

令和2年10月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻833号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

OCTOBER
2020
Vol.75

10

研究物語 • Research story

人工知能を利用した 合成研究

解説 • Research article

翻訳反応サイクルを
加速するmRNA分子

紹介 • Topics

光る輪島漆器「余光」の誕生



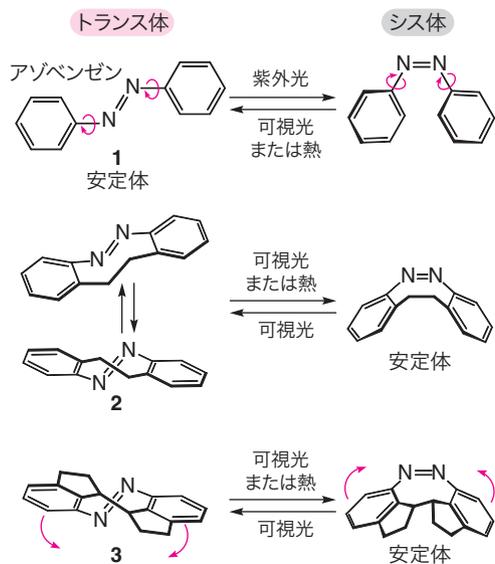


図1 可視光を歪みエネルギーとして蓄えるアゾベンゼン誘導体

高量子収率で光異性化反応を起こす。通常、アゾベンゼンの紫外光領域に位置する $\pi\pi^*$ 遷移の吸収波長は、トランス体とシス体で重なっており、選択的に一方の異性体を励起することは難しい。ま

た、可視光領域に位置する $n\pi^*$ 遷移は $\pi\pi^*$ 遷移と比較して吸光係数が小さく、かつトランス体では n 軌道と π^* 軌道が直交しているため禁制遷移となる。そこで、可視光応答型アゾベンゼンを実現するためには、トランス体の $n\pi^*$ 遷移の吸光係数を大きくすること、トランス体とシス体の $n\pi^*$ 遷移の吸収波長をずらして分離することが重要である。この点において **2** では、トランス体の安定構造が強制的に平面構造からずれるため、 $n\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯が大きく長波長シフトするとともに、吸光係数も増大することに成功した。また、この論文で Herges らは、アルキル基よりも構造の自由度を制限できる五員環構造でつないだ分子 **3** (図1下段) を合成し、可視光に対する感度を向上させるとともに、光エネルギーのうち 18% を構造の歪みエネルギーとして

変換できることを報告している。この比較的高いエネルギー貯蔵率は、先述の歪みエネルギーに加え光反応量子収率が約 0.7~0.9 と高く、光エネルギーを効率的に利用できることに由来する。さらに、立体的にかさ高いことで異性体において構造反転が抑えられ、ハサミのように挟み込む 1 方向性の動きを誘起することも見いだされた。

これらのアゾベンゼン誘導体は、市販されている出発原料からわずかに 2 段階で合成可能なことから、可視光応答性や高歪みエネルギー、1 方向性の運動などを利用した新しい光スイッチとしての応用展開が期待される。

【青山学院大学理工学部化学・生命科学科】

1) A. A. Beharry, O. Sadovskii, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19684 (2011). 2) D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20597 (2012). 3) C. Kotal, *J. Chem. Educ.*, **60**, 882 (1983). 4) R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15594 (2009).

注目の論文

Surface/Physical/
Photo Chemistry

Iwasa Takeshi
岩佐 豪

ナノの光を使った化学反応

STM 探針先端のプラズモン場に光を閉じ込める

“Single-Molecule Study of a Plasmon-Induced Reaction for a Strongly Chemisorbed Molecule,” E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M. Trenary, Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 7960 (2020).

走査型トンネル顕微鏡の探針に生じるプラズモンを利用して、針先と銀表面のあいだのナノ領域に光を閉じ込めて、酸素 1 分子の光解離反応の機構を明らかにした。

原子や分子を直接、実空間上で見たいと考えたことのある人は少なくないと思う。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、ナノメートルスケールの探針を使って物質の表面をなぞる装置で、

そのような願いを叶えてくれるツールである。探針と表面のあいだに流れるトンネル電流を利用して、表面の構造と電子状態を原子レベルの分解能で調べることができる。

この STM の探針は金属でできているため、光を照射すると局在表面プラズモン (LSP) を誘起できる。プラズモンとは量子化された金属電子の集団運動であり、なかでも金属微粒子などの有限な系の表面に誘起されるプラズモンのことを LSP という。LSP によってその周囲に局在した光電場 (近接場) が生成される。このプラズモン場は局在しており、入射光に比べると強度が強い。ここ 10 年程

度、化学への応用も進められており、伝搬光では誘起されないような化学反応を LSP で誘起できることで注目を集めている。たとえば光触媒への応用では、エネルギーが低くてあまり利用されていない可視光を使って、アンモニア合成や水の分解などが報告されている¹⁾。

しかし、その反応機構に関しては「表面の構造がどうなっているのか?」、「プラズモン光が分子を励起しているのか?」、あるいは「プラズモンが励起されたあとの緩和過程で生じた電子や正孔が分子に注入されることで起こるのか?」など、さまざまな過程が考えられる。そのため、反応機構の明快な解明はとりわけ困難であった。化学者としては、やはり何が起きているのか、その場を見てみたいと思うのではないだろうか。数間からはこの研究で、きれいな銀表面 (清浄

