

Vol.4 2008

ANNUAL REPORT

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

Annual Report

Department of Material Science
Graduate School of Science
Josai University

Vol. 4

March 2008

城西大学大学院理学研究科
物質科学専攻

**Copyrighted materials in this publication were reproduced
with permission from the copyright owners.**

目次

研究紹介

情報科学部門

情報科学研究室	-----	1
---------	-------	---

分子物性光学部門

分子分光学研究室	-----	2
----------	-------	---

物質機能部門

物質機能科学研究室	-----	3
-----------	-------	---

分子集合体科学研究室	-----	4
------------	-------	---

分子設計部門

物理有機化学研究室	-----	5
-----------	-------	---

合成有機化学研究室	-----	6
-----------	-------	---

天然物有機化学研究室	-----	7
------------	-------	---

修士課程中間発表会	-----	8
-----------	-------	---

修士論文発表会	-----	9
---------	-------	---

サイエンス・ビジネス・セミナー	-----	10
-----------------	-------	----

海外研究渡航報告について	-----	11
--------------	-------	----

海外研究渡航報告	-----	12
----------	-------	----

2007年度 業績リスト

研究論文	-----	14
------	-------	----

総説・著書	-----	15
-------	-------	----

学会発表	-----	16
------	-------	----

論文別刷	-----	20
------	-------	----

量子化学に基づく非経験的分子軌道法や分子動力学法といった手法を用いた分子の機能や物性の解析が中心的研究テーマである。特に分子構造の変化や化学反応に関する様々な問題についてアプローチを行っている。

複雑な分子系に対する構造最適化手法として非経験的分子軌道法と高次元アルゴリズムを用いる手法の提唱を行った。高次元アルゴリズムは古典力学によるハミルトニアンを利用した一般的な最適化問題の解法であり、多くの変数を持つ最適化すべき関数(評価関数)の大局的最小値やそれに近い値を持つ局所的な極小値を効率良く求める事を目的として開発された。最適化されるべき変数に対してそれらに共役な運動量を変数として加えることにより、最適化空間の次元数を拡大してより高次元な空間から最適化空間を見ることで最適化を効率化する手法である。そのような意味で高次元アルゴリズムと呼ばれている。加えた運動量変数は最適化する必要がないので、最適化に都合が良いように任意に選びさらに変形する事が可能となる。

最近の研究例を以下に紹介する。

高次元アルゴリズムを用いて実在のタンパク質である、エンケファリンの立体構造解析の可能性を検討している。高次元アルゴリズムを古典的分子動力学法と組み合わせることで、大規模分子の立体構造解析の可能性を検討した。特に混合性パラメータを操作することで、より低いエネルギーの配座をとっていることや、折りたたんだ構造が出現していることが確かめられた。

また小さなアミノ酸オリゴマーをモデル化合物として、分子動力学シミュレーションを行うとき、時間刻みをどの程度まで大きく取ることができるのか、その許容範囲について調べた。積分方法はベルレ法を用い、時間刻み幅を 0.02 フェムト秒(fs) から 3.0fs まで増大させた。基準時間刻み(0.02 fs) とその他の時間刻みについてのエネルギー差の平均値は、時間刻み幅のほぼ 2 乗で増加するが、標準偏差は時間刻み 0.5 fs から 1.5 fs までほとんど差がみられなかった。つまり、この範囲内ではどの時間刻みでシミュレーションを行ってもあまり差がないことがわかった。

- 1) 「高次元アルゴリズム(HA: Hamiltonian Algorithm)を用いた Enkephalin の立体構造の分子動力学的研究—HA に現れる mixing 係数の効果—」、土屋恭平、寺前裕之、渡邊寿雄、石元孝佳、長嶋雲兵、*J. Comput. Chem. Jpn.*, **6**, 275–282 (2007).
- 2) 「生体分子の分子動力学シミュレーションにおける効率的な時間刻みの範囲—グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン 3 量体—」
佐藤麗、寺前裕之、石元孝佳、長嶋雲兵、*J. Comput. Chem. Jpn.*, **6**, 295–300 (2007).

研究テーマ： 高温二原子分子、不安定分子の精密構造解析の研究

当研究室の主テーマは、どこまでも精密に分子構造を決定してゆくこと、その結果明らかになる分子の物理的描像はどのようなものかということである。多原子分子では三原子分子といえども構造を精密に決定できないので、これができるのは二原子分子に限られる。

研究手段は Uehara, Ogilvie¹⁾, Uehara²⁾ が提案したスペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析理論 (analytic approach of non-Born-Oppenheimer treatment: universal scheme for determination of the physically significant parameters³⁾) による高分解能スペクトルデータセットの universal fit である。

