

# チオアニソール誘導体ラジカルカチオンの構造と反応性 —パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光と理論計算—

産研量子ビーム科学研究施設<sup>a</sup>・産研励起分子化学研究分野<sup>b</sup>

藤乗幸子<sup>a\*</sup>、藤塚 守<sup>b</sup>、真嶋哲朗<sup>b\*\*</sup>

Structures of Thioanisole Radical Cations by during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations

Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>a</sup>, Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>b</sup>

Sachiko Tojo<sup>a\*</sup>, Mamoru Fujitsuka<sup>b</sup>, Tetsuro Majima<sup>b\*</sup>

The structures of ArSCH<sub>3</sub> radical cation (ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>) in aqueous solution were studied by ns-TR<sup>3</sup> spectroscopy during pulse radiolysis and DFT calculations. The upshift of C-S stretching mode upon oxidation was observed with aromatic sulfides. Positive charge of ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> delocalizes on S atom and benzene ring with increasing the double bond character of C<sub>Ph</sub>-S bond. Semi-quinoidal structure of ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> with conjugation between S atom non-bonding electron and  $\pi$ -electrons of benzene ring is found to be important for formation of  $\sigma$ - and  $\pi$ -dimer radical cation of ArSCH<sub>3</sub> ((ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>). On the other hand, quinoidal structure of ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> is not suitable for formation of  $\sigma$ - and  $\pi$ -(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>.

硫黄化合物は生体内抗酸化過程において重要な役割を担っている。硫黄化合物の酸化反応中間体の構造を明らかにすることは重要である。

本年度は昨年度に引き続き、Fig. 1に示すチオアニソール誘導体ラジカルカチオン(ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>)の構造をパルスラジオリシス時間分解ラマン分光と理論計算により明らかにし、ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の構造と二量化反応との関係を明らかにした。<sup>1)</sup>

MTPM水溶液中の室温パルスラジオリシスで生成するMTPMラジカルカチオン(MTPM<sup>•+</sup>)は電子線照射後50 nsに550 nmの吸収が観測される。電子線照射後532 nmレーザーを任意の遅延時間に照射しMTPM<sup>•+</sup>の過渡ラマン散乱を測定した。524, 657, 721, 803, 998, 1101, 1183, 1294 と 1475 cm<sup>-1</sup>に過渡ラマンシグナルが観測された(Fig. 2)。1599 cm<sup>-1</sup>に観測されたMTPMのベンゼン環のC=C伸縮振動はMTPM<sup>•+</sup>では観測されなかった。C<sub>Ph</sub>-S伸縮振動は1096 cm<sup>-1</sup>から1101 cm<sup>-1</sup>へup-shiftした。C<sub>Ph</sub>-S結合の二重結合性が示唆された。MTPM<sup>•+</sup>の最適化構造から、C<sub>Ph</sub>SCH<sub>3</sub>の平面性、C<sub>Ph</sub>-SおよびC<sub>2(5)</sub>-C<sub>3(6)</sub>の結合距離の減少が示された (Fig. 3)。

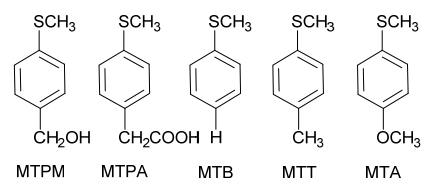


Fig. 1. Molecular structures of thioanisole used in this study.

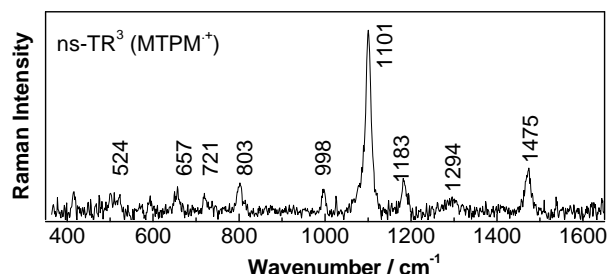


Fig. 2. ns-TR<sup>3</sup> spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (0.5 mM) in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM).

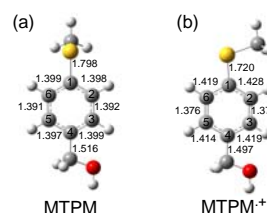
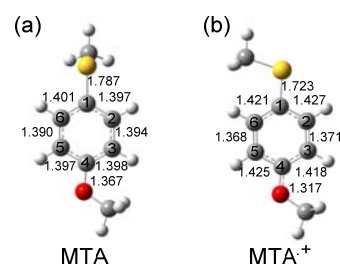


Fig. 3. Optimized structures of representative conformers of (a) MTPM and (b) MTPM<sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å).

\* S. Tojo, 06-6879-8511, [tojo@sanken.osaka-u.ac.jp](mailto:tojo@sanken.osaka-u.ac.jp), \*\*T. Majima, 06-6879-8495, [majima@sanken.osaka-u.ac.jp](mailto:majima@sanken.osaka-u.ac.jp)

MTPA<sup>•+</sup>, MTB<sup>•+</sup>およびMTT<sup>•+</sup>においても同様の過渡ラマンシグナルと最適化構造が得られた。さらに理論計算から正電荷はSとベンゼン環上に分布し、スピンはC<sub>4</sub>上に局在した(Table 1,2)。MTPM<sup>•+</sup>, MTPA<sup>•+</sup>, MTB<sup>•+</sup>およびMTT<sup>•+</sup>はセミキノイド型ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>であることが示された(Scheme 1)。これらセミキノイド型ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>はArSCH<sub>3</sub>とσ<sup>-</sup>およびπ-ダイマーラジカルカチオン((ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>)を生成する。一方、(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を生成しないMTAのラジカルカチオン(MTA<sup>•+</sup>)は、503, 644, 719, 804, 998, 1119, 1317, 1424, 1457, 1498 と 1604 cm<sup>-1</sup>に過渡ラマンシグナルを報告している。<sup>2)</sup> MTA<sup>•+</sup>のベンゼン環のC=C伸縮振動は保持されている。C<sub>Ph</sub>-SとC<sub>Ph</sub>-O伸縮振動のup-shiftが観測されたことからC<sub>Ph</sub>-SとC<sub>Ph</sub>-O結合の二重結合性の増加が示唆された。MTAとMTA<sup>•+</sup>の最適化構造を示す(Fig. 4)。MTA<sup>•+</sup>では、C<sub>Ph</sub>SCH<sub>3</sub>の平面性、C<sub>Ph</sub>-SとC<sub>Ph</sub>-OおよびC<sub>2(5)</sub>-C<sub>3(6)</sub>の結合距離の減少が示された。理論計算からSとベンゼン環上の正電荷の分布は他の(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を生成するArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>に比べ小さく、C<sub>4</sub>上のスピンの局在化も小さかった(Table 1,2)。MTA<sup>•+</sup>の正電荷とスピンはS、Oとベンゼン環も含めたキノイド型によりラジカルカチオン全体に非局在化していることが示唆された(Scheme 1)。キノイド型ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>は(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を生成しなかった。Sとベンゼン環上の小さな正電荷分布はσ-(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を、また正電荷の非局在化はπ-(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>の生成を抑制していることが示唆された。

パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光によりArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の振動構造とラジカルカチオン二量化反応との関係を明らかにした。パルスラジオリシスにおいて従来からの時間分解過渡吸収分光と時間分解共鳴ラマン分光を組み合わせにより、放射線化学で生成する中間体の分子構造と反応性との関係を明らかにすることができるようになった。



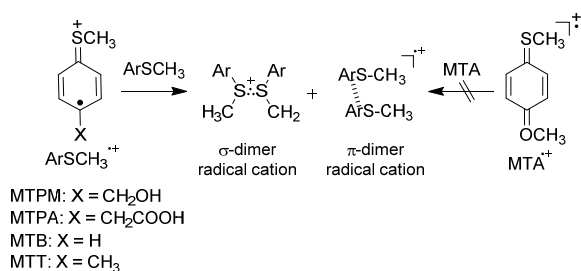
**Fig. 4.** Optimized structures of representative conformers of (a) MTA and (b) MTA<sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å).

**Table 1** The Merz-Singh-Kollman charge for ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level.

Atom	MTPM <sup>•+</sup>	MTPA <sup>•+</sup>	MTT <sup>•+</sup>	MTB <sup>•+</sup>	MTA <sup>•+</sup>
C <sub>1</sub>	0.068	0.105	0.123	0.144	0.067
C <sub>2</sub>	0.132	0.121	0.105	0.069	0.068
C <sub>3</sub>	-0.130	-0.069	-0.086	0.050	-0.079
C <sub>4</sub>	0.402	0.344	0.455	0.208	0.627
C <sub>5</sub>	-0.039	-0.001	-0.046	0.037	-0.179
C <sub>6</sub>	0.117	0.063	0.070	0.017	0.179
S	0.143	0.163	0.144	0.165	0.115

**Table 2** Mulliken atomic spin density for ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level.

Atom	MTPM <sup>•+</sup>	MTPA <sup>•+</sup>	MTT <sup>•+</sup>	MTB <sup>•+</sup>	MTA <sup>•+</sup>
C <sub>1</sub>	0.177	0.168	0.170	0.135	0.214
C <sub>2</sub>	0.020	0.132	0.136	0.075	0.011
C <sub>3</sub>	-0.093	-0.033	-0.035	-0.104	-0.006
C <sub>4</sub>	0.302	0.289	0.311	0.309	0.178
C <sub>5</sub>	-0.038	-0.097	-0.090	-0.049	0.042
C <sub>6</sub>	0.156	0.042	0.0407	0.145	0.050



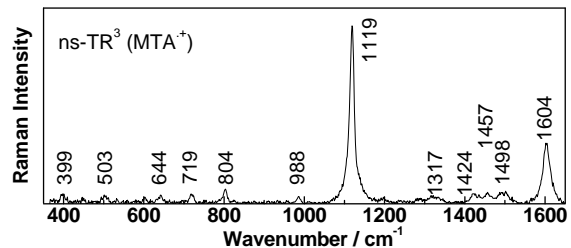
**Scheme 1** Dimerization of thioanisole radical cations with semi-quinoidal and quinoidal structures.

## Reference

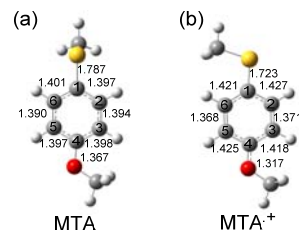
- 1) S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *RSC Adv.*, **6** (2016) 109334 - 109339.
- 2) 藤乗幸子, 藤塚守, 真嶋哲朗, 量子ビーム科学研究施設年度報告書 (2015).

MTPA<sup>•+</sup>, MTB<sup>•+</sup>およびMTT<sup>•+</sup>においても同様の過渡ラマンシグナルと最適化構造が得られた。さらに理論計算から正電荷はSとベンゼン環上に分布し、スピンはC<sub>4</sub>上に局在したことから。MTPM<sup>•+</sup>, MTPA<sup>•+</sup>, MTB<sup>•+</sup>およびMTT<sup>•+</sup>はセミキノイド型ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>であることが示された(Scheme 1)。これらセミキノイド型ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>はArSCH<sub>3</sub>とσ- およびπ-ダイマーラジカルカチオン((ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>)を生成する。一方、(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を生成しないMTAのラジカルカチオン(MTA<sup>•+</sup>)は、503, 644, 719, 804, 998, 1119, 1317, 1424, 1457, 1498 と 1604 cm<sup>-1</sup>に過渡ラマンシグナルが観測された(Fig. 4)。MTA<sup>•+</sup>のベンゼン環のC=C伸縮振動は保持された。C<sub>Ph</sub>-SとC<sub>Ph</sub>-O伸縮振動のup-shiftが観測されたことからC<sub>Ph</sub>-SとC<sub>Ph</sub>-O結合の二重結合性の増加が示唆された。MTAとMTA<sup>•+</sup>の最適化構造を示す(Fig. 5)。MTA<sup>•+</sup>では、C<sub>Ph</sub>SCH<sub>3</sub>の平面性、C<sub>Ph</sub>-SとC<sub>Ph</sub>-OおよびC<sub>2(5)</sub>-C<sub>3(6)</sub>の結合距離の減少が示された。理論計算からSとベンゼン環上の正電荷の分布は他の(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を生成するArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>に比べ小さく、C<sub>4</sub>上のスピンの局在化も小さかった(Table 1,2)。MTA<sup>•+</sup>の正電荷とスピンはS、Oとベンゼン環も含めたキノイド型によりラジカルカチオン全体に非局在化していることが示唆された(Scheme 1)。キノイド型ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>は(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を生成しなかった。Sとベンゼン環上の小さな正電荷分布はσ-(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を、また正電荷の非局在化はπ-(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>の生成を抑制していることが示唆された。

パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光によりArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の振動構造とラジカルカチオン二量化反応との関係を明らかにした。パルスラジオリシスにおいて従来からの時間分解過渡吸収分光と時間分解共鳴ラマン分光を組み合わせにより、放射線化学で生成する中間体の分子構造と反応性との関係を明らかにすることができるようになった。



**Fig. 4.** ns-TR<sup>3</sup> spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTA (1 mM) in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM).



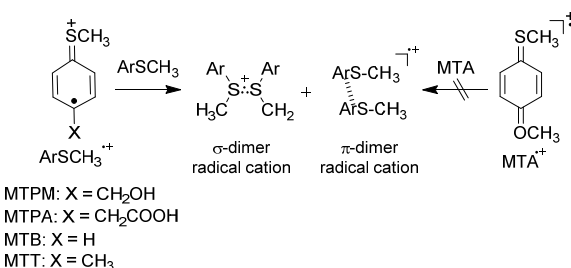
**Fig. 5.** Optimized structures of representative conformers of (a) MTA and (b) MTA<sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å).

**Table 1** The Merz-Singh-Kollman charge for ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level.

Atom	MTPM <sup>•+</sup>	MTPA <sup>•+</sup>	MTT <sup>•+</sup>	MTB <sup>•+</sup>	MTA <sup>•+</sup>
C <sub>1</sub>	0.068	0.105	0.123	0.144	0.067
C <sub>2</sub>	0.132	0.121	0.105	0.069	0.068
C <sub>3</sub>	-0.130	-0.069	-0.086	0.050	-0.079
C <sub>4</sub>	0.402	0.344	0.455	0.208	0.627
C <sub>5</sub>	-0.039	-0.001	-0.046	0.037	-0.179
C <sub>6</sub>	0.117	0.063	0.070	0.017	0.179
S	0.143	0.163	0.144	0.165	0.115

**Table 2** Mulliken atomic spin density for ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup> by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level.

Atom	MTPM <sup>•+</sup>	MTPA <sup>•+</sup>	MTT <sup>•+</sup>	MTB <sup>•+</sup>	MTA <sup>•+</sup>
C <sub>1</sub>	0.177	0.168	0.170	0.135	0.214
C <sub>2</sub>	0.020	0.132	0.136	0.075	0.011
C <sub>3</sub>	-0.093	-0.033	-0.035	-0.104	-0.006
C <sub>4</sub>	0.302	0.289	0.311	0.309	0.178
C <sub>5</sub>	-0.038	-0.097	-0.090	-0.049	0.042
C <sub>6</sub>	0.156	0.042	0.0407	0.145	0.050



**Scheme 1** Dimerization of thioanisole radical cations with semi-quinoidal and quinoidal structures.

## Reference

- 1) S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *RSC Adv.*, **6** (2016) 109334 - 109339.

## パルスラジオリシス法による軟 X 線顕微鏡用レジストの高感度化研究

早稲田大学理工学研究所<sup>a</sup>、産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野<sup>b</sup>

保坂勇志<sup>a</sup>、齊藤悠太郎<sup>a</sup>、鷲尾方一<sup>a\*</sup>、近藤考文<sup>b</sup>、吉田陽一<sup>b</sup>

Study on Sensitivity Improvement of the Soft X-ray Resist with Pulse Radiolysis

Research Institute for Science and Engineering, Waseda University<sup>a</sup>, Dept. of Nano Ultimate Fabrication<sup>b</sup>

Yuji Hosaka<sup>a</sup>, Yutaro Saito<sup>a</sup>, Masakazu Washio<sup>a\*</sup>, Takafumi Kondoh<sup>b</sup>, Yoichi Yoshida<sup>b</sup>

The radiation-induced early reactions of ZEP520A has been investigated with pulse radiolysis system in ISIR. In our previous work, the direct ionization of ZEP520A in tetrahydrofuran was confirmed. Following these results, early reactions in ZEP520A and highly concentrated poly ( $\alpha$ -allyloxymethyl methyl acrylate) solution in tetrahydrofuran were investigated with pulse radiolysis in the present study. The transient absorption band of phenyl radical cation derived from direct ionization was observed in the solution.

