有機光化学の進歩と展望

松 浦 輝 男*

Current Trends in Organic Photochemistry.

Teruo MATSUURA*

The recent developments of organic photochemistry in organic synthesis, chemical conversion of solar energy, approaches to photobiological problems, applications to information technology and others, are briefly surveyed.

1. はじめに

本誌 30 周年記念号に「光化学を用いる有機合成」と題して有機光化学の合成への応用について書いてから 10 年になる¹⁾。当時の筆者の印象は、1950 年代後半からの爆発的な発展によって有機光化学が有機化学の中に確固たる地位を築きあげたこと、即ち光化学が有機化学の普遍的な手段として認められるようになったことであった。その後 10 年間に、有機合成への応用はもとより、資源エネルギー問題に関わる太陽の光エネルギーの化学的変換、光生物現象や光医学問題の光化学的基礎、光化学的な情報伝達のための材料とシステム、など人類の生存と文明社会の発展に関連した多くの分野で光化学の利用が盛んになっている。本稿では、有機化学の立場からこれらの応用分野から最近の話題を取り上げ、将来への展望を試みてみたい。

2. 合成化学における有機光化学

合成化学における光化学反応の有用性はますます高く、誰れもが使える有力な手段になっている。この数年間に本誌に掲載された合成手段としての有機光化学の総説として、有機金属や酸化物半導体を光触媒する反応^{2,3)}、アントラキノ⁴⁾、イミド⁵⁾、ピリジンカルボン酸⁶⁾、有機リン化合物⁷⁾、有機ケイ素化合物⁸⁾の光反応、一重項酸素を用いる有機合成⁹⁻¹¹⁾、中・大員環化合物の合成¹²⁾、天然物の合成¹³⁾、光反応の予測¹⁴⁾、高収率化学発光¹⁵⁾などがある。

最近特に注目されている分野は光化学的電子移動反応である。次式のようにドナーおよびアクセプター性をも

った化合物間で起る光電子移動は多くの場合 exciplex

を経て、シクロ付加、置換、縮合、酸化、還元など多種の反応が起る。また光傷害、生物発光、高分子化合物への応用、光情報システムへの応用など多方面に関連があり、有機光化学の新しい方向の一つとして注目されている¹⁶⁾。

実際の合成例としては天然有機化合物に多数の報告がある。1964 年の Corey のカリオフィレンの合成以来特に光シクロ付加反応がよく用いられる¹⁷⁾。式(1)と(2)の分子内 [2+2] と [3+2] シクロ付加を利用した longifolene¹⁸⁾ と α -cedrene¹⁹⁾ の合成があり、近代精密合成化学に必要な高い立体および位置選択性がみられる。式(1)の反応や分子間 [2+2] シクロ付加による sweroside²⁰⁾ と sarracenin²¹⁾ (式(3)) の合成は de Mayo らの β -ジケトンのエノールの光付加反応を巧みに利用している。

光化学反応が特に威力を発揮するのは、高歪化合物や特異な炭素骨格をもつ化合物である¹⁾。最近報告された

* 京都大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

この種の化合物の合成例をあげると、式(4)のテトラ-*l*-ブチルテトラヘドラン²³⁾、ペンタプリズマン(1)²³⁾、正十二面体化合物の1,16-ジメチルドデカヘドラン(2)²⁴⁾があり、前二者は分子内シクロ付加、後者はケトンの分子内水素引き抜きによる閉環反応を利用している。

上に述べた特異な化合物の合成は光化学の助けなしでは極めて難かしいと思われる。高歪化合物の場合は熱的に不安定なため通常の熱反応では作り難い。これからの合成的有機反応の基礎研究の行き方として、これらと同じように光化学でない出来ない反応を開発することが重要であると思う。光が言わば大きさのない試薬であるという大きな特徴を生かして、固体、結晶状態、吸着状態、包接化状態、ミセルなど、系に存在するいくつかの分子が互いに近接し、しかも何らかの配向性をもって配置された系の光化学反応の研究が進んでくると考えられる。これらの先鞭となる固相の光化学がこの数年に活発化してきている²⁵⁻²⁸⁾。

