

Vol.12 2016

---

# 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. 12

March 2016

城西大学大学院理学研究科

物質科学専攻

**The original papers in this issue were reproduced with the permission  
of 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	6
機能材料分析研究室	7
分子設計部門	
物理有機化学研究室	8
合成有機化学研究室	10
天然物有機化学研究室	11
修士論文発表会	12
修士課程中間発表会	14
サイエンス・ビジネス セミナー	15
海外研究渡航報告	16
2015年 業績リスト	
研究論文	21
学会発表	22
論文抄録	28
論文別刷	32

量子化学に基づく非経験的分子軌道法や高次元アルゴリズムに基づく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。

最近の研究例を以下に紹介する。

ルチジン誘導体は近年問題となっているホルムアルデヒドの検出物質である。本研究室ではルチジン誘導体の基底状態ならびに励起状態の解明を行ってきたが<sup>1)</sup>、より詳細に出発物質であるβ-ジケトンの置換基効果を解明するためには、反応機構の解明が必要であり、非経験的分子軌道計算により反応経路の解明を試みた<sup>2)</sup>。さらに溶媒の影響を考慮するために、水1分子を触媒として付加した場合の反応経路計算を試みて、水脱離反応の活性化エネルギーがかなり低下することを見いだした。

エタノールアミン類は二酸化炭素の吸蔵剤として代表的なものであり、地球温暖化問題に関連して、近年注目を集めている素材である。しかしながら、一旦吸蔵した二酸化炭素を解離するのに大きなエネルギーを必要とするなどの問題点もある。従って、より効率的な材料を設計するために、エタノールアミンの二酸化炭素吸蔵メカニズムを研究することは非常に重要である。HF/6-31++G\*\*およびMP2/6-31++G\*\*レベルによる分子軌道法計算により、エタノールアミン、エタノールアミンに水2分子を付加した複合体、エタノールアミン2量体、およびエタノールアミン2量体に水4分子を付加した複合体について、高次元アルゴリズムを用いて最適化構造を求めて、反応機構を検討した。

薬学部との共同研究で、薬剤として注目されている2-アザスピロ[4,5]デカン構造をとる分子についての理論計算に着手している。

1) "ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究", 石川 諒, 丸尾 容子, 小林 啓二, 寺前 裕之, *J. Comp. Chem. Jpn*, **14**, 30-35 (2015)

2) "Theoretical Study on the Structures of Ethanolamine and its Water Complexes Using the Hamiltonian Algorithm", Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo, ICCMSE2015 (Athens), 2015年3月, CC Symposium (7) Dynamics (invited)

3) "2-アザスピロ[4,5]デカン構造における安定構造の理論的研究", 寺前裕之, 須田岬, 湯川満, 林 浩輔, 高山淳, 坂本武史, 第38回ケモインフォマティクス討論会(東京), 2015年10月, 講演要旨集 P01

我々は二原子分子の分子構造をどこまでも精密に決定してゆくという観点の下、comprehensive review<sup>1)</sup>として刊行されている我々の non-Born-Oppenheimer の理論に基づいて、いろいろな分子について実験、解析を行なっているところである。

前年度投稿中として記載した CS の論文は、当該理論を実際の分子スペクトル解析に適用するための text-book example として書いたものであるが *J. Mol. Spectrosc.* に掲載され<sup>2)</sup>, Journal of Molecular Spectroscopy 「Most-read Publication Award Second Quarter of 2015」を受賞した。本論文は ELSEVIER 社 Science Direct のランキングリスト Top 25 Hottest Articles のトップにリストされている。

今年度は GaF の論文を *J. Mol. Spectrosc.* 誌に投稿中である。これまで、GaF に対して様々な種類の平衡構造が報告されている。実際には effective であるそれらの平衡構造は effective であると認識せずに取り扱われている。われわれの non-Born-Oppenheimer 理論により、それら各種の平衡構造に対し、物理的意味を与える数学的表式を与えることができる。我々が決定した分子定数を使って計算した各種の effective な平衡構造の値はこれまでの報告値ときわめて良く一致した。

昨年観測した AID  $\Delta v=2$  のスペクトルに引続き今年度は AIH  $\Delta v=2$  のスペクトルを観測した。AIH  $\Delta v=2$  のスペクトルはこれまでの報告値に疑問がだされていた。これまで我々が観測した AIH, AID の振動回転スペクトルと、既報の回転スペクトル、振動回転スペクトルを合わせ、non-Born-Oppenheimer 解析による単一 fit を行なって精度の良い分子定数を決定した。その結果、マイクロ波分光による回転スペクトルの報告値は Halfen, Ziurys (2004 年) が正しいと結論できる。これまで AIH について多くの報文があるが、回転定数の値に広範な混乱がある。その原因は、我々の解析結果では正しくないと結論される、Goto, Saito (1995 年) による回転スペクトルの最初の報告値にあると思われる。

単一分子・粒子の発光測定をバイオイメージング展開することを視野に入れつつ、半導体量子ドットの創製とその基本的な発光特性の評価、そして単一分子を蛍光プローブとして利用する研究を2012年4月の研究室創設以来展開してきた。その過程で当面する理学的課題として、単一のナノ粒子・分子が関与する表面・界面の特異的な性質を理解したいという方向性が見えてきた。今年度実施した主な研究成果を以下に要約する。

(1) 通常の量子ドットの特長として知られる狭い発光スペクトル幅、これとは対照的に広い発光スペクトル幅を示す特異的な量子ドットに着目している。文献[1] (Ishikawa, M. *et al. Appl. Phys. Lett.* 89, 013115, 2006)の追試を手始めに、この量子ドットの研究を一昨年からは開始した。まず、文献[1]では見逃されていた発光の色とスペクトルの幅に対する顕著な溶媒効果を見出した。この現象を説明する仮説を提案して、これを検証するための実験を積み重ねた。現在、この溶媒効果のメカニズムの描像が固まりつつある。

(2) 単一分子を蛍光プローブとして高分子薄膜内部のナノ構造の不均一性を解析することを目指している。研究の要件である試料調製に取り組み、昨年の問題点を解決して研究目的に適した試料を調製できる指標が得られた。ガラスの洗浄以外の要点は以下の通り：(i) 基板をスライドガラスからカバーガラスに変更。前者では理由は不明であるが、上手くゆかない；(ii) シラン化剤のアセトン溶液は使いきる。保存中に劣化する。アセトンも新しいものを使う；(iii) 調製後の蛍光色素溶液も使いきる。長期保存するとリンカー部のエステル結合が分解する。以上の措置により、ガラス表面に蛍光輝点が分散した試料を得ることができた。その過程で蛍光輝点が一行にほぼ等間隔で配列するという極めて特異的な現象を見出した。この現象が起こる可能性を考察して、次年に向けて、その可能性を検証するための実験案を提示した。