電子線や X 線などの電離放射線は高分子材料の分解反応や架橋反応を誘起する。例えば代表的な非化学増幅型のポジ型電子線レジストである ZEP (日本ゼオン)は、塩素とフェニル環を含む塩素系高分子の一種であり、電子線照射により非常に効率的に分解する。ゆえに ZEP は優れた感度特性と高い解像度を示すレジスト材料であるが、その効率的な放射線分解の反応過程に関する研究は不足している。我々は、X 線顕微鏡の撮像用レジストとして ZEP を適用することを検討しており、さらなる高感度化を目的に電子線照射による ZEP の反応機構に関する研究を生成物分析<sup>1)</sup>ならびにパルスラジオリシス法<sup>2)</sup>を用いて研究してきた。

大阪大学産業科学研究所 L バンド電子ライナックからのパルス電子線を用いて、吸光法パルスラジオリシス測定を行った。これまでの実験で、ZEP520A を高濃度(0.5 M)でテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた試料においては、フェニルラジカルカチオンによると考えられる弱い吸収帯が観測された。しかし、通常 THF 中では照射により生じた溶媒のラジカルカチオンは他の THF 分子と反応し極めて短時間で減衰するため、フェニルラジカルカチオンは溶媒からのホール移動では生成されない。ゆえに、ZEP520A の THF 溶液中で観測されたフェニルラジカルカチオ

ンがホール移動ではなく ZEP520A の直接イオン化により生成されたものと結論づける事ができる<sup>2)</sup>。この実験結果はレジストの直接イオン化に起因する反応が THF 溶媒中で観測されている事を示しており、液体中の実験により固体中反応を模擬できる可能性を示唆している。

本研究では前述の理論に加え、溶液の粘度を上げることで固体状態に近づけ、実際の使用環境をより正確に模擬できるかの検証を行った。高粘度環境を実現するため、ポリ $\alpha$ -アリルオキシメチルアクリル酸メチル(AMA)(日本触媒<sup>3)</sup>)を用いた。AMA 重合体の化学構造を Figure 1 に示す。AMA 重合体は主鎖に THF 環を含む高分子であり、多くの溶媒に可溶で高粘度環境を実現することができる。0.25 M ZEP520A と 1.0 M AMA 重合体を THF に溶解させた試料にパルス電子線を照射して得られた過渡吸収スペクトルを Figure 2 に示す。0 ns における 1600 nm 以上にピークを持つ幅広い吸収帯は THF 溶媒和電子によるものであり、20 ns 後にはこの吸収帯は完全に消失している。AMA 重合体の添加により溶媒和電子の短寿命化が観測されたが、本実験のシステム時間分解能は 10 ns 程度であり、AMA 重合体と溶媒和電子の速度定数を算出することはできなかった。400–700 nm にかけての幅広い吸収帯は

\* M. Washio, 03-5286-3893, washiom@waseda.jp

AMA 重合体を溶解させた際に現れるため、AMA 重合体由来の吸収であると考えられる。この吸収帯は電子スカベンジャーの添加により減少するが、カチオンスカベンジャーの添加には大きな影響を受けないため、AMA 重合体のアニオン種による吸収を含んでいることが推察できる。20 ns 後には 1000 nm 付近に弱い幅広い吸収帯が確認できる。この吸収帯は ZEP520A のフェニルラジカルカチオンによるものと考えられ、固体状態に近い高粘度溶液中で溶質の直接イオン化によるフェニルラジカルカチオンを確認することができた。

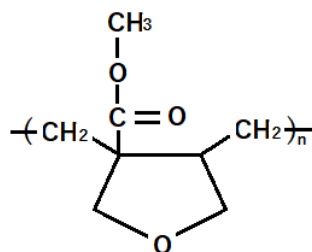


Figure 1 Chemical structure of methyl AMA polymer

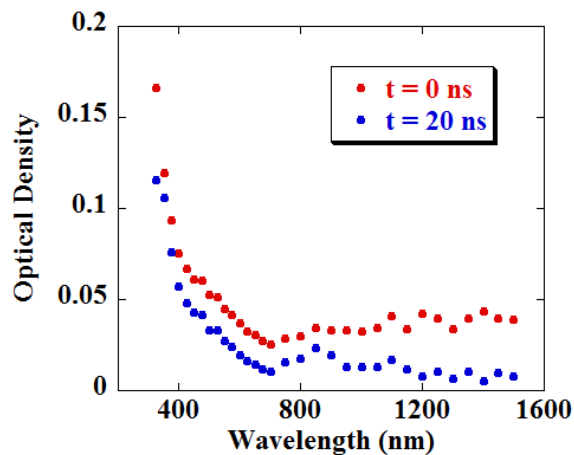


Figure 2 Transient absorption spectra in 0.25 M ZEP520A and 1.0 M AMA solution in THF

一方で、ZEP の分解に深く関わっている重要な活性種であるフェニル基と塩素間の CT 錯体は確認できなかった。フェニルラジカルカチオンの生成が観測され、また、塩素系高分子 ZEP の解離電子付着により塩素イオンも生成されているため、CT 錯体が生成される条件は整っているはずである。そのため、フェニル基を含む基本的な高分子であるポリスチレンを用いて検証実験を行った。Figure 3 にジクロロメタンに 0.2 M ポリスチレンを溶解させた試料に THF を様々な濃度で添加した際の 500 nm の過渡吸収

時間挙動の変化を示す。THF 添加前に観測されていた CT 錯体の収量が THF の添加により劇的に減少し、同時に短寿命化していることが分かる。収量の変化は THF とジクロロメタンラジカルカチオンとの反応性を、寿命の変化は CT 錯体による THF からの水素引き抜きの可能性を示唆しており、非常に興味深い結果である。

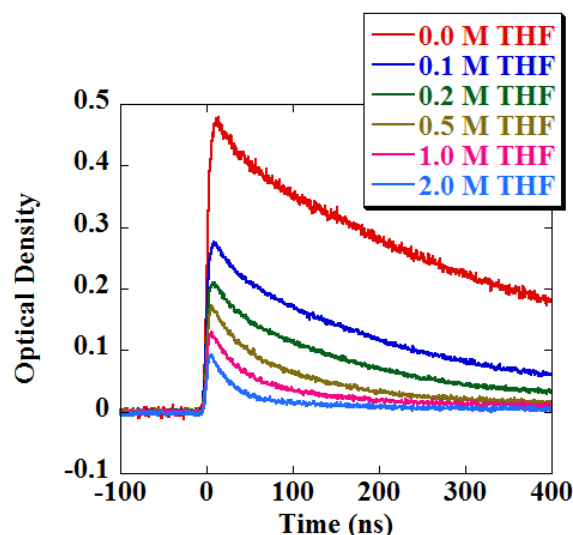


Figure 3 Kinetic behavior of transient absorption in 0.2 M polystyrene solutions in dichloromethane adding THF at 500 nm

今回の結果より、AMA重合体による高粘度環境下でも直接イオン化由来のZEPのフェニルラジカルカチオンが観測に成功した。一方でAMA重合体と電子の反応性や、THF自体のCT錯体との反応性が確認されたため、固体反応の模擬のためには今後さらなる検証が必要である。

AMA重合体を提供して下さった日本触媒株式会社、並びに過渡吸収測定プログラムを作成して下さった阪大産研神戸氏に感謝いたします。

#### Reference

- 1) T. G. Oyama, K. Enomoto, Y. Hosaka, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa: Appl. Phys. Express **5** (2012) 036501.
- 2) Y. Hosaka, T. G. Oyama, A. Oshima, S. Enomoto, M. Washio, S. Tagawa: J. Photopolym. Sci. Tech. **26** [6] (2013) 745.
- 3) T. Kaneko.  $\alpha$ -allyloxymethylacrylic acid-based copolymer, resin compositions, and use thereof. US Patent (2013), 8497332 B2.

# ビフェニルドデカン溶液中の超高速電子付着と ピコ秒過渡吸収スペクトル

産研極限ナノファブリケーション研究分野<sup>a</sup>、産研ナノテクノロジー設備供用拠点<sup>b</sup>、

近藤孝文<sup>a\*</sup>、西田卓矢<sup>a</sup>、神戸正雄<sup>a</sup>、法澤公寛<sup>b</sup>、菅 晃一<sup>a</sup>、楊 金峰<sup>a</sup>、田川精一<sup>a</sup>、吉田陽一<sup>a</sup>

Ultrafast electron attachment and picosecond transient spectra in biphenyl-dodecane solution

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Nanotechnology Open Facilities<sup>b</sup>,

Takafumi Kondoh<sup>a\*</sup>, Takuya Nishida<sup>a</sup>, Masao Gohdo<sup>a</sup>, Kimihiro Norizawa<sup>b</sup>,

Koichi Kan<sup>a</sup>, Jinfeng Yang<sup>a</sup>, Seiichi Tagawa<sup>a</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>

Time profiles and biphenyl concentration dependence of the transient absorption of electrons and biphenyl radical anion in biphenyl-dodecane solution were measured with the femtosecond pulse radiolysis. As a result, It was found that the thermalized electrons in dodecane attached to biphenyl very quickly and produced a biphenyl radical anions. Picosecond time-resolved spectra in biphenyl-dodecane solution were obtained by measuring the transient absorption around 400nm. As a result, spectral change of biphenyl radical anion was observed from 10 ps to 20 ps. This suggests that the biphenyl radical anions generated by ultrafast electron attachment is in another state, such as slightly different structure.

## はじめに

ドデカンは、核燃料再処理における抽出剤溶媒に用いられているので、放射線分解を理解する必要がある。また、抽出剤等の溶質がある場合、ドデカンの初期活性種からの電荷移動により溶質の活性種を生成して、分解等の様々な後続反応を引き起こす。また、半導体微細加工においては、レジスト薄膜中の電子が酸発生剤と反応して潜像を形成することが知られており、有機溶媒や高分子薄膜中で電子の輸送および溶質との反応を解明することが望まれている。しかしドデカンの放射線化学初期過程と分解過程の関係は、未だ明らかにされていない。本研究の目的は、ドデカン中の放射線化学初期過程と分解過程を解明することであるが、今回特に電子の挙動に着目し、パルス放射線を照射した時の過渡吸収により活性種の反応による濃度変化を直接観測する手法であるパルスラジオリシス法を用いて、ジェミニートイオン再結合と、溶質として典型的な芳香族捕捉剤であるビフェニルが存在する場合の電子付着に関する研

究を行った。前回までに、1200 nmで測定した電子の過渡吸収のビフェニル濃度依存性と415 nmで測定したビフェニルラジカルアニオンの濃度依存性、特に初期収量変化から $2 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ の速度でビフェニルに付着しビフェニルラジカルアニオンを生成すると報告した[1]。しかしながら、低移動度の電子とこの高移動度電子が同じビフェニルラジカルアニオンを生成するかは不明だったので、400 nm近傍で波長を変えて過渡吸収を測定し、ピコ秒過渡吸収スペクトルを求めた。

## 実験

フェムト秒電子線パルスラジオリシス実験は、フォトカソード高周波電子銃加速器により 1 nC, 500 fs, 35 MeV のパルス電子線を発生して試料に照射し、時間遅延したフェムト秒レーザー光を光パラメトリック増幅 (OPA) により波長変換して分析光に用いた。バンドパルフィルタにより分光してアバランシェフォトダイオードで検出した。

\* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

可視域は Si-APD、近赤外域は InGaAs-APD を用いた。試料は、ドデカンおよびビフェニル-ドデカン溶液を石英セル中で Ar バブリングにより脱酸素した。

### 結果と考察

100 mM ビフェニル-ドデカン溶液を 440 nm から 370 nm まで過渡吸収を測定した結果を Fig.1 に示した。ピーク波長は、410 nm で、測定したどの時間領域でも 10mm セルを用いた場合の時間分解能以内に大部分が生成し、410 nm より短波長側ではその後更なる生成挙動を示し 420 nm より長波長側では減衰した。

これらのデータからピコ秒時間分解スペクトルを求めた結果を Fig.2 に示す。10 ps および 20 ps の時間分解スペクトルは、概ねビフェニルラジカルアニオンを示したが、420 nm より長波長側では、減少しており、吸収帯の幅の減少もしくは短波長シフトの可能性が考えられる。このことは、390 nm にビフェニルラジカルカチオンが生成してくることで説明できない。早い時間領域では、ナノ秒で観測されるビフェニルラジカルアニオンと電子状態はほぼ同じで僅かに構造が異なるようなビフェニルラジカルアニオンが生成していると推察される。ビフェニルは、フリーイオン収量を変化させず、すなわち熱化初期分布に影響を与えないことから、熱化電子がドデカン中を非常に高速に移動していることを示唆している。

### 謝辞

本研究は文部科学省科研費 15K0668, 26249146 により助成されました。量子ビーム科学研究施設の古川さん、岡田さん、久保さんには加速器の維持・整備でお世話になりました。お礼申し上げます。

### Reference

[1]T. Kondoh et.al., ICRR2015, 2-C1-SY-15-05, Kyoto, Japan

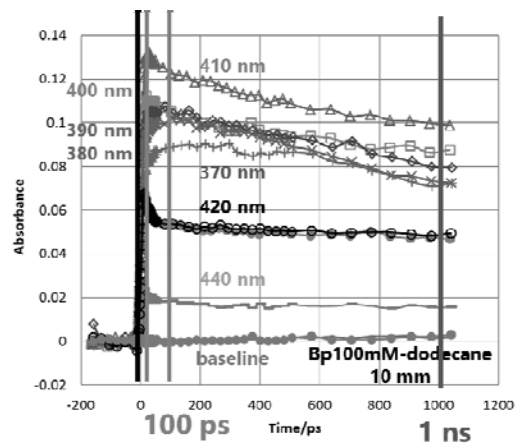


Fig.1 Picosecond transient absorption of 100mM biphenyl-dodecane solution around 400 nm

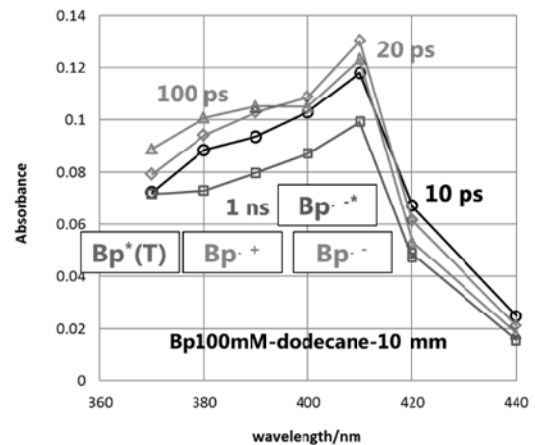


Fig.2 Picosecond absorption spectra of biphenyl-dodecane solution around 400 nm

## 加速器を用いた材料改質と新規機能性材料創製に関する研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野<sup>a</sup>、阪大工学研究科ダイキン協働研究所<sup>b</sup>

近藤孝文<sup>a\*</sup>、大島明博<sup>ab</sup>、吉田陽一<sup>a\*\*</sup>、佐藤数行<sup>b</sup>、足達健二<sup>b</sup>

Study of the material modification and the invention of new functional materials using an accelerator

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Daikin Industries Joint Research Laboratory<sup>b</sup>,

Takafumi Kondoh<sup>a\*</sup>, Akihiro Oshima<sup>ab</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a\*\*</sup>, Kazuyuki Sato<sup>b</sup>, Kenji Adachi<sup>b</sup>

For modification of various polymeric materials (mainly fluorine-based polymer), high dose radiation by using a low energy electron beam accelerator was used at ISIR, Osaka University. And also establishes a novel ultra-fine processing technology using an electron beam nanoimprinting. Samples after irradiation, the evaluation of physical properties in the laboratory.

電子線を用いた各種高分子材料の官能基のグラフト重合が、高分子材料の改質や高機能化のために、幅広く行われている。高分子基材とグラフトする分子の種類と量を制御することにより種々の有用な機能を付加することができる。例えば高分子フィルムに低エネルギー電子線を照射して、木材表面の装飾と高強度化、耐水性強化を図ることができる。

このようなグラフト重合は、放射線照射により基材中でのラジカルの生成により、“継ぎ手”の基材への導入である。その後付与したい機能を持つ分子の溶液に含浸してラジカル反応させることによりグラフト重合する。

本研究では、低エネルギー電子加速器からの電子ビームを用いて、高分子材料に高線量照射を行い、フッ素系溶液をグラフトさせることによる機能付与を行った。これらの共同研究による施設利用に対して、研究環境を維持・整備した。

電子線照射装置は、量子ビーム科学研究施設に設置した岩崎電気製 EC250/15/180L を用いた。有効照射幅 150 mm、加速電圧 150 ~ 250 kV、ビーム電流 1~10 mA であり、吸収線量は、1800 kGy × m/min である。本装置の特徴は、経済性、信頼

性、安全性が高く、保守・運転の容易な装置であることと、250 kV の加速電圧と 1800 kGy × m/min の非常に大きな処理能力を持つことである。

今年度は、高分子材料に低エネルギー電子線を照射し、フッ素系溶液に含浸、グラフトしたことにより機能付与できた。グラフト方法・条件とその機能性について評価を行った。

装置維持のための作業や修理を3件行った。真空を引いているロータリーポンプの油漏れの修理を行った。照射室の扉開閉のエラーが続出したため、これを修理した。照射時回転灯の不具合を修正した。

この低エネルギー電子線照射装置は、四国経済産業局から大阪大学産業科学研究所への無償貸付物品であり、今年度から基材への照射によるグラフト重合が行われ、新規材料開発への有効活用が始まった。この場で謝辞を申し上げます。



Fig.1 Functionalization of various polymer materials by irradiating of low energy electron beam

\* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp; \*\*Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp



## 薄い試料の電子線パルスラジオリシスの開発

産研極限ナノファブリケーション研究分野<sup>a</sup>、産研ナノテクノロジー設備供用拠点<sup>b</sup>、

近藤孝文<sup>a\*</sup>、神戸正雄<sup>a</sup>、大島 明博<sup>b</sup>、菅 晃一<sup>a</sup>、楊 金峰<sup>a</sup>、吉田陽一<sup>a</sup>

Development of the electron pulse radiolysis for thin samples

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Graduate. School of Engineering<sup>b</sup>,

Takafumi Kondoh<sup>a\*</sup>, Masao Gohdo<sup>a</sup>, Akihiro Oshima<sup>b</sup>, Koichi Kan<sup>a</sup>, Jinfeng Yang<sup>a</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>

Since many industrial applications are based on radiation chemistry occurring at the surface and interfaces of thin films and materials, it is desired to directly observe the radiation induced reactions of thin samples by pulse radiolysis. In this study, we report several attempts and studies on pulse radiolysis using thin film.

