

アカデミックプログラム [ポスター] | 05. 物理化学—反応：ポスター

📅 2025年3月27日(木) 10:00 ~ 11:30 📍 ポスター会場B-3(新関西大学会館北棟 [1階] ホール)

[[PB]-2am] 05. 物理化学—反応

📌 日本語

[[PB]-2am-27]

紫外-可視過渡吸収分光による炭素架橋フェニレンビニレンの無輻射失活過程の解析

○橋本 征奈¹、辻 勇人¹、岩倉 いずみ¹ (1. 神奈川大学)

📌 日本語

[[PB]-2am-28]

蛍光明滅による生体局所環境センシングを目指したシアニン色素*trans-cis*異性化制御○藤本 満帆¹、近藤 洋平¹、丸山 厚¹、小阪田 泰子²、藤塚 守²、川井 清彦¹ (1. 東京科学大学、2. 大阪大学 産業科学研究所)

📌 日本語

[[PB]-2am-29]

分子内水素結合を有する*E*-ピロールヘミチオインジゴの光異性化ダイナミクス○岡崎 恵達¹、大野田 蓮¹、邨井 孝行¹、吉田 礼央奈¹、石川 宙¹、松中 由有¹、小牧 芽生¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

📌 日本語

[[PB]-2am-30]

 C_2 対称および非対称なスピロピラン誘導体の光開環反応の励起波長依存性○高瀬 健斗¹、松中 由有¹、伊澤 有悟¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、清水 優輝¹、吉田 礼央奈¹、髭野 友香¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

📌 日本語

[[PB]-2am-31]

2- C_3H_7F の添加によるHFO-1123不均化反応の抑制能の調査○青山 弘幸¹、竹内 梨恵¹、堂本 華凜²、村上 光²、橋元 任彦²、中野 幸夫¹ (1. 東京学芸大学、2. パナソニック株式会社)

📌 日本語

[[PB]-2am-32]

2-ニトロベンジル基を持つ化合物の光誘起水素引抜反応における電子状態依存性

○岩倉 いずみ¹、橋本 征奈¹、内田 幸輝¹、力石 紀子¹、山口 和夫¹ (1. 神奈川大学)

📌 日本語

[[PB]-2am-33]

モノチオインジゴの光化学特性

○小牧 芽生¹、邨井 孝行¹、吉田 礼央奈¹、石川 宙¹、松中 由有¹、清水 優輝¹、伊澤 有悟¹、岡崎 恵達¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

📌 日本語

[[PB]-2am-34]

分子内水素結合を有する*Z*-ピリジンヘミインジゴの励起状態ダイナミクス○吉田 礼央奈¹、邨井 孝行¹、清水 優輝¹、松中 由有¹、石川 宙¹、伊澤 有悟¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学大学院)

◆ 日本語

[[PB]-2am-35]

置換基の電子誘起効果と共鳴効果を使ったプロトン電子共役移動反応の制御に関する研究

○中山 辰史¹、宇野 文二² (1. 岐阜薬科大学、2. 岐阜医療科学大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-36]

光励起発色団-ラジカル連結系の電子スピン分極に対する分子運動の効果

○古門 勇也¹、Kevin Kopp²、Olav Schiemann²、小堀 康博¹ (1. 神戸大学、2. ボン大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-37]

N,N'-ジアシルインジゴ誘導体の光異性化ダイナミクス

○野村 悠登¹、清水 優輝¹、伊澤 有悟¹、吉田 礼央奈¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、松中 由有¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-38]

励起波長依存性を示す非対称スピロピランSBP-β-APの光開環反応

○伊澤 有悟¹、松中 由有¹、邨井 孝行¹、吉田 礼央奈¹、清水 優輝¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-39]

青色光センサータンパク質TePixDが引き起こすクラスター化の反応機構解析

○荒本 智大¹、中曽根 祐介¹、増田 悠祐¹、床次 俊郎²、寺嶋 正秀¹ (1. 京都大学、2. 学習院大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-40]

微小空間内での生体分子反応研究に向けた顕微過渡回折格子法の開発

○西野 晶翔¹、中曽根 祐介¹、寺嶋 正秀¹、西谷 公佑¹、永井 萌土² (1. 京都大学、2. 豊橋技術科学大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-41]

スピロピラン誘導体による金属イオンとの過渡的キレート錯体の形成

○髭野 友香¹、伊澤 有悟¹、松中 由有¹、三村 遥¹、石川 宙¹、邨井 孝行¹、清水 優輝¹、吉田 礼央奈¹、高瀬 健斗¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-42]

ペリナフトインジゴの光励起ダイナミクスおよび光反応性の解明

○池上 裕人¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、松中 由有¹、清水 優輝¹、伊澤 有悟¹、吉田 礼央奈¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-43]

PET分解酵素反応の単一粒子蛍光解析

○毛利 明日香¹、木村 哲就^{1,2}、中川 雄斗³、村上 賢¹、隈部 佳孝²、松原 亮介¹、立川 貴士^{1,2} (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト、3. 神戸大理)

◆ 日本語

[[PB]-2am-44]

CdZnS量子ドット-アセン系のエネルギー移動評価

○高橋 琴音¹、小山 征重¹、山口 哲生¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-45]

9,9'-bianthrylのゲル状包摂化合物の光物性

○関 晃太郎¹、清水 優輝¹、真田 貴行、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-46]

インジゴカーミンの溶媒補助型光励起プロトン移動の超高速ダイナミクス

○友行 陸¹、石川 宙¹、松中 由有¹、邨井 孝行¹、伊澤 有悟¹、清水 優輝¹、吉田 礼央奈¹、長澤 裕¹、小島 理沙² (1. 立命館大学、2. 基礎生物学研究所)

◆ 日本語

[[PB]-2am-47]

CdZnS/ZnS量子ドットーペリレンビスイミド間のエネルギー移動 –多励起子エネルギー移動の検討–

○後藤 亜美¹、山口 哲生¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-48]

インドール縮環した亜鉛ポルフィリンに軸配位したフラレン複合系の三重項励起子ダイナミクス

○田中 秀俊¹、Francis D'Souza²、Hong Wang²、小堀 康博¹ (1. 神戸大学、2. ノーステキサス大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-49]

時間分解EPR法による脱炭酸光触媒の反応機構の解明

○富弥 大暉¹、井上 丈司²、婦木 正明¹、岡本 翔¹、三ツ沼 治信²、金井 求²、小堀 康博¹ (1. 神戸大、2. 東大)

◆ 日本語

[[PB]-2am-50]

天然形Vitamin B₁₂の抗酸化物質による還元反応の特異値分解を用いた成分生成の速度論解析

○石黒 雅央¹、小林 拳志郎¹、鈴木 有美香¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理大)

◆ 日本語

[[PB]-2am-51]

Soac法を用いた一重項酸素消去活性におけるカロテノイド類とクロシンの速度論的比較

○棚田 怜央¹、高塚 美和¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理大)

◆ 日本語

[[PB]-2am-52]

時間分解EPR法を用いた分子内一重項励起子分裂の機構解析

○田中 雅大¹、婦木 正明¹、中村 俊太²、酒井 隼人²、羽曾部 卓²、小堀 康博¹ (1. 神戸大、2. 慶応大)

紫外-可視過渡吸収分光による炭素架橋フェニレンビニレンの無輻射失活過程の解析

(神奈川大) ○橋本 征奈・辻 勇人・岩倉 いずみ

Analysis of the Non-Radiative Deactivation Process of Carbon-Bridged Phenylenevinylene Using UV-Visible Transient Absorption Spectroscopy (Kanagawa University) ○ Sena Hashimoto, Hayato Tsuji, Izumi Iwakura

Rigid planar hydrocarbon molecules, carbon-bridged oligo(phenylenevinylene) (COPV), with 100% photoluminescence quantum yield in solution at room temperature, are expected to be optically pumped organic solid-state lasers. However, when excited by high-intensity light in the solid state, it degrades gradually. In this study, dynamics in the excited state under high-intensity excitation were measured by transient absorption spectroscopy with UV-visible femtosecond laser pulses and analyzed the non-radiative deactivation process.

Keywords : Laser; Pump-probe measurement; carbon-bridged oligo(phenylenevinylene); COPV

光励起型有機固体レーザーの材料としての応用が期待されている炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV) は、剛直平面炭化水素分子であり、常温溶液中の発光効率が 100%、蛍光寿命 2.1 ns である¹⁾。しかし、固体状態で高強度に光励起した場合には、わずかに劣化する²⁾。本研究では、紫外-可視フェムト秒パルスレーザー光を用いる過渡吸収分光により励起状態の動的過程を計測することで、溶液濃度依存性と酸素の影響を解析した。試料として、COPV2 (Fig. 1) の THF 溶液を 2×10^{-4} 、および 2×10^{-5} mol/L で調製し、それぞれの溶液に Ar を吹き込み溶存酸素を排除した溶液 (COPV2_{Ar}) と、酸素を吹き込み溶存酸素濃度を向上させた溶液 (COPV2_{O₂}) の 4 種類を用いた。全ての溶液において吸収スペクトルの形状は等しく 400 nm 付近に吸収極大を示したため、中心波長 400 nm の 100-fs パルス光で励起し、波長域 450~950 nm の検出光により光励起後 10 ns までの過渡吸収スペクトルを測定した。どの溶液を測定した場合にも、550 nm より短波長側には ΔA が負の信号、長波長側には正の信号が現れた (Fig. 2)。まず、COPV2_{Ar} では溶液濃度に依らず信号強度が蛍光寿命と同じ 2.1 ns で減衰したため、短波長側は一重項励起状態からの誘導放出に、長波長側は誘起吸収に帰属した。一方 COPV2_{O₂} ではどちらの濃度においても信号の減衰寿命が 1.4 ns となり、酸素存在下では一重項励起状態が短寿命化することが示された。

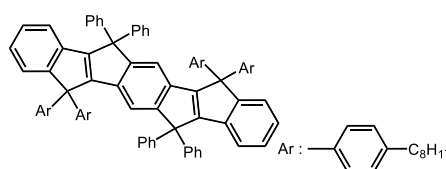


Fig. 1. Molecular structure of COPV2.

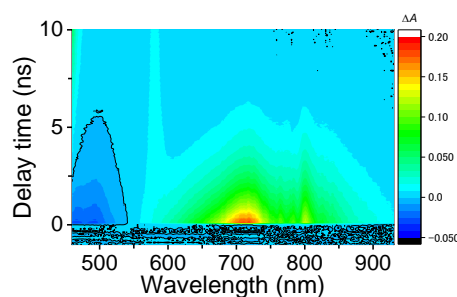


Fig. 2. 2D-view of transient absorption spectra of COPV2_{Ar} (2×10^{-4} mol/L).

1) X. Zhu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19254.

2) M. Morales-Vidal *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8458.

蛍光明滅による生体局所環境センシングを目指したシアニン色素 *trans-cis* 異性化制御

(科学大生命理工¹・阪大産研²) ○藤本 満帆¹・近藤 洋平¹・丸山 厚¹・小阪田 泰子²・藤塚 守²・川井 清彦¹

Controlling *trans-cis* isomerization of cyanine dyes for sensing local biological environments utilizing fluorescence blinking (¹*Department of Life Science and Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*SANKEN (The Institute of Scientific and Industrial Research), Osaka University*) ○Maho Fujimoto,¹ Yohei Kondo,¹ Atsushi Maruyama,¹ Yasuko Osakada,² Mamoru Fujitsuka,² Kiyohiko Kawai¹

Cyanine dyes are fluorescent molecules that are widely used in chemical biology research due to their excellent photophysical properties, such as high molar extinction coefficient. Cyanine dyes are known to undergo photoisomerization from the *trans* isomer, which emits fluorescence, to the *cis* isomer, which is known to be non-fluorescent, and then undergo thermal back isomerization to the *trans* isomer, causing fluorescence blinking at the single molecule level¹⁾. It is also known that the *trans-cis* isomerization rate of cyanine dyes is affected by the local environment²⁾, and this characteristic is expected to be applied to the sensing of local biological environments using fluorescence blinking

In this presentation, we report the design, synthesis, and evaluation of cyanine dyes for sensing local biological environments using fluorescence blinking caused by *trans-cis* isomerization. To get insights into the control of the *trans-cis* isomerization rate, we synthesized various cyanine dye derivatives and evaluated the isomerization rate using transient absorption measurements.