HF

昨年度 universal scheme で回転・振動回転高分解能スペクトルの異なる振動状態に関する同時 fit を行なったところ満足すべき結果を得て、HF 分子の異なる振動 band の同時 fit に初めて成功した。このとき、Dunham potential 展開を a_9 項まで拡張し、関係する Dunham 係数の解析表式を記号計算 Maple を用いて求めた。結論の正しさを確認するため今年度さらに次のような検討を加えた。

(1) Optimal correction parameter の level⁴⁾ を拡張し、corrected Dunham 係数 $Y_{05}^{*(0)} + Y_{05}^{(2)}$, $Y_{13}^{*(0)} + Y_{13}^{(2)}$, $Y_{21}^{*(0)} + Y_{21}^{(2)}$ の解析表式を Maple を用いて求めた。

(2) スペクトル較正は非常に重要であることに鑑み、NIST の OCS 波長標準を用いて 600-900 cm^{-1} の HF 回転スペクトルの波長較正をし直した。OCS, HF 共に同一分解能で測定する必要があった。Bruker IFS-125HR により、分解能 0.004 cm^{-1} で測定した。

以上の操作を加えて改めて検討し、universal fit が確かに満足すべき同時 fit を与えることを示した。なお、高温分子としては SiO, GaF の振動回転スペクトルも観測し、解析を行なった。

CS

二重結合の例として CS ラジカルの高分解能振動回転スペクトルを観測した。CS は慣用的解析方法においても同位体スペクトルの同時 fit が未だ行なわれていない。検出には CS₂ のマイクロ波放電プラズマからの発光を用いた。マイクロ波放電プラズマは非常に高い温度を達成しており、振動 band の発光強度から CS の温度は少なくとも 2200°C 以上であることがわかった。universal fit による分子構造の検討には高い振動 band の観測が不可欠であることから、マイクロ波放電プラズマ発光の観測は今後に向けて重要である。

別途、種々の気体のマイクロ波放電発光から、多くの原子の多数のスペクトルが赤外領域で観測された。それらの大部分は NIST が公開している表で Ritz 式による計算値があるものの観測はされていないものである。本観測は実測値が極めて高精度であるから、特に種々の電子励起状態のスピン軌道相互作用に対して正確な情報を与える。

1) H. Uehara, J.F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 143 (2001).

2) H. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 2189 (2004).

3) H. Uehara, K. Horiiai, S. Umeda, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 116 (2005).

4) H. Uehara, K. Horiiai, K. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1821 (2004).

分子構造の対称性や酸化状態で分子磁性をコントロールして磁性変化を曖昧さなく証明することが、分子磁性の測定家として最も実力を発揮できる研究である。そんな観点から以下のような研究を紹介する。

金属イオンの配位結合能力を接着剤として、水溶液中で自己集合的に超分子が会合し、大きな構造体並びに機能性発現の場を与えることが可能になっている。機能性発現の場として、水溶液中にコントロール可能な疎水性空間をデザインする。空間に内包される磁性分子の数を変化させてスピン状態を制御することに成功し、スピン状態を曖昧さ無く決定した。^{1), 2)}

炭素ケージ内部の空孔に金属原子をトラップした特徴ある構造をしている金属内包フラーレンは、その美しい分子の形が故に新しい化学的性質や分子物性を示す。そのような分子が示す分子磁性は、炭素ケージの化学的修飾や内包金属原子の数で敏感に変化する。この特性を生かせば、新しいタイプのスピンスイッチングを実現することも可能である。³⁾

ニトロオキシル基を複数持つテトラアリルエチレンにおいては、化学酸化で得られる高スピンラジカルのスピン状態が酸化数に敏感に依存する系が確認された。この高スピンスウィッチングを、CW・ESR測定ばかりではなくパルスESR測定法を用いて直接スピン量子数を決定することで曖昧さなく証明した。⁴⁾

- 1) K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1803-1806, (2007).
- 2) K. Nakabayashi, M. Kawano, T. Kato, K. Furukawa, S.-i. Ohkoshi, T. Hozumi and M. Fujita, *Chem. Asian J.*, **2**, 164-170, (2007).
- 3) T. Kato, *Journal of Molecular Structure*, **838**, 84-88, (2007).
- 4) Y. Hirao, H. Ishizaki, A. Ito, T. Kato and K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007** (1), 186-190, (2007).

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体、分子クラスター、は構成分子数が有限であるため気体や液体・固体とは異なった状態にあり、特有の性質をもつ。このためクラスターの物性の研究はあらたな機能性材料の開発につながる可能性がある。本研究室では、数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより、その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに、van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い、実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。また、最近環境問題として取り上げられてきている揮発性有機化合物 (VOC) についても、赤外分光などを利用した小型 VOC センサの開発を、以上の研究の応用として行っている。昨年行った主な研究テーマを以下に示す。

