単分子エレクトロニクス

単分子エレクトロニクスは，単一の分子で電子回路の素子を組み上げることを目指すものである。この概念は，1974年にAviramとRatnerが提唱したドナー部位とアクセプター部位を分子内に組み込んだ分子ダイオードを端緒としている。黎明期は技術的に計測が困難であったため，有機単分子膜を用いた擬似的な単分子電気伝導計測が中心であった。しかし2000年以降，自己組織化膜を形成させた金属電極の切断と接合を繰り返すメカニカルブレークジャンクション法や走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針で同様の切断-再接合を行うSTMブレークジャンクション法の発展により，単一分子の電気伝導度の定量的な計測が活発に行われるようになった。近年では単分子での電界発光素子や電界効果トランジスタ等の機能発現の例も報告されている。

無機半導体や有機半導体の薄膜を活性層とする電子デバイスではトップダウン方式による微細化が盛んに行われている。これに対して，単分子エレクトロニクスは単一の分子から素子を組み上げるボトムアップ方式であり，対極の位置づけとなる。この点で，構造物性を精密に調節できる有機分子の特徴を活かした単分子エレクトロニクス材料開発に期待が集まっている。

(家　裕隆)

テルペン

IUPACの定義では，テルペンとはイソプレンを構成単位とする炭素骨格をもつ生物由来の炭化水素のことである。テルペノイドはその含酸素誘導体で，イソプレノイドはイソプレンを構成単位とする有機化合物の総称である。ただし，「テルペン」と「テルペノイド」とも「イソプレノイド」と同じ意味で使われることが多い。なお，「テルペン」の語源はテレピン油(松精油)である。イソプレン(C_5)の数に応じて分類され，ヘミテルペン(C_5)，モノテルペン(C_{10})，セスキテルペン(C_{15})，ジテルペン(C_{20})，セスタテルペン(C_{25})，トリテルペン(C_{30})，テトラテルペン(C_{40}，カロテノイド)などと呼ばれる。単純なイソプレンが構成単位であるが，天然有機化合物のなかで最も構造多様性に富み，植物，菌類，微生物などから約4万種類のイソプレノイドが単離されている。生物活性物質や機能性物質などとして利用されることも多い。

イソプレノイドは多様で複雑な分子構造のため，全合成の標的化合物として有機合成化学の面から注目されてきた。数多くの全合成が行われ，分子構造の決定や微量物質の供給など通してイソプレノイドの天然物化学に貢献している。生合成に関する研究も活発に行われ，様々なイソプレノイドの生合成経路が明らかにされている。

(松田冬彦)

十　字　路

共役イミン

イミンは炭素と窒素の二重結合を持つ化合物で，さらに1種類，あるいは複数の多重結合を共役して併せ持つ化合物を共役イミン(共役シッフ塩基)と呼ぶ。窒素上にアルキル基を持つ共役イミン(*N*-アルキル共役イミン)は，一般的には等量のアルデヒドとアルキルアミンを混合することで速やかに得られる。*N*-アルキル共役イミンは加水分解されやすく，酸や熱に対して不安定であり，重合化や分解が起こる。*N*-アルキル共役イミンは，生体内に存在する共役アルデヒド(レチナールや脂質代謝物など)と1級アルキルアミン(リジン，エタノールアミンなど)との反応によって生体内でも生成しており，視覚をはじめ，様々な生命機能に携わっている重要な化合物と捉えられている。

一方，窒素上にエステル基やスルホニル基など電子求引基を持つ共役イミンは，ルイス酸触媒存在下でアルデヒドとアミンとを脱水縮合させることによって調製される。これら共役イミンは安定に取り扱うことが可能であり，分子内に存在する複数の求電子性，および求核性原子の特性を利用して，1,2-，または1,4-求核付加反応，あるいはDiels-Alder反応などの高活性反応基質として幅広く利用されている。

(田中克典)

MacMillan触媒

α-アミノ酸から誘導されるキラルイミダゾリジノン型の不斉有機分子触媒である。David W. C. MacMillanによって開発された。イミダゾリジノンの2級アミン部位が基質のホルミル基と反応すると求電子性の高いイミニウム中間体を生成する(LUMO activation)。MacMillan触媒は，Diels-Alder反応，Michael付加，Hantzschエステルによる共役還元，α位ハロゲン化などの不斉触媒として有効である。エナールを基質としたこれらの反応を高い不斉収率にて進行させることができる。また，一電子酸化剤の存在下に中間体のエナミンからカチオンラジカルを発生させ，これが電子豊富化学種と反応する新規活性化法(SOMO activation)も提案されており，多くの反応に適応可能である。MacMillan触媒は不斉反応の適応範囲が広いことから，様々な光学活性体合成の重要な触媒である。

有機分子触媒全般に言えることであるが，MacMillan触媒の場合も，多くの反応で10 mol%以上の触媒量を使う必要がある。反応によっては生成物とイミダゾリジノンの分離が難しい場合もある。キラルイミダゾリジノンを高分子組み込み型触媒にすることで，触媒の分離，回収は格段に容易になり，この欠点を克服することができる。高分子触媒はフローシステムへの応用も可能である。

(伊津野真一)