

## 第 4 回公開シンポジウム 開催報告

藤井朱鳥 (東北大院理・A01 班)

本特定領域研究の第 4 回公開シンポジウムが、平成 22 年 11 月 25 日(木)、26 日(金)に東北大学さくらホール(片平キャンパス)で開催された。本シンポジウムは、特定領域研究の内容に関連する研究分野の方々に広く知っていただくことを目的に毎年開催されているものであり、昨年の国際シンポジウムを含めて今回で 4 回目を迎えた。研究者・大学院生を合わせて参加者は 100 名を超え、講演会場内では立ち見の出る盛況となった。2 日間で全 20 件の口頭講演と 67 件のポスター発表が行われた。

初日はまず関谷博 A01 班班長から、本特定領域研究の概要と目的についての説明が行われた。次にセッション I に入り、関谷班長から A01 班の現況と自身のグループの研究成果について報告があった。続いて A01 班から石内俊一氏、江幡孝之氏、栗津邦男氏、米澤徹氏、立川仁典氏、八木清氏の講演が行われ、最新の成果発表に討論が大いに盛り上がった。

講演の間に昼の休憩が入り、これを利用して昼食会形式の班会議が開かれた。3 班に分かれて今後の日程や共同研究について詳細な打ち合わせが行われた。

午後のセッション II は A02 班の発表となり、まず田原太平 A02 班班長が班の概況と自身のグループの成果について講演を行った。続いて、藤野竜也氏、中野実氏、岡嶋孝治氏、そして日程の都合により A03 班から楯真一氏が発表を行った。セッション II も活発な討論があり、予定を少し延長して、この後のポスター発表と研究交流会を繰り下げて行うこととした。

講演終了後にポスターセッション I が行われ、34 件のポスター発表が行われた。最後に研究交流会が控えているため 1 時間しか時間が取れなかったのが惜しいほど熱い議論が各ポスターで交わされた。またポスター会場の広い窓一面にこれまでのニュースレターが張り出され、過去 3 年半の本特定領域研究の多大な成果を強くアピールしていた。

初日最後は夜 7 時より仙台エクセルホテル東急で研究交流会が 70 名ほどの参加者を得て行われた。ここでも 2 時間ほどの交流会の間中、熱心な議論が続けられ、盛況のうちにお開きとなった。

2 日目は朝 9 時よりセッション II の続きが行われ、

A02 班から大西洋氏、青木裕之氏、玉井尚登氏が講演を行った。短い休憩を挟んでセッション III に入り、水谷泰久 A03 班班長から A03 班の状況について報告があり、続いて自身のグループの成果が発表された。続いて A03 班の小倉尚志氏の講演が行われた。初日に続いて 2 日目も参加者の出足が良く、また時間が延長となる講演が続出した。昼食前に 2 回目のポスターセッションがあり、33 件のポスターが発表された。口頭セッションでの時間延長もあり、まさに昼食時にあたる時間帯となってしまったにも関わらず、参加者の間で熱心な討論の輪がいくつも見られた。

午後にセッション III の続きとして A03 班の伊藤隆氏、熊崎茂一氏、井上圭一氏の講演が行われ、最後まで活発な討論により、全講演を完了することが出来た。

シンポジウムを終えるにあたって、評価委員の北川禎三先生、吉原経太郎先生からの講評があり、生体に代表される分子高次系機能の解明により力を尽くすこと、新たな計測手法の開発により新しい概念の創出に至ることへの期待の言葉を頂いた。

最後に残り 1 年半の日程再確認があり、本特定領域研究も第 4 コーナーを曲がってゴールへと至る直線にきたことを参加者一同で改めて認識し、閉会となった。

尚、今回は特別企画として、本領域研究の若手の会がシンポジウム終了後にあり、こちらも成功裡に行われた。

最後に、シンポジウムの開催、進行に尽力された東工大藤井(正)研究室のスタッフ、秘書の皆さん、会場担当として運営に協力頂いた東北大藤井(朱)研のスタッフ、学生の皆さんに深く感謝致します。



## Pacifichem 2010 シンポジウム 報告

関谷 博 (九大院理・総括班)

