

先端研究拠点事業  
平成24年度 事業実績報告書

採用年度	平成 24年度
種別	国際戦略型

平成25年 4月 5日

採用番号	22003
領域	化学
分科	基礎化学
細目	物理化学
分科細目コード	4601
研究交流課題名 (和文)	イオン化誘起分子スイッチング
研究交流課題名 (英文)	Photoionisation-induced switch in aromatic molecule-solvent recognition
採用期間	平成24年4月1日 ~ 平成27年3月31日 (36ヶ月)

## 《実施組織体制》

## 日本側

拠点機関名	東京工業大学
実施組織代表者 (所属・職・氏名)	学長・三島良直
コーディネーター (所属・職・氏名)	資源化学研究所・教授・藤井正明
協力機関数	4機関
参加者数	32名

## 相手国1

国名	ドイツ
拠点機関名	ベルリン工科大学
コーディネーター (所属・職・氏名)	物理化学研究所・教授・Otto Dopfer
協力機関数	1機関
参加者数	10名

## 相手国2

国名	英国
拠点機関名	マンチェスター大学
コーディネーター (所属・職・氏名)	光子科学研究所・教授・Klaus Müller-Dethlefs

(様式6)

協力機関数	2 機関
参加者数	1 4 名

**相手国 3**

国名	フランス
拠点機関名	パリ大学南校
コーディネーター（所属・職・氏名）	パリ大学南校・教授・Christophe Juvet
協力機関数	1 機関
参加者数	8 名

※交流相手国が複数の場合、適宜、枠を追加して記入すること。

## 交流目標の達成（見込）状況

目標の達成（見込）状況を、A～Eのそれぞれの観点から、ポイントを絞って記載すること。

A 学術的な成果 B 持続的な協力関係の基盤構築 C 若手研究者育成における成果

D 国際的学術情報の収集整備 E 事業の波及効果

### ① 平成24年度事業計画における達成目標

DNAなどの生体分子や近年注目を集めている自己組織化による超分子材料などは水素結合やファンデルワールス力などの分子間力により形成される柔らかな分子系である。これらの分子系はDNAの複製過程などに見られる様に、条件に応じて分子間の配向を自在に変化させていることが特徴であり、分子間相互作用の理解および分子間力の制御が生体分子や超分子材料の本質と深く関わっている。本事業では、「イオン化誘起分子スイッチング」をキーワードに、芳香族酸/溶媒分子認識系をモデル分子として、光イオン化により、分子クラスター内で溶媒分子にどのような配向変化がもたらされるか、結合サイトを変えるのかを明らかにし、分子間相互作用の理解と分子間力の制御の基礎を確立する。

平成24年度は平成23年度までに形成した、3カ国での実験グループ（EIグループ（独）、ZEKEグループ（英）、TRグループ（日））に加えて、新たにESIグループ（仏）を構築し、下記の達成を目指した。

- 1) 拠点形成型の重要な成果である水分子のイオン化誘起サイトスイッチングをターゲットに、溶質分子周辺における水和構造変化のダイナミクスを分子論に立脚して理解する事を目指す（日独英）
- 2) 水分子の動的過程と強く関連するプロトン付加による相互作用変化に起因するプロトン・水素原子移動の反応機構解明（日仏独）

### ② 平成24年度事業計画の達成状況 ※成果の公表状況を、別表1にて作成のこと。

※派遣・受入等の交流実施については、別表4-1、4-2にて作成のこと。

(1) 共同研究については、年度開始後直ちに、ZEKEグループ（4-5月）、ESIグループ（5月）へ日本から人員を派遣し共同研究を迅速に開始できたメリットが大きく、十分な成果を上げたと考えている。特に、広範な系におけるサイトスイッチング反応の探索を行い、アセトアニリド、アミノベンゾニトリル、トリプタミンなど複数の系においてサイトスイッチング反応を新たに見出した。これらの系に対する実時間ダイナミクス計測は次年度以降の課題であるが、様々な反応例の発見はサイトスイッチング反応の一般性拡大の観点から重要な結果である。