Keywords : *Fluorescent molecule, Fluorescence Blinking, Single Molecule, FCS, Transient Absorption Measurement*

シアニン色素は高いモル吸光係数等の優れた光物性を有することから、ケミカルバイオロジー分野で広く用いられる蛍光分子である。シアニン色素は蛍光を発するトランス体から無蛍光と知られているシス体へと光異性化し、熱逆異性化によりトランス体に戻るプロセスを繰り返すことで、1分子レベルにおいてその蛍光が明滅して観測される¹⁾。また、シアニン色素のトランス-シス異性化速度は周辺環境に影響されることが知られており^{2,3)}、蛍光明滅を利用した生体局所環境センシング手法への応用が期待される。

本発表では、トランス-シス異性化による蛍光明滅を利用した生体局所環境センシングを目指したシアニン色素の設計・合成および評価を報告する。トランス-シス異性化速度制御に向けた知見を得るために、種々のシアニン色素誘導体を合成し、過渡吸収測定により異性化速度を評価した。

1) M. Levitus, S. Ranjit, *Q. Rev. Biophys.* **2011**, *44*, 123–151.

2) J. Widengren, P. Schwille, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6416–6428.

3) K. Kawai, A. Maruyama, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4861–4864.

分子内水素結合を有する *E*-ピロールヘミチオインジゴの光異性化ダイナミクス

(立命館大学院) ○岡崎 恵達・大野田 蓮・吉田 礼央奈・邨井 孝行・石川 宙・松中 由有・小牧 芽生・長澤 裕

Photoisomerization dynamics of *E*-pyrrolehemiindigo with an intramolecular hydrogen bond (Ritsumeikan University) ○Keitatsu Okazaki, Reona Yoshida, Takayuki Murai, Sora Ishikawa, Yu Matsunaka, Mei Komaki, Yutaka Nagasawa

Indigo, a natural pigment with a symmetric molecular structure with two pairs of intramolecular hydrogen bonds (IHBs) (Fig. 1a) does not exhibit *E-Z* photoisomerization. This is interpreted as being due to the photoexcited intramolecular proton transfer (ESIPT) along the IHBs induces rapid nonradiative deactivation. However, pyrrolehemithioindigo (PHT), which is recently attracting attention as a photoswitch, exhibits reversible and stable *E-Z* photoisomerization by visible light, despite having one pair of IHBs in the *E*-isomer (Fig. 1b),¹⁾ which suggests that *E-Z* photoisomerization is preferred over nonradiative decay induced by ESIPT. To confirm this suggestion, femtosecond transient absorption (fsTA) spectra of PHT were measured and its excited state dynamics were examined. As a result, it was found that the excited state absorption band was drastically oscillating by a coherent wavepacket motion. In addition, various spectroscopic measurements were performed to compare the compound with other structurally similar hemiindigo derivatives, providing further insight into the contribution of IHBs to the *E-Z* photoisomerization.

Keywords : *E-Z* photoisomerization; intramolecular hydrogen bond; hemiindigo

分子内水素結合 (IHB) を2対有し、対称的な構造を持つ天然色素として知られるインジゴ (Fig. 1a) は、*E-Z* 光異性化を示さない。この理由として、IHB に沿った光励起分子内プロトン移動 (ESIPT) が高速の無輻射失活を誘発しているためであると解釈されている。しかし、フォトスイッチの候補として近年注目を集めているピロールヘミチオインジゴ (PHT) は、*E* 体に1対の IHB を有するにもかかわらず、可視光により可逆的で安定した *E-Z* 光異性化を示す (Fig. 1b)。¹⁾ このことから、PHT では ESIPT による無輻射失活より *E-Z* 光異性化が優先すると考えられる。この仮説の検証のため、PHT のフェムト秒過渡吸収 (fsTA) スペクトルを測定し、その励起状態ダイナミクスを検証した。その結果、励起状態の吸収帯がコヒーレントな核波束運動により激しく振動することが判明した。また、各種分光測定により、構造の類似したその他のヘミインジゴ類との比較も行い、*E-Z* 光異性化に対する IHB の寄与についてさらなる知見を得た。

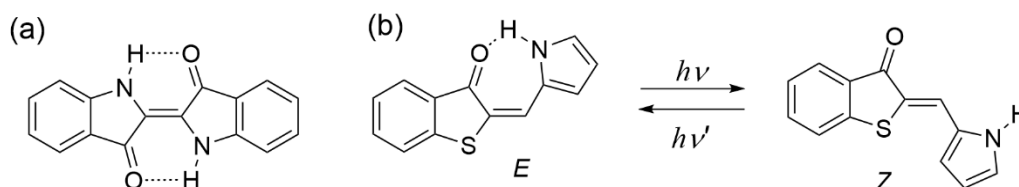


Figure 1. (a) Molecular structure of indigo and (b) Photochromism of PHT

1) J. E. Zweig and T. R. Newhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10956–10959 (2017).

C₂ 対称および非対称なスピロピラン誘導体の光開環反応の励起波長依存性

(立命館大) ○高瀬 健斗・松中 由有・伊澤 有悟・邨井 孝行・石川 宙・清水 優輝・吉田 礼央奈・髭野 友香・長澤 裕

Excitation wavelength dependence of the photoinduced ring-opening reaction of C₂-symmetric and asymmetric spiropyran derivatives

(Ritsumeikan University) ○Kento Takase, Yu Matsunaka, Yugo Isawa, Takayuki Murai, Sora Ishikawa, Yuki Shimizu, Reona Yoshida, Yuka Higano, Yutaka Nagasawa

3,3'-spirobi[3H-naphtho[2,1-b]pyran] (β -SNP, Fig. 1a) is a spiropyran derivative with a C₂-symmetric structure. It exhibits photochromism by cleavage of one of the two equivalent spiro C-O bonds upon UV irradiation. In the case of an asymmetric spiro[2H-1-benzopyran-2,3'-[3H]naphtho[2,1-b]pyran] (SBP- β -NP, Fig. 1b), in which one side is substituted by a benzene group, different colored species are generated depending on the excitation wavelength. In this study, we performed experiments on these spiropyrans, as well as on the C₂-symmetric 2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP), in which both naphthalenes are replaced by benzenes, and compared the photochromism of the three compounds. As expected, the C₂-symmetric β -SNP and SBP do not exhibit excitation wavelength dependence. We confirmed that the asymmetric SBP- β -NP is cleaved at the benzene side by short-wavelength excitation and at the naphthalene side by long-wavelength excitation.

Keywords: photochromism; spiropyran derivative; Photoinduced ring-opening reaction

3,3'-spirobi[3H-naphtho[2,1-b]pyran] (β -SNP, Fig. 1a)は、C₂ 対称な分子構造を持つスピロピラン誘導体であり、紫外線照射により二つの等価なスピロ C-O 結合のどちらかが開裂し、着色するフォトクロミズムを示す。 β -SNP の場合、どちらの C-O 結合が開裂しても生成物は同じであるが、片側がベンゼン環となった非対称な spiro[2H-1-benzopyran-2,3'-[3H]naphtho[2,1-b]pyran] (SBP- β -NP, Fig. 1b)では、励起波長に応じて異なる着色種が生成する。本研究では、これらのスピロピラン誘導体に加え、両側のナフタレンをベンゼンで置換した C₂ 対称な 2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP)についても実験を行い、これら3種のフォトクロミズムの比較を行った。当然のことながら、C₂ 対称な β -SNP と SBP は励起波長依存性を示さない。非対称な SBP- β -NP は短波長励起ではベンゼン側、長波長励起ではナフタレン側が開裂することを確認した。

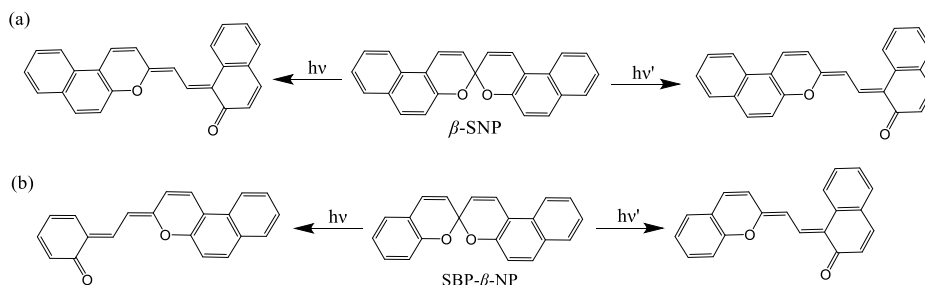


Figure 1. Photochromism of (a) β -SNP, and (b) SBP- β -NP

2-C₃H₇F の添加による HFO-1123 不均化反応の抑制能の調査

(東京学芸大学¹・パナソニック株式会社²) ○青山 弘幸¹・竹内 梨恵¹・堂本 華凜²・村上 光²・橋元 任彦²・中野 幸夫¹

Investigation of the inhibitory effect of 2-C₃H₇F addition to the disproportionation reaction of HFO-1123.

(¹Tokyo Gakugei University, ²Panasonic Corporation) ○Hiroyuki Aoyama¹, Rie Takeuchi¹, Karin Domoto², Hikaru Murakami², Takahiko Hashimoto², Yukio Nakano¹

Some laws in Japan restricts the use of some F-gases (fluorinated greenhouse gases) currently used. HFO-1123 (CF₂CFH) is one of the promising new refrigerant candidates because of its low GWP. However, the explosive decomposition with rapid and large increase of temperature and pressure which is commonly called disproportionation is triggered by the external factors such as electric discharge acting on HFO-1123 under conditions of high temperature and pressure. Therefore, it is necessary to understand and suppress this reaction for the practical use. We succeeded at reproducing the disproportionation reaction experimentally and estimated that the disproportionation reaction proceeds by the polymerization reaction and the radical chain reaction using various instrumental analyses and chemical kinetics simulation. We found that the disproportionation reaction can be suppressed by adding the small amount of iodine compounds or C₃H₈ (inhibitors) to HFO-1123. We investigate the inhibitory effect of 2-fluoropropane (2-C₃H₇F, GWP = 1.0) as a new inhibitor candidate for the HFO-1123 disproportionation reaction and compare its inhibitory effect with that of C₃H₈. As a result, it is found that 2-C₃H₇F also has inhibitory effect for the HFO-1123 disproportionation reaction. Additionally, 2-C₃H₇F can suppress the HFO-1123 disproportionation reaction with a lower concentration than C₃H₈ at 298 K.