3. 太陽の光エネルギーの化学的変換

現実に地球上で人類が利用しているエネルギーの大部分がクリーンな太陽エネルギーに由来することを考えると、太陽の光エネルギーの化学的変換は化学者にとって近い将来に解決すべき最も重要な問題の一つである。この問題解決には次の三つの方法があり、それぞれの分野で活発な研究が行われていて、特にわが国の研究レベルは高い。(i)光エネルギーを化学エネルギー(高歪化合物の形で)として貯蔵。(ii)水の光分解による水素生成(光合成モデル)。(iii)光電池(湿式光化学電池と固体素子)。これらのうち特に有機光化学と関係の深いのは(i)

の高歪化合物への変換と(ii)の合成モデル系である。後者については光電子移動反応でいかに有効な電荷分離を起させるかが現在の一つの焦点になっている²⁹⁾。

(i)の化学エネルギーへの変換の基本反応は図1に示したように、光吸収体Xから生じた励起状態 X^* が高歪体Yを生成し、Yは常温で安定であるが触媒によって発熱的にXにもどる。実用的には光吸収の波長領域が太陽光にマッチすること、副反応がないこと、量子収率が高いこと、十分な発熱量があることなどが要求される。これらの要求が部分的に満たされる系が設計されている。式(5)~(9)にいくつかの例を示す³⁰⁾。これらの例以外でも分子内のシクロ付加反応が圧倒的に多いが、式(8)のケトンの分子内閉環を利用した反応もある³¹⁾。式(9)のような2分子間のかなり貯蔵エネルギーの多い反応もあるが、この場合量子収率が極めて低い。

今後どのような新しい系が設計可能かを考える前に、一般の光化学反応で励起エネルギーと比べてどの程度のエネルギーが蓄えられるかを調べてみると、たとえば式(10)のアセトン($E_S=88$, $E_T=80$ kcal/mol)の光反応で最終生成物に蓄えられるエネルギーは意外と少ない。式(11)の2-ペンタノンのType IIの反応はかなり吸

Fig. 1 Energy profile for chemical conversion of light energy.

Fig. 2 Energy profile for photochemical reaction.

熱になるが、式(12)のブタジエンの光増感二量化はむしろ大きい発熱反応があって光エネルギーが有効に使われたとは言えない。式(13)のアントラセンの光二量化は一重項励起状態 ($E_S = 76.3 \text{ kcal/mol}$) から起るので、それほど有利な反応ではない。たとえば式(10)のアセトンの開裂反応で生じるラジカルのように、不安定な中間体の生成に励起エネルギーの大半が使われるが、その後の反応は図2のように大きな発熱反応となり、全体として蓄えられるエネルギーが少なくなるのである。このような点を考慮に入れると、分子内のシクロ付加が、その可逆性もさることながら、太陽光エネルギー変換のため

の候補になっているのもうなずける。

ある種の芳香族炭化水素は式(14)³²⁾のように色素増感酸素酸化で発生する一重項酸素を可逆的に脱着する。筆者の研究室では最近比較的低温で一重項酸素を脱着する水溶性³³⁾とポリマーナフタレン誘導体を開発した³⁴⁾。共に式(15)のように0℃で色素増感酸素酸化すると低温で安定なエンド過酸化物を作る。この過酸化物は室温で徐々に(半減期214分, 25℃)一重項酸素を放出する。式(14), (15)の反応のエネルギー収支はほぼ図3のようになり、光エネルギーの蓄積は殆んどないが、可視光を使える点、活性な酸素を出し酸化試薬として使える点を考慮すると、太陽の光エネルギーが蓄積可能な一種の省エネルギープロセスと見ることができる。

Fig. 3 Energy profile for reversible combination of oxygen.

高歪化合物を用いる太陽光エネルギーの変換は、何も光→熱型変換だけではない。式(7)の反応について最近報告されているように³⁵⁾、電子移動型触媒で元の物質に復元できる。これをうまく利用すれば光→電気型変換も可能である。また式(16)の型の反応が可能になれば³⁶⁾、高エネルギーを持ったジオキセタンから励起カルボニル化合物が生成するので、その発光が利用できると光→光型変換も可能である。今後有機分子を用いる太陽の光エネルギーの化学的変換には、色々の型のエネルギー変換のプロセスが試みられるであろう。

