

2023 年度放射線化学賞選考評

1 2023 年度放射線化学賞受賞候補者の
業績審査について（その 1）

1.1 審査対象者

山路 稔 氏（群馬大学大学院理工学府）

1.2 研究業績題目

放射線化学的手法による硫黄—硫黄結合を有する芳香族化合物の一電子還元解離

1.3 対象論文

Minoru Yamaji, Sachiko Tojo, Tetsuro Majima, Mamoru Fujitsuka, Mesolysis of an asymmetric diphenyldisulfide radical anion studied by γ -ray and pulsed-electron radiolyses, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25 (2023) 9152–9157. (2023 PCCP HOT Article 選出論文)

1.4 審査結果

2023 年度放射線化学賞の受賞がふさわしい

1.5 選考理由

硫黄—硫黄（S-S）結合は、生体内のペプチドやタンパクの三次元構造において重要な役割を担っている。動的共有結合性（DCC）を有する芳香族化合物が一電子還元されるとその結合は開裂し、チールラジカルとチールアニオンが生成するという反応は、メゾリシス（mesolysis）と呼ばれているが、この反応機構として、芳香族化合物に電子付着が起きると同時に S-S 結合開裂が起きる協奏的機構、芳香族化合物ラジカルアニオンの形成を経て S-S 結合解離が進行する段階的解離機構の 2 つが提唱されている。ここで、S 原子上にフェニル基を有するジフェニルジスルフィド（DPDS）の mesolysis については電気化学・放射線化学的手法を用いて多くの研究がなされてきた。一方、フェニル基のパラ位に異なる置換基を有する DPDS は有機合成が難しく、その mesolysis で生じるチールラジカルおよびチールアニオンがどちらの置換基か解明されておらず、生成種と置換基の化学的性質や電子構造との関連性、および反応機構への影響の解明は、前述の生体内化学反応におよぶ広範な DCC の本質に迫る研究とい

える。

山路氏の研究成果は、放射線化学的手法により、パラ位に異なる置換基を有する DPDS の合成に成功し、その mesolysis における置換基効果を解明していることである。特に、DPDS 類の 2-メチルテトラヒドロフラン（MTHF）溶液の 77 K マトリックスに γ 線照射を行い、DPDS 類のラジカルアニオンを発生させつつ昇温による mesolysis を分光学的に計測し、段階的解離機構で説明できることを見出したことと、DPDS 類の MTHF 溶液の温度可変ナノ秒電子線パルスラジオリシスを行い、DPDS 類ラジカルアニオンの結合解離速度（チールラジカル生成速度）から mesolysis の Arrhenius パラメータ（活性化エネルギーと頻度因子）を決定し、パラ位が同じ置換基のフェニル基の場合の Arrhenius パラメータと比較することにより、mesolysis に対して異なる置換基による電子的な効果を見出している。

これらの成果は、放射線化学の基礎分野において特筆すべきものである。よって 2023 年度放射線化学賞に値するものと判断される。

2 2023 年度放射線化学賞受賞候補者の
業績審査について（その 2）^{*1}

2.1 審査対象者

2.1 審査対象者

駒口 健治 氏（広島大学大学院先進理工系科学研究科）

2.2 研究業績題目

2.2 研究業績題目

全フッ素化キュバンラジカルアニオンの電子スピン共鳴法による観測

2.3 対象論文

2.3 対象論文

Masafumi Sugiyama, Midori Akiyama, Yuki Yonezawa, Kenji Komaguchi, Masahiro Higashi, Kyoko Nozaki, Takashi Okazoe, Electron in a cube: Synthesis and characterization of perfluorocubane as an electron acceptor, *Science*, 377 (2022) 756–759.

^{*1} 編集注：駒口氏による受賞記事は次号（119 号）に掲載予定。

2.4 審査結果

2.4 審査結果

2023 年度放射線化学賞の受賞がふさわしい

2.5 選考理由

2.5 選考理由

秋山博士（京都大学）らによって世界で初めて合成された全フッ素化キュバンのラジカルアニオンの不對電子は、キュバン骨格内に捕捉されると理論予測されていた。この特異な電子構造は、飽和炭化水素の骨格内に電子が集中的に存在する電子構造への基礎科学的な興味に加えて、新しい概念の非共役系電子アクセプターとしての応用への可能性を秘めている。しかし、全フッ素化キュバンを化学的に一電子還元すると、F 原子の解離等が起りやすいため、ラジカルアニオンの分光測定は困難を極めていた。

駒口氏は、これまでのマトリックス単離法に関する知識と経験を駆使し、テトラメチルエタンをマトリックスとして、77 K で ^{60}Co 線源の γ 線照射による初期イオン化反応を利用し、全フッ素化キュバンのラジカ

ルアニオンを生成し、その ESR 測定に成功した。77 K におけるスペクトルは、8 個の等価な F 原子による等方的な線形を示しており、この観測によってキュバン骨格内に電子が捕捉されていることの決定的な証左となった。また、超微細構造の高次の効果によるピーク分裂を考慮して線形フィッティングを行い、F 核の等方的超微細結合定数として 19.62 mT を決定し、不對電子の 9.1 % が F 原子 8 個の 2s 軌道に存在する s 軌道型・球面調和関数型の電子であることを示した。

この結果は、従来の原子核電荷を基にした電子の軌道エネルギーと運動量に関する量子力学的なアプローチに対して、電荷を“点”から“面”へと変化させても、同様の空間対称性で議論できることを示しており、新たな電子軌道の混成様式を創造できる可能性を示した極めて印象深い研究成果である。その成果が、放射線化学的マトリクス法によってもたらされたことも極めて印象深い。

よって、本研究は 2023 年度放射線化学賞に値するものと判断される。

(2023 年度放射線化学賞選考委員長 高橋 憲司)