

Academic Program [Oral A] | 03. Physical Chemistry -Structure- : Oral A

📅 Thu. Mar 27, 2025 1:00 PM - 3:40 PM JST | Thu. Mar 27, 2025 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏛️
[[C]C204(C204, Bldg. 2, Area 2 [2F])

[[C]C204-2pm] 03. Physical Chemistry -Structure-

Chair: Syoji Ito, Ryo Takahata, Akira Sakamoto

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[[C]C204-2pm-01]

Photoreactions of the C₂H₄-SO₂ complex in a low-temperature matrix (III): A computational investigation

○Fumiyuki Ito^{1,2}, Jun Miyazaki² (1. AIST, 2. TDU)

🇬🇧 English

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[[C]C204-2pm-02]

Observation of spin-orbit splitting in gold/silver superatoms by gas-phase photoelectron spectroscopy

○Shun Ito¹, Shun Ito¹, Tatsuya Tsukuda¹ (1. The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[[C]C204-2pm-03]

Photoelectron spectroscopy of thiolate-protected gold cluster anions formed by matrix-assisted laser desorption/ionization

○Komei Akazawa¹, Shun Ito¹, Kiichirou Koyasu¹, Tatsuya Tsukuda¹ (1. The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[[C]C204-2pm-04]

Characterization of atomic miscibility in sub-nano alloy clusters using a scanning transmission electron microscope I

○Kohsei Yamada¹, Noa Naiki¹, Yuji Akada, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[[C]C204-2pm-05]

Characterization of atomic miscibility in sub-nano alloy clusters using a scanning transmission electron microscope II

○Noa Naiki¹, Kohsei Yamada¹, Yuji Akada, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[[C]C204-2pm-06]

Thermodynamic characterization of sub-nanoparticles by *in-situ* heating using STEM

○Toshiki Tokuda¹, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo)

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[[C]C204-2pm-07]

Dye-quencher pair screening toward efficient photochemically induced dynamic nuclear polarization

○Toshiteru Tada^{1,2}, Shimajiri Takuya^{1,2}, Koki Nishimura^{1,2}, Naoto Matsumoto^{1,2}, Nobuhiro Yanai^{1,2,3} (1. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. Sci., The Univ. of Tokyo, 3. CREST, JST)

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[C]C204-2pm-08]

Dynamic structure of cumene studied by variable-pressure ¹H NMR

○Yasuto Noda¹, Tsubasa Ohta¹, Kazuyuki Takeda¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[[C]C204-2pm-09]

High resolution solid-state ¹⁴N NMR of magnetically and triaxially oriented microcrystals

○Tomoya Kamide¹, Yasuto Noda¹, Kazuyuki Takeda¹ (1. Division of Chemistry, Graduate school of Science, Kyoto University)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[[C]C204-2pm-10]

Comparison of heme pocket structures of hemoglobinV and those of oxygen-binding heme proteins based on resonance Raman spectra

○Sawa Tanaka¹, Ishikawa Haruto², Iritani Yu², Urui Taito², Mizutani Yasuhisa² (1. Faculty of Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Osaka University)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[[C]C204-2pm-11]

Recognition of Amino Acid Chirality by Tyrosine Hydroxylase observed by UV-Visible Absorption and Resonance Raman Spectroscopy

○Yukina Onoduka¹, Ishikawa Haruto¹, Iritani Yu¹, Mizutani Yasuhisa¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[[C]C204-2pm-12]

Intermolecular Dynamics of Deep Eutectic Solvent Reline: Temperature Dependence

○Hideaki Shirota¹, Maharoo Koyakkat¹ (1. Chiba University)

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[[C]C204-2pm-13]

Solid-state vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy using the sand grained window plate method : time variation of amino acid spectra and their analysis

○Ryo Ochiai¹, Miyu Imota¹, Rintaro Shimada¹, Akira Sakamoto¹ (1. Dep. of Chem. & Bio. Sci., Col. of Sci. and Eng., Aoyama Gakuin Univ.)

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[[C]C204-2pm-14]

Time-resolved infrared absorption spectroscopy of aggregation-induced emission molecule 2amBF₂ in the solid state

○Yuha Ishiyama¹, Rintaro Shimada¹, Yushi Fujimoto², Fuyuki Ito^{2,3}, Akira Sakamoto¹ (1. Dep. of Chem. & Bio. Sci., Col. of Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ., 2. Grad. Sch. of Sci. & Tech., Shinshu Univ., 3. Inst. of Edu., Shinshu Univ.)

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[[C]C204-2pm-15]

Research on Thermal Phase Transition Dynamics of Perfluoroalkanes using Infrared Spectroscopy

○Taisuke Araki¹, Tomoya Onuki¹, Nobutaka Shioya¹, Takeshi Hasegawa¹ (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University)

C₂H₄-SO₂ 錯体の低温マトリックス環境下での光化学反応

(3) 計算化学的検討

(産総研¹、東京電機大学²) ○伊藤文之^{1,2}、宮崎淳²

Photoreactions of the C₂H₄—SO₂ complex in a low-temperature matrix (II): A pursuit of reaction pathways (¹AIST, ²Tokyo Denki University) ○Fumiyuki Ito,^{1,2} Jun Miyazaki²

In the last conference we explored the reaction pathways of C₂H₄—SO₂ complex following UV excitation via S₁-S₀ transition (250-300 nm) by using density functional calculations. We will present preliminary results on a dynamical aspect of this reaction obtained computationally. *Keywords* : Matrix-isolation; density functional theory; infrared spectroscopy; T₁ state

我々は一昨年・昨年の本学会で、低温 Ar マトリックス中におけるエチレン C₂H₄ と二酸化硫黄 SO₂ の光誘起反応生成物の赤外分光と、密度汎関数法による同定について発表した¹⁾³⁾。本研究では、光励起に伴い SO₂ が項間交差により S₁→T₁ 緩和を行ってから C₂H₄ と反応するという仮定の下、T₁ ポテンシャル曲面上での錯体の挙動を非経験的分子動力学計算により検討したので、その予備的な結果について発表する。

先ず B3LYP-D₃/6-31+G(d)レベルで S₀ 状態における C₂H₄—SO₂ 錯体の構造最適化を行った。Frank-Condon 状態を初期構造として、同錯体の T₁ 状態での時間発展を Gaussian (09 および 16) の BOMD・ADMP を用い 1ps 程度追跡した。30K に仮定した初期運動量分布から 10 本程度のトラジェクトリーを得た結果、ほぼ全ての場合において単一の構造 (図 1) に収束することがわかった。この構造は、我々が先に同定した反応生成物 (図 2) の T₁ 状態と同一である。反応経路におけるポテンシャルエネルギー変化 (図 3) は、この反応チャンネルが barrier-less であることを示している。詳細は当日発表する。