Pacifichem 2010のシンポジウム#87 "Spectroscopic Probes of Intramolecular and Intermolecular Interactions in Molecules and Molecular Clusters" は、特定領域研究「高次系分子科学」の成果の海外発信を目指して藤井正明領域代表と関谷博A01班長がTim Zwier教授(米国)、Seong Kim教授(韓国)と共に、3年前から計画してきた行事である。本シンポジウムの口頭講演は、12月15-16日にHotel Sheraton Waikikiで、ポスター講演は、12月17日にHawaiian Convention Centerで開催された。

本シンポジウムの講演件数は、招待講演21件、一般講演22件、ポスター講演30件であった。日本、台湾、韓国、米国、カナダなどの環太平洋の国々だけでなく、英国、独国、スイス、イスラエルなど、環太平洋を超える国々からの講演があった。国外からの招待講演者は、韓国2名、イギリス1名、フランス1名、米国12名であった。日本からは、大島康裕先生、橋本健朗先生、藤井朱鳥先生、江幡孝之先生、南部伸孝先生、石内俊一先生、筆者の7名が招待講演を行った。「高次系分子科学」班員、分担者および所属学生の一般講演数は6件、ポスター講演数は20件であり、「高次系分子科学」関係者の方には、多大なる貢献をして頂いた。

口頭講演のSessionは、15日午前7:50から始まり、昼食時間を挟んで午後のSessionが4:30まで行われた。第2日は8:00から午前のSessionが始まり、4:30まで午後のSessionが行われた。さらに、Evening Sessionが午後7:00-8:30に行われた。午前と午後のSessionでは、立ち見が出るほど盛況であった。比較的若手研究者が講演したEvening Sessionにおいても、30名近い参加者があった。全ての口頭講演に対して、活発な討論が行われ、最後まで熱気が溢れていた。

ポスター講演は、17日午前10:00-12:00に他のシンポジウムと同じ広い部屋で行われた。初めて英語で講演する学生が多く、緊張感が伝わって来た。Convention CenterはWaikikiから2 kmほど離れており、Waikikiからは不便であったが、Bernstein先生やLisy先生には、学生講演者と熱心に討論して頂いた。

本シンポジウムでは、2量体、3量体などのサイズの小さなクラスターから数千個の大サイズ分子クラ

スター、生体分子とその水和クラスターなど、様々な分子および分子クラスターの構造、分子間相互作用、反応・ダイナミクス及び生体分子の蒸発法や新規分光計測法について、ハイレベルの講演と討論が行われた。本シンポジウムは、「高次系分子科学」の未来を展望する上で大変有益であった。

本シンポジウムの開催中は天候に恵まれ、講演会場の外でも交流風景が多く見られた。ところが、19日からホノルルは大雨となり、交通が混乱するほどであった。シンポジウム終了後、国内外から、「実験と理論、招待講演と一般講演のバランスが取れており、充実したシンポジウムであった」とのメールを頂戴した。若手研究者や学生から、多くの著名な研究者の講演が良い刺激となったとの感想が寄せられた。また、John Wiley Son社の編集者から、本シンポジウムが充実していたので、講演内容をまとめて出版してはどうかとの勧誘を受けた。本シンポジウムの成功は、講演者およびCo-organizerのご尽力のお陰である。参加者および会場係を担当した筆者の研究室の迫田憲治助教および6人の学生に厚く御礼申し上げる。



70席が用意された口頭講演会場では、立ち見が出るほど盛況であった



Waikiki海岸でランチタイムに国際交流

## 藤井（朱）グループの水瀬賢太君が

## 第 4 回分子科学討論会 優秀講演賞を受賞

藤井朱鳥（東北大院理・A01 計画班）

東北大学藤井（朱）グループ（A01 計画班）の大学院生、水瀬賢太君（D3）が平成 22 年 9 月 14-17 日に行われた第 4 回分子科学討論会（大阪・大阪大学）における口頭発表「ラジカルカチオン状態における水クラスターの水素結合ネットワーク構造」で優秀講演賞を受賞しました。

電離性放射線による水のイオン化は後続反応により水和電子や OH ラジカルの生成を生成し、このような水中における活性化学種は、例えば癌の放射線治療などにおいて極めて重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、水のイオン化後の過程は複数の素過程の競争に周辺分子の水素結合ネットワーク再編が加わって非常に複雑であり、分子レベルでの解明には至っていない。そこで水のラジカルクラスターカチオン  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  の構造研究により、イオン化に伴う OH ラジカル生成の核心であるプロトン移動反応



