励起錯合体の関与する光化学

— 有機合成への展開 —

木 村 勝*

Participation of Exciplexes in Photochemistry.

— Development to Organic Synthesis —

Masaru KIMURA*

In recent years, many theoretical and experimental investigations concerning the role of exciplexes as intermediates in photocycloadditions have been accumulated. Electronically excited molecules are susceptible to molecular complex formation, and such complexes are commonly known as excimers and exciplexes. Electron transfer may occur following the complex formation which will lead to a number of interesting physical phenomena and chemical reactions. In this context author reviewed the papers concerned with the chemistry of electronically excited complexes which afford numerous examples of compounds accessible at best with difficulty by other routes, and commented on the papers.

はじめに

最近、励起錯合体に関する理論、実験面からの研究が活発に行われており、光2分子反応などの中間体としての励起錯合体のはたす役割の重要性が認められている。一般的に電子的励起状態にある分子は励起2量体(Excimer)とか励起錯合体(Exciplex)として知られる錯体を形成する傾向がある。出会い錯体(Encounter Complex)の生成にひきつづき起る励起錯合体形成は多くの興味深い物理現象とか光化学反応をひき起す。ここでは励起錯合体形成の基本的な意味を掘り下げながら、他の手法では入手し難い有用な化合物を簡便に与える励起錯合体に関する報告をまとめるとともに、励起錯合体とは何かについて論述する。励起錯合体の関与する光還元反応、光置換反応に関しては、文献1)にある参考書、総説に詳しい記述があるので、ここでは触れていない。

1. 励起錯合体¹⁾

ある励起種が2分子的に消光をうけるとときには、出会い錯体(encounter complex)、励起2量体(Excimer)

とか励起錯合体(Exciplex)とかの生成があると思われる。Mをモノマー、Qを消光剤とすると、出会い錯合体は $M^* \cdots Q$ として示される。ここで M^* とQとの距離は7Å以上はなれていて、特定の配向をもたないものである。この状態で、 M^* とQとの軌道同志はある程度の重なりを持っている。励起2量体(MM)^{*}と励起錯合体(MQ)^{*}は図1に示すように励起状態のポテンシャル面にエネルギー極小値があり、明確な構造をもっているものである。芳香族化合物などの濃度を高くすると、モノマーからの発光が消光されることがしばしばあり、それにとまってより長波長部にブロードな発光が現われてくることがある。このような場合、励起2量体が生成している可能性があり、この励起2量体からの発光は

Fig. 1 Excimer (or Excimer) emission of $[M_1 : M_2]^*$ and surface interpretation.

* 岡山大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University ()

量子化されていない基底状態への発光であるので微細構造はあらわれない。ビレン励起2量体の熱力学的パラメーターの値は解離のエンタルピー (H) = $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 解離のエントロピー (ΔS) = $\sim 80 \text{ JK}^{-1} = 20 \text{ cal K}^{-1}$ で、強い結合を持つかたい構造をしていることを示している。芳香族炭化水素からなる励起2量体の構造は、分子が平行面につき重ねられている芳香族炭化水素の結晶から対応する励起2量体に非常によく似たケイ光が出ることから、分子面が互いに平行に重なっていると推定されている。たとえば、[4,4']パラシクロファン系列では $3.73 \text{ \AA}$ の平面間距離を持ってアルキルベンゼンの吸収スペクトルとブロードな構造のない分子内励起2量体の発光を示す。[4,5'] と [6,6'] パラシクロファン系ではアルキルベンゼンの発光にもどってしまう²⁾。励起錯合体を一般的に記述すれば一つの励起種 (M_1^*) と基底状態にあるもう一つの化学種 (M_2 , 時に Q) の会合によって生成される。励起錯合体の波動関数は、

$$\Psi = C_1\psi(M_1^*M_2) + C_2\psi(M_1M_2^*) + C_3\psi(M_1^+M_2^-) + C_4\psi(M_1^-M_2^+) \quad (1)$$

(式1) で示される。励起錯合体生成のエネルギー変化 ΔH° は、

$$\Delta H^\circ = I_p - E_a - C + \Delta H_{\text{solv}} - E_{0-0}(M_1^*) \quad (2)$$