はじめに

電子線を用いた材料の改質や、グラフト重合による材料の機能化、図1に示した次世代レジスト薄膜における潜像形成は、薄膜や材料の表面・界面で起きる放射線化学反応を基にしており、薄い試料の放射線化学反応をパルスラジオリシスで直接観測することがのぞまれている。

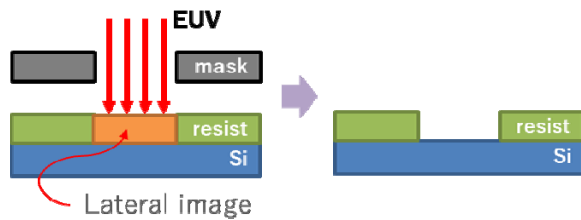


図1 半導体微細加工におけるレジストへの露光と潜像形成

しかしながら、高エネルギー電子線と薄い試料の相互作用は非常に小さいので、困難である。また、光吸収で測定する場合、吸光度は、モル吸光係数、濃度、試料厚さに比例するため、薄膜では吸光度は極めて小さい。通常のパルスラジオリシスでは、1mm-10mm程度の試料厚に対し、薄膜では、1 $\mu$ m-数10 $\mu$ mと1000分の1である。

加えて、薄膜は固体であるので、照射によって活性種や分解生成物が生じた場合に、液体のように拡散して薄まらず、照射領域に照射ごとに蓄積して、反

応を変えてしまうという問題がある。

本研究では、薄膜を用いた場合の電子線パルスラジオリシスについての試行と検討を報告する。

- ① フォトカソード高周波電子加速器を用いた場合、電子ビームを強く収束することで電子密度の増倍を図り、活性種濃度を増加させる。
- ② 大強度熱電子銃加速器を用いた場合、電荷量を大きくすることで、活性種濃度を増倍する。
- ③ 低エネルギー電子線照射装置を用いると、材料中のエネルギー付与が大きくなり、電子あたりの活性種の発生数を増倍することができる。

実験

ナノ秒パルスラジオリシス実験では、8 ns, 26 MeV のパルス電子線を試料に照射し、Xe フラッシュランプの白色光を電子線と同軸入射し、分光器により分光して Si フォトダイオードで検出した。

フェムト秒パルスラジオリシス実験では、500 fs, 35 MeV のパルス電子線を試料に照射し、分析用フェムト秒レーザーパラメトリック増幅システムにより分析光を発生して電子線と同軸入射し、バンドパルフィルタにより分光して Si アバランシェフォトダイオードにより検出した。

\* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

試料は、照射効果が比較的少なく、既知でモル吸光係数の大きな水和電子 ( $\epsilon @720 \text{ nm}=18800\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ )を対象とした。バイアル中で Ar 置換しその後、石英セルに移した。

### 結果と考察

フォトカソード高周波電子加速器を用いたフェムト秒パルスラジオリシスでは、低エミッタンス性能を活かして電子ビームを収束することにより吸光度の増大を図った。現状のマグネット構成で電子ビームを収束しても直径 3 mm 程度であった。0.5 mm 厚の水を測定した結果を図2に示した。この時、ベースラインの標準偏差(右)から求めた最小可測吸光度は、1.7 m O.D. だった。0.5mm 厚の水試料で吸光度 12mO.D. だった。計算上は、71  $\mu\text{m}$  厚の試料が現状での限界である。電子ビームの収束は、フォトカソード上の UV 光のスポットサイズにより制限されているものと考えられる。

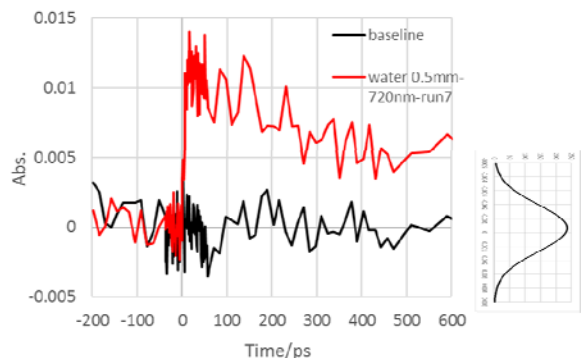


図 2 Transient absorption of water at 720nm with 0.5mm sample path length.

大強度の熱電子銃加速器(L バンド加速器)を用いた場合のナノ秒パルスラジオリシス実験では、光路長 1 mm セルを用いて、電荷量を増大したことにより、吸光度 146 mO.D.を得た。その結果を図 3 に示した。また、ベースラインと標準偏差を図 4 に示した。ベースラインの標準偏差を最小可測吸光度とした場合、0.85mO.D. だった。計算上は 7  $\mu\text{m}$  厚の水試料で吸光度が観測可能と考えられる。今回の試料は吸光係数の大きな水であるが、試料によっては、薄膜のパルスラジオリシスは可能である。

しかしながら、図3に示したように、電子ビームの

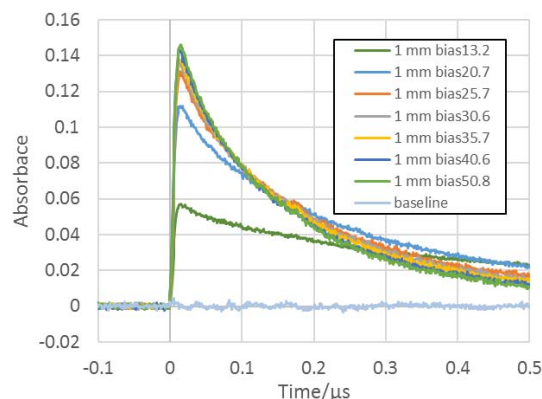


図 3 Transient absorption of Water at 720 nm as a function of beam intensity

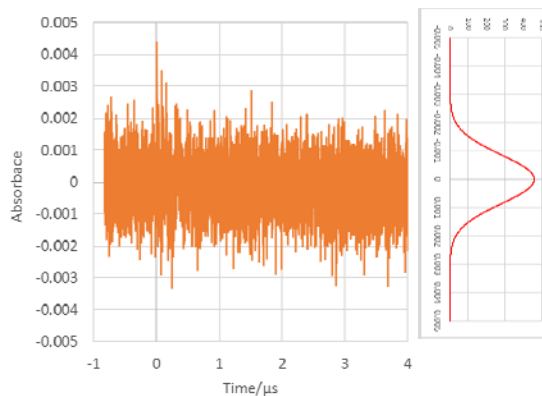


図 4 S/N ratio of baseline of nanosecond pulse radiolysis

強度を増大したことにより減衰速度が変化した。すなわち放射線化学反応が変化した。水和電子は水和電子同士の 2 次反応が顕著になった。この事は、電子線パルスの大電流化、収束による高密度化が、化学反応に影響を与えてしまうので、測定と取り扱いには注意が必要であることが分かった。

### 謝辞

本研究は文部科学省科研費15K0668, 26249146 により助成されました。量子ビーム科学研究施設の古川さん、岡田さん、久保さんには加速器の維持・整備でお世話になりました。感謝いたします。

# 相対論的フェムト秒電子線パルスによる超高速電子顕微鏡の開発

産研極限ナノファブリケーション研究分野<sup>a</sup>

楊 金峰\*、菅 晃一、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一

Ultrafast electron microscopy using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication,

Jinfeng Yang<sup>\*</sup>, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida

Ultrafast observation technique with femtosecond and nanometer temporal-spatial resolutions would be very significant in material science and applications. We have designed and developed an ultrafast electron diffraction/microscopy using a femtosecond-pulse and relativistic-energy electron beam. The femtosecond-pulse electron beam with the energy of 3.1 MeV and the pulse length of 100 fs have been generated using a photocathode radio-frequency (RF) electron gun. We have constructed the first prototype of RF gun based electron microscopy at Osaka University. We succeeded to observe TEM images of gold and polystyrene nanoparticles using the MeV-energy femtosecond electron pulses. In the electron diffraction measurement, the single-shot observations are available, and the dynamics of the laser-induced phase transient in the single crystal gold was observed.

はじめに

「物質がどのような性質を示すか」、「物質・構造体は作成可能か」は、物質の構造以外に、物質の生成過程と構造ダイナミクスに依存している。例えば、光誘起相転移では、アト秒スケールの電子励起がフェムト秒・ピコ秒スケールの原子移動を引き起こし、新たな物質相が形成されていく。このような新物質の創製・機能の発現には、実の時間と実の空間スケールでの構造変化の素過程を実験的に観察し理解することは必要不可欠である。電子顕微鏡は物質の微細構造を原子・分子レベルで直接観ることが可能な強力な装置であるが、汎用の電子顕微鏡では高時間分解能がなく、フェムト秒・ピコ秒時間領域での構造変化の観察がまだ不可能である。我々は、世界に先駆けてレーザーフォトカソード高周波 (RF) 電子銃を用いて低エミッタンス・相対論的エネルギーのフェムト秒電子線パルスを発生し、超高速電子顕微鏡装置の開発を行い、物質における超高速で進行する構造相転移や反応過程に関する研究を推進している。

相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた電子顕微鏡装置

図1に製作したRF電子銃を用いた電子顕微鏡実証機の写真を示す。平成28年に、新たにコンデンサ磁気レンズを製作し、ビームをクローズオーバーさせ、電子線パルスの輝度の向上を試みた。まず、RF電子銃から発生した電子ビームを、超高速電子顕微鏡[1,2]に設置された直径0.3mmのコンデンサ絞りによりコリメートした後、コンデンサレンズを用いて試料に集束した。次に、透過電子顕微鏡 (TEM) 像の結像では、対物レンズ、中間レンズと投影レンズを用いた。TEMイメージの観測は、TIをドーピングしたCsIシンチレータとEMCCDカメラにより行われた。これにより、TEM像のコントラストが改善され、金属限りではなく、半導体や絶縁体などの結晶物質の電子回折のシングルショットの測定や、直径400~500nmの金ナノ粒子やポリスチレン微粒子の透過電子顕微鏡像の観測に成功した。

図2に、2,000パルス積算で観測した直径

\* J. Yang, 06-6879-4285, yang@sanken.osaka-u.ac.jp

1.1 $\mu\text{m}$  と 500nm のポリスチレン微粒子の TEM 像 (明視野) を示す。電子ビームのエネルギーは 3.1MeV であり、規格化エミッタンスは 0.14mm-mrad、パルス当たりの電荷量は 1pC であった。電子線パルス幅は 100fs であり、TEM 像の拡大倍率は 1,600 倍であった。

最大の成果としては、相対論的エネルギーの電子線パルスによる直径 1 $\mu\text{m}$  以下のポリスチレン微粒子の観測に成功したことである。このような軽い元素から構成される微粒子が観測できることは、神経細胞などの生体物質構造解析・機能解明への応用展開が可能であることを示唆する。今後、ビーム強度の増強、拡大倍率の向上を行うことにより、フェムト秒とナノメートルの時空間分解能を実現すれば、様々な物質における超高速で進行する構造相転移や反応素過程に関する応用研究が期待できると考える。

謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 (A) 22246127, H22~24、基盤研究 (A) 26246026, H26~28) と基金 (挑戦的萌芽研究 16K13687, H28~29) によって遂行可能となった。

#### Reference

- 1) J. Yang, *Microscopy*, 60, No. 3, 157-159 (2015).
- 2) J. Yang, Y. Yoshida, H. Shidata, *Electronics and Communication in Jpn*, 98, No. 11, 50-57(2015).



Fig. 1: The prototype of RF gun based relativistic-energy electron microscopy which was constructed at Osaka University in 2012 and improved in 2014.

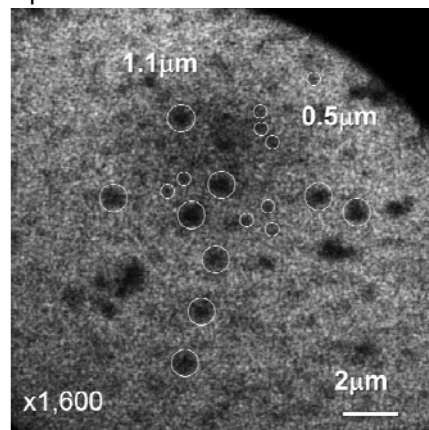


Fig. 2: Relativistic-energy electron microscopy image of polystyrene latex particles.

# 超短パルス電子ビーム発生・計測

産研極限ナノファブリケーション研究分野

野澤一太<sup>\*</sup>、菅晃一<sup>\*\*</sup>、楊金峰、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一<sup>\*\*\*</sup>

Generation and diagnosis of femtosecond electron beams

Dept. of Advanced Nanofabrication

I. Nozawa<sup>\*</sup>, K. Kan<sup>\*\*</sup>, J. Yang, T. Kondoh, M. Gohdo and Y. Yoshida<sup>\*\*\*</sup>

Ultra-short electron bunches with pulse durations of femtoseconds are applied to many scientific applications such as free electron lasers, terahertz light sources and pulse radiolysis. In this study, ultra-short electron bunches were generated using laser-photocathode RF gun linac. The bunch lengths of the electron bunches were diagnosed by an interferometric technique on basis of a Michelson interferometer.

フェムト秒領域の極めて短いパルス幅を持つ超短パルス電子ビームは、自由電子レーザーやレーザーコンプトンX線源、テラヘルツ光源など加速器物理において様々な応用がなされている。一方で、超短パルス電子ビームは、パルスラジオリシス[1]や時間分解電子顕微鏡など放射線化学・物理化学分野の時間分解計測の研究にも応用されており、極めて短い時間に誘起される過渡変化を観測するための重要なツールとなっている。本研究では、加速器ベースの光源開発や時間分解計測における時間分解能向上のために不可欠な超短パルス電子ビーム発生について、阪大産研Sバンドライナックを用いて検討を行った。また、超短パルス電子ビームの計測には、ストリークカメラやEO (Electro-Optic) サンプリング[2]、TDS (Transverse Deflecting Structure)などの手法が考案・研究されてきたが、本研究では、コヒーレント遷移放射 (CTR, Coherent Transition Radiation) [3]をマイケルソン干渉計で分光することにより、後述するパルス幅測定を実施した。本手法は原理的に時間分解能に制限がないという特徴を持つ。

図1に本研究で使用したパルス幅測定系の概略図を示す。電子ビームはパルス幅が短くなるほど高周波数の電磁波を高強度で放射することができるため、CTRの周波数スペクトルからパルス幅の情報を得ることができる。本研究では、実験的に得た干渉波形 (インターフェログラム) を感度モデルで解析することにより、パルス幅を算出している[4]。パルス幅測定系の感度校正には赤外光源 (IRS, IRS-001C, IR system Co.) を使用した。赤外光源の表面温度は850~950℃

であり、理想的な黒体放射を模擬するために、表面を黒体スプレーでコートしている。検出器としてはMCT検出器 (mercury cadmium telluride detector, P5274-01, 浜松ホトニクス) 及び液体ヘリウム冷却シリコンボロメータ (Infrared Laboratories) をそれぞれ使用した。マイケルソン干渉計を構成するビームスプリッタとしては高抵抗シリコンを採用した。高抵抗シリコンは、広い周波数帯域で周波数特性がフラットであるため、2つの検出器の感度領域を制限しないことがわかっている。本パルス幅測定系は、異なる周波数帯域に感度を持つ2つの検出器を使用して同時計測を行うことができるという特徴を持つ。そのため、サブピコ秒からフェムト秒までのパルス幅の電子ビームを計測することが可能である。

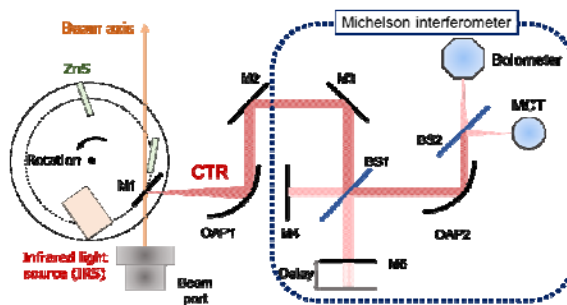


Figure 1: The schematic diagram of bunch length measurement system. M: Mirror, BS: Beam splitter, CTR: Coherent transition radiation, MCT: Mercury cadmium telluride detector, OAP: Off-axis parabolic mirror.

図2に、MCTを用いて測定したCTRのインターフェログラムを示す。実験条件としては、加速管加速位相、

<sup>\*</sup>I. Nozawa, 06-6879-4285, nozawa81@sanken.osaka-u.ac.jp; <sup>\*\*</sup>K. Kan, 06-6879-4285, koichi81@sanken.osaka-u.ac.jp;

<sup>\*\*\*</sup>Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

電荷量、平均回数をそれぞれ110 deg.、1.38 pC、5回とした。パルス幅測定はMCTとボロメータを用いて同時計測で行った。図2中の曲線は感度モデルを測定値に対して最小二乗法でフィッティングしたものである。MCTを用いて測定したCTRのインターフェログラムに対して感度モデルをフィッティングした際には、パルス幅が8.7 fsと求められた。一方で、ボロメータを用いて測定したCTRのインターフェログラムに対して、感度モデルをフィッティングすると、パルス幅が47 fsとなった。得られたパルス幅の違いは、MCTとボロメータの周波数帯域の違いによるものと考えられる。MCTはボロメータに比べて高周波数側に感度があるため、フェムト秒オーダーの電子ビームを計測するために適切であると考えられる。しかしながら、検出帯域の観点から、数十フェムト秒オーダーの電子ビームの計測においては、ボロメータがより適切であろうと考える。また、センターバーストの左右に存在する減衰振動は低周波数側のスペクトル形状に依存しており、感度モデルを用いて表現することが可能であることがわかった。今回の実験結果は移設前の結果を再現するものであり、本ライナックを用いて<10 fsの超短パルス電子ビーム発生が可能であることを確認した。

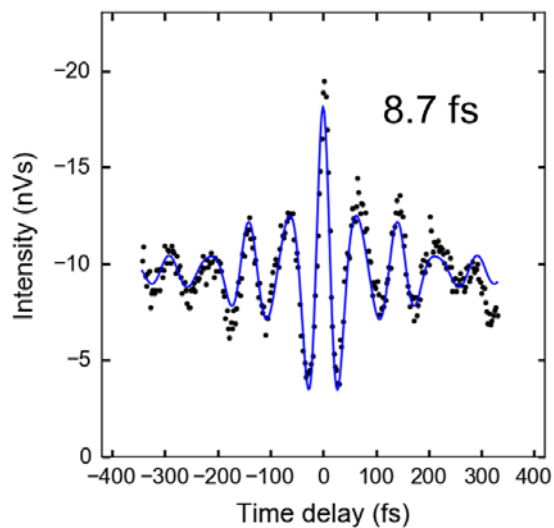


Figure 2: An averaged interferogram of the CTR measured using the MCT detector. Plots and a line denote experimental data and fitting curve based on the sensitivity model[4], respectively.

今後は、アト秒電子ビームの発生を目指し、二帯域干渉計を用いた電子ビーム圧縮条件の検討を実施する。本研究の一部は、科研費(26249146、15H05565、15J02667)によりご支援頂いた。

## Reference

- [1] J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- [2] G. Berden et al., Phys. Rev. Lett. 99, 164801 (2007).
- [3] T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
- [4] I. Nozawa et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 072803 (2014).

# 産研 LINAC を用いた電子線・X 線励起可視光発光材料:新しい放射線治療法に向けて

産研励起分子化学研究分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

小阪田泰子<sup>a\*</sup>、藤塚 守<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、真嶋哲朗<sup>a\*\*</sup>

Electron pulse/X-ray excited luminescent materials using LINAC at ISIR: development of new radiotherapy

Dept. of Molecular Excitation Chemistry, Research Laboratory for Quantum Beam Science

Yasuko Osakada<sup>a\*</sup>, Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Tetsuro Majima<sup>a\*\*</sup>

Radiotherapy using high energy X-rays (<100 keV) and electron pulse (~MeV) from LINAC has been widely practiced. The combination of radiotherapy and photodynamic therapy has a great potential to improve treatment effectiveness. In the principle of this combined methodology, photoluminescence from nano-materials works as an excitation source for photosensitizers. Previously, we investigated X-ray (<50 keV) excited photoluminescence using bio-compatible nano-materials such as iridium metal complex-doped polymer dots and gold clusters/BSA complexes. However, little is known about photoluminescence from these bio-compatible materials during X-ray/electron pulse excitation from LINAC. Here, we have preliminary studied X-ray/electron pulse excited luminescent from a scintillator ZnS:Cu solid using LINAC at ISIR.