図 1

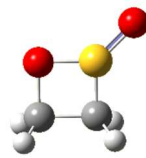
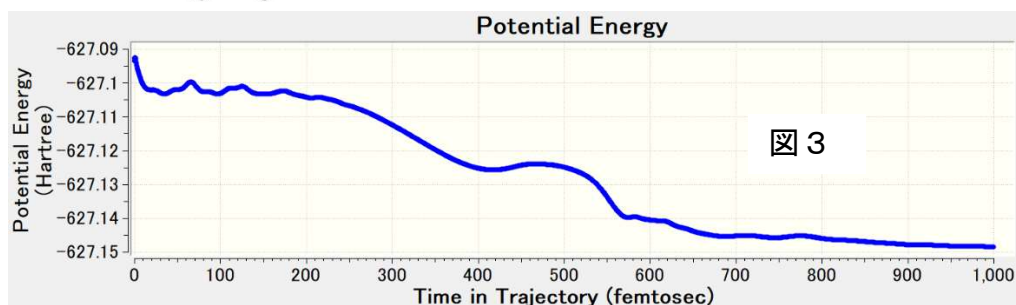


図 2



- 1) 日本化学会第 103 春季年会、K201-4am-01. 2) 日本化学会第 104 春季年会、A1452-3pm-01. 3) Takahashi *et al.*, *Molecules* **29**, 5362 (2024).

Observation of spin-orbit splitting in gold/silver superatoms by gas-phase photoelectron spectroscopy

(Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Shun Ito, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda

Keywords: Cluster, metal, Superatomic orbitals, two-component density functional theory, gas-phase spectroscopy

Spin-orbit coupling (SOC) is known to play an important role in thiolate-protected gold clusters.¹ For example, it has been theoretically predicted that superatomic 1P orbitals of $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ (Figure 1a), in which an icosahedral Au_{13} superatomic core is passivated by $\text{Au}_2(\text{SR})_3$ units, are split into $1P_{1/2}$ and $1P_{3/2}$ by SOC. The purpose of this study is to reveal what structural factors cause the SO splitting of the 1P orbitals of ligand-protected Au_{13} superatoms. To better understand the impact of gold as a heavy element, single Au atom-doped Ag clusters were studied in addition to Au clusters by anion photoelectron spectroscopy (PES)² and two-component density functional theory (2c-DFT) calculations. Specifically, we evaluated the energy levels of the 1P orbitals of $[\text{Au}_{25}(\text{SC8})_{18}]^-$ (SC8 = SC_8H_{17} ; denoted as Au_{25}^-), $[\text{Ag}_{25}(\text{DMBT})_{18}]^-$ (DMBT = 2,4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S}$; Ag_{25}^-), and $[\text{AuAg}_{24}(\text{DMBT})_{18}]^-$ (AuAg_{24}^-) (Figure 1a). The SO splitting of 1P orbitals was clearly observed by using a home-built PE spectrometer equipped with a newly designed liquid nitrogen-cooled ion trap. Low temperature PES showed that the 1P orbitals of AuAg_{24}^- split into two, to the same extent as those of Au_{25}^- , while those of Ag_{25}^- did not (Figure 1b). The 2c-DFT calculation well reproduced the SO splitting in the PE spectra, and the origin of the large SO splitting in AuAg_{24}^- was explained by the symmetry-dictated coupling³ between triply degenerated 1P orbitals formed by the Ag_{12} shell and an SO-split 6p orbital of the central Au atom. 2c-DFT calculation of putative regioisomers of AuAg_{24}^- revealed that the “central” doping of an Au atom is crucial for the SO splitting of 1P orbitals.

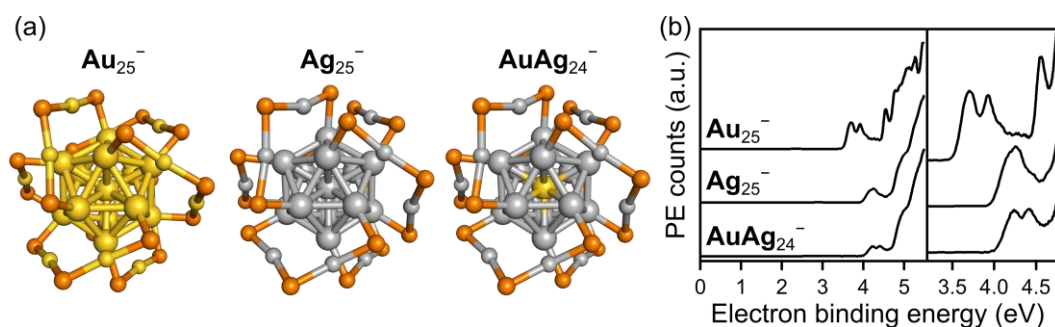


Figure 1. (a) Geometric structures and (b) low-temperature PE spectra of thiolate-protected superatoms.

1) A. Muñoz-Castro et al. *Chem. Phys. Rev.* **2023**, 4, 021313. 2) S. Ito et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 5049. 3) F. Alkan et al. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 9516.

Anion photoelectron spectroscopy of thiolate-protected gold cluster anions formed by matrix-assisted laser desorption/ionization

(Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Komei Akazawa, Shun Ito, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda

Keywords: Cluster; Metal; Matrix-assisted Laser Desorption/ionization; Gas Phase Spectroscopy, DCTB

Gold clusters protected by ligands or stabilized by polymers have attracted increasing attention due to their unique properties that differ from those of the bulk gold. Recently, we have successfully isolated the chemically synthesized Au clusters in vacuum by electrospray ionization (ESI) method and probed their superatomic electronic structures by anion photoelectron spectroscopy (PES).¹ However, the ESI-PES measurements have been limited to ligand-protected Au clusters which are originally negatively charged. In this study, we aim to extend the applicability of PES to neutral clusters and polymer-stabilized clusters, by incorporating a home-built matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) source into the PES apparatus (Figure 1). The newly designed MALDI source consists of a movable sample plate and an accelerating electrode that also serves as an ion lens. The solid sample of a representative gold cluster, $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$, was ionized by the MALDI method by using DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) as a matrix.² The PE spectrum of $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ generated by the MALDI agreed well with that generated by the ESI. The PE spectrum of $[\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}]^-$, generated by the MALDI process from neutral $[\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}]^0$, will also be presented.

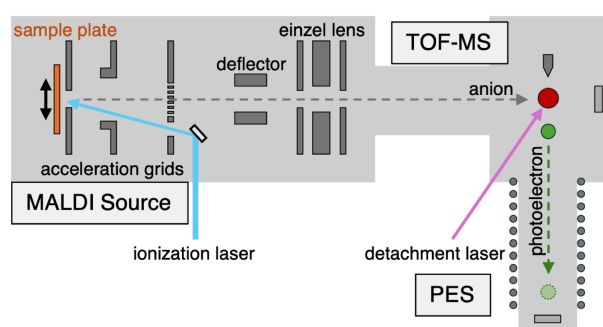


Figure 1. Schematic view of the MALDI-PES.

