芳香族炭化水素の光電子移動反応

——光電子移動に対する合成化学的考察——

朴 鐘 震*・桜 井 洸**

Photochemical Electron-Transfer Reactions of Aromatic Hydrocarbons. Synthetic Considerations on Photochemical Electron Transfer.

Chyongjin PAC* and Hiroshi SAKURAI**

Photoreactions of aromatic hydrocarbons initiated by electron transfer with electron donors and acceptors are reviewed from the synthetic point of view as well as from the aspects of chemical behaviors of photo-generated ion radicals in comparison with chemical redox reactions and electrochemical reactions. This review describes; (1) a brief discussion concerning general requirements for efficient photochemical generation of ion radicals, (2) photoreactions of aromatic hydrocarbons and halides with amines which give rise to reductions and coupling reactions, (3) photoreactions of aromatic hydrocarbons with nucleophiles in the presence of electron acceptors which involve direct cyanation by sodium cyanide, efficient Birch-type reductions by sodium borohydride, and facile amination by ammonia via cation radicals, and (4) redox-photosensitized reactions of olefinic and furan compounds by aromatic hydrocarbons.

1. はじめに

ここ 10 数年間における有機光化学の進展ぶりは、誠に瞠目すべきものであるが、特に近年光電子移動反応の進歩は際立ったものがある。その歴史的背景や意義を含め、関連する分野の研究については別誌¹⁾に網羅されている。しかし合成化学の立場から具体的に論じた総説はほとんどない。このようなことは光電子移動反応に限ったことではない。これまで光化学に関する著書は数多く世に出たが、有機光化学を合成化学の立場から体系的かつ具体的に論じたという点で A. Schönberg 著 "Preparative Organic Photochemistry" の改訂版 (1968) を超えるものはなかったという事実をあげれば、言わんとするところは理解してもらえよう。

このような訳で筆者らが、光化学を合成化学の立場から体系的に考察してみたいという誘惑に駆られても、不思議はなからう。しかしそのようなことはかなりの難事

であるので、筆者らが深く関わっている芳香族炭化水素の光電子移動反応に的を絞ってまず書いてみようということになった訳である。また光電子移動反応は、必然的にイオンラジカル種を重要な中間体として含むので、基底状態における一電子酸化還元試剤による反応や電極反応との比較ができ、その特徴が理解し易いのではないかと期待もある。このような訳で、光電子移動の理論や反応機構は合成反応への応用に関連するものだけに止め、できる限り単純化を心掛けるつもりである。しかし誤解を避けるために、できるだけ多くの文献をあげるの、興味のある方は原報を見て載きたい。

2. 光電子移動についての一般的考察

基底状態では、電子移動は通常吸エルゴンのであり、従って一般的に起こるというものではない。ところが電子供与体 (D) または受容体 (A) のいずれか一方を光励起すると、電子移動過程が発エルゴンのになり、拡散

* 大阪大学工学部プロセス工学専攻 ()

* Department of Chemical Process Engineering,
Faculty of Engineering, Osaka University
()

** 奈良工業高等専門学校 ()

** Nara Institute of Technology ()

Scheme 1

律速的に起こることも稀ではない(スキーム1)。光励起されるとその励起エネルギー分だけ酸化電位が低くなったり、還元電位は高くなったりするためである。すなわち励起分子は強力な電子還元試剤であると同時に電子酸化試剤であるといえる。これは光励起分子が示す特徴の一つである。

スキーム1において、光励起分子 D^* が A と衝突する毎に(いわゆる拡散律速的に)電子移動が起こる場合を考えてみよう。通常の有機溶媒中では $k_{el} \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であるから、 A の濃度を 0.1 M とすると電子移動の反応速度は 10^9 s^{-1} となる。従って D^* の90%以上がその寿命内に A と遭遇して電子移動を行うには、その寿命が少なくとも 10^{-8} 秒(10ナノ秒)以上であることが必要である。また他の反応が少しでも起こることは好ましくないで、その反応速度は 10^7 s^{-1} 以下でなければならない。励起分子の寿命は、Murovの著書²⁾に多く収録されているので参考になる。芳香族炭化水素の励起寿命は10ナノ秒以上であり、また励起状態でも化学的に比較的安定であるので、電子移動の研究に適している。