4. 光生物学へのアプローチ

筆者の研究室では、光生物現象に対する有機光化学からのアプローチを行っているので、この分野には特に興味を持っている。光生物現象には、光合成や光リン酸化のように大量の光量子を必要とするエネルギー過程と、視覚、フィトクロームによる生体調節(光周性、光形態形成)、光運動性(屈光性、光走性)、生物発光のように少量の光量子が関与する情報の発現と伝達を主とする過程とがある³⁷⁾。これらは近紫外光を含む太陽光下(280-800nm)で起り、生物の生命維持に必須の現象である。一方人工の紫外光下の光傷害あるいは太陽光下でも増感色素や光感作性物質を体内に摂取するなどの特殊な条件下で起る光傷害がある。

化学から光生物学へアプローチするのに必要なことは、まず光生物現象に関わる光受容体が何であるかを知り、ついでそれが光吸収によってどのような反応を起すかを知ることである。光合成におけるクロロフィル、視覚に

おけるロドプシンのように光受容体が明らかになると、化学からのアプローチが盛んになってその分野の研究が飛躍的に進歩する。従って、光受容体の光化学反応の研究と同時に、光受容体の化学構造と立体構造について確実な基礎を作っておくことが重要である。

脊椎動物の視物質ロドプシンの11-シス-レチナールが蛋白質オプシンのリジン残基とシッフ塩基を形成した色素蛋白であるが、以前からその吸収極大(498 nm)がレチナールのプロトン化シッフ塩基(440 nm)より長波長にシフトしている理由が問題になっている。中西らは多数のレチナール類似体を合成し、それらと牛のオプシンとの相互作用を調べて、図4のように、蛋白質上の電荷が関与する立体構造を推定した³⁸⁾。一方田伏らはシクロデキストリンに埋め込んだレチナールをモデルとする研究で異なる結論を出している³⁹⁾。この種の研究は、ロドプシンの光化学反応およびそれらに続く視神経への伝達機構⁴⁰⁾を考える上に必要な化学的基礎を提供する重要な研究である。

Fig. 4 A model for electrostatic interactions in the binding site of bovine rhodopsin.

発芽、開花などの植物の光周性や光形態形成を司どる色素蛋白フィトクロームはいわゆる赤色光-近赤外光可逆反応によって、 P_R と P_{FR} の二つの形の間で光可逆反

応を起し、これが各種の現象の引き金になっている⁴¹⁾。従来フィトクロームの色素部分の化学構造が推定のまま研究が進められていたが、最近 Lagarias と Rapoport により P_R 形の部分加水分解で得られたデカペプチド(3)の構造が決定された⁴²⁾。また、Schaffner らは色素部のモデル化合物を用いてテトラビロール色素の動的なコンホメーションを研究している⁴³⁾。フィトクロームの研究も有機光化学からのアプローチが可能となり、新しい発展の時期に來たといえる。

Leu-Arg-Ala-Pro-His-Ser-Cys-His-Leu-Gln-Tyr

phytylchromobilide 3

光傷害の研究は光受容体がはっきりしている場合が多いので、光化学サイドからの研究が多い。光傷害を大別すると、(i)紫外光傷害、(ii) Photodynamic 作用、(iii)光感作性(光毒性、光アレルギー性)物質による傷害がある⁴⁴⁾。(i)は核酸塩基の光反応に由来するものが多いと考えられ⁴⁵⁾、代表的な反応として式(17)のピリミジン塩基たとえばチミンの光二量化や光水和水がよく知られている。最近、相互作用状態にある核酸と蛋白質の間で起る光クロスリンクが重要視されている。筆者の研究室では、チミンの代りに DNA に取り込まれる 5-ブロモウラシルが式(18)のようにトリプトファンと光カップリングする反応⁴⁶⁾や式(19)のチミンとリジンの間で光付加を経て起るチミン基の転移反応を見出した⁴⁷⁾。後者の

反応は DNA のチミン基の選択的除去に応用できるし、

また DNA とヒストン間の光クロスリンクに重要な役割をはたしていることを立証した。このようにしてチミン基の除かれた核酸は容易に開裂することが知られているので、遺伝子工学に新しい化学的手段を提供できるのではないかと考えている。

また式(18)の反応は単なる水溶液中では起らないが、凍結水溶液では起る。恐らく水の結晶化の際にプロモウラシルとトリプトファンとが会合体を作って氷の結晶内で光縮合反応を起しやすい分子配向をとっているためと思われる。核酸-蛋白質間の光クロスリンクの際に両者の相互作用状態が重要なことを示唆するもので、核酸-蛋白質間の相互認識の解明にも役立つと考えている。

