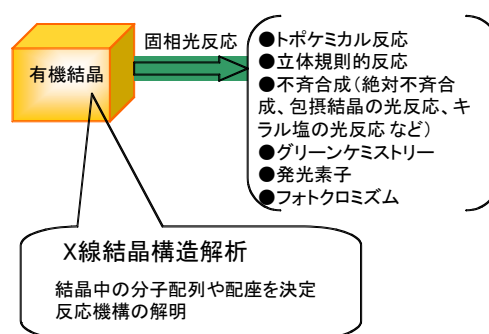


|          |      |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 16   |
| ディビジョン名  | 有機結晶 |

|     |              |
|-----|--------------|
| 大項目 | 3. 反応        |
| 中項目 | —            |
| 小項目 | 3-0-5. 固相光反応 |

#### 概要（200字以内）

構成する分子の立体構造や配列が制御された有機結晶場を巧みに利用した固相光反応は、不斉反応や立体規則的の反応などの合成化学的な研究に利用され、さらに無溶媒反応であることからグリーンケミストリーの観点からも注目されている。X線結晶構造解析により提供される結晶中の分子情報は反応機構の解明にも有効である。また、結晶相フォトクロミック反応によるメモリー素子への応用や発光材料の研究も盛んに進められている。



#### 現状と最前線

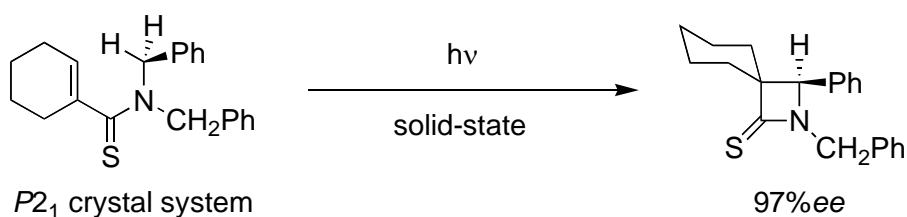
溶液中の分子は結合軸の自由回転により複数の分子配座をとり、光照射した場合には励起分子の配座や寿命に応じた反応性を示す。ところが、結晶格子の影響を強く受けながら進行する固相光反応では生成物の結晶構造と化学構造はともに出発物質の結晶構造の性質を受け継いでいる。すなわち出発物質の結晶構造が反応性の有無と生成物の化学構造を決定する。したがって、溶液中では反応しない基質が固相光反応では効率よく生成物を与える多く例も報告され、また、均一系反応とは異なる生成物や立体化学に関する選択制が観察される場合も多い。

固相反応のもう1つの特徴として、結晶中の分子配座や配列はX線結晶構造解析により、白日のもとに提供され、溶液系とは異なる大きな利点がある。固相光反応に伴う反応点に関する立体的なジオメトリーや反応ダイナミクスに関してかなり確かな情報として得ることが出来る。これにより反応機構や物理的・化学的現象の解明に大きく貢献している。

固相光反応は不斉反応への展開がかなり広く研究されており、(1) アキラルな基質が形成するキラル結晶を用いた絶対不斉合成、(2) キラルハンドルを有する化合物の結晶相光反応を用いたジアステレオ選択的の反応、(3) キラルホストとの包摂結晶の光反応による不斉反応、(3) 光学活性なアミンやカルボン酸のキラル塩を用いた固相光不斉反応で、高い反応性や選択制、再現性が報告されている。

その中でもアキラルな基質の形成する不斉結晶の固相光反応による不斉合成は結晶のキラ

リチーだけを不斉源として利用し光学活性物質へ導く反応であり、原始地球における生命の起源説にも関連して広く興味持たれている。例えば式に示した不飽和チオアミドは不斉源がなくアキラルであるが、自然晶出によりキラルな結晶を与える。結晶中の分子はキラルな分子配列と分子配座を形成しており、それぞれの単結晶は光学活性体となる。この結晶を光照射すると結晶状態を保ったまま反応は進行し、分子内水素移動反応と環化を経てラクタムが高収率かつ高い光学純度で生成する。このような絶対不斉合成は現在までに約 30 種類の反応系での成功例が報告されている。



固相光反応は合成反応以外でも広く研究されている。発光素子としての研究も近年盛んになられ、溶液やフィルム中の分子とは異なる配座、分子配列、分子間相互作用、分子運動規制から興味深い発光現象が報告されている。

また、光化学的に可逆的に色の変化するフォトクロミズムは古くから研究され、スピロピラン、フルギド、ジアリールエテン類は結晶状態でもフォトクロミズムを示すことが知られている。結晶相フォトクロミズム材料の開発は新しい記憶材料としての展開が期待されている。

固相光反応の分野はクリスタルエンジニアリングの進歩と計算化学的手法による結晶構造予測法の確立により、これまで以上に有機合成化学の重要な一分野となるであろう。

M. Sakamoto, Chiral Photochemistry, (Ed.: V. Ramamurthy), Marcel Dekker, New York, 2004; 415-461.

#### 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  
クリスタルエンジニアリングの進歩  
結晶構造予測計算プログラム
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
結晶構造の自由制御

#### キーワード

トポケミカル反応、X線結晶構造解析、立体規則的反応、絶対不斉合成、グリーンケミストリ

(執筆者： 坂本 昌巳 )