(2) セミナーは、共同研究推進を優先したため、年度末の3月にフランスで開催した。日本からは本事業に参加する若手研究者、大学院生が多数参加し、彼らが中心となって共同研究の成果発表を行った。これは、若手の研究者/大学院生に英語での発表機会を多く与えた方が教育的である、との判断である。セミナーには、独英仏の本事業参加者も一堂に会したので、研究結果に対する討論及び次年度以降の研究方針の決定を行う機会とすることができた。

(3) 研究者交流においては、著名な国際会議に活発に参加し成果報告/情報発信を行った。本事業の研究内容に対する関心、評価も高く、いくつかの研究成果は国際会議において、招待講演として講演する機会も与えられた。

平成24年度は、(1)から(3)において延べ45名425日間もの長きに渡り海外に派遣することができ、その中心を担ったのは、助教/大学院生であった。これは、世界に通用する人財育成の面から考えると、目に見えない成果ではあるが多大な貢献ができたのではないかと考えている。

## 実施状況

### 研究交流計画実施にあたる実施体制

#### 国内外の拠点機関及び協力機関の間の、協力連携の状況

※研究参加者リストを、別表 2 にて作成のこと。

日本側グループでは、拠点機関に東京工業大学、協力機関に首都大学東京、横浜市立大学、九州大学、広島大学を配置し、光イオン化による「イオン化誘起分子スイッチング」の反応ダイナミクス解析を行った。独国では、拠点機関にベルリン工科大学、協力機関にデュッセルドルフ大学を配置し、電子衝撃イオン化赤外分光法によるイオン状態の最安定構造解析を行った。英国では、拠点機関にマンチェスター大学、協力機関にヨーク大学、オックスフォード大学を配置し、超高分解能光電子分光法である ZEKE 法、MATI 法を駆使して、クラスターカチオンの構造解析を行った。仏国では、拠点機関にパリ大学南校、協力機関にエクスマルセイユ大学を配置し、エレクトロスプレー法によるプロトン付加による相互作用変化の解析を行った。

#### 日本側拠点機関における研究交流課題への取り組み（事務支援体制等の観点より）

- 1) 東京工業大学資源化学研究所（日本側拠点機関）とパリ大学南校光-物質研究連合体（仏側拠点機関）の間で部局間学術交流協定を締結。
- 2) 東京工業大学資源化学研究所（日本側拠点機関）とエクスマルセイユ大学イオン及び分子物理研究所（仏側協力機関）の間で部局間学術交流協定を締結。

昨年度までに既に締結済みであった日独・日英に加えて日仏の学術交流協定が締結されたことで、相手国 3 カ国全てに対して、定常的な研究者交流・学生交流・学術情報交換のサポートが可能となった。

## 共同研究

### 年度当初の交流計画をふまえ、共同研究を実施するにあたっての枠組み、活動内容、得られた成果等 (国内外の拠点機関・協力機関との連携状況も、考慮すること)

平成 24 年度は 4 カ国での実験グループ、即ち、EI グループ（独）、ZEKE グループ（英）、TR グループ（日）、ESI グループ（仏）を構築し、1) 拠点形成型の重要な成果である水分子のイオン化誘起サイトスイッチングをターゲットに、溶質分子周辺における水和構造変化のダイナミクスを分子論に立脚して理解する、2) 水分子の動的過程と強く関連するプロトン付加による相互作用変化に起因するプロトン・水素原子移動の反応機構解明、を目指した。