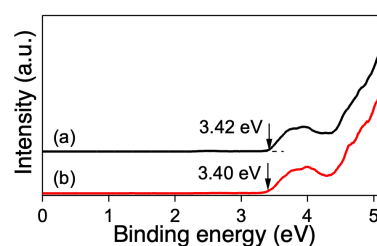


Figure 2. PE spectra of $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ generated by (a) ESI and (b) MALDI.

- 1) S. Ito, Y. Tasaka, K. Nakamura, Y. Fujiwara, K. Hirata, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 5049.
- 2) A. Dass, A. Stevenson, G. R. Dubay, J. B. Tracy, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5940.

走査型透過電子顕微鏡を用いたサブナノ合金クラスターにおける原子相溶性評価 I

(科学大化生研¹) ○山田 航誠¹、内木 乃亜¹、赤田 雄治、吉田 将隆¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹

Characterization of atomic miscibility in sub-nano alloy clusters using a scanning transmission electron microscope I. (1. Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○Kohsei Yamada¹, Noa Naiki¹, Yuji Akada, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹

Sub-nanoclusters (~1 nm or smaller) exhibit extraordinary miscibility, even in systems like phase-separating alloys or metal-oxide combinations. Using ADF-STEM, we observed their internal structures and atomic dynamics and developed a sub-nanoscale miscibility evaluation method focusing on heteroatomic bonding. This enabled the creation of miscibility state diagrams based on atomic composition and configuration. We present diagrams for several binary alloy sub-nanoclusters and discuss their characteristics.

Keywords : *binary alloy, Scanning Transmission Electron Microscope, elemental miscibility, alloy cluster, image analysis*

粒径 1 nm 程度やそれ以下のサブナノクラスターにおいて、バルクやナノ粒子では相分離してしまう合金や、金属と酸化物のような組み合わせにおいても均一に混ざり合う超相溶性が発現することが近年見出されている^{1,2)}。その内部構造や原子動態を、環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (ADF-STEM) を用いて直接観察し、画像解析により異種原子間結合に着目したサブナノスケールでの元素相溶性評価法を開発したので報告する。得られた結果をもとに、構成原子数・組成に応じた相溶状態を可視化したサブナノスケールにおける相溶性状態図を作成することができる (Fig. 1)。本発表では複数の二元系合金サブナノクラスターについて相溶性状態図を作成し、それぞれの特徴について議論する。

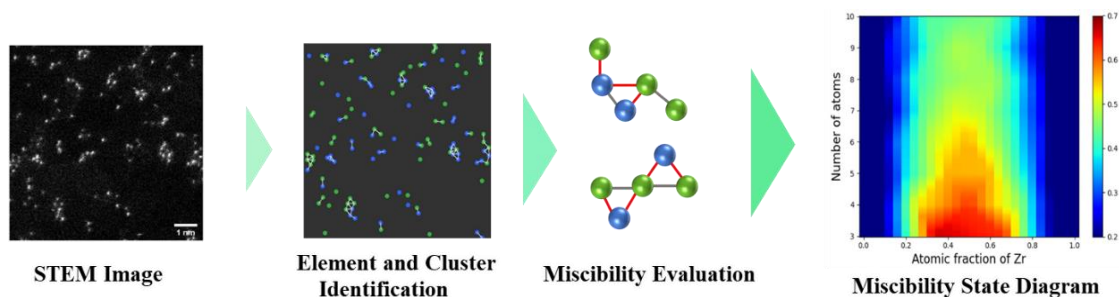


Fig.1 Process for evaluating inter-atomic

- 1) Dynamic hetero-metallic bondings visualized by sequential atom imaging, M. Inazu, Y. Akada, T. Imaoka, Y. Hayashi, C. Takashima, H. Nakai, K. Yamamoto, *Nature Commun.* 2022, 13, 2968.
- 2) Alloying at a Subnanoscale Maximizes the Synergistic Effect on the Electrocatalytic Hydrogen Evolution, Q. Zou, Y. Akada, A. Kuzume, M. Yoshida, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202209675.

走査型透過電子顕微鏡を用いたサブナノ合金クラスターにおける原子相溶性評価 II

○内木乃亜¹, 山田航生¹, 赤田雄治, 吉田将隆¹, 今岡享稔¹, 山元公寿¹ (1. 科学大化生研)

Characterization of atomic miscibility in sub-nano alloy clusters using a scanning transmission electron microscope II. (1. Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○Noa Naiki¹, Kohsei Yamada¹, Yuji Akada, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹

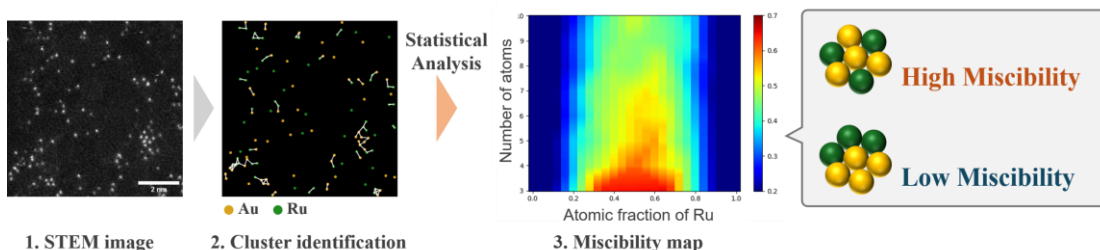
Keywords : binary alloy, scanning transmission electron microscope, elemental miscibility, alloy cluster, image analysis

Alloy sub-nano clusters are expected to form homogeneous mixtures even with combinations of metallic elements that are phase-separated in bulk or nanoparticles. However, the mechanism by which the elements mix within them is not well understood, because local structural analysis and elemental analysis are difficult in the sub-nanoscale due to characteristics such as amorphous structures and dynamic structural changes.

In this study, we directly observe the atomic coordinate structure of sub-nano alloy clusters using an annular dark-field scanning transmission electron microscope (ADF-STEM) with atomic resolution. By analyzing these images, miscibility is calculated based on the number of bonds within the cluster. Using this method, we develop a miscibility map categorized composition and atomicity. We report on the similarities and differences in the elemental miscibility of the binary alloy sub-nanoparticles by comparing miscibility maps.

原子数が数個から数十個程度の合金サブナノクラスターは、バルクやナノ粒子で相分離する元素同士でも均一に混ざり合うことが期待されている。しかし、サブナノ領域では非晶性や動的構造変化といった特性から局所的な構造解析や元素分析が困難であり、内部で元素が混ざり合うメカニズムは解明されていない。

本研究では、原子分解能を持つ環状暗視野走査型透過電子顕微鏡(ADF-STEM)を用いて原子動態の直接観察を行い、合金サブナノクラスターの構造データを収集する。構造の結合数に基づいて相溶性評価を行い、構成原子数・組成に応じて相溶状態を可視化することで相溶性マップを開発した。本発表では、相溶性マップの比較で得られたサブナノ領域における元素間の相溶性について、元素種ごとの共通点と相違点を報告する。



(Figure) Schematic representation of the procedure for a miscibility map, with the vertical axis showing the number of atoms in a cluster and the horizontal axis showing composition.