(3) 単一量子ドットの発光イメージングを成功させるための要件のひとつは、個々の量子ドットが顕微鏡の視野に均一に分布している試料を調製することである。昨年、表面がカルボキシル基で修飾されている水溶性の量子ドットを用いて、視野内にほぼ均一に分布した試料を作成できた。しかし、量子ドットを1個見ている証拠として知られている発光輝点の点滅、すなわち発光の ON と OFF のランダムな繰り返しは見られなかった。1個の輝点の中で複数の量子ドットが凝集している可能性があるため、凝集を起こさない条件の探索を実施した。表面のカルボキシル基の解離平衡を制御した結果、前年に得た試料よりも量子ドットが均一に分散した試料を得ることに成功した。調製直後の試料では、発光輝点の点滅が観測された。しかし、調製後時間が経過した試料では点滅が抑制されていた。これらの結果は、量子ドット表面に吸着している水分子が点滅に関与している可能性を示唆している。この可能性を説明する機構を新たに提案した。

光学顕微鏡下における集光レーザー光と物質の相互作用, 例えば非線形光化学反応や光熱変換などの絡み合いを利用した新規ナノ機能体あるいはナノ秩序構造の作製に取り組んでいる。また, 顕微分光やイメージングを駆使し, その形成機構の解明や構造・機能評価を行っている。赴任以来, このキャリアを踏まえつつ更に独創性の高い研究へと発展させるべく取り組んできた発光材料の開発とその顕微分光イメージングによる評価という, 研究の両輪ともオリジナリティの源泉ともいうべき枠組みが一昨年によく完成したこともあり, 昨年度はこれを基盤として研究が大きく飛躍する契機となる一年となった。

(1) タンパク質包接金量子ドットの発光収率向上条件の探索

タンパク質を鋳型として金イオンを還元して調製するタンパク質包接金量子ドットは発光特性を示すため, 新規バイオイメージング材料として注目されている。そのためにも, 発光量子収率を現在報告されている 0.1 程度よりも更に高める必要がある。一昨年にタンパク質のアミノ酸 (主にトリプトファン残基) からのエネルギー移動が生じる波長での励起により発光収率が大きく向上することを見出したため, 昨年はこれを発展させ, 色素分子の標識により色素分子から金量子ドットへのエネルギー移動が生じる系を構築した。この結果近紫外~可視域における発光収率を 0.2 以上と大幅に向上させることに成功した。

(2) 紫外光照射によるタンパク質包接金量子ドット調製の迅速化の試み

上にも記したようにタンパク質を鋳型とした金量子ドットは新規発光材料として注目されているが, 調製に長時間を要するという問題があった。我々は紫外光を照射することで, タンパク質の構造を保ちつつ金イオン還元を促進し反応迅速化が可能ではと考え, 実際に 280-330 nm の紫外光照射により金量子ドット調製に要する時間を大幅に短縮できた。この方法論をウシ血清アルブミン, ニワトリ卵白由来リゾチーム, ブタ胃粘膜由来ペプシンなどのタンパク質に適用し, いずれにおいても迅速化を達成できた。

(3) 単一ペリレンナノ結晶, タンパク質包接金量子ドット結晶の分光イメージング

一昨年に我々は単一分子・ナノ粒子の分光測定およびイメージングが可能な広域照明蛍光分光イメージング顕微鏡を開発した。本装置を用い粒径約 50 nm のペリレンナノ結晶の単一分光イメージングを行ったところ, このサイズにおいて結晶は $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混合した結晶を形成することを明らかにし, その発光の動的挙動から $\beta$ 相から $\alpha$ 相への光熱相転移が生じることを見出した。また, 本装置によりタンパク質包接金量子ドットを内包するタンパク質結晶の空間分解分光評価も行い, その結晶生成メカニズムを理解する端緒となる結果を得た。



魚類や甲殻類などの水圏生物の系統・進化や遺伝的集団構造について、分子系統学的、分子集団遺伝学的、分子生物学的手法を用いて研究している。主に、形態学的、生態学的、生理学的、生活史などの形質を進化学的に比較するために不可欠な、信頼性の高い系統関係の推定や、生物多様性の保全や絶滅危惧種の保護・再生の基礎データとなる遺伝的集団構造の解明、DNA 鑑定などを行っている。本年度の研究例を以下に紹介する。

#### (1) 在来淡水エビの分布調査

昨年度、埼玉県内の河川 13 地点中 11 地点の個体全てが外来種であり、在来種が確認できたのは、高麗川上流域の飯能市吾野と青梅市多摩川の 2 地点のみであったことから、本年度は、河川の上流域を中心に在来淡水エビの分布調査を行った。これまでの研究同様、ミトコンドリア DNA (mtDNA) の Cytochrome oxidase subunit I 遺伝子領域の一部約 700bp の塩基配列を決定した。その結果、8 地点中 7 地点で在来淡水エビが確認でき、上流域にはあまり外来種の侵入が進んでおらず在来種が多く生息していることが判明した。

#### (2) 遺伝的に健全なドジョウの養殖を目的とした遺伝的多様性解析

福井県越前市で行われているドジョウの養殖産業では、在来集団由来の種苗生産が求められている。種苗に用いる在来集団の生息地を特定するため、市東部の日野川水系の 4 地点からドジョウを採集し、mtDNA の Cytochrome *b* 遺伝子領域の一部約 1000bp の塩基配列を決定した。その結果、全ての個体が在来ドジョウと判定され、過去に外来ドジョウの移入履歴もないこれらの地域は、種苗採集の候補地となり得ると考えられた。

#### (3) 淡水カジカ類のミトコンドリアゲノム全塩基配列の決定

淡水カジカ類の系統分類に関する未解決の問題を解明するため、日本に生息する淡水カジカ類 8 種のうち現在 mtDNA 全塩基配列が未決定であるカジカ中卵型、カンキョウカジカ、カマキリ、ヤマノカミの 4 種の mtDNA 全塩基配列を決定した。

