

## 機能分子のパルスラジオリシスの新展開

大阪大学産業科学研究所 真嶋 哲朗\*

This article was written in commemoration of the Award from Japanese Society of Radiation Chemistry, towards “New Development of Pulse Radiolysis of Functional Molecules” which was awarded in September 2014. At first, my background as a radiation chemistry researcher and overview of radiation chemistry research in our group are introduced and followed by explaining the recent results obtained after 2009 summarized to 1) properties of radical ions studied by pulse radiolysis, 2) reactivities of radical ions studied by pulse radiolysis, and 3) biological chemistry studied by pulse radiolysis. Pulse radiolysis studies including our results are deeply related to elucidate the properties and reactivities of intermediates during the redox reactions of advanced materials such as charge transport materials, luminescence materials, solar cells, and environmental catalysts, and to clarify the electronic and structural changes of biomolecules, in order to develop the high-performance materials and to understand the biological functions, respectively.

**Keywords:** radiation chemistry, pulse radiolysis, functionalized molecules, biomolecules, radical ions

## 1 はじめに

2014年9月に、「機能分子のパルスラジオリシスの新展開」と題する研究を対象に、日本放射線化学会より放射線化学賞を受賞した。賞選考委員の先生方、本学会会長鷲尾方一先生はじめ役員、会員の方々、関係各位、推薦していただいた田川精一先生(本会元会長)

にお礼申し上げます。また、私を放射線化学研究分野へ導いていただいた先生方、指導をいただいた諸先生・先輩方、学内外・国内外の共同研究者各位に、心より感謝申し上げます。特に、恩師の櫻井洸先生、高椋節夫先生、荒井重義先生、また共同研究者の藤塚守准教授、はじめ、大阪大学産業科学研究所励起分子化学研究分野および附属量子ビーム科学実験施設の各位には衷心より感謝の意を表します。

この度、受賞記念として本学会から執筆の依頼があったので、私の放射線化学研究経歴と、共同研究者と一緒にやってきた「機能分子のパルスラジオリシスの新展開」について紹介させていただく。

## 2 私の放射線化学研究の経緯と活動状況

私は、1977年4月から1980年までの3年間を大阪大学工学研究科石油化学専攻博士後期課程の学生として大阪大学産業科学研究所櫻井洸先生(元本学会会長)の研究室(放射線応用合成部門)に所属し、光化学と放射線化学の研究を行った。その頃の櫻井研究室には、高椋節夫先生(元本学会会長)が助教授として活動されていた。1980年に同後期課程修了後、1980年-1982年の2年間テキサス大学ダラス校化学科(R. A. Caldwell教授)の研究員として、続いて1982年から理化学研究所の荒井重義先生の研究グループ、高見道生先生の研究グループの研究員として、主にレーザー光化学に関する研究を行った。理化学研究所在職中、1985年-1991年の夏季に西ベルリン・ハーンマイトナー研究所(W. Schnabel教授)、1992年-1993年西独ミュルハイム・マックスプランク研究所(W. E. Krotzbuecher博士)に客員研究員として滞在し、レーザー光化学に関する研究を行った。その後、櫻井洸先生の退官後に教授となっていた高椋節夫先生の研究室(励起分子化学研究分野)に1994年に助教授として採用され(高椋節夫先生の定年退官後の1997年に同研究分野教授に昇任)、それ以来、大阪大学産業科学研究所附属加速器量子ビーム実験室(改組により量子

New Development of Pulse Radiolysis of Functional Molecules  
Tetsuro MAJIMA\* (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University),  
〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8番1号  
TEL: 06-6879-8495, FAX: 06-6879-8499,  
E-mail: majima@sanken.osaka-u.ac.jp

ビーム科学研究施設)にて稼働中のLバンドライナックからの8ナノ秒電子線パルス照射によるパルスラジオオリシスやコバルト60 $\gamma$ 線照射装置を利用した放射線化学に関する研究と、同研究分野にて稼働中のナノ秒、およびフェムト秒レーザーフォトリシス、時空間高分解単一分子蛍光顕微鏡などを使用したレーザー光化学に関する研究を行っている。

本学会での活動としては、私は1994年に本学会に入会し、以来、本学会討論会で研究発表を行い、1997年からは理事、2003年から常任理事を務めている。また、2001年および2011年の本学会討論会の実行委員を務めた。現在の所属の大阪大学産業科学研究所では、1994年から加速器量子ビーム実験室(改組により量子ビーム科学研究施設)の兼任教員、2006年-2008年同実験室長、2013年から同研究施設長として施設の管理運営にもあたっている。この研究施設は大阪大学産業科学研究所に所属する研究者による利用が中心であったが、10年ほど前から、放射線化学研究をより多くの研究者、広範囲の研究分野に普及させることを目的に、学内外の研究者はもちろん、欧米やアジアの研究者と放射線化学に関する共同研究を活発に行うようにした。また、施設の利用者のために、量子ビーム科学研究施設では最先端技術を導入することによって設備の改良、装置の高度化、周辺機器の整備などを行っている。特に、ナノ秒パルスラジオオリシス過渡吸収測定装置は1978年に利用を開始した放射線化学研究に有効な装置であるが、継続的に装置の高度化(電子線パルスエネルギーの安定化、光学系・測定系の簡便化、過渡吸収測定感度向上、測定波長広域化、測定温度広域化、サンプル形状の多様化、データ処理の簡便化など)を実現し、現在も第一線の放射線化学研究者の利用に供している。さらに、最近、パルスラジオオリシス-時間分解共鳴ラマン分光・赤外分光測定系の開発に成功し、過渡ラマン分光や赤外過渡吸収測定による研究を開始し、中間体の振動分光による反応解析という新たな放射線化学研究を可能にした。このように絶え間ない施設の改善・改良、総合的技術革新を基盤にした新たな装置開発が、より高度な放射線化学研究に繋がっており、放射線化学の更なる展開を導くと確信している。なお、2-3年前から、パルスラジオオリシス装置建設の機運のある韓国原子力研究所からの要請もあり、先方と大阪大学産業科学研究所との放射線科学に関する学術交流を組織的に進め、共同研究の推進により韓国科学技術分野における放射線科学研究分野を確立することにも協力している。韓国では、様々な物質、材料、生体への放射線照射が広く行われていて産業化されて

いるが、その基礎となる放射線化学研究は重要視されていないようである。韓国だけでなく、まだ放射線化学が確立していない諸外国においても、日本の放射線化学研究者による貢献が望まれている。

### 3 我々の放射線化学研究の概説

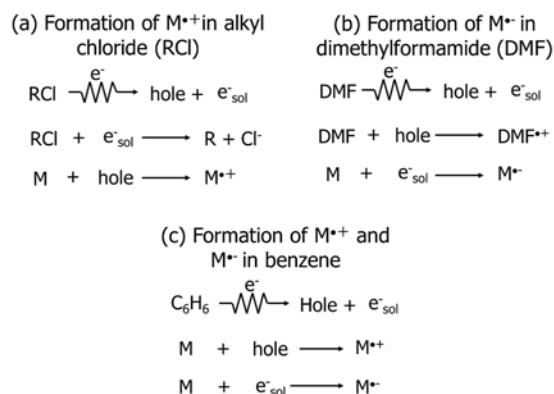
我々の研究グループは、放射線および光により誘起される励起分子化学と機能分子化学を基盤として、空間的・時間的に制御した多種多様なビームと、分子・反応場の立体的・電子的・構造的・化学的性質を利用した「ビーム機能化学」という研究分野を切り開くべく、機能分子・機能材料に関する応用を目指した基礎研究を行っている。特に、電子線パルスやレーザーを、機能化学における新局面の打開に積極的に取り入れ、機能分子の放射線化学研究を深耕し、DNA内の電荷移動機構、二酸化チタン光触媒反応における表面・界面電荷移動機構などの研究を行っている。また、パルスラジオオリシスとレーザーフラッシュフォトリシスを組み合わせたマルチパルスビーム化学の手法を開発し、短寿命化学種の光化学という新しい研究分野を開拓してきた。最近、短寿命化学種の構造情報を得ることを企図して、パルスラジオオリシス-時間分解共鳴ラマン分光・赤外分光測定系を開発し、生体系、機能材料系、機能分子・超分子系における短寿命化学種の構造解析による新たな研究成果を報告した。