放射線治療は、外科的な手術や化学療法と共にがんに対する主要な治療法として実施されている。治療効果のより高い放射線治療法の開発が望まれ、その方法として、放射線と光を複合的に用いた「複合的治療法」が注目され、放射線照射によって可視光を発光する放射線応答型可視光発光材料の開発が必要とされている。<sup>1</sup>しかし、放射線治療に用いる数 MeV 程度の制動放射光子 (電子線・X 線) に応答し、生体親和性も高い可視光発光材料に関する知見は乏しい。この知見が得られれば、放射線照射による可視光発光を利用した効率的な放射線治療法の開発に繋がる可能性がある。本研究では、以前見出したイリジウム錯体含有ポリマードット (PVK-P-dots、<100 nm) やタンパク質 BSA 内包金属クラスター (Au<sub>25</sub>-BSA) の 50 keV の硬 X 線励起発光に関する研究<sup>2,3</sup>を進展させ、同材料の高エネルギーの制動放射光子 (数 MeV) への応答を明らかにすることを目的とした。

本年度は、産研 LINAC を用いた電子線パルス励起可視光発光観察に向けた予備実験を行った。阪大産研 LINAC の Lバンド (24 MeV) からの電子線パルス (8 ns) を、ターゲット金属のアルミ板 (5 cm) に照

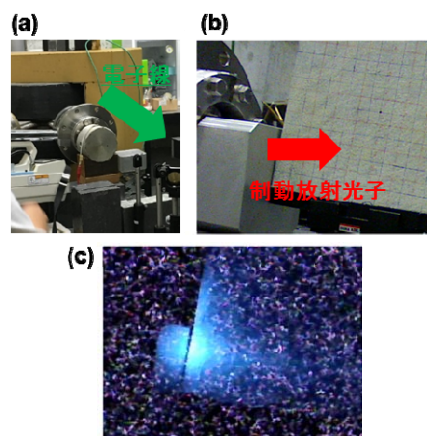


Fig. 1. Experimental set up using LINAC at ISIR (a and b) and electron pulse excited luminescence from ZnS:Cu solid (c).

射した。二次的に発生する制動放射光子が黒色アクリル板に塗布したシンチレーター蛍光粉末 (ニコラ社製 #727) に照射され青色可視光が発光することを、デジタルカメラにて観察した (Fig. 1)。今後、溶液系での上記発光材料の LINAC からの電子線パルス照射による可視光発光について検討する。

## References

- 1) W. Cai *et al.*: *ACS Nano* **10** (2016) 3918.
- 2) Y. Osakada *et al.*: *Chem. Commun.* **49** (2013) 4319.
- 3) Y. Osakada *et al.*: *Chem. Commun.* **50** (2014) 3549.

\* Y. Osakada, 06-6879-8496, yosakada@sanken.osaka-u.ac.jp; \*\*T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

# シクロファンをスペーサーとした分子内多段階電子移動の解明

産研励起分子化学研究分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム化学研究施設<sup>b</sup>、九大先導研<sup>c</sup>

藤塚守<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、宮崎隆聡<sup>c</sup>、新名主輝男<sup>c</sup>、真嶋哲朗<sup>a</sup>

Multistep Electron Transfer through Cyclophane Spacer

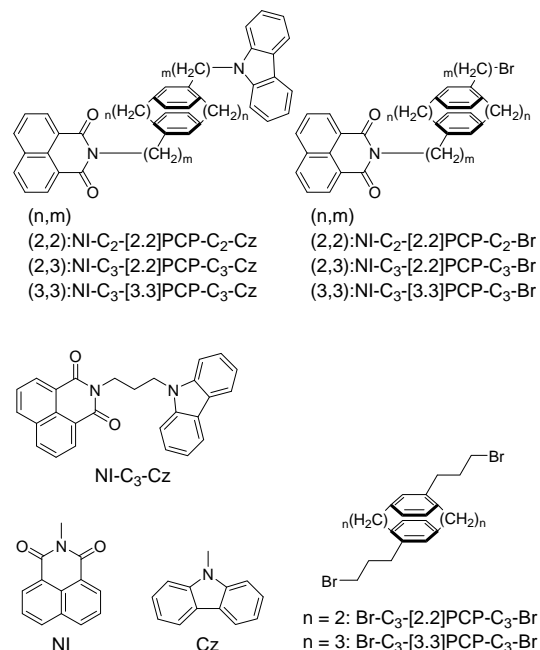
Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>a</sup>, Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup>  
IMCE, Kyushu University<sup>c</sup>

Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Takaaki Miyazaki<sup>c</sup>, Teruo Shinmyozu<sup>c</sup>, Tetsuro Majima<sup>a</sup>

Paracyclophanes (PCPs), which exhibit interesting properties due to their transannular interactions, have been employed as a spacer in various electron transfer (ET) systems. In the present work, we investigated ET processes in dyads and triads containing [2.2]PCP or [3.3]PCP as donors, to study their properties in multistep ET processes. The dyad molecules of PCP and 1,8-naphthalimide (NI) as a photosensitizing electron acceptor exhibited charge separation (CS) upon excitation of NI. In addition, triads of NI, PCP, and carbazole (Cz) showed charge shift after an initial CS, thus confirming multistep ET. In this study, we demonstrated that use of [3.3]PCP in place of [2.2]PCP enhanced the initial CS rate. Lower oxidation potentials and a smaller reorganization energy for [3.3]PCP are shown to be key factors for this enhanced CS rate. Both of these properties are closely related to the strained structure of PCP; hence the present results demonstrate the importance of strain in ET chemistry.

二つのベンゼン環が複数のアルキル鎖によって固定された構造を有するcyclophaneは $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因する興味深い性質を有するため、多くの研究者から興味をもたれている。Cyclophaneが示す良好な電子供与性はその一例であり、電子受容体と電子移動錯体を形成することより、電子伝導材料への応用も検討されている。Cyclophaneの電子供与性はベンゼン環を固定化するアルキル鎖の長さによって変化することが知られているが、多段階電子移動におけるアルキル鎖長の検討例はない。本研究では、[2.2]paracyclophane ([2.2]PCP)または[3.3]paracyclophane ([3.3]PCP)に光増感電子受容体である1,8-naphthalimide (NI)と電子供与体であるcarbazole (Cz)とを結合した分子(Fig. 1)を用い、cyclophaneの分子構造が多段階電子移動速度にどのような影響を及ぼすかをパルスラジオリシスならびにレーザーフラッシュフォトリシスを用いて検討し、新たな知見を得たので報告する。<sup>1</sup>

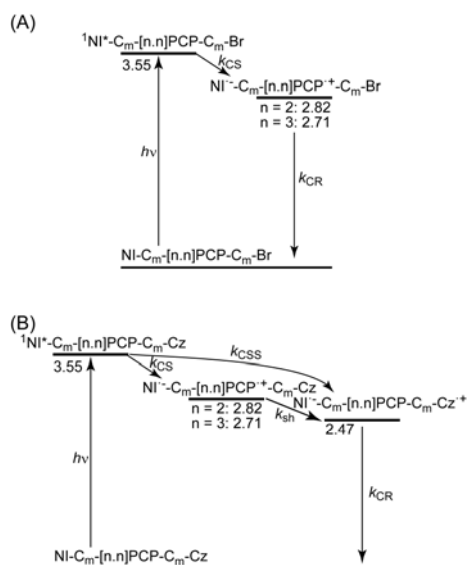
分子軌道計算ならびに酸化還元電位より、dyadおよびtriad分子の励起NIからの電子移動過程はFig. 2のように予想され、PCP酸化状態を経た多段階電子



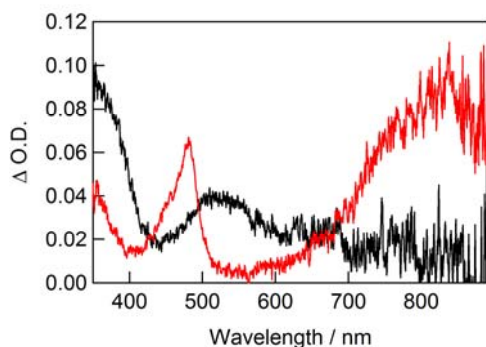
**Fig. 1.** Molecular structures of triads, dyads, and reference compounds.

移動過程と一段階の電子移動の可能性が示された。実際の電子移動過程の確認はフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定で行った。また、PCP radical cationの過渡吸収スペクトルのアルキル鎖長依存性はFig. 3のように求められた。

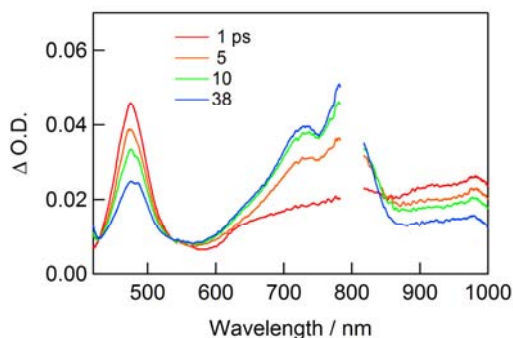




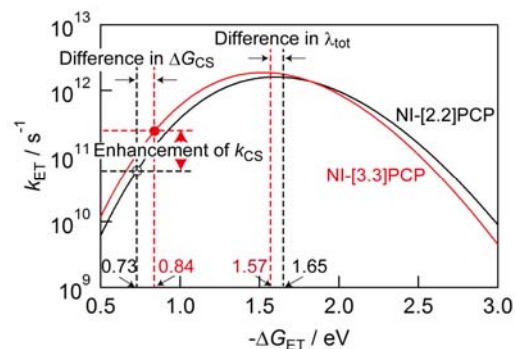
**Fig. 2.** Schematic energy diagrams for ET processes in (A) dyads and (B) triads. In the diagram, numbers under the bars indicate energies of the corresponding states relative to the ground state (unit: eV).



**Fig. 3.** Transient absorption spectrum of (black) Br-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br and (red) Br-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Br at 50 ns after electron pulse irradiation during pulse radiolysis in DCE.



**Fig. 4.** Transient absorption spectra at various times after 345-nm laser pulse excitation during laser flash photolysis of NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br in AN.



**Fig. 5.** Driving force ( $\Delta G_{ET}$ :  $\Delta G_{CS}$  etc.) dependence of ET rate ( $k_{ET}$ :  $k_{CS}$  etc.) for (black) NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br and (red) NI-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Br based on the Marcus theory

Acetonitrile (AN)中の NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br を 345 nm レーザーで励起すると <sup>1</sup>NI\* (475 nm)の減衰とともに NI\* (800 nm)の生成が確認され(Fig. 4)、Fig. 2 (A)の電子移動速度( $k_{ET}=k_{CS}$ )が  $6.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  であることが示された。また、NI-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Br 内では  $k_{CS} = 2.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  とより速く、[2.2]PCP より [3.3]PCP の電子供与性が高いことを反映した結果が得られた。一方、NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Cz において <sup>1</sup>NI\* の減衰速度は  $8.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  と NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br の  $k_{CS} = 6.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  より高速であることより、一段階電子移動による NI\* -C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Cz\*<sup>+</sup>生成が  $k_{CSS} = 2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  で起こっていることが確認された。同様の一段階電子移動は NI-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Cz でも確認され、多段階電子移動過程と一段階電子移動が競争過程であることが示された。

[3.3]PCP と [2.2]PCP の比較において、[3.3]PCP の低い酸化電位が高速な電子移動の要因の一つであることを先に示したが、分子軌道計算等より [3.3]PCP の再配向エネルギーは [2.2]PCP より 0.08 eV 低く高速化に有利であることが確認され、分子構造の違いが電子移動速度の支配的な因子であることが示された(Fig. 5)。

#### Reference

- 1) M. Fujitsuka, T. Miyazaki, C. Lu, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 1184.

## 遺伝子損傷の分子機構—

### テロメア配列を持つ Quadruplex におけるグアニンカチオンラジカルの脱プロトン過程

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄、古澤孝弘

Deprotonation of Guanine Cation Radical in G-Quadruplex DNA

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

Prototropic equilibria in ionized DNA play an important role in charge transport and radiation damage of DNA. In this report, attempts were made to identify the favored site of deprotonation of the guanine cation radical ( $G^{\bullet+}$ ) in telomeric DNA by pulse radiolysis and ESR studies. We examined one-electron oxidation of  $K^+$ -containing quadruplex formed from 12-nucleotide repeat sequence of d(TAGGGTTAGGGT) ( $QG_4$ ). The  $G^{\bullet+}$  in  $QG_4$ , produced by oxidation with  $SO_4^{\bullet-}$ , deprotonates to form the neutral G radical. The rate constant of deprotonation ( $2.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) is much slower than those of G-containing double-stranded oligonucleotide ( $\sim 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ). Kinetic solvent isotope effects on the deprotonation were examined in  $H_2O$  and  $D_2O$ . The rate constant was 2.5-fold smaller than in  $D_2O$  ( $1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) than  $H_2O$ . In order to identify the protonation site in  $QC_4$ , benchmark ESR spectra from 1-methyl dG and dG were employed to analyze the spectral data obtained in one-electron oxidized  $QC_4$ . The ESR identification of G radical in  $QG_4$  is supported by characteristic for  $G(N1-H)^\bullet$  in model compounds.

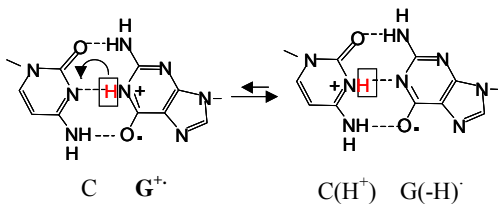
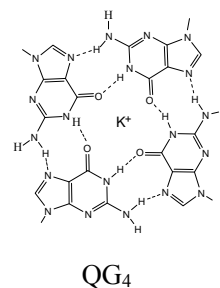
#### はじめに

DNA 鎖中に生成したグアニン(G)カチオンラジカル( $G^{\bullet+}$ ) は hole carrier として、また放射線損傷の重要な中間体のひとつとして考えられている。水溶液中  $G^{\bullet+}$  はその  $pK_a$  が 3.9 であり、直ちに N1 位のプロトンが脱離、G ラジカル ( $G(-H)^\bullet$ )が生成する<sup>1)</sup>。それに対して、DNA 鎖中に生成した時、シトシン(C)と水素結合しているため、過渡的に生成する  $G^{\bullet+}\cdot C$  は Scheme I に示すように平衡になっていることが予想されており、その後における hole 移動や酸化損傷に大いに影響を与えると考えられる。我々はパルスラ

ジオリシス法により、グアニンの N1 位からの脱プロトンと C3 位へのプロトン付加、さらに溶媒への脱離過程を明らかにした<sup>1,2)</sup>。一方 ESR 法や理論的研究によりグアニンの 2 位からのプロトン解離を提唱している<sup>3-5)</sup>。

ヒト染色体末端にはテロメア配列 (5'-GGGTTA-3')と呼ばれる繰り返し配列を持っている。 $K^+$ 存在下で得られた結晶構造から、グアニン 4 量体が積み重なった構造(Hoogsteen G · G pairing)を持つ。本研究では、テロメア配列におけるグアニンの酸化損傷を調べることを目的として、パルスラジオリシス法による

d(TAGGGTTAGGT)配列  $QG_4$  の酸化挙動を調べた。 $QC_4$  では G の N1 の部位がカルボニル基と水素結



Scheme I

合しており、その挙動は DNA 二重鎖中の G・C と大きく異なることが予想される。

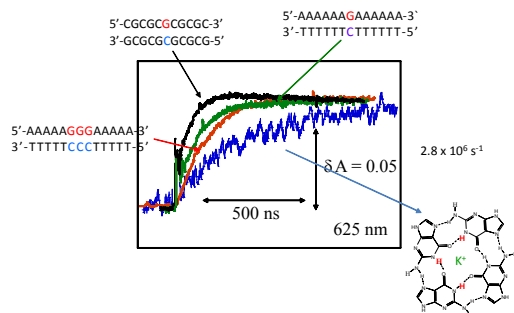
## 実験

5'TAGGGTTAGGT3'配列のオリゴヌクレオチドを 50 mM KCl 存在下アニールした。パルスラジオリシス法は、10 mM の緩衝液を含む、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 100 mM、QG<sub>4</sub>1-5 mM、OH ラジカルスカベンジャーとして *tert*-butyl alcohol 0.1 M 含む pH 7.0 水溶液、アルゴン置換嫌気下で測定した。

ESR は Sevilla らの方法<sup>6)</sup>に従い行った。すなわち QG<sub>4</sub> 1 mM, 7.5 M LiCl, 0.2 M KCl 含む水溶液を 77 K にて凍結させγ線照射 (5 kGy)した。照射後 155 K 昇温し 20-30 min 放置した。この過程で、γ線照射により生成する Cl<sub>2</sub>・<sup>-</sup>により DNA を酸化させ、生成する DNA の酸化物の ESR を 77 K にて測定した。

## 結果および考察

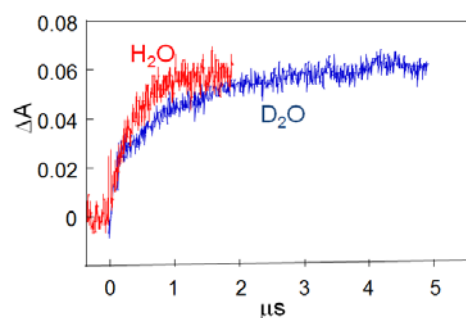
Fig. 1 にパルス後 625 nm の吸収変化を示す。そのスペクトル変化から G<sup>+</sup>の脱プロトン化により(G<sup>-</sup>(H<sup>+</sup>))が生成していることが確かめられた。



**Fig. 1** Kinetics of absorbance changes at 625 nm after pulse radiolysis of various oligonucleotides and QG<sub>4</sub>.

