

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11921

研究課題名(和文)不均一反応場における量子ビーム誘起反応の機構解明と新機能発現

研究課題名(英文)The mechanism and new functions of quantum beam-induced reactions in heterogeneous fields

研究代表者

藤乗 幸子 (tojo, sachiko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50197844

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子線パルスラジオリシ時間分過渡吸収測定システムの光学系および測定系の高効率集光・高感度化により、1000 nmの近赤外領域までシングルショット測定が可能となった。電子線パルスラジオリシ過渡ラマン分光のプロブレーザー光強度の自動可変機能により不均一系試料に対応した測定が可能となった。過渡吸収、過渡振動構造の帰属をGaussian計算により行った。電子線パルスラジオリシ時間分過渡吸収測定システムにおいて、検出波長領域を赤外光領域まで拡張した。不均一系における電子線パルスラジオリシ過渡吸収、過渡振動分光により様々は量子ビーム誘起反応の反応機構を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子線パルスラジオリシ拡散反射法による様々な材料・状態・環境下におけるパルスラジオリシ測定の発展により分子レベル量子ビーム誘起反応からバルク量子ビーム誘起反応への拡大が期待される。電子線パルスラジオリシ拡散反射法によるin vitro生体関連系へのパルスラジオリシ測定の発展や量子ビーム誘起反応機構解明による医療分野への貢献が期待される。不均一反応場量子ビーム誘起反応機構の解明による各種高分子材料の次世代加工技術の応用、耐放射性材料の開発も可能となる。不均一系環境汚染物質分解法によるグリーンイノベーションと不均一反応場が及ぼす量子ビーム誘起特異的反応の創出が期待される。

研究成果の概要(英文)：Nanosecond electron pulse radiolysis system has been renewed to investigate the quantum beam-induced reactions in heterogeneous fields. The transient absorption spectra of the various intermediates were observed to the 1000 nm during single-shot electron pulse. The oxidation and dimerization of the sulfur compounds were studied using transient absorption and time-resolved resonance Raman spectroscopy (TR3) during pulse radiolysis and density functional theory calculations. The formation of dimer radical cations with two-center three-electron bond between two sulfur atoms were observed with TR3 measurements during pulse radiolysis. The dynamics of proton transfer in adenosine radical cation were studied in both acidic and neutral pH solutions by using transient absorption and TR3 methods in combination with pulse radiolysis. The time-resolved infrared spectroscopy was introduced to pulse radiolysis system.

研究分野：量子ビーム化学

キーワード：電子線 パルスラジオリシ 過渡吸収 過渡ラマン

### 1. 研究開始当初の背景

電子線パルスラジオリシスは物質と放射線の相互作用により進行する量子ビーム誘起反応を時間分解解析する手法として非常に優れている。均一溶液系において透過吸収、マイクロ波伝導度、ESR、ラマン散乱、発光法により量子ビーム誘起反応の基礎研究が広くなされている。一方、不均一系反応場における電子線パルスラジオリシスの研究は極めて少ない。懸濁状態や固体材料、生体内など不均一な環境における量子ビーム誘起反応の基礎研究はほとんどない。量子ビーム誘起反応を利用した半導体素子・集積回路の加工、重粒子線治療などの医療応用、あるいは原子炉水化学の領域も含めた各種材料の放射線劣化対策や耐放射線の向上など複雑化する量子ビーム利用の応用発展において、不均一反応場における量子ビーム誘起反応の基礎的な機構解明は非常に重要であり、その研究手法の確立は必須である。

### 2. 研究の目的

(1) 不均一反応場が量子ビーム誘起反応におよぼす空間的・時間的効果の解明することを目的とする。電子線パルスラジオリシス時間分解拡散反射分光システムの構築し、反射型過渡吸収法から不均一場における様々な量子ビーム誘起反応における反応活性種を直接観測しすることを目的とした。

(2) 反射型過渡吸収法を発展させ、電子線パルスラジオリシス過渡振動分光システムを構築し不均一場における量子ビーム誘起反応における反応活性種の振動構造を明らかにすることを目的とする。材料や生体系など複雑な不均一環境場における量子ビーム誘起反応の活性中間体を直接観測し、様々な環境下でのビーム誘起反応活性中間体の構造とその反応性を明らかにし不均一反応場放射線化学における新機能を創出することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 電子線パルスラジオリシス時間分解拡散反射分光システムの構築を進める。透過型と比較して感度低下が予想されたため、高効率集光・高感度検出器システムを構築する。開口数の大きいレンズ、高感度増幅型光検出器の新規導入、測定系の高度化電子線照射室から測定制御室まで(約 15 m)特注光ファイバーで分析光を誘導する。

