

アカデミックプログラム [A講演] | 05. 物理化学—反応：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:10 会場 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-2pm] 05. 物理化学—反応

座長：隈部 佳孝、中曾根 祐介

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[A1454-2pm-01]

様々な濃度の三種類のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの水溶液に懸濁させたペリレン微結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子の生成

○宮城 壘¹、玉城 喜章¹ (1. 琉球大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[A1454-2pm-02]

フェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトル変化

○中西 陽菜¹、上井 幸司^{1,2}、飯森 俊文^{1,2} (1. 室蘭工大理工、2. 室蘭工大院工)

◆ 英語

13:20 ~ 13:30

[A1454-2pm-03]

Monitoring Charge Transfer Dynamics of Trapped Holes in ZnO Utilized for Ethanol Oxidation Using Near-Field Heterodyne Transient Grating and Charge Carrier-Selective Heterodyne Transient Grating Methods

○Younghyun Kim¹, Woon Yong Sohn¹ (1. Chungbuk National University)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[A1454-2pm-04]

ピコ秒時間分解赤外分光を用いた半導体-金属錯体複合系によるCO₂還元過程の研究○長尾 陸矢¹、屋良 雅也¹、本田 瑛之¹、江原 巧¹、小川 知弘¹、宮田 潔志¹、恩田 健¹ (1. 九大院理)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[A1454-2pm-05]

動的平衡状態における水溶液系有機無機ペロブスカイトのその場観測

○竹内 愛斗¹、隈部 佳孝²、立川 貴士^{1,2} (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[A1454-2pm-06]

水への安定性を示すスズ系ハライドペロブスカイトの発光挙動

○田中 直純¹、隈部 佳孝²、立川 貴士^{1,2} (1. 神戸大、2. 神戸大分子フォト)

14:00 ~ 14:10

休憩

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[A1454-2pm-07]

励起フラーレンC₆₀ジアニオンの分子内電子移動○Chao Lu¹、小林 真和¹、藤塚 守¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[A1454-2pm-08]

マルチヘムタンパク質を用いた分子ヒーターの加熱能の改良

○伊藤 麻鳳¹、石川 春人²、水谷 泰久² (1. 阪大理、2. 阪大院理)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[A1454-2pm-09]

光誘起フォールディング反応ダイナミクスに対するクラウドニング効果

○藤原 圭梧¹、中曽根 祐介¹、中岡 育也¹、大田 帆香³、川越 聡一郎²、石森 浩一郎³、斎尾 智英²、寺嶋 正秀¹ (1. 京都大学、2. 徳島大学、3. 北海道大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[A1454-2pm-10]

光センサータンパク質OCPとその制御タンパク質FRPの相互作用ダイナミクス

○渡嘉敷 直志¹、大畑 貴聖¹、床次 俊郎²、中曽根 祐介¹、寺嶋 正秀¹ (1. 京都大学、2. 学習院大)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[A1454-2pm-11]

RAFT剤の置換基が光重合開始ラジカルとの反応に及ぼす影響の検証

○三宅 祐輔¹、岩見 崇大¹、田鍋 果歩¹、金折 賢二¹ (1. 京都工芸繊維大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[A1454-2pm-12]

ベンゼンを中心としたカルバゾールオリゴマーの励起状態ダイナミクス

○木村 悠雅¹、齋藤 竜太¹、森 重樹²、宇野 英満¹、高瀬 雅祥¹、石橋 千英¹ (1. 愛媛大学、2. 愛媛大学 ADRES)

様々な濃度の三種類のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの水溶液に懸濁させたペリレン微結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子の生成

(琉大院理工) ○宮城 壘・玉城 喜章

Formation of nanoparticles by laser ablation of perylene microcrystals in aqueous solutions of three different alkyl sulfates or cetyltrimethylammonium bromide at various concentrations of the surfactants. (*Graduate School of Engineering and Science, Univ. of the Ryukyus*) ○ Rui Miyagi, Yoshiaki Tamaki

Perylene microcrystals in aqueous solutions of four surfactants, three alkyl sulfates and cetyltrimethylammonium bromide, at various concentrations of the surfactants were irradiated with nanosecond pulsed laser. The irradiation resulted in formation of colloidal nanoparticles, which were dispersed in the solution. The absorbance of the resulting solution and the particle size of the nanoparticles dispersed in the solution were measured and plotted against the concentration of each surfactant, and the plots will be discussed taking account of adsorption of the surfactants on the nanoparticles.

Keywords : *Laser Ablation ; perylene ; Cetyltrimethylammonium Bromide ; Alkyl sulfate ; Nanoparticles*

本実験では、3種のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの計4種の界面活性剤の水溶液にペリレン微結晶を懸濁させナノ秒レーザー光を照射した。なお、水溶液中のペリレンの質量%濃度はどの界面活性剤水溶液中でも0.025wt%で統一した。これによりペリレンナノ粒子が生成し、コロイドとして分散した。得られたコロイド溶液の波長458nmにおける吸光度とナノ粒子の平均粒径を測定し、界面活性剤濃度に対するプロットを作成し、4つの界面活性剤で比較した。

粒径対濃度のプロットは図1のようになり、いずれの界面活性剤水溶液中でも濃度が高いほど、平均粒径が小さくなり、それぞれの界面活性剤で平均粒径が下限値に達する濃度は異なるが、下限値となる平均粒径の値はどの界面活性剤水溶液中でもほぼ130nmである。このことから下限値の粒径の値は界面活性剤の種類に依存せず、レーザーの光強度や照射時間に依存すると考えられる。そして、界面活性剤はこれらのナノ粒子の再凝集を抑える効果があることが考えられる。