に対する水和の影響を詳細に調べることを計画した。 $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  についてはこれまで、 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  が実際は  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}$  というカチオン-ラジカルペア構造を取ることが赤外分光で報告されているが、より大きなサイズについては質量分析による構造の推測があるだけで、水和の進行によりプロトン移動反応と生成するカチオン-ラジカルペアの構造がどのように変化するかについては明らかになっていなかった。

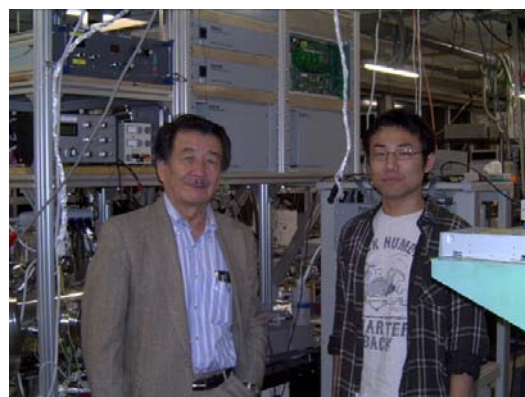
水クラスター  $(\text{H}_2\text{O})_n$  のイオン化においては、生成イオンのほとんどがプロトン付加水クラスター  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  となり、ラジカルカチオン  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  の取率は非常に低い。そのためその赤外分光研究は非常に困難であるが、水瀬君はこの問題に果敢に挑戦し、水和の進行に伴うカチオン-ラジカルペアの構造変化を見事に明らかにすることに成功した。

今回  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=3-11$ ) の赤外スペクトルが新たに観測された。その結果、(1)  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  のスペクトルは対応するサイズの  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n^+$  のそれに非常に類似している。(2) 更に  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  では  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  で見られるバン

ドに加えて、OH ラジカルの伸縮振動が現れる。(3)  $n>4$  では OH ラジカルを受容体とする水の弱い水素結合 OH 伸縮振動バンドが出現する、という事が分かった。

上記 (1)、(2) より水和の進展に関わらず、イオン化に伴ってプロトン移動反応が起き、 $\text{H}_3\text{O}^+$  (または  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) イオンコアと OH ラジカルが生成することが分かる。更に重要なことは、(3) の意味するところである。OH ラジカルは水に比べてプロトン親和力が小さく、弱いプロトン受容体である。そのため水和の進行に伴いイオンコアはより強い水素結合形成のために水分子で取り囲まれることを好む。そのため、プロトン移動反応直後には隣接していたカチオン-ラジカルペア間に水分子が入り込み、OH ラジカルはイオンコアの溶媒和圏からはじき出されることになる。この結果はイオン化直後のカチオン-ラジカルペアが水和により解離していく過程を示しており、OH ラジカルの拡散に密接に関係しているものと考えられる。

水瀬賢太君のこの成果は高く評価されて第 4 回分子科学討論会の優秀講演賞に輝きました。同君は別のテーマである大サイズプロトン付加水クラスターの研究により第 1 回分子科学討論会の優秀ポスター賞を得ています。水瀬君の連続受賞は彼の極めて高いポテンシャルを雄弁に示すものだと思います。尚、本研究の成果は投稿準備中であり、後ほどニュースレターの成果報告にて内容を詳しく紹介します。



水瀬賢太君（右）。学部時代の恩師である三上直彦東北大学名誉教授（左）と実験装置の前にて。

## 鈴木グループの倉持光君が第 4 回分子科学討論会(大阪)2010 において

### 分子科学会優秀ポスター賞を受賞

鈴木 正 (青学大理工、東工大院理工・A01 公募班)

当研究室の大学院生 倉持光 君(東京工業大学 大学院理工学研究科物質科学専攻 博士課程 2 年)が、2010 年 9 月 14 日(火) から 17 日(金) まで大阪大学豊中キャンパスで開催された第 4 回分子科学討論会 2010 において優秀ポスター賞を受賞した。会期中毎日 130 件前後のポスター発表があり、発表件数は 512 件にも達する。そのうち 11 名がポスター賞を受賞した。倉持君の受賞対象となった研究題目は、「チオ及びアザ置換核酸塩基の励起状態ダイナミクス」である。本研究は、特定領域「高次系分子科学」A02 計画班 田原グループおよびスウェーデン Chalmers 大学 Bo Albinsson 教授との共同研究として推進しているものである。