#### (4) 淡水エビ分布状況を目的とした環境 DNA 分析手法の開発

これまで、水生生物のモニタリングのためには、網などの捕獲道具や船など水上移動手段が必要で、労力と時間をはじめとして様々な問題があった。上記 (1) の調査も、環境 DNA を用いることができればこれらの問題を改善できると考え、環境 DNA 分析手法の開発を試みた。PCR 増幅産物の断片の大きさの違いによる判別が可能となり、リアルタイム PCR や次世代シーケンサーなどの高額な装置を用いない新しい分析手法の開発ができた。

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新しい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。また以上の研究の応用として, 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, 赤外分光などを利用した小型センサの開発を行っている。昨年行った主な研究テーマを以下に示す。

- (1) 前年度まで  $\text{CO}_2$  の非対称な同位体種である  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を含む van der Waals 錯体,  $\text{Xe}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  のパルスジェットー赤外ダイオードレーザー分光を行ってきた。今年度は得られた高分解能赤外スペクトルを再解析することにより,  $\text{Xe}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  のより精度のよい分子定数を得た。
- (2) van der Waals 錯体 希ガス- $\text{N}_2\text{O}$  の構造の量子化学計算を行った。分子間自由度についての 2 次元振動波動関数を計算することにより, 錯体形成による  $\text{N}_2\text{O}$  のバンドオリジンのシフトを求め, 報告されている測定値と比較した。
- (3) 大気汚染物質である揮発性有機化合物の簡便なセンサの開発を目的として, トルエンのセルロースアセテート吸着と小型赤外分光器による分光測定を組み合わせ, トルエンの気相濃度を測定する方法を引き続き調べた。

生物由来のデオキシリボ核酸（DNA）分子を高分子機能材料とするデバイス開発を中心的な研究テーマとし、各種光学素子への展開を行う計画である。

具体的計画案を以下に紹介する。

DNA は生物の遺伝情報を有する分子である一方、二重らせん構造をもつ巨大高分子とも捉えられる。DNA はポリアニオンであるために水溶性となるので、デバイス化に際しては、高い湿度条件下や水中での利用には不適となる。そこでカチオン性脂質分子との反応によってDNA-脂質複合体を作製する。さらに、キャスト法やスピコート法、ホットプレス法等によるDNA-脂質複合体薄膜を、力学的強度や吸湿性の観点から検討していく予定である。

光学デバイスについては

- ① DNA-脂質複合体薄膜の延伸を用いたDNA-脂質複合体分子の配向制御による「偏光フィルタ」としての可能性検討
  - ② DNA-脂質複合体薄膜のUV露光を用いたDNA鎖間の結合生成による薄膜密度（屈折率）制御による「光導波路」としての可能性検討
  - ③ DNA-脂質複合体薄膜への色素のインターカレーションによる「光電変換フィルム」としての可能性検討
  - ④ DNA-脂質複合体薄膜をホール輸送層、Ru(II)ビピリジン錯体を発光層兼電子輸送層とする「有機EL」としての可能性検討
- といった様々な展開を予定している。

その他のデバイスについては

- ① DNA-脂質複合体薄膜のインターカレーション機能による「吸着フィルタ」としての可能性を検討する。
- ② DNA-脂質複合体薄膜にグルコースオキシダーゼ（GOD）とメディオエータ（Ru(II)ビピリジン錯体を主骨格とするポリマー）をインターカレートした酵素電極をする「糖度計」としての可能性を検討する。
- ③ 「生分解性フィルム」としての可能性を検討する。
- ④ 「導電性フィルム」としての可能性を検討する。

といった展開や、DNAの撥水化技術の延長として、リボソーム（人工脂質二分子膜）を用いたDNAのトランスフェクションによるドラッグデリバリーシステム（DDS）への展開も視野に入れている。

軽量・低コストで色彩に富む色素増感太陽電池(DSSC)は典型的な有機系太陽電池であり、住宅建材やモバイル機器への応用が期待されている。我々は、柔軟なプラスチック基板上に高効率・長寿命の大面積 DSSC を構築する目標を掲げ、面積  $\sim 0.25 \text{ cm}^2$  でエネルギー変換効率  $\eta \sim 10\%$  のセルの安定供給、分子レベルでの発電機構の解明およびレーザーと顕微鏡による評価技術の確立に取り組んでいる。

1. アナターゼ型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )のナノ粒子を分散させたペーストを自作し、これを導電性ガラス(FTO)基板に多数回塗布し焼成することで、光電変換電極用の多孔質薄膜とした。原料粉末の P90 と P25 の混合比、分散媒となる酸の種類、攪拌/脱泡時間などを変えることで多種類のペーストを作製し、 $\eta$  値が最大になるように実験条件を最適化した。酢酸の量を増やすと pH が下がり、ナノ粒子同士の融着が促進され電荷再結合速度が削減でき、 $V_{oc}$  と  $FF$  が増加した。しかも極めて透明度の高いペーストが得られ、その品質は 1 週間以上保持された。最大の  $\eta$  は昨年度の約 6.5% から大幅に改善され、7% に到達した。
2.  $\text{TiO}_2$  に吸着した増感色素の占有軌道の軌道エネルギーと電子密度分布を観測し、電圧電流特性との相関を調べるために、固体表面を対象とした真空紫外光電子分光装置を製作した。 $\text{TiO}_2$  の代わりに、伝導帯の底の位置が高い酸化ジルコニウム  $\text{ZrO}_2$  上に色素を吸着させ、非占有軌道から  $\text{ZrO}_2$  伝導帯への電子注入を禁止させることで、2 光子イオン化光電子分光法で LUMO 軌道を観測することも計画している。現在、装置の製作はほぼ終了し、マスフローコントローラによる気体試料の流量精密制御の調整中である。
3. 軽量で柔軟なプラスチック製の DSSC を目指して、低温焼成でも十分にナノ粒子同士が融着できる  $\text{TiO}_2$  ペーストを調製した。ITO-PEN 透明電極を用いた DSSC の  $\eta$  は、ガラス製 DSSC の値の約半分となった。これから、 $120^\circ\text{C}$  の低温焼成でも、ITO-PEN 上の  $\text{TiO}_2$  薄膜が、十分な色素吸着力と電子輸送性を持つ n 型半導体として機能していることがわかった。
4. 低温焼成可能な酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  ナノロッドやそれを  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子で被覆した  $\text{ZnO-TiO}_2$  コアシェル構造体は、DSSC における  $\text{TiO}_2$  薄膜の有力な代替品である。コアシェル型を用い、 $\eta$  を 1.7% まで上昇させることに成功した。また、電子顕微鏡画像観測、X 線蛍光分光、電気化学測定により表面形態観測、表面元素マッピング、界面インピーダンス測定を実施した。
5. 安定、安全かつ安価な材料でペロブスカイト太陽電池を作製する目的で、その層構成と成膜法について検討を開始した。まず、スピコート法で  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製し、ヨウ化鉛とヨウ化メチルアンモニウムを用いてこの薄膜上にペロブスカイト  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I PbI}_2$  の層を直接形成させ、さらにその上にホール輸送用のチオシアン酸銅と銀を積層させた。
6. 色素から酸化化物半導体ナノ結晶への電子注入速度  $k$  を色素の発光寿命から推定し、さらに色素分子の吸着状態や凝集度を調べる目的で、ピコ秒過渡発光観測装置を開発した。 $\text{TiO}_2$  または  $\text{ZrO}_2$  の薄膜に吸着したインドール色素 D149 または D205 の蛍光寿命がサブナノ秒であること、両色素とも  $k(\text{TiO}_2) > k(\text{ZrO}_2)$  となることを見出した。