(ii)の Photodynamic 作用は生体物質の色素光増感酸素酸化による分解に由来する⁴⁴⁾。筆者の研究室では核酸塩基特にグアノシン⁴⁸⁾およびトリプトファン⁴⁹⁾の光増感酸素酸化を詳しく調べ、ある条件下では一重項酸素機構以外のいわゆる Type I のラジカル機構も重要であることを示した。最近 Photodynamic 作用は、ヘマトポルフィリンが癌組織に蓄積されやすい性質を利用した癌組織の光化学的破壊、クロロフィル a の代謝物 Pheophorbide a の多量摂取による光線過敏症、増感色素を摂取させる昆虫の駆除など応用分野で興味をもたれている。(iii)の例として、フロクマリン類やクロロプロマジンの摂取による光皮膚炎についても多くの研究が行われている⁴⁴⁾。特にフロクマリンによる光傷害は逆に頑固な皮膚病の治療に広く用いられていて、有機光化学からのアプローチも盛んである⁵⁰⁾。

生物発光は光生物現象のうちでも逆に光を出すという点で特異である。ホタル、ウミホタルなどの発光機構が明らかにされてきて、情報機能としての重要性が指摘され、また発光を利用する種々の生体物質の微量定量法が考案されている⁵¹⁾。ATP, FMN, キサンチンオキシダーゼ、コレステロール、尿酸などがこの方法で定量できる。

以上の例に見られるように光生物現象への化学的アプローチは現象の解明に寄与するだけでなく、化学的研究に新しい題材を提供してくれる。

5. 光情報材料, 光情報システムへの応用

「光による情報の発現と伝達—光生物学および光化学への応用」, 「光感応性物質による情報伝達機能とその制御」, 「光機能を支える基礎光化学プロセスの研究」の研究題目で文部省科学研究費総合研究(B)が昭和55~57年度に行われ、光化学研究者からこれらの光情報分野に対する関心が高まっている^{52, 53)}。すでに150年の歴史をもつ銀塩写真をはじめとして、非銀塩写真、イン

スタントカラー写真⁵⁴⁾を含む感光・複写材料, フォトレジストとそれから発展した集積回路(IC), 大規模集積回路(LSI)のためのフォトリソグラフィ技術, フォトクロミック材料, けい光材料, 光機能性高分子など細かくあげれば限りが無い。また, 最近脚光を浴びている長距離通信のケーブル材料である光ファイバーの実用化に関連して, 光電変換技術に光化学の応用が期待される。

光情報システムの設計については生物に学ぶところが多い。先に述べた視覚とフィトクローム依存性の光生物現象は, 光受容体の色素部分の光化学変化がまわりの蛋白質の高次構造に変化をもたらし, それが生体内で情報として伝達されるという点で共通している。この生物現象を発想点とした光応答性システムが, 高分子化合物を中心として研究されている⁵⁵⁻⁵⁸⁾。式(20)―(22)に例を示した。式(20)のように α -アミラーゼをフォトクロミック物質で修飾すると酵素活性は多少低下するが,

さらにこれに光照射をしながら活性を測定すると約20%低下する⁵⁹⁾。式(21)⁶⁰⁾と(22)⁶¹⁾の例では, アゾ基のシストランス光異性化によって, それぞれクラウンエーテルとシクロデキストリンの取り込みサイズが変化する, 即ちシス形のとときの方が取り込み部位が広がることが報告されている。

化学者はこれまでにいろいろな性質をもつ極めて多数のポリマーを合成し, また多数の生体高分子を扱ってきた。またフォトクロミック物質を含めて光反応で可

逆的に変化する物質を多数知っているし, またこれから新しい系を作り出せる。膨大な数にのぼるこれらを組合せた系の中から面白い性質をもつものが生れてくるであろう。この種の分子内で起る光異性化反応では光反応基と認識能をもつ部分が異なっている。たとえば exciplex の生成のように励起分子が他分子を認識する系も光情報システムとして使える。光化学の応用分野について知識と理解をもつことは, 光化学研究者にとって研究の発想を得たり, 研究を進展させる上で重要なことだと思う。

