

## 3-6 関連領域研究系

### 関連分子科学第一研究部門

渡 辺 芳 人 (教授)

A-1) 専門領域: 生物有機化学、生物無機化学

A-2) 研究課題:

- 高原子価状態にあるヘム酵素および鉄ポルフィリン錯体による基質酸化の分子機構
- ヘム酸化酵素によるポルフィリン環酸化反応の作用機構のモデル研究
- 人工ペルオキシゲナーゼの分子設計
- 非ヘム酸化酵素のモデル系構築および不安定酸化活性種のキャラクタリゼーション
- 水溶液中での分子認識を利用したNMRシフト試材の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- ペルオキシダーゼやシトクロームP-450などの酸化反応を行うヘム酵素は、アミン類の脱メチル化反応を高効率で触媒する。実際に酸化反応を行う活性種は不安定であるため、反応機構研究は生成物の重水素置換効果( $k_H/k_D$ )を中心に行われていた。本研究では、低温ストップフロー法を用いることで反応素過程の直接観測を行い、1)上記反応過程が二段階の反応であること、さらに2)初期過程は一電子の可逆な電子移動であることを明らかにした。
- 生体内でのヘムの代謝は、ヘム酸化酵素(heme oxygenase)によって行われている。本反応ではヘムのメソ位が水酸化され、それに続く多くの反応過程を経てヘムの酸化的分解を行っているが、もっとも重要なメソ位の水酸化機構が全く不明なままとなっている。それに対し、種々の合成鉄ポルフィリン錯体と過酸によるモデル反応系を確立し、複数の中間体を通してメソ位の水酸化が進行していることを明らかとした。さらに、ミオグロビンをヘム酸化酵素のモデル蛋白質としてとらえ、反応部位を構成するアミノ酸の部位特異的変換によって、酵素類似反応場を蛋白内に導入することに成功した。
- ヘムタンパク質は、補欠分子属としてヘム(鉄ポルフィリン錯体)を有する蛋白の総称であるが、実に多様な機能を分担しあっている。本研究では、ペルオキシダーゼの活性中心の構造と機能に着目し、ミオグロビンをヘムタンパク質全般のビルディングブロックとして利用して、ペルオキシダーゼ活性の発現に必須と考えられるヒスチジンを適切な位置に導入することで、酵素機能付与の試みを行った。結果として、ペルオキシダーゼ以上に高い酵素活性の付与、高い光学選択的基質酸化の実現、ミオグロビンでは観測されたことのない高原子価状態( $O=Fe(IV)$ ポルフィリン カチオンラジカル 通常compound Iと呼ばれる)の初めての観測に成功した。
- ヘム酵素と同じ機能をヘム以外の鉄や銅錯体を利用して行う酵素を非ヘム酵素と呼ぶ。本研究では、非ヘム酵素の活性中心モデルの構築を行い、酸素分子活性化機構解明を目的とした研究を行っている。現在、鉄-パーオキサイド付加体の合成とキャラクタリゼーションに成功し、その反応性の検討を行っている。特に、「パーオキサイド付加体が基質酸化能をどの程度有しているのか」、さらに「酸素-酸素結合の解裂によって高原子価状態を作り出すことが可能か」など酵素系では詳しい検討ができない点を明らかとしたい。また、ペルオキシゲナーゼの構造モデル錯体の初めての合成に成功し、酵素機能発現機構の解明を進めている。
- 水溶性でありながら疎水場を有する核酸のRh錯体を合成し、水溶性有機化合物に対する分子認識能を検討した結果、本

錯体が広い範囲のpHに対しNMRシフト試薬として利用できることを明らかとした。さらに、フェニルアラニンやトリプトファンなど芳香族を有するアミノ酸に対し高い親和性を示し、核酸による蛋白質の特定アミノ酸認識のモデル系として研究を進めている。

#### B-1) 学術論文

**M. MUKAI, S. NAGANO, M. TANAKA, K. ISHIMORI, I. MORISHIMA, T. OGURA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, "Effects of Concerted Hydrogen Bonding of Distal Histidine on Active Site Structures of Horseradish Peroxidase: Resonance Raman Studies with Asn-70 Mutants," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1758-1766 (1997).

