



Title	ラジカルイオンの化学 - 一化学徒のアメリカでの研究史から -
Author(s)	赤羽, 良一
Citation	長崎大学教育学部紀要, 3, pp.77-89; 2017
Issue Date	2017-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10069/37502
Right	

This document is downloaded at: 2019-02-19T17:16:40Z

ラジカルイオンの化学

— 化学徒のアメリカでの研究史から —

赤 羽 良 一

Chemistry of Radical Ions : A Personal Viewpoint from Wisconsin Experiences

Ryoichi AKABA

本稿では、長く研究を行ってきたラジカルカチオンという活性中間体の化学について論ずる。具体的には、アメリカの大学でその研究に参加した経験をもとに、二重結合を持つ分子のラジカルカチオンと分子状酸素との反応の発見とその機構の解明の過程について述べる。また、大きな変革期を迎えている日本の大学のあり方に示唆を得るべく、日本とはそのあり方が大きく異なるアメリカの研究大学での日常とそれを支える制度的背景についても、若干の考察を試みることにしたい。

ラジカルとラジカルイオン

ラジカルのことを本格的に考えるようになったのは大学4年生で卒業研究に配属されてからである。私が4年生と修士課程で所属していた研究室は有機ケイ素化学という分野で当時活発に研究活動を行っていたが、教室を主宰しておられた永井洋一郎先生はラジカルの有機反応論の研究室のご出身で、アメリカ留学から帰られて立ち上げた桐生(群馬大学工学部のある地)の研究室で最初に始められたのがケイ素ラジカルの研究であった。ラジカルとは不対電子を持ち、通常、溶液中ではナノ秒からマイクロ秒程度の短い寿命しかもたない反応中間体といわれる化学種の総称である。有機化合物は通常、対をなす二つの電子からなる電子対を用いて表現される。よく知られているように、メタンは炭素原子1個と水素原子4個からなり、分子式 CH_4 で表され、その構造の一部は $\equiv\text{C}-\text{H}$ と書かれる。同様に、アンモニア(分子)は窒素原子(電子数は奇数で7個)1個に水素原子が3つ結合しているから、分子式は NH_3 となる。有毒であるが研究によく用いられる緑色の塩素分子 Cl_2 (室温では気体)も、奇数個の17の電子を持つ塩素原子(Cl)が2つ結合して生じ(全電子数は34個)、その構造式は $\text{Cl}-\text{Cl}$ となる。真ん中の線は2個(1対)の電子を表す。通常、地球上で安定に存在している分子では、毎日呼吸している酸素分子(O_2)を除いて、二つずつ対になったすべての電子対において、電子のスピンは、 $\uparrow\downarrow$ のように反対方向を向いている。これらは閉殻(系)分子(closed shell molecule)といい、一重項状態(Sで表す)と呼ぶ。

ところが、何かのきっかけで、上の線(-)で示した結合が切断されると、直ちに奇数個の電子を持つフリーラジカル(以下ラジカル、日本語で遊離基ともいう)が生じる。メタンでいえば、 $\equiv\text{C}-\text{H} \rightarrow \equiv\text{C}\cdot + \text{H}\cdot$ の反応である。 $\text{H}\cdot$ もそうであるが、この $\equiv\text{C}\cdot$ ($\text{CH}_3\cdot$) がフリーラジカル(以下ラジカル)である。塩素分子は光照射により、 $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}\cdot$

+Cl \cdot なる反応を起こして塩素ラジカル Cl \cdot を発生する。ここで、ラジカルが生ずるためには、各結合を構成している電子対(電子2個)がそれぞれの原子あるいは原子団に均等に分かれる形で結合が切断される(ホモリシスという)必要がある。

こうなると大変である。ラジカルは電子対に由来する1個の電子を分子の外側に持つために高い反応性を有し、周囲にある分子とことごとく反応するようになる。ラジカルにもよるが、たとえば、水素を持つ分子から水素(原子)を奪って(水素引き抜き反応という)自身はラジカルでない安定な分子となるが、今度は水素原子を引き抜かれた分子(物質)はラジカルとなって、さらなる反応が進んでいく。分子に熱を加えたり、光を照射したり、ラジカル開始剤といって、 $R-N=N-R \rightarrow R\cdot + N_2 + R\cdot$ のように、加熱等によって窒素などの安定分子の放出を伴ってラジカル(R \cdot)を発生し、その反応によって二次的にラジカルを生成させる試剤(たとえば以下の水素引き抜き反応 $\Rightarrow R\cdot + R'H \rightarrow RH + R'\cdot$)を用いたりすることによって、基本的にはすべての有機分子はラジカルに変換できる。ラジカルは生体内で生ずることもよく知られており、また宇宙空間にも存在する普遍的な化学種である。^{1a)}

このように、有機分子の一つの結合のホモリシスが起これるとラジカルが生成するが、それらはみな電荷をもたない中性のラジカルである。分子全般にいえるが、有機分子は陽子と電子の数が釣り合っているので中性であり、その一つの結合にホモリシスが起これるのだから、生じるラジカルも中性である。しかし、分子にイオン化(電子が失われること)が起これると、 $RH \rightarrow RH^+ + e^-$ なる反応によって、電荷を持つラジカルイオンが生成する。これをRH $^+$ と書く。^{1b)}負電荷をもつ電子が対になった結合から一つ失われるので、生ずるRH $^+$ は不對電子1つと正電荷(1価)を持つ。これはラジカルであり、正電荷を持つイオン(カチオン)でもあるので、ラジカルカチオンと呼ぶ。ラジカルカチオンは、正電荷と不對電子の両方を同時にもつ特異な活性中間体である。まったく予期せぬことに、この興味深い化学種をアメリカの大学で研究することになった。