Keywords : Refrigerant, Disproportionation, Inhibitor, HFO-1123

空調機器等に使用される冷媒は、フロン排出抑制法によって環境への負担が少ないものへと移行されている。HFO-1123 (CF₂CFH) は GWP が非常に低いため、新規冷媒の有力な候補であるが、高温・高圧条件下において放電などの外部因子により、温度・圧力が急激に上昇する不均化反応と呼ばれる爆発的な自己分解反応を起こす。従って HFO-1123 を冷媒として実用化するには、この反応を理解し、抑制する必要がある。当研究グループではこれまで、この不均化反応を実験室規模で再現することに成功し、種々の機器分析とシミュレーションを用いることで、不均化反応はラジカル連鎖反応や重合反応によって進行していることを報告した。また、HFO-1123 に CF₂HI をはじめとするヨウ素系化合物または C₃H₈ を微量添加することによって不均化反応を抑制できることを報告した^{1,2)}。本研究では新たな不均化反応の抑制剤候補である 2-C₃H₇F (GWP = 1.0) の抑制能を調査し、既に抑制能が明らかになっている C₃H₈ との抑制能を比較した。C₃H₈ と同様に 2-C₃H₇F も HFO-1123 不均化反応に対する抑制能を持つことが分かった。また、298 K においては 2-C₃H₇F の方が C₃H₈ より少ない添加量で不均化反応を抑制することも明らかになった。

1) 堂本華凜ほか, 日本化学会第 103 回春期年会, **2023**, K205-4am-01

2) 堂本華凜ほか, 第 17 回分子科学討論会, **2023**, 4A02

2-ニトロベンジル基を持つ化合物の光誘起水素引抜反応に対する電子状態依存性

(神奈川大) ○岩倉 いずみ・橋本 征奈・内田 幸輝・力石 紀子・山口 和夫

Electronic-state dependence of photoinduced hydrogen abstraction of 2-nitrobenzyl type compound (*Kanagawa University*) ○ Izumi Iwakura, Sena Hashimoto, Uchida Koki, Chikaraish Noriko, Yamaguchi Kazuo

4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl derivatives have the $\pi_{Ar}-\pi^*_{NO_2}$ absorption bands around 345 and 300 nm, and the $\pi_{Ar}-\pi^*_{Ar}$ absorption band around 245 nm (Fig. 1). In this study, we selectively excited each absorption band using ns-pulse laser (245, 300, 345 nm) and compared the reaction quantum yields. The quantum yield was found to decrease under excitation at 245 nm. To elucidate the electronic dynamics, energy curve of each electronic state was calculated using TD-DFT method (TD-B3LYP/6-31+G*). In $S^*(n-\pi^*_{NO_2})$ and $S^*(\pi^*_{Ar}-\pi^*_{NO_2})$, transition state structure for hydrogen abstraction was calculated. On the other hand, in $S^*(\pi_{Ar}-\pi^*_{NO_2})$ and $S^*(\pi_{Ar}-\pi^*_{Ar})$, the transition state structure could not be obtained. In addition, to analyze the relaxation process, femtosecond pump-probe measurement was performed.

Keywords : Hydrogen Abstraction; Laser Spectroscopy; TD-DFT

4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル型誘導体は、芳香環の π 軌道 (π_{Ar}) からニトロ基の π^* 軌道 ($\pi^*_{NO_2}$) への遷移に伴う吸収が 345 nm、及び 300 nm 付近に、芳香環の π 軌道から π^* 軌道 (π^*_{Ar}) への遷移に伴う吸収が 245 nm 付近に現れる (Fig. 1)。まず、スペクトル半値全幅が 1 nm の狭帯域ナノ秒パルスレーザー光 (245, 300, 345 nm) を用いて各吸収帯を選択励起し、反応量子収率を比較した。その結果、245-nm 励起 ($\pi_{Ar}-\pi^*_{Ar}$ 励起) の場合に量子収率が低下した。次に、各電子状態における動的過程を解明するために、各電子状態のエネルギー曲線を、時間依存密度汎関数法 (TD-B3LYP/6-31+G*) を用いて計算した。計算の結果、 $S^*(n-\pi^*_{NO_2})$ 、及び $S^*(\pi^*_{Ar}-\pi^*_{NO_2})$ では、水素引抜反応が進行するのに対し、 $S^*(\pi_{Ar}-\pi^*_{NO_2})$ 、及び $S^*(\pi_{Ar}-\pi^*_{Ar})$ では、反応が進行しないことが示された。さらに、紫外フェムト秒パルスレーザー光 (中心波長 266, 400 nm) をポンプ光に、可視～近赤外 (450~950 nm) フェムト秒パルスレーザー光をプローブ光に用い、 $S^*(\pi_{Ar}-\pi^*_{NO_2})$ 、及び $S^*(\pi_{Ar}-\pi^*_{Ar})$ からの緩和過程を計測した。

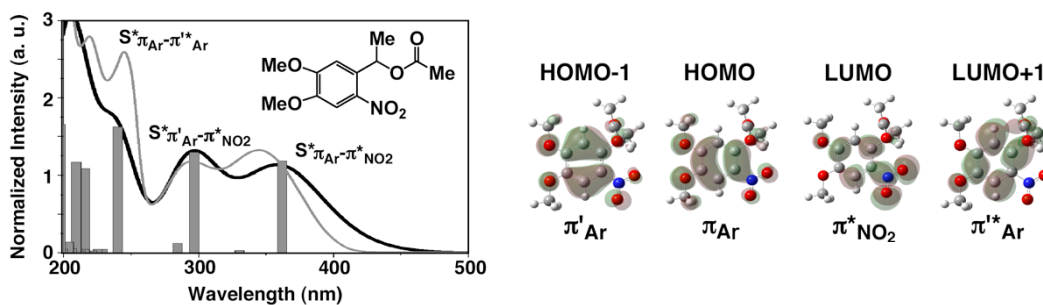


Fig. 1 Stationary absorption spectrum (gray line) and calculated absorption spectrum (black).

モノチオインジゴの合成方法と光異性化反応

(立命館大学) ○小牧 芽生・邨井 孝行・片山 礼央奈・石川 宙・松中 由有・清水 優輝・伊澤 有悟・岡崎恵達・長澤 裕

Methods of synthesis and photoisomerisation of monothioindigo.

(¹*Ritsumeikan University*) ○Mei Komaki, Takayuki Murai, Reona Katayama, Sora Ishikawa, Yu Matsunaka, Yuki Shimizu, Yugo Isawa, Keitatsu Okazaki, Yutaka Nagasawa

Indigo (In, Fig. 1a) has a C_{2h} symmetric molecular structure with two pairs of C=O and NH groups connected by a central C=C bond, and thioindigo (TIn) is a molecule in which the NH group of indigo is replaced by an sulfur atom. TIn exhibits *trans-cis* photoisomerization reaction, although indigo does not. It is considered that, in the case of indigo, photoexcited proton transfer occurs through the intramolecular hydrogen bond (IHB) between the adjacent C=O group and the NH group, which inhibits the *trans-cis* photoisomerization. In this study, we synthesized monothioindigo (mTIn, Fig. 1b) by connecting the half structure of In and that of TIn and examined whether photoexcited proton transfer or photoisomerization reaction is preferred. As a result, it was found that mTIn does not exhibit *trans-cis* photoisomerization. In the future, we plan to further elucidate the photoexcitation dynamics using various spectroscopic methods including transient absorption spectroscopy.

Keywords : Photoisomerization ; Indigo ; Thioindigo ; Transient Absorption

インジゴ (In, Fig. 1a) は2対の C=O 基と NH 基を中心 C=C 結合で結んだ C_{2h} 対称型の分子構造を有し、チオインジゴ (TIn) はインジゴの NH 基を S 基に置換した分子である。チオインジゴは *trans-cis* 光異性化反応を起こすが、インジゴは起こさない。その理由として、インジゴは C=O 基と NH 基の間に分子内水素結合(IHB)を有しており、この結合を介した光励起プロトン移動が優先されるため、*trans-cis* 光異性化反応が阻害されるとされる。本研究では、In と TIn の片側構造を繋ぎ合わせ、1つの IHB を有するモノチオインジゴ (Fig. 1b) を合成し、光励起プロトン移動と光異性化反応のどちらが優先されるかを検討した。その結果、モノチオインジゴは光異性化反応を起こさないことが判明した。今後、さらに過渡吸収分光法を含む各種分光法を用いて光励起ダイナミクスを解明する予定である。

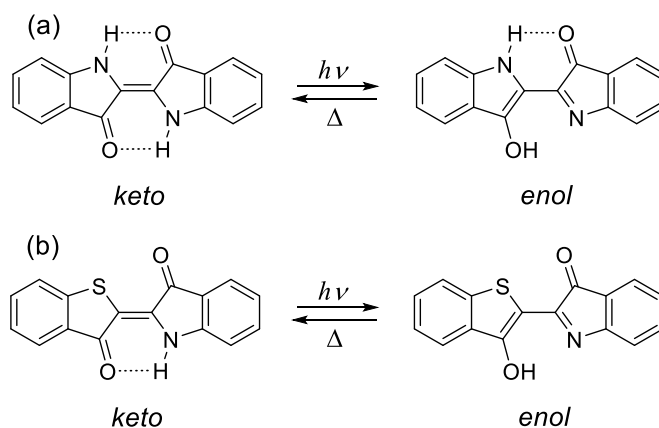


Fig. 1. Excited state intramolecular proton transfer of (a) indigo and (b) monothioindigo.

分子内水素結合を有する Z-ピリジンヘミインジゴの励起状態ダイナミクス

(立命館大学院) ○吉田 礼央奈・邨井 孝行・清水 優輝・松中 由有・石川 宙・伊澤 有悟・長澤 裕

Excited state dynamics of Z-pyridinehemiindigo with an intramolecular hydrogen bond (¹*Ritsumeikan University*) ○Reona Yoshida, Takayuki Murai, Yuki Shimizu, Yu Matsunaka, Sora Ishikawa, Yugo Isawa, Yutaka Nagasawa

The reversible visible-light induced photoisomerization of hemiindigo has attracted many attention in recent years as an attractive candidate for photoswitch. However, 2-(2-pyridylmethylidene)indolin-3-one (2PMI) forms an intramolecular hydrogen bond (IHB) in the Z configuration and does not exhibit photoisomerization.¹⁾ Indigo that forms two IHBs also does not show E-Z photoisomerization, which is interpreted as due to the photoexcited intramolecular proton transfer (ESIPT) along the IHB which induces fast nonradiative decay. However, the enol form of indigo, which is the product of ESIPT, has actually been observed only for the case of "solvent-mediated ESIPT" in an aqueous solution of indigo carmine. To investigate the possibility that ESIPT also occurs in 2PMI, the excited state dynamics was monitored by femtosecond transient absorption (TA) spectroscopy. As a result, in methanol (MeOH) solution, the peak of the excited state TA spectrum shifted from 510 nm to 530 nm with time (Fig. 1b), suggesting the existence of an intermediate state. Similar experiments were also performed on a derivative with a structure similar to 2PMI although without IHB.

Keywords : Photochromism; Transient Absorption spectroscopy; Hemiindigo

可視光によるヘミインジゴの可逆的な光異性化は、フォトスイッチとして魅力的で近年注目されているが、2-(2-Pyridylmethylidene)indolin-3-one (2PMI)は、Z体で分子内水素結合 (IHB) を形成し、光異性化を示さない¹⁾。2つの IHB を形成するインジゴも E-Z 光異性化を示さないが、その理由として、IHB に沿った光励起分子内プロトン移動(ESIPT)が高速の無輻射失活を誘発しているためであると解釈されている。しかし、実際にプロトン移動の生成物であるエノール型インジゴが観測されたのは、インジゴカーミン水溶液における「溶媒媒介型 ESIPT」の場合のみである。

そこで、2PMI についても ESIPT が起こる可能性を検討するため、フェムト秒過渡吸収 (fsTA) スペクトル測定により、その励起状態ダイナミクスを観測した。その結果、メタノール(MeOH)溶液では、励起状態の過渡吸収スペクトルのピークが時間とともに 510 nm から 530 nm 付近に変化し (Fig. 1b)、中間体の存在が示唆された。また、2PMI と類似の構造で IHB を有しない誘導体についても同様の実験を行った。

1) M. Ikegami & T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1783.

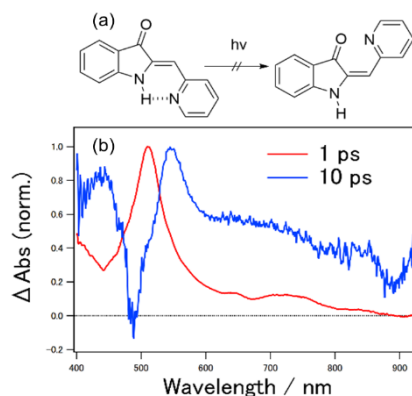


Fig. 1. (a) Molecular structure and photo-isomerization of 2PMI. (b) Normalized fsTA spectrum of 2PMI in MeOH solution.