走査型透過電子顕微鏡を用いた *in-situ* 加熱によるサブナノ粒子の熱力学特性解析

(科学大化生研¹) ○徳田隼己¹・吉田将隆¹・今岡享稔¹・山元公寿¹

Thermodynamics characterization of subnanoparticles by *in-situ* heating using STEM

(¹Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○Toshiki Tokuda¹, Masataka Yoshida¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹

Metal subnanoparticles, composed of several to several dozen metal atoms, have been considered incapable of forming stable crystalline structures, leading to the belief that their structures dynamically fluctuate. Recent advancements in the temporal and spatial resolution of electron microscopy have enabled the direct observation of these atomic motions. By investigating how the dynamic structures and their distributions change with temperature, it is expected that the thermodynamics governing these particles can be elucidated. In this study, Au₃ clusters were directly observed under *in-situ* heating during electron microscopy to analyze the temperature-dependent changes in structural distributions.

Gold atoms were deposited onto graphene using the arc plasma deposition method to prepare samples. Subnanoparticles supported on graphene were observed using a scanning transmission electron microscope (STEM), and structural data were extracted from the obtained videos. The analysis revealed that Au₃ clusters predominantly adopt a structure with a maximum bond angle of 60° (Fig. 1A), and the proportion of this structure increases at higher temperatures (Fig. 1B).
Keywords : STEM; Subnanoparticles; Au cluster; Temperature effect; Dynamic structure

数個から数十個の金属原子から構成される金属サブナノ粒子は安定な結晶構造を取ることができないので、その構造は動的に変化すると考えられてきた。近年、電子顕微鏡の時間・空間分解能の向上により、この原子の動きを直接観察できるようになった。この動的構造とその分布が温度によりどのように変化するかを調査することにより、その熱力学を解明することができると期待される。本研究では、Au₃を *in-situ* 加熱しながら電子顕微鏡で直接観察し、温度ごとの構造分布の変化を調べた。

グラフェン上にアークプラズマ蒸着法で金原子を蒸着したものをサンプルとして、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて、グラフェンに担持されたサブナノ粒子を観察し、取得した動画から構造データを抽出した。解析の結果、金三原子クラスターは最大結合角 60° の構造を最も取りやすいこと (Fig.1A)、また高温ほどこの構造の割合が増加すること (Fig.1B) が明らかになった。

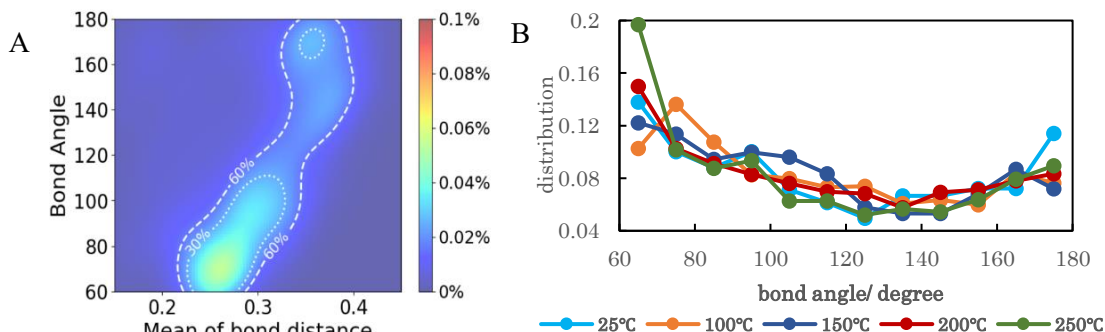


Fig.1 (A) Au₃ cluster structure distribution, (B) Bond angle distribution of Au₃ by temperature

効率的な光誘起超核偏極に向けた色素－消光剤ペアのスクリーニング

(九大院工¹・東大院理²・CREST, JST³) ○多田 利輝^{1,2}・島尻 拓哉^{1,2}・西村 亘生^{1,2}・松本 尚士^{1,2}・楊井 伸浩^{1,2,3}

Dye-quencher pair screening toward efficient photochemically induced dynamic nuclear polarization (¹*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Science, The University of Tokyo*, ³*CREST, JST*) ○Toshiteru Tada,^{1,2} Takuya Shimajiri,^{1,2} Koki Nishimura,^{1,2} Naoto Matsumoto,^{1,2} Nobuhiro Yanai^{1,2,3}

Photo-chemically induced dynamic nuclear polarization (photo-CIDNP) is a method to hyperpolarize nuclear spins driven by radical pair formation resulting from photoexcitation of a dye and subsequent electron transfer to a quencher. Thanks to its easy handling setup, this method has been widely adopted for various applications in the field of biology. On the other hand, issues remain with regard to the enhancement degree of nuclear polarization. Further improvement of sensitivity and expansion of target molecules are highly desired. In this study, we screened more than 500 combinations of a dye and a quencher to elucidate the molecules that efficiently hyperpolarize nuclear spins and their requirements.

In the plot of differences in the predicted g -values within radical pairs (Δg) obtained by DFT calculations against the experimental enhancement of the NMR signal (ε), the efficiency of photo-CIDNP was maximized at a certain Δg value depending on a dye (Fig. 1). Furthermore, the optimal values of Δg were affected by the diffusion rate of the molecules, which is related to the dissociation of the radical pair.

Keywords : photo-CIDNP, radical pair, electron transfer, NMR, spin chemistry

光化学誘起動的核偏極 (photo-CIDNP) は、色素の光励起と消光剤への電子移動を通じたラジカルペア生成により駆動される核偏極法であり、NMR や MRI の感度を光照射のみで向上させることができる。他の核偏極法と比較して、簡便であることから広く応用研究がなされている一方、その増強率には未だ課題があることから、効率よく photo-CIDNP を示す分子群の探索が求められる。本研究では、500 を超える色素と消光剤の組み合わせのスクリーニングにより、photo-CIDNP を効率的に起こす分子とその要件の解明を目指した。

DFT 計算で得られたラジカルペア間の g 値の差 (Δg) に対して、実験で得られた NMR シグナルの増強率 (ε) をプロットしたところ、photo-CIDNP の効率は用いる色素ごとに特定の条件で最大値を取った (Fig. 1)。さらに、 ε はラジカルペアの解離速度に相関する分子の拡散速度とも相関がみられた。

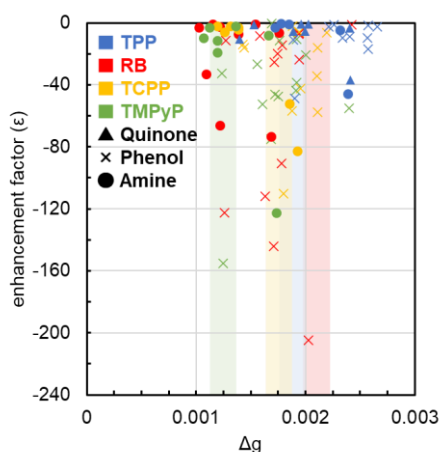


Figure 1. Plots of ε against Δg

圧力可変 ^1H NMR によるクメンの動的構造の解析

(京大院理¹) ○野田 泰斗¹・太田 翼¹・武田 和行¹

Dynamic structure of cumene studied by variable-pressure ^1H NMR (¹Graduate School of Science, Kyoto University) ○Yasuto Noda,¹ Tsubasa Ohta,¹ Kazuyuki Takeda¹

