



光によるスイッチング

首都大学東京 稲垣 昭子

有機合成の立場から見た光の利用方法に関する最近の動向を以下に紹介します。

最近、反応を外部刺激によって制御することを目指した研究が着目されています¹。温度、圧力、超音波、pH 変化、金属の配位、酸化還元、光などを外部刺激とし、これらの刺激に伴う大きな立体的・電子的構造の変化に応じて反応を制御することを目指すものです。外部刺激によって反応の ON / OFF といった反応速度を制御する反応が主流となっていますが、中にはキラリーターの逆転や、生成物の変化を伴うものも知られています。また、温度による溶媒との相互作用の変化によって、ゲル化状態と溶液状態をスイッチングし、生成物や触媒の回収を容易にするといった新たな利用手段も報告されています²。

上に挙げた様々な外部刺激の中でも、「光」は、可逆的な ON/OFF 状態を容易に提供できる刺激として多用されています。また一方で、波長の違いを利用し、より多様な状態を提供できるため、応用性の広い easily accessible な外部刺激として見做されています。

このような「光」を外部刺激とした反応制御は、特にポリマー合成の分野で、活性種と休止種の状態制御において着目されており、精密なモノマー配列の制御を目指した研究が活発に進められています。先のニュースレターで簡単に紹介しましたが、我々は、特定のモノマーに対する光による反応性の変化を利用して、1 本のポリマー主鎖の中へ選択的に目的のモノマーを配列される研究を続けています。また、一方で、あらたな利用方法の開拓を目指して、光を吸収し、光によるスイッチングが可能な多核錯体の合成に着手しました。

精密な分子設計をする上で三次元的なデザインが重要と考え、反応中心を取り囲む

ように光を吸収できる配位子を配置した多核錯体を合成しました (図 1)³。この錯体の単結晶 X 線構造解析の結果を見ると、固体状態において、配位子が面の下側に倒れこんだ、お椀型の構造とになっているために、面上側の空間が比較的空いており、基質が反応できる空間が残されています。

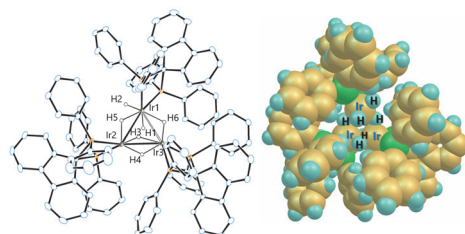


図 1. 光を吸収する配位子で囲まれた三核イリジウムヒドリド錯体

この錯体は、溶液中暗所下では安定に存在しますが、基質共存下可視領域の光を照射すると反応を開始し、アルキン類の水素化反応の触媒として機能することがわかりました。その他、多様な反応へと応用できることも分かっており、二酸化炭素の触媒的水素化反応にも高い活性を示すことがわかりました。明暗所での反応性の差は極めて大きく、光を外部刺激とした反応のスイッチングが可能であることはわかりましたが、まだその機能を生かすまでには至っておりません。将来は、触媒的な水素発生へと展開し、特定のタイミングに必要な量だけの水素を供給するといったスイッチングに利用したいと考えています。

- 1) 最近の総説 (a) V. Blanco, D. A. Leigh, V. Marcos *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5341-5370. (b) T. Imahori, S. Kurihara *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1524-1531.
- 2) H. Hamamoto, Y. Suzuki, H. Takahashi, S. Ikeami *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2685-269.
- 3) S. Shitaya, K. Nomura, A. Inagaki *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12045-12050.