**S. OZAKI, T. MATSUI and Y. WATANABE**, "Conversion of Myoglobin into a Peroxygenase: A Catalytic Intermediate of Sulfoxidation and Epoxidation by the F43H/H64L Mutant," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6666-6667 (1997).

**T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE**, "On the Formation and Reactivity of Compound I of the His64 Myoglobin Mutants," *J. Biol. Chem.* **272**, 32731-32734 (1997).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. MATSUI, S. OZAKI and Y. WATANABE**, "Roles of the Location of Distal Histidine in the Oxidation Activities of Myoglobin," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 86 (1997).

**S. OZAKI, Y. INADA and Y. WATANABE**, "Catalytic Intermediates of Polyethylene Glycolated Horseradish Peroxidase in Organic Media," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 87 (1997).

**Y. GOTO, S. WADA, Y. WATANABE and I. MORISHIMA**, "Oxidation of Aldehydes by Ferric Peroxo Porphyrin Complexes," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 96 (1997).

**T. MURAKAMI, Y. WATANABE and I. MORISHIMA**, "New Oxidation Reaction of an Iron Porphyrin Complex Related to Heme Catabolism," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 97 (1997).

**S. OGO, S. NAKAMURA, H. CHEN, K. ISOBE, Y. WATANABE and R.H. FISH**, "A New Water Soluble NMR Shift Reagent Based on Molecular Recognition Principles: Non-Covalent  $\pi$ - $\pi$  Interactions of Water Soluble Aromatic Guest Substrates with a Bioorganometallic Host, [Cp\*Rh(2'-deoxyadenosine)]<sub>3</sub>(OTf)<sub>3</sub>," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 296 (1997).

**S. WADA, M. IWASE, Y. WATANABE, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA**, "Ligand Oxidation by Activation of Hydrogen Peroxide with Non-Heme Iron(III) Complex," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 324 (1997).

#### B-3) 総説、著書

渡辺芳人、松井敏高、「合成モデルおよび人工変異酵素を用いたヘム酵素による酸素活性化機構の解明 - 人工ヘム酵素合成の第一歩」, *有機合成化学協会誌* **54**, 1045-1054 (1996).

小江誠司、渡辺芳人、「非ヘム二核鉄酵素の合成モデル」, *化学* **51**, 769-797 (1996).

**Y. WATANABE**, "Model Studies on Heme Monooxygenases" in *Oxygenases and Model Systems*, T. Funabiki, Ed., 1997, Kluwer Academic Publishers; Netherlands, pp. 223-282.

**Y. WATANABE, S. OZAKI and T. MATSUI**, "Mechanism-Based Molecular Design of Peroxygenases" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Shimada and M. Suematsu, Eds., Springer; Tokyo, 1997, pp. 340-353.

S. NAGANO, M. TANAKA, K. ISHIMORI, Y. WATANABE, M. MUKAI, T. OGURA and T. KITAGAWA, "Catalytic Roles of the Distal Site Hydrogen Bond Network of Peroxidases" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Shimada and M. Suematsu, Eds., Springer; Tokyo, 1997, pp. 354-358.

S. OZAKI, Y. INADA and Y. WATANABE, "Catalytic Intermediates of Polyethylene-Glycolated Horseradish Peroxidase in Benzene" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Shimada and M. Suematsu, Eds., Springer; Tokyo, 1997, pp. 359-362.

#### B-4) 招待講演

渡辺 芳人, 「反応機構に基づく人工ペルオキシゲナーゼの構築」, '97分子システムシンポジウム, 福岡, 1997年1月.

渡辺 芳人, 「反応機構に基づく人工ペルオキシゲナーゼの分子設計」, 第28回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 浜松, 1997年10月.

渡辺 芳人, 「ヘム酵素の分子機構 - モデル錯体合成からミュレーションまで」, 東京大学工学部化学生命工学談話会・化学生命系談話会, 東京, 1997年11月.

渡辺 芳人, 「ヘム酵素による酸素活性化の分子機構 - モデル系からミュレーションまで」, 東京工業大学資源化学研究所特別講演会, 横浜, 1997年12月.

