

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

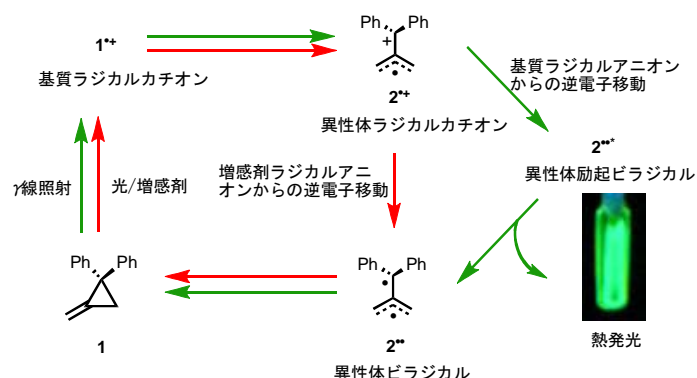
大項目	12. 光化学
中項目	12-4. 反応性中間体
小項目	12-4-1. ラジカル, ラジカルイオン

概要 (200字以内)			
<p>光化学反応では, ラジカルあるいはラジカルイオンを選択的に, もしくは連続的に発生しうる点で特徴がある. 特に光誘起電子移動反応では, ラジカルカチオン→ピラジカルの変換が逆電子移動でおこることが実証され, 熱発光, 有機ELへの応用が示された.</p> <p>最近の成果は, 測定機器や計算化学の進歩に依存しており, さらにこの傾向は強まる. 一方で, 新たな反応系開発や原理の提案が望まれる. 今後は, 生体系を模した反応系あるいは高機能性分子の反応系の中間体研究が主流となり, その重要性はなお一層高まる.</p>	反応初期中間体	2 次的過渡中間体	
	直接光照射反応	励起状態 (一重項, 三重項)	ラジカル, ピラジカル, イオン
	光誘起電子移動反応		
	光増感電子移動反応	ラジカルイオン	ラジカル, ピラジカル, イオン
	電荷移動錯体光励起反応	ラジカルイオン	ラジカル, ピラジカル, イオン
	γ線照射反応	ラジカルイオン	ラジカル, イオン
	一電子酸化剤・還元剤	ラジカルイオン	ラジカル, イオン
電気化学反応	ラジカルイオン	ラジカル, イオン	
現状と最前線			
<p>光化学反応では, ラジカルあるいはラジカルイオンを選択的に, もしくは連続的に発生しうる点で特徴がある. 例えば, 直接光照射反応の場合には励起状態を経由して, しばしばラジカル, ピラジカルが生成する. また, 光誘起電子移動反応の場合, 反応初期には基質ラジカルカチオンと増感剤ラジカルアニオンが等量生成する. 基質ラジカルカチオンは, さらに反応を起こして異性体ラジカルカチオンとなる場合がある. 最近の成果では, 異性体ラジカルカチオンは, さらに逆電子移動を起こして異性体ピラジカルになることが確認された. 即ち, ラジカルカチオン→ピラジカルの変換が逆電子移動でおこることが, 他の電子移動の手法 (一電子酸化剤, 電気分解, γ線照射) にはない特徴である^[1].</p> <p>研究の手法: (ピ) ラジカル, ラジカルイオンの化学は, 主に純粋化学からの立場から, 反応機構が精査されてきた. 中間体の捕捉や置換基効果, 溶媒効果などの有機化学的手法に加え, レーザーを用いた物理化学的手法が研究の精度を一段と高めている.</p> <p>応用: 応用化学的側面からは, 従来は有機合成への活用が多く試みられている. これらはラジカルやラジカルイオンの高反応性 (求ラジカル性, 求核性, 求電子性) に注目したもので, 一定の成果を挙げている. また, 上記の光誘起電子移動反応における逆電子移動は, γ線照射-昇温誘起熱発光という現象にも共通してみられた. 例えば, ジアリーールメチレンシクロ</p>			

ロパン（1）の光誘起電子移動

反応では、トリメチレンメタンラジカルカチオン（2）とその逆電子移動で生成するビラジカルが中間体として介在する。一方熱発光条件では、 γ 線照射で発生した（1）のラジカルカチオン（1^{•+}）が（2^{•+}）に異性化する。次に2^{•+}に基質ラジカル

スキーム 光誘起電子移動反応（赤）と γ 線-昇温誘起熱発光（緑）の機構論上の類似性



アニオンより逆電子移動がおきて、励起ビラジカル（2^{••*}）が生成する。（2^{••*}）は、基底ビラジカル（2^{••}）に失活後、1を再生する。最近の成果では、この熱発光現象は、生物発光、化学発光にも機構論上、密接に関連し、有機ELにまで応用できることがわかった^[2]。このように、光化学反応で生ずるラジカルカチオン、ビラジカルの化学は、生体系の現象から最新技術に至るまで密接に関与しており、正に表裏一体の関係であるといつてよい。

なお、この他に一重項ビラジカルの単離の試み、ラジカル、ラジカルイオンの電子励起状態の解析などの意欲的な研究例が行われている。

[1] (a) Miyashi, T.; Ikeda, H.; Takahashi, Y. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 815–824. (b) Miyashi, T.; Ikeda, H.; Takahashi, Y.; Akiyama, K. In *Advances in Electron Transfer Chemistry*, Mariano, P. S., Ed.; JAI: London, 1999; Vol. 6, p 1–39.

[2] Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, in press.

将来予測と方向性

今後は、生体を模した反応系あるいは高機能性分子の反応系の中間体研究が主流となり、その重要性はなお一層高まる。また、測定機器や計算化学の進歩にますます依存することとなるが、その一方で新たな反応系や原理の出現が望まれる。

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

1) これら反応性中間体（特に励起状態）における各種の高時間分解能（レーザー）分光測定による、網羅的かつ高精度のデータ取得と解析

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1) 高精度な分子設計に基づいた反応性中間体（励起状態を含む）の応用（有機EL, 人工光合成あるいは有機電池など）

2) 電場, 磁場効果の解明（特に生体に近い系で）

キーワード

ラジカル・ラジカルカチオン・ラジカルアニオン・反応機構・反応性中間体

（執筆者：池田 浩）