選択的電子移動が起こる為には、 k_{el} は拡散律速限界に近い程良いわけであるが、悪くても $>10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であってほしい。 k_{el} すなわち、電子移動の活性化エネルギーを見積る理論式としてMarcusの式³⁾が有名であるが、実際と合わないことが少なくない。その原因について理論⁴⁾や実験⁵⁾の両方からいろいろと議論されているが、本稿の目的からすれば粗い近似であっても正味の反応がどれだけ起こるかという目安の方が役に立つ。そのような意味でRehm-Weller式⁶⁾を始めとする経験式^{7,8)}が実用的である。これらは、電子移動の活性化エネルギーを自由エネルギー変化(ΔG_e)の簡単な関数で表したものである。 ΔG_e は(1)式のように D の酸化電位や A の還元電位、クーロンエネルギー(C)および励起エネルギー(E_{ex})で簡単に求めることができる。酸化還元電位⁹⁾

$$\Delta G_e = E(D/D^+) - E(A/A^-) - C - E_{ex} \quad (1)$$

や E_{ex} ²⁾は文献値を利用すればよい。また C は極性の高

い溶媒中では無視できる。

特別なことがない限り、 $\Delta G_e < 0$ では $k_{el} > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、 $\Delta G_e < -5 \text{ kcal/mol}$ では拡散限界に近づく。しかし ΔG_e があまりに負の大きな値であると不都合なこともあるので^{3,10)}、 $0 \sim -20 \text{ kcal/mol}$ の範囲に収めておくのが無難である。しかし有機化合物の“酸化還元電位”は非可逆電位であることが多い。非可逆電位が真の酸化還元電位と平行であることもあるが^{11,12)}、非可逆性の内容が不明である場合には注意を要する。

次に、生成したイオンラジカル種が反応しうる状態になる条件を考えてみよう。電子移動直後は、 A^- と D^+ は接近した状態にあるが、このままではほとんどが逆電子移動により基底状態に戻ってしまう。従って、 A^- と D^+ がなるべく離れた“free”な状態になる必要がある。その収量(α)が0.1以上でないと実際の意味は激減する。誘電率の大きな溶媒ほど α は大きくなる¹³⁾。アセトニトリルが無難なようで、多用されている。また、励起分子が三重項状態である方が一重項状態にあるときより一般的に α は大きい¹⁴⁾。このことは、クアドリシクランのノルボルナジエンへの電子移動による光増感異性化で確認されている¹⁵⁾。

また A や D の構造因子も重要である¹⁶⁾。一般則はまだないが、 A と D 両方が電荷を分子全体に非局在化させる構造(すなわち芳香族化合物)であるほど、 α は大きい傾向にある。カルボニル基やニトロ基を有するものや脂肪族化合物では、イオンラジカルの電荷が局在化し易く、 α が小さいことも考えられる。このような意味で芳香族炭化水素は条件を満たしている。たとえば、ピレン(A)—ジメチルアニリン(D)ではアセトニトリル中 $\alpha=0.5$ 、ピレン(D)—パラジシアノベンゼン(A)では $\alpha=0.38$ ¹⁶⁾である。

芳香族炭化水素(以後 ArH と略記)に対する電子供与体と受容体として無機イオンを用いることも考えられるが、一般的に良好な結果を与えない^{17,18)}。多分、重原子効果などのために、電子移動以外の失活過程が優勢になるからであろう¹⁸⁾。メチルピオローゲンも電子受容体となるが¹⁹⁾、有機溶媒への溶解性などを考えると、その用途は限定される。スキーム2において、 ArH に対する電子供与体(D)としてアミンが、電子受容体(A)と

Scheme 2

して芳香族ニトリルが多用されており、従ってこれらの反応系の光反応について主として記述することになる。

3. 芳香族炭化水素とアミンとの光反応

3.1. 芳香族アミンとの光反応 スキーム3にアントラセン(An)と芳香族第三アミンとの光反応生成物を示すが、その生成物分布はアミンの構造や溶媒に顕著に依存する(表1, 2)²⁰⁻²²⁾。1, 2, 3の生成が電子移動を経ていることは、表2に示す溶媒効果および重水を共存させると重水素がこれらの生成物に高い割合で取り込まれること²⁰⁾から明らかである。反応機構をスキーム4に示す。

アセトニトリル中 *p*-DMT を用いると、バーチ還元が効率良く進行する(表2)。同様にしてフェナントレンの光バーチ還元が効率良く起こった(スキーム5)²²⁾。

このような二電子還元は、光反応では一般的に効率良く起こらない。通常のバーチ還元は、(2)式に示すように一電子目の還元、続いてアニオンラジカルのプロトン化そして二電子目の還元という過程を経て進行する²³⁾。光反応では、電子供与体は励起分子に対して(または励起状態で)のみ電子源として働くので、二電子目の還元

Table 1 Product distribution in the photo-reactions of anthracene with the tertiary aromatic amines in acetonitrile.