- (1) $C_2H_4-CO_2$ 錯体の同位体種である $C_2H_4-C^{18}O_2$ 、 $C_2D_4-CO_2$ のパルスジェット赤外ダイオードレーザー分光を行い、高分解能赤外スペクトルを得た。振動回転スペクトルは単純な非対称コマの剛体回転子のハミルトニアンでは再現できず、錯体中で C_2H_4 と CO_2 がほとんど自由に回転していることが確認された。現在スペクトルの解析を進めている。
- (2) 希ガス 2 個と二酸化炭素からなる錯体 $Kr_2-^{12}C^{16}O_2$ 及び $Xe_2-^{12}C^{16}O_2$ 錯体は三体力の効果を見積もるのに適した錯体である。今年度は 2 種類の希ガスを含む錯体 $KrXe-^{12}C^{16}O_2$ 及び $KrXe-^{12}C^{18}O_2$ 錯体などを中心に赤外スペクトルを測定し、その Q 枝の現れる波数からバンドオリジンのシフトに対する三体力の寄与を求めた。既に報告されている結果と比較すると、三体力の寄与の二体力の寄与に対する比は 2 種類の希ガスを含む場合でもほとんど同じ比であることが分かった。
- (3) エーテル類と CO_2 あるいは OCS からなる錯体の研究はほとんど行なわれていない。そこでこれらの錯体について量子化学計算を行い錯体の構造と錯体形成による CO_2 あるいは OCS の振動の振動数変化を調べた。その結果、似た性質の分子からなる錯体でも構造が大きく異なることがわかった。
- (4) ベンゼン、トルエンについて、小型可視ファイバ分光器を用いてその検出法を検討した。また、ナノ孔ガラスを利用した検出法、セルロースアセテートに吸着させた後、赤外分光法で検出する方法などを検討した。

各種分子軌道法を駆使して、有機化合物の電子状態と反応性を中心に研究しており、それらから導かれる結果を基に機能性有機化合物の設計を目標としている。

アズレンキノロン類およびトリハロアセチルアズレン類の細胞毒性活性の実験値とこれらの化合物の電子状態を PM3 法で、気相中と水溶液中の構造を最適化し、それらの生成熱の差、HOMO, LUMO エネルギー、双極子モーメントとの構造活性相関を求め、比較的良い相関式を導きだした。¹⁾

Theoretical Studies on Phenothiazines, Benzo[a]phenothiazines and Benz[c]acridines

Teruo Kurihara · Kazumi Shinohara · Makoto Inabe, Hidetsugu Wakabayashi · Noboru Motohashi · Hiroshi Sakagami³ · Joseph Molnar の表題で現在、Springer 社の Book に投稿中である。

ナフト[2, 3-b]フラン-4, 9-ジオン類の薬理活性と電子状態との関係²⁾
39 種の化合物について正常細胞およびがん細胞の 50%細胞毒性活性を測定し、その内 3 種の高い TS 値を示した、化合物については細胞死の形態を詳細に調べた。さらに、これら化合物の電子状態と薬理活性との構造活性相関を検討した。²⁾

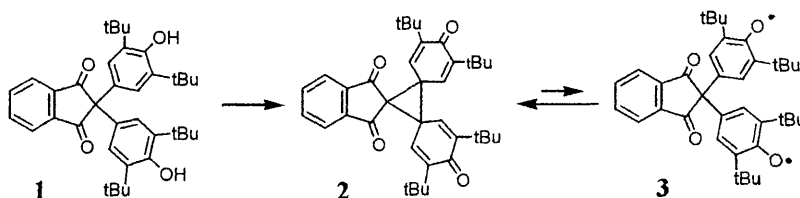
- ・トロポノイド類の反応性およびアズレン誘導体の薬理活性について研究している。
- ・酸化チタン光触媒の働きにより、多くの有機化合物の分解機構を分子軌道法の立場より研究している。この研究は明星大学日高久夫教授との共同研究である。

1) T. Kurihara, R. Satoh, T. Miyagawa, H. Wakabayashi, N. Motohashi and H. Sakagami, *in vivo*, **21**, 715-720, (2007).

2) A. Takano, T. Kurihara, H. Sakagami, at al, Submitted to *Anticancer Res.*

新しい有機磁性体の開発を目標に、安定ポリラジカルを種々合成する過程で、分子内で開裂—再結合のダイナミクスを示す σ 結合の存在を見出した。¹⁾

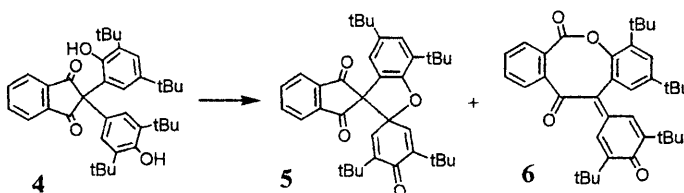
立体保護されたフェノールの誘導体 **1** をエーテル中 $K_3[Fe(CN)_6]$ により酸化したところ、意外なことに、トリスピロ接合シクロプロパン化合物 **2** が得られた。**2** の構造は X 線結晶解析により決定した。ところが、**2** を溶液にすると、すなわち、 1H -NMR スペクトルにおいて、7.8 ppm 付近のシングレットが室温では非常にブロードに現れ、高温ではほとんど見えないほど平坦になった。 ^{13}C -NMR でも同様に、高温では数本のシグナルしか観測できず、 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ でようやく本来の 11 本のシグナルが観測できた。これは、分子がラジカル種 **3** との平衡にあって、高温になるほどラジカル種 **3** が増えることを意味する。実際、ESR スペクトルにおいて、芳香環の 2 個の水素原子と超微細結合した 1:2:1 の 3 本線が観測できた。



