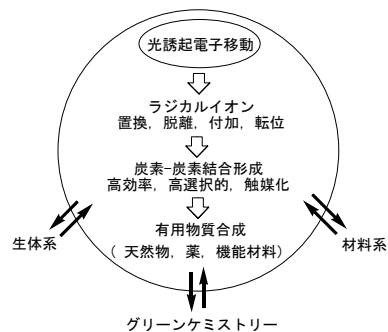


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	12. 光化学
中項目	12-3. 電子移動
小項目	12-3-1. 炭素-炭素結合形成

概要（200字以内）

光誘起電子移動の特徴を生かした真に有効な炭素-炭素結合形成手法の開発とその有用性の実証が肝要である。すなわち、高立体選択的反応の開発と触媒化および有用物質合成への展開、また光誘起電子移動と他電子移動の区別化と選択的反応制御、および環境調和型反応システムの構築などが重点推進課題と考える。さらに、光誘起電子移動の空間および時間制御による炭素-炭素結合形成反応の開発とその応用も興味深い。



現状と最前線

70年代後半から90年代にかけて光誘起電子移動反応機構解明と合成化学的应用は有機光化学の一大トピックであり、多種多様な反応が見出された。炭素-炭素結合形成反応もその一つであり、二通りの反応パターンに分類できる。すなわち、電子供与体と電子受容体間の光誘起電子移動を経て生成したラジカルイオン対のカップリングにより炭素-炭素結合を形成する場合（図1）、または電子受容性あるいは電子供与性増感剤との光誘起電子移動により生じたラジカルイオンの不飽和結合などへの付加により炭素-炭素結合を形成する場合である（図2は電子受容性増感剤のケース）。実際には、さらに多様なパターンがあり、例えば電子供与体と電子受容体いずれかがイオンの場合は、ラジカルとラジカルイオンの対が生成する。また、イオン脱離と炭素-炭素結合形成のタイミングの問題もある。さらに、このような炭素-炭素結合形成が分子内で起こる場合は環状化合物の合成が可能となる。では、これまでに真に有効な炭素-炭素結合手法が生まれてきたかという点では、必ずしも十分ではないというのが筆者の見解である。したがって、個々の反応をより高効率、高選択的なものとし、それらを鍵反応とする有用物質の合成が可能であることを実証することが、現在そして将来に渡る重要課題と考える。以下に、筆者が注目する幾つかの研究例を挙げ、それらの中に今後の方向性を示唆するヒントを見つけたい。

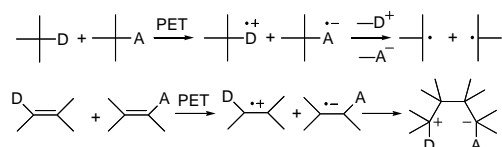


図1 光誘起電子移動によるラジカルイオン対間の反応

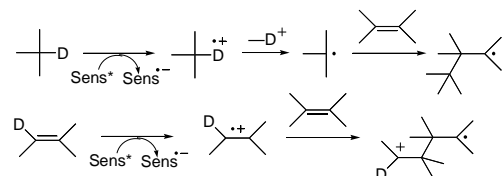


図2 増感剤を用いる光誘起電子移動反応

キラル増感剤を用いる不斉ラジカル付加反応では、キラルテンプレートを結合させた増感剤を用いる分子内ラジカル環化において比較的高い不斉誘導（72%まで）を実現している（総説 2 に引用）。これは、増感剤の高機能化の好例である。ペプチド鎖で連結されたフタルイミド（電子受容部位）とシリルアミド（電子供与部位）の分子内ラジカル-ラジカルカップリングは、通常困難な直接環化による大環状化合物の合成の例で、有用物質（環状ペプチド）合成が達成された点は注目に値する。巧妙な基質設計とラジカルカチオン反応制御による分子内付加環化の例が報告されているが（総説 3 に引用）、合成目的と方法論が論理的かつ明瞭であり今後の大きな発展が期待される。また、有機ケイ素や有機スズ化合物の光誘起電子移動による炭素-炭素結合形成反応開発に対する我が国の研究者の貢献は顕著であり、その豊富な成果を踏まえた今後の大きなブレークスルーを期待したい。ラジカルの有機合成における有用性とその主要な試薬である有機スズ化合物の毒性に鑑み、これを代替する環境調和型反応として光誘起電子移動による炭素-炭素結合形成反応を位置づけた取り組みがなされているが、有機スズ法を上回る結果（目的物の収率と選択性）と汎用性の拡張など、さらなる発展を期待したい。また、光誘起電子移動の特徴を再認識し、他電子移動との差別化を行う必要がある。有機合成の目標は、高効率、高選択性に加えて、触媒化である。今後、増感剤および増感系の合目的的な設計と構築が益々重要となる。これには、増感剤そのものの機能化と増感法の革新が必要である。後者については、高効率化を目標に増感剤と基質を連結させ、反応終了後に増感剤を回収再利用できるような反応系の構築が望ましく、具体的取り組みの発展に期待したい。さらに、光誘起電子移動の特徴である空間および時間制御による炭素-炭素結合形成の生体系（ケージド化合物など）や材料系（表面加工や修飾など）への適用は興味深い。また、炭素-炭素結合形成ではないが、ラジカルカチオンと酸素分子の反応は光誘起電子移動系の特色であり、有用物質合成（環状過酸化物は抗マラリア剤として期待）への適用は重要と考える。最後に、今後は研究者間の有機的連携による戦略的取り組みが実現することに期待したい。

1) 長谷川英悦, *光化学*, **2002**, 33, 220. 2) Cossy, J. *et al. Tetrahedron* **2006**, 62, 6459.

3) Floreancig, P. E. *Synlett*. **2007**, 191. 4) Mattay, J. *et al. Synlett*. **2007**, 669-685.

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

高立体選択的炭素-炭素結合形成反応の開発と触媒化（増感法）および有用物質合成への展開
光誘起電子移動と他電子移動の差別化と反応制御、および環境調和型反応システムの構築

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

高立体選択的炭素-炭素結合反応の完全触媒化と触媒（増感剤）の完全回収再利用法の確立
光誘起電子移動の空間、時間制御による炭素-炭素結合形成の実現と生体系、材料系への適用

キーワード

光誘起電子移動, 炭素-炭素結合形成, 立体選択性制御, 触媒化, 環境調和型反応

（執筆者：長谷川 英悦）