5. おわりに

今までに述べた以外に, 有機光化学の関係する分野として, 光化学大気汚染, 環境汚染物質の光化学的除去, 光硬化性メディア, 光分解性ポリマー, 色素の光退色や材料の光着色など光劣化とその防御など化学工業に関した問題があり, また生体高分子や生体組織の研究手段としてのけい光プローブ, 光アフィニティーラベリングなどの応用があるが, 本稿では触れる余裕がなかった。

以上有機光化学が利用される各分野について現状と将来について筆者の感想を述べてきた。生命現象の中で光と生物の結びつきは将来にわたっての最も重要な問題の一つであり, 一方人間の文明社会では現在の「電子の時代」の次には「光の時代」が来るといわれている。この小文を通じて有機光化学を再認識して頂ければ幸いである。

光化学に関係したわが国の学界関係のグループとして, 光化学協会, 光生物学委員会, 光医学・生物学研究会, 光合成研究会, フォトポリマー懇話会などがあり, 活発な研究活動が行われていて, 開拓精神に富んだ若い科学者の参加を待望している。

(昭和57年7月22日受理)

文 献

- 1) 松浦輝男, 有機合成化学協会 30 周年記念号, 83 (1972)
- 2) 佐藤 匡, 有合化, 32, 989 (1974)
- 3) 菅野龍也, 櫻木宏親, 有合化, 39, 776 (1981)
- 4) 井上晴夫, 飛田満彦, 有合化, 32, 348 (1974)
- 5) 金岡祐一, 有合化, 33, 949 (1975)
- 6) 杉森 彰, 有合化, 39, 712 (1981)
- 7) 富岡秀雄, 伊澤康司, 有合化, 34, 948 (1976)
- 8) 中平靖弘, 有合化, 37, 727 (1979)
- 9) 松本正勝, 近藤 聖, 有合化, 35, 188 (1977)
- 10) 中川昌子, 日野 享, 有合化, 35, 42 (1977)
- 11) 安藤 亘, 関口章, 宮崎 元, 有合化, 39, 613 (1981)
- 12) 丸山和博, 久保恭助, 有合化, 38, 351 (1980)
- 13) 磯江幸彦, 有合化, 33, 460 (1975)