吸光度対濃度のプロットは、いずれの界面活性剤水溶液中でも濃度が高いほどペリレンナノ粒子の吸光度が高くなり、ある濃度で約0.35の値から上がらなくなった。このことから、界面活性によって吸光度の上限に達する濃度は異なるが、吸光度の上限の値は界面活性剤の種類に依存しないと考えられる。

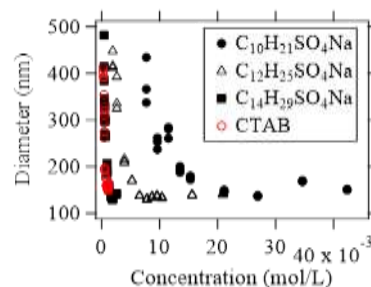


Fig1. Plot of the size of the perylene particles vs the concentration of the surfactants

フェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトル変化

(室蘭工大理工¹・室蘭工大院工²) ○中西 陽菜¹・上井 幸司^{1,2}・飯森 俊文^{1,2}

Fluorescence spectrum change of trans-ferulic acid in solutions and on solid surface (¹Muroran Tech., ²Graduate School of Engineering, Muroran Tech.) ○Hina Nakanishi¹, Koji Uwai^{1,2}, Toshifumi Iimori^{1,2}

Blue-green fluorescence from plant leaves is believed to originate mainly from ferulic acid. However, the fluorescence spectrum and photophysical processes of ferulic acid are not understood. In this study, we report the fluorescence properties of ferulic acid in solution and on solid surfaces. The fluorescence properties of ferulic acid were investigated at different pH since the pH in plant leaves changes by a variety of factors. The fluorescence spectrum of ferulic acid changed with the change in pH. The fluorescence lifetime changed in solvent and on a solid surface.

Keywords : Excited State; pH; Cellulose

植物の葉は紫外線を照射すると蛍光を発することが知られている。近年、我々は生きた葉の蛍光スペクトル測定を利用して、植物に含まれる機能性分子含有量を非破壊的に測定する技術の開発に取り組んでいる^{1,2)}。植物の葉にはヒドロキシケイ皮酸類が含まれ、青色～緑色の蛍光スペクトルは主にフェルラ酸に由来していると推測されている。しかしフェルラ酸の蛍光スペクトルと光物理過程には未解明な点が多く残されている。そこで本研究ではフェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトルについて研究した。植物中では様々な要因で pH が変化することから、溶媒の pH を変えて吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定したところ、フェルラ酸のスペクトルは pH によって変化した (Fig. 1,2)。さらに、溶液中とセルロースの固体表面上で蛍光寿命が変化することを明らかにした。

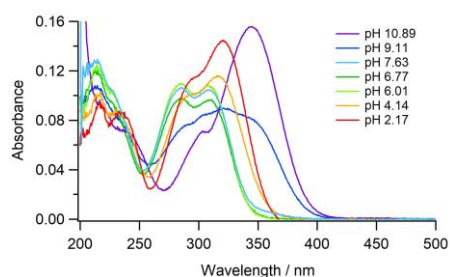


Fig. 1. 吸収スペクトル.

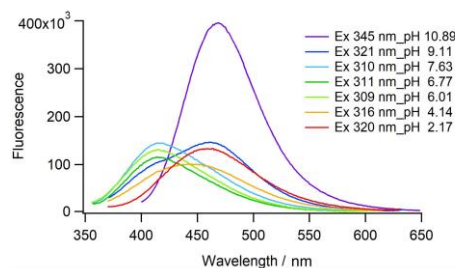


Fig. 2. 蛍光スペクトル.

1) Sano, H.; Kawaguchi, S.; Iimori, T.; Kuragano, M.; Tokuraku, K.; Uwai, K. On-Site Evaluation of Constituent Content and Functionality of *Perilla frutescens* var. *crispa* Using Fluorescence Spectra. *Molecules* **2023**, 28, 7199.

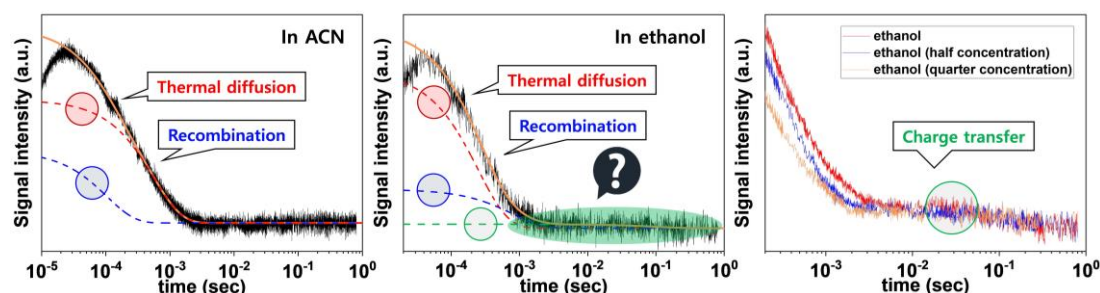
2) 佐野・川口・飯森・倉賀野・徳樂・上井：シソの蛍光スペクトルを利用した RSI および NRSI 解析による成分量と機能性のフィールド評価法の開発, 日本農芸化学会 2023 年度広島 大会 (2023 年 3 月)。

