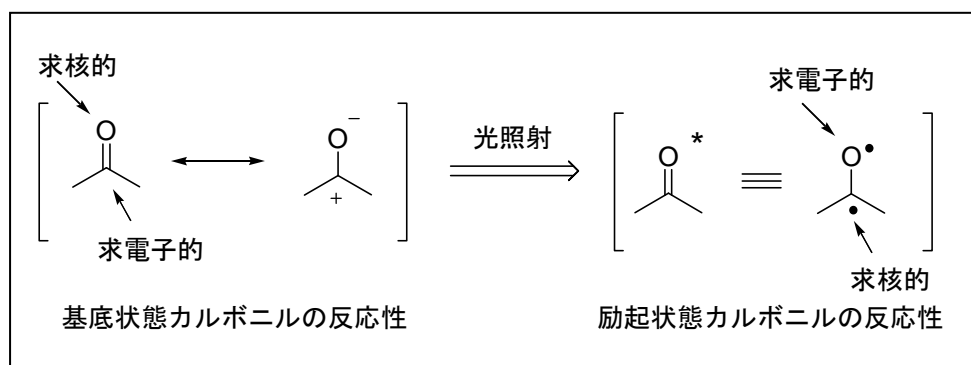


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	12. 光化学
中項目	12-1. 合成
小項目	12-1-3. カルボニル化合物

概要（200字以内）

カルボニル化合物は光を吸収し、励起状態カルボニル化合物を生じる。基底状態カルボニル化合物は、通常、カルボニル酸素原子が求核性を有し炭素原子が求電子的な反応性を示す。一方、励起状態カルボニル化合物は、酸素原子のローンペアーの電子が光エネルギーを吸収しカルボニル結合の π^* 軌道へと遷移するので、酸素原子上が求電子的あり炭素原子上が求核的な反応性を示す。このように、光エネルギーを吸収することにより生じる励起状態カルボニル化合物は、基底状態では不可能な分子変換反応を可能にする。

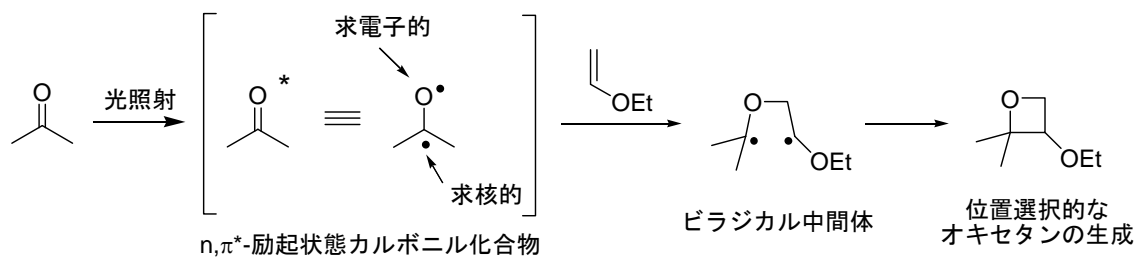


現状と最前線

光エネルギーを吸収することにより生じる励起状態分子を用いることで、基底状態分子では不可能な分子変換反応が可能になる場合がある。ここでは、カルボニル基の励起状態の特性を利用した合成反応の研究に関する現状を紹介する。

カルボニル化合物の励起状態は、その基底状態での反応性とは異なり、酸素原子上が「求電子的」であり炭素上が「求核的」となる。したがって、紫外光を吸収する事により生じる励起状態カルボニル化合物は、その基底状態分子では困難な分子変換反応を可能にすることが出来る。例えば、暗所・中性条件下でアセトンとビニルエーテルを混ぜても化学反応は起こらないが、紫外光を照射することで、オキセタン誘導体を位置選択的に得ることが出来る。

励起状態カルボニル化合物の電子状態の特徴を利用した分子変換反応の例



この反応は、Paternò-Büchi 反応と呼ばれ、カルボニル基の酸素原子上のローンペアー(n 軌道の電子)から炭素—酸素二重結合の反結合性軌道 (π^*) への電子遷移によって開始し、炭素—炭素二重結合への付加で生じるビラジカル中間体を経由することが知られている。得られるオキセタン類は、エポキシドと同様に高い分子歪みエネルギーを有しておりその環開裂反応を伴う結合形成反応は合成化学上重要である。現在では、中間体重項ビラジカル分子ダイナミクスを利用した位置及び立体選択的なオキセタン環の合成反応の開発が進められている。

このように光エネルギーを利用した分子変換反応は、官能基選択的な反応であり、中性条件下での反応が可能である。

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

- ・ 励起状態カルボニル化合物の反応性を利用した新しい分子変換反応の開発

10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ 励起状態カルボニル化合物を経由するエナンチオ選択的な反応の開発

キーワード

励起状態分子、官能基選択的、高度分子変換反応、極性変換反応

(執筆者：安倍 学)