

第 3 回合同班会議 報告

田原太平 (理研・総括班)

本特定領域研究の第 3 回合同班会議が、平成 20 年 5 月 27 日 (火) ~ 5 月 29 日 (木) に、当間 (あてま) 高原リゾート・ベルナティオ (新潟県十日町市珠川) で行われた。今回の合同班会議は、平成 19 年度後期に 13 の計画班でスタートした本特定領域研究に、いよいよ 34 の研究グループよりなる公募班が加わり、本格的スタートとなるこの時期に合わせて企画された。班員、分担者、連携研究者が一堂に会して討論を行い、それぞれの研究について理解を深めるとともに、研究共同を促進させることを目的として開催された。本会議には、研究者と大学院生合わせて 99 名の参加者があり、新たに参加した公募班の研究代表者全員による研究構想発表 (口頭 15 件、ポスター講演 19 件) とポスター講演による成果発表が 36 件行われた。

班会議は初日 (27 日)、午後 14 時半より開始となった。まず、藤井正明領域代表から本特定領域研究の全体についての説明が行われ、領域全体としてどのような研究を目指すのが説明された。続いて、関谷博 A01 班班長、田原太平 A02 班班長、水谷泰久 A03 班班長から、各班の研究概要について説明が行われた。休憩をはさんだのち、A01 班の公募班から松本剛昭氏、八木清氏、米澤徹氏の講演が行われた。その後、第一日目にポスター発表する公募班および計画班の研究代表者による各々の発表についての 3 分のショートプレゼンテーションを行なわれたのち、夕食をはさんで、夜 8 時より 35 件のポスター発表が行われた。初日の晩から白熱した討論が行われ、予定終了時刻を大幅に越える 11 時過ぎまで白熱した議論が行われた。

二日目 (28 日) 午前は、朝 9 時から、A01 班および A02 班公募班の、赤井伸行氏、古谷祐詞氏、山方啓氏、藤塚守氏、青木浩之氏、岡島孝治氏の研究計画構想についての講演があった。昼には、3 班に分かれ、昼食をとりながら班会議が行われ、各班の研究方針の確認、共同研究についての議論が行われた。午後には 2 時間の自由討論時間が設けられ、緑の多い広いベルナティオの敷地に参加者が散り、自由な雰囲気のもとで個別に議論を楽しんだ。午後のセッションは 14 時より始まり、A02 班および A03 班の公募班より、中野実氏、平松弘嗣氏、城地保昌氏、楯真一氏、清水啓史氏、宇

和田貴之氏の講演があった。その後、一日目と同様に、二日目にポスター発表する研究代表者による各々 3 分のショートプレゼンテーションが行われたのち、夕食をはさんで、夜 8 時より 35 件のポスター発表が行われた。2 日目のポスターセッションにおいても参加者たちは疲れを全く見せず、11 時を遙かに回る深夜まで会場に残り、飲み物でのどをしめらせながら熱心に議論を行っていた。

最終日 (29 日) は朝より全体会議を行い、共同研究推進のための具体的な討論が行われた後、特定領域研究の活動予定などが説明・周知され、解散となった。

会場のベルナティオは、越後湯沢からさらにバスで 40 分程度かかる、交通の便が良いとは言えないロケーションだったが、施設設備はすばらしく、サイエンスの議論に没頭するには理想的な環境であった。今回の合同班会議で初めて会った研究者同士も多かったと思うが、一緒に良い食事をとり、温泉につかり、熱心に議論を交わすことで、参加者の間には信頼に基づいた忌憚ない議論ができる関係が築けたのではないかと思っている。真摯で厳しいサイエンスの雰囲気の中にも、フランクさと楽しさを感じる良い合同班会議となった。

最後に、開催に協力をしていただいた、理化学研究所・田原分子分光研究室のメンバーと、総括班事務局の東工大・藤井研究室の皆さんに心から感謝する。



業績紹介：超原子価ラジカルの溶媒和と反応中間体としての役割を探る

富宅喜代一（神戸大院理・A01 計画班）

論文題目：“Solvation structure and stability of hypervalent $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{OH})_m(\text{NH}_3)_n$ clusters”

著者：Yuji Yamada, Yoko Nishino, Akimasa Fujihara, Haruki Ishikawa, Kiyokazu Fuke

雑誌巻号：Chem. Phys. Lett. **2008**, 459, 65-69.