(式2) で示される。ただし、 I_p : 電子供与性分子のイオン化ポテンシャル, E_a : 電子受容性分子の電子親和力, C はクーロン項, ΔH_{solv} 溶媒和エンタルピー, E_{0-0} は M_1^* の励起エネルギーである。励起錯合体生成のエネルギー変化 ΔH° に着目し $\Delta H^\circ < 0$ ならば CT (電荷移動) 性励起錯合体の生成が可能である。励起錯体の CT 性はその発光極大波数 ($\bar{\nu}_{\text{ex}}$) が、電子供与性分子の I_p , 電子受容性分子の電気化学的還元電位と直線関係を示すこと^{3,4)}, $\bar{\nu}_{\text{ex}}$ と溶媒極性との関係式から^{5,6)}, 詳しく検討されている。消光がエネルギー移動, 重原子効果, 常磁性効果, 基底状態における会合, CT 錯体の生成などが原因とならないときは励起錯合体生成機構の可能性が高くなる。この励起錯合体の性格づけとなるとかなりややこしい問題を含んでいるようである。芳香族炭化水素のケイ光はジエン類やクワドリシクリンによって消光されるが、古典的エネルギー移動機構では説明できない^{7,8)}。ナフタレンによるクワドリシクリンからノルボルナジエンへの光異性化に関与する励起錯合体は、次に示す三者三様の考え方があり、そのややこしい一面をのぞかせている。Solomon らはナフタレンのケイ光がクワドリシクリンによって消光される点に着目して消光速度の対数

が $E_{0-0}(M_1^*) - E(M^-/M)$ と良好な相関関係にあることを見出した⁹⁾。ただし $E_{0-0}(M_1^*)$ は M_1^* の励起エネルギー, $E(M^-/M)$ は M の遷移電位である。そこでケイ光の消光は CT 的励起錯合体 $[M_1^*M_2^+]$ 生成のため、その失活過程の1つとしてノルボルナジエンへの異性化が起こると考えられた。Evans らは拡散的に会合・解離している出会い錯合体からイオン対への失活過程を考えている¹⁰⁾。Hammond らは [ナフタレン: ジエン]* 励起錯合体は消光速度の対数と $E_{0-0}(M_1^*)$ とが直線関係を示すことから主として励起共鳴によって安定化していると結論した¹¹⁾。ケイ光消光と反応から求めた励起錯合体生成速度はいづれも温度が高くなる程小さくなる。このような負の温度依存性は励起錯合体生成を支持するものの1つである¹²⁾。励起錯合体は出会い錯合体を経由して生成するが、CT 的なものと励起共鳴的な性質を内在し、様々な分子の組み合わせの励起錯合体によって様々な性質をもつものと考えられる。さてこのような2重の性質を持つ励起錯合体が関与する光反応はどのようなエネルギー面上に乗るのであろうか。励起錯合体からの発光を認めても、それからの化学反応にはあずからない場合、芳香族炭化水素の励起2量体から光2量化の起こる場合や、光付加反応が起る場合、分子間にどのようなことが起こるのであろうか。芳香族炭化水素の励起2量体にみられるように、励起2量体からの発光が認められるとき、分子間距離は $3 \text{ \AA}$ 以上はなれていて単なるファンデルワールス接触を保っている。このような励起錯合体から、結合が完成するためにはさらに分子同志が接近する必要がある。この接近を許容するための条件には、(1) Woodward-Hoffmann 則にみられる分子軌道の対称性が反応に適合する、(2) ラジカル状態、(3) イオン状態の発生による反応性の増大がある。合成反応などに有用な光反応を開発するには、この分子間接近から結合が完成するための条件の設定と分子の組み合わせをどうするか研究する必要がある。これまでどちらかという物理化学の問題として考えられていた励起錯合体を、有機合成反応の重要な素材として取り扱ってゆく有機合成の道がこれからの仕事として残されている。そこで2章、3章で芳香族炭化水素、オレフィン類の光付加反応の解析、4章、5章でその合成反応への応用について述べる。

2. 芳香族炭化水素と1,3-ジエン類との光付加反応

ベンゼン系芳香族炭化水素 (アレーン類 = Ar) と 1,3-ジエン類 (D) との励起状態での相互作用に関する研究

は Hammond (1966) らにより始められた¹³⁾。ナフタレン類やアントラセンのケイ光が 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン, 1,3-シクロヘキサジエン (CHD), 4-メチル-1,3-ペンタジエンなどの 1,3-ジエン類によって消光される。Hammond はこれから $^1\text{Ar}^* + \text{D} \rightleftharpoons ^1[\text{Ar} \cdots \text{D}]^*$ による励起錯体の生成を予想した。またこれらの錯合体から $[4\pi+4\pi]$ 型光付加体が誘導されることが Yang らにより確認された^{14,15)}。この励起錯合体から生じる $[4\pi+4\pi]$ 型光付加体 (式 3~6) への反応は, Woodward-