Monitoring Charge Transfer Dynamics of Trapped Holes in ZnO Utilized for Ethanol Oxidation Using Near-Field Heterodyne Transient Grating and Charge Carrier-Selective Heterodyne Transient Grating Methods

(Department of Chemistry, Chungbuk National University) ○Younghyun Kim, Woon Yong Sohn

Keywords: ZnO; Photo-excited Charge Carrier Dynamics; NF-HD-TG; CS-HD-TG; Time-resolved Spectroscopy

Zinc Oxide (ZnO) is actively researched as a photocatalyst.¹ Photocatalysis of ZnO can be initiated by the charge transfer of long-lived charge carriers on its surface.² However, the detection of these carriers is challenging due to their small quantities. To monitor these photo-induced charge carriers, we applied the near-field heterodyne transient grating (NF-HD-TG) method, known for its capability to sensitively observe physical and chemical phenomena at the liquid/solid interface.³ In this study, we measured the NF-HD-TG responses of the ZnO film and observed three components: one attributed to thermal diffusion, another to the recombination of trapped electrons, along with an additional component. To understand the additional component, we measured NF-HD-TG responses at different ethanol concentrations, confirming its association with the transfer of trapped holes in ZnO to ethanol. Furthermore, we determined the energetic position of the surface trap state employing the charge-carrier selective transient grating (CS-HD-TG) method,⁴ revealing that the state lies between 0.6 eV and 1.1 eV. This position is appropriately below the oxidation potential of ethanol as suggested by the previous research.⁵



1) K. Ayeb, N. Moussa, M. F. Nsib, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2020**, 129, 1103-1113. 2) H. Park, H.-i. Kim, G.-h. Moon, W. Choi, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 411-433. 3) K. Katayama, K. Sato, H. Sugiya, T. Shoji, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479, 306-309. 4) Y. H. Kim, Y. G. Bae, W. Y. Sohn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 11981-11985. 5) Z. H. N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, *J. Catal.* **2015**, 329, 355-367.

ピコ秒時間分解赤外分光を用いた半導体-金属錯体複合系によるCO₂還元過程の研究

(九大院理) ○長尾 陸矢・屋良 雅也・本田 瑛之・江原 巧・小川 知弘・宮田 潔志・恩田 健

Study of the CO₂ Reduction Process by Semiconductor-Metal-Complex Hybrid Systems Using Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy (*Department of Chemistry, Kyushu University*) ○Rikuya Nagao, Masaya Yara, Teruyuki Honda, Takumi Ehara, Tomohiro Ogawa, Kiyoshi Miyata, Ken Onda

CO₂ photoreduction using semiconductor-metal-complex hybrid systems have been investigated through various combinations of semiconductors and metal complexes aiming at their practical applications. However, the detailed reaction mechanism has not yet been elucidated due to their complexity. We addressed the N-Ta₂O₅/Ru complex photocatalysts (Fig. 1) and studied the electron transfer mechanism in semiconductor-metal-complex hybrid systems after photoexcitation of the semiconductor using picosecond time-resolved infrared spectroscopy (TR-IR). As a result, we succeeded in observing the CO peak in the Ru complex and the background signal from the photocarriers in the conduction band of N-Ta₂O₅, separately (Fig. 2). By analyzing carefully these data ranging from picoseconds to microseconds, we discussed the mechanism that the photogenerated carriers transfer to the Ru complex.

Keywords : Semiconductor-Metal-Complex Hybrid Systems; Time-Resolved Infrared Spectroscopy; CO₂ Photoreduction;

半導体-金属錯体複合系を用いた CO₂ 光還元は、その実用化に向けて半導体と金属錯体の様々な組み合わせが研究されている。しかしながら、系の複雑さからその詳細な反応機構については未だ解明されていない。本研究では、N-Ta₂O₅/Ru 錯体複合系光触媒(Fig. 1) についてピコ秒時間分解赤外分光測定を行い、半導体光励起後の複合系内電子移動過程を調べた。その結果、Ru 錯体内 CO に由来するピークと N-Ta₂O₅ 伝導帯内の光キャリアに由来するバックグラウンドを区別して観測することに成功した(Fig. 2)。さらに、それぞれの時間変化をピコ秒からマイクロ秒にわたり詳細に調べることによって、光励起キャリアが錯体へ移動する機構を議論した。

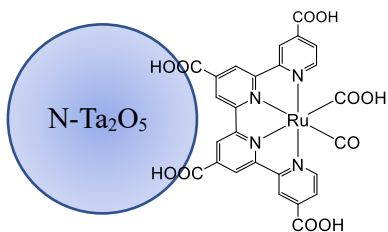


Fig. 1. Chemical structure of N-Ta₂O₅/Ru complex

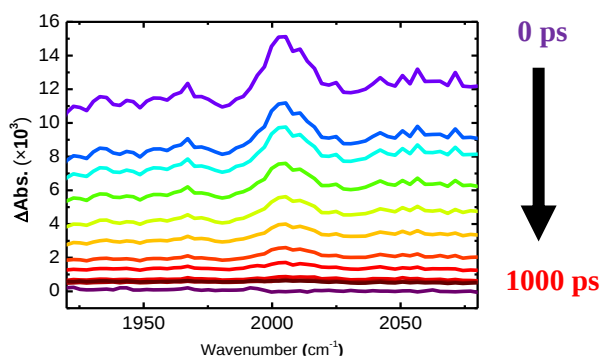


Fig. 2. TR-IR spectra of N-Ta₂O₅/Ru complex after photoexcitation of N-Ta₂O₅

動的平衡状態における水溶液系有機無機ペロブスカイトのその場観測

(神戸大院理¹・神戸大分子フォト²) ○竹内 愛斗¹・隈部 佳孝²・立川 貴士^{1,2}

In situ observation of organic–inorganic perovskites under dynamic equilibrium in aqueous solution (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University) ○Aito Takeuchi,¹ Yoshitaka Kumabe,² Takashi Tachikawa^{1,2}