(2) 電子線パルスラジオリシス時間分解振動分光システムとしてナノ秒～ミリ秒対応電子線パルスラジオリシス時間分解ラマン分光システムを高度化する。

(3) 電子線パルスラジオリシス時間分解赤外吸収分光システムを構築する。

(4) 3種の電子線パルスラジオリシス分光システムを用いて不均一反応場における量子ビーム誘起不均一反応場活性種の生成とそのダイナミクスを解明する。

### 4. 研究成果

(1) チオウレアラジカルカチオン二量体の生成と構造

図1に示すチオウレア(TU)化合物のヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )による一電子酸化反応をパルスラジオリシス時間分解過渡吸収と過渡共鳴ラマン分光により検討した。また理論計算により振動モードの帰属を行った。DMTU水溶液のパルスラジオリシス過渡吸収スペクトルにおいて

$\cdot\text{OH}$ による一電子酸化、二量化反応を経て 420 nm に二中心三電子 S-S ( $2c-3e\text{ S}\cdot\text{S}$ ) 結合を有する  $\sigma$ -型ダイマーラジカルカチオン分子間ダイマーラジカルカチオン ( $\text{DMTU}_2^+$ ) の生成が確認された。 $(\text{DMTU}_2^+)$  の構造を時間分解ラマン分光により明らかにした。基底状態 DMTU のラマンスペクトルとは大きく異なるラマンスペクトルが得られた(図2)。DMTU のラマンスペクトルでは  $445\text{ cm}^{-1}$  (N-CH<sub>3</sub> bending)、 $492\text{ cm}^{-1}$  (N-C stretching)、 $723\text{ cm}^{-1}$  (C=S stretching) が観測された。一方、 $(\text{DMTU}_2^+)$  ではこれらの  $445$ 、 $492$ 、 $723\text{ cm}^{-1}$  のシグナルは消失し、新たに  $210$ 、 $303$ 、 $467\text{ cm}^{-1}$  に過渡ラマンシグナルが観測された。すでに我々は KSCN 水溶液のパルスラジオリシス過渡ラマン測定において、 $\cdot\text{OH}$  による  $\text{SCN}^{\cdot-}$  の一電子酸化反応および二量化で生成する  $(\text{SCN})_2^{\cdot+}$  の S-S 結合の伸縮振動を  $220\text{ cm}^{-1}$  に観測している。これより  $(\text{DMTU}_2^+)$  で観測された  $210\text{ cm}^{-1}$  の過渡ラマンシグナルは、 $(\text{DMTU}_2^+)$  の  $\sigma$ -型ダイマーラジカルカチオンの  $2c-3e\text{ S}\cdot\text{S}$  結合伸縮振動と帰属された。 $(\text{TMTU}_2^+)$  において同様の過渡ラマンシグナルが観測され、 $210\text{ cm}^{-1}$  に S $\cdot\cdot$ S 結合伸縮振動が観測された。

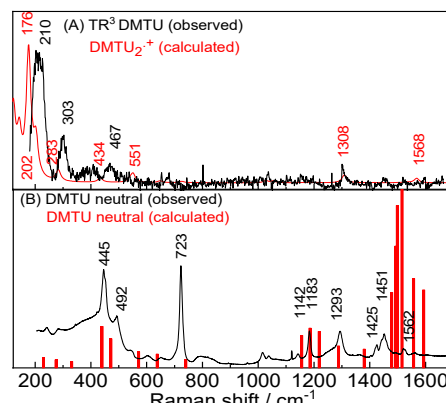
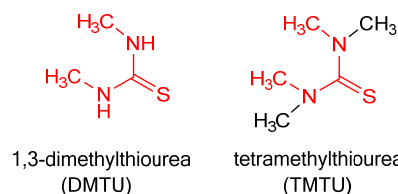


図2. (A) DMTU 20 mM N<sub>2</sub>O 飽和水溶液中の電子線パルスラジオリシス後 500 ns 後における過渡ラマンスペクトル. Probe: 532 nm (黒). TDDFT at UBPP86/TZVP level. 計算による  $\text{DMTU}_2^+$  のラマンスペクトル (赤) (B) DMTU 粉末のラマンスペクトル Probe: 514 nm (黒). B3LYP/6-31G(d) による DMTU のラマンスペクトル (赤)

DMTU および  $(DMTU)_2^{2+}$  の最適化構造とスピン密度を図5に示す。DMTU との C-S 結合距離は 1.687 から 1.735 Å と増加、C-N 結合距離は 1.364 から 1.338 Å と減少し二量化による S:S 結合生成を示した。 $(DMTU)_2^{2+}$  のスピン密度は2つの S 上に局在化していることが示された。