ウィスコンシン大学へ

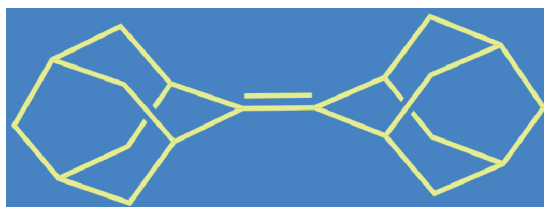
話は一気にアメリカ中西部の大学町マジソン(Madison)に飛ぶ。1979年の晩秋の夕方、サンフランシスコ、シカゴ経由でマジソンに到着した。空港には「ぜひあなたの研究室で博士研究員として研究をしたい」と自分なりに情熱を込めて書いた application の手紙に答えて受け入れを決めてくれた Stephen F. Nelsen 教授が迎えにきてくれた。到着する日や飛行機の便は手紙で知らせてはおいたが、内心迎えに来てくれると期待していたのかもしれないが、いま思い出しても、Nelsen 教授の親切には感謝の気持ちで一杯である。何十年もして Nelsen 教授の誕生日を祝う国際シンポジウムに出席したおりに Nelsen 先生が空港まで迎えに来てくれたが、Nelsen 教授のもとで Ph.D.を取った C 教授に「それは特別なことだ」と言われて、初めてマジソンに到着した昔を思い出して改めて恐縮した次第であった。

その日は市内のホテルも一杯で、結局 Nelsen 教授の家に泊めていただいた。時差もあって、次の日のお昼近くまで寝ていた。Nelsen 教授夫妻が、「さぞかしお腹がすいているだろう」とにこにこしながら、私と家内を車で食事に連れて行ってくれた。マジソンでは、技術移転で有名な Wisconsin Alumni Research Foundation (WARF) という財団の寄

付で建設された「University Houses」という大学の宿舎に住む予定になっていたが、まだ空かないので、それまで Slichter Hall という学生寮に住むことになった。寮はメンドータ湖 (Lake Mendota) というマジソンの代名詞ともいえる美しい湖を見下ろす丘の上に立っていた。共学 (coeducational) の寮で、広い部屋に二段ベッドと机のあるきれいな部屋を借りることができた。食事も寮内のレストランで、我々にとってはリッチな食事をエンジョイできた。レストルームのお湯の蛇口をひねると熱湯がほとばしり出た。晩秋のマジソンはもう厳しい冬に向かう季節であるが、晩秋のピンと張りつめた空気の中で、この大学は何か素晴らしいことが起きそうな、どこかでいつも何かわくわくすることが起きているような、そんな雰囲気を感じながら、学生寮から歩いて化学教室まで通った。

アダマンチリデンアダマンタン：

寿命：Nelsen 教授のオフィスで早速研究の話になった。最初の言葉は「We need D-label.」だったと記憶する。アダマンチリデンアダマンタン (ADAD) とは下図の構造をもつ、高い対称性を有する美しい分子である。アダマンタンというダイヤモンドの骨格を形成する三環性 (結合が輪を巻いた骨格を環といい、これが三つ縮環したもの) の分子二つが二重結合で連結された分子で、有機反応の本性を理解する上で決定的な知見を与えた反応を化学者に発見させてくれた fascinating な分子である。その化学に取り組むことになった。Nelsen 教授が黒板に手早くアダマンチリデンアダマンタンの図を書いていくのだが、こちらはほとんど初めてみる分子で、ノートにうまく構造式が書けずに閉口した。²⁾



1 (ADAD)

D-label とは、この分子の水素原子のいくつかを重水素 (D) で置換した分子を合成することである。最初に取り組んだのがその合成である。当時、Nelsen 教授の研究室で、アダマンチリデンアダマンタンのラジカルカチオン (以下、ADAD⁺) が寿命の長い、室温でしばらく「生きている」化学種であることが発見された。ラジカルカチオンは前述したように、中性分子から電子を一つ奪うと生成するが、それにはいくつかの方法がある。Nelsen 教授の研究室では、電気化学的手法で一電子酸化 (電子を一つ分子から取り去ること) によって、このラジカルカチオンを発生させていた。通常、ラジカルやラジカルカチオンは反応性が高く、溶液中では速やかにそれ自身が反応を起こして別の分子に変化するか、回りにある分子と反応して消失していく。ところが、このラジカルカチオンは室温で少なくとも10数秒程度は反応しないということがわかったのである。これは活性種の寿命の拡大という観点から重要な発見であった。仮にある活性種の寿命が1ミリ秒(10⁻³秒)であるとすると、寿命が1秒に伸びるということは1千倍寿命が拡大されたということである。

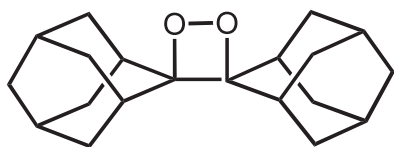
ある。元の寿命がマイクロ秒 (10^{-6} 秒) であれば、それが百万倍拡大されたことになる。新幹線は数百キロ/h で走るが、人間も最速の人は数十キロ/h で走る。桁の違いはわずか1桁に過ぎない。しかし、新幹線は人よりも圧倒的に速いと感ずる。分子の世界の寿命の拡大は文字どおり桁違いで、人間の感覚を超えたところにある。しかし、それは実現でき、観測できる。寿命を拡大すれば、さまざまな測定によってその性質を調べることができるようになる。それによって、結局、ラジカルとは何か、結合とは何か、そして、我々の世界を構成している分子とは何か、ということがわかってくる。少なくともわかる手がかりを得ることができる。