In recent years, it has been revealed that organic–inorganic perovskites such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ are stably exist in aqueous solution by achieving dynamic equilibrium between perovskite precipitates and dissolved ones. In this condition, perovskites can work as hydrogen-producing photocatalysts or photosensitizers when combined with other semiconductor materials such as TiO_2 under visible light irradiation. However, fundamental understandings of this dynamic equilibrium in aqueous solution are not available yet. In this study, we observed photoluminescence and structural properties of perovskites under dynamic equilibrium condition by using fluorescence microscope at the single-particle level.

Under dynamic equilibrium with 405-nm cw laser irradiation, mixed-halide perovskite showed emission color change which implies spatial distribution of halide anions in perovskite was changed by light-induced phase segregation. The phase segregated perovskite crystal was decomposed due to accumulation of photogenerated charge carriers. Intriguingly, the decomposed perovskite exhibited self-healing behavior by dynamic equilibrium.

Keywords : Perovskites; Dynamic Equilibrium; Single-Particle Spectroscopy; Photocatalysts; Fluorescence Microscope

近年、水に対する不安定性が課題であったペロブスカイトが動的平衡状態に達することで、水溶液中でも分解せずに安定に存在し、水素生成光触媒として機能することが報告された¹⁾。この動的平衡状態をその場観測した例はほとんどなく²⁾、基礎的理解は進んでいない。本研究では、動的平衡状態にあるペロブスカイトの発光を単一粒子レベルで蛍光顕微鏡によって観測した。

Fig. 1 に、動的平衡状態におけるハロゲン混合型ペロブスカイトの発光の時間変化を示す。励起光照射に伴い、発光が長波長へとシフトした。これは励起により生じた電荷キャリアが相分離が誘起したためであると考えられる³⁾。講演では、相分離の後に続くペロブスカイトの自己修復挙動についても報告する。

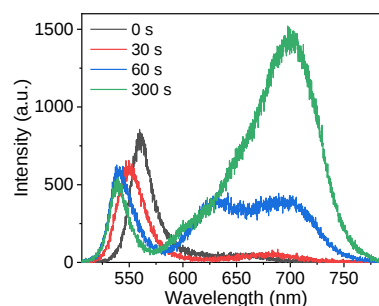


Fig. 1. Spectral changes of the mixed-halide perovskite under photoirradiation.

1) S. Park et al., *Nat. Energy*. **2017**, 2 (1), 1–8.

2) A. Takeuchi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14 (10), 2565–2572.

3) M. C. Brennan et al., *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (1), 204–213.

水への安定性を示すスズ系ハライドペロブスカイトの発光挙動

(神戸大院理¹・神戸大分子フォト²) ○田中 直純¹・隈部 佳孝²・立川 貴士^{1,2}
 Photoluminescence behaviors of water-stable tin halide perovskites (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)
 ○Naozumi Tanaka,¹ Yoshitaka Kumabe,² Takashi Tachikawa,^{1,2}

Organic metal halide perovskites are known as photofunctional materials. Owing to their appropriate properties, they are used not only to solar cells, but to photocatalysts for hydrogen evolution reaction. In particular, tin halide perovskites have gained attention for their lower toxicity than the most popular lead halide perovskites. However, they have not been studied in the field of photocatalysis due to instability of tin against water and oxygen. In this study, we investigated the photoluminescence behaviors of water-stable tin halide perovskites by means of single-particle microspectroscopy to understand the relationship between their stability and photocatalytic performance.

Keywords : halide perovskites; fluorescence microscopy

有機無機ペロブスカイトはその優れた光機能性から、太陽電池だけでなく、水素生成光触媒への応用も進められている。しかし、一般的な鉛系に比べ低毒性のスズ系ペロブスカイトはスズの不安定性から、光触媒分野への応用例は少なく、基礎的な理解も乏しい。本研究では、水安定性が報告されているスズ系有機無機ペロブスカイトである DMASnI_3 (DMA=dimethylammonium)¹⁾について、単一粒子分光法を用いた発光測定を行い、表面局所構造の安定性と光触媒性能との関連について議論した。アルゴン雰囲気下において水中の DMASnI_3 は 570–600 nm にピークを持つブロードな発光を示し、大気曝露後は 750 nm 付近にピークを持つ発光を示した。また、構造中のヨウ化物イオンをパッシベーションするキャッピング剤の添加により、長波長の発光は観測されなくなり、大気曝露前の発光に類似する発光が観測された。XPS からは、水中ではスズイオンの酸化が抑制される事がわかり、 DMASnI_3 中のスズおよびヨウ素の両方の状態が、発光過程に加え、構造安定性や光機能性に寄与することが示唆された。