置換基の電子誘起効果と共鳴効果を使ったプロトン電子共役移動反応の制御に関する研究

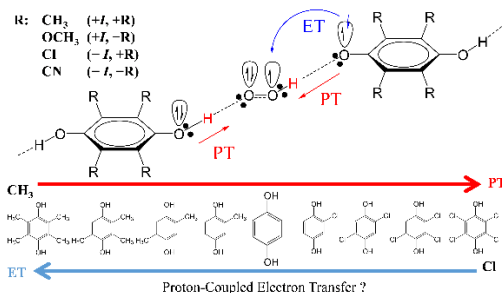
(岐阜薬科大学¹・岐阜医療科学大学²) ○中山 辰史¹・宇野 文二²

Studies of the control of proton-coupled electron transfer using electronic inductive and resonance effects of substituents (¹Gifu Pharmaceutical University, ²Gifu University of Medical Science) ○Tatsushi Nakayama,¹ Bunji Uno²

Proton-coupled electron transfer (PCET) embody highly efficient energy transfer via the concerted pathway of protons (PT) and electrons transfer (ET). The electronic inductive (*I*) and resonance (*R*) effects of substituents on the PCET are unpredictable because they have opposite effects on ET and PT. For example, +*I* effect of electron-donating groups such as methyl groups inhibits PT and promotes ET, whereas −*I* effect of electron-withdrawing groups such as halogen groups promotes PT and suppresses ET. Thus, the *I* effect has opposing effects on PT and ET, so its effect on concerted PCET is offset. Conversely, *R* effect is an effect on electrons in the π orbital, and therefore has no direct effect on PT in the σ orbital. This study aims to clarify the *I* and *R* effects of substituents on the PCET reaction of hydroquinones using electrochemical and density functional theory calculations, with the aim of controlling the PCET reaction.

Keywords : *proton-coupled electron transfer, superoxide radical anion, electrochemistry, computational chemistry, hydroquinone derivatives*

プロトン電子共役移動 (proton-coupled electron transfer: PCET) は、プロトンと電子が協奏的に移動することで高効率なエネルギー移動を具現化しています。この PCET に対する置換基の電子誘起 (inductive: *I*) 効果は、例えばメチル基などの電子供与基の +*I* 効果は、プロトン移動 (proton transfer: PT) を抑制し、電子移動 (electron transfer: ET) を促進します。逆に、ハロゲン基などの電子吸引基の −*I* 効果は、PT を促進し、ET を抑制します。このように *I* 効果は、PT と ET に反対の効果を与え、PCET に対する効果は相殺されます。他方で電子共鳴 (*R*) 効果は、 π 軌道上の電子に対する効果であるため、 σ 軌道上の PT には直接的な作用はありません。本研究では、置換基の *I*・*R* 効果がハイドロキノン類の PCET 反応へ与える効果について、電気化学・計算化学手法を用いて解析します。これを通じ PCET を制御することを目的としています。



1) Electronic inductive and resonance effects of substituents on concerted two-proton-coupled electron transfer between electrogenerated superoxide and hydroquinone derivatives in *N,N*-dimethylformamide, T. Nakayama, B. Uno, *Chem. Eng. J.*, **2024**, 491, 152201

光励起発色団-ラジカル連結系の電子スピン分極に対する分子運動の効果

(神戸大学¹・ボン大学²) ○古門 勇也¹・Kevin Lars Kopp²・Olav Schiemann²・小堀 康博¹

Effect of molecular motion on electron spin polarization in the photo-excited chromophore-radical systems of molecular spin-qubit candidates (¹Kobe University, ²University of Bonn) ○ Yuya Kokado,¹ Kevin Lars Kopp,² Olav Schiemann,² Yasuhiro Kobori¹

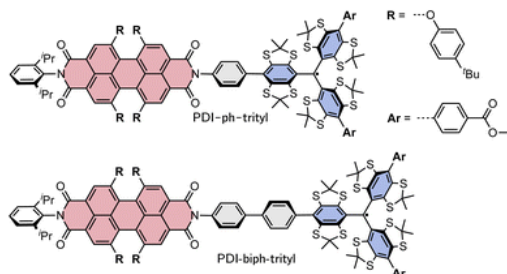
Photoexcited organic chromophore-radical systems have attracted much attention as candidates for spin qubits with potential applications in quantum information technology. However, a deeper understanding of the excited state dynamics is needed to control the spin quantum coherence and to realize practical applications as functional molecular devices. In this study, the magnetic properties of these systems, in which perylene diimide (PDI) dyes and tetrathiaryl trityl are radicals, are investigated using time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) techniques.

As a result, the photoexcited quartet state generated in the chromophore-radical system was directly observed, and the detailed mechanism of electron spin polarization, including the decoherence effects associated with the activation of anisotropic motion induced by steric effects, was elucidated.

Keywords : *Three-spin qubits; Quantum Sensing; Electron spin polarization; Quantum information*

光励起発色団-ラジカル系は、量子情報技術への応用が期待されるスピン量子ビットの候補として注目を集めている。だが、スピン量子コヒーレンスを制御し、機能的分子デバイスとして実用化するためには、励起状態のダイナミクスを理解し、量子コヒーレンス観測につなげる必要がある。本研究ではペリレンジイミド (PDI) 系色素とテトラチアリルトリチルをラジカルとするこれらの系の磁気特性を、時間分解電子常磁性共鳴 (TREPR) 法で調査した。

その結果、発色団-ラジカル系で生成された光励起カルテット状態を直接観測し、また立体効果によって有機される異方性運動の活性化に伴うデコヒーレンス効果を含む、電子スピン偏極機構の詳細を明らかにした。



1) Structure of chromophore radical systems with different phenylene linkers used in this study.

N, N' -ジアシルインジゴ誘導体の光異性化ダイナミクス

(立命館・生命) ○野村悠登・邨井孝行・清水優輝・松中由有・伊澤有悟・吉田礼央奈・長澤裕

Photoisomerization dynamics of N,N'-diacylindigo derivatives

(Ritsumeikan Univ. Life Science) ○Yuto Nomura・Takayuki Murai・Yuki Shimizu・Yu Matsunaka・Yugo Isawa・Reona Yoshida・Yutaka Nagsawa

A natural blue dye, indigo, itself does not exhibit *cis-trans* photoisomerization, although, its amino substituted derivatives shows photochromism by the isomerization. Among these indigo derivatives, we have focused on N,N'-diacylindigo derivatives and have been studying them by femtosecond transient absorption (fsTA) spectroscopy and other techniques. In particular, two rotational isomers (head-head and tail-tail) have been reported for the *cis*-form of N,N'-diacetylindigo (DAI), depending on the orientation of the acetyl group (Fig. 1). We therefore synthesized indigo derivatives (DBI and 2-DNI) in which the methyl moiety of the acetyl group was replaced by benzene or naphthalene, and investigated the $\pi\pi$ interactions between the substituents. As a result of fsTA, we found that the excited state lifetime of the *cis*-form is shorter than that of the *trans*-form, and that the Coulomb repulsion between the C=O groups is more significant than the interaction between the acyl groups.

Keywords: Indigo, *trans-cis* photoisomerization, transient absorption spectroscopy

インジゴとは藍色の天然色素の1つであり、インジゴ自体はシス・トランス光異性化を示さないが、NH基に置換基を付加したインジゴ誘導体は光異性化によるフォトクロミズムを示す。こうしたインジゴ誘導体のうち、特にN,N'-ジアシルインジゴ誘導体に注目し、フェムト秒過渡吸収 (fsTA) 分光法等による研究を行っている。特にN,N'-diacetylindigo (DAI) のシス体には、アセチル基の向きにより2つの回転異性体 (head-head と tail-tail) が報告されている (Fig. 1)。そこでアセチル基のメチル部位をベンゼンやナフタレンで置換したインジゴ誘導体 (DBI と 2-DNI) を合成し、置換基間の $\pi\pi$ 相互作用を検討した。fsTAの結果、シス体の励起状態寿命はトランス体のそれよりも短く、アシル基間の相互作用よりもインジゴ骨格のC=O基間のクーロン反発の影響が大きいことが判明した。

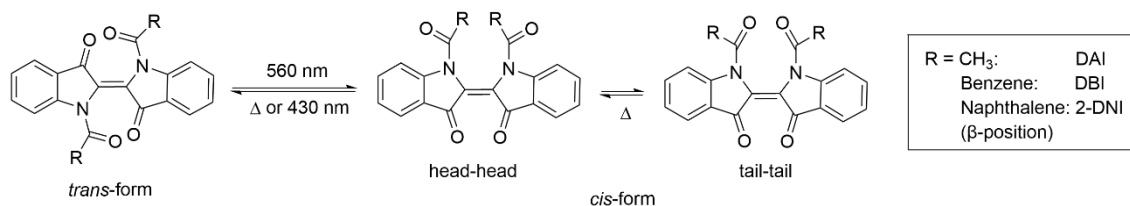


Figure 1. Molecular structures of N,N'-diacylindigos and their photoisomerization.

励起波長依存性を示す非対称スピロピラン SBP- β -AP の光開環反応

(立命館・生命) ○伊澤 有悟・松中 由有・高瀬 健斗・邨井 孝行・吉田 礼央奈・清水優輝・長澤 裕

Photocyclization reaction of unsymmetrical spiropyran SBP- β -AP showing excitation wavelength dependence (Ritsumeikan Univ. Life Sciences) ○Yugo Isawa, Yu Matsunaka, Kento Takase, Takayuki Murai, Reona Yoshida, Yutaka Nagasawa

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP) is a photochromic spiropyran with a C_2 -symmetric molecular structure with two equivalent C-O spiro bonds, one of which could be cleaved by UV irradiation.[1] In the case of asymmetric SBP derivatives, SBP- β -NP and SBP- β -AP, with one of the phenyl groups of SBP replaced with a naphthalene or an anthracene, the cleavage probabilities of the C-O spiro bonds are no longer equivalent. We have studied the excitation wavelength dependence of the photo-induced ring-opening reaction of these SBP derivatives. It was found that ring-opened forms of SBP- β -NP had significantly different absorption spectra while those of SBP- β -AP were insignificant.

Keywords : Photochromism; photo-cleavage reaction; Spiropyran derivatives

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP)は、 C_2 対称な分子構造のスピロピラン類であり、紫外光照射によって2つの等価なC-Oスピロ結合のうち、どちらか一方が開裂して着色するフォトクロミズムを示す(図1)。その誘導体であるSBP- β -NPとSBP- β -APは、SBPの片側のベンゼン環を、ナフタレン環またはアントラセン環に置換した非対称な構造をしたスピロピラン類である。そのため、C-Oスピロ結合の開裂確率が等価ではなくなり、二つの異なる光開環生成物が生じる(図1)。また、SBP類の π 共役系は中心炭素で直交し、両側に局在化しているが、ナフタレン環またはアントラセン環に置換することで、これらの π 共役系も非等価になり、長波長励起では π 共役の長い側が光開環するという励起波長依存性が観測された。

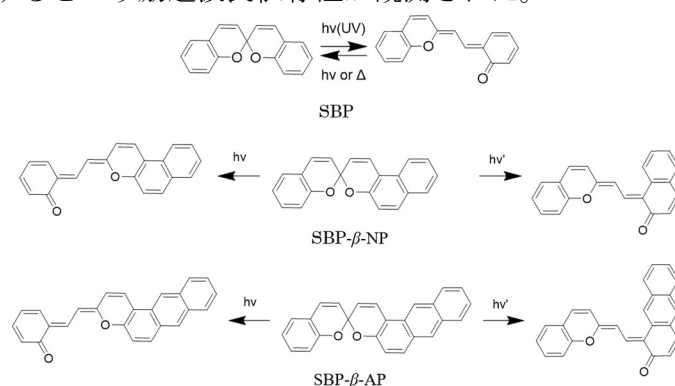


Figure 1. Photochromism of SBP, SBP- β -NP and SBP- β -AP

1) M. Vladimir I. Chem. Rev. 2004, 104, 2751-2776.