我々は、放射線化学外の多くの研究者が関心を寄せる一般的な研究課題、すなわち有機反応論の中心命題や、タンパク質の構造変化など時代の先端研究課題に挑戦し、パルスラジオオリシスを中心とした放射線化学的手法全般を用いて解明してきた。その結果として、化学の基礎と役に立つ研究の両側面を十分に考慮し、独自の研究分野を世界に向けて発信することによって、化学全般における放射線化学への耳目を集める放射線化学の手法が強力な研究手法であることを広範囲な研究分野の研究者へ向けて発信し、放射線化学分野の活性化、外部研究者への放射線化学研究の宣伝、放射線化学研究の位置づけ・意義の向上に努めている。具体的には、放射線化学の専門分野での学術誌ではなく、*J. Am. Chem. Soc.* や *Angew. Chem. Int. Ed.* などの化学全般分野で評価の高い国際学術誌へ受け入れられるような一般的な研究課題にも取り組み、理論的に正確な解析が可能な信頼性の高い実験結果を基にした数多くの論文を発表し、化学一般の多くの研究者に情報発信する研究活動を行っている。また、国際放射線科学会議、ゴードン会議などの放射線化学関係会議での

招待講演はもちろん、様々な国際会議にて我々の放射線化学の研究成果に関する招待講演を行って、放射線化学研究を発信している。

#### 4 機能分子のパルスラジオリシスの新展開

溶液中の放射線化学により、溶媒分子からの強力な酸化還元種をマイクロモル程度に生成させ、その後、あらゆる溶質分子、物質の酸化還元反応を誘起し、それらのラジカルカチオンおよびラジカルアニオンをマイクロモル程度の高濃度に選択的に生成させることが可能である。すなわち、溶液中のパルスラジオリシスにおいては、溶媒が塩化アルキルの場合は溶質のラジカルカチオン、溶媒が塩基性溶媒の場合は溶質のラジカルアニオンを選択的に生成することができる (Scheme 1)。また、溶媒が炭化水素の場合は溶質のラジカルカチオンとラジカルアニオンを同時に生成することができる。したがって、溶質分子のラジカルカチオンおよびラジカルアニオンの性質や、ナノ秒からミリ秒の時間領域の動的挙動・反応性を研究することができる。我々は、様々な機能分子を溶質とする溶液のパルスラジオリシスによって、機能分子のラジカルイオンの性質、反応性などの、「機能分子のラジカルイオンの化学」を研究してきた。これらの研究は酸化還元反応が関係するあらゆる性質、化学反応の解明に深く関係し、例えば、電荷輸送材料・発光材料・太陽電池、環境浄化型光触媒などの先端材料の機能発現や、また生体系の構造変化・機能発現の解明と、更なる機能性向上に密接に関係している。既に本誌において、



Scheme 1. Formation of radical ions of solute (M) during pulse radiolysis of M in (a) alkyl chloride (RCl), (b) *N,N*-dimethylformamide (DMF), and (c) benzene ( $C_6H_6$ ).

「有機ラジカルイオンの光化学」(1995)<sup>1)</sup>、「液相中における有機ラジカルカチオンの蛍光とダイナミクス」(2001)<sup>2)</sup>、「パルスラジオリシスによる DNA 中のホール移動」(2002)<sup>3)</sup>、「放射線化学による反応機構研究の新展開」(2009)<sup>4)</sup>の題目で、我々の研究を紹介した。特に、「放射線化学による反応機構研究の新展開」(2009, 87)では<sup>4)</sup>、それまでの6-7年間の研究成果をまとめ、1) 電荷の非局在化： $[3_n]$ シクロファン<sup>5)</sup>のラジカルカチオンおよびラジカルアニオンにおける、それぞれ、正電荷および負電荷の非局在化、2) 非局在化電荷の励起緩和過程：ナフトレン二量体ラジカルカチオンの光解離反応、3) ラジカルイオン対再結合発光機構、4) 環境浄化光触媒の活性種：二酸化チタン光触媒で生成するヒドロキシラジカルの反応性、について説明した。これらは本受賞研究内容の一部でもあるが、重複を避けるため省略し、本稿では2009年以降に論文発表した研究を、1) パルスラジオリシスによるラジカルイオンの性質に関する研究(4.1節)、2) パルスラジオリシスによるラジカルイオンの反応に関する研究(4.2節)、3) パルスラジオリシスによる生体化学の研究(4.3節)にまとめ、紙面の制約のため、1) および2)を中心に説明する。

#### 4.1 パルスラジオリシスによるラジカルイオンの性質に関する研究

放射線化学(温度可変パルスラジオリシス, 77 K有機ガラス中 $\gamma$ 線照射)の手法を用いて、様々な分子のラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンを選択的に生成させ、その性質を吸収、発光、ラマン分光などで明らかにすることができる。我々は、特に、2つ以上の芳香族基を持つ分子のラジカルイオンにおける、正電荷および負電荷の非局在化について調べている。

##### 4.1.1 シクロファンにおける電荷の非局在化<sup>5-7)</sup>

$[3_n]$ シクロファン<sup>5)</sup>のラジカルイオンの電荷共鳴吸収帯から、2つのベンゼン環への電荷の非局在化による安定化エネルギーを算出したところ、2つのベンゼン環は面-面重なり構造をとり、その距離の減少とともに安定化エネルギーが増加することを見出した。この安定化エネルギーの距離依存性( $\beta$ 値)はラジカルカチオンの場合  $0.83 \text{ \AA}^{-1}$ 、一方、ラジカルアニオンの場合  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  となり、正電荷の非局在化による安定化エネルギーはより強く距離に依存し、負電荷のほうが長距離に非局在化しやすいことがわかった<sup>5)</sup>。

芳香族基の面-面重なり構造の二量体形成によるラジカルアニオンの安定化は種々の芳香族分子におい

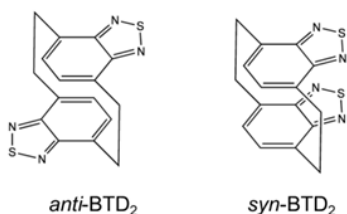


Figure 1. Structures of cyclophanes: *anti*-BTD<sub>2</sub> and *syn*-BTD<sub>2</sub>. Reprinted with permission of The Chemical Society of Japan (Ref. 6).

でも予想される．そこで，電子受容性分子の 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) からなる BTD シクロファン (*anti*-BTD<sub>2</sub> および *syn*-BTD<sub>2</sub>, Fig. 1) のラジカルアニオン (BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup>) における電荷の非局在化を調べた<sup>6)</sup>．*anti*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> では 600 nm および 2640 nm に，*syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> は 580 nm および 1380 nm に，それぞれ局在励起および電荷共鳴の吸収帯が観測され，2 つの BTD 中に負電荷が非局在化して安定化した二量体ラジカルアニオンの生成が確認された (Fig. 2)．負電荷の非局在化による安定化は *anti*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> < *syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> の関係で，BTD 分子の重なりが重要なことを示した．また，分子軌道計算によっても，*syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> では BTD のベンゼン環部位どうしおよび硫黄-硫黄原子間に結合性相互作用があることがわかった．

2 つのベンゼン環が面-面で重なった 2 層シクロファンに続いて，3 つおよび 4 つのベンゼン環が面-面で

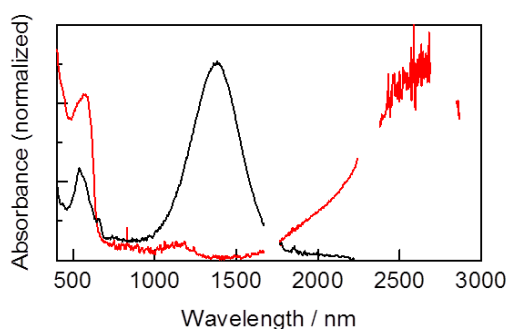


Figure 2. Absorption spectra of BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> observed during  $\gamma$ -radiolysis of BTD<sub>2</sub> in MTHF matrix at 77 K: *syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> (black line) and *anti*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> (red line). Reprinted with permission of The Chemical Society of Japan (Ref. 6).