アンモニウムラジカル(NH_4)は、典型的な超原子価 Rydberg ラジカルとして知られ、H 原子付加や前駆体に相当するアンモニウムイオンと電子との再結合で容易に生成する。 NH_4 はアルカリ金属原子と等電子構造を持ち $[(\text{NH}_4)^+ \cdot e]$ 、トンネル反応による水素原子脱離 $[\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}]$ によって寿命が決まるため、金属原子の溶媒和過程や H 原子移動反応と関連して、クラスター内での安定性の研究が行われてきている。また最近、このラジカルは、フェノール等の生体分子類似体の H 原子移動反応やポリペプチド・タンパク質の N 末端のアンモニウムイオンの電子再結合反応の中間体として、広範な反応系で重要な役割を果たしていることが明らかになってきている。しかしながら、 NH_4 に関しては、溶媒分子としてアンモニア分子を用いた $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ クラスター以外ほとんど研究例がないのが現状である。本論文では、H 原子移動反応と関連して、 $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 混合クラスター中での NH_4 の構造と電子状態及びその安定性について、純アンモニア溶媒中との違いを調べた。ここでは、溶媒和による電子状態の変化を鋭敏に反映するイオン化ポテンシャル(IP)の測定と量子化学計算を行い、その電子構造と混合溶媒中での溶媒和構造を明らかにした。

$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m$ クラスターは、超音速分子線中に発生させた $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 混合クラスターに ArF エキシマーレーザー(193 nm)を照射し、光解離により生成した。クラスターの IP は、ArF レーザーの照射位置より 30 mm 下流で色素レーザーの基本波及び倍波(270-500 nm)を照射してイオン化し、クラスターイオンの出現エネルギーの値より求めた。また、得られた IP 値と量子化学計算(MP2/6-31++G**)から求められた IP 値との比較から、クラスターの安定構造を決定した。

図 1 に $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の実測の IP 値を示す。溶媒分子数の増加に伴う IP 変化に、 NH_3 と CH_3OH の場合で大きな違いがあることが分かる。 NH_3 付加の場合、IP は単調な減

少を示すのに対して、 CH_3OH 付加では IP 減少幅が小さく、また増大する場合も観測された。以前の $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ クラスターの研究から、 NH_3 付加に伴う IP の単調な減少は、中心の NH_4 に NH_3 が直接配位し、イオン対状態の生成を伴った溶解が起こることによって説明されている [1]。一方、 CH_3OH を含むクラスターでは、量子化学計算の結果から、 CH_3OH と NH_3 や CH_3OH と CH_3OH などの溶媒分子間の水素結合がクラスター全体の安定性を決める因子となり、 NH_4 への直接配位が起こりにくいことが分かった。このため、 NH_4 は溶媒分子で作られたクラスターの表面に存在する溶媒和構造をとり、 CH_3OH 付加の場合はイオン対状態を伴った溶解小さなクラスターでは起こらないことが明らかとなった。

また $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m > 0$) クラスターが観測されなかった実験事実が興味深く、ラジカルが短寿命であることを示している。 NH_4 では、H 原子脱離の寿命が 13 ps であり、 NH_3 が付加して溶媒和されるとラジカルが安定化することによってトンネル反応が阻害され、その寿命が μs オーダーまで長くなることが知られている [2]。 CH_3OH では NH_3 に比べ溶媒和エネルギーは小さくトンネル脱離の抑制が小さいため、ラジカルの寿命に顕著な変化を与えないことが明らかとなった。