青色光センサータンパク質 TePixD が引き起こすクラスター化の反応機構解析

(1. 京都大学、2. 学習院大学) ○荒本 智大¹、中曽根 祐介¹、増田 悠祐¹、床次 俊郎²、寺嶋 正秀¹ Cluster formation of blue light sensor protein TePixD and its reaction dynamics (1. Kyoto Univ., 2. Gakushuin Univ.) ○Chihiro Aramoto¹, Yusuke Nakasone¹, Yusuke Masuda¹, Shunrou Tokonami², Masahide Terazima¹

The light sensor protein TePixD, derived from the thermophilic cyanobacterium *Thermosynechococcus elongatus* BP-1, contains a BLUF domain that binds a flavin molecule as its chromophore. In the dark state, TePixD forms a ring-shaped decamer. Previous studies have shown that TePixD dissociates into two pentamers upon weak blue light irradiation. More recently, it has been revealed that TePixD assembles into giant clusters in response to intense blue light. This clustering is a reversible process, as the clusters disassemble when blue light irradiation is stopped. Furthermore, these clusters may be related with physiological roles, including the potential incorporation of Tll0076, an ATPase encoded in the same operon as TePixD. Despite these findings, the detailed mechanism underlying cluster formation remains unclear. In this study, we performed a time-resolved investigation of cluster formation using the transient grating (TG) method to elucidate the light intensity-dependent clustering mechanism. Upon strong excitation light irradiation, a reaction different from the dissociation reaction was clearly observed, and its reaction kinetics were determined in detail.

Keywords : photoreaction; molecular assembly; cluster

好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus elongatus* BP-1 に由来する光センサータンパク質 TePixD は、フラビン分子を発色団として結合する BLUF ドメインを持つタンパク質である。暗所ではリング状の十量体を形成することが知られており、弱い青色光に反応して 2 つの五量体に解離することが報告されている¹。さらに、我々の最近の研究により、十量体内の複数のモノマーユニットが反応するような強い青色光を照射すると、TePixD が集合反応を起こして巨大なクラスターを形成することが明らかとなった。このクラスター化反応は可逆的であり、青色光の照射を停止するとクラスターが解消される。また、このクラスターは、TePixD と同じオペロンにコードされている ATPase の Tll0076 を取り込む可能性が示唆されており、生理機能の観点からも興味深い性質を有している。

しかしながら、クラスター形成の詳細なメカニズムについては不明な点が多い。そこで本研究では、過渡回折格子法 (TG 法) を主に用いて TePixD の光反応を時間分解測定した。その結果、強い励起光条件では、解離反応 (時定数 4 ms) とは異なる新たな反応が 1 秒以降の時間領域で観測された。これまでに格子波数を変えたデータをグローバル解析することで、光強度依存的なクラスター化の速度論的情報を得ることに成功している。また、クラスター化を阻害した変異体の反応解析も進めており、本会では、これらの結果を基にクラスター化機構を議論する。

1) K. Kuroi, et al., *Photochem Photobiol Sci* 12, 1180–1186 (2013).

微小空間内での生体分子反応研究に向けた顕微過渡回折格子法の開発

(京都大学大学院¹・豊橋技術科学大学²) ○西野 晶翔¹・中曾根 祐介¹・西谷 公佑¹・永井 萌土²・寺嶋 正秀¹

Development of microscopic transient grating method for studies on biomolecular reactions in microenvironments

(¹Kyoto University, ²Toyohashi University of Technology) ○ Akito Nishino,¹ Yusuke Nakasone,¹ Kosuke Nishitani,¹ Moeto Nagai,² Masahide Terazima¹

Most biomolecular reactions occur within cells, which are highly confined spaces (pL to fL). In these microenvironments, various confinement effects, such as the promotion of protein phase separation and the reduction of diffusion coefficients, have been observed¹. While several methods exist for analyzing localization and steady-state diffusion in such environments, there is no established technique for observing molecular reaction dynamics in confined spaces. The transient grating (TG) method offers ability to measure intra- and intermolecular reactions of biomolecules with high temporal resolution. To apply this method to reactions in microenvironments, we utilized high-focus lenses, achieving a spatial resolution of approximately 10 μm , and successfully detected the thermal grating signal within confined spaces. In this study, we aimed to further enhance the spatial resolution by improving the focusing of the probe light and minimizing light-induced damage by reducing the focal intensity of the excitation pulse light. We will present practical applications of this improved method, including measurements of reactions of light sensor proteins.

Keywords: TG Method; Biomolecular Reactions; Confinement Effect; Microscope

生体分子反応の多くは、細胞のような極めて狭い微小空間（pL～fL）で起こる。このような微小空間では、タンパク質の相分離の促進や拡散係数の減少といった「閉じ込め効果」が観測されることがある¹。共焦点顕微鏡や蛍光相関分光法などにより微小空間内での分子の局在化や定常的な拡散の計測がなされてきたが、機能発現に重要な生体反応ダイナミクスを測定するための手法の開発は遅れている。

レーザー分光法の一つである過渡回折格子法（TG法）は、タンパク質の構造変化や分子間反応を高い時間分解能で高感度に検出できる。我々はTG法を微小空間内での反応解析に適用するために、集光レンズを用いた光学系を構築し、その空間分解能を約 10 μm まで高めてきた。これまでに微小空間内での熱信号の取得に成功しているが、本研究では、その実用性をさらに高めるために、プローブ光の集光性を高める一方で、励起パルス光の集光性を下げるという改良を施した。これにより、空間分解能を高めつつ、サンプルへの光ダメージの軽減やノイズとなる熱レンズ信号の抑制を達成することが狙いである。本会では、技術開発の詳細に加えて、本システムを光センサータンパク質の反応解析に応用した例も併せて報告する。

1) Chiho Watanabe et al, *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 1090-1098.

スピロピラン誘導体による金属イオンとの過渡的キレート錯体の形成

(立命館大学) ○髭野 友香・伊澤 有悟・松中 由有・三村 遥・石川 宙・邨井 孝行・清水 優輝・吉田 礼央奈・高瀬 健斗・長澤 裕

Formation of transient chelate complexed by spiropyran derivatives with metal ions. (Ritsumeikan University) ○Yuka Higeno, Yugo Isawa, Yu Matsunaka, Haruka Mimura, Sora Ishikawa, Takayuki Murai, Yuki Shimizu, Reona Yoshida, Kento Takase, Yutaka Nagasawa

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP) is a spiropyran derivative with a C_2 symmetric molecular structure, and exhibits photochromism in which one of two equivalent C-O spiro bonds is cleaved by UV irradiation. 8mSBP (Fig. 1), which has only one methoxy group at the 8-position, is an asymmetric SBP derivative, and is expected to form a chelate complex with metal ions as depicted in Fig. 1, only when the side with the phenyl group with methoxy group is cleaved. The colored species of SBP has a relatively short lifetime, which is only observable at low temperatures. Since the formation of a chelate complex is expected to inhibit the ring-closing back reaction and extend the lifetime of the colored species, Ni^{2+} or Zn^{2+} ions were added to the solution prior to the UV irradiation. As the result of the photo-cleavage with metal ions, two types of long-lived colored species were observed, presumably, one of which is a chelate complex, and the other is a colored species coordinated only by the O⁻ group.

Keywords : spiropyran derivative; SBP derivatives; photoisomerization; chelate complex

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP)は、 C_2 対称な分子構造をしたスピロピラン誘導体であり、2つの等価な C-O スピロ結合のうちどちらかが紫外光照射によって開裂して着色するフォトクロミズムを示す[1]。8位にメトキシ基を1つだけ付加した 8mSBP (Fig. 1) は、非対称な SBP 誘導体であり、メトキシ基が付加したフェニル基側が開裂したときのみ Fig. 1 のように金属イオンとキレート錯体を形成すると予想される。SBP 類は着色種の寿命が短く、低温下でのみ着色が目視できる。キレート錯体錯体形成は閉環反応を阻害し、着色種を長寿命化することが期待できるので、 Ni^{2+} や Zn^{2+} イオンを溶液に加え、キレート錯体形成による着色種の吸収スペクトルと寿命の変化を測定した。その結果、長寿命の着色種が2種類観測され、1つはキレート錯体、もう1つは O⁻基のみで配位結合している着色種の可能性が示唆された。

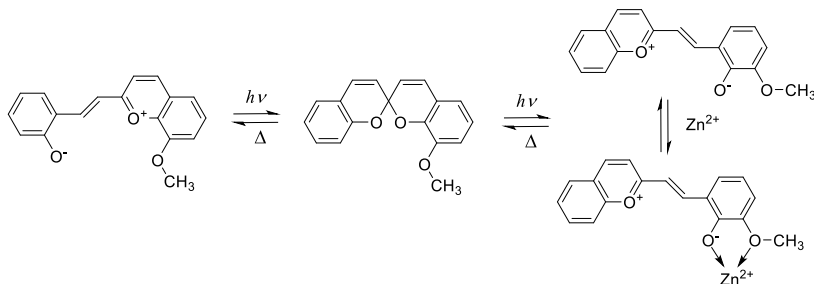


Fig. 1. Photochromism of 8mSBP

[1] Photochromism, G. H. Brown Edt. *Tech. Chem.*, Vol. III, Wiley-Interscience, 1971.

ペリナフトインジゴの光励起ダイナミクスおよび光反応性の解明

(立命館大学) ○池上 裕人・邨井 孝行・石川 宙・松中 由有・清水 優輝・伊澤 有悟・吉田 礼央奈・長澤 裕

Elucidation of photoexcitation dynamics and photoreactivity of *peri*-naphthoindigo

(Ritsumeikan University) ○Hiroto Ikegami, Takayuki Murai, Sora Ishikawa, Yu Matsunaka, Yuki Shimizu, Yugo Isawa, Reona Yoshida, Yutaka Nagasawa

Indigo, a blue dye, possesses two intramolecular hydrogen bonds and a keto-type molecular structure, and is considered to exhibit intramolecular proton transfer (ESIPT) upon photoexcitation. In contrast, *peri*-naphthoindigo (Fig. 1a, *p*-NI), which has naphthalene rings at both ends, has been reported to be an enol structure¹⁾. However, *p*-NI possesses an absorption band in the visible region, even though the central carbon-carbon bond is a single bond for the enol structure. Therefore, it is considered that the enol type *p*-NI could be in equilibrium with the keto-type due to intramolecular proton transfer. In support of this, when the absorption spectrum was measured at low temperatures, the single peak, which was broad at room temperature, was split into two peaks at 610 nm and 665 nm. Furthermore, to confirm whether ESIPT occurs in *p*-NI, femtosecond transient absorption (fsTA) spectra were measured, and it was observed that the excited-state absorption peak shifted from 770 nm to 725 nm over the period from 100 femtoseconds to 50 picoseconds (Fig. 1b).