重なった多層シクロファンである，メタまたはパラ位をアルキル鎖で結合した [3.3] パラおよびメタシクロファン (*n*LPCP および *n*LMCP, *n* はベンゼン環の数, Fig. 3) のラジカルカチオンにおける正電荷非局在化を調べた<sup>7)</sup>．3LPCP<sup>•+</sup> は 490 および 900 nm に吸収を持ち，それぞれ局所励起および電荷共鳴帯に帰属された (Fig. 4)．同様に 3LMCP<sup>•+</sup> は 1000 nm に電荷共鳴帯を持ち，これらの極大位置は対応する二層シクロファン

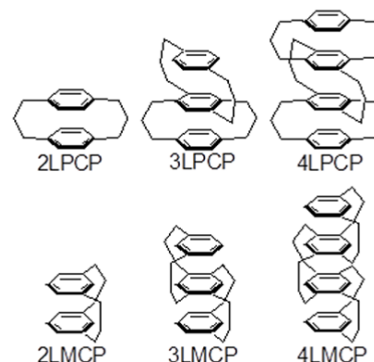


Figure 3. Structures of multi-layered cyclophanes: *n*LPCP and *n*LMCP, *n* denotes the number of benzene rings. Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright (2011) American Chemical Society.

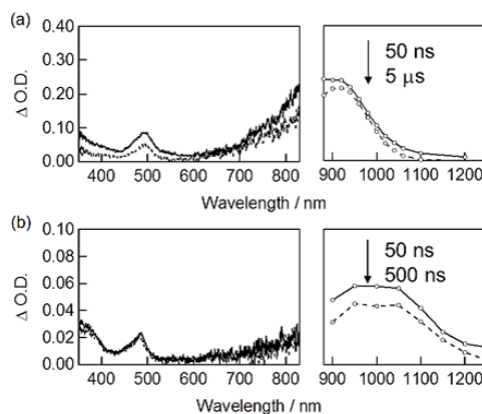


Figure 4. Transient absorption spectral changes observed during pulse radiolysis of (a) 3LPCP and (b) 3LMCP in 1,2-dichloroethane (DCE) at room temperature. Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright (2011) American Chemical Society.

の電荷共鳴帯より長波長側にあり，三層シクロファンに正電荷が非局在化していることがわかった．次に，4LPCP<sup>•+</sup> および 4LMCP<sup>•+</sup> の電荷共鳴帯がさらに長波長側 (1300 nm および 1200 nm) に観測され，四層シクロファンに正電荷が非局在化していることがわかった．また，3LCP<sup>•+</sup> の電荷共鳴帯はパルス照射後数マイクロ秒時間領域での立ち上がりと長波長側へ移動した (Fig. 4)．これは，シクロファンにおいてベンゼン環をつなぐアルキル鎖の運動にともなう構造異性体の分布の変化に起因することが分子軌道計算により示された．さらに，四層シクロファンのラジカルカチオンにおいては，正電荷が外側よりも内側のベンゼン環に多く分布するため長寿命化すると説明できる．

#### 4.1.2 環状 $\pi$ -共役オリゴマーにおける電荷の非局在化<sup>8)</sup>

シクロパラフェニレン (CPP, Fig. 5) は代表的な環状  $\pi$ -共役オリゴマーであり，高度にひずんだ構造に特異的な物性を持つことから広く関心を集めている．たとえば CPP の HOMO-LUMO エネルギー差に起因する物性は鎖長の増加にともない高エネルギー化するなど，直線状の  $\pi$ -共役オリゴマーとは逆の傾向を示す．CPP はフラレンなどに対し宿主分子となることから，CPP 類の酸化還元挙動は機能解明に不可欠であり， $[n]$ CPP ( $n = 6, 8, 10, 12$ ) のラジカルイオンの吸収スペクトルを調べた．CPP<sup>•+</sup> は，近赤外ならびに紫外可視領域に吸収を示し，吸収極大は鎖長の増加にともない低エネルギー側に移動し (Fig. 6)，この傾向は中性状態の CPP 類とは逆の傾向であった．時間依存密度汎関数法による理論計算の結果， $C_1$  および  $D_{(n/2)d}$  対称を仮定して得られた CPP<sup>•+</sup> の振動子強度によれば，近赤外領域の極大は HOMO-2 および HOMO-1 から HOMO への遷移，また，紫外可視領域の吸収は主

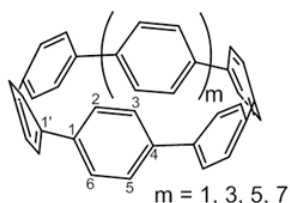


Figure 5. Structures of cycloparaphenylenes:  $[n]$ CPP,  $n = 6 - 12$ . Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright (2014) American Chemical Society.

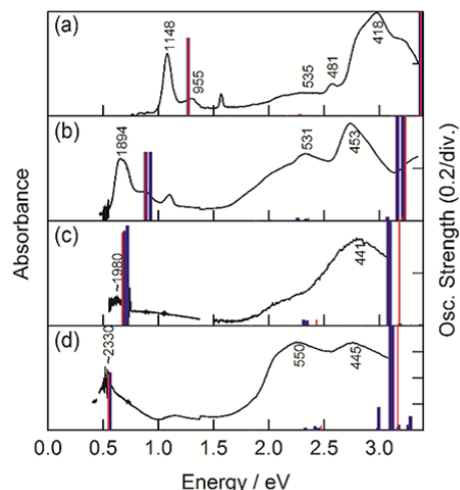


Figure 6. Absorption spectra of  $[n]$ CPPs<sup>•+</sup> observed during  $\gamma$ -radiolysis of  $[n]$ CPPs ( $n = 6$  (a), 8 (b), 10 (c), 12 (d)) in  $n$ -butyl chloride (BuCl) at 77 K. Blue and red lines are calculated values. Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright (2014) American Chemical Society.

に HOMO-1 (HOMO-2) LUMO 遷移，および HOMO LUMO+1 (LUMO+2) 遷移であることが示された．

次に，CPP の 2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) 溶液の 77 K MTHF ガラスの  $\gamma$  線照射による CPP<sup>•-</sup> の吸収スペクトルも，近赤外および紫外可視領域に明瞭な極大を持ち，それぞれが鎖長の増加にともない低エネルギー側に移動した．理論計算の結果，CPP<sup>•-</sup> の近赤外吸収は HOMO LUMO および LUMO+1 遷移，また，紫外可視領域の吸収は HOMO-2 (HOMO-3) HOMO および HOMO-1 LUMO (LUMO+1) 遷移であることが示された．

分子軌道の比較から，中性分子 CPP と CPP<sup>•+</sup> はほぼ同一，CPP<sup>•-</sup> の HOMO と中性分子の LUMO も同一で，CPP<sup>•+(•-)</sup> の近赤外領域の吸収は CPP の HOMO-next HOMO 間および LUMO-next LUMO 間の吸収に起因していることが示された．中性分子のこれらの分子軌道のエネルギー準位と鎖長の関係から，next HOMO-HOMO 間および LUMO-next LUMO 間のエネルギー差は鎖長の増加とともに減少し，そのため CPP<sup>•+(•-)</sup> の吸収が鎖長の増加とともに低エネルギー化することがわかった．

#### 4.1.3 二次元状 $\pi$ -共役オリゴマーにおける電荷の非局在化<sup>9,10)</sup>

ポリフルオレンおよびオリゴフルオレンなどの、芳香族分子が連続的に結合したオリゴマーは、 $\pi$ -共役が拡張した分子であり、光および電子機能材料として注目されている。その内、 $\pi$ -共役が二次元状に拡張した二次元状オリゴマーのラジカルイオンにおける電荷の非局在化について明らかにした。トルキセンまたは

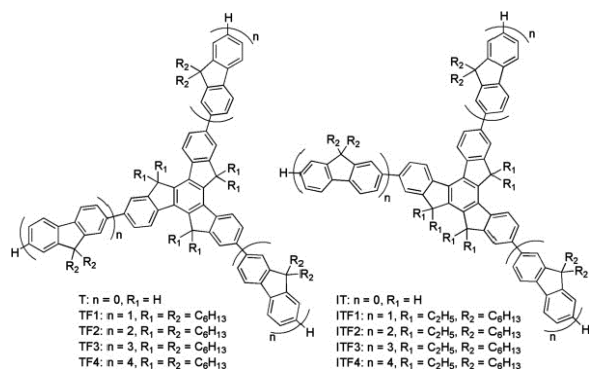


Figure 7. Structures of 2D oligofluorenes:  $TF_n$  and  $ITF_n$ . Reprinted from Ref. 9, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