Y. WATANABE, "Mechanism Based Molecular Design of Heme Enzymes," 延世大学化学科セミナー, ソウル (韓国), April 1997.

Y. WATANABE, "Mechanism Based Molecular Design of Peroxygenases," 97年韓国化学会年会, ソウル (韓国), April 1997.

Y. WATANABE, "Molecular Design of peroxide-Dependent Monooxygenases," 10th International Conference on Cytochrome P450 — Biochemistry, Biophysics, and Molecular Biology, San Francisco (U.S.A.), August 1997.

Y. WATANABE, "Molecular Design of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dependent Monooxygenases," Asian Academy Seminar — Supramolecular Organization in Chemistry, Materials Science, and Biology, Bangalore (India), December 1997.

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

触媒学会生体関連触媒研究会幹事 (1988-).

基礎生物工学会幹事 (1994-).

学会の組織委員

8th International Conference on Bioinorganic Chemistry プログラム委員 (1997).

Pre-ICBIC Okazaki Symposium 組織員 (1997).

#### C) 研究活動の課題と展望

これまでの酸化反応を触媒するヘム酵素の反応機構に関する基礎研究から、活性中心を構成するアミノ酸の役割を分子レベルで明らかとしてきた。こうした研究成果に基づいて、人工的なヘム酵素の構築を現在目指している。具体的には、ミオグロビンを人工酵素構築のためのビルディングブロックとして利用し、酵素活性発現に必要なアミノ酸を適切に配置することによって、目的とするヘム酵素を合成する試みを行っている。現時点では、高い光学選択性を有するペルオキシゲナーゼ

の構築に成功しているが、反応の多様性、非天然型補欠分子族導入による生体系にはない化学反応を触媒する人工酵素への展開を現在の目標としている。昨年からは、非ヘム酸化酵素の分子レベルでの機構解明のためのモデル系による研究を開始したが、ヘムと非ヘム酵素の本質的な差異と生体における酸素活性化戦略の総合的な解明を行いたい。

## 井上克也(助教授)

### A-1) 専門領域: 固体物性化学

### A-2) 研究課題:

- 高スピン $\pi$ -共役ポリニトロキシドラジカルを配位子とする遷移金属錯体の合成と物性に関する研究
- 新規高スピン有機ラジカルの合成研究
- 有機ラジカル結晶の磁気構造解明研究

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 高次元の磁気構造を持つ分子磁石の新しい構築手法として、高スピン有機ラジカルを遷移金属錯体を介して自己組織化するという方法を提案した。この手法に従い一次元、二次元、さらには三次元の磁気構造を持つ分子磁石の構築および構造解析に成功した。三次元の磁気構造を持つ分子磁石では磁気相転移温度の記録を更新したほか、一次元、二次元の分子磁石ではその次元に特徴的な磁性を示し、一次元メタ磁性体、三次元磁性体については磁気異方性および磁気構造に関する詳細な知見を得ることができた。さらに高温の転移温度を持つ分子磁石の構築、および付加機能を持つ分子磁石の構築を進めている。
- 安定ラジカル置換基としてよく知られているニトロキシド基、およびニトロニルニトロキシド基を持つピラジカルを合成し、その構造から予想されるスピン間強磁性的相互作用をはるかに上回る強い強磁性的相互作用を観測した。この相互作用はX線結晶構造解析から得られた分子構造をもとに説明することができた。この類縁体である、イミノニトロキシド基とニトロキシド基を有するピラジカルも合成し、構造および分子内強磁性的相互作用についても詳細に調べた。またフェニル骨格に置換基を導入することによりラジカル置換基との角度を変化させ、スピン間相互作用の大きさとスピンの非局在化との関係解明を進めている。
- 低次元ハイゼンベルグ反強磁性体、いわゆる量子スピン系のエキゾチックな磁性解明を目指し、理想的なハイゼンベルグスピンである有機ラジカルを構成単位とし、強磁性および反強磁性相互作用を一次元あるいは二次元的に配置した種々のスピン系の構築および磁性測定を行っている。 $S=1$ を形成するピラジカルのラジカル対の一方のみを反強磁性的に結合させた半梯子格子など新しい格子系を作成している。

### B-1) 学術論文

**K. MATSUDA, N. NAKAMURA, K. TAKAHASHI, K. INOUE, N. KOGA and H. IWAMURA**, "Design, Synthesis, and Characterization of  $\pi$ -Cross-Conjugated Polycarbenes with High-Spin Ground States," *Molecule-based Magnetic Materials, ACS Symposium Series*, Mark M. Turnbull, Toyonari Sugimoto and Laurence K. Thompson, Eds. **644**, 142, (1996).