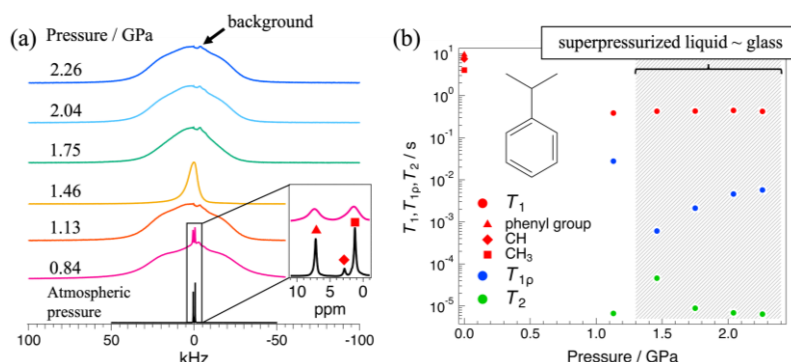
We analyze molecular dynamics in cumene under ultra-high pressure through ^1H NMR to gain insight into the glass-formation process. ^1H spectra and relaxation times of cumene, measured using an in-house probe capable of applying more than 2 GPa, revealed different rotational modes as varying the pressure across cumene's glass transition.

Keywords : Variable-pressure NMR; Dynamic structure; Cumene; Glass-forming liquid

ガラスのミクロスコピックな発現機構はいまだ明らかになっておらず、その謎を解明するための様々なアプローチが求められている。我々は、冷却ではなく加圧によりガラスを生成するアプローチからガラスの発現機構を解明することを目的に、2 GPa 超まで加圧できる超高圧 NMR プローブを開発し、ガラス形成液体であるクメンの ^1H NMR スペクトルと緩和時間を定温条件下で圧力を変化させながら測定し、ダイナミクスを考察した。

図(a)にクメンの ^1H NMR スペクトルの圧力依存性を示す。2.26 GPa から圧力を下げるにつれ徐々に線幅が細くなり、1.13 GPa で幅広化し 2.26 GPa と同様の線形となった。さらに圧力を 0.84 GPa まで下げると広幅の共鳴線とともに溶液 NMR の化学シフトに対応する細い2本のピークが現れた。このスペクトル変化は、2.26 GPa まで加圧されガラス状態となったクメンが減圧にともない過圧縮液体に変化し、1.13 GPa で結晶化し 0.84 GPa では固液共存状態になったためと考えられる。

図(b)に緩和時間の圧力変化を示す。過圧縮液体～ガラス領域では、減圧とともに $T_{1\rho}$ は滑らかに減少し、 T_2 は増大した。ガラス状態では並進運動が凍結していることを考えると、分子の回転運動が速くなりその相関時間が 10 μs のオーダーに近づいていることを示唆している。一方、この領域では T_1 は変化せず、その値は大気圧で得られた値より 1 桁程度小さかった。ここから、セグメント運動は凍結せず存在していると考えられる。また、1.4 GPa 付近での急激な $T_{1\rho}$ の上昇と T_2 の降下は分子全体の回転速度の低下を示しており、過圧縮液体から結晶への転移を裏付けている。



三軸磁気配向した微結晶の固体高分解能 ^{14}N NMR

(京都大学大学院 理学研究科 化学専攻¹) ○上出 友哉¹・野田 泰斗¹・武田 和行¹
 High resolution ^{14}N NMR of three-dimensional magnetically oriented microcrystals
 (¹*Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University*)○Tomoya Kamide,¹
 Yasuto Noda,¹ Kazuyuki Takeda¹

We report high-resolution solid-state ^{14}N NMR of magnetically and triaxially oriented microcrystals suspended in viscous liquid and applying a modulated rotating magnetic field, achieving high-sensitivity and high-resolution measurement of the quadrupolar nuclei, thereby overcoming the challenge in powder sample of line broadening and the low sensitivity caused by the quadrupolar interaction.

Keywords : Solid-state NMR; Nitrogen; Magnetic Orientation

固体 NMR スペクトルは異方的な核スピン相互作用を通じて構造情報を反映するが、粉末試料ではスペクトルの広幅化による感度低下や、複数サイトの共鳴線重なりが測定・解析の課題となる。微結晶を磁氣的に三軸配向させると、単結晶ライクな高分解能かつ高感度な NMR スペクトルが得られる。これまでに L-アラニンの三軸磁気配向微結晶の ^{13}C NMR が実証されている^[1]。我々はこの方策を ^{14}N NMR に拡張した^[2]。7 T の磁場下で磁気配向と ^{14}N NMR を行うための回転機構と NMR 共振回路を備えたプローブを自作し、粘性媒質に懸濁させた L アラニンの微結晶を磁気配向させ、単結晶ライクな ^{14}N NMR スペクトルの回転パターンを取得することに成功した(図)。

窒素は生化学や材料科学で重要な元素であり、 ^{14}N NMR は核周辺の電子状態や運動性についての知見が得られる。しかし、天然存在比の豊富な同位体である ^{14}N はスピン量子数が 1 であり四極子相互作用を有するため、異方性による共鳴線の広幅化は ^{13}C に比べて 2 桁以上の数 MHz に達する。粉末試料の ^{14}N NMR の直接観測はマジック角試料回転 (Magic Angle Spinning: MAS) 法でも難しく、 ^{14}N NMR はこれまで分析に十分活用されてこなかった。磁気配向微結晶を活用することで、高分解能・高感度な固体 ^{14}N NMR 測定が実現し、関連分野への応用拡大が期待される。

- [1] R. Kusumi, H. Kadoma, M. Wada, K. Takeda, T. Kimura, *Journal of Magnetic Resonance*, 309 (2019) 106618.
 [2] T. Kamide, Y. Noda, K. Takeda, *Solid State NMR*, **131** (2024) 101924.