我々は、分子構造と物性の相関を明らかにし機能性分子の設計指針を得ることで、優れた機能を持つ新たな機能性分子の創製を目的とし研究を行っている。

特に、分子集合体や光機能性材料を研究対象としており、具体的には、液晶材料、ゲル化剤、増感色素、三重項発光材料に関する研究を進めている。

最近の研究例を以下に紹介する。

1. 量子化学計算 (Gaussian 09W) から得られたイリジウム錯体の分子軌道の分布を考察し、発光スペクトル形状を制御するための設計指針を提案した。また、その設計指針の検証を行うための新規イリジウム錯体を合成し、光物性を評価した。フェニルトリアジンを基本骨格とする新規イリジウム錯体は、トルエン中で発光収率 0.45、色度 [0.12, 0.18] を示す高効率純青発光材料であった。また、同様の設計指針で合成した赤色発光材料でも、青色発光材料と同様に半値幅の狭いスペクトルが得られ、純赤発光を示した。

2. 折れ曲がり構造を持つ液晶分子の中心骨格にトロポン骨格を導入した 5 環トロポノイドを合成し、その液晶性の評価を行った。環構造をエステル結合で結んだ化合物では、折れ曲がり構造を持つ分子特有の光学組織が観測された。一方、連結基をエステル結合からアミド結合に置き換えると、ヘキサゴナルカラムナー相が発現した。この連結基の違いと液晶相との相関を考察し、液晶状態でのパッキングモデルを提案した。

3. 色素増感太陽電池のための新規 D- $\pi$  A 色素の合成に関する研究の中で、本年は、酸化チタン電極への吸着力の向上を目指した新規アンカリングユニットの設計と特性評価を行った。新規アンカリングユニットは、塩基性条件 (1 mM 水酸化ナトリウム) と酸性条件 (28 mM 酢酸) の両条件において、一般的なアンカリングユニットである安息香酸に比べ吸着力が強いことが確認された。

4. 貴金属を含まない高効率緑発光錯体として、我々はこれまでに三配位構造を有する銅 [I] 錯体を報告している。本年は、発光波長の長波長化を検討し、赤色発光三配位銅 [I] 錯体の開発を行った。緑発光錯体の配位子構造を基本骨格として、置換基効果による発光波長の長波長化の検討を行ったところ、発光波長は、61 nm 長波長化し、黄色発光銅 [I] 錯体が得られた。また、配位子の共役系を拡大した錯体では、 $\lambda_{\max}$ =632 nm の赤色発光銅 [I] 錯体が得られた。

磁性，伝導性，誘電性などの電子物性，電池材料や液晶材料等の機能性材料開発を目標として，安定有機ラジカル・ $\pi$ 電子共役配位子及びその遷移金属錯体の合成と，それらの機能・物性解析を行っている。物性発現には分子配列が重要であるため，特に各種の分子間相互作用を活用した超分子的手法による分子配列制御に力を入れている。本年度は以下の研究を行った。

#### [1] 安定有機ラジカルを構成要素とする分子性磁性体の合成・構造と磁性

本年度はアミド基を有する 2 種の新規置換フェニルニトロキシドラジカルを合成し，その結晶構造と磁気構造を明らかにした。結果，水素結合受容体・供与体部位をともに持つアミド基が結晶構造制御及びスピン伝達に非常に有用であることが示された。

#### [2] アリールアンモニウム塩を用いた有機無機複合ペロブスカイトの合成と性質

昨年度に引き続き層状ペロブスカイト型化合物( $\text{Ar-NH}_3$ )<sub>2</sub>CuX<sub>4</sub> を合成し，その構造と物性について検討した。Ar = 3'-fluoro-4-phenyl の場合，合成条件により二種の異なる磁性を示す錯体 **1,2** が得られ，**1** が目的のペロブスカイト構造を持つ転移温度  $T_C=9$  K の強磁性体であることが示された。**2** の構造は明らかではないが元素分析により組成を決定し，磁気測定より転移温度  $T_N=9$  K の弱強磁性体であることが分かった。

#### [3] 溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィレン超分子の合成

昨年度に引き続き *meso*-位にフェニル基またはピリジル基を導入したポルフィレンを合成し，各種の遷移金属塩及びジアザビシクロオクタン存在下エタノールを溶媒として溶媒熱合成を行った。結果 7 種の結晶性の錯体を得，Mn 錯体については金属ポルフィレンが一次元鎖状または二次元平面状に配位した超分子構造をもつことを明らかにした。

#### [4] 新規イミダゾール二量体及びアリールイミダゾールの合成と光学特性

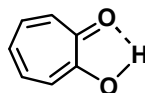
フェナントレン骨格をもつアリールイミダゾールを合成し，その酸化的二量化反応を検討した。ビスアリールイミダゾール二量体がラジカル解離・再結合によるメカノクロミズムを示すことを見いだした。また一連のアリールイミダゾール類の結晶構造および固体での発光特性を明らかにした。

#### [5] 環状ビス四級アンモニウム塩の合成と磁性材料への応用

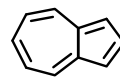
アルキル鎖長の異なる脂環式ビス第四級アンモニウム塩の合成方法を確立するとともに，それらが層状磁性体のアニオン部として活用できることを見だし， $T_C=7.5$  K の強磁性体を得た。