Hoffman 則 (W-H 則) による光許容ということで, 分子軌道間の対称性が励起状態での結合生成を可能としている。もちろんこの反応は後述するようなカゴ型化合物などの新しい合成手段となる。これらの付加体 (10, 11, 13) の構造から励起錯体の配座を推定してみると, アレーンの分子面と 1,3-ジエンの分子面とが最大重なりをするようになっていると推定される。一方 Kaupp はこのような励起錯体モデルからは推定し難い $[4\pi+2\pi]$ 型光付加体 16 の生成を認めた (式 7)¹⁶⁾。これに対して

は, ビラジカル中間体, (14) を考える 2 段階反応が妥当な機構と推定された。また $[4\pi+4\pi]$ 型光付加体 (18) を光照射すると $[4\pi+2\pi]$ 型光付加体 (19) へ異性化するが (式 8), これも中間にビラジカルが発生している

と考えられる^{17,18)}。ところが 2 段階光付加反応として説明不可能な $[4\pi+2\pi]$ 型光付加体が生ずるに至り¹⁹⁾, 改めてその生成機構が検討されるに至った。たとえば, ナフタレンと CHD との $[4\pi+4\pi]$ 光付加体 (10) に光照射すると $[4\pi+2\pi]$ 型には転位せずに逆 $[4\pi+4\pi]$ 型光付加反応を起し, ナフタレンにもどってしまう。そこで極性の大きなアレーン類, 極性の小さなアレーン類について詳しく調査した結果, 極性の高い励起錯体からは $[4\pi+2\pi]$ 型を与える傾向が強く, 極性の小さな励起錯体からは $[4\pi+4\pi]$ 型を与える傾向のあることが Yang らにより示された¹⁹⁾。Saltiel は三重項状態からも $[4\pi+2\pi]$ 型光付加体が生成する例をみつけた (式 9)。

筆者は極性の小さな励起錯体を形成する例として挙げられていたナフタレンと CHD との組み合わせからも $[4\pi + 2\pi]$ 型光付加体 (20, 21) が生じていることを見出した (式 10)。励起錯体の極性と光付加様式の関係も

Fig. 2 Schematic energy surface for $[4\pi + 4\pi]$ and $[4\pi + 2\pi]$ cycloadditions.

不明瞭である。筆者は $[4\pi + 2\pi]$ 型生成機構として励起錯体 $[Ar:CHD]^*$ が基底状態の高振動準位に落ちて、熱的に許容な $[4\pi + 2\pi]$ 型付加体が生じるものと考えた (図 2)²⁰⁾。アントラセン、9,10-ジフルオロアントラセンと 1,3-ジエン類との光付加反応ではアレーン濃度の高い所で $[4\pi + 2\pi]$ 型光付加反応が促進されるところから、アントラセン類の励起 2 量体と 1,3-ジエン類との相互作用が $[4\pi + 2\pi]$ 型光付加に好都合となる可能性が指摘されている¹⁹⁾。このような励起多重錯体が中間に生成する光付加の可能性は充分あると考えられる。励起多重体の光付加への関与を研究するには、励起 2 量体とか励起錯体からの発光の認められるものの研究が必要である。筆者はこの点に着目し、低濃度では単量体のみからのケイ光を認めるが、高濃度条件下では励起 2 量体からの発光が現われることで有名なピレン (22) と CHD の光反応を検討してみた。その結果、当初全く予想しなかった事実がみつかった。すなわち、ピレンモノマーからのケイ光、ピレン励起 2 量体からのケイ光のいずれもが CHD で消光されなかったのである。ケイ光の消光に重要な意味をもつ励起錯体形成に意味をもつ物理データ (表 1) を比較すると、ピレン、アントラセンで特に異なる点は認められない。しかしケイ光の消光という点でみるとアントラセンは CHD でそのケイ光が消光されるがピレンのケイ光が消光されない。アントラセンでは一重項で励起錯体を形成し、光付加反応が起ると考えられているが、ピレンの場合はどうなるというのか? 重原子溶媒を使った実験で、ピレンの場合は三重項からの反応であることが判った²¹⁾。2 種類の $[2\pi + 2\pi]$ 型光付加体 (23, 24) を与える。23 と 24 の生成比は直接照射と酸素存在下、重原子溶媒下で異なるが、これは励起錯体のつくるエネルギー面を反映するものとして興味深い。明確な答えは与えられない。さらに問題点を指摘すると、アントラセンは光 2 量体を与えるが、ピレンは光

Table 1 Energetics and dynamics of 1, 12, 22, 9.

