

論文賞

加藤修司氏 [コロラド大学, 理学博士]



[対象論文] **Fundamental Aspects of Gas Phase Ion Chemistry
Studied Using the Selected Ion Flow Tube Technique**

[Shuji Kato, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 183-202 (2005)]

加藤修司氏は、1980年に東京大学理学部化学科を卒業後、同大学大学院理学系研究科化学専攻課程において無機・放射化学およびレーザー化学の研究により1985年に理学博士の学位を得た。日本学術振興会奨励研究員、理化学研究所レーザー科学研究グループ研究員を経て、1991年に米国コロラド大学 Joint Institute for Laboratory Astrophysics (JILA) 客員研究員として状態選択的気相イオン分子反応ダイナミクスの研究に携わったのを契機に研究内容を一変し、爾来、コロラド大学化学科(1994~96年の間は姫路工業大学およびノースカロライナ大学)にて質量分析法による気相中のイオンの構造、反応、熱力学的性質の解明と生物分析化学、医療化学、大気化学、エネルギー関連物質科学への応用に関する実験研究を一貫して続けている。Selected Ion Flow Tube (SIFT) 法と呼ばれる、室温付近の熱平衡状態の低エネルギーイオンの反応性を調べるための移動管装置が主要な実験手法であるが、レーザー誘起蛍光(LIF: Laser-induced fluorescence)法と組み合わせたSIFT装置あるいは生体試料中の極微量成分検出・定量のための試料導入装置などに見られるような新規な技術開発への取り組み、多くの研究者との共同研究を含めた広範な研究分野への展開、実験・理論計算を併用した自在なアプローチが加藤氏の研究の特徴である。本論文はこのような背景を踏まえてSIFT法の特徴とそれを用いた気相イオン化学研究の基礎的側面に焦点を絞り、氏の研究成果を中心に詳細かつ広い視野で論じた総合論文である。

概要

振動励起したイオンと中性分子との反応を分光学的手法で直接的に調べることは、親分子との衝突による脱励起を避けつつ高密度でイオンを生成することが低エネルギー領域ではとりわけ困難であるため、ほとんど研究例がなかった。SIFT法で振動励起イオンを速やかに分離・質量選別し高分解能レーザー誘起蛍光(LIF)法で検出することにより、並進・回転エネルギー的には室温程度の低エネルギーイオンが関与するイオン-分子反応をイオンの振動状態を識別しながら調べることが可能になった。 $N_2^+(v=0-4)$ イオンと希ガスとの衝突ではイオンの振動緩和速度定数が従来の間接的方法に基づく測定値よりも数桁小さいこと、一方、窒素あるいは酸素分子との衝突では振動エネルギー移動が高い効率で起こり Landau-Teller 理論からは禁制である $|Δv| ≥ 2$ の多量子遷移までもが観測されること、さらにクリプトンとの衝突では反応 N_2^+ イオンの振動励起に伴って電荷移動が劇的に促進され、この現象は低エネルギー分子衝突過程を考慮に入れた歪曲フランク・コンドン模型で定量的に説明されること、などが SIFT-LIF 法を用いた研究で明らかになった。

SIFT法が対象とするイオン種は希ガス、二原子分子にとどまらず、有機化学あるいは生化学的に関連の深い多原子分子イオンに及ぶ。一種の MS/MS (mass spectrometry/mass spectrometry) 法である SIFT法はこれらイオン種を気相中に単離しその反応性を室温エネルギー条件下 ($≅ 300$ K) で詳細に調べるのに適している。溶媒や不純物の影響を取り除いたうえで気相イオン反応を調べ、あるいは溶媒分子を配位させたクラスターイオンの反応をも併せ検討することにより、液相、水溶液中でのイオン反応機構を検証したりその理解を深めることも可能である。このような観点から、 S_N2 核置換反応における速度論的同位体効果と非統計的挙動、合成化学や発ガン現象に関連する窒素原子上での S_N2 反応、水素-重水素同位体交換反応をプローブとしたイオン-分子中間錯体のダイナミクス、イオン-分子会合反応におけるポテンシャルエネルギー曲面と会合体の構造、協奏的 E2 脱離反応の一種である E_{CO2} 反応など、主に負イオンの関与する反応について幅広い研究を行った。なかでも、塩基によって誘起される過酸化アルキル化合物の E_{CO2} 反応は、生体内の過酸化脂質の分解機構に関連して長年にわたって関心がもたれると同時に議論が絶えなかったが、SIFT法による気相イオン反応の実験により初めてその存在が確証された。さらに、過酸化アルキルイオンの衝突誘起