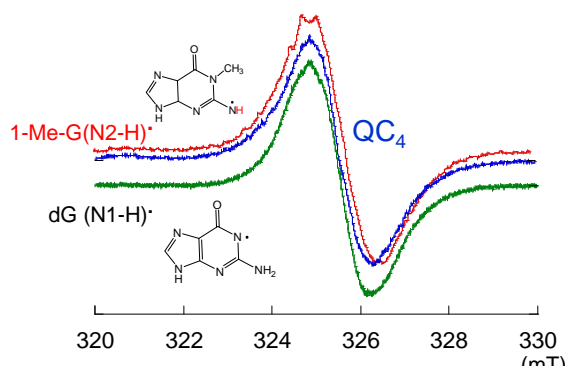
脱プロトン化の速度定数(2.8 x 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>)は二重鎖 ODN と比較して小さく、同様の値は Choi らにより得られている<sup>7)</sup>。

溶媒による同位体効果について検討した。QC<sub>4</sub>における同位体効果を Fig. 2 に示す。625nm における脱プロトンの速度は D<sub>2</sub>O 中で遅くなっており (1.1 x 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>) その脱プロトン化速度における同位体効果は 2.5 であり、二重鎖 DNA と同様の値を示す。



**Fig. 2.** Absorbance changes at 625 nm after pulse radiolysis of QC<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O or D<sub>2</sub>O

さらに脱プロトンがどの部位でおきるのかを確かめるために、Sevilla の方法<sup>4,5)</sup>により ESR により確かめた。Fig.3 に QC<sub>4</sub>および N1 が脱プロトン化した dG および N2 位が脱プロトン化した 1-MedG のラジカル ESR を示す。1-MedG では



**Fig. 3** ESR spectra obtained at 77 K for one electron oxidized form of dG, 1-Me-dG, and QC<sub>4</sub> in 7.5 M LiCl glasses in the presence of the electron scavenger K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

N2 位部位にラジカルが生成すると N による hyperfine が観測されるのに対して、明らかに QC<sub>4</sub> は dG と同じタイプであり、N1 位で脱プロトン化しているでき、Wu らの報告<sup>7)</sup>とは異なる。

## References

- 1) K. Kobayashi and S. Tagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10213 (2003)
- 2) K. Kobayashi, R. Yamagami, and S. Tagawa, *J. Phys. Chem. B* 112, 10752 (2008)
- 3) C. Chatgililoglu, C. Caminal, A. Altieri, G. C. Vougioukalakis, Q. G. Mulazzani, T. Gimisis, and M. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 13796 (2006)
- 4) A. Adhikary, A. Kumar, D. Becker, and M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* 110, 24171 (2006)
- 5) A. Adhikary, A. Kumar, S. A. Munafu, D. Khanduri, and M. D. Sevilla, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 5353 (2010)
- 6) J. Choi, J. Park, A. Tanaka, M. J. Park, Y. J. Jang, M. Fujitsuka, S. K. Kim, and T. Majima, *Angew. Chem.* 52, 1134 (2013)
- 7) L. Wu, K. Liu, J. Jie, D. Song, and H. Su, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 259 (2015)

# 放射線耐性菌一酸化窒素合成酵素の反応機構に関する 研究:酸素活性化機構の解明

阪大産研量子ビーム物質科学

筒井裕子、○小林一雄、古澤孝弘

Reaction Mechanisms of *Deinococcus radiodurans* Nitric Oxide Synthase:  
Oxygen Activation Process

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Yuko Tsutsui, Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

Nitric Oxide Synthase (NOS), heme enzyme, catalyzes oxidation of L-arginine (Arg) to L-citrulline and NO. Recently a number of species of bacteria have been identified with NOS enzyme in the genome. *Deinococcus radiodurans*, which is remarkable for its extreme radiation resistance, contains NOS. To investigate reaction mechanisms of *D. radiodurans* NOS (DrNOS), the reactions were followed spectrophotometrically after pulse radiolysis of DrNOS. The ferrous heme reacted with oxygen to oxygenated form with a second-order rate constant of  $6.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , followed intramolecular electron transfer from pterin to oxygenated form with a first-order rate constant of  $2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ .

## はじめに

一酸化窒素 (NO) は哺乳類において血管弛緩や神経伝達、免疫機能に関わる重要な生理活性物質として知られている。NO は、ヘムタンパク質である一酸化窒素合成酵素 (NOS) により、L-arginine (Arg) を酸化することにより L-citrulline と共に合成される (Scheme 1)。NOS の反応はチトクロム P450 と同様の機構で進行するが、NOS の大きな特徴はプτεリンが NOS のヘム近傍に結合しており、電子供与体として働くことである。

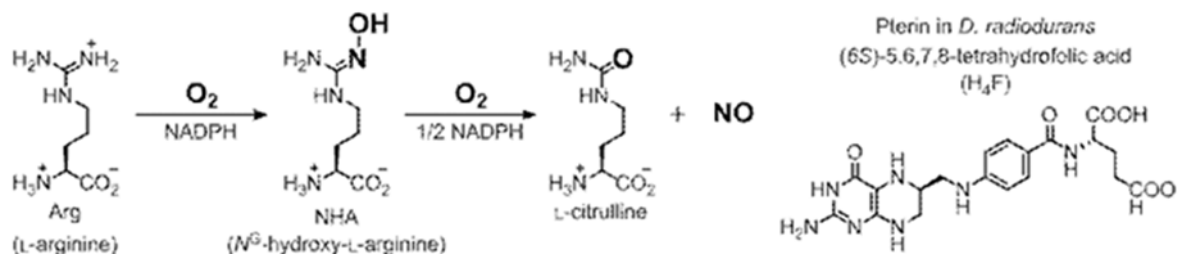
種々のバクテリアに NOS が存在し、その機能は哺乳類における機能と全く異なることが明らかにされた<sup>1)</sup>。放射線に対して著しい耐性をもつ

放射線耐性菌 (*Deinococcus radiodurans*) の NOS (DrNOS) は、放射線耐性に関与すると報告されているが<sup>2,3)</sup>、その詳細は不明である。本研究ではパルスラジオリシス法により DrNOS の反応機構、特に DrNOS の酸素活性化の過程を検討した。

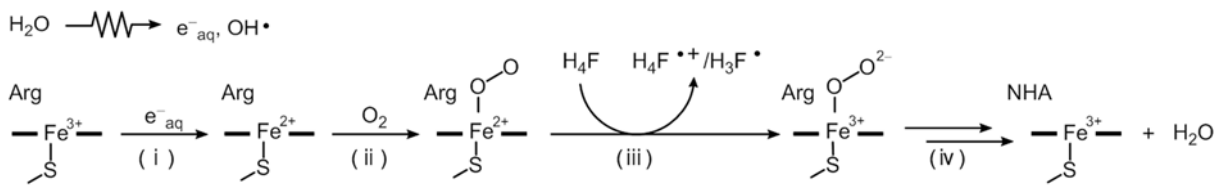
## 実験

放射線耐性菌ゲノムから PCR により NOS 遺伝子を単離、発現プラスミドを構築した。DrNOS は *E. coli* (BL21) 中で大量発現し、ニッケルカラムおよびゲルろ過カラムにより精製した。

15  $\mu\text{M}$  DrNOS、500  $\mu\text{M}$  Arg、50  $\mu\text{M}$  プテリンを加え、パルスラジオリシスに用いる試料を調製した。ヒドロキシラジカルスカベンジャーとして



Scheme 1

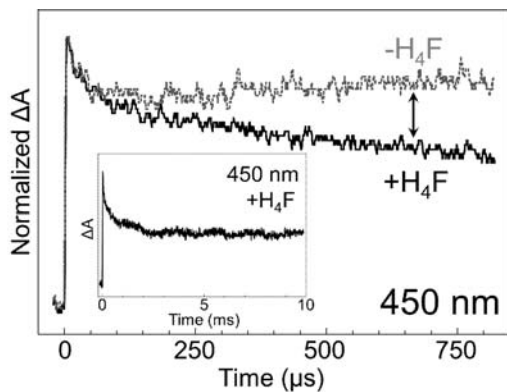


**Scheme 2.** Reaction mechanisms of DrNOS after pulse radiolysis

0.1 M *t*-ブタノールを含む 10 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 7.4) を使用した。電子線は阪大産研 L-band (パルス巾 8 ns、エネルギー 27 MeV) ライナックを用いた。

### 結果および考察

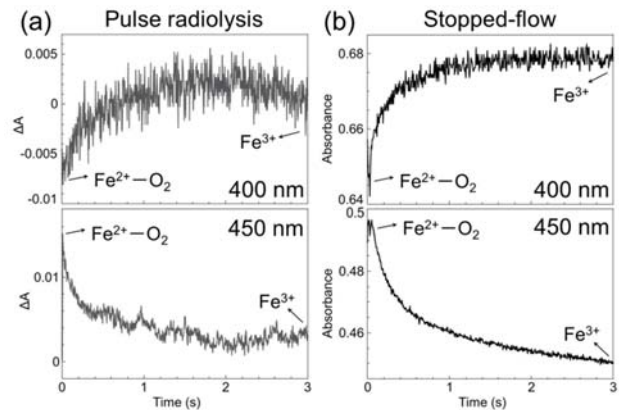
450 nm における DrNOS のパルス照射後の吸収変化を Fig. 1 に示す。水和電子による DrNOS の還元 (Scheme II (i)) に基づく吸収増加に引き続いて、100  $\mu\text{s}$  の時間領域で吸収の減少が観測された。さらに、プテリン存在下では数 ms の時間領域で吸収減少が確認できた。これらの結果は、還元型 DrNOS に酸素が結合する過程 (Scheme II (ii)), 引き続いてプテリンから酵素に結合した酸素へと電子が移動する過程 (Scheme II (iii)) と結論される。



**Fig. 1** Absorption changes at 450 nm after pulse radiolysis of DrNOS in the presence (solid line) or absence (dot line) of 50  $\mu\text{M}$   $\text{H}_4\text{F}$ . Inset is absorption change in longer time scale.

還元型 DrNOS と酸素の反応の二次速度定数は  $6.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求められた。この値は哺乳類の NOS ( $9.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>4)</sup> に比べてかなり速

いことがわかり、放射線耐性菌は酸素に対する感受性が極めて高いことが明らかとなった。また、プテリンから酵素に結合した酸素への電子移動



**Fig. 2** (a) Absorption changes at 400 nm and 450 nm after pulse radiolysis of DrNOS. (b) Stopped-flow traces measured upon mixing reduced form of DrNOS with air-saturated buffer.

の一次速度定数は  $2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  と求められた。ストップフロー法ではこれらの反応過程は捉えられておらず<sup>5)</sup>、パルスラジオリシス法を用いることにより初めて捉えることができた。

さらに、パルス照射後、数秒の時間領域において、400 nm における吸収が増加、450 nm の吸収が減少する過程が観察された (Fig. 2(a))。これらは共に、基質の酸化に伴い DrNOS が酸化される過程 (Scheme 2(iv)) であり、ストップフロー法で測定した結果 (Fig. 2(b)) と同様の時間領域で見られた。

### References

- 1) Crane, B. R., Sudhamsu, J., and Patel, B. A. *Annu Rev. Biochem.* 2010, 79, 445.
- 2) Patela, B. A., Moreau, M., Widoma, J., Chenb, H., and Yinb, L.; Huab, Y.; Crane, B. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, 106, 18183.
- 3) Hansler, A., Chen, Q., Ma, Y., and Gross, S. S. *Arch. Biochem. Biophys.* 2016, 589, 38.
- 4) Abu-Soud, H. M., Gachhui, R., Raushel, F. M., and Stuehr, D. J. *J. Biol. Chem.* 1997, 272, 17349.
- 5) Reece, S. Y., Woodward, J. J., and Marletta, M. A. *Biochemistry* 2009, 48, 5483.

# 転写因子 SoxR のスーパーオキシドに対する反応性の制御とその生理的意義

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄、藤川麻由、田中隆弘、古澤孝弘

Regulation of Superoxide Sensitivity in SoxR and their Physiological Significance

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi, Mayu Fujikawa, Takahiro Tanaka, Takahiro Kozawa

The [2Fe-2S] transcriptional factor, SoxR, functions as a bacterial sensor of oxidative stress in *Escherichia coli*. We previously proposed that superoxide has a direct role as a signal for *E. coli* SoxR, and that the sensitivity of *E. coli* SoxR response to  $O_2^-$  is 10-fold higher than that *P. aeruginosa*. The difference between the two species reflects a distinct regulatory role in the activation of  $O_2^-$ . In order to investigate the mechanism underlying SoxR's different sensitivities to  $O_2^-$ , we mutated several amino acids which are not conserved in homologues in the enteric bacteria. The mutation of lysine residues 89 and 92 of *E. coli* SoxR into alanine, located close to [2Fe-2S] clusters, dramatically affected its reaction with  $O_2^-$ . The second-order rate constant of  $O_2^-$  with K89AK92A mutant was  $3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which was 10 times smaller than that of wild type. Reversely, the change in A90K *P. aeruginosa* increased the rate. In addition, the Lys mutation in *E. coli* SoxR (K89AK92A) showed a defect in vivo transcriptional activity by measuring  $\beta$ -galactosidase expression in response to paraquat. Our findings clearly support Lys is critical to response to  $O_2^-$  and further transcriptional activity of SoxR.

## はじめに

バクテリアは、温度、pH、毒物、酸化ストレス等環境に応答して適応でき、環境変化に応答するセンサーとそれに応答して制御する遺伝子群が存在する。その中で大腸菌 *E. coli* の SoxR は、酸化ストレスに応答する転写因子である。そのセンサー部位に[2Fe-2S] クラスタを持ち、その可逆的な酸化還元によって転写制御される。一方で SoxR は種々のバクテリアに存在するが、その生理的役割は菌種によって大きく異なる。例えば緑膿菌(*P.aeruginosa*)において、抗生物質輸送タンパク質や分解酵素の発現に関わると報告されている。両者はアミノ酸配列が 62% identity とよく保存されているが、生体内での役割はこのように大きく異なる。我々は、パルスラジオリシス法を用いて *E. coli* SoxR および *P. aeruginosa* SoxR の  $O_2^-$  との反応性に 10 倍以上異なることが分かった<sup>2)</sup>。本研究では、その反応性の違いを決める

因子について、種々の変異体を用いた実験を行った。

## 実験

*E. coli*、*P. aeruginosa* SoxR は発現プラスミドを鉄イオウクラスタ合成オペロンを含むプラスミドと共に *E. coli* C41(DE3)中で大量発現を行い、P-セルロースカラムとゲルろ過カラムにより精製した。

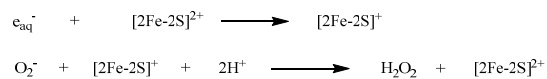
パルスラジオリシス法は KCl (0.5 M)、酒石酸ナトリウム (10 mM)、OH ラジカルスカベンジャーとしてギ酸ナトリウム(0.1 M)を含むリン酸緩衝液 (10 mM、pH 7.0) を用いた。酸素飽和の緩衝液に SoxR (70  $\mu$ M)を加え、サンプルを調製した。

## 結果および考察

*E. coli* SoxR を含む試料にパルス照射すると、以下の式に示すように、ナノ秒領域での SoxR の  $e_{aq}$  による還元過程と、ミリ秒で観測される  $O_2^-$

\*K. Kobayashi, 06-6879-8501, kobayasi@sanken.osaka-u.ac.jp

による再酸化過程が観測される<sup>2)</sup>。



この系に  $O_2^-$  分解酵素である SOD を添加すると最初の還元過程に変化は見られず、再酸化の過程が消失する。この SOD の添加効果により、 $O_2^-$  と SoxR の速度定数を決定することができる。本研究では、鉄イオウクラスター周辺に存在し、*E. coli* と *P. aeruginosa* の異なるアミノ酸配列に

Table 1: Second-Order Rate Constants in Reactions  $O_2^-$  with the Reduced Forms of Wild Type and Mutant SoxR Proteins

	$k \times 10^8 (M^{-1} s^{-1})$
<i>E. coli</i>	
WT	
pH 6.0	$12 \pm 3$
pH 7.0	$5.0 \pm 0.7$
pH 8.3	$4.5 \pm 0.6$
R127LS128QD129A	$4.8 \pm 0.4$
D129A	$5.0 \pm 0.4$
K89A	$3.8 \pm 0.3$
K92A	$2.2 \pm 0.2$
K89AK92A	$0.33 \pm 0.06$
K89RK92R	$4.7 \pm 0.5$
K89EK92E	$0.31 \pm 0.05$
<i>P. aeruginosa</i>	
WT	$0.4 \pm 0.03$
A87K	$2.1 \pm 0.4$
A90K	$5.4 \pm 0.6$
L125RQ126SA127D	$0.4 \pm 0.05$

注目した。*E. coli* に存在する 89 および 92 番目のリジンが *P.aeruginosa* ではアラニンに、また *E. coli* に存在するループ 127 アルギニン、128 セリン、129 アスパラギン酸は *P. aeruginosa* ではロイシン、グルタミン、アラニンになっている。本研究では *E. coli* K89A、K92A、D129A、R127LS128QD129A を作製し、また同様にして、*P. aeruginosa* で対応する変異体を作製し(A87K、A90K、L125RQ126SA127D)、 $O_2^-$  との反応速度を検討した。

Table 1 に *E.coli* SoxR および *P.aeruginosa*

SoxR およびそれぞれ変異体の速度定数を示す。

*E. coli* ではリジンをアラニンに置換すると、速度が著しく増加し、*P.aeruginosa* において逆にアラニンをリジンに変えると速度が増加することから、リジンが  $O_2^-$  の反応において重要な働きを示すことが明らかにされた。この変化がリジンの正電荷によるものか確かめるために、正電荷のアルギニン(K89RK92R)もしくは負電荷のグルタミン酸(K89EK92E)に置換した変異体を用いて調べた。その結果アルギニンでは速度が変わらず、グルタミン酸では減少した。この結果は  $O_2^-$  の負電荷を引き付けるアミノ酸残基の存在が重要であることが分かった。さらに  $D_2O$  中で同位体効果観測されず、スーパーオキシドリダクターゼで提唱されたリジンによる hydroperoxo 中間体が安定化する説<sup>4)</sup>は否定できる。

さらにパルスラジオリシスによる速度定数の結果と vivo での転写活性を比較検討した。その結果  $O_2^-$  との速度定数が 10 倍低い変異体 K89AK92A では、 $\beta$ -ガラクトシダーゼによる転写活性は 1/20 以下となり  $O_2^-$  と SoxR の反応が重要であることが確かめられた<sup>5)</sup>。

## References

- 1) Dietrich, L. E. P., Teal, T. K., Price-Whelan, A., and Newman, A. D. K. *Science* 321, 1203 (2008)
- 2) M. Fujikawa, K. Kobayashi, and T. Kozawa, *J. Biol. Chem.* 287, 35702 (2012)
- 3) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, and K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 4121 (2008)
- 4) Bonnot, F., Molle, T., Menage, S., Moreau, Y., Duval, S., Favaudon, V., Houee-Levin, C., and Niviere, V. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 5120 (2012)
- 5) Fujikawa, M., Kobayashi, Tsutsui, Y., Tanaka, T., and Kozawa, T. *Biochemistry* 56, 403(2016)

# シクロファンをスペーサーとした分子内多段階電子移動の解明

産研励起分子化学研究分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム化学研究施設<sup>b</sup>、九大先導研<sup>c</sup>

藤塚守<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、宮崎隆聡<sup>c</sup>、新名主輝男<sup>c</sup>、真嶋哲朗<sup>a</sup>

## Multistep Electron Transfer through Cyclophane Spacer

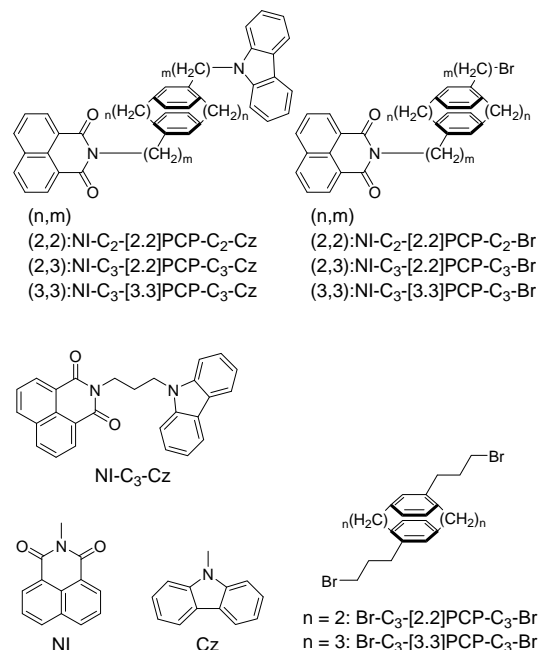
Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>a</sup>, Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup>  
IMCE, Kyushu University<sup>c</sup>

Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Takaaki Miyazaki<sup>c</sup>, Teruo Shinmyozu<sup>c</sup>, Tetsuro Majima<sup>a</sup>

Paracyclophanes (PCPs), which exhibit interesting properties due to their transannular interactions, have been employed as a spacer in various electron transfer (ET) systems. In the present work, we investigated ET processes in dyads and triads containing [2.2]PCP or [3.3]PCP as donors, to study their properties in multistep ET processes. The dyad molecules of PCP and 1,8-naphthalimide (NI) as a photosensitizing electron acceptor exhibited charge separation (CS) upon excitation of NI. In addition, triads of NI, PCP, and carbazole (Cz) showed charge shift after an initial CS, thus confirming multistep ET. In this study, we demonstrated that use of [3.3]PCP in place of [2.2]PCP enhanced the initial CS rate. Lower oxidation potentials and a smaller reorganization energy for [3.3]PCP are shown to be key factors for this enhanced CS rate. Both of these properties are closely related to the strained structure of PCP; hence the present results demonstrate the importance of strain in ET chemistry.