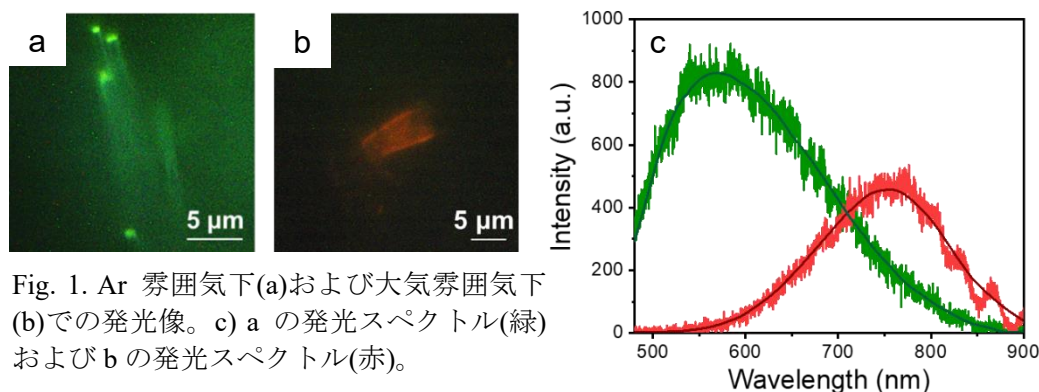


Fig. 1. Ar 雰囲気下(a)および大気雰囲気下(b)での発光像。c) a の発光スペクトル(緑)および b の発光スペクトル(赤)。

1) D. Ju, X. Zheng, J. Liu, Y. Chen, J. Zhang, B. Cao, H. Xiao, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, X. Tao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 14868–14872.

励起フラーレン C₆₀ ジアニオンの分子内電子移動

(阪大産研) ○Chao Lu・小林 真和・藤塚 守

Intramolecular Electron Transfer of Excited Fullerene C₆₀ Dianion (SANKEN (The Institute of Scientific and Industrial Research), Osaka University) ○Chao Lu, Masakazu Kobayashi, Mamoru Fujitsuka

This study represents the first direct investigation into the dynamics of excited fullerene dianions and their intramolecular electron transfer (ET) processes. Femtosecond transient absorption measurements were employed on selectively reduced C₆₀ and its derivatives. Upon excitation with a near-infrared laser pulse, the excited C₆₀ dianion exhibited two states with lifetimes of less than one ps and several tens of ps. Additionally, the variation in the ET rate constants from the excited C₆₀ dianion in C₆₀-contained dyad molecules highlighted difference in the driving force for ET.

Keywords : Photochemistry; Photo-Induced Electron Transfer; Time-Resolved Spectroscopy

ラジカルアニオンなどの反応中間体を光励起することで生成する励起反応中間体は高い酸化還元電位を示すことから、広範な反応の先駆体として注目されている。我々はこれまで高い電子受容性・供与性を持つ分子系に着目し、フラーレンなどの励起ラジカルアニオンの性質を明らかにしてきた¹⁻³⁾。本研究では、フラーレンラジカルアニオンを更に一電子還元で得られるジアニオンの励起状態について、過渡吸収測定により新たな知見を得たので報告する⁴⁾。

化学還元剤により選択的に二電子還元された C₆₀ とピロリジノ[60]フラーレン (C₆₀H)、さらにフラーレン部位を二電子還元した C₆₀-ナフタレンジイミド (NDI) と C₆₀-ピロメリットイミド (PI) ダイアッド (Figure 1) に対してフェムト秒過渡吸収測定を行った。近赤外レーザーパルスを用いた励起により、C₆₀ と C₆₀H の励起ジアニオンは 1 ピコ秒未満と数十ピコ秒の寿命を持つ二つの状態を示した。また、C₆₀²⁻-NDI⁻ および C₆₀²⁻-PI⁻ のダイアッド分子では、励起 C₆₀ ジアニオンからの電子移動過程が確認された。電子移動速度は電子移動の自由エネルギー変化に依存することが示された。

- 1) M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, 35, 25.
- 2) M. Fujitsuka, T. Ohsaka, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 31030.
- 3) C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. C.* **2018**, 122, 13385.
- 4) C. Lu, M. Kobayashi, M. Fujitsuka, *J. Phys. Chem. A.* **2023**, 127, 8330.

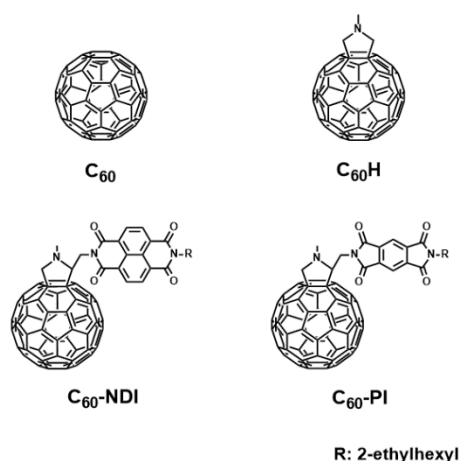


Figure 1. Chemical structures of C₆₀, C₆₀H, C₆₀-NDI, and C₆₀-PI.

マルチヘムタンパク質を用いた分子ヒーターの加熱能の改良

(阪大理¹・阪大院理²) ○伊藤 麻鳳¹・石川 春人²・水谷 泰久²

Improvement of the heating ability of a multiheme protein-based molecular heater (¹*School of Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Mao Ito,¹ Haruto Ishikawa,² Yasuhisa Mizutani²

Heat serves not only as an energy source to drive chemical reactions but also as a signal to transmit information in living cells. To understand the mechanism of the heat-induced signaling, it is required to develop a technique for site-selective heating of cells. Protein molecular heaters have been developed by utilizing the rapid non-radiative relaxation of photoexcited heme. In this study, we examined the heating ability of 2-heme 4D2, a *de novo* protein containing two hemes, by observing the temperature rise of solvent water using Raman spectroscopy. Presence of two hemes in 2-heme 4D2 allows higher density of heme per volume and, thus, 2-heme 4D2 is expected to be a more efficient molecular heater than proteins containing a single heme.