2 の結晶を $180\text{ }^\circ\text{C}$ 付近まで加熱すると、固体状態を保ったまま淡黄色から橙色に変色し、冷却により元の色にもどった。すなわち、固体状態ではサーモクロミズムを示した。加熱によりラジカルが発生することが ESR スペクトルにより確かめられた。固体中では分子の動きが制約されるため、 σ 結合のダイナミックな性格は抑えられ、徐々に平衡が移動するものと解釈できる。

開裂を起こすシクロプロパン環の C—C 結合は、X 線結晶解析の結果、 1.595 \AA と、シクロプロパン環の C—C 結合としては異常に長いことが分かった。これは、C—C 共有結合が弱いことを示し、ラジカル開裂しやすいこととも矛盾しない。

化合物 **1** の異性体に相当するパラ・オルト体 **4** を **1** と同様に酸化したところ、シクロプロパン化合物は得られず、スピロ環化合物 **5** とラクトン環化合物 **6** が生成した。²⁾ これらの構造を X 線結晶解析により決定した。

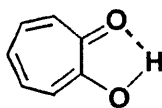


1) S. Kiyohara, et al., *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6877 (2007)

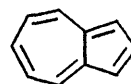
2) 石塚ほか、第37回構造有機化学討論会 (札幌) 2007年10月 3 P-04

非ベンゼン系芳香族化合物に属するトロポノイド及びアズレノイドの化学に関する研究を行なっている。

これら七員環骨格を有するトロポノイド及び七員環と五員環が縮環したアズレノイドの化学は約80年前、野副鉄男先生により台湾ヒノキの精油中から見出されたヒノキチオールに始まった。ベンゼン骨格を持たないこのトロポノイド及びアズレノイドは芳香族性を示し、また大きな双極子モーメントを示すことから、これらの研究はその構造決定や合成にとどまらず、新規な π 共役系への興味を深めると共に分子軌道法の改良をもうながした。しかし、その特異的な構造のためにベンゼノイドとは反応性が異なり、系統的な研究が行われていない分野が多い。そこで当研究室では、これらの化合物に興味を持ち、基礎研究の一端として下記のテーマで研究を行っている。本年度は、



Tropolone



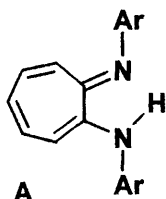
Azulene

- (1) トロポコロンナド及びその関連化合物の合成： トロポノイド及びアズレノイドを含むクラウンエーテル等の大環状化合物の合成とその金属錯体を合成し、その性状を検討している。本年度は、七員環に置換基を有するアミノトロポニンミン(A)及びその金属錯体の合成について研究を行なった。

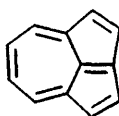
- (2) アズレン類の合成と反応： 新規なアズレン類の合成とその反応性の検討。

グアイアズレンのトリフルオロアセチル誘導体の加水分解中にアセアズリレン(B)誘導体およびその前駆体が見出された。本年度は、これらの反応を系統的に調べる目的でトリクロロアセチルなどの各種アセチルアズレン誘導体を合成し、その反応性を比較検討した。

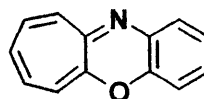
- (3) トロポロン及びアズレン類の薬理活性の研究： 天然に存在するトロポニン類及びアズレン類には薬理活性を示すものが多く知られている。そこで、比較のために当研究室で合成したトロポニン類及びアズレン類の薬理活性の研究を検討している。本年度は、ベンゾシクロヘプタオキサジン(C)骨格を有する化合物 26 種の抗がん作用と抗炎症作用について研究を行った。



A



B



C

修士課程中間発表会

2007年12月21日(金)

1. ビス(フェノキシル)ラジカルの発生に関する研究
[合成有機化学研究室] 石塚幸司
2. 多成分分子軌道法によるメチル基回転に伴うH/D同位体効果に関する研究
[情報科学研究室] 石原康行
3. van der Waals 錯体、 R_2O-CO_2 と R_2O-OCS ($R=CH_3, CH_3CH_2$)の量子化学計算
[分子集合体科学研究室] 岩楯佳奈子
4. $C_2H_4-C^{16}O_2$ と $C_2H_4-C^{18}O_2$ の高分解能赤外スペクトル
[分子集合体科学研究室] 大塚和章
5. Non-Born-Oppenheimer 解析の研究; SiO, CS
[分子分光学研究室] 廣瀬 隆
6. 直結型 push-pull π 共役化合物の合成と性質
[合成有機化学研究室] 舛田大輔