- 14) 手塚敬裕, 菊地 修, K.N.Houk, 有合化, **39**, 701 (1981)
- 15) 後藤俊夫, 有合化, **37**, 275 (1979)
- 16) 日本化学会編, 化学総説 No.33 (有機光化学の新展開・電子移動反応), (1982)
- 17) W.L.Dilling, *Photochem. Photobiol.*, **25**, 605 (1977)
- 18) W.Oppolzer, T.Godel, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2583 (1978)
- 19) P.A.Wender, J.J.Howbert, *ibid.*, **103**, 688 (1981)
- 20) C.R.Hutchinson, K.C.Mattes, M.Nakane, J.C.Partridge, M.R.Uskokovic, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1221 (1978)
- 21) L.F.Tietze, K.H.Gluesenkamp, M.Nakane, C.R.Hutchinson, *Angew. Chem.*, **94**, 81 (1982)
- 22) G.Maier, S.Pfrien, U.Shafer, R.Matsusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978)
- 23) P.E.Eaton, Y.S.Or, S.J.Branca, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2134 (1981)
- 24) L.A.Paquette, D.W.Balogh, R.Usha, D.Kountz, G.G.Christoph, *Science*, **211**, 575 (1981); 最近ドデカヘドロン自身が合成された。L.A.Paquette, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4502, 4503 (1982)
- 25) 青山 弘, 有合化, **38**, 1134 (1980)
- 26) J.R.Scheffer, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 283 (1980)
- 27) R.Popovitz-Biro, H.C.Chang, C.P.Tang, N.R.Schochet, M.Lahaw, L.Leiserowitz, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2693 (1980)
- 28) M.Hasegawa, *Adv. Polymer Sci.*, **42**, 1 (1982)
- 29) たとえば, 坂田忠良, 川合知二, 有合化, **39**, 589 (1981); 坂田祥光, 有合化, **39**, 909 (1981); 松尾拓, 文献16) p.211; 化学, **35**, 747 (1980); 田伏岩夫, 松尾 拓編, 「明日のエネルギーと化学—人工光合成」(化学増刊83), 化学同人(1979); 「太陽エネルギー—その利用と化学」, 化学と工業, **34**, 9月号(1981)
- 30) 向井利夫, 宮仕 勉, 化学と工業, **34**, 663 (1981)
- 31) Y.Ito, Y.Umehara, T.Hijiya, Y.Yamada, T.Matsuura, *ibid.*, **102**, 5917 (1980)
- 32) N.J.Turro, M.-F.Chow, J.Rigaudy, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1300 (1979)
- 33) I.Saito, T.Matsuura, K.Inoue, *ibid.*, **103**, 188 (1981)
- 34) I.Saito, R.Nagata, T.Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4231 (1981)
- 35) T.Mukai, K.Sato, Y.Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 670 (1981)
- 36) N.Suzuki, Y.Kazui, Y.Izawa, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 95 (1982)
- 37) 柴田和雄ら編, 「光生物学」上, 下, 学会出版センター(1979)
- 38) M.Arnaboldi, M.G.Motto, K.Tsujimoto, V.Balogh-Nair, K.Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7082 (1979); B.Honig, U.Dinur, K.Nakanishi, V.Balogh-Nair, M.A.Gowinowicz, M.Arnaboldi, M.G.Motto, *ibid.*, **101**, 7084 (1979); M.Sheves, K.Nakanishi, B.Honig, *ibid.*, **101**, 7086 (1979)
- 39) I.Tabushi, K.Shimaoka, *ibid.*, **102**, 5400 (1980)
- 40) 吉澤 透, 七田芳則, 化学総説, No.24, 211 (1979); 吉澤 透, 光化学(光化学協会会報), **5**, 2 (1981)
- 41) 松浦輝男, 化学, **37**, 636 (1982)
- 42) J.C.Lagarias, H.Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4821 (1980). 藻類の光合成色素蛋白フィコシアニンの構造については, J.C.Lagarias, A.N.Glazer, H.Rapoport, *ibid.*, **101**, 5030 (1979)
- 43) I.-M.Tegmo-Larssen, S.E.Braslavsky, S.Culshaw, R.M.Ellul, C.Nicolau, K.Schaffner, *ibid.*, **103**, 7152 (1981) および前報
- 44) 松浦輝男, 化学総説, No.33, 191 (1982)
- 45) 斎藤 烈, 伊藤 哲, 有合化, **36**, 1009 (1978)
- 46) T.Matsuura, I.Saito, S.Ito, H.Sugiyama, T.Shinmura, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2905 (1980)
- 47) I.Saito, H.Sugiyama, S.Ito, N.Furukawa, T.Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1598 (1981); I.Saito, H.Sugiyama, N.Furukawa, T.Matsuura, *Tetrahedron. Lett.*, **22**, 3265 (1981)
- 48) T.Matsuura, I.Saito, S.Kato, The Purines—Theory and Experiment, p 418, The Israel Acad. Sci. Humanities, Jerusalem (1972); I.Saito, K.Inoue, T.Matsuura, *Photochem. Photobiol.*, **21**, 27 (1975)
- 49) I.Saito, T.Matsuura, M.Nakagawa, T.Hino, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 346 (1977); K.Inoue, T.Matsuura, I.Saito, *Photochem. Photobiol.*, **35**, 133 (1982); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2959 (1982)
- 50) P.-S.Song, K.J.Tapley, Jr., *Photochem. Photobiol.*, **29**, 1177 (1979)
- 51) 後藤俊夫, 光化学(光化学協会会報), **6**, 9 (1982)
- 52) 「光化学」(光化学協会会報), **5**巻(1981)
- 53) 「光化学」(光化学協会会報), **6**巻(1982)
- 54) 藤田真作, 有合化, **40**, 176 (1982)
- 55) B.F.Erlanger, *Ann. Rev. Biochem.*, **45**, 267 (1976)
- 56) 上野昭彦, 長 哲郎, 有合化, **38**, 207 (1980)
- 57) 今西幸男, 化学, **36**, 498 (1981)
- 58) 新海征治, 真鍋 修, 有合化, **40**, 92 (1982)
- 59) K.Namba, S.Suzuki, *Chem. Lett.*, **1975**, 945
- 60) S.Shinkai, T.Nakaji, Y.Nishida, T.Ogawa, O.Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5860 (1980)
- 61) A.Ueno, H.Yoshimura, R.Saka, T.Osa, *ibid.*, **101**, 2779 (1979)