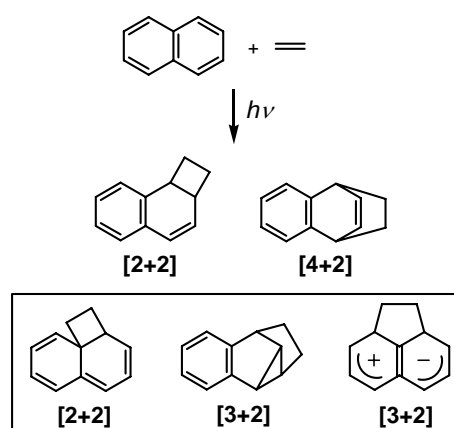


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-6. 単位光反応
小項目	1-6-1. 光環化

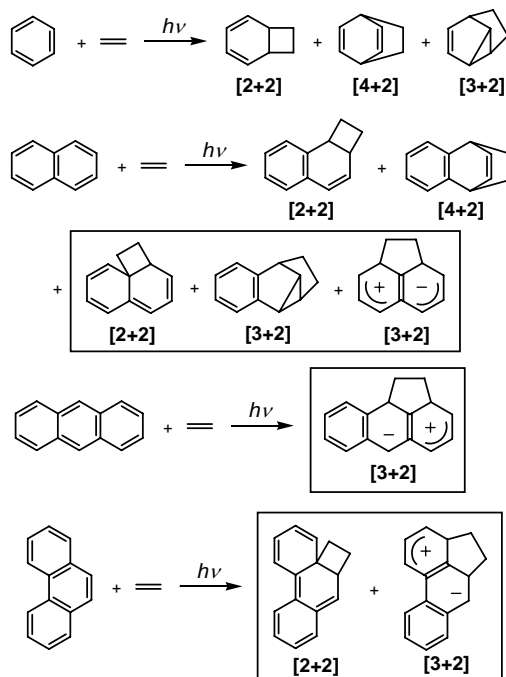
### 概要

ナフタレン誘導体とアルケンとの光反応において、ナフタレン環の 4, 4a 位等への [2+2] 環化付加, 1, 3 位への [3+2] 環化付加, さらには二つの芳香環にまたがる [3+2] 環化付加反応等, 新しいタイプの光環化付加反応が近年開拓されている。今後, このような光環化付加反応を利用して, 新規な反応性中間体の創成, 天然物, 生理活性物質等の新規な合成経路の開発, 新規な光反応材料, 光応答材料等の開発等が期待される。



### 現状と最前線

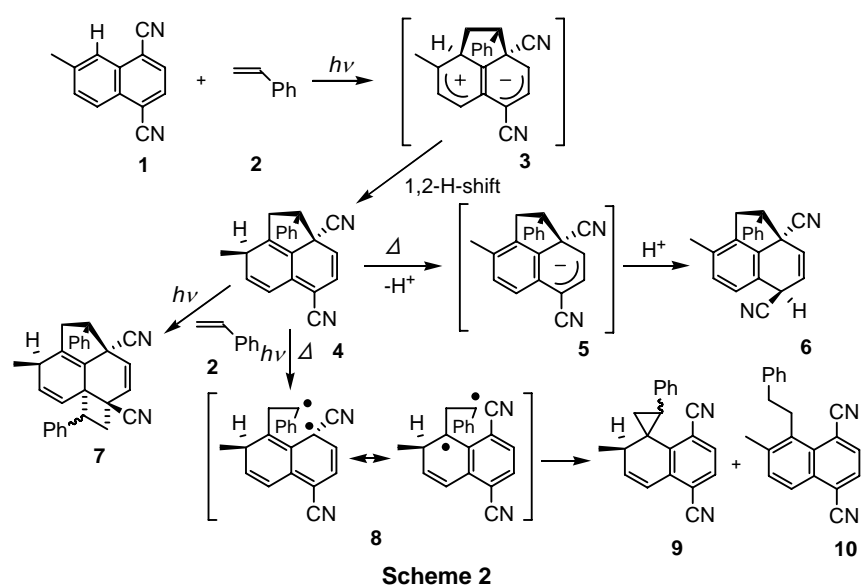
4 員環炭素骨格をもつ化合物の合成は, 熱化学的には一般に困難であるが, 光化学的には [2+2] 環化付加反応を利用して 1 段階で達成可能である。このような観点から, 生理活性天然物の合成において炭素骨格を形成するキーステップとして利用することを念頭に, 芳香族化合物, カルボニル化合物, エノン, ピリミジンなどを含む広範な不飽和カルボニル化合物等と二重結合をもつ様々な化合物との [2+2] 環化付加反応が, これまで広範に研究されている。また, 光反応では, [2+2] 環化付加反応以外にも, 偶数の  $\pi$  電子系が関与する [4+2], [4+4] 等の環化付加反応, さらに, 5 員環など奇数の環構造を作ることができることから合成化学的に重要な意味をもつ [3+2] 光環化付加反応が, ベンゼン誘導体の場合に限定されて研究されている (Scheme 1)。



Scheme 1

一方、近年、芳香族化合物とアルケンとの光環化付加反応の研究領域において、形式的には1重結合として表記されるナフタレン環の4, 4a位やフェナントレン環の8a, 9位へのアルケンの[2+2]環化付加反応、ナフタレン環の1, 3位へのアルケンの[3+2]光環化付加反応、さらにはナフタレン環の1, 8位、アントラセン環の8, 9位、フェナントレン環の8, 9位等、二つの芳香環にまたがったアルケンの[3+2]光環化付加反応等、従来には考えられなかった新しいタイプの光環化付加反応が次々と見出され、合成化学的に利用可能な光環化付加反応の範囲が格段に広がっている (Scheme 1)。特に、ナフタレン環の1, 8位等二つの芳香環にまたがるアルケンの

[3+2]光環化付加反応では、付加により二つの芳香環が同時に壊され、テトエン構造をもつ新規な反応性中間体が生成し、この中間体の熱反応、光反応を経由して様々なタイプの生成物を誘導することが可能である (Scheme 2)。



**将来予測と方向性**

以上のように、近年、新しいタイプの光環化付加反応が見出されているが、それらの反応には他の方法では合成が難しい新規な反応性中間体が関与しており、また、それらの中間体の反応挙動も従来ほとんど知られていないものである。現時点では、新しいタイプの光環化付加反応の機構がまだ十分に解明されていないが、今後、反応機構、反応の適応範囲、関与する中間体の反応挙動等が明確になれば、新しいタイプの光環化付加反応を利用した新規反応性中間体の創成、天然物、生理活性物質等の新規な合成経路の開発、新規な光反応材料、光応答材料等の開発が可能になると期待される。

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 新しいタイプの光環化付加反応のさらなる開拓、反応機構、適応範囲等の解明
  - ・ 新しいタイプの光環化付加反応を用いた新規反応性中間体の創成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 新しいタイプの光環化付加反応を利用した天然物、生理活性物質等の新規な合成経路の開拓、新規光反応材料、光応答材料等の開発

**キーワード**

光化学、有機光化学、環化付加反応、反応性中間体、有機合成化学

(執筆者：久保恭男)