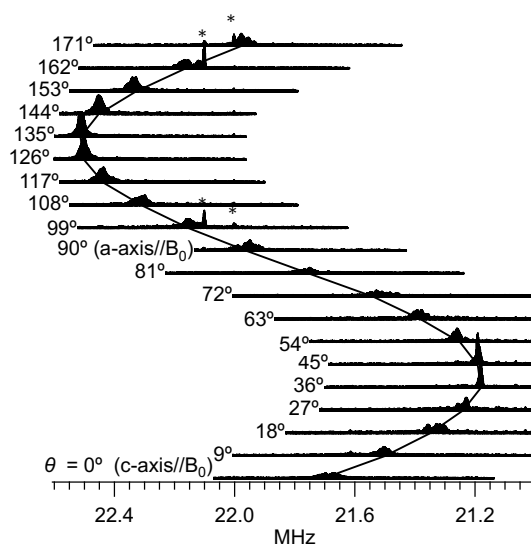


図. 磁場に対する傾き角 θ を変えて測定した L アラニン三軸磁気配向試料の ^{14}N NMR スペクトル。実線は各傾き角のピークの軌跡を示す。

共鳴ラマンスペクトルによる HbV と HbA、Mb のタンパク質内 ヘム周辺構造の比較

(阪大理¹・阪大院理²) ○田中 さわ¹・石川 春人²・入谷 悠²・潤井 泰斗²・水谷 泰久²
Comparison of Heme Pocket Structures of Hemoglobin V and Those of Oxygen-Binding Heme
Proteins based on Resonance Raman Spectra (¹*School of Science, Osaka University*, ²*Graduate
School of Science, Osaka University*) ○Sawa Tanaka,¹ Haruto Ishikawa,² Yu Iritani,² Taito
Urui,² Yasuhisa Mizutani²

The structure of the heme pocket in hemoglobin V (HbV), which is involved in blood of sea lamprey, was studied by measuring resonance Raman spectra of the heme group in the ligand-unbound and CO-bound forms. The Fe–CO stretching and Fe–proximal histidine stretching frequencies of HbV were observed at 495 and 213 cm⁻¹, respectively, both of which were lower than those of human hemoglobin (HbA) and horse myoglobin (Mb). These frequencies are known to be sensitive to the structure of heme pockets in heme proteins. The observed lower frequencies indicate that the heme pocket of HbV is more crowded both in the proximal and distal sides than those of HbA and Mb.

Keywords: *Resonance Raman spectroscopy; Heme protein*

HbV はヤツメウナギがもつ複数のヘモグロビンのなかで主となるタンパク質成分である。タンパク質中のヘムポケットの構造は、ヘムへのガス分子の親和性を決定する重要な因子である。そこで我々は、リガンド非結合形（デオキシ形）、一酸化炭素（CO）結合形のヘム周辺構造を、共鳴ラマン分光法を用いて調べた。そしてその結果をヒトヘモグロビン（HbA）やウマミオグロビン（Mb）と比較した。

HbV の CO 結合形について、Fe–CO 伸縮振動 [$\nu(\text{Fe–CO})$] バンドは 495 cm⁻¹ に観測された。この値は、HbA (505 cm⁻¹)、Mb (511 cm⁻¹) に比べて低かった。低い振動数は Fe–CO 結合軸がヘム平面の法線方向からずれていることを示しており、ずれは遠位側のヘムポケットが狭いためであると考えられる。遠位側ヘムポケットが狭いことで知られているヘムオキシゲナーゼ–ヘム複合体では、 $\nu(\text{Fe–CO})$ 振動数は 503 cm⁻¹ であるので¹⁾、HbV の遠位側ヘムポケットはさらに狭いことを示している。デオキシ形について、ヘム鉄とそれに配位したヒスチジン残基との間の伸縮振動 [$\nu(\text{Fe–His})$] は 213 cm⁻¹ に観測された。これは Mb (220 cm⁻¹) より低く、HbA (215 cm⁻¹) と同程度である。低い振動数は Fe–His 結合が弱いことを示しており、HbV のヘムポケットが近位側に歪みを持っていることを示唆している。以上の実験事実から、HbV のヘムポケットは他のガス分子結合ヘムタンパク質に比べて狭いという特徴を持つことが明らかになった。

1) Heme-Heme Oxygenase Complex: Structure and Properties of the Catalytic Site from Resonance Raman Scattering. S. Takahashi, J. Wang, D. L. Rousseau, K. Ishikawa, T. Yoshida, N. Takeuchi, M. Ikeda-Saito, *Biochemistry* **1994**, 33, 5531–5538.

紫外可視吸収および共鳴ラマン分光法によるチロシンヒドロキシラーゼのキラルアミノ酸認識の観測

(阪大理¹・阪大院理²) ○小野塚幸菜¹・石川春人²・入谷悠²・水谷泰久²

Recognition of Amino Acid Chirality by Tyrosine Hydroxylase observed by UV-Visible Absorption and Resonance Raman Spectroscopy (¹*School of Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Yukina Onoduka,¹ Haruto Ishikawa,² Yu Iritani,² Yasuhisa Mizutani²

The enzyme normally recognizes only L-amino acids and not their mirror isomers, D-amino acids. Tyrosine hydroxylase (TyrH) is a heme-dependent L-tyrosine (L-Tyr) hydroxylase. To investigate whether TyrH recognizes not only L-Tyr but also D-Tyr, we compared the state of heme in TyrH-Tyr complexes using UV-visible absorption and Resonance Raman spectroscopy. The results revealed that TyrH recognized D-Tyr as well as L-Tyr but in a different fashion. The interactions of D-Tyr with TyrH obtained by computations and the experimental results of the reaction of D-Tyr catalyzed by TyrH also suggested that TyrH recognized both L-Tyr and D-Tyr.

Keywords : *Resonance Raman spectroscopy; Chirality*

生体内酵素は通常、Lアミノ酸のみを認識し、その鏡像異性体であるDアミノ酸は認識しない。チロシンヒドロキシラーゼ (TyrH) は、ヘム依存性のL-チロシン (L-Tyr) 水酸化酵素である¹⁾。酵素中でヘムは基質結合ポケットの一部を構成する。本研究では、TyrHがL-Tyrだけではなく、D-Tyrも認識するのかどうか調べるために、L-TyrとD-Tyr添加時のヘムの状態を紫外可視吸収および共鳴ラマン分光法を用いて比較した。その結果、D-Tyr添加時の吸収スペクトルとラマンスペクトルは、基質を添加していない時とL-Tyr添加時のどちらのスペクトルとも異なっていた。特に、Tyrを添加していない時に比べてL-Tyr、D-Tyr添加時では、ヘムの側鎖ビニル基の伸縮振動バンド、ヘム骨格のC=C伸縮振動バンドの波数に明白な違いが見られた。これらの違いはアミノ酸としてL-フェニルアラニン、L-アルギニンを添加したときには見られなかったことから、L-Tyr、D-Tyrともに基質結合ポケットに結合し、ヘムと相互作用していることを反映していると考えられる。さらに、L-Tyr添加時とD-Tyr添加時の共鳴ラマンスペクトルでは、ヘム骨格のC=C伸縮振動バンドの波数に違いが見られた。このことから、TyrHはD-Tyrも認識するが、その相互作用様式はL-Tyrの場合とは異なっていると考えられる。安定構造の計算からも、D-TyrはL-Tyrと同様にTyrHの基質結合ポケットで安定にヘムと相互作用することがわかった。さらに、TyrHによる水酸化反応の実験から、TyrHはD-Tyrの水酸化反応も触媒できることがわかった。これらの結果も、TyrHがD-Tyrも認識するというを示唆していた。

1) Molecular Rationale for Partitioning between C-H and C-F Bond Activation in Heme-Dependent Tyrosine Hydroxylase. Y. Wang, I. Davis, I. Shin, H. Xu, and A. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4680-4693.

