



## 反応環境を整える

新潟大学 由井樹人

人工的な化学反応は、化学物質を液体に溶解させた「溶液状態」で行われることが多い。中学高校の化学実験では、何らかしらの化学物質を液体に溶解させて、その変化を追う実験が行われているし、化学に疎い読者でも「1グラムの塩化ナトリウムを100ミリリットルの水に溶かした場合の濃度は何モルであるか？」といった問題を解いた記憶はあるだろう。しかし、地球上で行われている化学反応のうち、純粋に溶液中で行われている反応の割合は決して多くない。天然の光合成反応は、地上で行われている最大規模の化学反応であるが、光合成反応が行われている葉っぱは、当たり前であるが液体ではない。人間が行なっている「溶液中の化学反応」と、自然が行なっている「非溶液中の化学反応」、一見して僅かな相違に思われるが、この点が化学反応において、特に光を用いた化学反応においては決定的な違いとして現れる。

2つの分子の間で化学反応が進行するには、電子やエネルギーのやりとりが必要であるが、分子同士があまりに離れていると、電子やエネルギーのやりとりができずに、化学反応は進行しない。例えとして、二人の人間の間で会話などが成立するには、ある程度近い距離が必要であり、東京と大阪に住む人間の間では会話どころか互いを認識することすらできないこととよく似ている。このように分子の動きを人間のそれに例えた場合、溶液中で化学反応は、無数の人間が乱雑に行き交う渋谷のスクランブル交差点で、たった二人の人間がお互いを認識して会話をするのに等しく、その確率は絶望的に低い。一方、天然のような非溶液系の反応では、反応に関与する無数の分子を適切な順番で近接化・固定化・配列化することで、秩序だった電子・エネルギーの流れを制御している。

我々は、溶液中での反応が限界であること、新たな反応環境（反応場）を構築する必要があることを意識して研究を行ってきた。新たな反応場としては、様々な候補が考えられたが、ナノシートと呼ばれる二次元材料に着目して研究を続けている。ナノシートは、極めて平滑かつ均質な平面を有する材料群であり、特に吸着分子同士が能動的に相互作用可能であるという特徴を有している。筆者らは、ナノシートの平滑性・均質性を利用することで、ナノシート上で分子が整然と配列・固定化されるサイズ・マッチ効果を見出している。<sup>1)</sup> ナノシートを用いた配列・固定化の機能を光反応に応用すべく、ピレン誘導体(Py)からルテニウム錯体(Ru)へのエネルギー移動反応を、そのモデル反応として検討した。<sup>2)</sup> ナノシートにPyとRuを固定化させると、両者の分子間距離が極めて近い配列構造をとることを見出した。Pyが選択的に光を吸収する波長でPyを励起したにもかかわらず、最終的に観測されるのはRuの励起状態であったことから、PyからRuへのエネルギー移動が進行することを確認した。さらにエネルギー移動消光の速度定数を算出したところ、 $\sim 10^{17} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ という極めて大きな値を得ることに成功している。<sup>3)</sup> この値は、溶液中と比べ1千万倍も大きく、溶液では実質的に進行しないエネルギー移動反応が、ナノシート上では進行することを意味している。

このようにして、分子を固定化するだけでも溶液とは全く異なる反応特性を示すことから、反応環境（反応場）がいかに大切であるかが分かるであろう。環境が大切なのは、分子も人間も同じである。今後も、新たな反応環境の構築を継続し、人工的な化学反応と天然の化学反応との融合を図っていきたい。

- 1) *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 128-129, *Langmuir* **2002**, *18*, 2265-2272.
- 2) *Langmuir* **2015**, *31*, 27-31, *JPP-A*, **2015**, *313*, 9-14.
- 3) *Langmuir* **2017**, *33*, 3680-3684.