イソトルキセンを核部位としフルオレンが連結した二次元状オリゴフルオレン ( $TF_n$  および  $ITF_n$ , Fig. 7) のラジカルイオンの紫外可視近赤外領域の吸収を調べた (Fig. 8)<sup>9)</sup>。  $ITF_n^{*\cdot+}$  の場合、核部位の  $IT^{*\cdot+}$  は  $\sim 1550$ , 878, 468, 368 nm に極大を示すが、フルオレンと共役させることにより近赤外領域の吸収は強度を増し、より低エネルギー側に移動した。理論計算 (TDDFT) より、近赤外領域の吸収は HOMO- $n$  ( $n \geq 1$ ) から HOMO への遷移、可視域の吸収極大は HOMO から LUMO への遷移に対応している。一方、 $ITF_n^{*\cdot-}$  の吸収でも同様に近赤外領域にまで及ぶ吸収スペクトルが観測され、近赤外領域の吸収は HOMO から LUMO+ $n$  ( $n \geq 0$ ) への遷移、可視域の吸収は HOMO-1 から HOMO への遷移に対応することが示された。また、 $TF_n^{*\cdot-}$  でも同様の傾向であった。

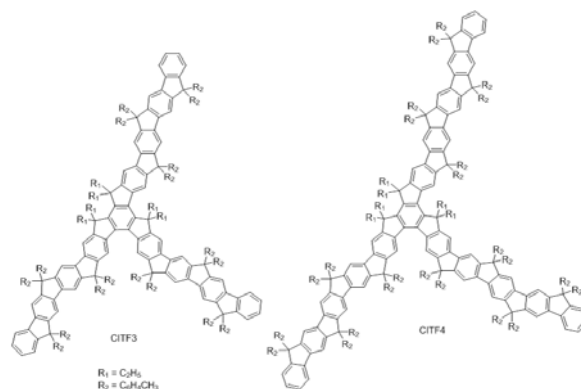


Figure 9. Structures of 2D oligofluorenes:  $CITF_3$  and  $CITF_4$ . Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright (2014) American Chemical Society.

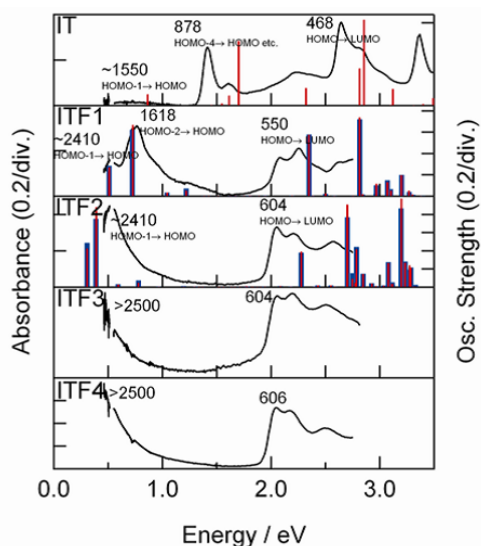


Figure 8. Absorption spectra of  $ITF_n^{*\cdot+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of  $ITF_n$  ( $n = 1-4$ ) in BuCl at 77 K. Reprinted from Ref. 9, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

さらにフルオレンが縮合して連結し、 $\pi$ -共役系が拡大した二次元状オリゴフルオレン ( $CITF_n$ , Fig. 9) の  $CITF_n^{*\cdot+}$  ( $n = 1-3$ ) は、 $1 \mu\text{m}-2 \mu\text{m}$  の近赤外領域と 600 nm 付近の可視域に吸収帯をもち、 $CITF_4^{*\cdot+}$  は 600 nm 付近に吸収を示す (Fig. 10)<sup>10)</sup>。TDDFT 計算より、近赤外領域の吸収は HOMO- $n$  ( $n \geq 1$ ) から HOMO への遷移、可視域の吸収極大は HOMO から LUMO への遷移に対応することがわかった。非縮合の二次元状オリゴフルオレンのラジカルカチオン ( $TF_n^{*\cdot+}$  および  $ITF_n^{*\cdot+}$ ) と比較すると、極大が長波長に移動し、 $\pi$ -共役系がより広範囲に拡張していることがわかった。

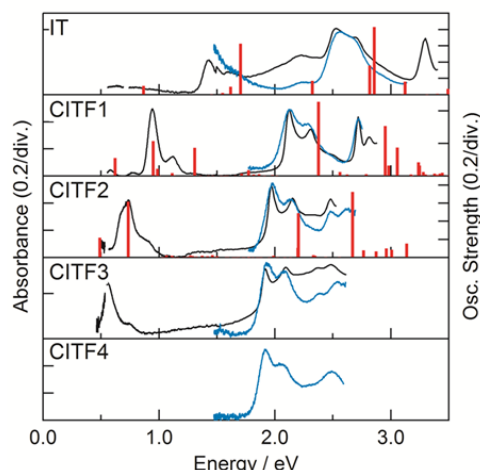


Figure 10. Absorption spectra of  $\text{CITF}_n^{*+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of  $\text{CITF}_n$  ( $n = 1 - 3$ ) in  $\text{BuCl}$  at 77 K. Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright (2014) American Chemical Society.

#### 4.1.4 複数のフェニル基を有する炭化水素化合物における電荷の非局在化<sup>11)</sup>

芳香族炭化水素 ( $\text{ArH}$ ) と  $\text{ArH}^{*+}$  の  $\pi$  相互作用による二量体ラジカルカチオン ( $\text{ArH}_2^{*+}$ ) の生成はよく知られているが、 $(\text{ArH})_2^{*-}$  の負電荷非局在化の例は少なく、上述のシクロファンなどに限られていた。これに加え、別の  $(\text{ArH})_2^{*-}$  の例として、ポリフェニルアルカンラジカルアニオン ( $\text{Ph}_n\text{R}^{*-}$ ,  $n = 2-5$ ) における分子内の 2 つのフェニル基間の負電荷の非局在化を明らかにした。1,1-ジフェニルメタン (1,1- $\text{Ph}_2\text{M}$ ) のラジカルアニオン (1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$ ) は 1830 nm に吸収を持ち (Fig. 11), この吸収は、C1 位の 2 つのフェニル基間での負電荷の非局在化による CR 帯に帰属される。この 1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$  の CR 帯はシクロファン<sup>-</sup> のそれよりも長波長側に観測されることから、1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$  の 2 つのフェニル基は 1 つの  $\text{sp}^3$  炭素を介してほぼ直交しているため、その相互作用はシクロファンの 2 つのフェニル基の相互作用よりも弱いことを示す。

1,1,2,2-テトラフェニルエタン (1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$ ) のラジカルアニオン (1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{*-}$ ) では 1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$  とは異なる CR 帯が観測され (Fig. 12), これは 1550 nm (A 帯) と 2200 nm (B 帯) にそれぞれ極大をもつ 2 つの吸収からなっている。1,1-ジフェニル基を有するラジカルアニオンでは A 帯のみが観測され、一方、

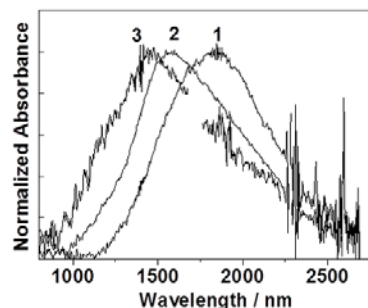


Figure 11. Absorption spectra of  $\text{Ph}_2\text{R}^{*+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of polyphenylalkane ( $\text{Ph}_2\text{R}$ ) in  $\text{MTHF}$  at 77 K: 1= 1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$ , 2= 1,1- $\text{Ph}_2\text{E}^{*-}$ , and 3= 2,2- $\text{Ph}_2\text{P}^{*-}$ . Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright (2012) American Chemical Society.