非ベンゼン系芳香族化合物に属する七員環骨格を有するトロポロン、トロポロン等のトロポノイドおよび七員環と五員環が縮環したアズレンやグアイアズレン等のアズレノイドの化学に関する研究を行っている。

特にナフタレンの構造異性体でもあるアズレンは、 $C_{10}H_8$ のような簡単な炭化水素にもかかわらず、鮮やかな青色を持つ興味深い化合物である。



Tropolone



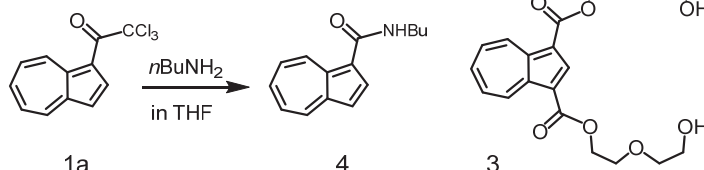
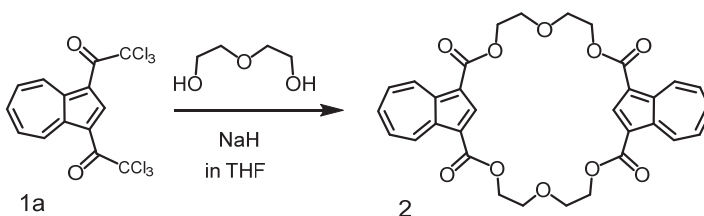
Azulene

本年度の研究テーマは、

1) アズレン環を含むクラウンエーテルの合成：

一般にクラウンエーテルは、様々な金属と安定な錯体を形成することから多種多様の化合物が合成され、各分野へ応用されている。

一方、アズレン環を含むクラウンエーテルの報告例は殆どないことから、ここ数年、アズレノクラウンおよび周辺共役系のテトラアザ



アズレノクラウンに興味を持ち、これら化合物の合成をおこなっている。

本年度、トリハロアズレン類 (1) がアルコールと反応して高収率でエステルを与えることから、これを応用してアズレン環を含むクラウンエーテルの合成を計画し、反応条件等を検討し、低収率ではあるがアズレノクラウン 2 およびポードンド 3 が得られることを見出した。また、この反応はアミンとも容易に反応し、*N*-アルキルアズレンアミド誘導体 4 を与えた。

2) トロポロンおよびアズレン類の薬理活性の研究：

昨年に引き続き、昨年までに報告された NO 産出抑制の高い効果をもつアズレン類とトロポロン類の化合物 5 種類と、その比較として一般的に抗癌作用があるといわれている curcumin と resveratrol を用いて、腫瘍選択的細胞傷害活性及び抗癌剤に対する相加相乗効果について検討した。その結果、これらと併用した時、癌細胞に対する細胞傷害活性の増強が見られた。

## 第 11 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2016 年 2 月 24 日 (水)

会場 1-118 教室

あらい たけふみ  
新井 健文

「TD DFT 法による OHBA の吸光・発光スペクトルの理論的研究」

指導教員 寺前 裕之 教授

いしづか まきなお  
石塚 雅直

「AIH 及び AID,  $\Delta v=2$  スペクトルの観測と global multi-isotopologue analysis

指導教員 上原 博通 教授

きくち あゆみ  
菊池 あゆみ

「新規なビスホスフィン配位子を有する三配位銅(I)錯体の合成とその発光特性」

指導教員 見附 孝一郎 教授

きくち しんたろう  
菊地 紳太郎

「GaH 及び GaD の高分解能赤外発光スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析」

指導教員 掘合 公威 准教授

ささき しょうり  
佐々木 祥利

「芳香族アミンとハロゲン化銅(II)からなる有機無機複合ペロブスカイトの合成と物性」

指導教員 秋田 素子 教授

すだ みさき  
須田 岬

「ベンズアニリド誘導体におけるシス・トランス型構造の理論的研究」

指導教員 寺前 裕之 教授

たけなか よしき  
竹中 義貴

「紫外光照射によるタンパク質包接金量子ドット調製迅速化」

指導教員 石川 満 教授

ないとう ともたか  
内藤 智崇

「化学水浴成長法による酸化亜鉛ナノロッドおよびコアシェル型酸化亜鉛-酸化チタンナノロッドの合成と評価」

指導教員 見附 孝一郎 教授



ばば しょうた  
馬場 翔太

「溶媒熱合成法による金属ポルフィリン超分子の合成と磁性」

指導教員 秋田 素子 教授

みと ひでき  
三戸 英貴

「セルロースアセテートフィルタを用いた気相トルエン濃度の赤外分光測定に関する研究」

指導教員 尾崎 裕 教授

むろが まさき  
室賀 雅貴

「青色発光イリジウム錯体の発光スペクトル形状の制御と高色純度化」

指導教員 見附孝一郎 教授

もうり ひでふみ  
毛利 秀史

「色素増感太陽電池の高効率化を目指した銅(I)錯体増感色素の設計と合成」

指導教員 見附孝一郎 教授

やまぐち しおり  
山口 菜

「InH, InD の高分解能赤外発光スペクトル」

指導教員 掘合 公威 准教授

## 2015 年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表

2015 年 12 月 25 日 (金)

会場 1-118 教室

1. 有機スズ試薬を用いたイリジウム錯体の新規合成法の開発

[物理有機化学研究室]

こんどう かずき  
近藤 一樹

2. 異なる平面性を持つ新規有機増感色素の合成と物性

[物理有機化学研究室]

たかはし かつや  
高橋 克弥

3. 室温合成 CdSe 量子ドットの発光に対する溶媒効果

[物質機能科学研究室]

