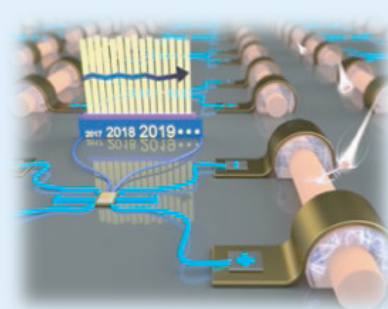


▶ 無機化学ディビジョン

過酷環境で駆動する堅牢な 分子認識エレクトロニクス Robust Molecular Recognition Electronics Under Harsh Environments

過酷環境（高温・高湿等）で堅牢に機能する金属酸化物ナノ構造の表面設計と表面吸着分子の状態解析は、不均一系固体触媒、分子認識センサエレクトロニクス等の幅広い研究分野で重要な研究トピックスである。筆者らは空間選択的な固体結晶成長メカニズムに基づいて、原子層レベルで金属酸化物ナノワイヤ構造と表面微細構造を制御し¹⁻³、そのナノワイヤ表面に吸着した分子のコンフォメーションを解析する手法を報告してきた⁴。得られた情報（表面吸着分子とナノ構造表面との相互作用）とナノ構造を用いた分子識別デバイスの電流応答との相関性を見だし、分子識別性を最大化するナ

ノ構造表面設計指針を得ることが可能になっている^{4,5}。一例として、単結晶 ZnO ナノワイヤとカルボニル基を有する揮発性分子群の系では、従来の報告では表面酸化反応が支配的とされていたが、分光学的に表面化学反応を追跡すると、アルドール縮合反応が支配的であり、ナノワイヤ表面（*m* 面）に存在する Zn サイトの露出割合がその反応を決定していることを明らかにした⁴。これらに基づいて、ナノワイヤ表面 Zn サイトをメチルホスホン酸で修飾することで、縮合反応を劇的に抑制し、カルボニル基を有する分子群に対するセンサ特性を向上させることに成功している⁵。このように、固体表面の分子レベルでの精密設計と分子/固体表面間の情報を組み合わせることによって、酸化物ナノ構造表面化学反応を制御し、堅牢であるが精密に分子情報を電流



識別する分子センサエレクトロニクスへと発展することが期待される。

- 1) H. Anzai et al., *Nano Lett.* **2017**, *17*, 469.
- 2) H. Anzai et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1675.
- 3) Z. Xixi et al., *Nano Lett.* **2020**, *20*, 599.
- 4) C. Wang et al., *Nano Lett.* **2019**, *19*, 2443.
- 5) C. Wang et al., *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2020**, *12*, 44265.

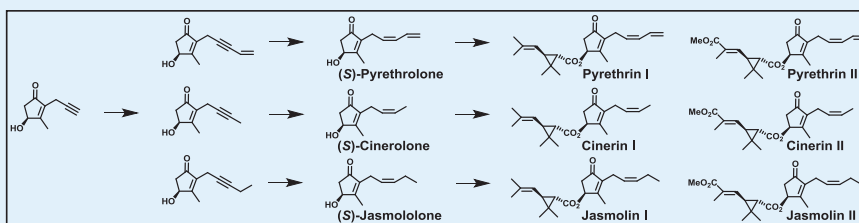
柳田 剛 東京大学大学院工学系研究科

© 2021 The Chemical Society of Japan

▶ 環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステナブルテクノロジーディビジョン

6 種類の天然ピレスリンの全合成 および殺虫活性 Total Synthesis of Six Natural Pyrethrins and Their Insecticidal Activities

天然ピレトリンは除虫菊（シロバナムシヨケギク）に含まれる殺虫成分であり、シクロプロパンカルボン酸の一種である菊酸を共通骨格とする Pyrethrins I および II, Cinerins I および II, Jasmolins I および II の 6 種類から成る。その強い殺虫活性と哺乳類への高い安全性から、人工的な構造展開が検討され、数多くの合成ピレスロイド系殺虫剤が開発されている。しかし、天然ピレトリンは光や酸化に対して不安定であり、各成分は非常に類似した構造を有していることから、最新技術を使用しても天然の混合物から純粋な成分を大量に単離することが困難であった。一方で、個々の殺虫活性や物理



学的性状について各成分間の特徴や相違点を明らかにすることが求められてきた¹。田辺らは、*p*-トシルクロリドおよび *N*-メチルイミダゾールを用いた縮合反応を経て、これら光学活性体を含む 6 種類の天然ピレトリンの全合成に成功し、各々の殺虫活性を調査して、Pyrethrin I が最も高い効力を有していることを明らかにした²。また、Cinerin について各異性体の活性を比較したところ、天然型である Cinerin I が非天然型の Cinerin I（天然型の光学異性体）より優れた効力を有

していることが確認された。同研究では、天然ピレトリンの包括的な合成も検討しており、既存ピレスロイド系殺虫剤の効率的合成に寄与できると考えられる。また、天然ピレトリン各成分の性質が明らかになったことで、天然由来の殺虫剤の普及がより期待される。

- 1) N. Matsuo, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B.* **2019**, *95*, 378.
- 2) Y. Tanabe et al., *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2984.

足立剛士 住友化学 生物環境科学研究所

© 2021 The Chemical Society of Japan