1,1,2- $\text{Ph}_3\text{E}^{*-}$ , 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{*-}$ , 1,1,1,2,2- $\text{Ph}_5\text{E}^{*-}$  では A 帯および B 帯が観測され、また、1,1,4,4-テトラフェニルブタン (1,1,4,4- $\text{Ph}_4\text{B}$ ) のラジカルアニオン (1,1,4,4- $\text{Ph}_4\text{B}^{*-}$ ) では B 帯が観測されないことから、A 帯は 1,1-二量体<sup>-</sup>, B 帯は 1,2-二量体<sup>-</sup> と帰属された。1,1-ジフェニルメチル基を持たない 1,2- $\text{Ph}_2\text{E}^{*-}$ , 1,2,3-トリフェニルプロパン (1,2,3- $\text{Ph}_3\text{P}$ ) のラジカルアニオン (1,2,3- $\text{Ph}_3\text{P}^{*-}$ ) では分子内の 2 つのフェニル基間での負電荷の非局在化による CR 帯は観測されなかった。

以上、 $\text{Ph}_n\text{R}^{*-}$  ( $n = 2-5$ ) において、1,1- $\text{Ph}_2$  および 1,2- $\text{Ph}_2$  基中の 2 つのフェニル基に負電荷が非局在化して分子内二量体<sup>-</sup> が生成すること、2 つのフェニル基の

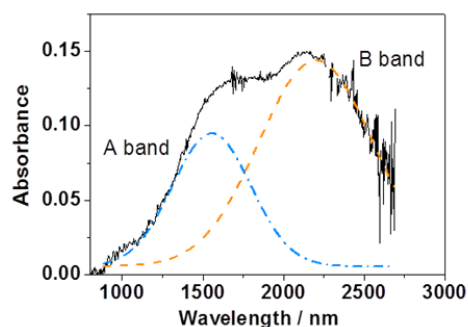


Figure 12. Absorption spectra of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{*+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$  in  $\text{MTHF}$  at 77 K. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright (2012) American Chemical Society.

重なりは小さく安定化エネルギーは面-面重なり構造の場合に比較して小さいこと、面-面重なり構造の負電荷の非局在化において連結基の原子数3の場合に最も安定化する  $n = 3$  則は成立しないこと、がわかった。Ph<sub>n</sub>R<sup>•-</sup> と同様に芳香族基を複数有する Ar<sub>n</sub>R<sup>•-</sup> において、2つの Ar 基に負電荷が非局在化した分子内二量体<sup>•-</sup>が、その安定化エネルギーは小さいものの、生成していることが示唆された。

#### 4.1.5 芳香族化合物ラジカルイオンの構造<sup>12)</sup>

様々な酸化還元反応における中間体であるラジカルイオンおよび関連する短寿命活性種や、生体系、機能材料系、機能分子・超分子系における短寿命化学種の構造情報を得る目的で、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光測定装置を開発した。この装置では、試料溶液のパルスラジオリシスによって生成する活性種が355 nm-600 nm に吸収をもつ場合、その吸収波長のラマンプロベレーザを照射することによって、

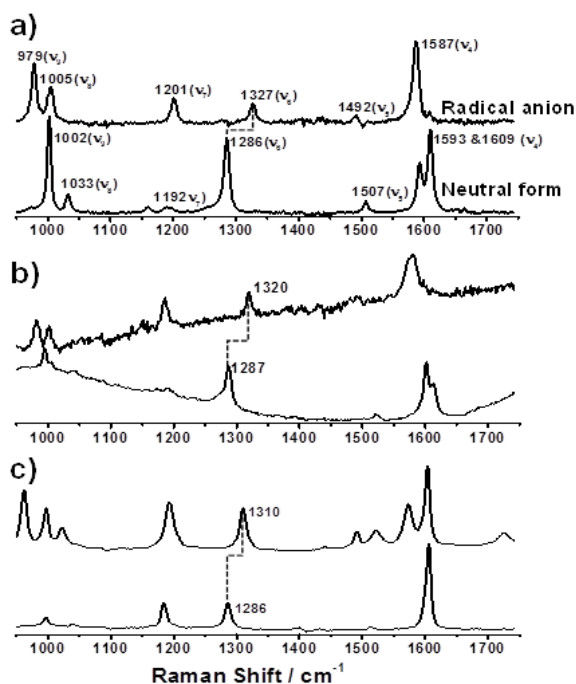


Figure 13. Time-resolved resonance Raman spectra of Bp-X (upper) and Bp-X<sup>•-</sup> (lower) observed at 50 ns after an electron pulse during pulse radiolysis of Bp-H (a), Bp-OH (b), and Bp-CN (c) in DMF. Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright (2015) American Chemical Society.

共鳴ラマン散乱光を時間分解測定 (10 ナノ秒-ミリ秒領域) ができる。通常のパルスラジオリシスによる過渡吸収測定では、活性種の電子状態の情報が得られるのに対し、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光では活性種の構造情報が直接得られるという特長があり、出発原料の吸収にかかわらず活性種、中間体の特異構造に由来するラマン散乱を検出できるので、反応解析を格段に進展させることに繋がる。この装置を使用した研究は3年前に開始し、まだ端緒についたばかりだが、すでに、様々な芳香族化合物のラジカルイオンの構造変化、一電子還元反応によって誘起される酵素の構造変化などについて報告した。その一端を本稿の4.3節で紹介する。

ここでは本装置を使用して得られた、放射線化学でよく研究されている分子である、パラ位に種々の置換基を持つピフェニル (Bp-X; X= OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, CONH<sub>2</sub>, COOH, CN) のラジカルアニオン (Bp-X<sup>•-</sup>) の構造について説明する<sup>12)</sup>。2つのベンゼン環の間の C1-C1 伸縮帯 ( $\nu_6$ ) は Bp-X では約 1285 cm<sup>-1</sup> にあるが、X が電子供与性または電子受容性の Bp-X<sup>•-</sup> では高波数に移動し (Fig. 13), その差は X の電子親和力に依存し、Hammett 置換基定数  $\sigma_p$  との関係を示すことを見出した (Fig. 14)。この差異は、Bp-X の2つのベンゼン環はねじれ構造、Bp-X<sup>•-</sup> ではわずかにねじれ構造、Bp-H<sup>•-</sup> では平面構造であることに起因する。また、Bp-X<sup>•-</sup> では、負電荷とスピが一方のベンゼン環 (X が電子供与性のとき置換されていないベンゼン環, X が電子受容性のとき置換されているベンゼン環) に局在化していることが示唆された。

#### 4.2 パルスラジオリシスによるラジカルイオンの反応に関する研究

パルスラジオリシスの最大の特徴は、電子線パルス照射によって生成させたラジカルイオンの反応性を時間分解スペクトルで直接観測できることである。我々は、温度可変パルスラジオリシスによって、様々なラジカルイオンの反応性について明らかにした。例えば、スチルベンラジカルカチオンの異性化・酸化・二量化、シクロブタン化合物ラジカルカチオンの環開裂、ラジカルカチオンにおける正電荷-スピン分離による反応性加速、芳香族アセチレンのラジカルアニオンの二量化による二量体ラジカルアニオンの生成、芳香族オレフィン二量化によるスピン-正電荷分離型二量体ラジカルカチオンの生成、ラジカルイオン対再結合による発光などである。



4.2.1  $\sigma$  結合解離反応<sup>13-15)</sup>

C-C 結合に複数のフェニル基が置換した  $\text{Ph}_n\text{R}^+$  では、C-C  $\sigma$  結合解離 (メソリシス) が起こり、C ラジカルと C カチオンが生成することは知られているが、 $\text{Ph}_n\text{E}^+$  のメソリシスはこれまで知られていなかった。そこで、1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$  の室温パルスラジオリシスを調べると、1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^+$  の CR 帯の消失とともに、330 および 450 nm に 1,1-ジフェニルメチルラジカル (1,1- $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet$ ) と 1,1-ジフェニルメチルアニオン (1,1- $\text{Ph}_2\text{C}^-$ ) の吸収の生成が観測され (Fig. 15)、メソリシスが起こ

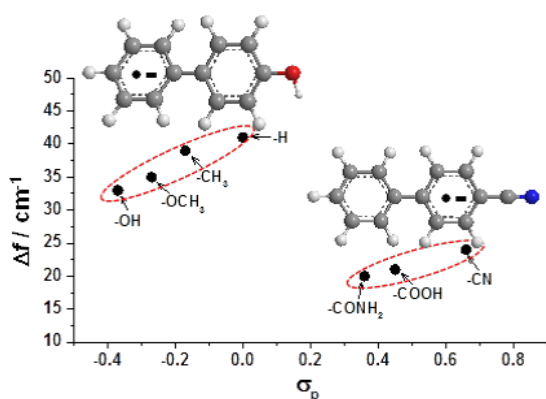


Figure 14. Plots of the frequency difference ( $\Delta f = f_{\text{Bp-X}} - f_{\text{Bp-X}^\bullet}$ ) for the  $\nu_6$  mode against Hammett  $\sigma_p$  constants for Bp-Xs. Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright (2015) American Chemical Society.