Amines	Isolated yields/%			
	1	2	3	4
DMA	8	20	70	0
<i>o</i> -DMT	54	32	trace	0
<i>m</i> -DMT	16	25	60	0
<i>p</i> -DMT	72	21	0	0

Table 2 Solvent effect on the photoreactions of anthracene with *N,N*-dimethylaniline and *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine.

Solvents		Isolated yields/%			
		1	2	3	4
DMA	C ₆ H ₆	0	0	0	100
	Et ₂ O	2	10	trace	85
	EtOH	45	20	30	0
	MeCN	8	20	70	0
<i>p</i> -DMT	EtOH	46	50	—	0
	MeCN-EtOH (9 : 1)	52	47	—	0
	MeCN	72	21	—	0

Scheme 6

に要する電子源が不足する。*p*-DMTの場合、付加体が生成し得ないからフリーなアニオンラジカルの濃度が比較的高くなる。非プロトン性溶媒中では、このアニオンラジカルが二電子目の電子源となる。一方、プロトン性溶媒中ではプロトン化が容易に起こり²⁴⁾、生成した中性ラジカルは競争的に不均化と二量化を行う。すなわち、電子供与体と溶媒の選定を適切にすれば、付加体の生成とパーチ還元をコントロールできる。

スキーム6に二酸化炭素によるカルボキシル化を示すが、パーチ還元条件下(基底状態)ではジカルボン酸が生成し²³⁾、光電子移動反応ではモノカルボン酸が生成する²⁵⁾。アニオンラジカルを経由するという点で共通しているが、最終生成物が違うという点で興味深い。

本稿で言及する反応系のほとんどは、極性の低い溶媒中ではエキサイプレックス(励起状態でのみ生成する分子錯体 $[A^{\delta-}D^{\delta+}]^*$)を生成する反応系である。従って、付加体が生成する場合、中間体はイオンラジカル対とエキサイプレックスの両方が可能となる。両者を区別することは大変難しいが、反応のパターン認識や溶媒の選定に便利のように、少々乱暴であるが、単純な区分をしたい。すなわち、非極性溶媒中ではエキサイプレックスの方がエネルギー的に安定であるが、極性の高い溶媒中ではイオンラジカル対が安定化するので²⁶⁾、非極性溶媒中で反応が効率良く起これば、それはエキサイプレックスの化学であり、極性の高い溶媒中で効率良く起こる反応は完全な電子移動によるものであるとする²⁷⁾。エキサイプレックス生成系の光反応に対する溶媒効果は実際には複雑であるが²⁸⁾、この考え方は便利である。

たとえば、アントラセンとジメチルアニリンのエキサイプレックスはイオンラジカル対と酷似する電子状態を有するが²⁹⁾、それ自体では何の化学反応も起こさない。もう一分子のアントラセンまたはアミンと相互作用して初めて、それぞれ $4^{30)}$ や付加体 $5c^{31)}$ を与える。 ArH による*N*-アリールグリシンの光脱炭酸反応(スキーム7)は、ベンゼン中よりもアセトニトリル中の方が2.4~5倍も効率が良い³²⁾。次に述べる脂肪族アミンとの光反応で

Scheme 7

も溶媒効果が顕著である。

3.2. 脂肪族アミンおよびピロールとの光反応 電子供与体として脂肪族第一および第二アミンまたはピロールのようにN-Hを有するものを用いると、非極性溶媒中で ArH との光付加反応が効率良く進行する(スキーム8)³³⁻³⁷⁾。一方、アセトニトリルのような極性の高い溶媒中では効率は低くなる。従ってエキサイプレックスを経て、N-Hが水素原子として移動する³³⁻³⁸⁾という経路が、付加体の生成にとって好ましいことになる。

一方N-Hを持たない第三アミンの場合、アセトニトリルなどの極性溶媒中の方が効率良く反応が起こり、 ArH の還元体や付加体が生成する(スキーム9)^{39,40)}。付加体は、アミンカチオンラジカルの α -CHがプロトンとして $ArH^{\cdot-}$ に移動して生成する。このプロトン移動はイオンラジカル対の状態で行われるので、この反応系による光パーチ還元の選択性はあまり高くない。