**H. IWAMURA, K. INOUE, N. Koga and T. Hayamizu**, "Assemblage of Organic Polyradicals With the Aid of Magnetic Metal Ions and Ordering of Their Spins in Macroscopic Scales," *Magnetism: A Supermolecular Function, NATO ASI Series*, Olivier Kahn, Ed. **484**, 157, (1996).

**H. IWAMURA, K. INOUE and T. HAYAMIZU**, "High-Spin Polynitroxide Radicals as Versatile Bridging Ligands for Transition Metal Complexes with High Ferri/Ferromagnetic  $T_C$ ," *Pure Appl. Chem.* **68**, 243 (1996)

**K. INOUE and H. IWAMURA**, "Magnetic Characterization of One-dimensional Molecule-based Metamagnet made of Mn(II)(hfac)<sub>2</sub> and 1,3-Bis(*N*-oxy-*tert*-butylamino)benzene," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 133 (1996).

**T. KAWAKAMI, A. ODA, W. MORI, K. YAMAGUCHI, K. INOUE and H. IWAMURA**, "Theoretical Studies of the Ferromagnetic Intermolecular Interaction of *P*-Carboxylate Phenyl Nitronyl Nitroxide," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **279**, 29 (1996).

**K. MATSUDA, N. NAKAMURA, K. INOUE, N. KOGA and H. IWAMURA**, "Toward Dendritic Two-Dimensional Polycarbenes: Synthesis of 'Starburst'-Type Nona- and Dodecadiazo Compounds and Magnetic Study of their Photoproducts," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1483 (1996).

**J.-L. STANGER, J.-L. ANDRE, P. TUREK, Y. HOSOKOSHI, M. TAMURA, M. KINOSHITA, P. REY, J. CIRUJEDA and J. VECIANA**, "Role of the Demagnetizing Field Effects in the epr of Organic Radical Magnets," *Phys.Rev.* **B55**, 8398 (1997).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. INOUE and H. IWAMURA**, "Ferrimagnets Made by Assembling High-Spin Organic Polyradicals by Mean of Complexation with Magnetic Metal Ions. VII. One-Dimensional Chains Made by an Alternating Array Of Mn(II)(Hfac)<sub>2</sub> And 1,3-Bis(*N*-oxy-*tert*-butylamino)benzenes," *Proc. Mater. Res. Soc.* **413**, 313 (1996).

#### B-3) 総説、著書

岩村秀、井上克也、古賀登,「ヘテロスピン系磁石、高スピンアミノキシルラジカルを配位子とする遷移金属イオン錯体の立体構造配置と磁性」, *有機合成化学協会誌* 555巻5号, 417 (1997).

#### B-4) 招待講演

井上克也,「有機ラジカルと遷移金属イオンからなるフェリ磁性体の立体配座と次元性」, 物性研研究会, 東京, 1997年8月.

#### B-5) 受賞 表彰

井上克也, 井上研究奨励賞 (1995).

井上克也, 分子科学研究奨励森野基金 (1997).

#### C) 研究活動の課題と展望

高スピン有機ラジカルを遷移金属錯体を介して自己組織化するという新しい方法は高温分子磁石の構築に極めて有効であることがわかったので、今後はさらに高温で磁気相転移を起こす分子磁石の構築と共に分子磁石で初めて可能となる付加機能(光応答性、光透過性)を持つ高温分子磁石の構築を行う。同時に、配位子となる高スピン有機ラジカル単体についても詳細な検討を行う。量子スピン系としての性質を明らかにする基礎物性研究は、遷移金属錯体におけるラジカルを介したスピン間磁気相互作用伝達機構の解明にもつながり、磁気転移温度の高温化に一つの指針を与えるだろう。また、外場応答性分子として加圧下の磁性測定も進行中である。