Keywords: Transient Absorption spectroscopy, Indigo, ESIPT

藍色の染料インジゴは分子内水素結合を2つ有し、ケト型の分子構造であり、光励起により分子内プロトン移動 (ESIPT) が起こるとされる。これに対し、両端にナフタレン環を有するペリナフトインジゴ (Fig. 1a, *p*-NI) はエノール型と報告されている¹⁾。エノール型では中心炭素-炭素結合が単結合にもかかわらず、*p*-NI は可視部に吸収帯を持つ。そこで、エノール型のみではなく、分子内プロトン移動により、ケト型の構造と化学平衡になっていることが考えられる。これを裏付けるように、低温で吸収スペクトルを測定にすると、室温では幅広であった一つのピークが、610 nm と 665 nm のピークに分裂することが確認された。さらに、ESIPT が *p*-NI で起こっているか確認するため、フェムト秒過渡吸収 (fsTA) スペクトルの測定を行ったところ、励起状態の吸収ピークが 100 フェムト秒から 50 ピコ秒にかけて、770 nm から 725 nm へと変化していく様子が観測された (Fig. 1b)。

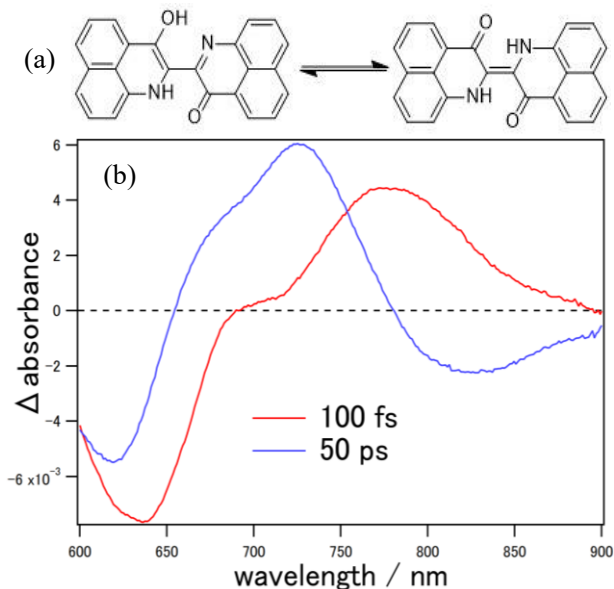


Figure 1. (a)molecular structure of *p*-NI. (b) fsTA spectrum of *p*-NI.

1) Rashmi J. Das and Kingsuk Mahata, *Org. Lett.* **2018**, 20, 5027-5031

・ PET 分解酵素反応の単一粒子蛍光解析

(神戸大院理¹・神戸大分子フォト²・神戸大理³) ○毛利 明日香¹・木村 哲就^{1,2}・
中川 雄斗³・村上 賢¹・隈部 佳孝²・松原 亮介¹・立川 貴士^{1,2}

Single-particle fluorescence analysis of enzymatic PET degradation

(¹Grad. Sch. of Sci., Kobe Univ.; ²Mol. Photosci. Res. Center, Kobe Univ.; ³Fac. of Sci., Kobe Univ.) ○Asuka Mouri,¹ Tetsunari Kimura,^{1,2} Yuto Nakagawa,³ Suguru Murakami,¹ Yoshitaka Kumabe,² Ryosuke Matsubara,¹ Takashi Tachikawa^{1,2}

Polyethylene terephthalate (PET) is widely used due to its convenience, but most of it is incinerated because it is not easily decomposed in natural environments. In recent years, enzymes that can degrade PET have gained significant attention¹⁾. These enzymes are known to degrade the amorphous regions of PET, but key aspects such as the adsorption/desorption dynamics on PET and the degradation rate remain unclear. In this study, PET particles incorporating fluorescence dyes were prepared, and enzymatic degradation reactions were observed at the single-particle level by using fluorescence microscopy. As shown in Figure 1, the fluorescence intensity of the PET particles decreased more significantly over time at 40 °C compared to 23 °C. This can be attributed to the release of dye molecules from within the particles into the solution. The higher temperature likely enhanced enzyme activity and increased the chain flexibility of the amorphous regions of PET, accelerating the degradation reaction at 40 °C.

Keywords : Polyethylene terephthalate; enzyme; fluorescence microscopy; single-particle spectroscopy

ポリエチレンテレフタレート(PET)は自然界で分解が困難なため廃棄物として問題視されている。そこで近年、PETを分解できる酵素が注目されている¹⁾。これらはPETの非晶質領域を分解することは知られているが、PETへの吸脱着に要する時間や分解速度などは未解明である。これらの解明に向けて本研究では、蛍光色素を含有させたPET粒子を作成し、蛍光顕微鏡を用いて酵素による分解反応を単一粒子スケールで観測した。

PET粒子の発光強度の経時変化を観測すると、図1のように23 °Cよりも40 °Cの方が大きく発光が減少する様子が確認された。これはPET粒子が分解し、内部の色素が溶液中に放出されたことによると考えられる。高温ほど酵素の活性が向上することや、PETの非晶質領域が増えることから、40 °Cでより分解が進行したと予測される。

1) E. Erickson et al., *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7850.

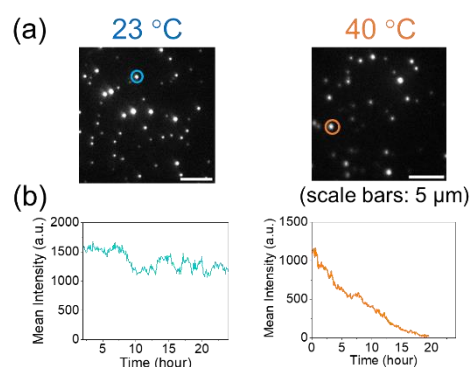


Fig. 1. (a) Fluorescence images of RB-doped PET nanoparticles ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$). (b) Fluorescence intensity trajectories of a single RB-doped PET nanoparticle in the presence of ICCG.

・ CdZnS 量子ドット-アセン系のエネルギー移動評価

(関西学院大生命環境) ○高橋 琴音・小山 征重・山口 哲生・増尾 貞弘
Energy Transfer in CdZnS Quantum Dot – Acene Molecule Systems
(Sch. of Bio. and Environ. Sci., Kwansei Gakuin Univ.) ○Kotone Takahashi, Seiju Koyama,
Tetsuo Yamaguchi, Sadahiro Masuo

We aim to fabricate photosensitizer system by using quantum dots (QDs) as excellent light harvesting antenna and transferring energy (ET) to organic dyes on the QD surface. For QDs larger than the Bohr diameter, the QD size dependence on ET is not well understood, which is important for understanding ET of QD-organic dye systems. In the case of perovskite nanocrystals, the ET mechanism has been shown to change depending on the size. In this work, to investigate the size dependence of ET in chalcogenide QDs, two types of QDs with different sizes were synthesized as donors (D), and two types of organic dyes, pentacene and tetracene, were adsorbed onto the QD surface as acceptors (A). From the emission spectrum and emission lifetime measurements, we evaluated the correlation between the ET efficiency and the D-A distance. Our results demonstrate that the ET efficiency depends on the D-A distance, and this distance dependence can be interpreted as fluorescence resonance ET.

Keywords: Quantum Dot; Energy Transfer; Pentacene; Tetracene; Nanocrystal

我々は、量子ドット (QD) を優れた光捕集体として、QD 表面の有機色素にエネルギー移動 (ET) させることで、光増感系の構築を目指している。ET を理解する上で、ボア直径よりも大きなサイズの QD における、ET のサイズ依存性はよくわかっていない。ペロブスカイトナノ結晶を用いた場合、サイズに依存して ET メカニズムが変化する結果も得られている。本研究では、カルコゲナイド QD について、ET のサイズ依存性を調べるため、ドナー (D) として、直径 6.2 nm の CdZnS QD と直径 9.6 nm の CdZnS/ZnS QD を作製し、アクセプター (A) として、ペンタセンとテトラセンの 2 種類の有機色素を QD 表面に吸着させた。発光スペクトル、および発光寿命測定から、ET 効率と D-A 間距離の相関を評価した。ET 効率は、D-A 間距離に依存し、その距離依存性は、蛍光共鳴 ET により解釈できることがわかったので、詳細を報告する。

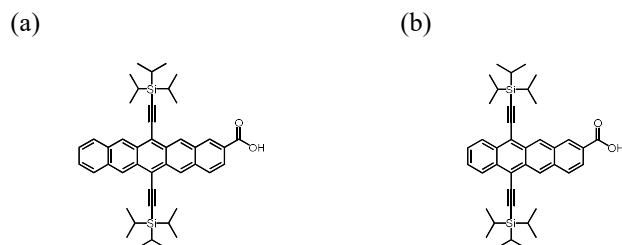


Fig.1 Chemical structures of pentacene (a) and tetracene (b)

9,9'-bianthryl のゲル状包摂化合物の光物性

(立命館・生命) ○関 晃太郎・清水 優輝・真田 貴行・長澤 裕

Optical properties of gelated inclusion compounds of 9,9'-bianthryl

(Ritsumeikan Univ. Life Sciences) ○Kotaro Seki, Yuki Shimizu, Takayuki Sanada, Yutaka Nagasawa

9,9'-bianthryl (BA) is a molecular with a symmetric structure constructed from two anthracenes connected together at the 9-position. In polar solvents, BA undergoes a charge separation (CS), which shifts the fluorescence to longer wavelengths. Therefore, various spectroscopic studies have been conducted. It has also been reported that BA forms gel in chlorocycloheptane (ClcHp) solution and consecutively crystallizes as an inclusion compound incorporating the solvent [1]. However, its optical properties have not yet been fully elucidated. In this study, thin film was formed by compressing the BA/ClcHp gel between two glass slides, and the absorption/fluorescence spectra were measured (Fig. 1). In addition, we investigated how the optical properties of the gel change when BA was mixed with molecules with similar structures such as 9-(1-naphthyl)anthracene or 4-(9-anthryl)-N,N'-dimethylaniline (ADMA). Since ADMA has an absorption band at longer wavelengths compared to BA, it is expected that excitation energy will be funneled to ADMA due to energy transfer within the gel.

Keywords : Electrified separation; Gelation; 9,9'-bianthryl

9,9'-bianthryl (BA) は、2つのアントラセンが9位で接合した対称的な分子構造を持ち、極性溶媒中では電荷分離 (CS) 反応を起こし、蛍光が長波長シフトするため、CS 反応ダイナミクスの溶媒依存性について様々な分光学的研究が行われてきた。また、BA はクロロシクロヘプタン (ClcHp) 中でゲル化し、その後、溶媒分子を取り込んだ包摂化合物として結晶化することが報告されている[1]。しかし、その光物性についてはまだほとんど解明されていないので、本研究では分光学的な実験を中心に行っ

た。BA/ClcHp ゲルを2枚のスライドガラスに挟んで圧縮することにより薄膜を形成し、吸収と蛍光スペクトルを測定した。(Fig. 1) さらに、BA と類似した分子構造を持つ9-(1-naphthyl)anthracene や4-(9-anthryl)-N,N'-dimethylaniline (ADMA) を混入することにより、ゲルの光物性がどのように変化するか検討した。なお、ADMA はBA よりも長波長に吸収帯が存在することより、ゲル中のエネルギー移動によりADMA に励起エネルギーが集まってくることが期待される。

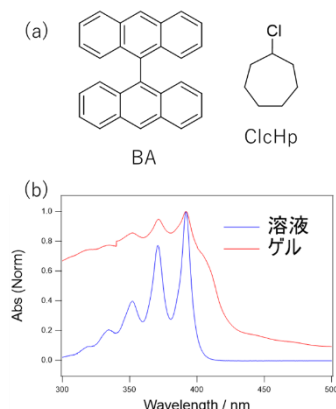


Figure 1. (a) Molecular structure and (b) absorption spectra of BA/ClcHp.

[1] Shinji Toyota. *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. **82**, No. 2, 182–186, 2009.