	Ip (eV)	Es (eV)	Et		Φ_f	k_f°	k_{st}	RP (V)
			(kcal/mol)	(kcal/mol)				
Naphthalene 1	8.10	3.99	92	61	0.2	2×10^6	5×10^6	1.98
Anthracene 12	7.37	3.31	76	42	0.5	5×10^7	5×10^7	1.46
Pyrene 22	7.55	3.33	77	49	0.7	10^6	10^5	1.61
CHD 9	7.88			53				

Ip : Ionization potential. Es : Origin of lowest excited singlet state. Et : Origin of lowest excited triplest state. Φ_f : Quantum yield of fluorescence. k_f° : Fluorescence rate constant. k_{st} : Intersystem crossing rate. RP: Reduction Potential.

2量体を与えない点である。一方でナフタレン、アントラセン、ピレンはいずれもCHDとの光付加体を与える。なぜであろう。この問題を励起錯体から光付加体へ至るエネルギー面を思い浮かべながら考えてみよう。励起2量体モデルから推察するに、これらの励起錯体は Ar^* とCHDがファンデルワールス接触を保った距離にあり、直接 σ 結合を形成する距離にない。だからさらに接近して、炭素の混成が sp^2 から sp^3 へ変化するとともに新しい σ 結合が完成することとなる。この変化に伴う遷移状態をいかに乗り越えて生成物を与えるエネルギー面に出るかが問題となる(図2参照)。前出のようにこの山を越える条件は(1)分子軌道の対称性が光付加を許容する、(2)イオン化する、(3)ラジカルが発生するなどの場合がある。さらに条件を加えるならば、 sp^2 から sp^3 炭素への変形を容易にする分子構造であることとなる。すなわち平面構造のしっかりしたピレンは2量体形成に不利となるがアントラセンは2量化可能となる。一方、変形しやすい1,3-ジエンとの組み合わせでは光付加が容易となる。このように光付加は分子構造の変化を伴う点を考慮する必要がある。

3. $[2\pi+2\pi]$ 型光付加反応

アレーン類と1,3-ジエン類との光反応について前章で触れたので、ベンゼンとモノオレフィンの相互作用の話から始める。この系から3種の光付加体が生成する。1つはビラジカル中間体25へモノオレフィンが付加した26であり、ビラジカル中間体27がモノオレフィンに

つかまえられる28である²²⁾。励起ベンゼンとオレフィン類との相互作用では、モノオレフィン類と 1B_u とは生成物を与えるような相互作用はないが、プタジエン類とは生成物を与えるような相互作用があると考えられている。ところが 3B_u とモノオレフィン類は生成物を与えるような相互作用があり $[2\pi+2\pi]$ 型光付加体29を与えることになる。ベンゼンのケイ光の消光効率はモノオレフィン類よりもプタジエン類の方がよいので、消光効率と反応効率とも関係のあることが判る。このような消光効率は中間に生ずる励起錯体の構造に深く関わっている。エネルギー移動効率と励起錯体の構造との関係を明白にした例としては、ノルカンファー類のケイ光のモノオレフィン類による消光の例がある。ノルカンファーに30a,b,cのようにメチル基を導入し、消光剤との相互作用を立体的に規制してみた。30aのケイ光は*trans*-ジシアノエチレン(*t*-DCE)にも*cis*-ジエトキシエチレン(*c*-DEE)にも消光される(表2)。消光剤に*t*-DCEを用いると7位にメチル基のある30bで、また*c*-DEEではカルボニル基の両側にあるメチル基で30cにみられるように消光が阻害された。この理由は*t*-DCEが電子吸引基を持つので消光にあたって励起カルボニル基の π 電子部分と重なり合うように励起錯体31を作るのに反して、電子供与基をもつ*c*-DEEは励起ケトン n 電子部分と相互作用した非古典的カチオン様の励起錯体32を形成するためと考えられる。一般に励起ケトン類の消光では電荷移動相互作用が重要となる励起錯体が生成すると考えられ、電子供与性のオレ