## 分子クラスター研究部門（流動研究部門）

西 信 之（教授）

A-1) 専門領域: クラスター化学、物理化学

A-2) 研究課題:

- a) 分子クラスターイオンにおける電荷共鳴相互作用と電荷移動ダイナミクス
- b) 分子クラスターイオンの構造と光誘起クラスター内電荷輸送
- c) 液体中での分子クラスター形成による局所構造の発生

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ベンゼン分子を複数個含むカチオンクラスターの電荷中心が2個の分子に局在化していることを確定した。この電荷中心を励起した後にエネルギーがクラスター全体に伝搬し、統計的なエネルギー分配過程を経た後に平衡温度に相当した運動エネルギーを持った中性分子の蒸発が起こるが、興味深いことに、この蒸発中性分子の分子内振動が常に励起されたままであることを見いだした。これは、ホットになったクラスター内で、余剰エネルギーが蒸発によって失われる前に電荷中心がホッピングによって動き回り、蒸発してくる分子が直前に中性となったためイオンから中性への電荷移動に伴う構造変化によって内部振動の励起が起こることによることを示唆している。
- b) ホッピングによる電荷移動を実証し、イオンクラスターの構造に関する情報を得て、更に、赤外光照射誘起による電荷輸送能を持った将来的分子素子研究への道を探る手始めとして、ベンゼン3量体の3ミクロン領域の赤外光解離分光を行った。イオンの電荷中心周りの分子内振動の遷移強度は中性に比べて遥かに強いとの理論的予想どおり、電荷を帯びたベンゼンのサイトごとのOH伸縮振動が観測された。スペクトルはベンゼン3量体が平行積層構造をとっており、瞬間瞬間には電荷は2分子に局在化しているが、ホッピングによって実質的に両端の分子は等価に保たれていること、また、常に電荷の半分が局在化している中央のベンゼン分子のOH伸縮振動数は最も低くなっていることが明らかになった。このようなクラスター系では構造とダイナミクスが強くカップルしている。
- c) 液滴の断熱膨張による液体内クラスターの研究に端を発し、水と有機分子との混合が複雑多様な局所構造を発生することが明らかになりつつあるが、分子研では低振動数ラマン分光によって混合系における隣接分子同士の相互作用を調べている。まず、アルコールと水は基本的にミクロな相分離をおこし、クラスターレベルでの混合が実現していることが明らかになった。これは、アルコールと水との結合のエンタルピーがアルコール-アルコール、或いは、水-水相互作用を上回ることができず、混合はエントロピー項によっておこるためであると説明される。これに対して、酢酸と水の混合に際しては、これらの分子の1:1のクラスター形成が酸と塩基の相互作用に由来するため、酢酸の2量体形成より更に大きなエネルギーとなり、エンタルピー支配による混合となっていること、また、任意の混合に於いてはこれら1:1の混合クラスター部分と酢酸クラスター集合体部分または水クラスター集合体部分が共存することが明らかになった。

B-1) 学術論文

Y. NAKAI, K. OHASHI and N. NISHI, "Electronic Structures and Photoevaporation Dynamics of Benzene Cluster Ions," *J. Phys. Chem.* **101**, 472-480 (1997).

**Y. INOKUCHI, Y. NAITOH, K. OHASHI, K. SAITOW, K. YOSHIHARA and N. NISHI**, "Formation of Benzene Dimer Cations in Neat Liquid Benzene Studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **269**, 298-304 (1997).

**M. MATSUMOTO, Y. INOKUCHI, K. OHASHI and N. NISHI**, "Charge Delocalization in Benzene-Naphthalene Hetero-Dimer Cation," *J. Phys. Chem.* **101**, 4574-4578 (1997).