修士論文発表会

2007年2月18日(月)

1. トリフルオロアセチルアズレン類の合成とその薬理活性
[天然物有機化学研究室] 新井篤洋
2. ニンヒドリンとヒドラジン類との反応
[合成有機化学研究室] 石井理恵
3. トロポノイド類の反応性およびアズレン誘導体の薬理活性について
[物理有機化学研究室] 稲部 誠
4. $Gd@C_{82}$ の Bingel 反応で生成するモノ付加体の ESR スペクトル
[物質機能科学研究室] 金住 誠
5. ニンヒドリンとチオフェン類との反応
[合成有機化学研究室] 鈴江暢野
6. ナフト[2,3-*b*]フラン-4,9-ジオン類の薬理活性と電子状態との関係
[物理有機化学研究室] 高野綾子
7. Non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による HF, CS のスペクトルの研究
[分子分光学研究室] 野口剛範
8. ニンヒドリンとフェノール類との反応生成物に関する構造化学的研究
[合成有機化学研究室] 橋本 涼
9. 希ガス2原子分子と二酸化炭素からなる van der Waals 錯体の
赤外スペクトルに関する研究
[分子集合体科学研究室] 山口慎也

サイエンスビジネスセミナー

紀尾井町キャンパス 4階402教室

- 9月22日(土) 藤田郁光 富士通 BSC
「我国IT産業の国際環境と国際戦略」
- 29日(土) 萩原 隆 昭和シェル石油研究開発部
「知的財産の基礎」
- 10月 6日(土) 金子雅一 シミックCP CP事業本部
「医薬品開発における化学との接点」
- 13日(土) 市川 勝 北海道大学名誉教授・市川事務所
「基礎研究から企業化への道」
- 20日(土) 大田原一成 日本ビクター技術開発本部
「電機メーカーにおける研究開発」
- 11月10日(土) 小川大助 KTP 技術顧問
「ケミカル製品のコスト競争力」
- 17日(土) 矢島幸一郎 日本電子システムテクノロジー
「最先端システムテクノロジーによる未来へ貢献」
- 24日(土) 矢萩 章 エヌウエーブ
「コンピュータソフト業界で期待される人材」
- 12月 1日(土) 加藤 修 環境研究センター研究支援部
「“仕事を選ぶ”時代の就職活動」
- 15日(土) 平石久人 シチズン電子株式会社
「企業での研究開発－大学との違いに FOCUS する」

海外研究渡航報告について

従来、海外研究渡航報告は大学に対して提出するもののみであり、同僚に対しては行き放し状態であった。この現状に対処するため、理学研究科では数学専攻は城西大学大学院理学研究科研究業績集（数学専攻）に、物質科学専攻では ANNUAL REPORT, Department of Material Science に、本号より報告を記載することとした。

理学研究科長 上原博通

「1ヶ月未満の海外研究渡航」報告

分子分光学研究室 教授 上原博通

渡航先：6th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, Reims, France

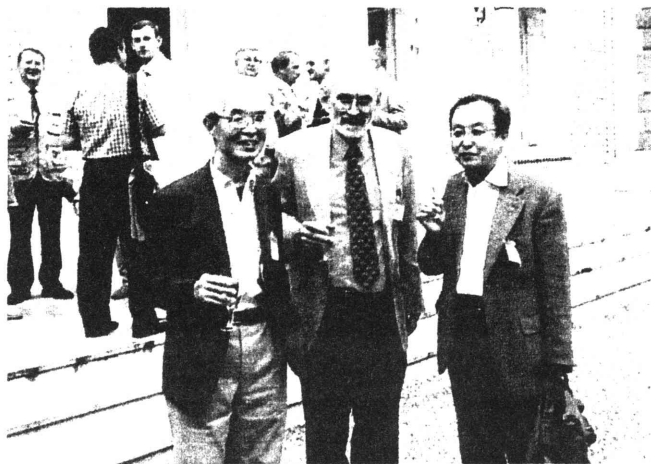
上記学会が2007年7月9日(月)-13日(金)の5日間にわたってReims(ランス)市会議場(Centre des Congres)において行なわれた。本学会のChairはA.W. Mantz教授(Connecticut College), A.I. Nadezhdinskii教授(Russian Academy of Sciences)で、今回の会議はフランス開催ということでLocal OrganizerのChairであるC. Thiebéaux教授(Université de Reims)が主催された。本学会はダイオードレーザーを主体とする幅広いレーザー分光の基礎から応用、および、レーザーデバイス開発から応用までが興味の対象で隔年開催であるが、私は1998年以降本学会のInternational Advisory Committeeメンバーを務めているので、上記の先生方とは旧知の仲である。