Sample solutions containing 2-heme 4D2 were irradiated with CW light of 532 nm for the heating. Raman scattering was observed by CW light of 405 nm. Spectral changes in the OH stretching bands at 2800–3800 cm⁻¹ were observed, which were attributed to the temperature rise of the solvent water. Figure 1 shows the dependence of the temperature rise on pump laser power. These observations indicated that the temperature rise is almost proportional to the pump laser power and the temperature of water can be raised by 5.0 K upon 100 mW irradiation. **Keywords** : Photothermal conversion; Heme protein; Raman spectroscopy

熱は、細胞内において化学反応の駆動や情報伝達のシグナルとして働く。熱による情報伝達の機構を理解し制御するためには、細胞を部位選択的に加熱する技術が必要である。これまでに、光誘起されたヘムの高速な無輻射緩和を利用して、光エネルギーを熱エネルギーに変換する分子ヒーターの開発が行われてきた¹⁾。本研究では、2つのヘムを含む *de novo* タンパク質である 2-heme 4D2 に着目し、ラマン分光法を用いて水溶媒の温度上昇を観測した。2-heme 4D2 はタンパク質 1 分子に 2 つのヘムを含んでおり、体積当たりのヘム濃度を高くすることができるため、より高効率な分子ヒーターとして利用できることが期待される。

実験では、2-heme 4D2 を含む溶液に励起光として波長 532 nm の CW 光を照射し、波長 405 nm の CW 光でラマン散乱を観測した。2800–3800 cm⁻¹ の OH 伸縮振動バンドに変化が見られ、この変化は水の温度上昇に帰属できた。図 1 は、上昇温度の励起光出力依存性を示している。実験結果から、上昇温度は励起光出力にほぼ比例し、100 mW のポンプ光照射下では水溶媒の温度が 5.0 K 上昇することが明らかになった。

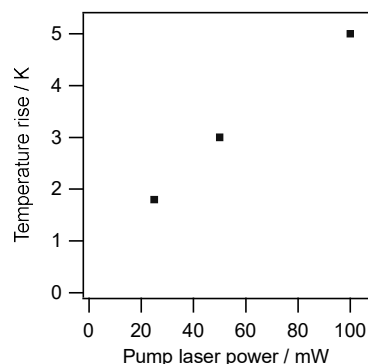


図 1. 上昇温度の励起光出力依存性

1) Y. Mizutani, M. Mizuno, *J. Chem. Phys.* **2022**, 157, 240901.

光誘起フォールディング反応ダイナミクスに対するクラウディング効果

(京都大学¹・徳島大学²・北海道大学³) ○藤原 圭梧¹・中曾根 祐介¹・中岡 育也¹・大田 帆香³・川越 聡一郎²・石森 浩一郎³・斎尾 智英²・寺嶋 正秀¹

Crowding effects on light-induced folding dynamics (¹Kyoto University, ²Tokushima University, ³Hokkaido University) ○Keigo Fujiwara,¹ Yusuke Nakasone,¹ Ikuya Nakaoka,¹ Honoka Ohta,³ Soichiro Kawagoe,² Koichiro Ishimori,³ Tomohide Saio,² Masahide Terazima¹

The intracellular environment is highly crowded with various macromolecules, leading to significant differences in protein behavior compared to dilute solutions. Therefore, it is necessary to carry out experiments in crowded environments to analyze biomolecular reactions occurring in the intercellular environment. Previously, we utilized the photoisomerization of azobenzene to optically control protein folding. In this study, we investigated the folding reaction in crowding environments using time-resolved transient grating (TG) spectroscopy. We found that significant changes in the TG signal under crowded conditions compared to dilute solutions. Notably, within the Ficoll70-crowded environment, we observed that the unfolding state exhibits a larger diffusion coefficient than the folding state, indicating that the unfolded state becomes more compact due to the size-excluded volume effect. Our findings unveiled alterations in molecular shape within crowded environments, with significant variations dependent on the type of crowding agent employed. We also discuss the crowding effect on kinetic parameters of folding reaction.

Keywords : *Transient Grating method; Crowding effects, AzoGB1, Protein folding*

生体内は様々な分子が混在するクラウディング環境であり、タンパク質の挙動も希薄溶液中とは大きく異なると考えられている。そのため生体内で実際に起こっている反応の解析にはクラウディング環境を模倣した溶液中での実験が必要である。本研究で取り上げる AzoGB1 は、G タンパク質 B1 ドメインのヘリックス構造にアゾベンゼンを導入した人工タンパク質であり、アゾベンゼンの光異性化反応を利用して、高次構造の形成・崩壊を光可逆的に制御できる。これまでに過渡回折格子 (TG) 法を用いた解析により、タンパク質のフォールディング反応が光励起後ミリ秒の時間スケールで起こることを明らかにした。本研究ではこのフォールディング反応に対するクラウディング効果を調べるために、高分子 (PEG200, PEG6000, Ficoll70 など) を高濃度に溶かした溶液中での反応解析を行った。その結果、TG 信号の強度や形が希薄バッファー中と比較して大きく変化することがわかった。特に、多糖である Ficoll70 をクラウディング剤として用いた環境下では、アンフォールド状態がフォールド状態よりも拡散係数が大きいことがわかった。これは希薄バッファー中とは逆の挙動であり、その要因として排除体積効果によりアンフォールド状態の分子形状がコンパクトになった可能性を考えている。本会では、こうした分子形状に対するクラウディング効果に加えて、速度論的解析の結果も併せて議論する。