深共晶溶媒リラインの分子間ダイナミクス：温度依存性

(千葉大院理) ○城田 秀明・KOYAKKAT Maharoof

Intermolecular Dynamics of Deep Eutectic Solvent Reline: Temperature Dependence
(Graduate School of Science, Chiba University) ○Hideaki Shirota, Maharoof Koyakkat

Deep eutectic solvents are currently getting attention for their unique characteristics, such as less flammability, facile preparation, electrical conductivity, etc. The temperature dependence of the intermolecular dynamics, including intermolecular vibration and orientational relaxation, of one of the most typical deep eutectic solvents, reline, was investigated by femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopy and subpicosecond optical Kerr effect spectroscopy¹⁾. The low-frequency band attributed to the intermolecular vibrations of the Kerr spectrum of reline showed a redshift with increasing the temperature, while the orientational relaxation band exhibited a blue shift. The temperature dependence of the intermolecular vibrational band of reline is about two times larger than that of ionic liquids²⁾. The difference in the temperature dependence of the intermolecular vibrational band between reline and ionic liquids is coming from the difference in their major intermolecular interaction natures: hydrogen-bonding interaction and Coulombic interaction.

Keywords : Deep Eutectic Solvent, Reline, Dynamic Optical Kerr Effect Spectroscopy, Intermolecular Vibration, Temperature Dependence

深共晶溶媒は難燃性、調整の容易さ、導電性などのユニークな性質を有しているため、最近非常に注目を集めている。本研究では、典型的な深共晶溶媒の一つであるリラインの分子間ダイナミクス（分子間振動と集団的な配向緩和）の温度依存性をフェムト秒ラマン誘起カー効果分光とサブピコ秒光カー効果分光で検討した。温度の上昇に対して、リラインの分子間振動に由来するバンド（約 100 cm^{-1} ）は低振動数シフトし、配向緩和に由来するさらに低振動数のバンド（ $0.01\text{--}0.1\text{ cm}^{-1}$ ）は高振動数シフトした。リラインの分子間振動バンド（一次モーメント）の温度依存性は、イオン液体のもの²⁾よりもおよそ倍程度大きくなった。リラインとイオン液体の分子間振動バンドにおけるこの温度依存性の違いは、主要な分子間相互作用の性質の違い、すなわち水素結合相互作用とクーロン相互作用によるものと考えられる。

1) Temperature Dependence of Intermolecular Dynamics and Liquid Properties of Deep Eutectic Solvent, Reline. H. Shirota, M. Koyakkat, J. Rajbangshi, R. Biswas, *J. Phys. Chem. B*, in press.

2) Temperature-Dependent Features in Low-Frequency Spectra of Ionic Liquids. H. Shirota, S. Kakinuma, *Theoretical and Computational Approaches to Predicting Ionic Liquid Properties*, Joseph, A.; Mathew, S., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2021; pp 159–182.

砂目窓板法を用いた固体振動円二色性 (VCD) 分光：アミノ酸スペクトルの時間変化とその解析

(青学大理工¹) ○落合 涼¹・芋田 未侑¹・島田 林太郎¹・坂本 章¹

Solid-state vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy using the sand-grained window plate method: time variation of amino acid spectra and their analysis (¹*Dep. of Chem. & Bio. Sci., Col. of Sci. and Eng., Aoyama Gakuin Univ.*) ○Ryo Ochiai,¹ Miyu Imota,¹ Rintaro Shimada,¹ Akira Sakamoto¹

We have been working to establish the sand-grained CaF₂ window plate method as a new sampling technique for the solid-state VCD spectroscopy. In this research, we focused on the some amino acids whose VCD spectra did not show mirror images between D- and L-forms (enantiomers), in order to elucidate the cause of this dissymmetry. The VCD and IR spectra of arginine measured in a sample chamber purged with dry nitrogen showed a time variation over several tens of minutes (Fig. 1). When spectral variation reached to a steady state, the IR and VCD spectra of the enantiomers show the same spectral pattern and a mirror image (Fig. 2(a)), respectively. Interestingly, the VCD spectra did not coincide with those obtained using the conventional KBr tablet method (Fig. 2(b)), whereas the IR spectra did.

Keywords : *Vibrational circular dichroism (VCD); Sand-grained window plate method; Amino acid; Solid-state*

当研究室では新しい固体試料の VCD 測定法として、砂目を付けた CaF₂窓板に直接試料を挟む手法(砂目 CaF₂窓板法)に着目し、その有用性を固体アミノ酸で検証してきた。本研究では、鏡像異性体の VCD スペクトルが互いに正負逆の信号(ミラーイメージ)を示さなかった少数のアミノ酸について、その原因を解明し、砂目 CaF₂窓板法の有用性を実証することを目的とした。

乾燥窒素で置換した試料室で連続測定したアルギニンの VCD・IR スペクトルは数 10 分かけて時間変化を示した (Fig. 1)。定常に達した D 体と L 体の IR スペクトルは一致し、VCD スペクトルはミラーイメージを示した (Fig. 2(a))。大気中から乾燥窒素雰囲気下に移動した試料は同じ時間スケールで質量が約 20%減少したため、スペクトル変化は大気中で吸着した結晶水が乾燥窒素中で脱離するためと考えた。定常に達した IR スペクトルは、KBr 錠剤法で測定した結果とほぼ一致したが、VCD スペクトルは異なるパターンを示した (Fig. 2(b))。本結果は、KBr 錠剤法が試料のスペクトルに影響を与える可能性を示唆しており、KBr 錠剤法の代替として砂目 CaF₂窓板法の VCD 分光法に対する有用性を示している。

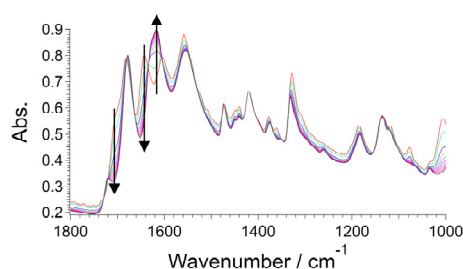


Fig. 1. Time-dependent IR spectra of L-arginine.

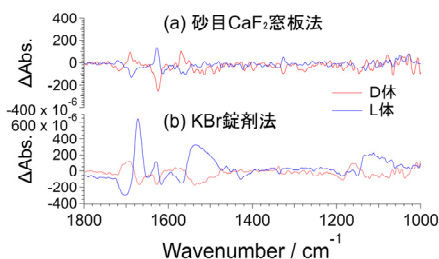


Fig. 2. VCD spectra of D-/L-arginine. Each spectrum was normalized to match the intensity of the corresponding IR spectrum.