倉持君の受賞発表の概要を紹介したい。通常核酸塩基の励起状態の寿命は極めて短く(< 1 ps)、基底状態への内部変換が支配的な緩和過程であることが知られている。一方、カルボニル酸素を硫黄原子で置換したチオ置換核酸塩基は通常核酸塩基が吸収しない UVA 光に活性であり(図 1)、この特性を利用した光生物・光医学分野での応用が近年注目を集めている。本研究では、過渡吸収法を用いて置換ピリミジン塩基 ATT, 2TT, 6AU の励起状態ダイナミクスについて詳細な研究を行い、緩和・反応過程に関する新たな知見を得た。

これら置換核酸塩基の励起状態からの緩和過程を調

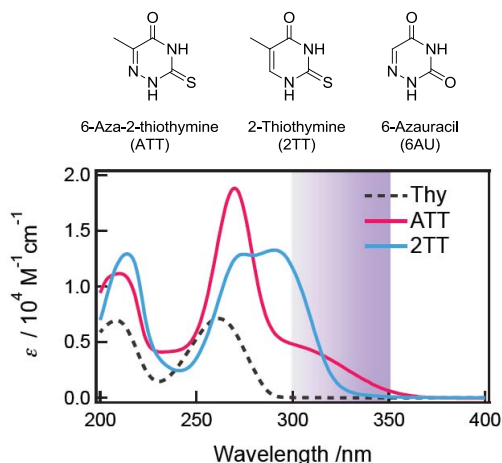
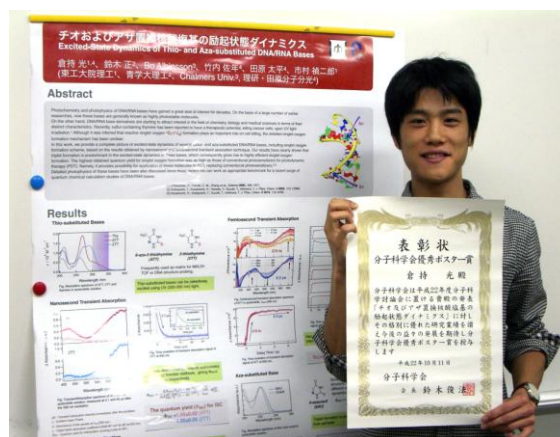


図 1. ATT、2TT とチミンの吸収スペクトル



受賞後、理研田原研究室にて撮影

べたところ項間交差 ISC が支配的であった。fs pump-probe 分光により、ATT の ISC の時定数は約 370 fs と求められた(図 2)。この速い ISC は硫黄原子導入による重原子効果と  ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$  間の非常に小さな energy-gap に起因すると考えられる。緩和機構として、 $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$  であると結論した。また、ウラシルと構造が極めて似ている 6AU の ISC のメカニズムについて詳細に議論を行った結果、ATT とは異なる機構で進んでいることが明らかとなった。

置換核酸塩基の励起状態に関する知見は、通常核酸塩基の特異な緩和過程の機構解明に対して極めて重要な情報であり、今後の発展がますます期待される。

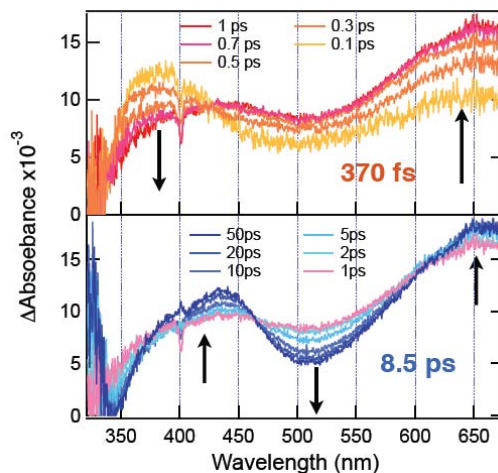


図 2. ATT の過渡吸収スペクトル。

## BCSJ 賞受賞

藤塚 守 (阪大産研・公募班 A02 研究代表者)