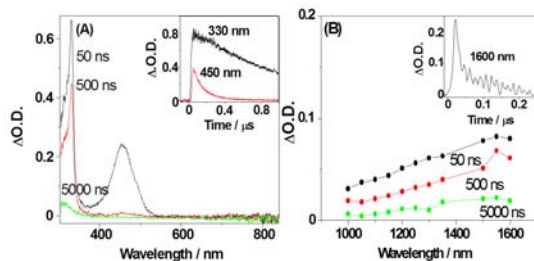
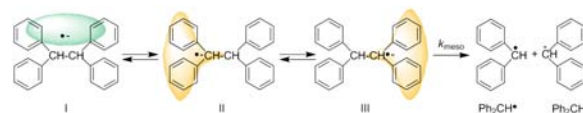


Figure 15. Transient absorption spectra of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{\bullet+}$  observed at 50 ns, 500 ns, and 5  $\mu\text{s}$  after an electron pulse during pulse radiolysis of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$  in DMF. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright (2013) American Chemical Society.

り、対応する炭素ラジカルと炭素アニオンが生成することを見出した<sup>13)</sup>。1,1,2- $\text{Ph}_3\text{E}^+$  および 1,1,1,2- $\text{Ph}_4\text{E}^+$  は室温でメソリシスを起こさず、一方、 $\text{Ph}_5\text{E}^+$  および  $\text{Ph}_6\text{E}^+$  はメソリシスを起こすことを確認した。なお、 $\text{Ph}_5\text{E}^+$  のメソリシスで選択的に 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  が生成したことから、負電荷は 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}$  部位よりも 1,1- $\text{Ph}_2\text{C}$  部位へ局在化し、さらに C-C 結合への非局在化によりメソリシスが起こることが示唆された (Scheme 2)。



Scheme 2. Mesolysis mechanism of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{\bullet+}$ . Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright (2013) American Chemical Society.

一方、 $\text{Ph}_n\text{E}^+$  のメソリシスにおいて、1,1,1,2- $\text{Ph}_4\text{E}^+$  や  $\text{Ph}_5\text{E}^+$  では選択的に 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}^+$  が生成することがわかった。ベンゼンラジカルカチオンの正電荷の非局在化は 3 量体や 4 量体でより安定するので、 $\text{Ph}_n\text{E}^+$  では正電荷は 1,1- $\text{Ph}_2\text{C}$  部位よりも 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}$  部位に非局在化し、さらに C-C 結合にも非局在化してメソリシスが起こることが示唆される。このように、 $\text{Ph}_5\text{E}^+$  と  $\text{Ph}_n\text{E}^+$  のメソリシスの反応機構、生成物の類似点と相違点などを明らかにした。

S-S 結合や Se-Se 結合を持つ芳香族化合物は光照射により励起状態で S-S 結合や Se-Se 結合が解離し、その結果生成する硫黄ラジカルやセレンラジカルは有機合成の開始剤として重要である。芳香族ジスルフィドやジセレニドのラジカルアニオンでも、S-S 結合や Se-Se 結合のメソリシスにより、対応するラジカルとアニオンが生成することを見出した<sup>14,15)</sup>。77 K MTHF ガラス中、ジナフチルジセレニド ( ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$ ) の  $\gamma$  線照射により  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet-}$  が生成し、430 nm 付近に吸収を示す。77 K MTHF ガラスの昇温とともにこの吸収は 550 nm 付近に移動し、さらに昇温を続けると 550 nm の吸収は消失し、新たに 440 nm および 700 nm に吸収を持つ  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^\bullet$  が生成した (Fig. 16(a))。同時に、 ${}^{\alpha}\text{NpSe}^-$  も生成すると予想されるが、その吸収は明確には観測されなかった。室温下  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  の MTHF 溶液のパルスラジオリシスで、電子線照射後 5 ナノ秒後に 550 nm の吸収とともに 440 nm および 690 nm に  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^\bullet$  の吸収が観測され、メソリシスの速度は  $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  であることがわかった (Fig. 16(c))。

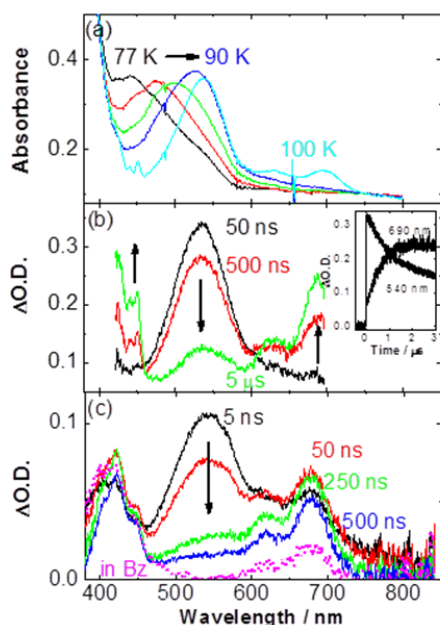


Figure 16. (a) Absorption spectral change upon annealing from 77 to 100 K after  $\gamma$ -radiolysis of  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  in MTHF at 77 K. (b) Transient absorption spectra observed at 50 ns, 500 ns, and 5  $\mu\text{s}$  after an electron pulse during pulse radiolysis of  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  in MTHF at 175 K. Inset shows time traces of the transient absorption at 540 and 690 nm. (c) Transient absorption spectra observed at 5, 50, 250, and 500 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  in MTHF at 295 K. A reference absorption spectrum of  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^{\bullet}$  in benzene (dotted line). Reprinted from Ref. 15, Copyright (2015), with permission from WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

一方, 175 K のパルスラジオリシスでは, 電子線照射後 50 ナノ秒後に 470 nm–600 nm に吸収が観測され, マイクロ秒時間領域で 690 nm 付近への移動が観測された (Fig. 16(b)). さらに温度効果より,  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$  の構造変化後, メソリシスが起ることがわかった (Fig. 17) .

$\text{NpSSNp}^{\bullet}$  のメソリシスによって  ${}^{\alpha}\text{NpS}^{\bullet}$  と  ${}^{\alpha}\text{NpS}^{-}$  が生成し ( $1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ), 同様に  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$  のメソリシスによって  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^{\bullet}$  と  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^{-}$  が生成するものの ( $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ), 2 つの速度定数は著しく異なった.  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$  において Np 基の電子が Se–Se 結合に

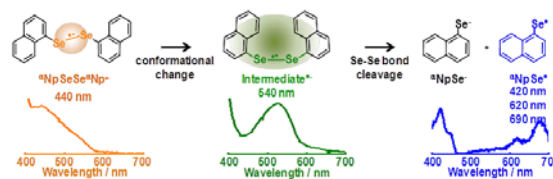


Figure 17. Mesolysis mechanism of  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ . Reprinted from Ref. 15, Copyright (2015), with permission from WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

移動し, Se–Se 三電子結合状態となりメソリシスが起これと考えられ, Se–Se 三電子結合は S–S 三電子結合に比較して不安定で, Se–Se 結合のメソリシスがより速く起ることが示唆される.