ベンゼンと脂肪族第三アミン³⁴⁾およびスチルベンと1-メチルピロール⁴¹⁾の光反応では、付加体の生成にとって極性の低い溶媒の方が好ましく、メタノールや酢酸などの添加効果が顕著である。単純な考え方では簡単に説明できない反応例である。

3.3. アリールハライドとアミンとの光反応 極性溶媒中、アミン共存下で照射するとアリールハライドの脱ハロゲン化が速やかに起こる⁴²⁻⁴⁴⁾。ハロベンゼンとジメチルアニリンの光反応過程をスキーム10に示す⁴²⁾。光電子移動によりハライドからハロゲン化物イオンが脱

Scheme 8

Scheme 9

離するが、ハロゲンの種類により solvent cage 内での反応とラジカル対の解離による反応の割合が異なる。なお 9, 10-ジクロロアントラセンと 1,3-ジエンとの光電子移動反応では、ジクロロアントラセンのアニオンラジカルにまずプロトンが付加し、続いて塩素原子が脱離してモノクロ

ロアントラセンを与える⁴⁶⁾。

スキーム 10 の光反応において、X が Cl や Br の場合、solvent cage 内の反応が優先している。そこでスキーム 11 のような分子内電子移動による環化反応を試みたところ、収率は低いが環化生成物を得た⁴⁶⁾。これを発展させることにより、フェナンスリジンアルカロイド 8 が合成された⁴⁷⁾。これは Sanguilutine (9) などのアルカロイドの原料となる⁴⁷⁾。

Scheme 10

Scheme 11

4. 光電子移動による芳香族炭化水素と求核試剤との反応

4.1. カチオンラジカルの生成と求核試剤との反応

求核試剤 (以後 Nu と略記) による ArH の直接的置換反応は、通常起こらない。従って求核試剤と合成的に等価な親電子試剤を用いるかまたは ArH を活性化する方法が採用されている。ArH を一電子酸化して ArH⁺ するのは後者の方法である。本稿の主題である光電子移動は勿論この方法の一つとなるわけであるが、従来から用いられている一電子酸化試剤による反応や電極反応に

ついても、比較のために簡単に触れておきたい。

一電子酸化試剤としてよく用いられているのは Cu(II), Fe(III), Co(III), Mn(III), Ce(IV) などであるが⁴⁸⁾, これらによる反応はアセトキシル化やクロル化, アリールカップリングなどに限られ⁴⁹⁾, 収率もあまり高くはない^{49, 50)}。他に安定なカチオンラジカル塩もあるが⁵¹⁾, 基質は酸化電位の低いものに限られる。一方, 電極反応では CH₃O, AcO, CN, ハロゲンなどの官能基の導入が比較的高収率で起こる⁵²⁾。

これらの反応は通常, ArH⁺ 生成のための電子移動, 続いて Nu の攻撃, そして二電子目の酸化という過程, すなわち ECE 機構で進行する⁵³⁻⁵⁵⁾。しかし酸化電位の低い Nu の場合, ArH⁺ との電子交換が起こり^{55, 56)}, ArH は回収され Nu は酸化される⁵⁵⁾。

次に, これら酸化剤や陽極を用いた反応と光電子移動反応との相異について簡単に触れる。ArH⁺ が生成し, これに Nu が攻撃するという限りにおいては何も相異はないが, その後続過程に大きな違いがある。すなわち, 光電子移動反応では特別に酸化剤を加えない限り, 二電子酸化は起こらない。むしろ電子受容体のアニオンラジカル (A⁻) という還元剤が存在するので, Nu の攻撃に続いて還元が起こり, 形式上付加反応が起こる。このような特徴を利用すると, Nu としてヒドライドイオンを用いることにより, ArH⁺ を経由するバーチ還元が可能となる。また, 適当な酸化剤 (たとえば酸素) を加えれば二電子酸化に相当する置換反応が起こる。スキーム 12 にこれらのことをまとめて示す。

Scheme 12

4.2. 光シアノ化反応 NaCN による ArH の光シアノ化の結果をスキーム 13, 14, 15 に示す⁵⁷⁾。ここに示した収率は, ArH がほぼ完全に消失した時点での単離収率である。窒素で溶存酸素を除いた条件では, ヒドロシアノ化と置換の両方が起こるが, メチルナフタレンやメトキシナフタレンでは複雑な混合物を与えた。これに対して, 積極的に酸素を飽和させた条件下では, 置換生成物のみが比較的好収率で得られる上に, ナフタレン化合物のシアノ化も収率良く起こった。この酸素の効果