解離実験の結果に基づき、生体内の過酸化脂質イオンの分解が分子内 E_{CO2} 機構によって起こる、との提案を行った。気相中で観測された E_{CO2} 反応が生命現象の場である凝縮相でも起こりうるか、の問題提起についても示唆を与えるものである。

イオン-分子反応の絶対速度定数を容易に測定できるのが SIFT 法のもう一つの利点である。たとえば負イオン X⁻ と標準物質 A-H との間のプロトン移動反応の正逆速度定数を測定して平衡定数を求め、気相におけるイオンの塩基性度あるいはその共役酸の酸性度を決定する。さらに光電子分光法による負イオンの電子結合エネルギー測定と組み合わせることにより X-H の結合エネルギーを求め、最終的にラジカル種 X の標準生成エンタルピーを決定する。この方法は気相ラジカル種の熱力学的パラメータを求める最も精度の良い実験手法の一つであり、燃焼や大気中のオゾン生成過程において重要な過酸化ラジカル (ROO), 燃焼の中間体としての含窒素ラジカル (CNN, HCNN), 高エネルギー含有化合物として理論的に注目されているペンタゾール (HN₅) を視野に入れた一連の複素五員環化合物アゾールとそのラジカル, などの熱力学的パラメータを決定した。これらラジカル種を含めた反応中間体や不安定化学種の構造と反応性についても SIFT 法による研究を行った。すなわち、シクロオクタテトラエン (反芳香族性の [4n]π 電子系), ニトロアルキル化合物 aci 形イオン (爆轟開始における塩基触媒), シクロペンタノンラジカル (多くの有機反応の中間体と推定されるオキシアリルラジカルの類似体), などである。

新規な化学イオン化法を用いた官能基選択的な環境微量分析, および多原子分子ラジカルの高密度生成法と組み合わせたイオン-ラジカル反応の実験についても検討を行い, SIFT 法によるイオン反応研究の将来的な展開について示唆を与えた。とりわけ後者は高圧移動管装置としての SIFT の特徴を活かして有機ラジカルのイオン反応を調べる斬新な試みであり, 燃焼過程や星間雲中での分子進化に対して新たな知見をもたらすことが期待される。

推薦理由

本総合論文は P. Armentrout 教授の責任編集のもとで加藤氏が 2003 年に上梓した質量分析学の百科事典第 1 巻 [“*Encyclopedia of Mass Spectrometry*,” M. L. Gross and R. Caprioli, eds.-in-chief, Vol. 1, *Theory and Ion Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (2003)] 収蔵の 2 編の総説, すなわち, S. Kato, “Product State Distributions/Ion Spectroscopy” (p. 276) および C. H. DePuy and S. Kato, “H/D Exchange Reactions/Organic Ion Chemistry (negative)” (p. 670) の拡大・総合論文版とも位置づけられよう。SIFT 法の微量成分分析への応用については開発者の Smith 氏らによる総説が 2005 年に発表されているが [D. Smith and P. Spanel, *Mass Spectrometry Reviews*, **24**, 661 (2005)], 本論文は加藤氏自身の成果が各所にちりばめられていることから容易に推察できるように, 氏による最近の一連の気相イオン反応基礎研究の集大成ともいえる力作である。イオン反応の解釈において誤用・混用されがちな「非統計的挙動」の概念についても総括的な解説が試みられている。ストーリーは明快でかつ英文表現も滞りなく, この分野のこれまでの成果, さらには将来展望までが詳細に, かつ明確に語られている。

氏自身による総説 (2003) に対峙するものとして日本質量分析学会誌に発表された本論文は, 質・量ともに疑問の余地なく素晴らしく, 気相イオン物理・化学の基礎研究, 基質の構造と反応性の理解, 熱化学の定量的研究などの発展に大いに寄与する点でまさに「総合論文」というものの存在価値を際立たせるものであり, 日本質量分析学会論文賞にふさわしいものと認められた。