ESR: ラジカルもそうであるが、寿命がある程度あるラジカルイオンということになると ESR (Electron Spin Resonance) という分光法 (電磁波の吸収を利用して分子の性質を探る方法) を用いてその性質を調べることが可能となる。ラジカルやラジカルイオンは不対電子を持ち、電子は角運動量 (スピン) を持つので、結果として、磁場中では電子のスピンが反転することに伴うエネルギーの吸収 (ESR スペクトル) を観測することができる。スペクトルはラジカルに結合している水素原子などの効果によって特異なパターンを示すので、スペクトルの解析によってラジカルの電子構造、つまり、スピンの分布や3次元構造を知ることができる。スペクトルが複雑になると、どの水素によりスペクトルが分裂しているかを知る必要が出てくるが、水素を重水素で置換すると水素と重水素の核スピンの違いによって分裂の仕方が異なるので、それによって、水素 (H) が結合していた元のラジカルカチオンの構造を探ることができる。最初に述べた D-label とはそのことであった。この合成は、この系統の分子の合成に慣れていなかったために少々手間取って Nelsen 教授を心配させたようだが、熱心にやるということで信頼も得て、数ヶ月の悪戦苦闘の後、ついに合成に成功し、サンプルを ESR の世界的権威である共同研究者のバーゼル大学の Fabian Gerson 教授に送ることができた。³⁾

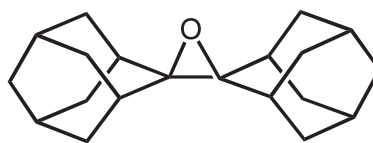
ラジカルカチオンと酸素との反応

化学酸化剤で一電子酸化: ESR による構造解析も重要であるが、新反応開発が我々の主眼であった。Nelsen 教授のもとで博士号を取得した Carl Kessel 博士の実験によって、彼の大学院生時代に、ADAD+ は寿命が拡大されているが、空气中で不安定であることが明らかにされていた。⁴⁾ 空气中で不安定であるということは、酸素と反応するという事である。この反応を解明することが私の次の仕事となった。ラジカルは不対電子を持つので、やはり不対電子 (酸素の場合は2つ) を持つ酸素とは速やかに反応する。しかし、当時、正電荷を持つアルケンラジカルカチオンが明確に酸素と反応する例は知られていなかった。理由は、アルケンラジカルカチオンが別の反応を速やかに起こすことで酸素との反応が観測されなかったからであるが、ラジカルカチオンは正電荷を持つので、電子受容性というが、他の分子から電子を受け取りやすい性質をもつ酸素とは反応し難いと思われていたことも研究が進んでいなかった理由の一つであった。

実験はまず、反応相手から電子を奪う能力をもつ化学酸化剤を用いて、酸素下で ADAD+ を発生させることから始めた。最初、ADAD+ は「非常に」酸素に対して反応性が高いと考えていたので、空気下で反応すれば十分な酸素化物が得られると考え、一電子酸化剤を加え、反応容器 (フラスコ) のふたを開けて溶液を空気に触れさせてしばらく攪拌して



2



3

みた。しかし、反応を繰り返しても酸素化物はほとんど得られなかった。そこで、酸素ガスをバブリングしながら酸化剤を滴下して反応を行ったところ、劇的な変化が現れた。アルケン（アダマンチリデンアダマンタン）はすみやかに相当するジオキセタン2やエポキシド3などの酸素化物に変換された。酸化剤と基質（アルケン）の比を変えることで、用いた酸化剤の量に対して化学量論から期待される以上の酸素化物（ジオキセタン）が得られる、つまり、反応が連鎖的に起こっていることも明らかとなった。ラジカルカチオンが酸素分子に捕捉されることを反応論的に実証することができたのである。Nelsen 教授と成果を喜びあった。

ビラジカルとしての酸素：ここで毎日ほとんど意識することなく呼吸している酸素（分子状酸素）について考えてみよう。我々は酸素なしで生きていくことができない。その意味で酸素（ O_2 ）は人類に vital な分子であるが、一電子還元によって生体にとって毒性の高いラジカルアニオン（ $O_2^{\cdot-}$ ）に変換され、これはプロトン化によりヒドロペルオキシラジカル（ $\cdot OOH$ ）という反応性のきわめて高いラジカルを生ずる。このような化学種が生体内で発生し、それを消去できない場合は、組織に重篤な障害をもたらす。また、これが大変重要なことなのであるが、酸素(分子)は不対電子を2つ持つユニークな分子である。不対電子が2つあるので、ラジカル中心が2つあるという意味でビラジカル（またはジラジカル）という。ラジカルは本来非常に反応性が高く、回りの物質（分子）と反応していくが、酸素は必ずしもそうではない。それは、酸素の電子のスピンが同じ向きを向いている、つまり、酸素が $\uparrow O-O\uparrow$ のような三重項状態 (T) にあるからである。我々の身の回りにある分子は、そうあるべく研究用に合成されたものでない限り、また、宇宙空間にたまたま化学種でもない限り、二つの電子のスピンが「 $\uparrow\downarrow$ 」のように反対方向を向いた状態 (S) で電子の入れものである軌道に収まっている。一重項 (S) の分子は三重項 (T) の分子と反応して「安定な」一重項分子を与えることができない。なぜなら、この反応はスピン禁制であるからである。この原理によって、酸素は我々の皮膚や衣服を構成している分子と直接反応することがない。たとえば、 $\uparrow R-H\downarrow + \uparrow O-O\uparrow \rightarrow \uparrow R-O-O-H\downarrow$ という反応は、特殊な条件を与えない限り普通は起こらない。そうでなければ酸素が地球上に誕生したのちの、現在生きている地球上の生物、自然、そして世界は、少くとも今と同じような状態ではまったく存在していないだろう。酸素と反応してしまうから。⁵⁾