(DCNB = p-dicyanobenzene; CNP = 9-cyanophenanthrene)

Scheme 13

(CNN = 1-cyanonaphthalene)

Scheme 15

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Yield/%
H	H	H	H	65
Me	H	H	H	64
H	H	Me	H	63
H	Me	Me	H	63
H	H	Me	Me	60
H	H	MeO	H	51
MeO	H	H	H	21 (35)*

* (1-cyanonaphthalene)

Scheme 14

については、スキーム 16 を示すに止め、詳細については原報⁵⁷⁾に委ねたい。

Scheme 16

芳香族ニトロ化合物の光置換反応によるシアノ化は、本稿で扱うカテゴリーに属さず、また、優れた総説^{58,59)}もあるのでここでは触れない。しかし、特に電子受容体が加えられていない条件下でいくつかの炭化水素の光シアノ化が起こるという記述⁶⁰⁾や報告⁶⁰⁾があるので、これについて若干触れてみたい。ナフタレンの場合、置換反応の他にヒドロシアノ化も起こっており、酸素の効果もある⁶¹⁾。どうやら ArH^+ を経由する反応のようである⁶¹⁾。しかし ArH^+ はどのようにして生成したのであろうか？理由は簡単である。最初何らかの反応によって置換生成物が生成するが、これはまさしく電子受容体であるので、この生成物が蓄積されるにつれて反応は加速される⁵⁷⁾。結局、シアノ化のほとんどは明らかに光電子移動によるものなのである。しかし電子受容体を加えないと反応は遅い上に収率も良くない。この他にクラウンエーテル⁶²⁾や相間移動触媒⁶³⁾を用いた光シアノ化も報告されているが、シアノ化収率は低い。

4.3. 水素化ホウ素ナトリウムを用いる光パッチ還元

求核試剤として BH_4^- を用いると、 ArH の光パッチ還元が効率良く起こる(スキーム 17, 18)⁶⁴⁾。電子受容体(DCNB)と水の存在がこの反応にとって不可欠である。ナフタレンを例にとり、その反応過程をスキーム 19 に示す。置換ナフタレンの場合、 BH_4^- が攻撃する ArH^+ の位置は、正電荷密度と立体障害の大きさによって左右さ

Scheme 17

R ¹	R ²	R ³	1,4-H ₂ /5,8-H ₂	Yield/%
Me	H	H	1.3/1	75
H	Me	H	2.0/1	70
H	C(OMe) ₂	H	1.0/1.5	85
H	Me	Me	5.0/1	88

Scheme 18

Scheme 19

れ、そのことによって生成物分布が決まる。光パッチ還元と通常のパッチ還元とは、活性中間種が全く異なる(ArH^+ と ArH^-) にもかかわらず、両者の生成物分布がそれ程違わないことは興味深い。また、脂肪族アミンによる光パッチ還元⁴⁰⁾よりも、還元体の収率と選択性が共に良い。これは二電子目の還元段階に原因がある。両者の過程に含まれる還元種を比較すれば一目瞭然である。

1-シアノナフタレン、1- および 2-ナフトエ酸メチルは NaBH_4 によって光還元され、5,8-ジヒドロ体がそれぞれ 34%, 44%, 20% の収率で生成する⁴⁰⁾。この光還元では、励起分子に対して BH_4^- が直接的に攻撃する機構が考えられている。

4.4. 他の求核試剤を用いる光反応 同様に、アンモニアを用いる光アミノ化も効率良く起こる(スキ

Table 3 Classification of nucleophiles in reactions with the photogenerated cation radical of aromatic hydrocarbons.