インジゴカーミンの溶媒補助型光励起プロトン移動の超高速ダイナミクス

(立命館大学¹、基礎生物科学研究所²)○友行 陸¹、石川 宙¹、松中 由有¹、邨井 孝行¹、伊澤 有悟¹、清水 優輝¹、吉田 礼央奈¹、長澤 裕¹、小島 理沙²

Ultrafast dynamics of solvent-assisted photoexcited proton transfer in indigocarmine (¹Ritsumeikan University, ²National Institute for Basic Biology) ○Riku Tomoyuki¹, Sora Ishikawa¹, Yu Matsunaka¹, Takayuki Murai¹, Yugo Izawa¹, Yuki Shimizu¹, Reona Yoshida¹, Yutaka Nagasawa¹, Risa Kojima²

Time-resolved IR absorption spectroscopy has revealed that the water-soluble dye, indigo carmine (InC), undergoes solvent-assisted photoinduced intramolecular proton transfer (ESIPT) via ways of hydrogen-bonded water molecules¹⁾. This ESIPT occurs only in aqueous solution but not in DMSO. Therefore, femtosecond transient absorption (fsTA) spectroscopy with a time resolution of 20 fs was performed to reveal the ESIPT dynamics, and the aqueous and DMSO solutions were compared. The fsTA spectrum of the InC aqueous solution differs from that of the DMSO solution from the very early stage as can be seen in Fig. 1, suggesting that the ESIPT occurs at an ultrafast rate. Furthermore, we added trehalose to the InC aqueous solution and observed its effects, the results of which will be presented at the conference. Trehalose, a disaccharide, has been known to be related to the desiccation resistance of organisms to survive critical conditions, hence we investigated its effect on ESIPT.

Keywords : ESIPT; Transient Absorption spectroscopy; Indigo Carmine

水溶性の色素インジゴカーミン (InC) について、水素結合した水分子を介して溶媒補助型の光励起分子内プロトン移動 (ESIPT) が起こることが時間分解赤外吸収分光法により報告されている¹⁾。この ESIPT は水溶液中でのみ起こり、DMSO 溶液では起こらない。そこで、時間分解能 20 fs のフェムト秒過渡吸収 (fsTA) スペクトル測定による ESIPT の観測を試みるため、水と DMSO 溶液の比較を行った。その結果を Fig. 1 に示す。

InC 水溶液の fsTA スペクトルは、かなり初期から DMSO 溶液とは異なっており、ESIPT が超高速で起こることを示唆している。さらに、InC 水溶液にトレハロースを加え、その影響を観察したので、その結果を学会で発表する。二糖類のトレハロースは、生物の耐乾燥性との関連が指摘されているので、その ESIPT への影響を検討した。

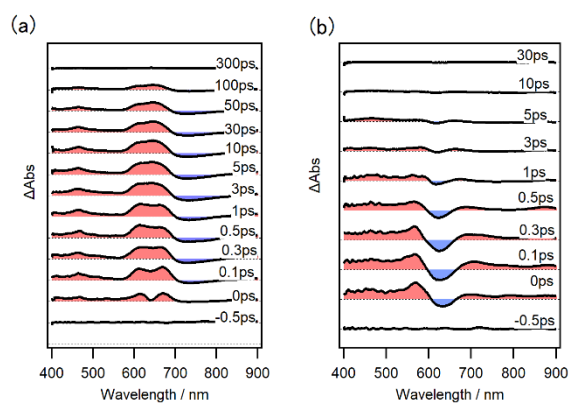


Fig. 1. (a) fsTA spectra (a) in DMSO and (b) in Water.

1) P. P. Roy, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2020**, 11, 4156–4162

CdZnS/ZnS 量子ドット-ペリレンビスイミド間のエネルギー移動 —多励起子エネルギー移動の検討—

(関西学院大院理工¹・関西学院大生命環境²) ○後藤 亜美¹・山口 哲生²・増尾 貞弘²

Energy Transfer in a CdZnS/ZnS Quantum Dot-Perylene Bisimide System

—Investigation of Energy Transfer from Multiple Excitons— (¹Grad. Sch. of Sci. and Technol.,
²Sch. of Bio. and Environ. Sci., Kwansei Gakuin Univ.) ○Ami Goto¹, Tetsuo Yamaguchi²,
Sadahiro Masuo²

To realize the efficient use of generated excitons in quantum dots (QDs), we have investigated the energy transfer (ET) from multiple excitons in QDs to dye molecules adsorbed on the QDs. Recently, we reported ET from a single exciton to a single perylene bisimide (PBI) molecules adsorbed onto CdSe/ZnS QDs¹⁾. Thus, in this work, we investigated the ET from a large-sized CdZnS/ZnS QD to perylene bisimide derivatives adsorbed on the QD at the single QD level. By exciting PBIs, multiphoton emission from PBI was observed, indicating that multiple PBIs were adsorbed on the QDs. Next, we found that ET can be observed at a single level by selectively exciting the QDs and measuring the emission intensity. Furthermore, we evaluated the ET from multiple excitons to multiple PBIs by photon correlation measurements of PBI emission by exciting the QD.

Keywords : Perylene Bisimide; Nanocrystal; Quantum Dot; Energy Transfer; Single Molecule

我々は励起子の有効活用を目的とし、量子ドット(QD)に生成する複数の励起子から、複数の有機色素へのエネルギー移動(ET)を検討してきている。これまでの研究から、CdSe/ZnS QD とペリレンビスイミド誘導体(PBI)を吸着させた系では、複数励起子からの ET よりも速く、オージェ再結合(AR)が起こり、複数励起子が失活することがわかった¹⁾。そこで本研究では、AR 速度が遅いと期待されるサイズの大きい CdZnS/ZnS QD と PBI 間の ET を、単一 QD レベルで詳細に評価した。PBI を QD に吸着させ(QD-PBI)、まず、複数 PBI の吸着を確認するため、PBI を直接励起し光子相関測定を行った。多光子発光が観測され、複数の PBI が QD に吸着していることがわかった。次に、QD を選択的に励起し、QD と PBI それぞれの発光強度を測定すると、測定開始時には PBI の発光が観測され、PBI 光退色後は QD の発光増加が見られた(Fig.1)。これらの結果より、単一レベルで ET を観測可能であることもわかった。さらに、光子相関測定により、複数励起子から複数 PBI への ET を評価したので、詳細を報告する。

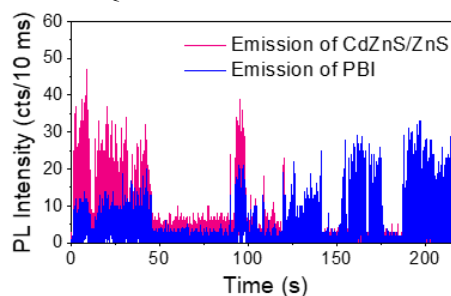


Fig.1 Time traces of emission intensity obtained from a single OD-PBI.

1) M. Yoshioka, M. Yamauchi, N. Tamai, and S. Masuo, *Nano Lett.* **2023**, 23, 11548-11554.

インドール縮環した亜鉛ポルフィリンに軸配位したフラーレン複合系の三重項励起子ダイナミクス

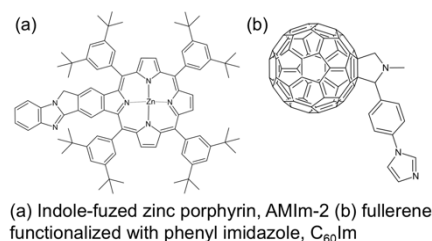
(神大理¹・神大院理, 分子フォトサイエンス研究センター²・ノーステキサス大化³)
 ○田中 秀俊¹・小堀 康博²・Francis D'Souza³・Hong Wang³
 Exciton Dynamics in Indole-fused zinc porphyrin-C₆₀ Fullerene System Studied by Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance (¹*Faculty of Science, Kobe University*, ²*Graduate School of Science and Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*, ³*Department of Chemistry, University of North Texas*) ○Hidetoshi Tanaka,¹ Yasuhiro Kobori,² Francis D'Souza,³ Hong Wang³

Derivatives of porphyrins and fullerenes are widely used as electron donors and acceptors in charge transfer reactions, respectively. Revealing the detailed mechanism of electron transfer can lead to the improvement of molecular functions, including application to the quantum sensing by using extended charge-separation lifetime. We observed the time-resolved electron paramagnetic resonance spectra of zinc porphyrin-C₆₀ fullerene complex system and fullerene derivative in o-dichlorobenzene and toluene at room temperature. Microwave absorption signal, composed of two different lifetimes was observed in the excited triplet state of fullerene. The slower signal from the complex in o-dichlorobenzene has almost six times as long a lifetime as that from fullerene. Considering the transient absorption spectra of this complex¹⁾, these results suggest that the charge-separated state having microsecond-scale lifetime is generated from excited triplet fullerene in the complex.

Keywords : Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance; Triplet State; Charge Separation

ポルフィリンとフラーレンはそれぞれ電子移動反応における電子供与体 (ドナー)、電子受容体 (アクセプター)として広く用いられている。電子移動機構やそのスピン状態の詳細を解明することは、電荷分離状態の寿命の伸長による量子センシングの応用など、室温環境においての分子機能創製に対する分子設計に新たな指針を与える。

本研究ではトルエンと o-ジクロロベンゼンを溶媒として、 π 軌道拡張亜鉛ポルフィリン AMIm-2 に C₆₀ フラーレン誘導体 C₆₀Im を軸配位させ、室温で時間分解 EPR 測定を行った。その結果、減衰速度が異なる 2 種類の信号からなる、フラーレン三重項状態の吸収信号を観測した。また、o-ジクロロベンゼン溶媒中では、錯体のもつ減衰速度が遅い信号の寿命はフラーレン誘導体のみの場合と比較して約 1/6 であった。この結果と過渡吸収スペクトルの測定結果¹⁾は、錯体に含まれるフラーレンの三重項励起状態から、長寿命な電荷分離状態が生じたことを示唆している。



1) A. Moss, Y. Jang, V. N. Nesterov, F. D'Souza, H. Wang, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9880-9890.

時間分解 EPR 法による脱炭酸光触媒の反応機構の解明

(神戸大院理¹・東大院薬²・神戸大分子フォト³) ○富弥大暉¹・井上丈司²・婦木正明^{1,3}・岡本翔^{1,3}・三ツ沼治信²・金井求²・小堀康博^{1,3}

Elucidation of the Reaction Mechanism of Photocatalytic Decarboxylation Using Time-Resolved EPR Method (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Graduate School of Pharmaceutical Science, The University of Tokyo, ³Kobe University MPRC) ○Daiki Tomiya¹, Takeshi Inoue², Masaaki Fuki^{1,3}, Tsubasa Okamoto^{1,3}, Harunobu Mitsunuma², Motomu Kanai², Yasuhiro Kobori^{1,3}

Kanai group in the University of Tokyo, is now developing a novel photocatalyst for decarboxylation employing 1-azanthraquinone derivatives, which has been confirmed to catalyze decarboxylation reactions with high selectivity and reactivity to benzoic acid, trifluoroacetic acid, and aspartic acid (Asp) residues of peptides. In this study, we performed time-resolved EPR measurements of the catalytic decarboxylation reaction to elucidate the structure of the reaction intermediates and the reaction mechanism. The analysis of the EPR spectrum suggests that the proton-coupled electron transfer (PCET) reaction proceeds between a catalyst and a substrate, resulting in radical intermediates with a decarboxylated alkyl radical. **Keywords** : photocatalyst; spin chemistry; time-resolved EPR; decarboxylation; proton-coupled electron transfer;

東京大学大学院薬学系研究科の金井グループでは、1-アザアントラキノン誘導体を用いた新規有機分子光触媒を開発中であり、安息香酸やトリフルオロ酢酸、ペプチドのアスパラギン酸残基などに対して高い選択性と反応性で脱炭酸反応を触媒することが確認されているが、光反応中間体の知見が無い。本研究では、触媒として 1-アザ-2,7,8-トリメチルアントラキノン、基質として *N*-ベンジルオキシカルボニル-L-アスパラギン酸-1-メチルを採用し、当該触媒による脱炭酸反応について時間分解 EPR 測定を行うことで、反応中間体の構造と反応機構の解明に取り組んだ。

励起光照射から 400 ns 後に観測された時間分解 EPR スペクトル (Fig. 1 黒線) の解析から、触媒と基質の間でプロトン共役電子移動 (Fig. 2a) が起こり、脱炭酸アルキルラジカルを伴うラジカル中間体 (Fig. 2b) が生成されることが示唆された。この反応機構を仮定して行ったスペクトルシミュレーション (Fig.1 赤線) は実験値をよく再現した。

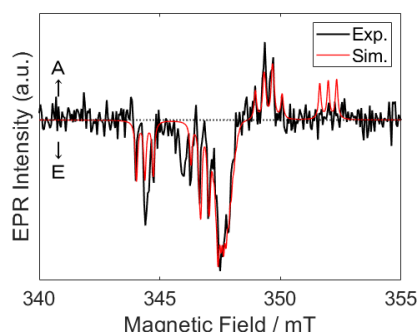


Figure 1. The experimental and simulated TREPR spectra.