表面)とSTM, およびその探針に生じるプラズモン場を用いることで, 1 nm 程度の領域に閉じ込められた光と酸素分子の相互作用によってどのような反応が起こっているのかを1分子レベルで観察して, その反応機構を明らかにすることに成功している。

金でできたSTM探針を表面に近づけた状態でこの探針の先端にプラズモンを誘起すれば, 探針と表面のあいだのきわめて微小な領域に強い光を閉じ込めることができる。探針の位置は自在に動かせるため, このナノの光を使って単分子レベルの光励起や化学反応を観察できる。

数間らは, すでに2018年にジメチルジスルフィドのS-S結合の解離が, ナノの光を使うと, 普通の光(伝搬光)では起こらない低エネルギー領域でも起こることを発見している²⁾。ジメチルジスルフィドはHOMOが表面と強く相互作用し, LUMOはあまり相互作用しておらず, ナノの光は分子由来のHOMO-LUMO遷移に由来する励起状態を誘起して結合切断を引き起こしたことを解明した。一方, 今回の論文では, 銀表面と

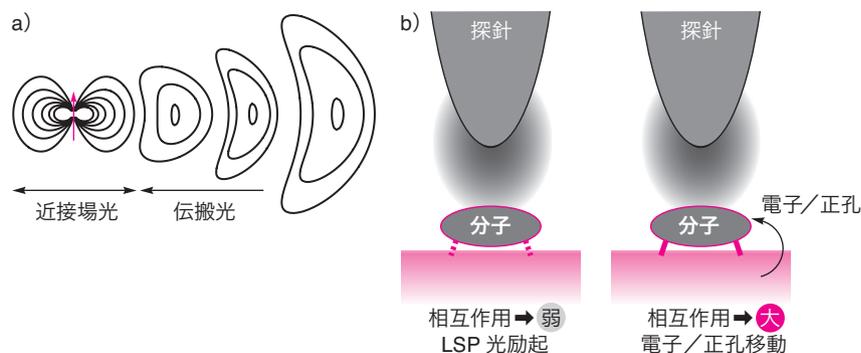


図1 近接場光と伝搬光の模式図(a), および分子-基板間の相互作用の強弱に依存するナノの光による化学反応の駆動力の違い(b)

酸素はHOMO, LUMOともに強く相互作用しており, 結果として, プラズモンが緩和する過程で生じた電子/正孔が分子に注入されることで引き起こされていることがわかった(図1)。さらに, 電子よりも正孔の注入がより反応に効果的であることも明らかにしている。

表面での光反応が, 分子と表面のあいだの相互作用の強弱に依存して反応機構が変わるという知見は, 光触媒の設計に一つ重要な指針を与えたことになり, 今後の光触媒の研究開発において重要になってくる。プラズモン場の定量的な解

明や, このプラズモン場によってどのような励起状態が誘起されているのかなどの理論的な理解も含めて, 今後, この手法はさらに発展していこう。それにより, 必ずしも清浄とはいえない現実的な触媒表面においても単分子レベルで光化学反応機構を解明できるようになれば, 光触媒の研究は飛躍的に進み, 持続可能な社会への大きな貢献が期待できる。

【北海道大学大学院理学研究院】

1) 日本化学会 編, 上野貢生, 三澤弘明 著, 『プラズモンの化学』, 共立出版(2019)。2) E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim, *Science*, **360**, 521 (2018)。

注目の論文

Polymer Physics

線状DNAと環状DNAの挙動

低い濃度でも絡まる線状高分子と環状高分子

“Effect of Molecular Architecture on Ring Polymer Dynamics in Semidilute Linear Polymer Solutions,” Y. Zhou, K.-W. Hsiao, K. E. Regan, D. Kong, G. B. McKenna, R. M. Robertson-Anderson, C. M. Schroeder, *Nat. Commun.*, **10**, 1753 (2019).

蛍光標識した環状DNAを, 濃度がそれほど高くない線状DNAの水溶液中にごく少量加えて, 伸長流動下において環状DNAが変形する様子を蛍光顕微鏡で観察した。これにより, 線状DNAと環状DNAが特異な絡み合い

挙動を示すことがわかった。

環状高分子と線状高分子の違いは, 末端が連結されているか否かというただ1点のみである。しかし, 環状になっているという制約のため, 環を切断するような分子の動きが禁止され, 環状高分子間には線状高分子間にはない特異な相互作用(トポロジカル相互作用)が生じる。環状高分子のトポロジカル相互作用の研究は, 生体分野ではクロマチンのフォールディングやゲノムの染色体へ

の分配機構の理解に, 人工合成分野では新規材料の設計に重要な知見をもたらすと期待されている。

環状高分子のトポロジーに起因するバルク溶融体中での分子間の特異な絡み合いについては, 環状高分子溶融体の粘弾性挙動を解析することにより明らかにされてきた。これまでに, 高純度の環状高分子のバルク溶融体中では, 環状高分子が線状高分子に比べて絡みにくいこと^{1~3)}, 少しでも線状高分子が混じっていると, 線状高分子と環状高分子の絡み合いの効果が粘弾性挙動に現れること^{4,5)}が報告されている。

一方で, 高分子の濃度が低いときにも, 環状高分子と線状高分子の特異的な絡み