有効であることを偶然見つけた。そしてこの反応がラジカル連鎖反応で進行すること、さらにトリエチルボランが酸素の存在下に良好なラジカル開始剤となることを明らかにした。



トリエチルボランを開始剤とする反応は次の二つの大きな特徴をもっている。まず一つは、酸素さえ存在すれば -78°C といった低温においても容易にラジカル反応を開始できる点である。AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) のような従来から用いられている開始剤の場合には $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ に加熱する必要があるのに比べ合成上非常に有利となる。実際、低温で反応を行うことによって立体化学の制御が可能になる場合がいくつか報告されている。たとえばトリフェニルゲルマンをアセチレンに付加させる反応において -78°C で反応を行うと *Z* 体のトリフェニルゲルミル-1-アルケンが選択的に生成し、一方、 60°C に加温すると *E* 体の異性体がほぼ単一生成物として得られる。



キラルなイミドのエノラートのトリフルオロメチル化が、トリエチルボランを用いて -78°C で反応を行うことによりジアステレオ選択的に進行することもその一例である。



もうひとつの特徴はどんな溶媒でも用いることができる点である。トリエチルボランはヘキサンやベンゼンのような非プロトン性無極性溶媒中だけでなく、メタノールやエタノール、水のようなプロトン性極性溶媒中でも安定に存在する。空気中の酸素とは速やかに反応して発火するのに対し、酸素のない条件ではこれらの溶媒中でも安定に存在することは興味深い。

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
 - より効率のよいラジカル開始剤の開発
 - 従来のラジカル反応で実現できなかった新反応の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ラジカル反応による炭素-炭素結合生成新反応の開発とその一般化

キーワード

選択的反応、温和な反応条件、水中反応、ラジカル付加反応

(執筆者： 大島 幸一郎)