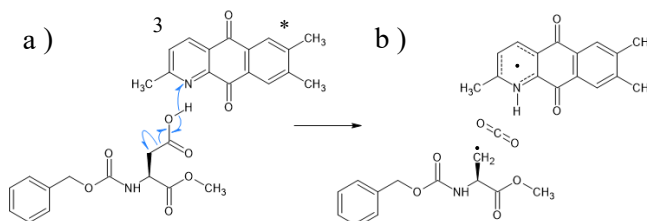


Figure 2. Proposed decarboxylation mechanism and structures of radical intermediates.

天然形 VitaminB₁₂ の抗酸化物質による還元反応の特異値分解を用いた成分生成の速度論解析

(東京理大) ○石黒 雅央・小林 拳士郎・鈴木 有美香・槌田 智裕・後藤 了
Kinetic Analysis of Component Formation in the Reduction Reaction of Natural Vitamin B₁₂ by Antioxidants Using Singular Value Decomposition (*Tokyo Univ. of Sci.*) ○Masahiro Ishiguro, Kenshiro Kobayashi, Yumika Suzuki, Tomohiro Tsuchida, Satoru Goto

Understanding the interactions between drug-metabolizing enzymes and drugs is critical to appropriately managing the duration of drug action and maximizing their efficacy and safety. Cytochrome P450, a representative example of drug-metabolizing enzymes, is a metal complex, and the primary reactions involve redox reactions. These reactions are considered to proceed through pathways involving multiple intermediates. However, the reaction pathways, the existence of intermediates, and their specific properties remain largely unexplored. This study aims to address these gaps and construct a model for Cytochrome P450 reactions. Hydroxocobalamin (OHCbl), a trivalent cobalt complex and a natural form of Vitamin B₁₂, was used as a model for drug-metabolizing enzymes, while antioxidants were used as a model for drugs. Monitoring the reaction between OHCbl and ascorbic acid, one of the antioxidants, using ultraviolet-visible spectroscopy revealed a time-dependent decrease in the absorption peaks, which were attributed to neat OHCbl. Singular value decomposition of these spectral data identified four distinct components. Kinetic analysis of the singular vectors corresponding to these components enabled the proposal of a novel four-component reaction pathway involving two intermediates. To analyze the reaction products, nuclear magnetic resonance spectroscopy confirmed the formation of dehydroascorbic acid, supporting the hypothesis that the reaction proceeds through a redox mechanism. Cyclic voltammetry measurements further validated the proposed reaction pathway, providing robust evidence for its accuracy.

Keywords : *Metal complex; Antioxidant; Singular value decomposition; Kinetic analysis; Spectroscopy*

薬物代謝酵素と薬物の反応を理解することは、薬物の作用時間を適切に管理し、その効果と安全性を最大化する上で重要である。多くの薬物代謝酵素が金属錯体で、主に酸化還元反応を介して薬物の代謝を担う。しかし、この反応は複数の中間体を経る反応経路で進行すると考えられているが、反応経路や中間体の存在・特性について未解明な点が多く残されている。本研究では、これらの未解明点を解明し、薬物代謝反応モデルを構築することを目的として、天然型ビタミン B₁₂ である 3 価コバルト錯体ヒドロキソコバラミン (OHCbl) を薬物代謝酵素のモデル、抗酸化物質を薬物のモデルとして使用した。抗酸化物質として用いたアスコルビン酸 (ASC) と OHCbl を紫外可視分光法で追跡した結果、OHCbl 由来の 495.5, 535 nm のピークが時間依存的に減少した。このスペクトルデータから特異値分解により、4 つの構成成分を抽出し、各々の特異ベクトルに対して反応速度論解析を行った結果、2 つの中間体を介する 4 成分系の反応経路を提唱ができた。核磁気共鳴分光法からは酸化型 ASC (デヒドロアスコルビン酸) の生成が確認され、酸化還元反応で進行する可能性が示唆された。サイクリックボルタンメトリー測定からは、提唱した反応経路の妥当性が裏付けられた。

SOAC 法を用いた一重項酸素消去活性におけるカロテノイド類とクロシンの速度論的比較

(東京理大) ○棚田 怜央・高塚 美和・槌田 智裕・後藤 了

Kinetic comparison of singlet oxygen quenching activity of carotenoids and crocin using the SOAC method (*Tokyo Univ. of Sci.*) ○Reo Tanada, Miwa Takatsuka, Tomohiro Tsuchida, Satoru Goto

Oxidative stress refers to a state in which the high production of Reactive Oxygen Species (ROS) leads to decline of biological function. There are few studies on $^1\text{O}_2$. $^1\text{O}_2$ was particularly quenched by carotenoids (CARs). This mechanism is divided into physical or chemical quenching. Recently, the SOAC assay has gained attention as an evaluation assay for $^1\text{O}_2$. In the SOAC assay, only physical quenching is discussed. In this study, we compared CRO, water-soluble CARs, against astaxanthin (ASX) and β -carotene (βCAR) to study their comprehensive reactions with $^1\text{O}_2$. The competitive reaction of 1,3-diphenylisobenzofran (DPBF) as a probe and CARs with $^1\text{O}_2$ were measured using UV-vis spectra. DPBF has a maximal absorption at 413 nm and its peak was decreased by the $^1\text{O}_2$. Since the spectra of CARs and DPBF were overlap, singular value decomposition was performed to extract the DPBF changes. From this, the $^1\text{O}_2$ quenching rate constants (k_Q) of CARs were calculated. Comparing the results of this study with k_Q of previous reports, 1.12, 2.08, 1.89-fold for ASX, βCAR , CRO respectively. Based on previous reports that the correlation between the number of allylic hydrogens in CARs and their reactivity with ROS, it is suggested that the inclusion of chemical quenching contributed to the increase k_Q in this study. Meanwhile, it is suggested that CRO may have different chemical quenching mechanism against βCAR since CRO has no allylic hydrogens.
Keywords : Singlet Oxygen, Carotenoid, Singular Value Analysis, Antioxidants, SOAC method

酸化ストレスとは、過剰な活性酸素種 (ROS) が生体機能の低下を引き起こす状態を指す。ROS のうち $^1\text{O}_2$ に関する研究は報告が少なく、SOAC 法が抗酸化物質が有する $^1\text{O}_2$ 消去活性の評価系として注目されている。 $^1\text{O}_2$ は特にカロテノイド (CARs) により消去され、その機構は物理的消去と化学的消去に分かれるが、SOAC 法は前者のみを議論している。本研究では一般的な CARs のアスタキサンチン (ASX)、 β カロテン (βCAR) に対し、水溶性 CARs のクロシン (CRO) を比較し、 $^1\text{O}_2$ との化学的消去を含めた反応を検討した。 $^1\text{O}_2$ 存在下でプローブ剤である 1,3-diphenylisobenzofran (DPBF) と CARs の競合反応を UV-vis スペクトル測定により観察した。DPBF は 413 nm で極大吸収を示し、 $^1\text{O}_2$ との反応でそのピークは減少した。CARs の吸収スペクトルは DPBF と重なるので特異値分解を行い、DPBF のスペクトル変化を抽出した。この DPBF の変化から CARs の $^1\text{O}_2$ 消去速度定数 (k_Q) を算出し、従来の解析法から求まる値と比較すると ASX, βCAR , CRO は順に 1.12, 2.08, 1.89 倍だった。CARs の allyl 型水素の数と ROS との反応性に相関があるという以前の報告に基くと、化学的消去を含めたことで k_Q の増加に寄与したと考えられる。一方 CRO は allyl 型水素を持たないため、 βCAR とは異なるメカニズムで $^1\text{O}_2$ に対して化学的消去を行う可能性が示唆された。

時間分解 EPR 法を用いた分子内一重項励起子分裂の機構解析

(神戸大院理¹・神戸大分子フォト²・慶応大理工³) ○田中 雅大¹・婦木 正明^{1,2}・中村 俊太³・酒井 隼人³・羽曾部 卓³・小堀 康博^{1,2}

Analysis of Intramolecular Singlet Fission Mechanism by Time-Resolved EPR (¹*Graduate School of Science, Kobe University*, ²*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*, ³*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○ Masahiro Tanaka,¹ Masaaki Fuki,^{1,2} Shunta Nakamura,³ Hayato Sakai,³ Taku Hasobe,³ Yasuhiro Kobori^{1,2}

Singlet fission (SF) is a phenomenon in which one singlet exciton interacts with a ground-state molecule to produce two triplet excitons. The multiple excitons produced in this process are expected to be applied to quantum sensing and computing by using four electron spins as qubits. In this study, we analyzed the dissociation mechanism of multiple excitons by time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) for tetracene oligomer TcF₃-(Tc)₄-TcF₃, which has been reported as an example of intramolecular SF¹.

As a result of TREPR measurements, quintet correlated multiexcitons ⁵(TT) appear in the early time domain, and dissociated triplet exciton T+T appear in the late time domain. These signal patterns have been analyzed, and the reaction mechanism of SF has been discussed.

Keywords : Singlet Fission; Time-Resolved EPR; Quintet State

一重項励起子分裂(SF)は、単一の一重項励起子が基底状態分子との相互作用により、二つの三重項励起子を生成する現象である。この過程で生成する多重励起子は、四電子スピンを量子ビットとする量子センシングや量子コンピューティングへの応用が期待される。本研究では、分子内 SF の事例として報告されている¹テトラセンオリゴマーTcF₃-(Tc)₄-TcF₃について、時間分解電子常磁性共鳴(TREPR)法を用いることで多重励起子の解離機構の解析を行った。

TREPR 測定の結果から、早い時間領域に五重項性の相関多重励起子 ⁵(TT)が現れ、遅い時間領域に解離した三重項励起子 T+T が現れた。これらの信号パターンについて解析を行い、SF の反応機構について議論する。

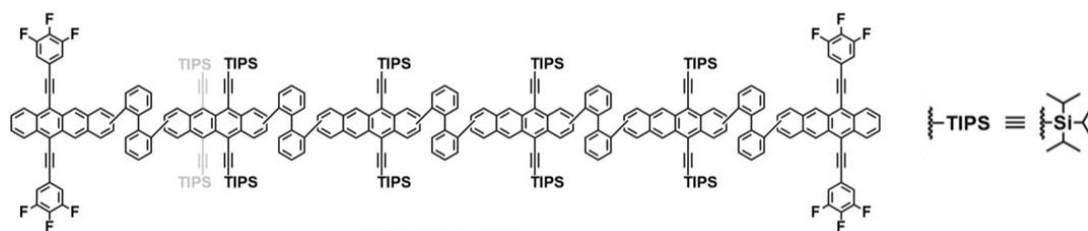


Fig. 1 Chemical structure of TcF₃-(Tc)₄-TcF₃.

1) S. Nakamura, H. Sakai, M. Fuki, R. Ooie, F. Ishiwari, A. Saeki, N. V. Tkachenko, Y. Kobori, T. Hasobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202217704.