Table 2 Rate of quenching of fluorescence of norcamphers by ethylenes. ($k_q \times 10^{-9} M^{-1} s^{-1}$)

ノルカンファー類
消光剤			
<i>t</i> -DCE	5.30	1.0	2.10
<i>c</i> -DEE	1.30	1.50	0.16

フィンから励起ケトンへ、また励起ケトンから電子不足オレフィンへの電子の授受が起るものと思われる。励起カルボニルとオレフィン類との $[2\pi+2\pi]$ 型光付加反応を Paterno-Büchi 反応といい(式 11) に示すようにオ

キセタンを与える²³⁾。(式 12, 13) のように中間に生ず

るビラジカルの安定な方を選択的に与える場合²⁴⁾、(式 14) のように立体選択的に反応する場合とがある²⁵⁾。Paterno-Büchi 反応の立体選択性に関して、Yang らはベンズアルデヒド類 (34) と *cis*-, *trans*-ブテンとの組み合わせで Paterno-Büchi 反応を行い図 3 の結果を得た。これから $\Delta E = {}^1n\pi^* - {}^3\pi\pi^*$ が大きくなる程立体選択性がよくなることが判る。 ΔE が小さな 34a では項間交差の効率が上がるため、三重項での反応が主に起り選択性が悪くなる。

Paterno-Büchi 反応の合成両面での有用性にも着目してみると、Mediterranean fruit fly のフェロモン、*trans*-non-6-enol 35 が (式 14) のように合成されて

いる²⁵⁾。 $[2\pi+2\pi]$ 型光付加反応の合成への応用として、36 の光照射、酸化、メタセシスを (式 15) のように組

選択率: X_{cis} (---○---) = *cis*/*trans*
 X_{trans} (—●—) = *trans*/*cis*

Fig. 3 Relationship between stereoselectivity of oxetanes and $\Delta E_{1,2} = {}^1n\pi^* - {}^3\pi\pi^*$ of aldehydes.

み合せると 37 にすることができる。37 は様々なペンテノン類を与え、重要な天然物合成中間体となる²⁶⁾。こ

のような $[2\pi+2\pi]$ 型光付加反応の励起錯体のエネルギー面の特長は 2 重励起状態と交叉して生成物を与える点である²⁷⁾。

4. メチレン鎖などでつながれた光官能基同志の光付加反応

励起分子が溶液中で他の分子と相互作用する場合、励起分子の限られた寿命以内に相互作用を起す訳であるから、これらの分子はいつでも励起錯体形成する訳ではない。そこで励起錯体はもちろんのこと、それにと

加水分解し 39, 40 を抜きとり 50, 51 の骨格をもつ“記憶性”樹脂を合成した。この樹脂は過剰の α -トルキシル酸クロリドと β -トルキシニ酸クロリドの混合物からかなりの選択性で抜きとった方のケヒ酸ダイマーをとり込む。樹脂の架橋度が高い程記憶効果が高くなる。これらの樹脂に 39, 40 の塩化物を反応させ、光照射すると、抜き取られた方の光 2 量化生成物を選択性よく生成する³³⁾。ケヒ酸類以外の光反応系をメチレン鎖で結合させ、反応を規制する試みもいくつかある³⁴⁾。たとえば、1, ω -bis (4-vinyloxyphenyl) alkane 類 (52, $n=4-7, 12, 20$) を 9,10-ジシアノアントラセン存在下ベンゼンもしくはアセトニトリル中で光照射すると 53, 54 が生成する (式 17)。53/54 の比はベンゼン中で 54 が主、

アセトニトリル中で 53 が多くなり、鎖の長さが長くなると 54 が多くなる傾向を示す^{34b)}。

ナフタレンの励起 2 量体モデルの研究に用いられた 55 は 340 nm 付近に擬励起 2 量体の発光が認められる。室温で光照射すると“Dibenzoquinene” (56) となるし、 -20°C で 290 nm 以上で光照射すると $[4\pi+4\pi]$ 型光環化生成物 57 を与える (式 18)³⁵⁾。ナフタレン自身の溶液反応からはここに示されたような光 2 量化反応は認められない。このような系をベンゼンに応用した例とし