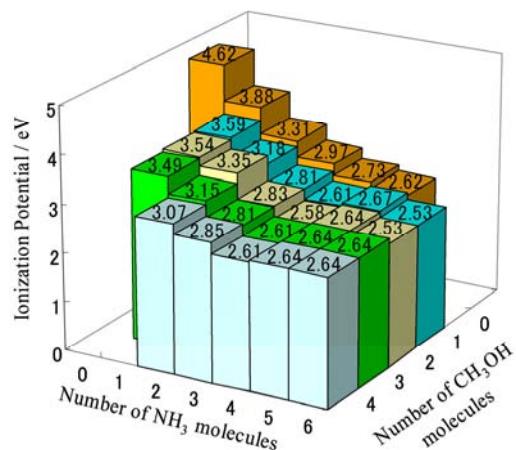


図 1 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m$ のイオン化ポテンシャル

引用文献

- [1] K. Fuke, R. Takasu, and F. Misaizu, Chem. Phys. Lett. **229**, 597-603 (1994).
- [2] K. Fuke, and R. Takasu, Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 3309-3318 (1995).

藤井（朱）グループの水瀬賢太君が

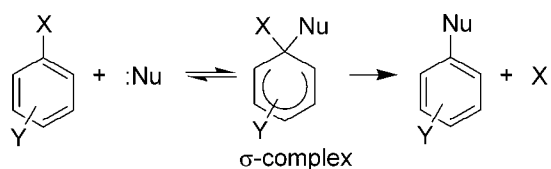
第 24 回化学反応討論会ベストポスター賞を受賞

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（D1）が平成 20 年 6 月 1-3 日に行われた第 24 回化学反応討論会（札幌・北海道大学）における発表「溶媒和型クラスターカチオンにおける芳香族求核置換反応中間体の形成」でベストポスター賞を受賞しました。

化学反応は「化学の核心」であるとししば言われますが、気相クラスターの分光においても化学反応の解明を目指した研究が行われています。ハロゲン置換ベンゼンとプロトン性溶媒分子のクラスターを光イオン化するとカチオン状態で求核置換反応が起きることが、これまで Brutschy や前山・三上らにより報告されています。クラスターでは反応に関与する溶媒分子の数や配向を制限できるため、この反応は複雑な芳香族求核置換反応機構の詳細に迫ることを実験的に可能にする系として、多くの関心を集めてきました。

芳香族置換反応では一般に、下図のような σ -complex と呼ばれる中間体の存在を仮定し、付加と脱離の二段階で反応機構を説明します。従って σ -complex は芳香族置換反応を理解する上で鍵となるものです。 σ -complex の形成は液相では磁気共鳴により確認されていますが、構造を詳細に決定できる気相では質量分析に現れるマスピーク以外に情報がなく、置換基が付加した中間体が本当に生成しているのか、それとも単に未反応の二分子クラスターが残存しているのか、区別が付きませんでした。



図：求核置換反応における σ -complex

クラスター内芳香族求核置換反応では、芳香環に脱離の容易なハロゲンを導入することにより、置換反応を効率よく起こすことができます。そこで今回、ヘキ

サフルオロベンゼン C_6F_6 と強い求核性を持つアンモニアの組み合わせに着目しました。 $\text{C}_6\text{F}_6/\text{NH}_3$ 混合系を真空紫外光でイオン化した結果、ペンタフルオロアニリンカチオン $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^+$ の効率よい生成が観測され、この系で実際に求核置換反応が起きていることが確認されました。さらに $(\text{C}_6\text{F}_6\text{-NH}_3)^+$ クラスターイオンの構造を赤外解離分光で調べたところ、C-N 間に新たな共有結合を生じた σ -complex 型構造を形成して反応中間体となっていることが明らかとなりました。

水瀬賢太君のこの成果は気相の芳香族求核置換反応中間体を捉えた初めての例であり、高く評価されて第 24 回化学反応討論会のベストポスター賞を授与されました。同君は全く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も平行して行っており、その発表で昨年第 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 *Angew. Chem. Int. Ed.* にて印刷中であり、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。



受賞ポスターを前にする水瀬賢太君（東北大学大学院理学研究科 D1）