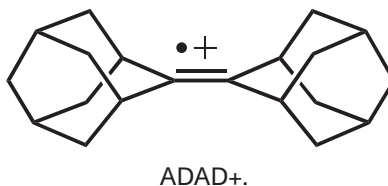
しかし、分子が何らかの理由でラジカルに変換されると状況は一変する。酸素はビラジカルつまりラジカルであるから、ラジカルと速やかに反応する。つまり、 $R\cdot + O_2 \rightarrow R-O_2\cdot$ という反応が起こる。その上、生じた分子がラジカル ($R-O_2\cdot$) であって不対電子を持ち、さらに反応していく状態になっているのである。 $R\cdot$ が RH から生じたとすれば、 $R-O_2\cdot + RH \rightarrow R-O-O-H + R\cdot$ の反応が生起して、再び $R\cdot$ が生成することによって RH はどんどん消失していくことになる。このような反応は酸素を含んだ有用な物質の合成に使うこともできるが、酸素下での物質の劣化や生体組織の損傷をもたらす。酸素はまさに両刃の剣であ

る。

このように、ラジカルと酸素の反応は、学術的にも、健康や環境の観点からも、それを理解していくことはとても大切なのだが、ラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンでも事情は同じで、むしろ、その化学は、電荷も合わせ持つラジカルということで、ラジカル反応や分子（物質）の酸素化反応に新局面を開くことが期待されるわけである。

電流が流れない！：生成物解析の立場から、ADAD+は酸素と速やかに反応していくつかの生成物を与えることがわかった。それならば、ラジカルカチオンを発生させてその反応を調べることができる機器的手法によっても何か観測できるのではないかと考え、直ちに実験を行ってみた。電気化学という分野の中に **Cyclic Voltammetry (CV)** という方法がある。これは電圧を掃引してラジカルイオンを発生させ、その反応性や寿命を測定する比較的簡便な方法である。今回見いだした反応は酸素下での反応であるから、酸素下と酸素のない状況下（不活性ガス雰囲気下といって、窒素やアルゴン下で反応を行う）で何か違いが出るのではないかと考えた。いかなる違いがでるか、まったく予想していなかった。また正直のところ、CVもまだ勉強不足で予測もできなかった。しかし、そんなことに関係なく、実験を行うことがきわめて重要で、それが研究の方向を変えてしまうことさえあることを、この実験で身をもって体験した。マジソンでの経験から10年以上を経て、ハーバード大学の **George M. Whitesides** 教授と研究する幸運に恵まれたが、彼は、共同研究に誘われたら、その時点で自分がその役割を遂行できるかどうかわからなくても（できないとわかっていても）答えは **YES** なのだ、とインタビューで言っていたが、^{6,7)}よく考えれば、研究で使う方法がすべてわかってから、基礎知識を完璧に持ってから研究を始めることはあり得ない。もしそうなら、一生決まった分野で同じ研究をすることになるだろう。いや、それさえもおそらく不可能だろう。とにかくやってみることは **extremely important** なのであると私も確信できる。

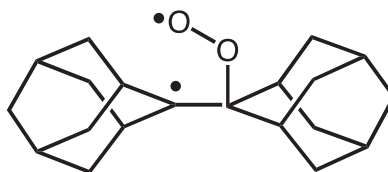
あのとき私の心がどのくらい **prepared** されていたのか不明であるが、**Fortune favors the prepared mind!** 幸運の女神が微笑んで「こんな秘密が隠れていますよ」と教えてくれた。あの不思議な現象に遭遇したのはもう36年くらい前になるが、昨日のことのようだ。電流を流す電気化学で「電流が流れない！」現象を発見したのだった。最初、いつも通り、アルゴン下で **ADAD** の CV を測定した。CV で一電子酸化を行えばその電流は必ず観測されなくてはならない。そのときまでに何回も測定したいつものきれいな可逆的な波形がまた観測された。別段どきどきするわけでもなく、次に溶液に酸素を飽和させて CV を測った。するとどうだろう、**ADAD** の一電子酸化に伴い観測されるはずの電流が観測されなかった。「何だ、これは?!」と思い、「おかしいな!」という思いが頭をよぎった。**Whitesides** 教授も『「eureka!」のときではなく、「おかしいな!」と思ったときにすでに何かを発見している』と言われていたが、そのとおりである。最初は酸素の影響でラジカル重合的な反応が起きて電極表面が汚れ、そのため電流が流れなくなったのではないかと考えた。それで、電極表面を磨き直してもう一度やってみた。結果は同じだった。よく見ると、電流がわずかに流れて、さらに電圧/電流曲線に「へこみ」があり、電極表面が汚れたために



