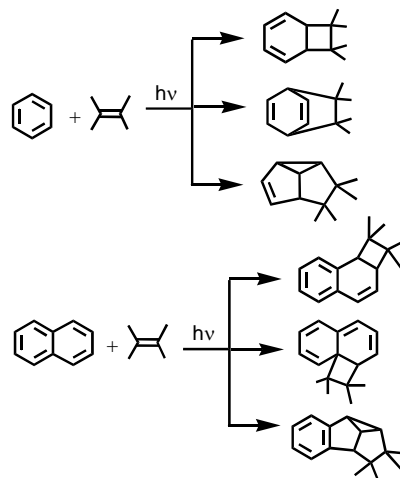


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	12. 光化学
中項目	12-1. 合成
小項目	12-1-4. 環化付加反応

#### 概要（200字以内）

不飽和結合をもつ二種の有機分子に光を照射すると、[2+2]や[4+4]型環化付加や、時には[3+2]型環化付加が起こり、通常四員環や八員環とともに五員環の環状化合物が生成する。これらの光反応は励起一重項、励起三重項、エキシプレックス（励起錯体）、ラジカルイオン種などの反応活性種を経由して進行する。最近では、分子内反応を巧みに使った反応や水素結合を利用する反応、液晶や超分子などの特殊反応場を用いる反応などが注目され、位置および立体制御をめざした高効率・高選択的光環化付加反応の開発がなされている。

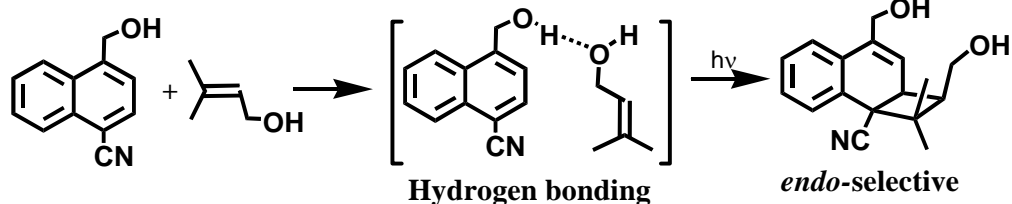


#### 現状と最前線

光環化付加反応は光励起された有機分子の励起一重項または励起三重項から反応が進行する。実際の反応活性種はこれらの励起分子が他の有機分子と相互作用して生じるエキシプレックス（励起錯体）や二分子間の一電子移動によって生じるラジカルイオン種になる。場合によっては、さらにもう一分子が関与して生成するトリプレックス（三分子励起錯体）やダイマーラジカルカチオンを経由して反応が進行することもある<sup>1)</sup>。最近ではこれらの反応活性種を $\pi$ - $\pi$ 相互作用、電荷移動相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合などの分子間相互作用を利用して立体化学を制御し、高効率・高選択的な光環化付加体生成に結びつける試みがなされている。さらに、分子内反応やシクロデキストリン、ゼオライトならびに自己組織化された超分子内での光反応、結晶状態で制御された光反応など、高度に立体制御を図る試みも最近数多くなされている。一方で、異常な位置での光環化付加反応など予想外の興味深い光反応も見出されており、光による特徴的な環形成反応として注目されている。

##### (1) 水素結合を利用する立体選択的光環化付加反応

エキシプレックスを経由する多くの光環化付加反応において、 $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用や電荷移動相互作用が反応の立体制御に関与することが知られている。最近、これらの相互作用に加えて基底状態あるいは励起状態での水素結合を積極的に利用した位置および立体選択的光環化付加反応が見出され、より高度に立体を制御する反応系の構築が進んでいる。

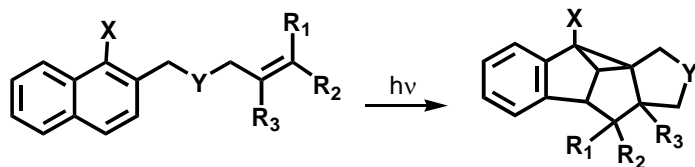


(2) 微小反応場の効果を利用する高選択的光環化付加反応

シクロデキストリンやゼオライトの細孔内や自己組織化された超分子ケージを用いた光環化付加反応<sup>2)</sup>が注目を集めている。通常の溶液中では起こらない反応や立体選択性の低い反応が速やかに進行し、場合によってはエナンチオ選択的に環化付加体を与える。取り込まれる基質と反応場のサイズから分子設計が可能であり、今後さらに発展する可能性が示唆されている。

(3) [3+2]光環化付加反応

[3+2]環化付加反応は五員環化合物を一段階で構築する有用な合成法である。これまでに、三員環化合物とアルケンとの形式的な[3+2]光環化付加反応やベンゼン環へのアルケンのメタ環化付加反応などが知られている。最近、ナフタレン環の1,8-位にアルケンが分子間で光環化付加し五員環が生成する反応ならびにナフタレン環に分子内で1,3-付加し、ベンゾトリキナン骨格が生成する反応<sup>3)</sup>が報告された。いずれも多環式化合物が一段階で合成できる興味深い反応である。



1) K. Mizuno, H. Maeda, A. Sugimoto, and K. Chiyonobu, "Molecular and Supramolecular

Photochemistry" Vol. 8, eds by V. Ramamurthy and K. S. Schanze pp. 127-241 (2001).

2) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7000 (2007).

3) H. Mukae, H. Maeda, and K. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6558 (2006).

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：(1) 水素結合を始めとする分子間相互作用を組み合わせた高立体選択的な光環化付加反応、(2) 光環化付加反応による高効率・高選択的多環式化合物の合成

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：(1) 高い不斉収率(少なくとも80%ee以上)が容易に分子設計できる光環化付加反応系、(2) 重要な天然物合成のキーステップとしての光環化付加反応、(3) 太陽光(可視光)を用いる光増感環化付加反応

キーワード

光環化付加反応・エキシプレックス・水素結合・トリキナン・立体制御

(執筆者：水野一彦)