アセトアニリド/水クラスターの水分子サイトスイッチングのより詳細なメカニズム解明を進めるために、独国の理論家との共同研究を開始した（日独連携）。この共同研究は正にこの拠点形成によりもたらされた研究交流である。さらに、実験との整合性、理論計算の精度の向上のために実験条件を変化させたダイナミクス測定を遂行中である。また、当初からの課題であるフェノール/希ガス（アルゴン）については、マンチェスター大学との共同実験により MATI-IR 分光法という新たな試みを開始した（日英連携）。さらに、(1:2) クラスターについては、平成 23 年度の交流セミナーで提案された実験条件の制御法を導入することで新規異性体の存在を確認した（日英、日独連携）。その他にも、より広範な系におけるサイトスイッチング反応の探索を行ない、アセトアニリド、アミノベンズニトリル、トリプタミンなど複数の系においてサイトスイッチング反応を新たに見出した（日独、日仏連携）。これらの系に対する実時間ダイナミクス計測は次年度からの課題であるが、様々な反応例の発見はサイトスイッチング反応の一般性拡大の観点から重要な結果である。

## セミナー

- ・研究交流計画におけるセミナーの位置づけを、他の交流形態と関連させつつ述べること
  - ・交流目標達成に向け、セミナーが果たした貢献を、具体的に述べること
- ※具体的な実施状況及び成果については、別表3にて作成のこと

平成24年度はセミナーを年度末の3月にフランス・エクスマルセイユ大学において JSPS Core-to-Core Program Symposium on "Photoionisation-induced switch in aromatic molecule-solvent recognition"

と題して公開シンポジウム形式で開催した。日本からは本事業に参加する若手研究者、大学院生が多数参加し、彼らが中心となって共同研究の成果発表を行った。これは、若手の研究者／大学院生に英語での発表機会を多く与えた方が教育的である、と判断したためである。これにより、博士研究員／大学院生に4件の口頭発表、4件のポスター発表の講演機会を与えることができ、少なからず国際経験を積ませることができたのではないかと考えている。

セミナーは国内外の本事業参加者が一堂に会する唯一の機会であり、4つの実験グループによる共同研究成果に対して討論／検討を行った。このセミナーにおいては、フェノール／アルゴン(1:2)クラスターの新規異性体の観測についても報告されたが、これは、平成23年度の交流セミナーにおいて提案された実験条件の制御法を導入することで初めて実現した実験結果であり、セミナーによる情報交換が研究推進に大きく貢献した1例である。

また、公開セミナーとしての時間枠だけでは詳細な議論をするに至らなかった実験結果等については、翌日に非公開の円卓会議を行うことで、十分な時間をかけて再度の討論／検討を行うとともに、次年度の研究推進計画の大枠も決定された。

## 研究者交流

- ・研究交流計画における研究者交流の位置づけを、他の交流形態と関連させつつ述べること
  - ・交流目標達成に向け、研究者交流が果たした貢献を、具体的に述べること
- ※具体的な交流状況については、別表4-1、4-2にて作成のこと

研究者交流においては国際戦略型へ移行した最初の年度であったが、拠点形成からの継続研究であるため、年度開始直後から共同研究推進による研究成果を著名な国際会議に活発に参加し成果報告／情報発信を行った。世界中に広く情報発信するには相手国以外の国で開催される著名な国際学会での発表が効果的と考えられるため、独、英、仏以外の国へ多くの研究者を派遣した。派遣には、教育的な見地から、若手研究者を中心にセレクトして成果発表を行った。若手研究者にとっては、英語での講演を行うチャンスでもあり、国際的に活躍する若手研究者育成には必須である。以下に研究者を派遣した国際会議を示す。(東アジア化学反応会議：4月／台湾、オハイオミーティング-分子分光会議：6月／アメリカ、量子化学会議：6月／アメリカ及び8月フィンランド、光化学会議：7月／ポルトガル、GRC-イオン会議：2月／アメリカ) 本事業の研究内容に対する関心、評価も高く、いくつかの成果は国際会議において、招待講演として講演する機会も与えられた。また、国内の学会においては、本事業のテーマに最も密接な学会である、分子科学討論会(9月／東京)、日本化学会年会(3月／南草津)などにおいて、若手研究者／大学院生を中心に積極的に成果発表を併せて行った。

本事業では、若手研究者(大学院生を含む)に対して国内外を問わず多くの支援を行うことが出来たので、世界に通用する人材育成の面でも大いに貢献できたのではないかと考えている。