起こったような現象ではないように思われた。

EC backward E 機構：私はこの現象を次のように理解した。少しややこしいが、説明を試みよう。ADAD は一電子酸化によってそのラジカルカチオン ADAD⁺になる。それは、化学酸化剤での反応で見いだしたように、「直ちに」酸素と反応して、酸素の付加体（付加により生じた化学種）を与える。そのあとに興味深いことが起こる。ADAD を 1 としよう。反応の最終生成物は付加体 1-O₂⁺。(1⁺+O₂→1-O₂⁺により生成)が一電子還元されて生ずる化合物で、これを便宜上 1-O₂ と表そう。ところが電極表面で最初に生ずるのは、上記のようにそのラジカルカチオン 1-O₂⁺である。それは 1⁺に中性の O₂が付加する反応が起きたからである。ところが、1-O₂⁺は、電位的には 1-O₂を一電子酸化して初めて生成し得る化学種で、1-O₂から 1-O₂⁺を発生させるためには、もっと高い電位が必要である。つまり、実際に 1 の一電子酸化体 1⁺が生じた電位（これが反応条件=測定条件）では 1-O₂⁺は還元されていなくてはならない。よって、実験を行った電位では、生じた 1-O₂⁺を一電子還元させるべく、1-O₂⁺+e（電子）の反応によって電極から 1-O₂⁺へ電流が流れる。これは 1 を 1⁺にしたとき流れた電流と方向が逆で量が同じ電流であるので（1-O₂⁺が速やかに生成すればモル数は同じであるから）、それらが相殺されて「電流が流れない」現象が観察される、というものである。この電気化学的機構そのものはすでに金属錯体のラジカルアニオンの異性化反応で報告されており、理論的にも Feldberg により理論的基礎が与えられていた。⁸⁾しかし、ラジカルカチオンの関与する二分子反応の例としては初めての例であった。最初が「一電子酸化 (electrochemical oxidation = E), 次が反応 (酸素の付加 = chemical reaction = C), 次が付加体の「一電子還元 (electrochemical reduction = E) であり、酸化と還元で「逆」方向の電子移動が含まれていることから、この反応は EC backward E 機構と呼ばれる。CV の機構は、先に明らかにした酸化剤による ADAD⁺を経由する生成物解析とよく一致し、内容的にはアルケンラジカルカチオンと酸素の反応を確認し、その速度定数を求めること可能にする新知見であったので、速報として報告することになった。この原稿は、アメリカ化学会誌 (Journal of the American Chemical Society) 編集長であったユタ大学の Cheves Walling 教授の元に 1980 年 11 月 6 日に届いた。⁹⁾

この CV の発見ではもう一つ思い出深いことがある。実験を終わって、実験台が隣だった大学院生の P 君に「こうなったのだけど、どう思う？」と聞いてみた。今でも時々思い出しては感心するのであるが、P 君はたちどころに答えた。「あなたの見いだした反応はこれです。」彼は図を書いて、最初に一電子酸化が起こり、酸素が付加し、その付加体が一電子還元を受けて電流が相殺されるので、電流が流れないように見える旨、私に説明してくれた。反応に遭遇したときも驚いたが、この P 君の即座の回答にはもっと驚いた。彼は一電子還元により生じ得るビラジカル（実は 1-O₂には環状のジオキセタン 2 と環が開いたビラジカル・1-O₂・4 の両方が存在し得る）が水素をどこからか引き抜く反応を考えていたようで、それは我々が論文で提案した機構とは必ずしも一致しなかったが、1⁺と酸素との反応に引き続いて一電子還元が起こるといふ電極反応の本質は直ち



に洞察した。彼は親切で私に実験室で必要ないろいろなことを教えてくれたが、しばらくしてめでたく Ph.D.を取得して P 博士となり、デュポン社に職を得て東部のウィルミントンに向けて旅立っていった。

アメリカの大学で

こうしてラジカルカチオンの化学を自分の研究分野とするようになった。見たこともなく、触ったこともなかったアダマンタン骨格を含む分子を実際に合成し、それらのラジカルカチオンを発生させて寿命を推定したり、酸素との反応性を調べたりする研究生活はとても実りあるものであった。アメリカでの研究生活から得たものは、言うまでもなくアメリカの大学が私に与えてくれたものである。そこで、研究そのものからは少し離れるが、大学院の発明など、世界に例のない独自の制度を作りあげてきたアメリカの研究環境・風土について、その中に身をおいた一化学徒として、自分のささやかな経験をもとに若干論じてみたいと思う。¹⁰⁾