今回の会議では、招待講演(45分間)9件とポスター応募の一般講演から幅広い興味を引くものを選び出して20分講演としたもの13件、計22件が月曜から金曜の午前中に発表された。月、火、木曜日の午後は6時迄coffee breakをはさんで夫々2つのポスターセッションが持たれ、水曜日の午後はシャンパン・セラー(ランスはシャンパンの本場であるシャンパーニュ地方の中心都市である)へのexcursionであった。午後6時半以降のスケジュールは次のようなものであった。月曜日はTown Hallでのレセプション、火曜日はランス大聖堂(エルサレムの聖水があるとされ、代々フランス国王の戴冠式が行なわれていたとのことである)のガイド付き見学、水曜日はサン・レミ聖堂でのクラシックコンサート(リール国立交響楽団:主な曲はビゼーであったが、はるか上方のスタンドグラスから射し込む夕日の下、暗い聖堂内で行われたコンサートは荘厳というよりは明るく楽しい雰囲気である)で、これらの日は8時半とか10時前とかにレストランに行きディナーをとることになる。木曜日は高級シャンパン・セラーであるパイパーエドシックでの晩餐会であった。また、火曜日の昼はCommittee会議(9名)がランスの最高級レストランで行なわれた。コース料理を取りつつ、秀逸なジョークを連発するThiebéaux教授の司会の下、学会の財政、会議運営方針、会議規模、次回開催地について討議を行なった。今回の参加登録者は140名であって、ご婦人方を入れると約180名である。「回を重ねて折角皆知り合いになったのだから、あまり大きくせずにこのままの規模でやろうよ」というNadezhdinskii教授の意見に皆賛成した。次回2009年はZermattで行なわれる。Tightなスケジュールであるが、私は上記全てに皆勤した。

この会議(Conference)はレーザー分光とそれに係わるレーザーデバイスの進歩とを常にモニタリングし、アセスメントをおこなっている。デバイスとしては、今回も量子カスケードレーザー(QCL: Quantum Cascade Laser)が主題の一つであり、VCSEL(Vertical Cavity Surface Emitting Laser), VECSEL(Vertical External Cavity Surface Emitting Laser), Fiber Laser, DFB(Distributed FeedBack) Laserについても数多くの発表があった。デバイスの重要な応用例として、その発明によりHaenschとHallが2005年にノーベル物理学賞を受賞した光周波数コム(Optical Frequency Comb)も採り上げられた。レーザー分光として

は極低温における分子会合体の高分解能分光が主題の一つであったが、最近の地球温暖化の原因となっている環境汚染のモニタリング、あるいは、微量汚染物質のレーザー分光による検出も主要テーマである。レーザー光の波長純度が高いことの重要な応用はスペクトル線幅の検討である。本会議では毎回、高度な physics を駆使した線幅の検討がなされているが、今回はロケットや衛星探査機での測定に対応した線幅や強度の検討が発表されていた。

紙面に限りがあるので、二、三について内容を記したい。McKellar 博士(NRC Canada)は pulsed supersonic expansion のダイオードレーザー分光を行い、 ${}^4\text{He}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{OCS}$, N_2O , or CO_2)の振動回転スペクトルを観測した。興味の焦点は付着する He 原子数 N の変化である。振動回転線の一本一本について、付着する原子数で分離されたシャープなスペクトル線の連なりが $N=100$ 以上まで観測されるという驚くべきスペクトルを得ている。 N の関数で回転定数をみると、ある程度までは He 原子が X に付着し、その後はそれが超流動状態の He 中で回転しているのではないかと思われるが、現在いろいろな人達が検討中で確かな物理的描像は未だ得られていないとのことであった。気体から液体への境は分光学で理解できていない。この場合明確な物理的描像を得て、一般化に成功すればノーベル賞にも値するものと感じた。東工大の金森教授は光周波数コムにロックした近赤外ダイオードレーザーによる 0.1 Hz の波長純度を持つ超高分解能分光について話し、多くの人達の興味を集めた。 C_{60} の発見によって 1996 年ノーベル化学賞を受賞した Curl 教授(Rice 大学)は最近の仕事である QC Laser を使った微量気体成分の高感度検出について話しをされた。多種にわたる物質を観測手法のいろいろな改良をもとに検出していて、多くの質問があった。



晩餐会前、レセプション会場の外で。中央、Curl 教授、右、金森教授、左、筆者。

私はポスターで、私の持論である Non-Born-Oppenheimer 解析を GaF に適用した結果について話した。Curl 先生 (Curl 教授は私の恩師の森野先生と深い親交があったので以前から存じ上げている) が聞きに来られて 30 分以上であろうか、Non-Born-Opp- enheimer の理論について楽しい会話、議論を交わした。

ヨーロッパの学会は晩餐会などいつ始まるともなく始まり、夜中の 12 時過ぎ迄続くなど、日本人には戸惑うことも多い。しかしながら、重厚なヨーロッパ文明の歴史と、ない交ぜになりながら進行する高度に洗練