ながしま ふみのり  
長島 史典

## 平成 27 年度 サイエンスビジネスセミナー

坂戸キャンパス(1-125 室) 13 時 30 分より

- |           |      |  |
|-----------|------|--|
| 9 月 19 日  | 添田喜宏 | 昭和インク工業 (株) 取締役・総務部長<br>「グラビア印刷が凸版印刷を駆逐した」                               |
| 9 月 26 日  | 藤田郁光 | 富士通 (株) BSC 金融・官公庁・行政システム本部第<br>二システム部長<br>「我が国 I T 産業の国際環境と国際戦略」        |
| 10 月 3 日  | 田越宏孝 | 昭和電工 (株) 機能性化学品事業部事業部長<br>「企業における研究開発の現場—事例を参考に—」                        |
| 10 月 10 日 | 駿河正次 | (株) 東京インストルメンツ 代表取締役会長<br>「プロ仕事人になる方法」                                   |
| 10 月 17 日 | 大矢俊樹 | 藤井産業 (株) 執行役員, 東京支店長<br>「産業界から見た太陽光発電の現状」                                |
| 10 月 24 日 | 市川 勝 | 工学院大学 先進工学部<br>「燃料電池を活用する水素エネルギー技術の展開」                                   |
| 11 月 7 日  | 鎌谷 淳 | キヤノン (株) デバイス開発本部開発室長<br>「社会 (会社) で生きる研究とは」                              |
| 11 月 14 日 | 薄井玲子 | (社) 企業研究会 第一研究事業グループ<br>「産業界での“実のある”異業種交流とは—CAMMフォー<br>ラムを例に」            |
| 11 月 21 日 | 萩原 隆 | ソーラーフロンティア (株) PV リサイクルプロジェクト<br>グループ 担当主査<br>「知的財産の基礎」                  |
| 11 月 28 日 | 河野唯通 | ファイブラボ (株) 代表取締役社長<br>「空間電荷測定装置の開発」                                      |
| 12 月 5 日  | 京極浩史 | NPO 日本バイオベンチャー推進協会理事<br>「サイエンスとビジネスの関係—バイオテクノロジーを<br>めぐって—バイオ企業とバイオ産業概史」 |
| 12 月 12 日 | 西 克也 | (株) ベストシステムズ 代表取締役社長<br>「科学技術計算とビジネス」                                    |
| 12 月 19 日 | 長澤 浩 | (株) 環境レジリエンス 代表取締役社長<br>「企業における新規開発と研究・開発者の使命—シーズ型<br>開発とニーズ型開発」         |

## 海外研究渡航報告

情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：Computational Chemistry Symposium in 11st International Conference of  
Computational Methods in Science and Engineering (CC Symposium in ICCMSE  
2015) 20 - 23 March 2015 at Metropolitan Hotel, Athens (Greece)

上記のように、CC Symposium in ICCMSE2015 が 2015 年 3 月 20 日(月)~3 月 23 日(水)の 4 日間にわたりアテネのメトロポリタンホテルにて開催された。今回は通算して 11 回目にあたる。この国際会議は、科学と工学における計算手法に関するもので、そのなかの主要なシンポジウムとして計算化学シンポジウムがあり、こちらに参加した。この国際会議のオーガナイザーは University of Peloponnese の Theodore E. Simos 教授、シンポジウムのオーガナイザーは三重大の Taku Onishi 助教が、また International Scientific Committee は日本大の Tokuhei Sako 准教授が務められた。

本国際会議は毎年ギリシャにて開催されている。対象としては会議の題名にあるようにあらゆる計算機の応用分野である。実際、例えば原子力発電に関する発表もあった。今回の CC Symposium では、Honorary Lecture が 1 時間 1 件、Special Lecture が 1 時間 1 件、Keynote Lecture が 40 分 2 件、招待講演が 30 分で 60 件、口頭講演が 20 分で 22 件、ポスター発表は 2 件あった。

20 日は 8 時 50 分より開会セレモニーが行われた。9 時の C. A. Nicolides 教授の Honorary Lecture を皮切りに口頭発表が 20 時 30 分まで行われ、その途中、13 時 30 分より 14 時 30 分までポスター発表が行われ、1 日目は終了した。

21 日は、8 時 50 分より Josef Paldus 教授の Honorary Lecture から始まり、21 時 50 分まで発表が行われた。私は 14 時 30 分より口頭発表、また、この日の最後のセッションの座長を 20 時 30 分より務めたが、このように長時間の会議は初めてであった。

22 日は午前中が発表、午後は Excursion でポセイドン宮殿へ出かけた。夜は Conference Dinner であった。

23 日は 8 時 50 分より 16 時 50 分まで発表があり、以上で全てのプログラムが終了した。次回の会議は 2016 年の 3 月 17 日より 20 日まで同じ会場で行われる。次回も招待されているので参加する予定である。

## 海外研究渡航報告

情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先: 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)  
15 - 20 December 2015 at Hawaii Convention Center, Honolulu (USA)

上記のように、PACIFICHEM 2015 が 2015 年 12 月 15 日(月)~12 月 20 日(水)の 6 日間にわたりホノルルのハワイコンベンションセンター他市内ホテル 7 カ所の会場にて開催された。報告者は 14 日より 19 日まで会議に参加したので報告する。

本国際会議は 5 年ごとにホノルルにて開催されている。対象としては会議の題名にあるように環太平洋の国際化学会議である。主催団体は日本、アメリカ、カナダ、オーストラリア、ニュージーランド、韓国、中国の 7 化学会である。

15 日にはオープニングイベントが 6:00pm よりシェラトンワイキキホテルにて行われた。Opening Ceremony が 6:00pm より 7:00pm まで、Pacificchem Lecture が 7:00pm より 8:00pm まで、Opening Reception が 8:00pm より 10:00pm までである。

報告者は 16 日の 10:40 より 11:00 までハワイコンベンションセンターの ROOM308B でセッション PHYS: New Insights from Quantum Dynamics and ab initio Potentials in High Dimensional Systems と銘打ったシンポジウムにて"Hamiltonian algorithm and its application on the optimization of the structures of monoethanolamine and its water complexes."という題名の口頭発表を行った。

ポスター発表は今回は行わなかったが、コンベンションセンターの非常に大きな会場でポスターの貼る場所も広く、Food や Drink の提供もあり、リラックスした雰囲気での発表が行われていた。16 日の夜のポスターセッションでは日本人オーケストラによる演奏が行われた。このような試みは初めてであったと思われる。

報告者は 19 日までの参加で 20 日には帰国の途についたが、20 日には Closing Reception が、ヒルトンハワイアンビレッジに 2:00pm より 4:00pm まで行われた。オーケストラメンバーによる室内楽演奏が行われた。

次回は 2020 年に開催される予定である。

## 海外研究渡航報告

物質機能科学研究室 教授 石川 満

渡航先: 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015 Honolulu, Hawaii, USA