光センサータンパク質 OCP とその制御タンパク質 FRP の相互作用ダイナミクス

(京大院理¹・学習院大理²) ○渡嘉敷 直志¹・大畑 貴聖¹・床次 俊郎²・中曽根 祐介¹・寺嶋 正秀¹

Interaction dynamics between blue-green light sensor protein OCP and its regulation protein FRP (¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Graduate School of Science, Gakushuin University) ○Tadayuki Tokashiki¹, Takatoshi Ohata,¹ Shunrou Tokonami², Yusuke Nakasone¹, Masahide Terazima¹

Orange Carotenoid Protein (OCP) is a blue-green light sensor protein in cyanobacteria, and it is involved in the non-photochemical quenching of photosystems. Previously, we have elucidated that photoexcitation of OCP leads to structural change and dimerization using the time-resolved transient grating (TG) method. In this study, to gain a deeper understanding of the signaling mechanisms, we purified the protein FRP, which is known to downregulate OCP activity, and investigated the intermolecular interaction dynamics between FRP and OCP upon photoexcitation. The intensity of the TG signal is significantly increased by the presence of FRP (Fig. 1), representing the light-dependent interaction with FRP. Furthermore, from the grating wavenumber dependence of the TG signal (Fig. 2), we revealed the transient formation the hetero-complex of OCP with FRP in a time-resolved manner.

Keywords : Transient Grating method, Orange Carotenoid Protein, Light Sensor Protein, Downstream protein, Intermolecular interaction dynamics

オレンジカロテノイドタンパク質 OCP はシアノバクテリアが持つ青緑色光センサータンパク質で、光化学系 II の消光的防御作用に関わる。我々はこれまでに OCP が光励起により分子内の構造変化後に二量体を形成するという反応を時間分解で明らかにした。本研究では、OCP の活性を抑制することで知られるタンパク質 FRP に注目し、OCP との分子間相互作用を調べた。OCP は光励起により光状態となったのちに、自発的に暗状態へと戻るが、FRP 存在下ではその暗回復速度が非常に速くなることが知られている。今回我々はその分子間相互作用ダイナミクスを過渡回折格子法(TG法)により調べた。まず、OCP のみのときと比べて FRP が存在することで分子拡散信号の強度が顕著に増大することがわかった(Fig.1)。これは、FRP 存在下では、より大きな拡散係数変化が起こっていることを意味し、OCP と FRP の複合体形成を示唆する。さらに、その反応ダイナミクスを調べるために TG 信号の格子波数依存性を調べたところ(Fig.2)、OCP の構造変化に続いて、FRP と過渡的な複合体を形成することを時間分解で明らかにした。

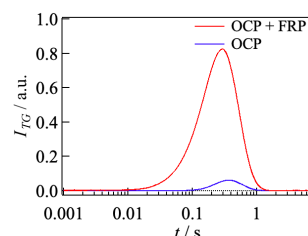


Fig. 1 TG signals of OCP and OCP-FRP (Normalized by concentration of OCP)

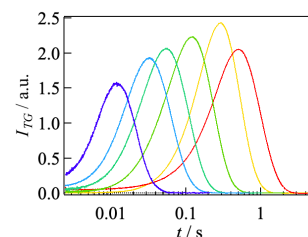


Fig. 2 Grating wavenumber dependence of TG signals

RAFT 剤の置換基が光重合開始ラジカルとの反応に及ぼす影響の検証

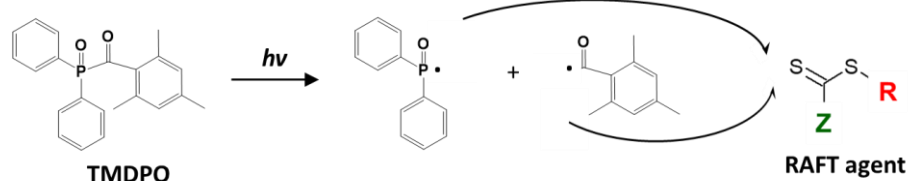
(京都工繊大 分子化学) ○三宅 祐輔・岩見 崇大・田鍋 果歩・金折 賢二

Verification of the effect of substituents in RAFT agents on their reaction with photo-initiated radicals (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Yusuke Miyake, Takahiro Iwami, Kaho Tanabe, Kenji Kanaori

Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, a type of living radical polymerization, enables simple and precise polymer design and reaction control only by adding a RAFT agent. Self-assembly formation under control of temperature further could expand the design of functional polymers, and the use of photoinduced initiation reactions is required. In this study, we focused on the photo-polymerization initiator diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TMDPO), which has been reported to realize efficient and relatively highly controllable polymerization. Reaction mechanism and reactivity between the radicals generated from TMDPO and RAFT agents with different structural characteristics were evaluated using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, and the possibility of side reactions in the use of TMDPO were discussed. The structure of the reaction intermediate radical species observed by ESR spectroscopy differed depending on the structure of the RAFT agents. Furthermore, the reactivity between benzoyl radicals and RAFT agents showed particularly significant differences depending on the structure of the RAFT agents. They suggested the influence of the structural characteristics of the RAFT agent on side reactions.