日本化学会の欧文誌 *Bulletin of the Chemical Society of Japan* の第 83 巻 10 号の BCSJ 賞を受賞した。受賞の対象となったのは、“2,1,3-Benzothiadiazole dimers: Preparation, structure, and transannular electronic interactions of syn- and anti-[2.2](4,7)benzothiadiazolophanes” M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 1155-1161 (2010)である。本研究は、本特定領域研究でわれわれが検討課題としている複数クロモフォア系における電荷非局在過程に関連する論文であることから、以下にその概略を紹介する。

芳香族分子のラジカルカチオンと中性分子が face-to-face の配向をとり相互作用することで電荷共鳴帯が現れることはよく知られている。その吸収位置は相互作用の大きさを反映するが、われわれは二つのベンゼン環がアルキル鎖で face-to-face 配向をとるよう固定された cyclophane 類に放射線化学的手法を適用することで生じた分子内ダイマーラジカルカチオンの電荷共鳴帯の構造依存性を報告している[1,2]。さらに、cyclophane に $\gamma$ 線照射を用いた還元を適用することで、分子内ダイマーラジカルアニオンの安定化エネルギーについても明らかにしている[3]。ダイマーラジカルカチオンの検討例は非常に多いのに比べ、ダイマーラジカルアニオンの検討例は極めて限られていることから、本系は負電荷の非局在過程を検討するのに非常に有用な系と考えられる。この論文では、分子内ダイマーラジカルアニオンについてさらに検討を進めるため、電子受容性に優れた benzothiadiazole (BTD, 図 1)二分子をアルキル鎖で結合することで cyclophane 構造を有する分子を合成し、それを放射線化学的に還元することにより、分子内ダイマーラジカルアニオンの検討を行った。

BTD dimer はその結合様式により syn-と anti-の二つの構造を有する(図 1)。これらの dimer は中性状態においても分子間の相互作用を反映した新たな吸収帯および蛍光を示すことが確認されている。これら dimer をパルスラジオリシスを用いて還元した場合には syn 体では 1350 nm、anti 体では 1600 nm より長波長に分子内ダイマーラジカルアニオン生成に基づく電荷共鳴

帯を示すことが確認された。これらの電荷共鳴帯は低温マトリックスに $\gamma$ 線照射を用いて還元した場合にも確認することができ、anti 体の電荷共鳴帯のピークは 2640 nm に現れることが確認された(図 2)。anti 体の電荷共鳴帯がより長波長側に現れた原因としては、anti 構造をとることにより BTD 環間の距離が長くなったことがあげられる。密度汎関数法をもちいた分子軌道計算においても、還元した syn の SOMO は二つの BTD 環の $\pi$ -電子系がより positive overlap しており、anti 体より安定化されていることが示された。本研究は cyclophane 構造の分子は電荷非局在過程の理解に有用であることを示すものである。

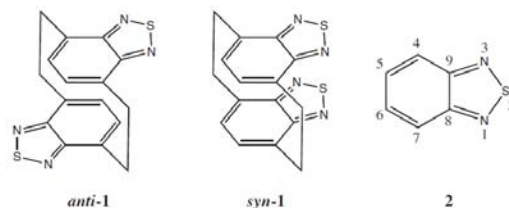


図 1. 分子内ダイマーラジカルアニオンの検討に用いた BTD dimer および monomer

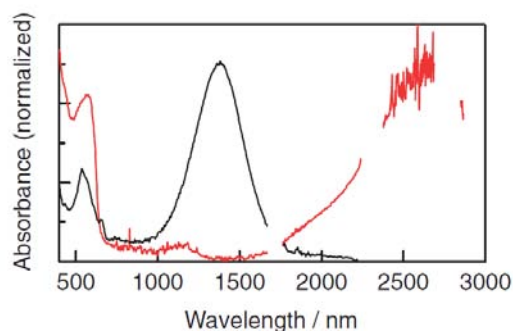


図 2. syn (赤線)および anti (黒線)を含む MTHF 低温マトリックスの $\gamma$ 線照射後の吸収スペクトル。

### 引用文献

- [1] M. Fujitsuka, T. Majima et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 3531 (2005). [2] *J. Phys. Chem. A* **110**, 5735 (2006). [3] *Chem. Commun* 1553 (2009).