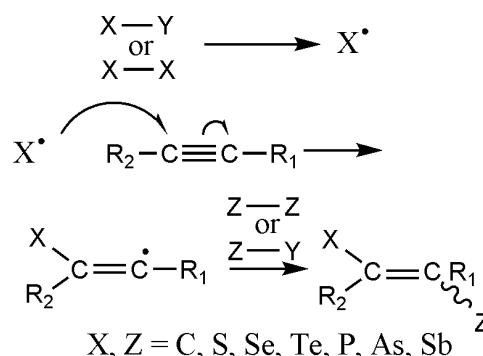


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	4. ラジカル反応
中項目	4-3. 付加反応
小項目	4-3-1. アセチレンへの付加

概要（200字以内）

アセチレン類への炭素ラジカルや14族から16族ヘテロ原子ラジカルによるラジカル付加反応は新たな炭素—炭素結合、炭素—ヘテロ原子結合の生成として有機合成化学的にも有用な反応である。シランやスタナン、またはハロゲン化アルキルや有機カルコゲン化合物を用いたアセチレン類への付加反応が知られている。ヘテロ元素の特性を活かした有機材料設計戦略において、今後、立体選択的な新たなヘテロ原子導入反応の開拓は機能性材料の開発のため重要である。



現状と最前線

アセチレン類への炭素ラジカルや14族から16族ヘテロ原子ラジカルによるラジカル付加反応は新たな炭素—炭素結合、炭素—ヘテロ原子結合の生成として有機合成化学的にも有用な反応である。シランやスタナンはAIBNやEt₃Bのようなラジカル反応開始剤存在下でアセチレンに連鎖反応で付加し、ビニルスタナンやビニルシランを生じる。ビニルラジカルはsp²炭素ラジカルで反応性が高く、エンイン基質を用いた環化反応などの合成化学的用途も高い。炭素—ヘテロ原子あるいはヘテロ原子—ヘテロ原子結合がアセチレンへ付加する原子移動型ラジカル反応として、ハロゲン化アルキルや有機カルコゲン化合物を用いたアセチレン類への付加反応が知られている。

カルコゲン元素を用いたラジカル反応を大別すると、1) 有機カルコゲン化合物を炭素ラジカル前駆体として利用する反応、2) カルコゲンラジカルを用いる反応に大別できる。特に炭素ラジカル前駆体として弱い結合を有する有機テルル化合物の利用が注目されている。ジスルフィド、ジセレニド、ジテルリドなどのジカルコゲニドは光照射や加熱によりカルコゲン—カルコゲン結合のホモリシスを起こし、対応するカルコゲンラジカルを生成する。アルキン存在下ではカルコゲンラジカルのアルキンへの付加によるビニルラジカルの生成と、そのジカルコゲニドによる補足反応との連鎖機構により、ビスカルコゲニド化が進行する。

ラジカル付加反応は工業的に有利な反応であるが、一般的に立体選択性に乏しい。そこで立体選択的なヘテロ原子導入反応の開拓が機能性材料の開発のため必要であることから、ジホスフィンのアセチレンへの立体選択的ラジカル付加による有機リン化合物の合成が報告されている。ジアルシンの同様な付加反応も知られている。高分子合成に利用した例として、環状オリゴホスフィン、アルシン、またはスチピンはラジカル反応開始剤存在下または光照射によりアセチレン類とラジカル付加反応が進行し、対応する高分子であるポリ（ビニレンホスフィン）、ポリ（ビニレンアルシン）およびポリ（ビニレンスチピン）が得られることが最近見出されている。

ヘテロ元素の特性を活かした有機材料設計戦略において、ヘテロ原子ラジカルのアセチレン類への付加反応は炭素—炭素不飽和結合とヘテロ原子との結合が生成するため、ヘテロ元素含有共役系分子を合成する上で極めて重要な素反応として今後も様々な反応が研究開発されていくものと思われる。特にリン原子などの15族元素は非共有電子対を有するため、遷移金属への配位子として有用であることから、新たな配位子を合成する手段としてアセチレン類へのラジカル付加反応が開発されて行くであろう。

また、立体選択性の高いラジカル反応の開発が盛んに行われていることから、アセチレン類への立体選択的もしくは特異的ラジカル付加反応がこれからも開拓が進んでいくものと思われる。

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

アセチレン類への立体選択的もしくは特異的ラジカル付加反応の開拓

ヘテロ原子ラジカルのアセチレン類への付加反応による機能分子の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ヘテロ原子ラジカルのアセチレン類への付加反応による工業的に応用しうる機能分子の開発

キーワード

有機カルコゲン化合物、原子移動型ラジカル反応、ヘテロ元素含有共役系分子

(執筆: 中 建介)