**T. ICHIMURA, Y. MORI, H. SHINOHARA and N. NISHI**, "Photofragmentation of Chlorotoluenes and Dichlorobenzenes: Substituent effects on the dissociation mechanism, and angular distribution of Cl fragment," *J. Chem. Phys.* **107**, 835-842 (1997)

**Y. INOKUCHI, K. OHASHI and N. NISHI**, "Infrared Photodissociation Spectroscopy of Benzene Trimer Ions. Switching of the Dimer Ion Core in Vibrationally Excited States," *Chem. Phys. Lett.* **279**, 73-78 (1997).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. INOKUCHI, M. MATSUMOTO, K. OHASHI AND N. NISHI**, "Charge Resonance and Charge Transfer Interactions in Naphthalene Homo- and Hetero-Dimers" in *Resonance Ionization Spectroscopy 1996*, American Institute of Physics, 231-236 (1997).

#### B-3) 総説, 著書

西信之, 「アルコールと水の混合状態」, *化学と教育* (日本化学会) **45**, 638-639 (1997).

#### B-4) 招待講演

西信之, 「液滴の直接断熱膨張法の開発による液相内分子クラスターの会合特性の研究」, 日本化学会第73秋季年会(受賞講演と兼ねる) 盛岡, 1997年9月.

西信之, 「水の中のクラスター」, 日本防菌防黴学会, 大阪, 1997年9月.

西信之, 「宇宙の水、地球の水、生命の水」, 国際高等研究所<親子>サイエンススクール, 京都木津, 1997年10月.

**N. NISHI**, "Formation of Benzene Dimer Cations in Neat Liquid Benzene Studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy," NAIR Workshop '97 on Cluster Science, Tsukuba, March 1997.

#### B-5) 受賞、表彰

西信之, 井上學術賞 (1991).

西信之, 日本化学会學術賞 (1997).

#### B-6) 学会および社会的活動

文部省、學術振興会等の役員等

日本學術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996-1997).

#### B-7) 他大学での講義, 客員

九州大学, 「量子化学III」, 1996年9月 - 1997年3月.

福岡女子大学,「構造化学」,1996年9月 - 1997年3月.

関西学院大学,「クラスター化学」,1997年6月1日 - 5日.

C) 研究活動の課題と展望

分子クラスターイオンにおける構造とダイナミックスのかかわりに関する更に明確な情報を得るために、分子指紋領域における分子を区別した電荷移動ダイナミックスの研究を進展させる必要がある。この為の、ピコ秒赤外分光システムおよびフェムト秒位相制御励起光源の開発を行わなければならない。

液相内でのクラスター構造の研究も益々興味深い段階に到達しているが理論的かつ熱力学的取り扱いとの融合を目指す道を模索しつつ、生体内プロトン移動システムのモデル系の構築を通じて、クラスター研究との融合を図りたい。

## 永 田 敬 ( 助 教 授 )

### A-1) 専門領域: クラスター物理化学

### A-2) 研究課題:

- 分子クラスター負イオンの基本構造の解明
- 分子クラスター負イオンの関与する新しい反応の探索
- 分子光解離過程における単分子溶媒効果
- 金属ナノクラスターの創成