TMTU と  $(TMTU)_2^{2+}$  おいても同様の結果が示された。理論計算による振動モード結果とも良い一致が示された。チオウレアラジカルカチオン二量体における二中心三電子 S-S(2c-3e S:S) 結合の直接観測に初めて成功した。他メチオニン誘導体やチオウラシルラジカルカチオン二量体においても同様の二中心三電子 S-S(2c-3e S:S) 結合が観測できた。

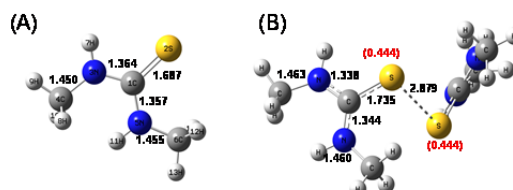


図3. (A) DMTU と (B)  $(DMTU)_2^{2+}$  の B3LYP/6-31G(d) による最適化構造とスピン密度分布

### (2) アデノシンの量子ビーム誘起酸化反応の機構解明

アデノシンの量子ビーム誘起酸化反応による一電子酸化反応をパルスラジオリシス時間分解過渡吸収と過渡共鳴ラマン分光により検討した。図4に異なる pH におけるアデノシンのパルスラジオリシス過渡共鳴ラマン分光を示す。酸性水溶液中ではプロトン化したアデノシンの一電子酸化により  $6.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  の速度で  $A^{\cdot 2+} (N1+H^+)$  の生成が観測された。観測された過渡ラマンスペクトルは理論計算によって得られた  $A^{\cdot 2+} (N1+H^+)$  の振動モードと良い一致を示した。一方、中性水溶液中においてはアデノシンの一電子酸化後速やかに脱プロトンが進行し、 $A^{\cdot} (N6-H)$  の生成が観測された。理論計算によって得られた  $A^{\cdot} (N6-H)$  の振動モードと良い一致を示した。過渡吸収では  $A^{\cdot 2+} (N1+H^+)$  と  $A^{\cdot} (N6-H)$  はいずれも 600 nm 付近にブロードな吸収観測され、スペクトルから過渡種の詳細な帰属を明らかにすることができなかったが、過渡ラマン分光による過渡種の振動解析により、pH2.6 の酸性雰囲気下では N6 位へのプロトン付加体が、pH7 では N6 位の脱プロトン化によるラジカル種の生成が明らかになった。<sup>1)</sup>

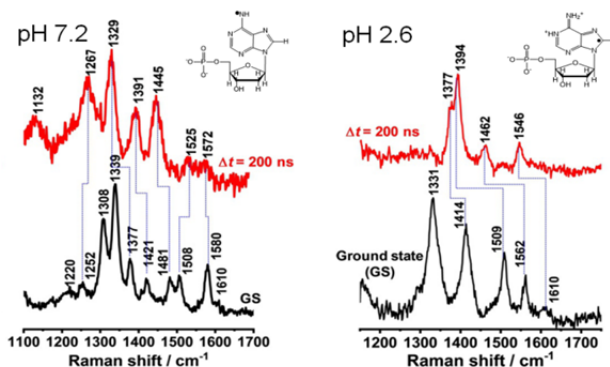
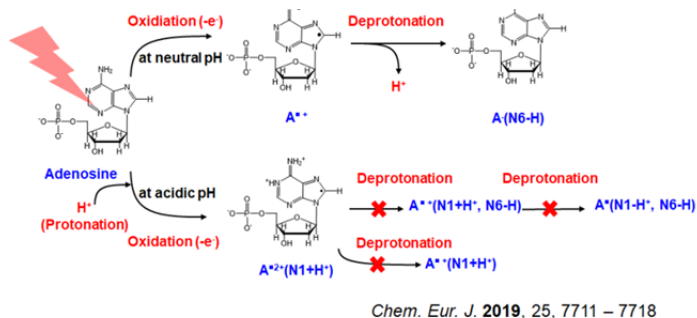


図4. アデノシン pH7.2 および 2.6 における水溶液中の電子線パルスラジオリシス後 200 ns 後における過渡ラマンスペクトル。(赤). アデノシン pH7.2 および 2.6 における水溶液中のラマンスペクトル (黒)



Chem. Eur. J. 2019, 25, 7711 – 7718

### (3) ナノ秒~マイクロ秒対応電子線パルス赤外吸収分光システムを構築した。

過渡吸収スペクトルの検出波長領域を赤外領域に拡張するための光学および測定システムの新規作製を行った(図5)。1200 - 2600  $\text{cm}^{-1}$  の領域で測定が可能となった。くり返し電子線による試料の劣化を防ぐためにシングルショット過渡赤外吸収スペクトル測定を進めている。