二つのベンゼン環が複数のアルキル鎖によって固定された構造を有するcyclophaneは $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因する興味深い性質を有するため、多くの研究者から興味をもたれている。Cyclophaneが示す良好な電子供与性はその一例であり、電子受容体と電子移動錯体を形成することより、電子伝導材料への応用も検討されている。Cyclophaneの電子供与性はベンゼン環を固定化するアルキル鎖の長さによって変化することが知られているが、多段階電子移動におけるアルキル鎖長の検討例はない。本研究では、[2.2]paracyclophane ([2.2]PCP)または[3.3]paracyclophane ([3.3]PCP)に光増感電子受容体である1,8-naphthalimide (NI)と電子供与体であるcarbazole (Cz)とを結合した分子(Fig. 1)を用い、cyclophaneの分子構造が多段階電子移動速度にどのような影響を及ぼすかをパルスラジオリシスならびにレーザーフラッシュフォトリシスを用いて検討し、新たな知見を得たので報告する。<sup>1</sup>

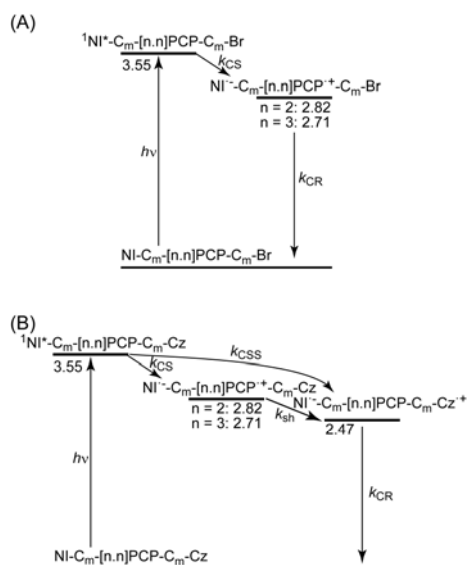
分子軌道計算ならびに酸化還元電位より、dyadおよびtriad分子の励起NIからの電子移動過程はFig. 2のように予想され、PCP酸化状態を経た多段階電子



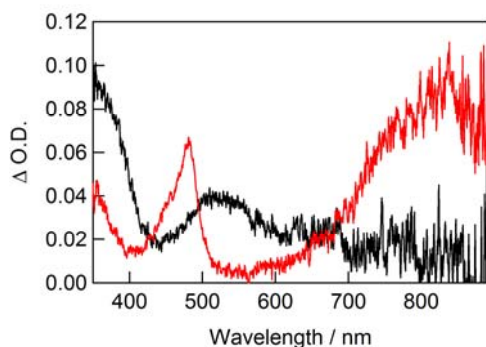
**Fig. 1.** Molecular structures of triads, dyads, and reference compounds.

移動過程と一段階の電子移動の可能性が示された。実際の電子移動過程の確認はフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定で行った。また、PCP radical cationの過渡吸収スペクトルのアルキル鎖長依存性はFig. 3のように求められた。

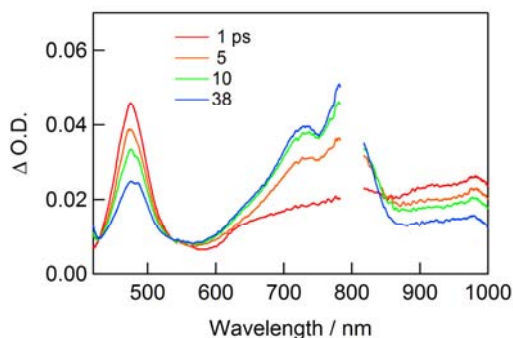




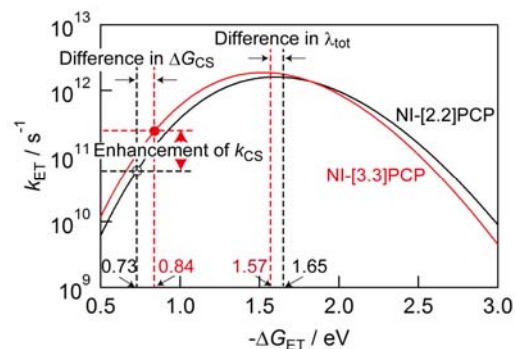
**Fig. 2.** Schematic energy diagrams for ET processes in (A) dyads and (B) triads. In the diagram, numbers under the bars indicate energies of the corresponding states relative to the ground state (unit: eV).



**Fig. 3.** Transient absorption spectrum of (black) Br-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br and (red) Br-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Br at 50 ns after electron pulse irradiation during pulse radiolysis in DCE.



**Fig. 4.** Transient absorption spectra at various times after 345-nm laser pulse excitation during laser flash photolysis of NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br in AN.



**Fig. 5.** Driving force ( $\Delta G_{ET}$ :  $\Delta G_{CS}$  etc.) dependence of ET rate ( $k_{ET}$ :  $k_{CS}$  etc.) for (black) NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br and (red) NI-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Br based on the Marcus theory

Acetonitrile (AN)中の NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br を 345 nm レーザーで励起すると <sup>1</sup>NI\* (475 nm)の減衰とともに NI\* (800 nm)の生成が確認され(Fig. 4)、Fig. 2 (A)の電子移動速度( $k_{ET}=k_{CS}$ )が  $6.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  であることが示された。また、NI-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Br 内では  $k_{CS} = 2.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  とより速く、[2.2]PCP より [3.3]PCP の電子供与性が高いことを反映した結果が得られた。一方、NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Cz において <sup>1</sup>NI\* の減衰速度は  $8.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  と NI-C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Br の  $k_{CS} = 6.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  より高速であることより、一段階電子移動による NI\* -C<sub>3</sub>-[2.2]PCP-C<sub>3</sub>-Cz\*<sup>+</sup>生成が  $k_{CSS} = 2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  で起こっていることが確認された。同様の一段階電子移動は NI-C<sub>3</sub>-[3.3]PCP-C<sub>3</sub>-Cz でも確認され、多段階電子移動過程と一段階電子移動が競争過程であることが示された。

[3.3]PCP と [2.2]PCP の比較において、[3.3]PCP の低い酸化電位が高速な電子移動の要因の一つであることを先に示したが、分子軌道計算等より [3.3]PCP の再配向エネルギーは [2.2]PCP より 0.08 eV 低く高速化に有利であることが確認され、分子構造の違いが電子移動速度の支配的な因子であることが示された(Fig. 5)。

#### Reference

- 1) M. Fujitsuka, T. Miyazaki, C. Lu, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 1184.

## BODIPY-アントリルフェニレンダイアドの光化学特性評価

産研励起分子化学分野<sup>a</sup>、阪大工学研究科生命先端工学専攻<sup>b</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>c</sup>

金水縁<sup>a\*</sup>、周楊<sup>a</sup>、藤内謙光<sup>b</sup>、藤乗幸子<sup>c</sup>、藤塚守<sup>a</sup>、宮田幹二<sup>a</sup>、真嶋哲朗<sup>a\*\*</sup>

Photochemical Characterizations of a dyad of BODIPY and anthrylphenylene

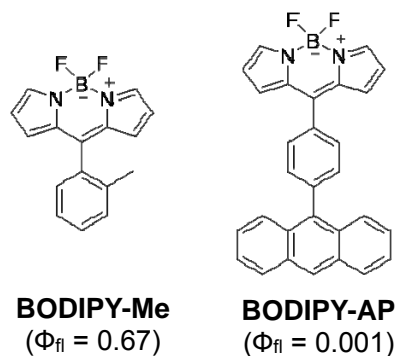
Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>a</sup>, Graduate School of Engineering, Osaka University<sup>b</sup>,  
Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>c</sup>

Sooyeon Kim<sup>a\*</sup>, Yang Zhou<sup>a</sup>, Norimitsu Tohnai<sup>b</sup>, Sachiko Tojo,<sup>c</sup> Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>,  
Mikiji Miyata<sup>a</sup>, Tetsuro Majima<sup>a\*\*</sup>

Photochemical properties of a dyad of boron-dipyrromethene (BODIPY) and anthrylphenylene (AP) group have been investigated. Although BODIPY is highly fluorescent dye (fluorescence quantum yield,  $\Phi_f = 0.67$ ), once it is connected to the AP group,  $\Phi_f$  decreases by approximately 670 times in methanol. In addition, red-emission was observed in less polar solvent (dichloromethane and 1,4-dioxane). In order to elucidate the phenomena, we carried out femtosecond laser flash photolysis and pulse radiolysis.

Once monomeric building blocks gather together, various new aspects become facilitated, such as optical, mechanical, electrochemical, and functional properties. Recently, we have reported that substituting an electron-rich anthrylphenylene (AP) group can induce a slipped-stacked alignment of rhodamine derivatives, widely-used cationic fluorophore, resulting in a formation of J-aggregate.<sup>1</sup> In this study, BODIPY are chosen as a fluorophore part of the AP dyad since it is zwitterionic fluorophore in the aqueous solution with high fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) (**Fig. 1**).

On the other hand, fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) of **BODIPY-AP** is approximately 670 times smaller than that of **BODIPY-Me** (**Fig. 1**). This result indicates that fluorescence quenching process is facilitated by substituting the AP group. Thus, we considered a dyad composed of BODIPY and the AP group is a good candidate to construct a functional supramolecular assembly that enables photochemical reaction occurring inside of self-assembly. As a preliminary test, we indeed observed excimer

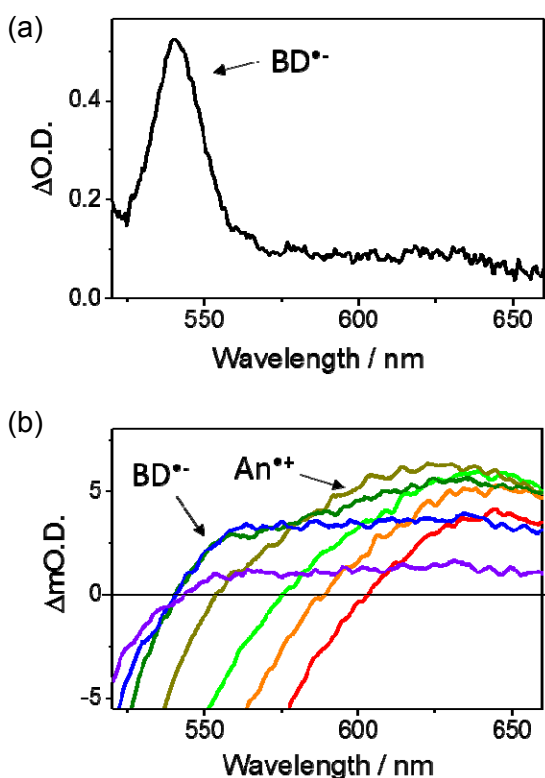


**Fig. 1** Chemical structures and  $\Phi_f$  of BODIPY dye (**BODIPY-Me**) and a dyad of BODIPY and the AP group (**BODIPY-AP**).

formation is facilitated in the aqueous solution.

First of all, we focused on investigating photochemical properties of monomeric **BODIPY-AP** in various solvents with different dielectric constants ( $\epsilon$ ). As more nonpolar solvent was used,  $\Phi_f$  of **BODIPY-AP** increased (0.001, 0.002, and 0.01 at  $\epsilon = 33.6$ , 5.4, and 2.2, respectively), which is in accordance with the general phenomena of electron transfer. In addition, the density functional theory (DFT) calculation of **BODIPY-AP** revealed that the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of

\* S. Kim, 06-6879-8496, kimsooyeon45@sanken.osaka-u.ac.jp; \*\*T. Majima, 06-6789-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp



**Fig. 2** Transient absorption spectra of radical anion of **BODIPY-Me** in 50v% water and DMF solution (a) and **BODIPY-AP** in methanol (b) observed during pulse radiolysis and femtosecond laser flash photolysis, respectively. The spectrum of  $BD^{\bullet-}$  was taken at 2.5  $\mu$ s after an electron pulse, while transient species of **BODIPY-AP** were taken at 0.01, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.6, and 50.1 ps after a laser flash (red to violet).

BODIPY is lower than that of anthracene moiety (-0.6 and -5.4 eV, respectively), implying photoinduced electron transfer (PET) would occur by selective excitation of BODIPY moiety of **BODIPY-AP**. To elucidate the formation and decay of the charge separated state of **BODIPY-AP**, we carried out femtosecond laser flash photolysis and pulse radiolysis.

As shown in the upper of **Fig. 2a**, the radical anion of BODIPY ( $BD^{\bullet-}$ ), formed by one-electron reduction of **BODIPY-Me** in the 50v% water:DMF solution,

was monitored. The maximum absorption peak of  $BD^{\bullet-}$  was observed at approximately 540 nm to be consistent with the previous reports. For radical cation of anthracene ( $An^{+\bullet}$ ),<sup>2</sup> it is known to exhibit broad absorption at around 650 nm. As shown in the lower of **Fig. 2b**, both transient absorption spectra of  $BD^{\bullet-}$  and  $An^{+\bullet}$  are monitored to prove that fluorescence of **BODIPY-AP** is quenched via PET. Furthermore, we found much slower relaxation of charge-separated states of **BODIPY-AP** in 1,4-dioxane. Further characterization and analysis are required to understand complete photochemical behavior of monomeric **BODIPY-AP** and its assembly.

In conclusion, we have prepared two BODIPY derivatives (**BODIPY-Me** and **BODIPY-AP**) and studied their monomeric photochemical properties. Provided the optimized molecular design, a dyad of fluorophore and the AP group would be a powerful tool to enhance various photochemical reactions, such as energy and electron transfer.

## References

- 1) S. Kim, et al.: *Chem. Commun.* **51** (2015) 11580.
- 2) S. Kim, et al.: *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 13985.

# ジフェニルジスルフィドのラジカルアニオンの結合解離過程の研究

群馬大学大学院理工学府<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>、産研励起分子化学研究分野<sup>c</sup>

山路 稔<sup>a\*</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、藤塚 守<sup>c</sup>、真嶋哲朗<sup>c\*\*</sup>

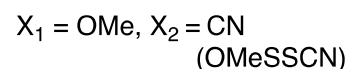
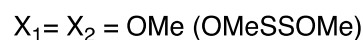
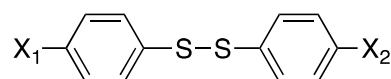
Mesolysis Mechanisms of Aromatic Thioether Radical Anions Studied by Pulse Radiolysis and DFT Calculations

Graduate School of Science and Engineering, Gunma University<sup>a</sup>,  
Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup>  
Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>c</sup>

Minoru Yamaji<sup>a\*</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Mamoru Fujitsuka,<sup>c</sup> Tetsuro Majima<sup>c\*\*</sup>

Mesolysis of radical anions of diphenyldisulfides having cyano- and methoxy groups at the para-positions of the different phenyl groups (XSSX) is studied with transient absorption measurement during pulse radiolysis in MTHF and DMF. The S-S bond cleavage of XSSX radical anions occurred to form phenylthiyl radical (XS•) and phenylthiolate anion (XS<sup>-</sup>). Mesolysis of radical cations of XSSX is also studied during pulse radiolysis in dichloroethane.

