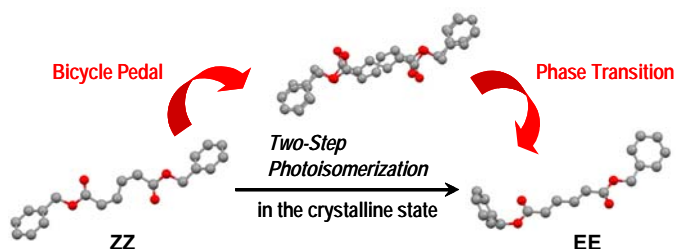


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	3. 反応
中項目	—
小項目	3-0-6. 光異性化

概要（200字以内）

EZ異性化反応では置換基の大きな動きが必要になるため、結晶状態を保ったまま反応が進行する例は限られているが、ZZ-ムコン酸誘導体のEZ異性化反応を起こすことが見出された。ムコン酸の固相光異性化反応は、ZZ体からEE体へ方向だけに進行し、EZ体を経由しないで直接異性化が起こり、反応機構は自転車ペダルのモデルで説明できることが、単結晶を用いた光異性化反応の途中の結晶構造を解析から確かめられている。



現状と最前線

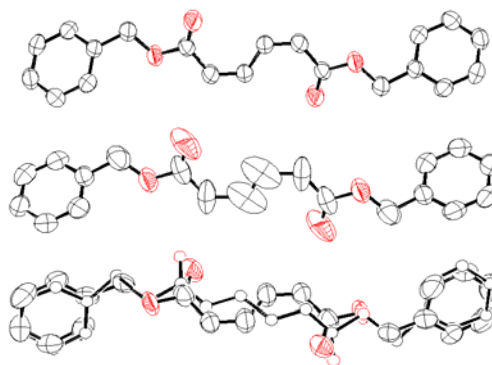
固相で起こる異性化反応の代表的なものとして、コバロキシム錯体のアルキル配位子の異性化反応が古くから知られている。可逆的な化学構造変化によるフォトクロミズム化合物にも異性化反応を利用したものが含まれる。一方、EZ（シストランス）異性化反応では、二重結合の周りの置換基の大きな動きが必要になるため、結晶状態を保ったまま反応が進行する例はごく限られている。例えば、ケイ皮酸誘導体は通常トランス体構造をとるが、固体中で光照射してもシス型への異性化はほとんど見られない。対照的に、光固相二量化反応は固体有機反応の代表ともいえるものであり、その結晶構造と反応挙動の関係から結晶工学の基礎が確立されたことはよく知られている。

一般に、固相反応が起こるためには、反応する分子が結晶中で占める空間の大きさと形が重要な役割を果たす。反応分子はその周りを別の分子で取り囲まれており、反応が起こるときに分子構造変化のために使える空間は限られている。この空間は反応空間と呼ばれ、例えば、ファンデアワールス半径に一定の因子を加えた大きさを原子の大きさとして、実際の結晶中での反応空間の大きさや形を見積もることができる。種々のコバロキシム錯体に対して、その体積や形が異性化の反応速度と良い相関を示すことが確かめられている。

最近、1,3-ジエン化合物の一種であるZZ-ムコン酸誘導体のうち、トポケミカル重合性を示さない誘導体の多くがEZ異性化反応を起こすことが見出された。ケイ皮酸誘導体などのオレフィン誘導体では固相で異性化反応が起こりにくいことと対照的である。また、ムコン酸の固相光異性化反応は、ZZ体からEE体へ方向だけに進行し、逆の

EE体からZZ体への反応は起こらない。反応途中でEZ体の生成は認められず、EZ体を経由しないで直接異性化が起こる。これらの挙動は結晶中での異性化反応に特異的であり、溶液中での光異性化では三種類の異性体混合物が生成する。比較的穏やかな条件下で加熱すると、一部ZZ体からEZ体への異性化が起こり、高温長時間の反応条件下では三種類異性体の平衡混合物となる。溶液中での光照射によっても光定常状態にある異性体混合物となる。

ムコン酸誘導の片道異性化反応は自転車ペダルのモデルで説明できる。ZZとEE両異性体は結晶中で原子の位置を少し変えるだけで異性化が可能な結晶構造をもつ。単結晶を用いた光異性化反応の途中の結晶構造を解析すると、反応の進行に伴ってZZ体の構造中にEE体の構造がディスオーダーとして観測され、ジエン部のみが大きく構造変化し、自転車ペダル機構に従って異性化していることが直接確かめられた。さらに、異性化反応を続けて行くと、結晶中の分子間の空間を利用して片側のエステル部位が大きく構造変化し、反応終期に大きな結晶相転移（トポタクチックな構造変化）を伴いながら、安定なEE体の結晶構造へと収束する例も見出されている。かさ高い置換基をもつオレフィンの特異的な異性化の反応機構に対して、Hula-Twist（フラツイスト）反応機構の有用性が指摘され、反応の結果がうまく説明されている。この反応機構は、最初ロドプシンの光異性化反応の機構を説明するために用いられ、その後、かさ高い置換基を持つ化合物の反応やガラスマトリクス中での反応など、二重結合の周りで置換基の動きが困難な場合の反応のモデルとして有効であることがわかり、適用範囲が広がっている。



ムコン酸ベンジルエステル結晶の ORTEP 図。(上段) 異性化反応前, (中段) 光照射後のディスオーダーした結晶構造, (下段) 異性体の各構造を分離した図。

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
 - 反応機構の詳細な解明
 - 固体中での励起状態の構造の確認と反応経路
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 可逆的な光固相異性化反応の範囲の拡大とフォトクロミズムへの応用

キーワード

固相反応、不飽和化合物、単分子反応、反応空間、EZ異性化

(執筆者：松本 章一)