Nucleophile		Type of reaction
soft base of higher oxidation potential	CN ⁻ , BH ₄ ⁻ NH ₃	addition ArH ⁺ + Nu → ArH(Nu) ⁺
soft base of lower oxidation potential	HS ⁻ , NCS ⁻ CH(COOMe) ₂ ⁻ Me ₂ NH	electron exchange ArH ⁺ + Nu → ArH + [Nu ⁺]
hard base	AcO ⁻ , MeO ⁻ NCO ⁻ , N ₃ ⁻ F ⁻ , H ₂ O	no net reaction

—ム 20)⁶⁵⁾。その他の求核試剤についても検討し、それらの結果を表 3 にまとめた。なお、中性分子以外はアルカリ金属塩を用いた。形式的には、求核試剤の酸化電位と塩基としての Hard-Soft の程度⁶⁶⁾によって分類できる。

(m-DCNB = m-dicyanobenzene)

Scheme 20

しかし、この分類は反応性の本質を示すものではない。単に、“Hard”な Nu の場合、“Soft”な Nu の反応と似た条件の下では、うまくいかないことがあるということを示すに過ぎない。電極反応では、アセトキシ化やメトキシ化が起きているのである⁵²⁾。対カチオンや溶媒を詳細に検討する必要がある。

5. レドックス光増感反応

オレフィンやフランは“Soft”な塩基と考えられるから、これらによる ArH の光アルキル化が期待されるが、それは期待に過ぎない。実際には、オレフィンやフラン類のイオンの反応が誘発され、ArH は定量的に回収された(スキーム 21, 22)⁶⁷⁾。すなわち、全く新しい光増

(S = phenanthrene; DCNB = p-dicyanobenzene)

Scheme 21

Scheme 22

感反応が見い出されたわけである。筆者らは、これをレドックス光増感反応と命名した。

反応機構をジフェニルエチレンの場合について、スキーム 23 に示すが、中間に生成する π 錯体 [S · Ph₂C=

Scheme 23

$\text{CH}_2]^+$ は、化学的にはオレフィンのカチオンラジカルと等価であると考えてよい。すなわち、酸化電位が光増感剤である ArH より高いオレフィンやフランでも、電子交換が効率良く起こったことになる。つまり ArH^+ はレドックスメディエーターである。これが本光増感反応の本質であり、また命名の所似でもある。

スキーム 21, 22 に示す反応は、光増感剤 (ArH) を用いなくても、電子受容体とオレフィンまたはフランだけで短波長光照射により進行するが、効率も収率もかなり悪い⁶⁷⁻⁶⁹⁾。その理由として考えられるのは、(1) 光電子移動と競争して他の反応が起こる、(2) イオンラジカル対から他の生成物を与える、(3) フリーなイオンラジカルの収率 (α) が低い、というようなことであろう。 ArH の光電子移動では、副反応は殆んど起こらずまた、 α の値も大きい。これは、レドックス光増感反応の合成的メリットの一つであり、光電子移動反応の合成化学への応用におけるキーポイントになる。

レドックス光増感反応は、オレフィンのシス-トランス異性化⁷⁰⁾、シクロブタン環の開裂⁷¹⁾、紫外線損傷 DNA の光修復モデル⁷²⁾ などにも応用されたが、これらについては別の機会に論じたい。

6. おわりに

以上、光電子移動反応を芳香族炭化水素に限定して、そのイオンラジカル種の生成と反応に焦点を絞って述べた。本稿で指摘したいくつかのことは、他の光電子移動反応にも通じることであると思う。光電子移動反応の特徴は、かなり明らかになったが、反応経路をいかに制御するか、すなわち望む方向にだけ反応を進ませるといったことについては、残念ながら未だ十分に検討されているとは言い難い。そのためには、電子供与体や受容体についてさらに工夫するとか、溶媒を反応系ごとに慎重に選定するとか、添加物の効果を丹念に調べるといった、実に骨の折れる仕事が必要となろう。光電子移動反応は、

有限寿命の中間体を複数含むので、細工のしようがある。

光電子移動反応をできるだけ合成化学の立場から述べてみたいという欲望に駆られて、筆者らにとってあまり馴染みのない化学的酸化還元反応や電極反応についても若干言及し、光電子移動反応と比較した。もしかすると誤解や誤りなど至らないところがあったかも知れない。ご叱責やご批判を甘受するつもりである。ただ、光化学と疎遠であった方にも、光電子移動反応に興味を持っていただくための努力の一端であると理解してもらえば幸いである。光反応を有機合成に積極的に利用する研究に対して、本稿がいささかなりとも役に立てば、本望である。

最後に、本稿で紹介した筆者らの研究成果は、水野一彦博士、真嶋哲朗博士、保田昌秀博士、土佐孝文氏、仲宗根晃氏らの努力により得られたものであり、紙上を借りて謝意を表する。

(昭和 58 年 1 月 25 日受理)