今回報告者が参加した学会は環太平洋の諸国, すなわち米・カナダ・日・ニュージーランド・豪州・韓国・中国の化学会が連携して開催している。1984年に第1回が開催され, 5年に1度, 太平洋の中央に位置するハワイで開催することを通例としている。形式はシンポジウム(334件)を主体として, それに付随する招待講演に加え, 一般参加の口頭発表・ポスター発表から構成されている。会場はコンベンション・センターに加え, ホノルル市内の5か所のホテルも含まれている。会場とホテルを結ぶシャトルバスの充実したサービスも含め, 日本国内では体験することのできないビッグイベントと言えるであろう。今回は71か国から18,000件以上の研究成果が報告された。特に日本からの発表件数は8,000件以上と際立って多い。このような方式はアメリカ化学会(ACS)の様式に準じている。

今回, 報告者は修士課程1年次の学生の発表の共著者として参加した。大セッションの名称は **Materials & Nanosciences** であり, 小セッションの名称は **Luminescent Nanomaterials: Properties, Mechanisms & Applications** であった。小セッションの会期は現地時間で12/18から12/20までということで, 12/16成田発12/21成田着という旅程で参加した。報告者らはこの小セッションで **Unconventional white-light emission of CdSe core quantum dots synthesized at room temperature** という演題でポスター発表を実施した(12/18; 10:00-12:00)。海外の研究社を含め数件の質問者に対して応答する機会があり, 内容をアピールすることができた。

国際会議の利点は自分の研究領域およびその周辺の最新の進捗を極めて効率よく把握できることである。当研究室で実施している蛍光性量子ドットの光学特性の解析では, 当該分野の著名研究者の講演から多くの示唆を得ることができた。同行した大学院生は, 今回のツアーが初めての海外体験であった。学会以前に海外に出ることそれ自体, そして現地での体験がすべて有意義であった。その他, 本学における研究に適用できることが期待される多くの情報を得ることができたので, 今後の教育・研究にそれらを反映させてゆきたい。本会議へ参加するにあたっての旅費は科学研究費助成事業・学術研究助成基金助成金・挑戦的萌芽研究, 課題番号: 26600029 (平成26-27年度)の支援を受けた。

## 海外研究渡航報告

物理有機化学研究室 教授 見附孝一郎

渡航先:2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015),  
Honolulu, Hawaii, USA

平成 27 年度科学研究費助成により、米国ハワイ州ホノルルで開かれた環太平洋国際化学会議に参加し、研究成果発表などを行った（出張期間：2015 年 12 月 15 日～22 日）。本会議の会期は 12 月 15 日から 12 月 20 日であり、ハワイコンベンションセンターやヒルトンハワイアンビレッジホテル等の複数箇所を利用して開催された。同会議は 1989 年からほぼ 5 年周期で開催されており、化学分野では世界で最も規模の大きな国際会議の一つとなっている。筆者は 1995 年以降に開かれた 5 回すべてに参加し、気相化学反応、放射光科学、光エネルギー変換などのシンポジウムにおいて、オーラルやポスターで成果を発表してきた。今回は、酸化物半導体、電荷分離型色素、ヨウ素系電解液などを原料とした有機太陽電池の製作と評価、内部抵抗解析および各種分光実験に関する研究成果を 2 件発表した。さらに、近年注目されている有機無機ペロブスカイト太陽電池に関する多くのグループの発表を聞くことに専念し、その情報収集にも長時間を費やした。自身の研究発表およびシンポジウム会場やポスター会場での討論、情報交換と雑談を通して、物理有機化学研究室で得られた研究成果を広く発信するとともに、急速に変化する有機太陽電池の国際情勢について最新情報を収集することができた。これにより我々の今後の研究展開に極めて有益な効果をもたらされたと考えている。また、近い将来、東アジアの大学から本学大学院理学研究科への留学生受入れ計画を推進していくという観点から、マレーシアとシンガポールの若手研究者と会話し、彼らの実験環境や学生の留学意欲などについて説明を受け、互いの連絡先などを交換し合った。

本会議への出席は、平成 27 年度科学研究費助成事業の研究種目「基盤 (C) 25410024」、研究課題「高密度白金クラスターと酸化亜鉛多分枝ナノロッドを組み合わせた有機系太陽電池（代表者：見附孝一郎）」の研究費補助のもとで実施されました。独立行政法人日本学術振興会に厚くお礼を申し上げます。

## 海外研究渡航報告

合成有機化学研究室 教授 秋田素子

渡航先：PACIFICHEM2015 (The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies) (環太平洋国際化学会議 2015)

上記国際会議が、2015年12月15日(火)～20日(日)の6日間にわたりアメリカ合衆国ホノルルにて開催された。この会議の第一回目は1984年PACCHEM、第二回はPACIFICHEMとして1989年に開催されその後五年程度毎に開催されている。7回目となる本会議はUniversity of UtahのPeter J. Stang教授をChairmanとして開催された。主催はアメリカ、日本、カナダ、オーストラリア、ニュージーランド、韓国、中国の化学会であり、前記北アメリカ、アジア、オセアニアなど環太平洋地域を初めとし世界各国から一万八千人近い科学者・技術者が集まる一大会議である。領域は物理化学・有機化学・無機化学・生化学・材料科学等11分野345のシンポジウムから成り、それぞれ活潑な討論が行われていた。

私は航空機の都合上、初日のOpening Eventsには参加できず、2日目の朝のセッションからの参加となった。本会議はHawaii Convention Center, Hilton Hawaiian Village, Sheraton Waikiki & Royal Hawaiian Hyatt Regency Waikiki, Hilton Waikiki Beach Marriott Waikiki Beachの6会場にて行われ、各会場間の移動はOfficial Busまたは徒歩である。Registration deskのあるHawaii Convention Centerがポスター会場であり、私は2日目(16日)10時から12時まで”Synthesis, Structure and magnetic properties of novel nitroxide radicals bearing an amide group”のタイトルで有機ラジカルをスピン源とし、スピンを規則的に配列させるための相互作用としてアミド基の水素結合を用いた分子性磁性体2種についての発表を行った。本発表の内容は本学理学研究科物質科学専攻分子設計部門平成26年度修了学生(渡航者所属研究室学生)の卒業研究・修士論文の成果を総括したものである。日本は分子性(有機)磁性体分野において、フランス・アメリカとともに先端的研究が活潑に行われている。磁性に関する国際会議(ICMM: International Conference for Molecular Magnetism)は2年に一度開催されているが、本会議は広く化学全般の研究者が集まることから、より多角的な意見・情報を得ることができた。また学生諸氏の積極的な発表・議論も私の目には大変新鮮に映った。本海外渡航の経験を今後の教育活動・研究活動に活かして行きたいと思う。



## 研究論文

A comprehensive search of topologically distinct local minimum structures of protonated water octamer and the classification of O-H topological types

Dai Akasea, Hiroyuki Teramae, Misako Aida

*Chem. Phys. Lett.*, **618**, 51-56 (2015)

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究

石川 諒, 丸尾 容子, 小林 啓二, 寺前 裕之

*J. Comp. Chem. Jpn.*, **14**, 30-35 (2015)

Vibrational-rotational spectra of  $^{13}\text{C}$ S and global multi-isotopologue analysis

H. Uehara, K. Horiai, and Y. Sakamoto

*J. Mol. Spectrosc.*, **313** 19-39 (2015).