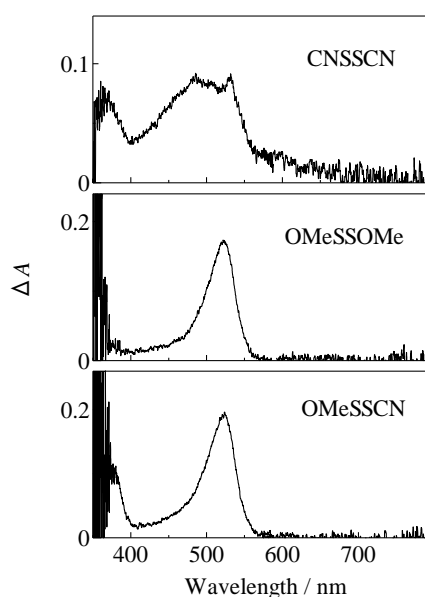
ラジカルイオンが分解して、ラジカルとイオンが生成する反応を mesolysis とする。ラジカルイオンの  $\sigma$  結合の解離においては、分子が一電子還元され付着した電子が  $\sigma(2)\sigma^*(1)$  の電子構造を形成すると、結合次数が減少するためその  $\sigma$  結合解離が起こる。mesolysis の反応機構はラジカルアニオンの寿命に依存する。ラジカルアニオンを経る段階的解離機構と、ラジカルアニオンを形成することなく解離する協奏的機構(ラジカルアニオンの寿命が短い)のいずれかである。前者は C-O 結合を有する芳香族化合物で[1]、後者は C-S 結合を有する芳香族化合物で報告されている[2]。また我々は S-S 結合をもつジナフチルジスルフィドが、一電子還元により段階的にナフチルチルラジカルとナフチルチオレートアニオンに分解することを報告した[3]。しかしその他のジスルフィドの一電子付着・解離により生成するチルラジカルおよびチオレートアニオンの生成過程についての詳しい報告はない。本研究では S-S 結合を持つジフェニルジスルフィド(XSSX)のフェニル基のパラ位に置換基を有する XSSX のラジカルアニオン(XSSX<sup>-</sup>)の mesolysis について研究を行った。用いた分子の構造式と略称を Chart 1 に示す。



**Chart 1.** Diphenyl disulfides (XSSX) having cyano- and methoxy groups at para-substituents.

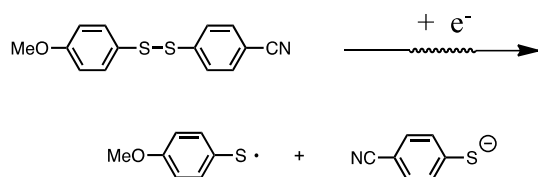
Figure 1 は 295 K, XSSX の MTHF 溶液のパルスラジオリシスにおいて観測された過渡吸収スペクトルである。CNSSCN では 450-550 nm にピークを示す CNS•の吸収が観測された。DMF を溶媒として用いた場合でも CNS•の吸収が観測された。次に、OMeSSOMe では OMeS•の吸収が 520 nm に観測された。DMF を溶媒として用いた場合でも OMeS•の吸収が観測された。一方、OMeSSCN の場合、OMeS•の吸収が観測されたことから、OMeSSCN•は S-S 結合解離反応により mesolysis を起こし、OMeS•と *p*-シアノフェニルチオレートアニオン(CNS<sup>-</sup>)が生成したと言える。つまり OMeSSCN に付着した電子は S-S 結合解離と同時に電子吸引力 CN 基を有するフェニル基側の S に存在し、

\* M. Yamaji, 0277-30-1212, yamaji@sgunma-u.ac.jp; \*\*T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp



**Figure 1.** Transient absorption spectra observed at 500 ns after 8-ns electron pulse during pulse radiolysis of XSSX in MTHF at 295 K.

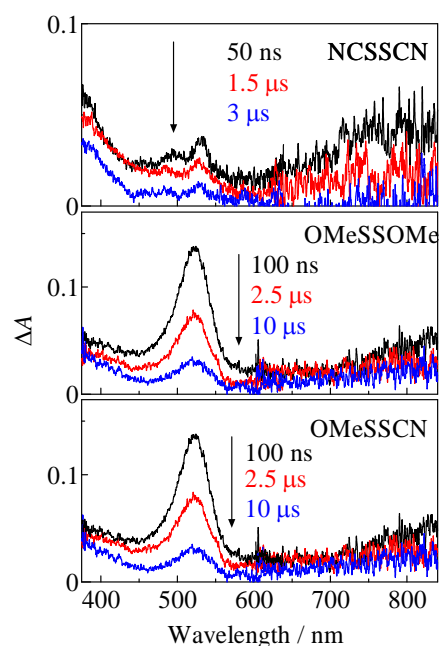
CNS<sup>•</sup>が生成する(Scheme 1)。



**Scheme 1.** Mesolysis of OMeSSCN<sup>•</sup>.

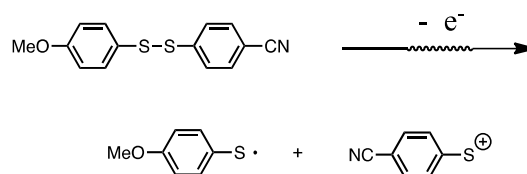
これは、XSSX<sup>•</sup>の mesolysis において、電子吸引性の CN 基が置換したフェニル基側の S に電子が付着することを示している。

次に、XSSX のラジカルカチオン (XSSX<sup>•+</sup>) における mesolysis を、1,2-ジクロロエタン (DCE) 中のパルスラジオリシスにより観測した (Figure 2)。NCSSCN および OMeSSOMe では、それぞれ CNS<sup>•</sup> および OMeS<sup>•</sup> の吸収スペクトルが観測された。したがって、NCSSCN<sup>•+</sup> の mesolysis では S-S 結合が開裂し、CNS<sup>•</sup> と *p*-シアノフェニルチオレートカチオン (CNS<sup>+</sup>) が、OMeSSOMe<sup>•+</sup> の mesolysis では OMeS<sup>•</sup> と *p*-メトキシフェニルチオレートカチオン (MeOS<sup>+</sup>) が生成することがわかる。一方、OMeSSCN<sup>•+</sup> の mesolysis では、OMeS<sup>•</sup> の吸収スペクトルが観測された。したがって、OMeSSCN<sup>•+</sup> の



**Figure 2.** Transient absorption spectra observed at 500 ns after 8-ns electron pulse during pulse radiolysis of XSSX in DCE at 295 K.

mesolysis では OMeSSCN に付着したホールは S-S 結合解離と同時に電子吸引性 CN 基を有するフェニル基側の S に存在し、CNS<sup>+</sup> が生成する (Scheme 2)。



**Scheme 2.** Mesolysis of OMeSSCN<sup>•+</sup>.

OMeSSCN<sup>•</sup> の mesolysis においては安定な CNS<sup>•</sup> が生成するのにに対し、OMeSSOMe<sup>•+</sup> の mesolysis では不安定な CNS<sup>+</sup> が生成する。

## References

- 1) M. Yamaji, S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Sugimoto and T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 798-803.
- 2) M. Yamaji, S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Sugimoto and T. Majima, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 7890-7895.
- 3) Yamaji, M.; Tojo, S.; Takehira, K.; Tobita, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 13487-13491.

## 高強度テラヘルツ光の生体分子への照射効果

京都大学 農学研究科 地域環境科学専攻

小川雄一<sup>a\*</sup>, 小長谷圭志<sup>a</sup>, 白神慧一郎<sup>a</sup>

Effect of intense THz wave irradiation on enzyme reaction

Dept. of Environmental Science and Technology, Graduate School of Agriculture, Kyoto University<sup>a</sup>

Yuichi Ogawa<sup>a\*</sup>, Keiji Konagaya<sup>a</sup>, Keiichiro Shiraga<sup>a</sup>

The effect of intense THz wave irradiation on enzymatic reaction was investigated. We used protease of trypsin as a fundamental model of biological reaction. During irradiation, peptides concentration was significantly increased ( $P < 0.05$ ) as irradiation time increased, but its slope against reciprocal of temperature exhibited the same tendency with conventional heating by thermal conduction. Therefore THz specific effect was not observed in this case of the reaction. THz radiation also formed localized temperature distributions both in water and agar gel and heat conduction model without thermal convection explained its distribution.

生体分子はその周りを取り巻く水分子との相互作用により機能を発現するため、水の状態を変化させることで、生体分子に試薬などを作用させることなく、機能を変化させることができる可能性が考えられる。我々は、水の水素結合のネットワーク構造や動態はテラヘルツ(THz)帯の誘電特性と対応しているため、THz光を生体分子水溶液に照射することにより反応の場を制御し、上記の目的を達成できると考えている。そこで本研究では、高強度光源として大阪大学産業科学研究所のTHz自由電子レーザー (THz-FEL) を用い、生体分子であるトリプシンの自己消化反応に与える影響を調べた。

トリプシンを含むタンパク質分解酵素は動物、植物、ウイルスまで幅広く存在し、栄養吸収、不要なタンパク質の分解やリサイクル、免疫応答、活性調整といった様々な役割を担う。トリプシンはそのままの状態では自身が分解される自己消化が起き、これは死後の自発的な分解や魚肉の腐敗等生物学的反応にも重要な過程と関わっている。トリプシンの自己消化反応では天然型により変性型が分解されペプチドが生じるが、少なくとも2つの反応期が観測される。burst期では天然型により変性型が分解され、この反応は元々存在した天然型が直接作用するため非常に速く進行する。それに対し、続いて観察されるsteady-state期ではすべての天然型が一度分解を終えているた

め天然型を再生するのに時間を要し、反応速度が急激に低下する。これらの一連の変化は、生成されたペプチドの吸光度の時間変化を計測することで観察できる。

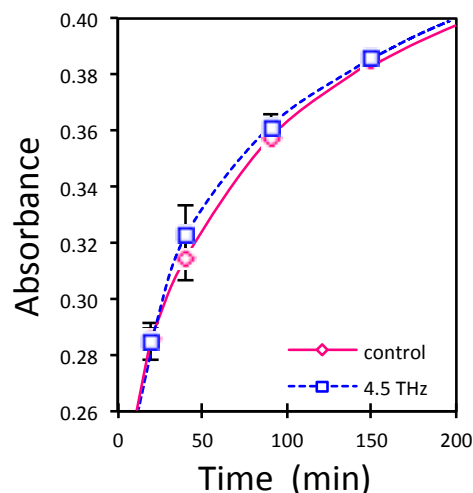


図1 THz 光照射試料(青)とコントロール(赤)のトリプシン自己消化反応のペプチド吸光度時間変化。

図1にTHz光照射試料とコントロール(無照射)のペプチド吸光度の時間変化を示した。赤実線で示したコントロール(26°C)では150分まで反応速度の急激な低下は見られておらず、指数関数的に増加した。これはburst期の特徴であるため、元々存在した天然型による分解反応が支配的だと考えられる。青破線で

\* Y. Ogawa, 075-753-9546, ogawayu@kais.kyoto-u.ac.jp

示したTHz光照射時の反応でも全体的に同様の傾向が見られたが、コントロールに対して40分で有意にペプチド濃度が上昇し( $P<0.05$ )、変性型の分解が速く生じた。しかし、このときトリプシン溶液の温度も最大で3.5°C上昇していたため、同じ温度条件の反応と比較しTHz光の影響が照射に特有かどうかを調べた。

通常の湯煎による加温で温度を上昇させると、ペプチド吸光度の傾きは単調に増加し、それは特に初期の20~40分において顕著であることが知られている。一般的に酵素反応の時間変化の初期の傾きは反応速度に比例し、その対数は熱力学的温度が低下すると、温度の逆数に対して線形に減少する<sup>1)</sup>。このことは、各加温温度で反応時間変化の初期の傾きをプロット(図2)した結果からも確認できた。

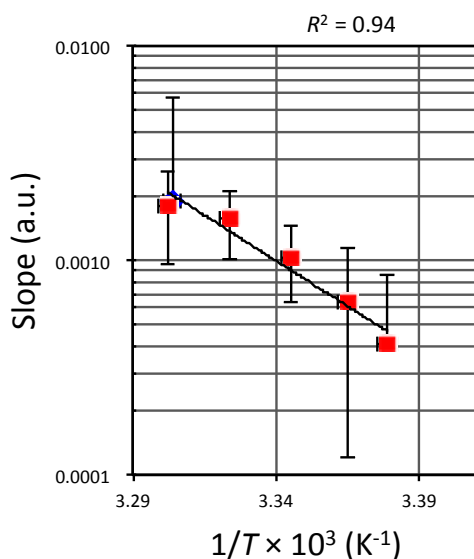


図2 THz光照射試料(青)とコントロール(赤)のトリプシン自己消化反応におけるペプチド吸光度と温度の逆数との関係。

図2赤で示したコントロールは温度の逆数が増加すると線形( $R^2=0.94$ )に減少したため、得られた傾向は妥当だと考えられる。このとき、青で示したTHz光照射時の値(29.5°C)も同一直線上にプロットされたため、本実験においてはTHz光照射特有の効果と断言することは困難である。今後は、温度の影響を受けにくい反応系を用いることで、より明確な高強度THz光特

有の照射影響を調べる事ができると予想される。

上記の研究と並行して、THz光照射が生体分子水溶液の温度分布に与える影響を調べた。またその温度分布が吸収係数や熱伝導率から計算される熱伝導モデルにより説明できるかどうか調べた。図3に水と3%寒天ゲルの定常状態における温度分布を示す。寒天ゲルは、熱の対流の影響の有無を調べるための試料として用いた(水との熱伝導率の違いは3%)。

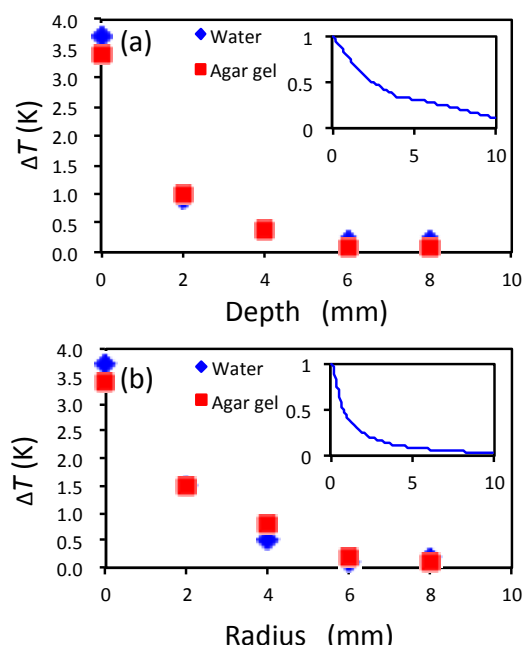


図3 THz光照射時の水(青)および3%寒天ゲル(赤)の(a)深さ方向および(b)半径方向の上昇温度分布。なお、挿入図は熱伝導モデル<sup>2)</sup>による計算値。

図3より水と寒天ゲルの温度分布は方向によらず類似しており、THz光照射時の温度分布における対流の影響は小さいことが予想される結果となった。また、挿入図に示した計算値(縦軸は規格化済み)は実験値と同じ指数関数的特徴を示し、THz光照射時の温度分布の特徴は吸収係数や熱伝導率から計算される熱伝導モデルにより説明できることを示唆する結果を得た。

#### Reference

- 1) C. Raymondo et al.: Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences (2000).
- 2) T.T. Kristensen et al.: Optics express **18** (2010), 4727-4739.

# 極微細加工材料中の放射線化学の研究

産研量子ビーム物質科学分野

菅田明宏、山本洋揮、古澤孝弘

Study on Radiation Chemistry in Material for Ultrafine Fabrication

Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Akihiro Konda, Hiroki Yamamoto, and Takahiro Kozawa

Ionizing radiations such as extreme ultraviolet (EUV) and electron beam (EB) are the most promising exposure source for next-generation lithographic technology. In the realization of high resolution lithography, it is necessary for resist materials to improve the trade-off relationship among sensitivity, resolution, and line width roughness (LWR). In order to overcome them, it is essential to understand basic chemistry of resist matrices in resist processes. In particular, the dissolution process of resist materials is a key process. In this study, main chain scission and dissolution behavior of poly(methyl methacrylate) (PMMA) as main chain scission type resist was investigated using quartz crystal microbalance (QCM) method and gel permeation chromatography (GPC) in order to understand the relationship between the degree of PMMA degradation and dissolution behavior. The relationship between the molecular weight after irradiation and the swelling behavior was clarified.

リソグラフィは半導体産業を支える微細加工技術である。現在、20 nm レベルの半導体デバイスの量産が行われており、露光源にはレーザーなどの光が用いられている。半導体の微細化が進むにつれて、露光源の短波長化が進んでおり、極端紫外光(EUV)や電子線(EB)といった電離放射線が次期露光源として有望視されている。次世代レジスト開発で解決すべき重要な課題は感度、解像度、レジストパターン揺らぎを示す Line Width Roughness (LWR)である。これらは互いにトレードオフの関係にあり、それぞれに対して厳しい要求が課せられている。このトレードオフ関係を克服するために、各レジストプロセスにおいてどのような現象が起きているかを明らかにすることは非常に重要である。

本研究では、次世代リソグラフィに適応可能なレジスト設計指針を提案するために、放射線分解型高分子であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) をモデルレジストとして用いた。ゲル濾過クロマトグラフィ(GPC)によって電離放射線による PMMA の分子量変化を調べた。さらに、水晶振動子マイクロバランス (QCM)法を用いてレジスト薄膜の溶解挙動を詳細に検討し、電

離放射線照射前後の PMMA の分子量が溶解過程にどのように影響しているかを調べた。

Fig.1 は PMMA(Mw=120000)の GPC クロマトグラムの結果である。このクロマトグラムから、 $\gamma$  線の照射量が増えるにつれて保持時間が遅くなることわかる。このように、照射線量の増大に伴い分子量が減少し、高線量側では初期の分子量に関わらずほぼ一定の分子量に収束することが確認された。これらの傾向は、初期の分子量を変化させても同様の傾向がみられることも観察された。また、GPC 測定から PMMA の主鎖切断前後の数平均分子量(Mn)及び分子量分布を見積もり、主鎖切断前後の Mn を用いて Alexander-Charlesby-Ross 式<sup>1)</sup>から Gs 値 (吸収エネルギー100 eV あたりの主鎖切断数)を算出した。三つの異なる分子量の PMMA の Gs 値と吸収線量の間関係を Fig. 2 に示す。これより PMMA の主鎖切断 G 値は線量依存性があることが明らかとなり、吸収線量の増加に伴って Gs 値が減少する傾向が観察された。この結果から、低線量では PMMA は主鎖切断が多く起こり、線量の増大に伴って主鎖切断が少なくなることが示唆された。

\*E-mail: hiroki@sanken.osaka-u.ac.jp



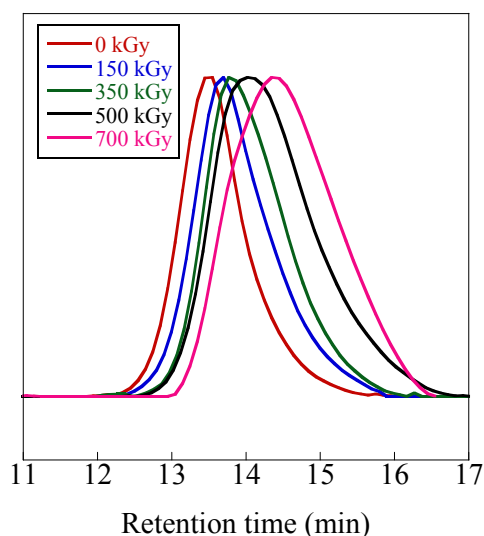


Figure 1 GPC chromatograms of PMMA (Mw=120000) before and after  $\gamma$ -ray irradiation.