博士研究員：私は上で述べた実験をウィスコンシン大学（化学科）の博士研究員として遂行した。現在日本で、自然科学系だけではなく、人文系でも博士課程修了後の研究職として多くの博士研究員のポストが用意されているが、その後の「permanent」な大学や企業での職が少なくして社会問題にもなっている。また、管見するに、日本では博士研究員という職はきちんとした正規の職であると思われていないようでもある。「ポスドク研究員」などと、研究員の意味を既にもつ英語の略称のカタカナと研究員という日本語を連結した、はっきり言って心ないともいえる造語が、公募書類に出ていたりする。博士研究員は postdoctoral fellow あるいは postdoctoral research fellow を日本語にしたものであるが、アメリカでは academic staff に分類される常勤 (full time) の研究職である。職名上は、後述するように「research associate」というのが普通である。日本では新聞等で「職」に着く前の「不安定」で temporary なポストのように言われることがあるが、これはれっきとした「職」である。任期はあるが、それは tenure-track の助教授でも同じである。ただ、博士研究員は、特別の場合を除いて、教室で授業をしたりすることはできず（その義務も勿論ないが）、自らの裁量で研究を行う自由は原理的には持たない。ここでいう自由とは、研究室で自分の才覚を活かし、何かを予測し、実験を遂行し、結果をまとめていく行為における自由のことではない。研究室を構え、外部資金に応募し、大学院生や博士研究員を採用して自らの課題を遂行していく制度的な自由のことである。この自由を持つのは、アメリカでは tenure-track にある、あるいはすでに tenure をもった教員 (faculty) のみである。数は少ないが、実績が認められ、大学の名誉研究教授職 (honorary research professor) (名誉教授ではない) になると、faculty ではないが、NIH や NSF のような財団に研究費を応募することができる場合もある。博士研究員はあくまで研究費を外部に応募できる資格を持った教授 (faculty member) の研究室の一員として研究を行うポストである。ただし、NSF などの財団は博士研究員自身をサポートする経費 (fellowship) を持ち、これを受領すると給料のほかに研究費も支給されるので、ある研究室に所属して研究を行うことには変わりはないが、自らの研究上の自由度はおそらく増すであろう。博士研究員は、大学院終了後、助教授として独立した研究室を持つ前に研究分野を広げる絶好の機会であり、academic position を考えている大学院生の多くはこのポストを

経験するが、企業に研究者として就職する場合も少なくない。通常、給料は教授が受領しているさまざまな研究費の中から支払われる。上記のように、NSF や NIH の競争的な fellowship もあり、この場合は、教授は自らの研究費を給与に使わなくてもよいので、研究室の運営上は好都合である。NSF などによる postdoctoral fellowship を受領することはその研究者の名誉でもある。福利厚生の条件も充実しており、私の場合、数十年前の話であるが、健康保険は pregnancy も含めてほとんどカバーしてくれた。現在は給与体系も改善されており、スタンフォード大学では、1年目の博士研究員でも最低5万ドル程度の年俸が保障されている。¹¹⁾

アメリカで博士研究員が誕生した理由は、アメリカでは教員のグループ制をとらず、助教授に採用された時点で最初から独立して研究室をもつようにアメリカの大学が発展していったことに関係がある。助教授、准教授、(正)教授の差は、研究能力や教育能力の到達度を表すだけで、これらの職階の間には、研究を遂行する上での権限の差はまったく存在しない。採用されたばかりの若い助教授でも、他の研究室の学生の博士論文の審査員(副査)にもなることができる。そうでなければ研究室を持ちようがない。実際、さきに触れた P 博士のコミッティーの一人は新任の S 助教授であった。グラントの大きさによって、大学院生や博士研究員を何人雇用しようが自由である。学生などが増えればそれだけ実験室のスペースが必要になるが、ウィスコンシンのような研究大学では、それに応じて使用する実験室のスペースも増えていく。別に、他の同僚の教員のそれが減っていくわけではない。それだけの余裕があるように結果的には学科の施設が作られている。しかし、研究室で教員は自分一人だけであり、研究を行うには、特に実験系ではそれを行う人的資源が必要である。したがって、自らの責任で、研究室のスタッフを、大学院生を含めて採用するほかはない。というより、結果的に、そのような形になるべく制度全体が発展してきたのではないと思われる。ここで重要なことは、研究に参加している大学院生 (research assistant=RA) も博士研究員も、基本的に大学から与えられる経費で採用されているのではない、ということである。アメリカの大学は、教授 (上記の教員の意味) の研究を本質的にはサポートしていない。それは、ほとんどすべて、直接経費と間接経費を支弁する大学の外部の機関の役割である。^{12a,b)}

現在日本で、博士研究員という、最近まで存在していなかった新しい「専門職」の社会における位置づけに困難が生じている。これを解決するには、はるか遠い道のりかもしれないが、アメリカにおけるように、大学教員を研究の上で、完全に独立にし、教授 (教員のこと) 各人 1 人 1 人が教員としては自分だけで研究を行うシステムに変えていくことが、多大な努力を必要とするではあろうが、一つの「出発点」として考えられる^{12c)}。しかし、これはアメリカで生まれた制度であり、固有の歴史や風土を持つ日本やそこで生活してきた日本人にふさわしい制度であろうか。このシステムは、大学のシステムそのものにも大きな変革を余儀なくさせる。まず、教員や職員、研究支援スタッフなど (博士研究員ではない) などの分業が成立する必要がある。さまざまなスタッフのための経費を調達しなくてはならない。アメリカ学士院会員と新任の無名の助教授にもまったく同じ研究環境・研究条件を与えている共同体を日本でも作り出していく意志が必要となる。これらはみな新たな社会的変革や、場合により、法的整備を要する。そして、何よりも、豊かであるべき精神的な学問・研究生活を支える物理的研究環境として、現在の日本の大学の最低

2倍、おそらく3倍以上の大きさを持つ「state-of-the-art」な研究空間を創出しなければならない。^{12d)}

アメリカの教授たちと学問の自由：では、博士研究員や大学院生を採用／雇用する教員はどのように働いているのだろうか。私のいた頃、Nelsen 教授や、研究室が隣でもあり、友人である日本人研究者も多かったのでよくその実験室を訪ねていった有機合成化学の分野で名高い Barry M. Trost 教授も、研究室（オフィス）の前を歩いて中を見ると、雑誌を読んだり、書き物をしたりして、ほとんどいつもオフィスにいたように記憶する。別に覗くわけではないのであるが、見えてしまうのである。理由はオフィスのドアがいつも開いているからである。マジソンの冬は厳しい。外はマイナス30度くらいになるときもある。でも、建物内は全館暖房されているので、ドアを閉める必要がないのである。冬でも学生たちは T シャツを着て実験をしていた。

