

## 8. Chemical Year in Review 2008

Chemistry & Engineering News 誌が毎年の最終号に掲載している Chemistry Year in Review の08年のトピックスは以下の通りである。

### 1) $S_N2$ 反応の意外な事実 (C&EN, Jan.14, p.9)

単分子同士の衝突を解析することにより、よく知られた  $S_N2$  反応機構の直接的証拠を得るとともに、予期せぬ別の反応経路の存在が示された。それは求核試薬が基質に衝突すると、置換反応が起こる前に基質を一回転させるというものである。原子レベルでの動力学シミュレーションの結果もこの結論を支持している。

### 2) 触媒反応を垣間見る (C&EN, Jan.28, p.13)

新しい核磁気共鳴画像化技術によりマイクロ反応器内で起きている接触的水素化反応を可視化できるようになった。この方法はパラ水素が水素化生成物のNMR信号を増幅することを利用している。また、NMR信号を持たないパラ水素分子は、水素化反応過程で「水素原子の対」に変わると磁氣的に不等価になり、強いNMR信号を示すようになるため、触媒の活性点をマッピングすることができる。

### 3) 原子の摩擦力の測定 (C&EN, Feb.25, p.6)

物質表面上で単一原子を移動させるのに必要な力を初めて測定した。改良した原子間力顕微鏡を用い、超高真空、5 Kでコバルト原子および一酸化炭素分子をチップとして、白金および銅の表面上をドラッグしたときに水平方向および垂直方向に働く力を測定した。原子が物質表面に付着している力を定量的に把握することは、ナノエレクトロニクス設計やバイオエンジニアリングにおいてきわめて重要である。

### 4) DEET の分子ターゲットが発見された (C&EN, Mar.17, p.17)

蚊、ダニ等の忌避剤として大量に使用されている DEET (N,N-ジエチル-m-トルアミド) の作用機作は、嗅覚受容体の阻害であるとされていたが、DEET の標的となる受容体が特定された。この知見からより安全な忌避剤の開発が期待される。

### 5) 画像化技術により、生きている動物中の糖類分布を探知できる (C&EN, May 5, p.8)

細胞表面で産生される炭水化物を画像として捉えることが可能になった。アジド化した糖を与えると糖鎖に取り込まれ、蛍光剤と組み合わせることで画像化できる。ゼブラフィッシュの3日齢胚頭部の細胞表面に存在するグリカンの像が掲載されている。

### 6) 「二つで一つ(two-for-one)」触媒 (C&EN, Sept.1, p.9)

均一系触媒を有機・無機担体に結合し、不均一化する手法は広く知られているが、従来の担体は非導電性であった。はじめて導電性マトリックスに可溶性錯体を固定化した触媒が開発された。報告例では多孔質銀マトリックスに Rh 錯体を固定した。「電子の海」に固定された触媒は活性が高まることが期待される。

### 7) ペプチド合成工場 (C&EN, Oct.6, p.48)

細菌が複雑なペプチドを合成する際に用いる非リボソームペプチド合成酵素 (NRPS) のモジュールのX線結晶構造解析がなされた。NRPS は 40 もの触媒サイトを持つものもある巨大触媒であり、合成するペプチドの中には抗生物質の候補となるものもあるため、NRPS の構造や機能を理解することが強く望まれていた。モジュール構造全体として最初に発表された、抗生物質サーファクチンを産生する末端モジュールの構造が掲載されている。

### 8) 植物の成熟におけるジベレリンの役割 (C&EN, Dec.1, p.9)

ジベレリンは果実の充実、発芽促進、種子の休眠解除など様々な機能を発現する植物ホルモンであるが、その作用機作については謎であった。ジベレリン受容体のX線結晶構造解析が行われ、重要な情報が得られた。ジベレリンが受容体と結合すると、受容体の構造が変化し、遺伝子情報発現を阻害するタンパク DELLA と相互作用するようになる。受容体と相互作用した DELLA は切り刻まれ、阻害作用が失われて遺伝子情報が発現するようになる。

### 9) 光学活性アルコール合成の問題を打ち破る (C&EN, Dec.15, p.8)

用いるホウ素化合物を変えるだけ、という簡単な光学活性三級アルコールの合成方法が提案された。一方のエナンチオマーを富ませた二級アルコールをカルバミン酸エステルとし、塩基で処理したのちホウ素化合物と反応させる。カーバメート基をはずし、過酸化水素で処理して光学活性三級アルコールを得る。ホウ素化合物としてボロン酸エステルを用いる場合と、ボラン化合物を用いる場合で得られるエナンチオマーが変わる。

### 10) 超伝導、ニュースを振り返る

2008年、超伝導はここ20年で類を見ないほど科学ニュースの見出しを飾った。

新しいタイプの超伝導体、ヒ化希土類・鉄化合物が報告された。フッ化物イオンをドーピングした  $\text{LaOFeAs}$  は超伝導転移温度  $26\text{ K}$  を示した。(C&EN, Apr/28, p.15) その後数ヶ月で様々な類似化合物が報告された。

超伝導転移温度  $T_c$  を押し上げることを目的に、様々なヒ化鉄系化合物が探査された。 $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  が  $T_c\ 43\text{ K}$  を示した。(C&EN, Oct.20, p.15) その後、Pr系類似化合物で  $52\text{ K}$  が、 $\text{Gd}_{0.8}\text{Th}_{0.2}\text{FeAsO}$  で  $56\text{ K}$  が達成されたが、目標とする室温超伝導にはまだ道のりは遠い。

### 11) ノーベル化学賞 (C&EN, Oct. 13, p.7)

2008年のノーベル化学賞は、緑色蛍光タンパク質 (GFP) の発見と展開の業績に対して、下村脩ウッズホール海洋生物学研究所特別上席研究員、Martin Chalfie コロンビア大学教授、Roger Y. Tsien カリフォルニア大学サンディエゴ校教授に授与された。このタンパク質およびその変異種は、細胞中のタンパク質を標識し、観察する強力な手段となっている。GFP は下村氏によってクラゲから単離され、Chalfie、Tsien 両教授によってさまざまなタンパク質の標識剤として展開された。

### 12) 火星、水星および金星からもたらされた宇宙の恵み

土壌探査着陸船フェニックスが世界の耳目を集めていたこともあり、今年の宇宙関係のニュースでは火星が群を抜いていたが、水星や金星に関しても新しい発見がもたらされた。

NASA とアリゾナ大学の協同によるフェニックスは火星北極近くの平坦で氷に覆われた部分に着陸した。(C&EN, June 2, p.14) 土壌が粘着性であったため、ロボットのシャベルからオープンやビーカーに土壌を移すことに苦労したが、土壌の pH が  $8\sim 9$  と住むのに適した範囲にあること、含水無機化合物や過塩素酸イオンを含有していることがわかった。(C&EN, Aug.11, p.13)

水星に関してもいくつか新しい発見がもたらされた。NASA の水星メッセンジャー宇宙船が巨大な衝突クレーターの外縁部に火山性活動の証拠を発見した (写真あり)。地球や金星と異なり、不思議なことに水星には鉄がまったくないことが確認された。

金星を周回している欧州宇宙機関 ESA の金星 익스プレス宇宙船がヒドロキシラジカルからの赤外線放射を検出した。(C&EN, May 26, p.7) ヒドロキシラジカルはそれ自体稀であり、スペクトル帯が他の化学種と重なるため、これまで検出が困難であった。地球以外の惑星で見つけられたことがなかった。