て、三角らは 58 に光照射して 59 を得ている³⁶⁾。カルボニル基とエチレン基が 1 つのメチレン鎖で結合し

ている β, γ -エノン系 (60) は一重項でアシル基の 1,3-転位、三重項からのアシル基の 1,2-転位にひきつづく 3 員環形成が知られている (式 19)³⁷⁾。スピロ系にこの

ジ- π -メタン系を組み込んだ **61**~**65** に光照射すると **61**⁽³⁸⁾, **62**⁽³⁹⁾ の場合のように2つの π 系の両方が環外に飛び出しているものでは[1,3]移動が起り, **63**, **64**, **65** のようにどちらかの π 系が環内にあるときは[1,2]移動が起っている。特に **66** はナフトールのケト型の部分骨格を持っており興味深い⁽⁴²⁾。以上鎖でつながれた分子同志の光反応をみてきたが, これらは分子の接近を通して, 光反応座標を生成物側に進めている効果から通常の条件下では反応し難いもの同志も反応するようになる。

5. 分子内光環化付加反応を利用するカゴ型化合物の合成

空間的に2つの光官能基をファンデアワールス接触する距離に近づけると, 光付加反応が起り易くなり, 他の方法では得難いと思われるカゴ型化合物などの生成を認めるようになる。このような反応系を利用して首尾よくカゴ型化合物を得た代表的な例は(式20)によって示さ

れる。この場合, シクロペンタジエンの2量体が光環化に好都合な構造をもっていた幸運にもめぐまれ, 目的を達するに至った⁽⁴³⁾。**67** のディールス・アルダー反応による2量化でえられる **68** をケタール化し, 光によりビスホモキュバンジブロミド **69** とした。**69** は引きつづき4段階の反応を重ねて最終目標のキュバン **70** をもたらしたのである。バスケテン **73** の合成にも分子内[$2\pi+2\pi$]型光環化反応が利用された。シクロオクタテトラエンと無水マレイン酸とのディールス・アルダー反応で付加体 **71** をえる。これは光増感反応で[$2\pi+2\pi$]型光付加生成物(**72**)に導かれる。**72** を加水分解して, 四酢

酸鉛で処理するとバスケテン(**73**)となる⁽⁴⁴⁾。この方法に応用することで, セミブルバレン(**74**)の合成まで可能となった(式21)⁽⁴⁵⁾。シクロブタジエンの鉄カルボニル錯体と α -キノンの付加体を Ce^{IV} で処理するとエンド付加体(**75**)を与える。**75** は分子内の[$2\pi+2\pi$]型光環化に都合のよい形をしているため, 光照射すると **76** を与える。**76** を LAH で還元して, それをジプロミド体 **77** に導き, Na で処理するとハイポストロフェン **78** となる⁽⁴⁶⁾。**79** の光照射ではカゴ型ジケトン **80** が得られる。これをジプロミド **81** に導き, Zn 末で処理すると, ハイポストロフェンとよく似た **82**, **83** が生成すると同時に興味深いホモペンタプリズマン **84** も含まれている⁽⁴⁷⁾。この事実を踏まえて, ハイポストロフェン合成の径路をもう一度みると, ペンタプリズマン **85** が出来ても不思議はないと思われるが, 全く **85** の生成は確認出来なかった。**85** は(式22)のように Eaton によって巧妙

に合成されるまで, 有機合成の夢の1つとして生きつづけていたものであった⁽⁴⁸⁾。

分子内にベンゼン環を2つ対峙させた **86** の構造は X 線解析で決められており, d_1 は $3.04 \text{ \AA}$ で d_2 は $3.82 \text{ \AA}$ である。これに光照射するとベンゼン環同志が d_1 の位置で[$2\pi+2\pi$]型に付加した **87** となる⁽⁴⁹⁾。**88** のよ

うに光官能基にその消光剤を組み合わせると分子内光環化付加を起すことがよくある。**88** は **89** を与える⁵⁰⁾。このような分子内光環化とメタセシスを組み合わせると、4員

る。これは光によるこの σ 結合の解裂をうながし、次の光 $[2\pi+2\pi]$ 型環化をさまたげられるので、 C_1 上にF(フッ素)を導入してこの σ 結合を強化した**98b**を合成した。さてこの**98b**に光照射してみたのだが、直接照射、キサントンによる光増感反応のいずれでも逆 $[4\pi+4\pi]$ 型光環化付加によるナフタレンと1,4-ジフルオロベンゼンの生成を認めるにとどまった⁵⁵⁾。近い将来この壁を破ってヘキサプリズマン合成も完成するものと思われる。