された運営に強く印象付けられる。5、6 人の院生を指揮してそれを一人でやってのけた Thiebéaux 教授と裏で支えた Mantz 教授、Nadezhdinskii 教授に敬意を表す。また、本会議に出席をお認めいただいた城西大学にお礼申し上げる。

2008年3月

2007 年度業績リスト

研究論文

高次元アルゴリズム(HA: Hamiltonian Algorithm)を用いた Enkephalin の立体構造の分子動力的研究—HA に現れる mixing 係数の効果—

土屋恭平、寺前裕之、渡邊寿雄、石元孝佳、長嶋雲兵、*J. Comput. Chem. Jpn.*, **6**, 275–282 (2007).

生体分子の分子動力学シミュレーションにおける効率的な時間刻みの範囲—グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン 3 量体—

佐藤麗、寺前裕之、石元孝佳、長嶋雲兵、*J. Comput. Chem. Jpn.*, **6**, 295–300 (2007).

Porphine Dimeric Assemblies in Organic-Pillared Coordination Cages.

K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1803-1806 (2007).

Manipulating the Trough-Space Spin-Spin Interaction of Organic Radicals in the Confined Cavity of a Self-Assembled Cage.

K. Nakabayashi, M. Kawano, T. Kato, K. Furukawa, S.-i. Ohkoshi, T. Hozumi and M. Fujita, *Chem. Asian J.*, **2**, 164-170 (2007).

Metal dimer and trimer within spherical carbon cage.

T. Kato, *Journal of Molecular Structure*, **838**, 84-88 (2007).

The Poly(Radical Cation) of a Star-Shaped Oligoarylamine - Detection of Excited High-Spin States.

Y. Hirao, H. Ishizaki, A. Ito, T. Kato and K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 186-190 (2007).

Factors that Affect the Type of Cell Death Induced by Chemicals.

H. Sakagami, M. Kawase, H. Wakabayashi and T. Kurihara *Autophagy*, **3**, 493-495 (2007).

Tumor-specificity and Type of Cell Death Induced by Trihaloacetylazulenes in Human Tumor Cell Lines.

T. Sekine, J. Takahashi, M. Nishishiro, A. Arai, H. Wakabayashi, T. Kurihara, M. Kobayashi, K. Hashimoto, H. Kikuchi, T. Katayama, Y. Kanda, S. Kunii, N. Motohashi, and H. Sakagami *Anticancer Res.*, **27**, 133-144 (2007).

Relationship between Electronic Structure and Cytotoxic Activity of Azulenequinones and Trihaloacetylazulenes.

T. Kurihara, R. Satoh, T. Miyagawa, H. Wakabayashi, N. Motohashi, and H. Sakagami, *International Journal of In Vivo Research*, **21**, 715-720 (2007).

Dynamic Equilibrium between Dissociation and Regeneration of the C–C Bond in Trispiro-Conjoined Cyclopropane Compound.

S. Kiyohara, K. Ishizuka, H. Wakabayashi, H. Miyamae, M. Kanazumi, T. Kato, and K. Kobayashi *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6877–6880 (2007).

The Oxidation of Benzo[*b*]thiophene Derivatives with DDQ-----Preparation of π -Extended Hemithioindigoid Compounds.

H. Endo, K. Nagashima, H. Wakabayashi, M. Kanazumi, T. Kato and K. Kobayashi *Heterocycles*, **71**, 2389-2395 (2007).

総説

「計算化学汎用プログラム（第1回）分子設計統合ソフト HyperChem」
寺前裕之、PETROTECH、第30巻、第5号、pp.346-350 (2007).

招待講演

多周波数ESR測定法による金属内包フラーレンのスピン状態決定

加藤立久, 日本化学会第一回関東支部大会, 首都大学東京, 平成19年9月

少し大きい分子の分子磁性から見えること

加藤立久, 日本化学会第一回関東支部大会, 首都大学東京, 平成19年9月

少し大きい分子の分子磁性

加藤立久, 第4回福井センターセミナー, 京都大学福井謙一記念研究センター,
平成19年11月

学会発表

高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターに関する研究 (II)

寺前裕之、石原康行、上夏井勝、五色裕紀、石元孝佳、長嶋雲兵
分子科学討論会 2007 (仙台)、2007年9月

高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターの検討

寺前裕之、石原康行、上夏井勝、五色裕紀、石元孝佳、長嶋雲兵
日本コンピューター化学会 2007 秋期年会 (姫路)、2007年10月

多成分分子軌道法によるメチル基回転に伴う H/D 同位体効果に関する研究

石原康行、寺前裕之、石元孝佳、長嶋雲兵

日本コンピューター化学会 2007 秋期年会 (姫路)、2007年10月

Vibrational-Rotational Spectrum of GaF and the Analysis with a Non-Born-Oppenheimer Effective Hamiltonian.