Keywords : Photo-initiator; RAFT agent; ESR spectroscopy; Radical reaction mechanism

リビングラジカル重合法の一種である可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合法は RAFT 剤添加により簡易かつ精密な高分子設計と反応制御を実現する。自己集合体形成は更なる機能性ポリマーのデザイン性を更に広げるが、温度コントロールが重要となり、光誘起開始反応の利用が求められる。¹⁾ 本研究では効率的かつ比較的制御性の高い重合の実現例が報告される光重合開始剤 Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine Oxide (TMDPO)に着目した。開始剤より生じるラジカルと、構造的特徴の異なる RAFT 剤との反応性および反応機構について、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法により評価し、TMDPO 利用における副反応の可能性および RAFT 剤の構造的特徴との相関性の検証を行った。ESR 分光法により観測された反応中間体ラジカル種の構造と、TMDPO より生じるベンゾイルラジカルとの反応性において特に顕著な差が見られ、RAFT 剤の構造的特徴が副反応に及ぼす影響が示唆された。



1) J. Tan, J. He, X. Li, Q. Xu, C. Huang, D. Liu, L. Zhang, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 6853.

ベンゼンを中心としたカルバゾールオリゴマーの励起状態ダイナミクス

(愛媛大院理工¹・愛媛大ADRES²) ○木村悠雅¹・齋藤竜太¹・森重樹²・宇野英満¹・高瀬雅祥¹・石橋千英¹

Excited-state dynamics of benzene-centered carbazole oligomers

(¹Ehime Univ.; ²ADRES Ehime Univ.) ○Kimura Yuga,¹ Saito Ryuta,¹ Mori Shigeki,² Uno Hidemitsu,¹ Takase Masayoshi,¹ Ishibashi Yukihide¹

In this study, we synthesized a benzene-centered carbazole hexamer (**Bz-6Cz**) and performed steady-state absorption/fluorescence and ultrafast time-resolved spectroscopies. As a result, the absorption spectrum showed a new absorption band from 360 nm to 400 nm due to the mutual interaction between neighboring carbazole groups in addition to the absorption of phenylcarbazole. This interaction induced the broadening and the red-shift of fluorescence. The transient absorption spectroscopy revealed that the absorption band due to the carbazole cation with a peak at 825 nm was observed just after the excitation. In the presentation, we will detail the excited-state dynamics of **Bz-6Cz** and compare it with those of benzene-centered carbazole oligomers having different numbers of carbazole groups.

Keywords : Excited-state dynamics; Toroidal molecular arrangement; Femtosecond transient absorption spectroscopy

本研究では、Fig. (a)に示すベンゼンを中心としその周囲にカルバゾール基が6つ配置した化合物(**Bz-6Cz**)を合成し、定常吸収・蛍光分光および超高速時間分解分光法を用いてジクロロメタン溶液中における **Bz-6Cz** の励起状態ダイナミクスを調べた。その結果、吸収スペクトルにおいてフェニルカルバゾール(**Bz-1Cz**)の吸収帯に加え、360 nm から 400 nm においてカルバゾール基が集積したことによる新たな吸収帯が観測された(Fig. (b))。蛍光スペクトルは、その相互作用によってブロードになり、レッドシフトした。また過渡吸収分光測定により、励起直後に **Bz-1Cz** には観測されなかった 825 nm 付近のカルバゾールカチオンの吸収信号が現れることが分かった(Fig. (c))。またベンゼンを中心としその周囲のカルバゾール基が3つ以上隣接した化合物(**Bz-nCz**, n=3~5)では、励起直後にカルバゾールカチオンの吸収信号が観測された。つまり、カルバゾールカチオンの生成には、カルバゾール基の集積が影響していることが示唆された。発表では、**Bz-nCz** (n=1~5)の結果を含め、**Bz-6Cz** の励起状態緩和過程を詳細に議論する。

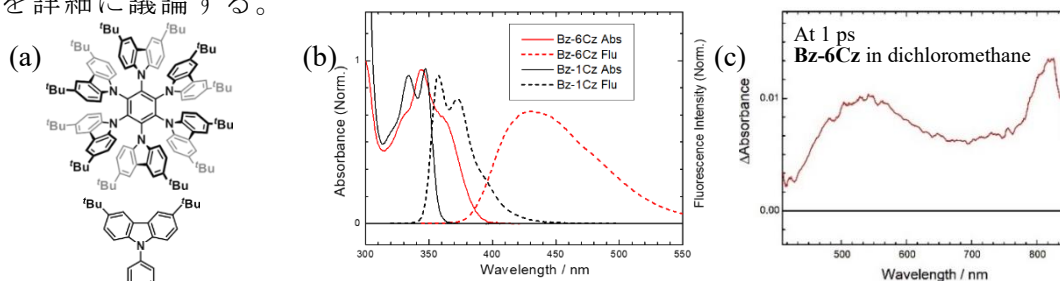


Fig. (a)Molecular structure of **Bz-6Cz** (above) and **Bz-1Cz** (below). (b)Steady-state absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra of **Bz-6Cz** (red) and **Bz-1Cz** (black). (c)Transient absorption spectrum of **Bz-6Cz** at 1 ps after the excitation (375 nm exc. and 150 fs FWHM).