以上、励起錯体に関する最近の話題をまとめてみたが、筆者の浅学菲才による誤り、掲載もれなどの重要な研究も多くあろうかと恐れる。読者諸兄の御教示あれば

環の解裂反応を組み込んだ幅広い合成法を提供する。たとえば(式23)をみると2重結合の位置を組み変えて5員環が4つ組み合わされためずらしい形の化合物**90**を与えることになる⁵¹⁾。向井らは**91**に光照射して得られるカゴ型化合物**92**を9,10-ジシアノアントラセンなどの増感剤を用いて光反応させると、効率よく**91**に断熱的な経路で異性化することを見い出した⁵²⁾。このような光環化付加を利用してヘキサプリズマン骨格(**100**)を合成しようとする努力がいくつかの研究グループで進められている。Yangらはヘキサプリズマン合成中間体として**93**, **94**, **95**の合成をアレーン類と1,3-ジエン**96**との $[4\pi+4\pi]$ 型光環化付加で得ている⁵³⁾。**94**からは**97a**, **98a**が誘導されるが、**99a**まではいいない⁵⁴⁾。一般に C_1-C_2 のように π 系でかこまれた σ 結合はthrough bond相互作用によって弱められ、解裂し易くなっている。

幸いである。ここで述べたわれわれの研究は、(岡山大)諸沢四朗教授のご指導とそれぞれの文献中にある協同研究者佐柄・梶房・額田君らの強力かつ献身的な努力の賜物であり、ここに改めて謝意を表する。

(昭和59年8月17日受理)

文 献

- 1a) J. A. Barltrop, J. D. Coyle 著 有機化学と励起状態」志摩健介、都野雄甫、竹内敬人共訳、廣川書店(1980)
- b) 日本化学会編、化学総説 No. 33,「有機光化学の新展開」(1982), 学会出版センター
- c) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochem-

- istry", The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc (1978)
- d) 木村 勝著 "有機機能化学" 三共出版 (1984)
- e) 朴 鐘震, 桜井 洸, 有化合, **41**, 667 (1983)
- 2) 文献 1 (a) の p.118, M.T. Vala, J. Haebig, J.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **43**, 886 (1965)
- 3) D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **56**, 95 (1965)
- 4) E. A. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2557 (1967)
- 5) N. Mataga, T. Okada, N. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 119 (1967)
- 6) H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1183 (1967)
- 7) L. M. Stephenson, D. W. Whitten, G. S. Vesley, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3665 (1966); G. S. Hammond, *Pure Appl. Chem.*, **16**, 125 (1968)
- 8) S. L. Murov, G. S. Hammond, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3797 (1968)
- 9) B. S. Solomon, C. S. Steel, A. Weller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, 927
- 10) T. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 208 (1971); T. R. Evans, R. W. Wake, M. M. Sifain, *Mol. Photochem.*, **3**, 275 (1971)
- 11) D. A. Lavianca, G. N. Taylor, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3679 (1972)
- 12) R. A. Caldwell, D. Creed, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 45 (1980)
- 13) L. M. Stephenson, D. G. Whitten, G. F. Vesley, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3665, 3893 (1966)
- 14) N. C. Yang, J. Libman, M. F. Savitzky, *ibid.*, **94**, 9227 (1972)
- 15) N. C. Yang, J. Libman, *ibid.*, **94**, 9228 (1972)
- 16) G. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1972**, 718
- 17) N. C. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 1231
- 18) N. C. Yang, *Tetrahedron.*, **37**, 3285 (1981)
- 19) N. C. Yang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5006 (1975)
- 20) M. Kimura, S. Sagara, S. Morosawa, *J. Org. Chem.*, **47**, 4344 (1982)
- 21) M. Kimura, K. Nukada, S. Morosawa, K. Tamagake, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1984**, 1431
- 22) H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965); R. E. Wilzbach, L. Kaplan, *ibid.*, **93**, 2073 (1971)
- 23) N. J. Turr, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 92 (1972)
- 24) N. C. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 3657
- 25) G. Jones, M. A. Acquatro, M. A. Carmody, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 206
- 26) R. G. Salomon, D. J. Coughlin, E. M. Easler, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3961 (1979)
- 27) W. Gerhartz, R. D. Poshusta, J. Michl, *ibid.*, **98**, 6427 (1976); J. Michl, *Photochem. Photobiol.*, **25**, 141 (1977)
- 28) B. De Torg, *Ber.*, **55**, 463 (1922); H. I. Bernstein, W. C. Quimby, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1845 (1943); M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1996; L. Addadi, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2152 (1979)
- 29) G. M. J. Schmidt, "Solid State Photochemistry", Ed. D. Ginsburg, Weinheim, New York; Verlag, Chemie (1976)
- 30) C. H. Eugster, "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", XXVII, Ed., L. Zechmeister, Spruiger Verlag, New York, 312 (1969)
- 31) M. Freedman, Y. Mohadger, J. Revnert, S. Soloway, I. Waltcher, *Org. Preparations and Procedures*, (4), 267 (1969); M. Kuzuya, M. Tanaka, T. Okuda, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 4237
- 32) M. Kimura, M. Kishimoto, S. Morosawa, "日本化学会春季年会" 1983 年, 1984 年発表
- 33) J. Damen, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **45**, 1382 (1980); *ibid.*, **102**, 3265 (1980)
- 34) K. Mizuno, H. Kagano, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 3849
- 35) N. E. Blank, M. W. Haenel, *Chem. Ber.*, **114**, 1520 (1981)
- 36) H. Higuchi, K. Takatsu, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 671
- 37) K. N. Houk, D. J. Northington, R. E. Lluke, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6232 (1972)
- 38) J. Williams, G. Sarkisian, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1564
- 39) H. J. Wüthrich, A. Siewinski, K. Shaffner, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 239 (1973)
- 40) P. S. Mariano, R. B. Steittle, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6114 (1973)
- 41) M. Kimura, T. Hirata, N. Kajifusa, S. Morosawa: IUPAC, 第 4 回国際有機合成会議, C-1-7202, (1982)
- 42) M. Kimura, S. Morosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2433 (1981)
- 43) P. E. Eaton, T. W. Cole, *ibid.*, **86**, 3157 (1964)
- 44) W. G. Dauben, C. H. Schallhorn, D. L. Whalen, *ibid.*, **93**, 1446 (1971)
- 45) L. A. Paquette, *ibid.*, **92**, 5765 (1970); R. Askani, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 447
- 46) J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4957 (1971)