#### 4.2.2 オレフィン, アセチレンの二量化反応<sup>16,17)</sup>

芳香族オレフィンラジカルカチオンとその中性分子との C–C  $\sigma$  結合生成による, 二量体のラジカルカチオンが, スピンと正電荷が分離した性質を示すことは, 生成物分析に基づく有機反応機構では一般的であるが, その存在を分光学的に初めて観測した. 室温溶液中パルスラジオリシスにより 1,1-ジアニルエチレンの二量体ラジカルカチオン ( $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ ) は, 350 nm に  $\text{An}_2\text{C}^{\bullet}\text{CH}_3$  部位の吸収, 490 nm に  $\text{An}_2\text{C}^+\text{CH}_3$  部位の吸収を示すスピン–正電荷分離型ラジカルカチオンであること, 酸素およびメタノールとの部位選択的な反応性を示すこと, 理論計算により分離型ラジカルカチオンの構造やスピンと電荷の分布状態を明らかにした (Fig. 18)<sup>16)</sup>. さらに, 77 K 塩化ブチルガラス中  $\gamma$  線照

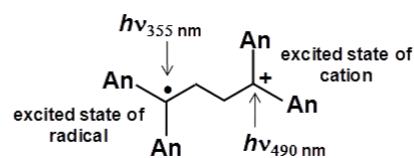


Figure 18. Selective excitation of  $\text{An}_2\text{C}^{\bullet}\text{H}$  and  $\text{An}_2\text{C}^+\text{H}$  sites at 355 nm and 490 nm, respectively, in dimeric radical cation,  $\text{DAE}_2^{\bullet+}$  formed from dimerization of 1,1-bis(4-methoxyphenyl)ethylene radical cation  $\text{DAE}^{\bullet+}$  and  $\text{DAE}$ : An= 4-methoxyphenyl. Reprinted with permission from Ref. 16. Copyright (2010) American Chemical Society.

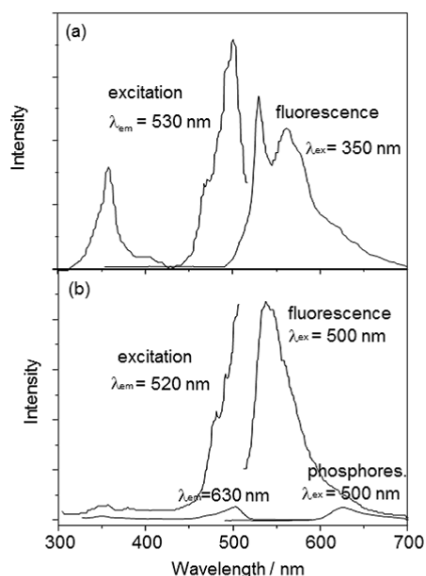


Figure 19. Fluorescence excitation ( $\lambda_{em} = 530$  nm) and emission ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) spectra of  $An_2C\cdot H$  site (a) and fluorescence and phosphorescence excitation ( $\lambda_{em} = 500$  nm) and emission ( $\lambda_{ex} = 520$  and  $630$  nm) spectra of  $An_2C\cdot H$  site (b) of distonic  $DAE_2^{*\cdot+}$  at 77 K. Reprinted with permission from Ref. 16. Copyright (2010) American Chemical Society.

射により  $DAE_2^{*\cdot+}$  を生成させ、スピンと電荷との相互作用を吸収および発光から明らかにした。

一般的にラジカルカチオン励起状態からの発光は低温下においても稀であり、 $DAE_2^{*\cdot+}$  からの発光も観測されない。一方、77 K DCE ガラス中、 $DAE_2^{*\cdot+}$  において  $An_2C\cdot CH_3$  および  $An_2C^+CH_3$  部位の選択的励起により、異なる発光が観測された。 $An_2C\cdot CH_3$  部位を 350 nm 光励起すると、533 nm および 560 nm に  $An_2C\cdot CH_3$  部位からの発光が観測され (Fig. 19(a))、 $An_2C^+CH_3$  部位を 500 nm 光励起すると、520 nm および 630 nm に  $An_2C^+CH_3$  部位からの、それぞれ、けい光およびりん光が観測された (Fig. 19(b))。なお、発光量子収率および寿命は  $An_2C\cdot CH_3$  および  $An_2C^+CH_3$  に比較して減少した。 $An_2C\cdot CH_3$  部位の励起により  $An_2C^+CH_3$  部位からの発光が観測されないことから、 $An_2C\cdot CH_3$  励起状態から  $An_2C^+CH_3$  部位へのエネルギー移動は起らず励起エネルギーは比較的各部位に局在化していることが示唆された。したがって、77 K で、 $DAE_2^{*\cdot+}$  の励起状態においては、 $An_2C\cdot CH_3$  および  $An_2C^+CH_3$  部位間の電子的相互作用はないか、または

非常に小さいことが明らかとなった。

ジフェニルアセチレンのラジカルアニオンとその中性分子が二量化して、C-C $\sigma$  結合を持つ二量体のラジカルアニオンが生成することを以前見出した。最近、ビス(フェニルエチニル)ベンゼンのラジカルアニオンについて検討し、C-C $\sigma$  結合生成による二量体のラジカルアニオンの生成を見出した<sup>17)</sup>。

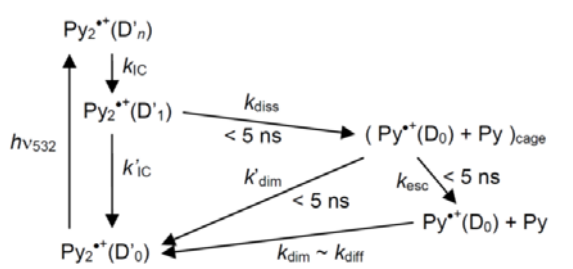
#### 4.2.3 ラジカルイオン対再結合発光<sup>18-20)</sup>

電気化学反応によってラジカルカチオンとラジカルアニオンを生成し、それらが再結合する際に生じる余剰エネルギーが励起エネルギーより高い場合には励起状態が生成し、発光を示す(電気化学発光)ことはよく知られていて、有機発光ダイオードの動作原理として応用されている。我々は、電気化学発光と同様のパルスラジオリシス化学発光について明らかにした。つまり、種々の芳香族化合物 ( $ArR$ ) の非極性溶媒(ベンゼン)中のパルスラジオリシスにより、 $ArR^{*\cdot+}$  と  $ArR^{*\cdot-}$  とを生成し (Scheme 1)、それらの電荷再結合によって発光する過程の反応機構を調べ、分子内 CT 性の強弱や、電子供与基と電子授与基を結合する連結部位の構造によって発光極大が変化すること明らかにし、発光素子の高効率化および多色化の指針を示した。 $ArR$  として、様々な電子供与基および電子授与基をエチニル基で結合した分子を使用した。この分子における発光部位は quinoline, acridine, cyanoanthracene, pyrene で、電子供与基および電子授与基となっている。この研究はさらに進展し、ビス(フェニルエチニル)ベンゼン位置異性体<sup>18)</sup> あるいは Quinoxaline/ジフェニルフルオレンや *cis*-スチルベン/フルオレン複合体化合物<sup>19)</sup> の非極性溶媒中のパルスラジオリシス発光について明らかにした。また、様々な  $ArH$  の非極性溶媒中のパルスラジオリシス発光について網羅的に調べ、その発光機構を統一的に明らかにした<sup>19)</sup>。

#### 4.2.4 ラジカルイオンの光化学反応<sup>21)</sup>

我々は、パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシス複合照射装置を開発し、パルスラジオリシスによって発生したラジカルイオンなどの反応中間体を選択的に光励起し、ラジカルイオンなどの反応中間体の光励起状態の性質について明らかにしてきた。例えば、スチルベンのラジカルカチオンおよびアニオンやオリゴチオフェンラジカルカチオンの励起状態の寿命とその特有な異性化・二量化・電荷移動、あるいは、アントラセン、フェナジン、アントラキノンなどのラジカルアニオンの励起状態の寿命とその特有な電

子移動などを解明した。さらに、ナフタレン  $\pi$  二量体ラジカルカチオン ( $\text{Nap}_2^{*\cdot}$ ) の吸収にあわせたレーザー照射によって、 $\text{Nap}_2^{*\cdot}$  の励起状態 ( $\text{Nap}_2^{*+}$ ) から  $\text{Nap}^{*\cdot}$  と  $\text{Nap}$  へ解離することを見出した。さらに、ピレン  $\pi$  二量体ラジカルカチオン ( $\text{Py}_2^{*\cdot}$ ) においても、その吸収にあわせた 532 nm レーザー照射によって、 $\text{Py}_2^{*\cdot}$  の励起状態 ( $\text{Py}_2^{*+}$ ) から  $\text{Py}^{*\cdot}$  と  $\text{Py}$  への解離が、解離量子収率  $(2.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$  で起こり  $\text{Nap}_2^{*+}$  の解離に比較して効率が低いことを見出した。生成した  $\text{Py}^{*\cdot}$  は  $\text{Py}$  と拡散律速速度で反応して  $\text{Py}_2^{*\cdot}$  を再生すること、 $\text{Py}_2^{*\cdot}$  を高励起状態に励起しても最低励起状態から解離することがわかった (Scheme 3)。



Scheme 3. Photodissociation of pyrene dimer radical cation ( $\text{Py}_2^{*\cdot}(\text{D}'_1)$ ) to  $\text{Py}^{*\cdot}(\text{D}_0)$  and  $\text{Py}$  with excitation at 532 nm and dimerization of  $\text{Py}^{*\cdot}(\text{D}_0)$  and  $\text{Py}$  to  $\text{Py}_2^{*\cdot}(\text{D}'_0)$ . With kind permission from Springer Science+Business Media: Ref. 21.