さて、Nelsen 教授や Trost 教授のような教員を faculty ということは前に述べたが、教授や助教授という職階は教育上のものであって、外部機関に研究費を応募する研究者としては、彼らは PI (Principal Investigator) である。教授・博士研究員・大学院生 (graduate student) は、研究を行う制度の上では、PI・Research Associate・Research Assistant となる。最近は大学間の競争も厳しいこともあり、研究大学では新任の助教授を採用するときは start-up fund を学科が用意することが多い。私が滞在した1980年代にはウイソコンシンの化学科にはそれはすでに存在した。しかし、通常、それ以外に研究経費はないので、NSF や NIH の grant、あるいは軍、たとえば海軍(Navy)の Office of Naval Research (ONR) の資金、そして数多くの非営利的民間財団が提供する研究資金に応募する。¹³⁾

教授が研究費を NSF のような外部機関から受領する場合、経費は二種類ある。一つは直接経費 (direct cost) であり、もう一つは間接経費 (indirect cost) である。直接経費は大学の会計を勿論経由するが、PI 自身が受け取って、研究に必要な試薬や汎用装置の購入、大学院生や博士研究員に支払う給料などに使われる。この直接経費には PI 自身の夏季の給料 (salary) も含まれている。アメリカの大学では、授業がある期間 (academic year) は9ヶ月と考えられている。夏季は授業がないので大学からの給料も形式上はない。この間、勿論研究は進行しているので、給与をグラントから受け取ってよい。研究を行うには生きて生活している必要がある。それこそが財団が給与を支払う理由であると考えられる。その額は、NSF では本人の大学からの給料を9で除した値の2倍 (2/9) までとされている。海洋学者が夏にハワイ大学で調査研究や共同研究を行うとすれば、家族でハワイに滞在する費用を負担するのは大学ではない。直接経費を提供する財団である。^{14a)}

一方、間接経費は大学に支払われる。この経費の何割が直接経費を受領する教員の所属する学科の収入になるかは大学によって異なるが、間接経費は、基本的には研究を行うのに必要なガス、電気、水道、施設等、人的資源も含めたインフラストラクチャーの整備と維持に必要な資金として使われる。日本の国立大学のように、旧文部省の旧積算公費や施設費等からそのような経費が出されてきた方式とは根本的に異なっている。電気や部屋の天井がなければ実験は行えないし、おそらく文献も読めないであろう。この経費の基礎を支出するのも大学ではない。直接経費を支出する財団が間接経費として提供する。間接経費として大学が受領する資金は研究大学では巨額なものになる。間接経費は州立大学では直接経費の50%、私立大学では60%程度といわれる。^{14b)} 3年間で30万ドル、年10万ドル

の直接経費を受領する教授が1000人いる州立大学では、間接経費の総額は1年間で5千万ドル（1ドル100円として50億円）となる。大切なことは、アメリカでは、大学という組織ではなく、研究者個人が支援される、ということである。そのような人が数多く集まっているところが研究の上で名声のある大学であり、財団が名声のある大学をサポートしているわけではない。このようなシステムこそが、アメリカの大学教授が、年齢や学科内での職階等に影響されることのない全き「研究の自由」を行使できる制度的背景なのではないだろうか。^{15,16)}

おわりに

アルケンラジカルカチオンは、炭素上に嵩高い置換基が結合していない場合は二量化反応を起こすか、また、水素をもったメチル基などが結合している場合は、その水素がプロトンとして脱離する反応がすみやかに起こるために、それと分子状酸素との反応は1980年頃までは観測されていなかった。上記の研究では、アダマンタンを二重結合炭素上にアダマンチル基として結合させることによってラジカルカチオンの二量化や脱プロトン化を防ぎ、本来、ある速度定数で観測されるべき酸素との反応が実際に起こることを実験的に明らかにしたものである。ここでは示さなかったが、最初の論文の発表後、コンピュータ・シミュレーションにより CV の波形解析を行って、ADAD+ と酸素との反応の速度定数も決定することができた。¹⁷⁾ 以来、反応中間体や酸素の化学には尽きない興味を持って、現在も研究を続けている。また、たまたまウイスコンシン大学のような major research university に滞在することができたおかげで、アメリカの大学制度にも興味を持つことができ、それもささやかではあるが現在も維持している。

幸運に恵まれて ADAD+ と酸素の反応とその特異な CV とに遭遇したが、それはその後の私の研究生活に大きな影響を及ぼした。それに至る道に向けて私を育ててくださった4年生と修士課程時代にご指導いただいた群馬大学の永井洋一郎先生、そして、大学院博士課程で研究者に向けて厳しく訓練していただき、帰国後も現在に至るまで多大なるご指導をたまわっている筑波大学の徳丸克己先生に、この場を借りて深甚なる感謝の意を表すものである。お二人の先生の Nelsen 教授への推薦状がなければ私がマジンソンに行くことはなかった。Nelsen 教授の私宛返事にそう書いてあったから。¹⁹⁾

註と文献

- 1) a) ラジカル全般については、たとえば、有機フリーラジカルの化学、東郷秀雄、講談社、2001. b) ラジカルカチオンは RH^+ と記す方がより正確であるが、ここでは RH^+ とする。ラジカルアニオンも同様である。
- 2) アダマンタンの化学については素晴らしい総説がある。Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecule (Studies in Organic Chemistry, vol. 5.) Raymond C. Fort, Marcel Dekker, 1976.
- 3) F. Gerson, J. Lopez, R. Akaba, S.F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6716-6722.
- 4) S.F. Nelsen, C.R. Kessel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2503-2504.
- 5) 酸素については、たとえば、Nick Lane, Oxygen: the Molecule that made the World, revised edition, 2016, Oxford University Press.