- 47) G.B. Underwood, B. Ramamoorthy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 12; S.A. Godleski, P.V.R. Schleyer, E. Osawa, G.J. Kent, *ibid.*, **1974**, 976; P.E. Eaton, R.A. Hudson, C. Giordano, *ibid.*, **1974**, 978
- 48) P.E. Eaton, Y.S. Or, S.J. Branca, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2138 (1981)
- 49) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Klinger, R. Goddard, H.D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.*, **90**, 297 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 271 (1981)
- 50) A.S. Kushner, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3275
- 51) T. Fukunaga, R.A. Clement, *J. Org. Chem.*, **42**, 270 (1977)
- 52) 長谷川英悦, 岡田恵次, 向井利夫, 光化学討論会要旨集, p. 199 (1983)
- 53) N.C. Yang, C.V. Neywick, K. Srinivasacher, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4313
- 54) K.T. Mak, K. Srinivasacher, N.C. Yang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1038
- 55) 木村 勝, 額田克己, 諸沢四朗, 茨城シンポジウム講演要旨集, p. 110 (1984)

会員名簿(昭和58年版)の頒布について

本会会員名簿は昭和51年に発行して以来、更新することなく会員の皆様に大変ご不便をおかけしておりましたが、一昨年5月、協会創立40周年記念事業の一環として会員名簿を発行いたしました。

会員の皆様へは引き続き特別価格で頒布いたしますので、ご購入の上会員相互の間の情報源としてご利用いただきたくご案内申し上げます。

主 な 内 容

名誉会員、歴代会長、正会員(永年会員、終身正会員を含む)、学生会員、海外在住会員、維持会員、団体会員、定款および細則、有機合成化学協会沿革、報文投稿規定

頒 価 本 会 会 員 1,000 円/冊 (送料共)

非 会 員 5,000 円/冊 (送料共)

◎ご希望冊数に代金を添え現金書留でお申し込み下さい。

申 込 先 106 東京都港区麻布台2-2-12 三貴ビル内
有機合成化学協会 会員名簿係
Tel. 03-582-4293