Hiromichi Uehara and Kouji Horiai

6th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (Reims) July, 2007

二原子分子スペクトル fit の解析アプローチにおける高次項への拡張

上原博通、野口剛範、堀合公威

日本化学会第 87 春季年会 (吹田)、2007年3月

GaF 倍音の赤外ダイオードレーザー分光
堀合公威, 野口剛範, 上原博通
第1回分子科学討論会 (仙台), 2007年9月

SiO スペクトルの Non-Born-Oppenheimer 解析
廣瀬 隆, 堀合公威, 上原博通
第1回分子科学討論会 (仙台), 2007年9月

Ga@C₉₂ ビンゲル付加体の ESR スペクトル
金住 誠, 加藤立久, 赤阪健^{*1}(^{*1} 筑波大学学際領域研究センター), 第33回フ
ーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (福岡), 平成19年7月

配位結合ケージに包摂された金属ポルフィリン多量体のスピン結合状態
加藤立久, 小野公輔^{*1}, 吉沢道人^{*1}, 藤田誠^{*1} (^{*1} 東京大学大学院工学研究科),
第1回分子科学討論会 2007 (仙台), 平成19年9月

Metal Porphine Oligomers on Organic-Pillared Coordination Cages
加藤立久, 小野公輔^{*1}, 吉沢道人^{*1}, 藤田誠^{*1} (^{*1} 東京大学大学院工学研究科),
ISESS-SEST 2007 (A Joint Conference of the International Symposium on Electro
n Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Sci
ence and Technology), 静岡県コンベンションアーツセンター, 平成19年11月

Kr₂-CO₂, Xe₂-CO₂ 三量体の赤外吸収スペクトル
山口慎也, 紺野東一, 尾崎裕
日本化学会第87春季年会 (吹田), 2007年3月

Rg₂-CO₂, RgRg'-CO₂ (Rg, Rg'=Kr, Xe) 三量体の CO₂ 反対称伸縮振動バンドの
シフト
山口慎也, 大塚和彰, 紺野東一, 尾崎裕
第1回分子科学討論会 (仙台), 2007年9月

C₂H₄-CO₂ 錯体の高分解能赤外スペクトル
大塚和彰, 山口慎也, 紺野東一, 尾崎裕
第1回分子科学討論会 (仙台), 2007年9月

セルロースアセテートへの吸着・赤外分光による B T X の検出方法の検討
尾崎裕，紺野東一，内山政弘（国立環境研究所）
第 48 回大気環境学会年会（岡山），2007 年 9 月

トリハロアセチルアズレン類の合成とその薬理活性(2)
若林英嗣，新井篤洋，関根 孝，高橋樹里，西代正志，栗原照夫，本橋 登，
坂上 宏
日本化学会第 87 回春季年会（吹田），2007 年 3 月

MO 法による Guaiazulene のハロゲン化反応機構の検討
栗原照夫，青木一洋，若林英嗣，佐藤 剛，佐藤寛子
日本化学会第 87 回春季年会（吹田），2007 年 3 月

分子軌道法によるトロポノイド化合物の反応性の再検討
栗原照夫，稲部 誠，若林英嗣
日本化学会第 87 回春季年会（吹田），2007 年 3 月

トラクセンイミン誘導体の合成と性質
武鹿野陽子，若林英嗣，小林啓二
日本化学会第 87 回春季年会（吹田），2007 年 3 月

1,3-ビス(ジシアノメチリデン)インダンに基づく push-pull パイ共役系化合物
の合成と性質
舛田大輔，石井理恵，宮前 博，若林英嗣，小林啓二
日本化学会第 87 回春季年会（吹田），2007 年 3 月

1,3-インダンジオンをアクセプター部位として構造修飾した新規 push-pull 共
役化合物の合成と性質
舛田大輔，宮前 博，若林英嗣，小林啓二
第 37 回構造有機化学討論会(札幌)，2007 年 10 月

1,3-インダンジオンの 3 分子縮合によるトルキセノン誘導体の生成に伴う 4 量
化、5 量化由来生成物の構造
武鹿野陽子，小山綾子，石井理恵，若林英嗣，小林啓二
第 37 回構造有機化学討論会(札幌)，2007 年 10 月

gem-(ヒドロキシフェニル)二置換化合物の酸化によるスピロ-シクロヘキサジ
エノン誘導体の生成と性質

石塚幸司, 清原彩子, 若林英嗣, 小林啓二

第 37 回構造有機化学討論会(札幌), 2007 年 10 月

Annual Report
城西大学大学院物質科学専攻

第4巻 2008年3月 発行

編集・発行 城西大学大学院理学研究科物質科学専攻
〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台1-1
電話 049-271-7728

印刷・製本 (株) 外為印刷
〒111-0032 東京都台東区浅草2-29-6
電話 03-3844-3855