- 6) 赤羽良一, 吉田潤一, 檜山為次郎, 物質科学・生命科学・情報科学を総合して世界を先導する化学者ホワイトサイズ教授に聞く, 現代化学, 2010年, 4月号, p.16-22.
- 7) 赤羽良一, ホワイトサイズ教授の研究手法, 現代化学, 2010年, 4月号, p.23-28.
- 8) S. W. Feldberg, L. Jestic, *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 2439.
- 9) S. F. Nelsen, R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2096-2097.
- 10) アメリカの大学の研究については, たとえば, *To Advance Knowledge: The Growth of American Research Universities, 1900-1940*, Roger L. Geiger, 1986, Oxford University Press.
- 11) <http://postdocs.stanford.edu/fellowships/PostdocGuideBudgetingForFellowship.pdf>
- 12) a) 州立大学では, RA として研究活動に入る前の TA (Teaching Assistant) として働く大学院生の生活費と授業料 (tuition) は州政府の経費として大学が支払う。ワイオミング大学化学科の Edward L. Clennan 教授からの私信。平成27年10月29日。ご教示いただいた Clennan 教授に感謝する。b) 大学院生博士研究員については, 拙稿も参照。博士研究員を考える, 光化学, 2014年, 46巻, 1号 p.50-51. c) もちろん, このシステムの変更は博士研究員の位置づけの問題の解決にとどまらない。d) アメリカにおけるように, 研究室を独立した教員が一人で運営するようになれば, その職階が何であろうと, 博士研究員の位置づけも変わると思われる。また, 日本では, 大学でも企業でも, 自分が終身の身分で所属する機関あるいは組織から恒久的な形で給料が支払われる方式こそがその本来のあり方であると考えられてきた。そのような状況下では, 課題遂行に伴う経費から給料が支払われる (すなわち, 課題が終了すれば給料も支払われなくなる) というシステムが元々存在していなかった。したがって, 財団等から支払われる研究課題遂行のための直接経費 (あるいは研究課題に伴い措置される経費) から給料が支払われる博士研究員は, この点から言っても tentative な職という位置づけに社会通念上はなる。しかし, もしそうであれば, 2億円の寄付金から, 20年間確定的に, 年収1千万円の給料を支払う教授職を作ったとしても, 同じ評価になるのではないかと思われる。
- 13) National Science Foundation (NSF) については, <https://www.nsf.gov/>, NIH (National Institutes of Health) については, <https://www.nih.gov/>, を参照のこと。
- 14) a) NSF の研究費使用規則については, Nelsen 教授よりの私信, 1995年7月13日, また, https://www.nsf.gov/pubs/policydocs/papp/aag_5.jsp. を参照。b) 1990年代の資料に基づいている。
- 15) アメリカの大学の制度的な問題については, ウィスコンシン大学 (University of Wisconsin-Madison) の Stephen F. Nelsen 教授, そして, ワイオミング大学 (University of Wyoming) 化学科の Edward L. Clennan 教授に多くの点でご教示いただいた。ここに記して厚くお礼を申しあげる。
- 16) アメリカの研究大学の施設については拙稿も参照されたい。赤羽良一, アメリカの主要研究大学における研究環境と実験の安全対策, 大学研究, 1996年, vol.14, p.45-71.
- 17) S. F. Nelsen, D. L. Kapp, R. Akaba, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6863-6871.
- 18) アメリカのリベラル・アーツカレッジについては, たとえば, *Teaching What We*

Do, Essays by Amherst College Faculty, Amherst College Press, Amherst, Massachusetts, 1991.

- 19) 思いもかけず、紀要委員会委員長の平田勝政教授と委員会の諸先生のご厚意によって、退職にあたりエッセイを寄稿する機会を与えていただいた。まずはこのことに対して、平田教授をはじめ教育学部の関係諸先生に厚くお礼を申しあげたい。アメリカでの研究経験がきっかけとなって、以来、30年以上に渡って研究を続けてきたラジカルカチオンという有機化学反応における活性種について、そのときの経験を述べることによって、僭越ながら自らの研究歴を振り返りつつ、諸先生、また、これから学問を学んでいく若い学生のためにいくらかでもお役に立てばと思って書き進めた次第である。後半のアメリカの大学の制度的なことについては、思わぬ一人よがりもあるかと心配する。所属した教育学部は、アメリカのリベラルアーツ・カレッジを超えて¹⁸⁾基礎文理系のあらゆる学問分野を有するのみならず、芸術系、健康体育系、工学系分野を合わせ持つ、同僚制の支配する日本の大学が誇るべき学部である。大学史の観点からみてもまさに大きな曲がり角に来ている大学の中で、しばしの間であるが、その重要性とそれ自身が内包する先見性によって高い評価を受けるべきこの共同体の一員となったことに深く感謝しつつ、この拙稿を終わりたい。