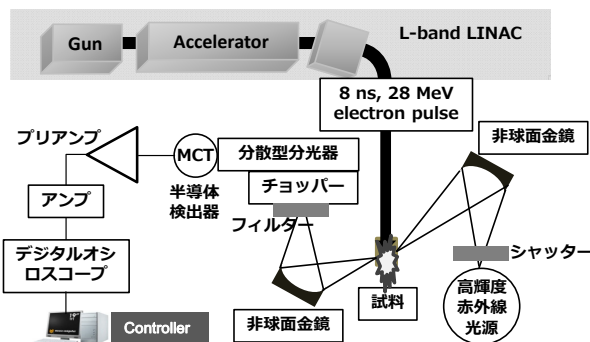


図5. 電子線パルスラジオリシス時間分解赤外吸収システム

### <引用文献>

1. J. Choi, S. Tojo, D. - S. Ahn, M. Fujitsuka, S. Miyamoto, K. Kobayashi, H. Ihee, T. Majima *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 7711-7718.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Bo Zhuang Sachiko Tojo and Mamoru Fujitsuka	4. 巻 6
2. 論文標題 Electronic and Structural Properties of 2,3 Naphthalimide in Open Shell Configurations Investigated by Pulse Radiolytic and Theoretical Approaches	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 3331, 3338
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/slct.202100417	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 J. Xu, S. Tojo, M. Fujitsuka and K. Kawai	4. 巻 5
2. 論文標題 Dynamics of Single Stranded RNA Looping Probed and Photoregulated by Sulfonated Pyrene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 8002, 8008
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/slct.202002231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Jie Xu, Shunichi Miyamoto, Sachiko Tojo and Kiyohiko Kawai	4. 巻 26
2. 論文標題 Sulfonated Pyrene as a Photoregulator for Single-Stranded DNA Looping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 5075, 5084
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202000184	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Tamon Kusumoto, Shogo Okada, Hisaya Kurashige, Kazuo Kobayashi, Michel Fromm, Quentin Raffy, Nicolas Ludwig, Masato Kanasaki, Keiji Oda, Yoshihide Honda, Sachiko Tojo, Jean-Emmanuel Groetz, Ryo Ogawara, Satoshi Kodair and Tomoya Yamauchi	4. 巻 170
2. 論文標題 Evidence for a critical dose above which damage to carbonate ester bonds in PADC appear after gamma ray and ultra soft X-ray exposures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 108628, 108630
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.radphyschem.2019.108628	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Jungkweon Choi, Sachiko Tojo, Doo-Sik Ahn, Mamoru Fujitsuka, Shunichi Miyamoto, Kazuo Kobayashi, Hyotcherl Ihee and Tetsuro Majima	4. 巻 25
2. 論文標題 Proton transfer accompanied with oxidation reaction of adenosine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 7711, 7718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900732	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhuang Bo, Fujitsuka Mamoru, Tojo Sachiko, Cho Dae Won, Choi Jungkweon, Majima Tetsuro	4. 巻 122
2. 論文標題 Influence of Charge Distribution on Structural Changes of Aromatic Imide Derivatives upon One-Electron Reduction Revealed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 8738 ~ 8744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b08310	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Choi, Jungkweon; Ahn, Doo-Sik; Fujitsuka, Mamoru; Tojo, Sachiko; Ihee, Hyotcherl; Majima, Tetsuro	4. 巻 25
2. 論文標題 Formation of the Charge Localized Dimer Radical Cation of 2 Ethyl 9, 10 dimethoxyanthracene in Solution Phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 5586, 5594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sako, Katsuya; Hasegawa, Tomoya; Onda, Hiroyuki; Shiotsuka, Michito; Watanabe, Motonori; Shinmyozu, Teruo; Tojo, Sachiko; Fujitsuka, Mamoru; Majima, Tetsuro; Hirao, Yasukazu	4. 巻 24
2. 論文標題 Donor-Donor-Acceptor Triads Based on [3.3]Paracyclophane with a 1,4 Dithiafulvene Donor and a Cyanomethylene Acceptor: Synthesis, Structure, and Electrochemical and Photophysical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11407, 11416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b02006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Karlsson, Joshua K. G.; Atahan, Alparslan; Harriman, Anthony; Tojo, Sachiko; Fujitsuka, Mamoru; Majima, Tetsuro	4. 巻 9
2. 論文標題 Pulse Radiolysis of TIPS-Pentacene and a Fluorene-bridged Bis (pentacene): Evidence for Intramolecular Singlet-Exciton Fission	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3934, 3938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.8b02006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Sachiko Tojo and Yoshihide Honda
2. 発表標題 The Biological Effects of Space Radiation: Pulse Radiolysis Studies for the Oxidation of Adenosine
3. 学会等名 The 23rd SANKEN International Symposium. The 18th SANKEN Nanotechnology International Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Tojo, M. Fujitsuka and Y. Honda
2. 発表標題 Detection of Sulfide Dimer Radical Cations by the Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis
3. 学会等名 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------