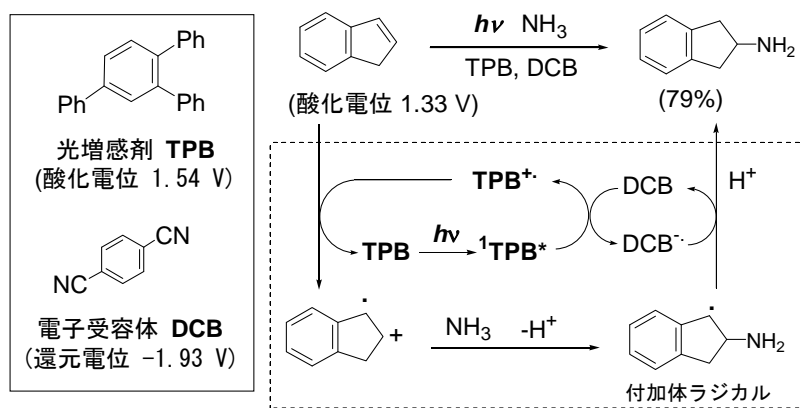


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	12. 光化学
中項目	12-3. 電子移動
小項目	12-3-2. 極性付加反応

概要（200字以内）	
<p>光反応で発生したカチオンに対して求核試薬を付加させる反応を光極性付加反応という。カチオンの光化学的発生方法として、単分子的な光反応によって結合の分極およびヘテロリシスを誘起する方法、光励起された二重結合をプロトン化する方法、電子受容体への光誘起移動反応で電子供与体のカチオンラジカルを生成する方法が知られている。求核試薬としてはアルコールが最も一般的であるが、NH<sub>3</sub>、CN<sup>-</sup>、H<sup>-</sup>などの反応例もある。</p>	<p>単分子的な光イオン化（カテゴリー I）</p> $D-A \xrightarrow{h\nu} \left\{ \begin{array}{l} D^+ - A^- \\ D^{\delta+} - A^{\delta-} \end{array} \right\} \xrightarrow{H-Hu} Nu-D-A-H$ <p>D-X の光イオン化</p> $D-X \xrightarrow{h\nu} D^+ + X^- \xrightarrow{H-Hu} Nu-D + X-H$ <p>光プロトン化反応（カテゴリー II）</p> $D + H^+ \xrightarrow{h\nu} D^+ - H \xrightarrow{H-Hu} Nu-D-H + H^+$ <p>光誘起電子移動反応（カテゴリー III）</p> $D + A \xrightarrow{h\nu} D^+ + A^- \xrightarrow{H-Hu} \left\{ \begin{array}{l} H-D-Nu + A \\ H-A-D-Nu \\ H-D-D-Nu + A \end{array} \right.$
現状と最前線	
<p>光分極（カテゴリー I）および光プロトン化（カテゴリー II）による極性付加反応に比較して、光誘起移動反応によるラジカルカチオンの発生（カテゴリー III）は、反応基質である電子供与体、電子受容体、求核試薬の組み合わせによって、多くの研究例がある（文献 1）。また、反応基質が光を吸収しにくい場合には、電子受容体を光励起する電子移動光増感反応、または第三の物質として増感剤を添加するレドックス光増感反応が用いられ、適応範囲が広がっている。レドックス光増感は、例としてインデンへのアンモニアの極性付加（Scheme 1）で示されるように、増感剤から電子受容体への光誘起電子移動反応で発生した増感剤ラジカルカチオンの正電荷を反応基質へホール移動して、反応基質のラジカルカチオンを発生する方法である。ホール移動の効率は、増感剤と反応基質の酸化電位に関係しており、反応基質より高い酸化電位を持つ増感剤を選択する必要がある（文献 2）。</p> <p>また、反応効率は、反応部位の正電荷密度や求核試薬の求核性にも依存し、共役系が拡張した反応基質やヘテロ原子をもつ反応基質では、正電荷密度が低下するために、アンモニア・アミンのような求核性の高い求核試薬を用いる必要がある。付加体ラジカル中間体は、電子受容体ラジカルアニオンによって還元されて、求核試薬の付加体が生成するのが一般的であるが、付加体ラジカルが電子受容体ラジカルアニオンとラジカルカップリングして、反応基質、電子受容体、求核試薬の三分子が連結した生成物を与える反応も知られている。この他に、分子内の</p>	

光極性付加を利用したヘテロサイクルの合成および電子供与体と電子受容体が励起状態で形成するエキシプレックス（励起錯体）に対する極性付加反応も報告されている。エキシプレックスは、ラジカルイオンに比べて電子供与体および電子受容体間の構造がしっかりとしているので、光学活性な電子受容体を用いた場合、不斉光求核付加が誘起される。



Scheme 1.

(文献)

1. M. Yasuda and K. Mizuno, Handbook of Photochemistry and Photobiology, American Scientific Publishers, Vol. 2, 393-434 (2003)
2. M. Yasuda, T. Shiragami, J. Matsumoto, K. Shima, and T. Yamashita, Organic Photochemistry and Photophysics ed. by V. Ramamurthy and K Schanze, CRC Press, Chapter 6, pp 207-253 (2005)

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

今後の有機合成では、環境規制・薬品管理が厳しくなり、薬剤を用いない光化学的イオン化が注目されると思われる。その中で極性付加反応については、固相および水中分散系などの脱有機溶剤化、マイクロリアクターによる溶媒量の低減が必要になるとと思われる。さらに、工業的利用のために、分離容易な材料（ゼオライト、マイクロシリカ）などに担持した電子授与体の利用、可視光多段励起によるイオン化などの課題解決が望まれる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

現在の極性付加は、電子移動反応によって電子を一旦、他の物質に預け、求核付加後に電子がもとの分子に戻る機構で進行している。一方、光合成では、光誘起電子移動反応によって、水の電子を  $\text{NAD}^+$  に移動させて、水の酸化と炭酸ガスの還元を同時に達成している。このように、酸化プロセスと還元プロセスが別の分子で起こる反応系の構築が、光エネルギーの貯蔵の観点から重要になるとと思われる。

キーワード

電子供与体、電子受容体、イオンラジカル、求核付加反応、光誘起電子移動反応

(執筆者：保田昌秀)