凝集誘起発光分子 2amBF₂ の固体状態における時間分解赤外吸収分光

(青学大理工¹・信州大院総合理工²・信州大教育³) ○石山 結帆¹・島田 林太郎¹・藤本 悠史²・伊藤 冬樹^{2,3}・坂本 章¹

Time-resolved infrared absorption spectroscopy of aggregation-induced emission molecule 2amBF₂ in the solid state (¹*Dep. of Chem. & Bio. Sci., Col. of Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*, ²*Grad. Sch. of Sci. & Tech., Shinshu Univ.*, ³*Inst. of Edu., Shinshu Univ.*) ○Yuha Ishiyama,¹ Rintaro Shimada,¹ Yushi Fujimoto,² Fuyuki Ito,^{2,3} Akira Sakamoto¹

We have recently reported the quenching mechanism of an aggregation-induced emission molecule 2amBF₂ in solution¹⁾. In the present study, we observed time-resolved infrared (TRIR) spectra of 2amBF₂ in the solid state. The TRIR spectra of 2amBF₂ in polystyrene films (Fig. 1. upper) showed a strong positive transient band (1240 cm⁻¹), corresponding to the planar excited state observed in solution, and several bleaching bands of the ground state immediately after photoexcitation. These bands decayed over about 100 ps. Singular value decomposition analysis showed a single significant component. It is suggested that the emission is enhanced in the solid state of 2amBF₂ because the emissive planar structure is long-lived after photoexcitation and a direct radiative transition to the ground state mainly takes place.

Keywords: dibenzoylmethanoboron difluoride complex; aggregation-induced emission; excited state dynamics; time-resolved infrared spectroscopy

これまで、凝集誘起発光分子であるジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体誘導体 2amBF₂ の溶液中の消光メカニズムについて調べ、光励起された 2amBF₂ は、平面型から速やかに屈曲型へ構造変化することで、近傍の円錐交差を介して基底状態へ無輻射遷移する消光モデルを提案した¹⁾。本研究では固体状態の 2amBF₂ に時間分解赤外吸収 (TRIR) 分光を適用し、固体における発光メカニズムについて検討した。

ポリスチレン薄膜中の 2amBF₂ の TRIR スペクトル (Fig. 1.(上)) は励起直後に、溶液中で観測された平面型励起状態と対応する強い正の過渡バンド (1240 cm⁻¹) と、複数の基底状態の褪色バンドを示し、これらは約 100 ps かけて減衰した。特異値分解解析で有意な成分数は 1 つであり、固体中では励起直後に存在する平面型構造が維持され、直接基底状態に輻射遷移することで発光が増強されることが示唆された。本結果はこれまでに提案した 2amBF₂ の AIE メカニズムを裏付けるものである。

1) Yushi Fujimoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 32529.

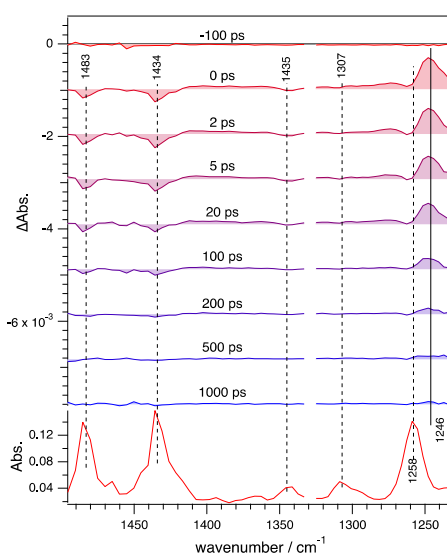


Fig. 1. Time-resolved (upper) and stationary (lower) infrared spectra of 2amBF₂ in polystyrene films.

赤外分光法によるパーフルオロアルカンの熱相転移のダイナミクス研究

(京大化研) ○荒木 泰介・大貫 友椰・塩谷 暢貴・長谷川 健

Research on Thermal Phase Transition Dynamics of Perfluoroalkanes using Infrared Spectroscopy (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Taisuke Araki, Tomoya Onuki, Nobutaka Shioya, Takeshi Hasegawa

Crystalline of perfluoroalkanes at ambient temperature exhibit the hexagonal molecular packing. To investigate the change of the molecular packing by heating, we recorded temperature-dependent infrared spectra on a series of perfluoroalkanes having different chain lengths. As a result, we have found that the change of the packing upon heating depends on the chain length.

Keywords : PFAS, Infrared spectroscopy, Heating measurement, Thermal phase transition dynamics

【序論】アルキル基 $-(CH_2)_n$ は、分子鎖同士が分散力によって凝集する性質をもっている¹。その凝集力は鎖長によって異なり、長鎖のアルキル基ほど分子間の凝集力が增大する傾向にある²。一方、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置き換わったパーフルオロアルキル (R_f) 基 $-(CF_2)_n$ の場合、アルキル基と同様に分子鎖同士が凝集する性質をもつが、この凝集構造は分子間の双極子相互作用に起因しており、ほかの化合物には真似のできない強固な2次元凝集構造を形成する^{1,3}。本研究では、 R_f 基に特徴的な凝集構造に着目し、鎖長の異なるパーフルオロアルカンを用いて、加熱による凝集構造の変化の鎖長依存性を調べた。

【実験手法】フーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光器に ATR 法を組み合わせ、粉末試料の測定を行った。鎖長の異なるパーフルオロアルカン ($n-C_nF_{2n+2}$; $n = 13, 14, 15, 20$) を 30°C から 70°C まで加熱し、スペクトルの変化を調べた。

【結果・考察】IR スペクトルの 1150 cm^{-1} 付近に現れる CF_2 対称伸縮 ($\nu_s CF_2$) 振動モードに由来するバンドは、凝集構造の変化を鋭敏に捉えられる⁴。そこで、温度に依存した IR スペクトルについて、 $\nu_s CF_2$ のバンドの波数位置を調べたところ、Fig. 1 に示すようなプロットが得られた。こうして、C13–C15 が加熱に伴って低波数へとシフトする一方で、C20 は高波数へとシフトすることがわかった。これは、C20 が加熱によって凝集構造の顕著な変化を引き起こすことを示しており、加熱による凝集構造の変化には、特異的な鎖長依存性があることを見出した。

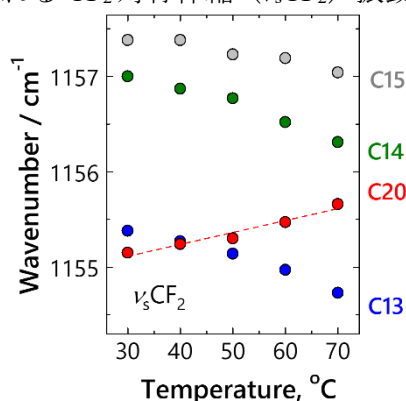


Fig. 1 Temp.-dependent IR Spectra of a series of perfluoroalkanes.

1) T. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 627, 64. 2) D. M. Spori, *et al.*, *Langmuir*, **2007**, 23, 8053. 3) T. Hasegawa, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 903. 4) D. C. McKean, *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **1975**, 29, 81.