文 献

- 1) 大橋 守他編, 化学総説 No. 33, “有機光化学の新展開—電子移動反応” (1982) 学会出版センター
- 2) S. L. Murov, “Handbook of Photochemistry” (1973) Marcel Dekker
- 3) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956); *Discuss. Faraday Soc.*, **29**, 21 (1960); *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964)
- 4) 又賀 昇, 文献 1, pp. 19~34; R. A. Marcus, P. Siders, *J. Phys. Chem.*, **86**, 622 (1982)
- 5) 又賀 昇, 岡田 正, 増原 宏, 化学総説 No. 24, “ナノ, ピコ秒の化学” p. 101 (1979) 学会出版センター
- 6) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **8**, 259 (1970)
- 7) F. Scandola, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 614 (1979); F. Scandola, V. Balzani, G. B. Schuster, *ibid.*, **103**, 2519 (1981)
- 8) J. Horiuchi, M. Polanyi, *Acta Physicochim. URSS*, **2**, 505 (1935)
- 9) C. K. Mann, K. K. Barnes, “Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems” (1970) Marcel Dekker
- 10) J. Hinatsu, F. Yoshida, H. Masuhara, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 80 (1978)
- 11) L. L. Miller, G. D. Nordblom, E. A. Mayeda, *J. Org. Chem.*, **37**, 916 (1972)
- 12) R. J. Klinger, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4790 (1980)
- 13) H. Masuhara, T. Hino, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **79**, 994 (1975)
- 14) V. Steiner, W. Winter, H. E. Kramer, Z. *Naturforsch.*, **31a**, 1019 (1976); *J. Phys.*

- Chem.*, **81**, 1104 (1977)
- 15) H. D. Roth, M. L. M. Schilling, G. Jones II, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1246 (1981); G. Jones II, W. G. Becker, *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 271 (1982)
- 16) T. Hino, H. Akazawa, H. Masuhara, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **80**, 33 (1976)
- 17) A. R. Watkins, *ibid.*, **77**, 1207 (1973); **78**, 1885 (1974); A. Terenin, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3884 (1976)
- 18) T. Saito, S. Yasoshita, H. Masuhara, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 3884 (1978)
- 19) R. S. Davidson, R. Bonneau, P. F. deViolet, J. Jousot-Dubien, *ibid.*, **78**, 475 (1981)
- 20) C. Pac, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3829
- 21) R. S. Davidson, *Chem. Commun.*, **1969**, 1450
- 22) M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2352 (1981)
- 23) N. L. Holy, *Chem. Rev.*, **74**, 243 (1974)
- 24) S. Arai, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2190 (1964); S. Arai, E. L. Tremba, J. R. Brandon, L. M. Dorfman, *Can. J. Chem.*, **45**, 119 (1967)
- 25) S. Tazuke, H. Ozawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 273; 風間伸吾, 喜多村 昇, 田附重夫, 光化学討論会講演要旨集, III B 311, p. 353 (1982)
- 26) Y. Taniguchi, Y. Nishina, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 764 (1972)
- 27) J. J. McCullough, R. C. Miller, D. Fuang, W.-S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5942 (1975)
- 28) C. Pac, M. Yasuda, K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1605 (1982)
- 29) H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1183 (1967)
- 30) J. Saltiel, D. E. Townsend, B. D. Watson, P. Schannon, S. L. Finson, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 884 (1976)
- 31) N. C. Yang, D. M. Schold, B. Kim, *ibid.*, **98**, 6587 (1976)
- 32) D. R. G. Brimage, R. S. Davidson, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1973**, 496
- 33) N. C. Yang, J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5783 (1973)
- 34) M. Bellas, D. Bryce-Smith, M. T. Clarke, A. Gilbert, G. Klunkin, S. Krestonisich, C. Manning, S. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1977**, 2751
- 35) J. J. McCullough, W.-S. Wu, C. W. Huang, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, **1972**, 370
- 36) T. Kubota, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1972**, 923
- 37) M. Bellas, D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Chem. Commun.*, **1967**, 263
- 38) T. Okada, T. Mori, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3398 (1976)
- 39) F. D. Lewis, T.-I. Ho, J. T. Simpson, *J. Org. Chem.*, **46**, 1077 (1981)
- 40) J. A. Barltrop, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 179 (1973)
- 41) T. Kubota, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1972**, 1249
- 42) T. Tosa, C. Pac, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3635; C. Pac, T. Tosa, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1169 (1972)
- 43) T. Latowski, *Z. Naturforsch.*, **23a**, 1127 (1968); M. Grodowski, T. Latowski, *Tetrahedron*, **30**, 767 (1974)
- 44) M. Ohashi, K. Tsujimoto, K. Seki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 384
- 45) W. K. Smothers, K. S. Schanze, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1895 (1979)
- 46) K. Mizuno, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3316 (1973)
- 47) J. Kossanyi, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 192 (1979)
- 48) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" pp. 130 ~ 133 (1981), Academic Press
- 49) M. E. Kurz, G. W. Hage, *J. Org. Chem.*, **42**, 4080 (1977)
- 50) R. O. C. Norman, C. B. Thomas, J. S. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1973**, 325; R. A. McClelland, R. O. C. Norman, C. B. Thomas, *ibid.*, **1972**, 562
- 51) A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 133 (1972); L. J. Kricka, A. Ledwith, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1973**, 294
- 52) M. R. Rifi, E. H. Covitz, "Introduction to Organic Electrochemistry", pp. 269~316 (1974), Marcell Dekker
- 53) 佐々木和夫, 九内淳堯, 電極反応入門, pp. 118~135 (1980), 化学同人
- 54) H. J. Shine, "Organic Free Radicals" (W. A. Pryor ed.), ACS Symposium Series **69**, p. 359 (1978), American Chemical Society
- 55) J. F. Evans, H. N. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4191 (1978)
- 56) L. Eberson, Z. Blum, B. Helgee, K. Nyberg, *Tetrahedron*, **34**, 731 (1978)
- 57) K. Mizuno, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 553; M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1981**, 746
- 58) J. Cornelisse, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 433 (1975)
- 59) J. Cornelisse, E. Havinga, *Chem. Rev.*, **75**, 353 (1975)
- 60) J. A. Vink, C. M. Lok, J. Cornelisse, E. Havinga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 710