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 「クラスターはいかにして余剰電子をトラップするか」というクラスターの電子構造に関する基本的な問題を解明するため、実験(光電子分光)と理論(*ab initio*計算)の両面からクラスター負イオンの幾何構造・電子構造に関する研究を行った。例えば、 $(\text{CO}_2)_n^-$ ,  $[(\text{CO}_2)_n\text{H}_2\text{O}]^-$ ,  $[(\text{CO}_2)_n\text{EtOH}]^-$ ,  $(\text{CS}_2)_n^-$ の系に関して、異なる電子構造を持つ構造異性体(electronomer)が存在することを見いだした。特に $(\text{CO}_2)_6^-$ 系では二つのelectronomerが共存し、かつ $[\text{CO}_2(\text{CO}_2)_5]^- \rightleftharpoons [\text{C}_2\text{O}_4(\text{CO}_2)_4]^-$ の平衡が成立していることを明らかにした。 $(\text{NO})_n^-$ 系ではopen-chain構造を持つ $\text{N}_3\text{O}_3^-$ 分子イオンが形成されることを示した。
- 分子クラスター負イオンは特異な電子構造を有するにも拘らず、それらが関与する気相イオン-分子反応に関する情報は極めて少ない。二酸化炭素分子の気相クラスター負イオン $(\text{CO}_2)_n^-$ と $\text{CH}_3\text{I}$ との反応を調べ、これまでに報告例のない気相分子負イオン $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ (acetyloxy iodide)が生成することを見いだした。この成果は $(\text{CO}_2)_n^-$ が求核反応性を持つことを示した初めての研究例である。この系を利用して還元活性化された $\text{CO}_2$ によるカルボキシル化反応のメカニズムを詳細に追及することが可能である。
- 規定された溶媒環境下でのポリハロゲン分子イオン $\text{I}_3^-$ の光解離過程に対する溶媒効果を調べた。溶液中の $\text{I}_3^-$ は紫外~可視領域の光を吸収して効率よく $\text{I}_2$ を生成する。一方、孤立した $\text{I}_3^-$ は凝縮相と殆ど同じ吸収帯を示したが、その光解離生成物は $\text{I}^-$ であることがわかった。さらに、極性分子により溶媒和された $(\text{I}_3^-)_M$ では $\text{I}_2$ の生成比が顕著に増大した(単分子溶媒効果)。これらの実験結果は、これまでに提唱されている凝縮相での $\text{I}_3^-$ の光解離モデルに新たな知見を与えるものである。
- マクロな物質の萌芽となるクラスターの創成を目指して、還元・凝集法によるナノメートルサイズの金属クラスターを調製し、その評価を行った。水溶性高分子を分散保護剤とした溶液中でPt-Pd合金ナノクラスターを調製し、アルカンチオールを用いて有機相に抽出した。生成した合金ナノクラスターはチオール分子によって表面が保護されており、電子顕微鏡像による直接観察の結果、粒径がほぼ2.5nmに揃っていることが観測された。

### B-1) 学術論文

T. TSUKUDA, M. A. JOHNSON and T. NAGATA, "Photoelectron Spectroscopy of  $(\text{CO}_2)_n^-$  Revisited: Core Switching in the  $2 \leq n \leq 16$  range," *Chem. Phys. Letters* **268**, 429-433 (1997).

K. KANDA, S. KATSUMATA, T. NAGATA, T. KONDOW, A. HIRAYA, K. TABAYASHI and K. SHOBATAKE, "Photodissociation Spectroscopy of ICN in the Vacuum Ultraviolet Region," *Chem. Phys.* **218**, 199-209 (1997).

T. TSUKUDA, M. SAEKI S. IWATA and T. NAGATA, "Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with  $\text{CH}_3\text{I}$ : Formation of Novel Molecular Anion  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ ," *J. Phys. Chem.* **101**, 5103-5110 (1997).

**T. TSUKUDA, T. HIROSE and T. NAGATA**, "Negative-Ion Photoelectron Spectroscopy of  $(CS_2)_n^-$ : Coexistence of Electronic Isomers," *Chem. Phys. Letters* **279**, 179-184 (1997).

**M. SAEKI, L. ZHU, T. TSUKUDA, S. IWATA and T. NAGATA**, "Photoabsorption and Photofragmentation Studies of Acetyloxy Iodide Anion  $CH_3CO_2I^-$ ," *Chem. Phys. Letters* **280**, 348-352 (1997).

**T. TSUKUDA, T. HIROSE and T. NAGATA**, "Electronic Structures of  $(SO_2)_n^-$  as Studied by Photoelectron Spectroscopy," *Int. J. of Mass Spec. and Ion Processes* in press.

B-3) 総説、著書

永田敬,「化学のすすめ」浜口、黒田、永田編,筑摩書房,1997,p.92.

B-5) 受賞、表彰

永田敬,分子科学研究奨励森野基金(1991).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

超微粒子とクラスター懇談会評議員(1997-).

B-7) 他大学での講義

東京大学教養学部,「分子科学特論I」,1997年4月-7月.

東京大学教養学部,「構造化学」,1997年10月-.

東京大学大学院総合文化研究科,「機能要素解析学II」,1997年10月-.

C) 研究活動の課題と展望

「クラスター」は気体でもなく、液体や固体でもない「第四の相」に位置する物質系と言われ、この十数年間、その研究分野は大きく進展してきた。しかし、「量子集団」としての本当の面白さを明らかにした研究例は少ないのではないか。本質的に「*Small can be different!*」を示すことのできるクラスター研究を展開したい。