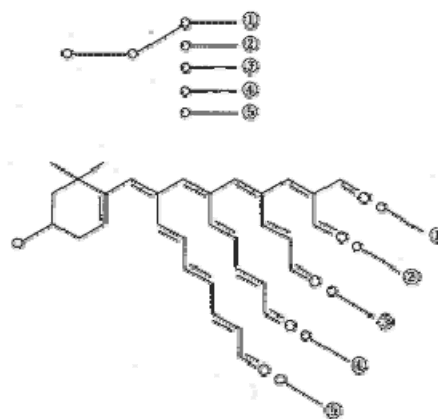


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-1. 励起分子素過程と光電子移動ダイナミクス
小項目	2-1-4. 光異性化反応・光電子移動反応

概要（200字以内）

励起分子素過程の反応ダイナミクスの解明は、化学反応の機構を正しく理解するうえで極めて重要な知見を与える。光によって生成する励起分子の素過程ダイナミクスは、種々の時間分解分光によって、詳細に研究することができる。*Cis-trans* 異性化反応、ケト-エノール互変異性化反応、スピロピラン環の光開閉反応などの光異性化反応、分子内および分子間光電子移動反応が数多く研究され、そのダイナミクスが明らかになりつつある。

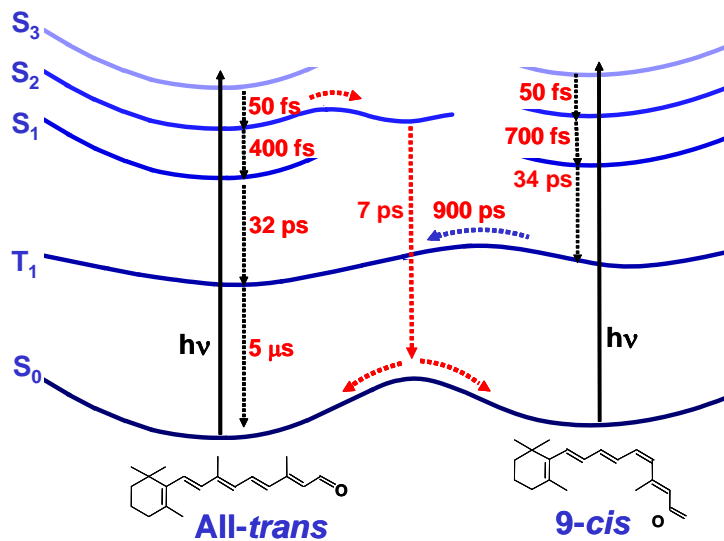


レチナル分子光ロータリースイッチ

現状と最前線

超高速時間分解分光の発展により、様々な光化学反応を時間軸に沿って時々刻々追跡し、その素過程のダイナミクスを詳細に調べることが可能になった。光異性化反応と光電子移動反応は、ともに代表的な光化学反応である。光異性化反応の中で最もよく調べられているのは、オレフィンの *cis-trans* 異性化反応である。とくにレチナルおよびその誘導体は、視覚、プロトンポンピングなどの光生物学過程で光センサー/光スイッチの役割を果たすことが知られており、数多くの研究例がある。カルボニル化合物のケト-エノール光互変異性化反応、スピロピラン環の光開閉反応もよく知られており、光メモリーへの応用を視野に入れた研究も行われている。光電子移動反応は、最も単純な光化学反応であり、EDA (Electron Donor Acceptor) 系を中心にして、分子内光電子移動反応、分子間光電子移動反応ともに幅広く研究されている。時間分解測定により求められた電子移動速度が、Marcus の理論式にしたがう例が多数報告されている。光電子移動反応機構の解明は、光合成初期過程の理解、また新しい光エネルギー変換過程の設計指針を探るうえで極めて重要である。

光異性化反応、光電子移動反応の研究が進展するにつれて、分子の置かれた環境の重要性が強く認識されるようになった。生体中でのこれらの反応ダイナミクスは、光受容色素を囲む蛋白質がつくる環境により精緻に設計、制御されていることがわかって来たが、その制御機構の解明と同様な機能を持つ人工系の構築が今後の研究の最重要課題である。



レチナールの光異性化反応経路とダイナミクス

図は、全 *trans* レチナールと 9-*cis* レチナールの光異性化反応経路とダイナミクスを示したものである。*Trans* 体から 9-*cis* 体への光異性化は、第二励起一重項状態から 90 度振れ型構造を通過して進行するが、9-*cis* 体から *trans* 体への光異性化は、最低励起三重項状態を経由して進行する。フェムト秒時間分解紫外・可視分光、ピコ秒時間分解 CARS 分光、ナノ秒時間分解ラマン分光、ナノ秒時間分解赤外分光などの超高速分光手法を駆使することによって明らかにされたこの機構は、レチナールの光異性化反応の *cis/trans* 非対称性を見事に説明した。同様の詳細な研究が、生体中の光受容体であるレチナールシッフ塩基について行われれば、生体中における異性化反応制御の機構に関してより直接的な知見が得られるものと期待される。

文献

ナノ、ピコ、フェムト秒時間分解分光で観た溶液中のレチナール分子の光異性化過程。
山口祥一、濱口宏夫「化学総説」 **44**, 123-134 (2000).

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
レチナールシッフ塩基の光異性化反応経路の解明
光電子移動反応速度と局所電場の相関の定量的理解
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
光異性化反応制御による光ロータリースイッチの実現
光電子移動反応による新しい光エネルギー変換法の開発

キーワード

超高速時間分解分光、*cis-trans* 異性化反応、ケト-エノール光異性化反応、光メモリー、光エネルギー変換

(執筆者： 濱口 宏夫)