- 61) S. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 329 (1973)
 62) R. Beugelmans, M.-T. Le Goff, J. Pusset, G. Goussi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 377
 63) R. Beugelmans, H. Ginsburg, A. Lecas, M.-T. Le Goff, R. Roussi, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3271
 64) K. Mizuno, H. Okamoto, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 839; M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *J. Org. Chem.*, **46**, 788 (1981)
 65) 朴 鐘震, 桜井 洸, 未発表結果
 66) T.-L. Ho, "Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry" p.6 (1977), Academic Press
 67) C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5806 (1977); T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *ibid.*, **103**, 4499 (1981)
 68) M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 502 (1980)
 69) R. A. Neunteufel, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4080 (1973)
 70) T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1979**, 1133
 71) T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5265 (1980); *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1980**, 2705
 72) C. Pac, J. Kubo, T. Majima, H. Sakurai, *Photochem. Photobiol.*, **36**, 273 (1982)

書 評

フローインジェクション分析法

J. Ružička 共著
 E. Hansen
 石橋 信彦 共訳
 与座 範政
 化学同人発行
 222 ページ; 2,800 円

Flow Injection Analysis (FIA) という名の分析法は未だそれほど広く普及していないが、本書の原著者であるデンマークのルチカ教授とハンセン博士の精力的な仕事で、最近世界的に注目されるようになってきている。

この分析法の原理を一言で言うと、細管中を流れるキャリヤー液の中に試料を注入し、下流に設けた検出器で目的成分を検出する分析法である。検出手段としては、吸光度、けい光、化学発光、原子吸光、炎光、電位差などが用いられる。

本書の原著は、この FIA 法に関する最初の成書である。その構成は次のようになっている。

- 1 章 はじめに
- 2 章 FIA の原理
- 3 章 FIA の理論
- 4 章 実験技術
- 5 章 FIA 装置の組み立てと部品

6 章 基本操作と練習実験

7 章 操作法

8 章 非セグメント流の概観と FIA の将来の展望

この構成からも分るように、本法のパイオニアである著者の経験、努力のあとが生き生きと伝えられ、実験を進めていく上で有用なノウハウが詳細に示されている。分析例、文献も多く、また、コンピュータプログラムも付録についている。

本法は一般の分析は勿論、環境分析、品質管理、臨床分析といった、極めて多くの試料を迅速に、連続的に分析する場合に特に本領を発揮すると思われる。さらに、分析だけにとどまらず、本装置を反応の場に用い、反応速度論の研究などへ応用を発展させることが期待される。FIA 法を知り、活用するための有益な入門書である。

(二木 鋭雄)