#### 4.3 パルスラジオリシスによる生体化学の研究<sup>22-26)</sup>

生体系の酸化還元反応では中間に酸化還元種が生成して進行するので、パルスラジオリシスによりそれらの酸化還元種を選択的に生成させ、その動的挙動や構造変化を調べ、酸化還元に関与する生体分子の機能性を明らかにすることができる。我々は、パルスラジオリシスによる DNA およびタンパク質の化学について、特に、DNA 中の電荷移動、DNA 損傷、DNA あるいはタンパク質の動的挙動や構造変化などについて研究してきた。

その一例として、非 B 型 DNA の一つである、G-四重鎖 DNA 中の G-カルテットの正孔捕獲能について調べた。平面構造の G-カルテットの酸化電位は、G, GG, GGG よりも低いため、リボフラビンとの電荷分離を高効率で起こし、また、G-カルテットは DNA 酸化損傷の正孔捕獲部位として高効率に機能することを見出した<sup>22,23)</sup>。また、一電子還元によって誘起される、タ

ンパク質の構造変化について調べた<sup>24)</sup>。高濃度グアニジン塩酸塩存在下、溶媒和電子による還元反応によってグアニジンラジカルが生成し、これから酸化型シトクロム *c* への電子移動が数マイクロ秒で起こり、その後のシトクロム *c* の折り畳みにもなうへムの立体配置変化が広い時間領域で起こることを見出した。

最近、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光測定装置を使用して、様々な酸化還元酵素の動的挙動や構造変化について研究している。例えば、一電子還元によって誘起される酸化還元酵素の構造変化の例として、6 配位へム構造の折り畳み型ミオグロビンを一電子還元すると、5 配位へム構造のデオキシミオグロビンに変化すること、ほだけ型ミオグロビンとデオキシミオグロビンともに水分子あるいはヒスチジンが配位して 6 配位へム構造となることが示唆された<sup>25)</sup>。また、上述のシトクロム *c* の折り畳みにもなうへムの立体配置変化も調べた。シトクロム *c* の鉄還元とメチオニン (Met)80 の配位が約 2 マイクロ秒で同時に起こること、へムへの配位と配位子交換はへムの初期構造に依存し、5 配位高スピン構造のシトクロム *c* へは Met80 の分子内拡散で Met80 の高速配位が起こり、一方、6 配位低スピン構造のシトクロム *c* への配位子交換は非常に遅いことがわかった<sup>26)</sup>。

#### 5 おわりに

パルスラジオリシスおよび 77 K 有機ガラス中  $\gamma$  線照射の手法を用いれば、任意の分子のラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンを選択的に生成させ、その性質を吸収、発光、ラマン分光などで明らかにすることができる。特に、パルスラジオリシスを用いれば、任意の分子のラジカルイオンの反応性を時間分解スケールで実時間観測することができる。酸化還元反応は科学全体に関わる重要事項であり、パルスラジオリシスの研究は、基礎科学はもちろん、ナノ、環境、エネルギー関連の先端科学研究分野から、生体科学分野までの広い研究領域において、今後も重要な役割を担うと確信している。

本稿では、最近 5-6 年間に我々が行ってきた機能分子のパルスラジオリシスに基づく研究を紹介した。なお、過去 10 数年の我々の放射線化学に関する研究成果をまとめ、最近出版したので参照下されれば幸いである<sup>27-29)</sup>。本稿で紹介した研究は、藤塚守准教授をはじめとする大阪大学産業科学研究所励起分子化学研究分野の各位、および他大学の研究者の方々との共同研究の成果であり、ここに深く感謝の意を表す。また、パル

スラジオリシスおよび $\gamma$ 線照射の実験は、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設にて行われた。本研究施設、関係者各位に厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 真嶋哲朗, 放射線化学, 60 (1995) 3.
- 2) 一ノ瀬暢之, 真嶋哲朗, 放射線化学, 72 (2001) 31.
- 3) 川井清彦, 真嶋哲朗, 放射線化学, 73 (2002) 28.
- 4) 藤塚守, 真嶋哲朗, 放射線化学, 87 (2009) 14.
- 5) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima, Chem. Commun., (2009) 1553.
- 6) M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu, Bull. Chem. Soc. Jpn., 83 (2010) 1155.
- 7) M. Fujitsuka, S. Tojo, M. Shibahara, M. Watanabe, T. Shinmyozu, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 115 (2011) 741.
- 8) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima, J. Phys. Chem. Lett., 5 (2014) 2302.
- 9) M. Fujitsuka, S. Tojo, J.-S. Yang, T. Majima, Chem. Phys., 419 (2013) 118; 419 (2013) 274.
- 10) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, J. Choi, H.-H. Huang, J.-S. Yang, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 2307.
- 11) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Org. Chem., 77 (2012) 4932.
- 12) J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 851.
- 13) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Org. Chem., 78 (2013) 1887.
- 14) M. Yamaji, S. Tojo, K. Tahkehiro, S. Tobita, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 13487.
- 15) S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Ouchi, T. Majima, ChemPlusChem, 80 (2015) 68.
- 16) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Org. Chem., 75 (2010) 3618.
- 17) M. Fujitsuka, S. Samori, S. Tojo, M. M. Haley, T. Majima, ChemPlusChem, 77 (2012) 682.
- 18) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Ryhding, A. G. Fix, B. M. Armstrong, M. M. Haley, T. Majima, J. Org. Chem., 74 (2009) 3776.
- 19) Y. Wei, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, J.-S. Lin, C.-T. Chen, T. Majima, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 6698.
- 20) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Photochem. Photobiol. A, 205 (2009) 179.
- 21) S. Samori, M. Fujitsuka, T. Majima, Res. Chem. Intermed., 39 (2013) 449.
- 22) J. Choi, J. Park, A. Tanaka, M. J. Park, Y. J. Jang, M. Fujitsuka, S. K. Kim, T. Majima, Angew. Chem. Int. Ed., 52 (2013) 1134.
- 23) J. Choi, T. Majima, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 5893.
- 24) J. Choi, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 13430.
- 25) J. Choi, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Int. J. Radiat. Biol., 90 (2014) 459.
- 26) J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Mol. BioSyst., 11 (2015) 218.
- 27) M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. Lett., 2 (2011) 2965.
- 28) M. Fujitsuka, T. Majima, Delocalization and migration of excitation energy and charge in supramolecular systems, in: V. Ramamurthy, Y. Inoue (Eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2011, pp.517–545.
- 29) M. Fujitsuka, T. Majima, Fundamental Reaction Mechanisms in Radiation Chemistry and Recent Examples, in: A. Lund, M. Shiotani (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 2014, pp.3–32.

## 著者略歴

真嶋 哲朗：昭和 50 年 大阪大学工学部石油化学科卒，昭和 52 年 同大学院工学研究科石油化学専攻前期課程修了，昭和 55 年 同後期課程修了（工学博士），昭和 55 年–57 年 テキサス大学ダラス校研究員，昭和 57 年 理化学研究所 流動研究員，昭和 58 年 研究員，平成 4 年 前任研究員，平成 6 年 大阪大学産業科学研究所助教授，平成 9 年より同教授。専門 放射線化学，光化学。