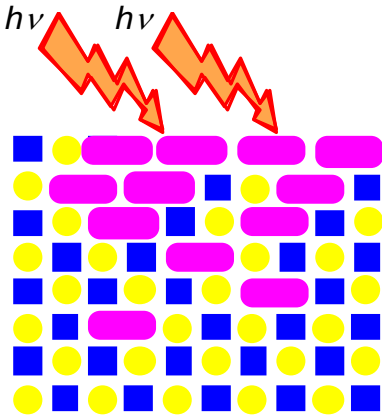
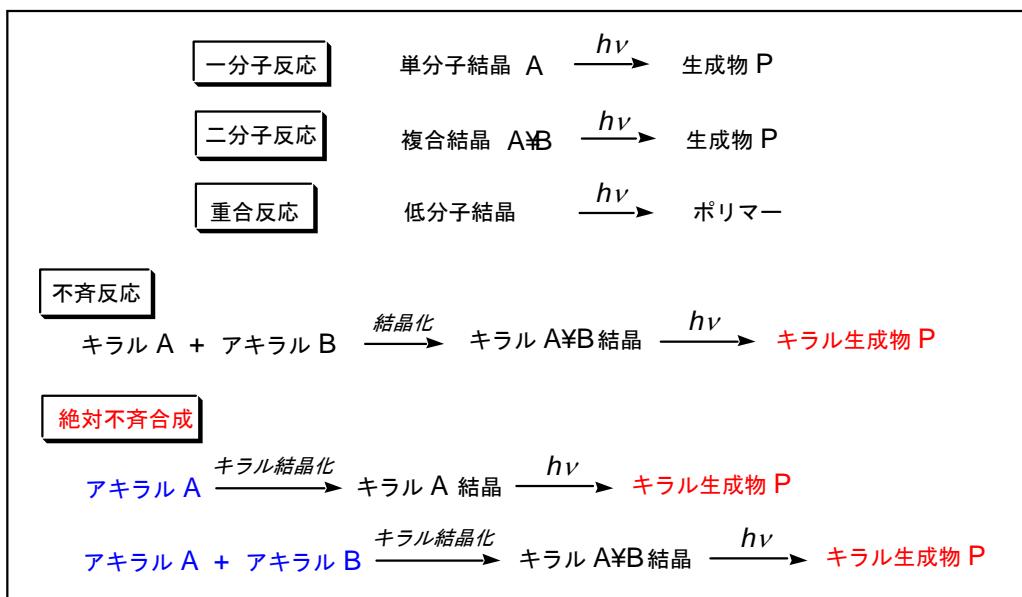


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-8. 光反応場
小項目	1-8-5. 固相中の光反応

概要（200字以内）	
<p>固相中、とくに結晶中の光反応は、溶液中での光反応よりも高い位置選択性や立体選択性を示す。光二量化で始まった固相光反応は、今では様々な一分子反応、二分子反応、重合反応が開発され拡大している。また高エナンチオ選択的な不斉反応やアキラル分子から成るキラル結晶による絶対不斉合成も達成されている。超分子化学が進歩し、結晶構造解析が容易になった現在、有機結晶のデザインや結晶反応制御が可能になりつつある。</p>	 <p style="text-align: center;">固相光反応の概念図</p>
現状と最前線	
<p>固相中、とくに結晶中での光反応は、分子の性質ばかりではなく結晶構造にも依存しており、分子の動きが最小となるような反応が起きる。このため溶液中での光反応よりも高い位置選択性や立体選択性を示し、溶液反応では得られない化合物が生成するのが特徴である。1960年代から始まったトランス-ケイ皮酸の[2+2]光二量化についての、二重結合間の距離が4 Å以下であれば反応するというシュミット則は今も健在であるが、最近の固相光反応は、一分子（分子内）反応、二分子反応、重合反応へと範囲が拡大され、光反応の種類も、異性化、環化、開環、脱離、置換、酸化・還元など様々な反応が開発され発展してきている。</p> <p>電子供与体と電子受容体を組み合わせた複合結晶を用いることにより、新たな光反応性を誘導でき、付加、縮合、酸化・還元など、単分子結晶では起きない様々な二分子反応が実現されている。また重合反応としては、ジオレフィン化合物の逐次二量化によるポリマーの生成がよく知られているが、最近のトピックスとして、光1,3-ジエン化合物のトポケミカル光重合が挙げられる。</p> <p>単結晶状態を維持して反応する単結晶-単結晶反応もかなり見い出されており、結晶構造解析により反応過程が明らかにされた。</p>	



また、結晶中の光反応は原理的に不斉反応に適していることから盛んに研究されてきた。代表例として、キラルなホスト化合物とアキラルなゲスト分子の包接結晶や、アキラルなカルボン酸とキラルなアミンとの塩結晶を用いた高エナンチオ選択的不斉導入が多数報告されている。中でも、アキラル分子から成るキラル結晶を用いた絶対不斉合成は、キラル源を加える必要のない次世代型不斉合成法としてこれからの進展が望まれる。

超分子化学の進展とともに分子間相互作用の理解が進んだこと、また最近では結晶構造解析が容易になって研究がし易くなり、有機結晶のデザインや結晶光反応の制御がある程度可能になりつつある。

#### 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
  - 有機結晶のデザインと結晶光反応の制御
  - 粉末結晶のX線回折による固相反応過程の解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 固相光反応による物質合成の実用化

#### キーワード

結晶構造、結晶相光反応、固相光重合、高選択的反応、不斉合成

(執筆者： 小島秀子)