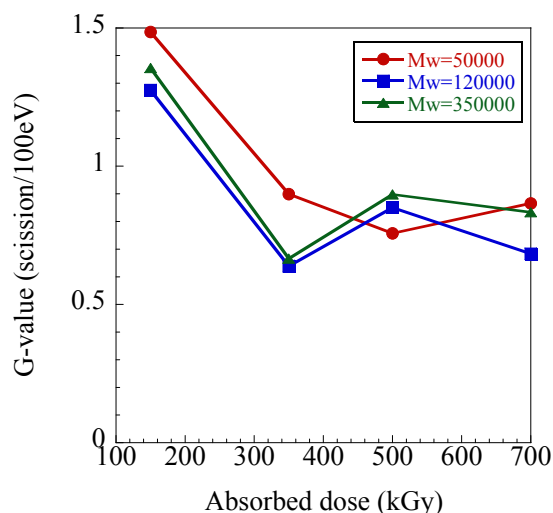


Figure 2 Relation between G-value and absorbed dose (kGy) in three kinds of PMMA.

QCM 測定から算出した PMMA の溶解速度と数平均分子量の関係を Fig. 3 に示す。溶解過程には 3 つの領域が存在することがわかった。まず照射線量が少ない領域 ( $M_n$ : 大) では、膨潤のみが観察される。その後、照射線量が増大するとともに、膨潤と溶解が同時に起こる領域を経て、溶解が優先的に起こる領域に達する。溶解領域では PMMA 分子量の減少に伴い、溶解速度が増加する。また、初期分子量に関係なく、溶解速度は照射後の  $M_n$  に依存することが明らかになった。ただし、主鎖分解後の  $M_n$  が同程度の値を示す時、

初期の分子量が大きな PMMA ほど溶解速度が若干遅くなる傾向が観察された。現像液の種類を変えた場合、溶解し始める  $M_n$  の値が変化することが観察された。これは現像液の種類によってレジストへの浸透、および現像液と高分子との相互作用が変化するためであると考えられる。将来のレジスト設計には照射前後の高分子の  $M_n$  をはじめ、現像液のレジスト薄膜への浸透、および現像液と高分子との相互作用が重要になると考えられる。

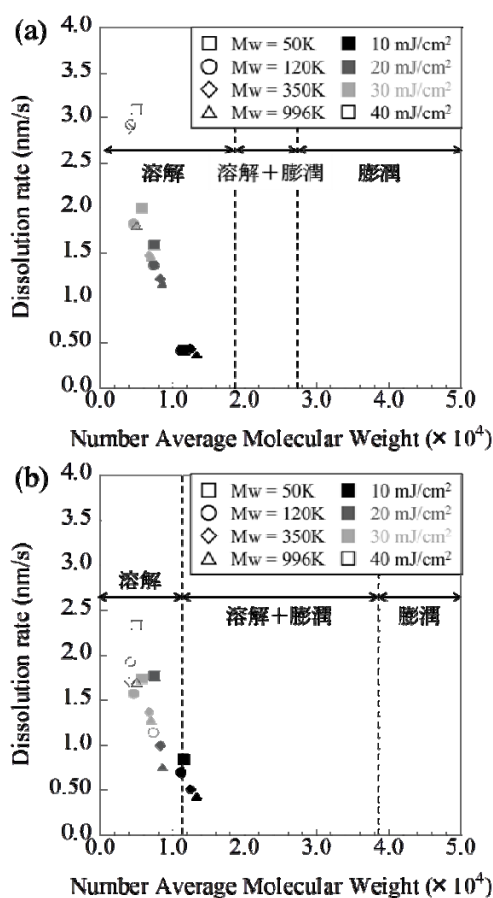


Fig. 3 Relationship between dissolution rate and number average molecular weight. Developers are (a) MIBK:IPA=1:3, and (b) *o*-xylene.

#### 参考文献

- 1) A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, (1960)

## サブピコ秒パルスラジオリシス法によるフッ素高分子反応の測定

産研量子ビーム物質科学分野<sup>a</sup>、北海道大学大学院工学研究院/工学部/大学院工学院<sup>b</sup>

山本洋揮<sup>a</sup>、岡本一将<sup>b</sup>、野村直矢<sup>b</sup>、梅垣 菊男<sup>b</sup>、古澤 孝弘<sup>a</sup>

Measurement of Solvated Electrons in Tetrahydrofuran and Fluorinated Polymer Using Sub-picosecond Pulse Radiolysis System

Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University<sup>a</sup>,  
Faculty/ Graduate School/ School of Engineering, Hokkaido University<sup>b</sup>

Hiroki Yamamoto<sup>a</sup>, Kazumasa Okamoto<sup>b</sup>, Naoya Nomura<sup>b</sup>, Kikuo Umegaki<sup>b</sup>, Takahiro Kozawa<sup>a</sup>

Quantum beam nanolithography such as extreme ultraviolet (EUV) and electron beam (EB) lithography is expected as next generation lithography (NGL) technology. In order to develop resist materials, it is very important to understand the interaction between quantum beam and materials. We have already reported a sub-picosecond pulse radiolysis system was improved by introducing a TOPAS Prime automated optical parametric amplifier (OPA). We succeeded in the observation of solvated electron in tetrahydrofuran and dissociative electron attachment in 1300 nm.

極端紫外光 (EUV) リソグラフィのような放射線を利用した微細加工技術は、半導体産業および将来のナノテク産業を支える重要な技術である。それゆえ、ナノメートルサイズの微細加工を可能にする材料を開発するためには、放射線と材料の相互作用の解明が必要不可欠である。

放射線と材料の相互作用の解明する方法の一つに、分光分析がある。この手法は、短パルス加速器の最大の応用分野の一つである。我々は、放射線化学初期過程の研究を行うために、励起源としてフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザー、および両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムを開発した。<sup>1)4)</sup>フェムト秒レーザーを電子線加速器に同期したシステムが開発されており、1psを切るシステムの最高時間分解能800fsが達成されている。さらに、SN比を約1桁向上させる工夫もされている。この装置はフェムト秒時間領域での測定が可能であるが、現在でも更なる測定系の拡張と高精度化が現在でも行われてきた。

しかしながら、レジスト材料分野で求められている要求に応えられるような十分な情報を得るためには測定システムが不十分である。レジスト材料に放射線

が入射すると、ポリマーがイオン化され、ポリマーのカチオンラジカルと電子が生成される。電子は周囲の分子との相互作用によりエネルギーを失い、熱化する。熱化電子の平均初期分布距離はおおよそ数 nm であると考えられている。EUVをはじめとしたイオン化放射線用化学増幅型レジストでは、最初のイオン化で生成したカチオンラジカルと電子の両方が酸の生成に重要な役割を果たしている。<sup>5-8)</sup>それゆえ、ナノメートルの微細加工では、熱化電子の初期分布距離は潜像形成において、重要であり、溶媒和電子の生成過程を知ることが必要である。

これまでの研究から、溶媒和電子の生成過程には可視部と赤外部に少なくとも二つの活性種が寄与していると考えているが、水中で数百フェムト秒、アルコール中で数十ピコ秒と見積もられているように、この溶媒和過程であるために、未だ溶媒和過程を完全に解明するには至っていない。自動波長切り替えができる自動波長可変OPA装置を量子ビーム化学研究施設クリーンルーム内に設置し、Lバンドライナックの電子線照射によって生じる短寿命反応中間体を幅広い波長でプローブできるようになった。本研究では、現在波長領域1300 nmのテトラヒドロフランの溶媒和電子とフッ素高分子の解離性電子付着反応の測定を行ったので報告する。

既存のフェムト秒再生増幅器(Spitfire)の励起光を波長可変してプローブ光として使用して、幅広い波長領域(290 nm~2600 nm)で反応過程を観察できるようになったので、図1に波長1300 nmにおけるテトラヒドロフランの溶媒和電子のタイムプロファイルとフッ素高分子との反応を示す。このように、1300nmにおける溶媒和電子および溶媒和電子とフッ素高分子の反応の測定が可能になった。今後、様々な溶媒およびポリマーを調べ、放射線と材料の相互作用の解明を行っていく。

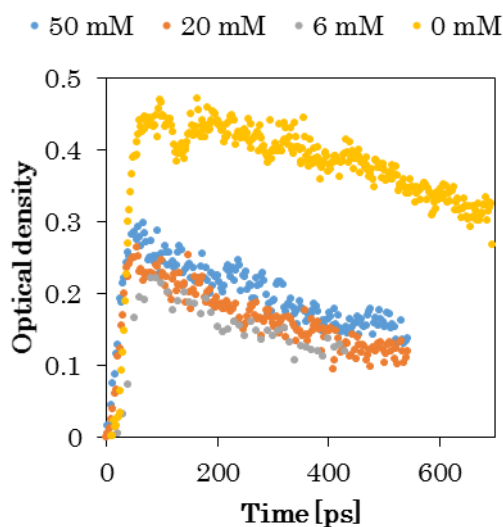


図 1. 波長 1300 nm におけるテトラヒドロフランの溶媒和電子とフッ素高分子の反応を示すタイムプロファイル

#### Reference

- 1) T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A **429** (1999) 471-475.
- 2) Y. Yoshida, Y. Mizutani, T. Kozawa, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa and K. Ushida, Radit. Phys. Chem. **60** (2001) 313-318.
- 3) T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, T. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A **440** (2000) 251-254.
- 4) T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4208.
- 5) T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, S. Tagawa, T. Watanabe and Y. Yamashita, J. Vac. Sci. Technol. **B15** (1997) 2582-2586.
- 6) S. Nagahara, T. Kozawa, Y. Yamamoto and S. Tagawa J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998)

577-580.

- 7) S. Tsuji, T. Kozawa, Y. Yamamoto, S. Tagawa, J. Photopolym. Sci. Technol. **13** (2000) 733-738.
- 8) S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst and A. D. Trifunac, SPIE, (2000) 204.

# 水溶液の放射線誘起スーパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐\*、古澤孝弘、小林一雄、山本洋揮、金森航

Study on radiation-induced chemical reactions in aqueous solutions

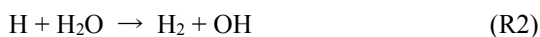
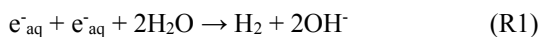
Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Kazuo Kobayashi, Hiroki Yamamoto, Tetsuro Yoshida, Wataru Kanamori

In order to study radiation chemistry at high temperature / high pressure condition (HTHP), a flow-type HTHP system was installed at ns pulse radiolysis system. By using the system associated with a spur diffusion kinetic model simulation, important reactions which produce molecular hydrogen were investigated at HTHP condition.

軽水炉において冷却水の放射線分解生成物は腐食電位を変化させ、構造材料の応力腐食割れ発生や進展加速に関わることが知られ、高温放射線誘起素過程の理解と整理が重要である。高温高压下の反応は迅速であるため時間分解能をもった測定が有効である。そこで昨年度、高温高压フローシステムを製作し、Lバンドライナックのナノ秒パルスラジオリシス装置に組み込んだ。構築した高温ナノ秒パルスラジオリシスを用いて高温高压条件下の重要な放射線誘起反応を調べた。

水の放射線分解により水素が発生する現象は実に古くから知られるが、その発生機構は未だに明確ではない。近年、高温のG値や反応速度定数といったデータベースが整備されつつあるが<sup>1)</sup>、これらを用いた数値計算では>150 °Cの水素収量は再現できておらず<sup>2)</sup>、水素発生に関わる放射線化学反応を今一度良く調べる必要がある。水の放射線分解から水素発生に至るパスは複数あるが、本研究では以下の2つの反応に着目した。



R1は二つの水和電子の再結合反応であるが、報告されている反応速度定数 ( $k_1$ ) の温度依存性は特異的であり、室温から150 °Cまではアレニウス型で単調増加するものの、>150 °C で急減する<sup>1)</sup>。ただこれは中性条件下ではなく強アルカリ条件

下 (pH > 11) において調べられたものであるため、本研究では中性条件下で反応速度定数を調べた。

純水 (Ar脱気) を用いて室温~250 °Cにおけるパルスラジオリシスを行った。250 °Cで線量を変化させた時の水和電子の時間プロファイルを図1に示す。照射直後のシグナルは線量に比例して増大するが、100 ns以降の減衰はほぼ同じとなり、二次反応に典型的な時間挙動を示した。中性条件下では水和電子の捕捉反応が複数競合し、(1)  $e^-_{aq} + OH \rightarrow OH^-$ 、(2)  $e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$ 、(3)  $e^-_{aq} + e^-_{aq} + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$ といった反応が重畳している。線量率効果を加味したスーパー拡散モデルに基づく計算も行い、その比較から反応速度定数を評価した。スーパー拡散反応モデルは以下の非線型連立微分方程式で表わされる。

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i(r,t) - \sum_{j=1}^n k_{ij} C_i(r,t) C_j(r,t) + \sum_{j,k=1}^n k_{jk} C_j(r,t) C_k(r,t)$$

ここで  $C_i$ 、 $D_i$  はそれぞれ放射線分解生成物  $i$  の濃度

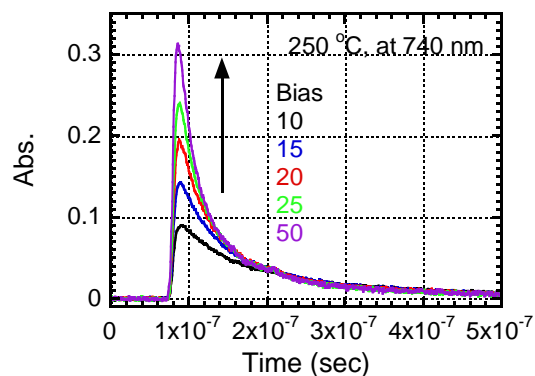


Fig. 1. Dose dependent time behaviors of  $e^-_{aq}$  in pure  $H_2O$  at 250 °C, 25 MPa, probed at 740 nm.

\* Y. Muroya, 06-6879-8502, muroya@sanken.osaka-u.ac.jp

および拡散定数を、 $k_{ij}$ は化学種*i*と*j*の反応速度定数を表わす。室温から250 °Cにおける実験と計算の比較から、 $k_1$ の温度依存性を評価した結果を図2に示す。>150 °Cでの急減は見られなかった。過去の実験条件では水素注入によるOH捕捉や水和電子の再生反応が連続的に起こる。



R1の反応中間体は明らかではないが、多段階反応であり、電子二量体の形成や、一方の水分子アニオンの解離によるH+OH<sup>-</sup>の生成が考えられる。強アルカリ下では過剰のOH<sup>-</sup>を含むため、この中間体との相互作用により水和電子の再生反応が促進され、見かけの反応速度定数が急減している可能性がある。

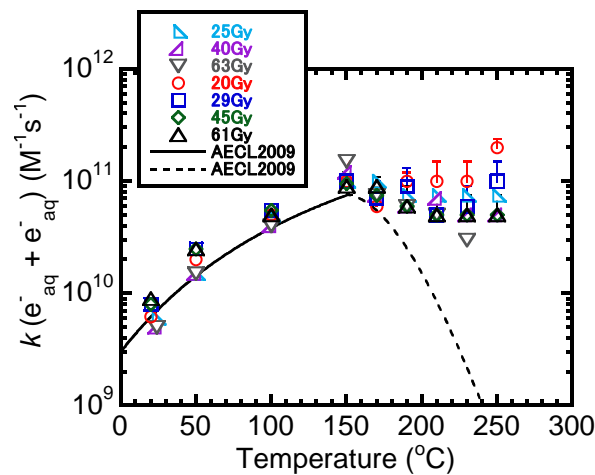


Fig. 2. Arrhenius plot of  $k(\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{e}_{\text{aq}}^-)$ . Symbols and lines represent the evaluated values in this work and the reported one, respectively.

次にR2について調べた。これはR3の逆反応であるが、室温では著しく反応性が乏しく ( $k_2 \sim 10^{-5}$ )、R3が圧倒的に支配的である ( $k_3 = 4.0 \times 10^7$ )。しかし高温ほど $k_2$ は増加し300 °Cでは $k_2 > 10^3$ になるとされ、高温では水素発生に重要であると考えられている<sup>3)</sup>。実験的に測定された例はないため本研究において調べた。

R2の化学種はいずれも吸収分光では観測困難なため、ヨウ素を添加することでOHを選択的に捕捉し、 $\text{I}_2^-$ に変換することで間接的に観測した(測

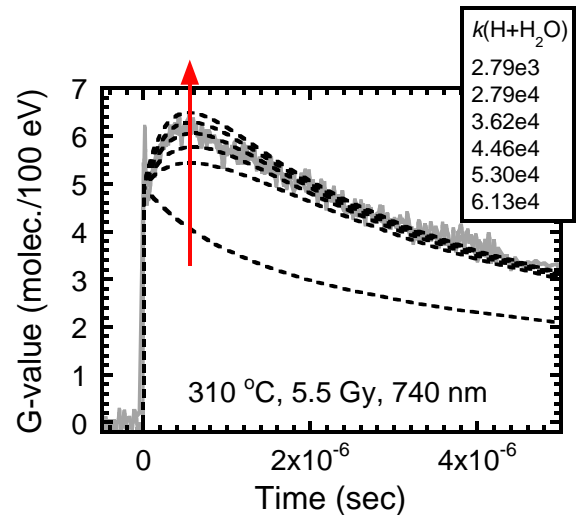


Fig. 3. Time dependent G-value of  $\text{I}_2^-$  at 310 °C, 25 MPa. Solid and dashed lines represent experimental and simulation results, respectively. Note that the simulation results were obtained with 6 different rate constants of R2 as illustrated in the figure.

定波長：740 nm)。試料に10 mM NaI、pH3 (溶媒は超々純水) を用い、310 °Cにて $\text{I}_2^-$ を測定した結果を図3に示す。低温では見られない遅延立ち上がりが見られた。1段階目の立ち上がりは初期のOHによるもので、2段階目の遅延立ち上がりがR3を反映していると考えられる。スパー拡散モデル計算も行い比較すると、 $k_2 = 4.5 \times 10^4$ の時に実験結果と良く一致した。従来の報告値 ( $k_{R3} \sim 2 \times 10^3$ )<sup>1)</sup>を与えた場合の結果も合わせて示すが、これは2段階生成を全く再現できない。300 °C近傍の $k_2$ についてはこれまで熱力学的な議論から、 $10^3$ から $10^4$ まで意見が様々であるが<sup>3,4,5)</sup>、今回初めてパルスラジオリシスにより評価することができた。今後、更に $k_2$ の温度依存性評価や熱力学的な検討も合わせて進めていく。

## Reference

- 1) A. J. Elliot, D. M. Bartels et al, *Report AECL report*, 153-127160-450-001 (2009).
- 2) S. Sanguanmith, Y. Muroya, J.-P. Jay-Gerin et al, *Chem. Phys. Lett.*, **508**, 224 (2011).
- 3) D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, *Radiat. Phys. Chem.*, **74** (2005) 210.
- 4) D. M. Bartels, *Radiat. Phys. Chem.*, **78** (2009) 191.
- 5) D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, *Radiat. Phys. Chem.*, **79** (2010) 52.