DNA を用いた越前市における外来淡水エビの侵入調査

日和佳政, 木村祐哉, 石黒直哉

*DNA 多型*, **23**, 96-99 (2015)

核マーカーによるドジョウとカラドジョウの判別

石黒直哉, 小谷 舞, 日和佳政, 田原大輔

*DNA 多型*, **23**, 100-102 (2015).

Mass resolved velocity map imaging of doubly charged photofragments from  $\text{C}_{60}$

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 857-861 (2015)

色素増感太陽電池の高効率化に向けたアンカリングユニットの開発

橋本 雅司, 見附孝一郎

*ケミカルエンジニアリング*, **60**, 10-15 (2015)

Crystal Structure of 3,3'-Ethanediylidenebis(1-ethylindoline-2-on): An Unexpected Byproduct in N-Ethylation of Isatin In Tetrahydrofurane

M. Akita, M. Kasono, and K. Kobayashi

*X-ray Struc. Anal. Online*, **31**, 11-12(2015).

Crystal Structure of 2-(*p*-anilinophenyl)-2-phenylindan-1,3-dione and Its Unexpected Formation

M. Akita, Y. Kimura, and K. Kobayashi  
*X-ray Struct. Anal. Online*, **31**, 13-14(2015).

Application of three-coordinate copper(I) complexes with halide ligands in organic lightemitting diodes that exhibit delayed fluorescence

M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, and M. Yashima,  
*Dalton Transactions*, **44**, 8369-8378 (2015).

## 学会発表

Theoretical Study on the Structures of Ethanolamine and its Water Complexes Using the Hamiltonian Algorithm

Hiroyuki Teramae and Yasuko Y. Maruo  
ICCMSE2015 (Athens), Invited, 2015 年 3 月

ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体における安定構造の理論的研究

須田 岬, 島野 洋祐, 高山 淳, 坂本 武史, 寺前 裕之  
日本コンピュータ化学会 2015 年春季年会 (東京), 2015 年 5 月

TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究(3)

新井 健文, 寺前 裕之, 長嶋 雲兵, 長岡 伸一  
日本コンピュータ化学会 2015 年春季年会 (東京), 2015 年 5 月

N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドにおける閉環反応の理論的研究

寺前 裕之, 小宮 和朗, 島野 洋祐, 高山 淳, 坂本 武史  
第 18 回理論化学討論会 (大阪), 2015 年 5 月

高次元アルゴリズムによる N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドにおける閉環反応の理論的研究

寺前 裕之, 小宮 和朗, 島野 洋祐, 高山 淳, 坂本 武史

分子科学討論会 2014 (東京), 2015 年 9 月

2-アザスピロ環化合物における閉環反応の理論的研究

寺前 裕之, 須田 岬, 湯川 満, 林 浩輔, 高山 淳, 坂本 武史  
日本コンピュータ化学会 2015 年秋季年会 (函館), 2015 年 10 月

ベンズアニリド誘導体におけるシス・トランス型構造の理論的研究

須田 岬, 林 浩輔, 高山 淳, 坂本 武史, 寺前 裕之  
日本コンピュータ化学会 2015 年秋季年会 (函館), 2015 年 10 月

TD DFT 法による OHBA の吸光・発光スペクトルの理論的研究

新井 健文, 長岡 伸一, 長嶋 雲兵, 寺前 裕之  
日本コンピュータ化学会 2015 年秋季年会 (函館), 2015 年 10 月

2-アザスピロ環化合物生成中間体における閉環反応の理論的研究

寺前 裕之, 須田 岬, 湯川 満, 林 浩輔, 高山 淳, 坂本 武史  
第 38 回ケモインフォマティクス討論会 (東京), 2015 年 10 月

Hamiltonian algorithm and its application on the optimization of the structures of monoethanolamine and its water complexes

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo  
Pacifichem 2015 (Honolulu), 2015 年 12 月

二重試料高分解能赤外発光分光による AIH,  $\Delta v=2$  スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析

石塚 雅直, 堀合 公威, 上原 博通  
第 9 回分子科学討論会 (東京), 2015 年 9 月

紫外線照射によるタンパク質包接金量子ドット調製の迅速化の試み

竹中 義貴, 橋本 章汰, 宇和田 貴之, 石川 満  
日本化学会第 95 回春季年会 (船橋) 2015 年 3 月

タンパク質包接金量子ドットのタンパク質構造と発光量子収率の関係

菊池 壽洋, 小林 早織, 山崎 未怜, 宇和田 貴之, 石川 満  
日本化学会第 95 回春季年会 (船橋) 2015 年 3 月

紫外線照射によるタンパク質包接金量子ドット調製の迅速化

竹中 義貴, 橋本 章汰, 宇和田 貴之, 石川 満

2015 年光化学討論会 (大阪) 2015 年 9 月

タンパク質包接金量子ドットの発光収率向上条件の探索

宇和田 貴之, 竹中 義貴, 石川 満

2015 年光化学討論会 (大阪) 2015 年 9 月

室温合成 CdSe コア量子ドットの発光に及ぼす溶媒効果

長島 史典, 宇和田 貴之, 石川 満

2015 年光化学討論会 (大阪) 2015 年 9 月

Unconventional white-light emission of CdSe core quantum dots synthesized at room temperature

Fuminori Nagashima, Kazuki Kondoh, Takayuki Uwada, Mitsuru Ishikawa

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: Pacifichem2015, (Honolulu) December, 2015

埼玉県におけるカワリヌマエビ属の侵入状況

石黒 直哉, 田村 直輝, 日和 佳政

日本 DNA 多型学会第 24 回学術集会 (岡山), 2015 年 11 月

核 DNA マーカーを用いた福井県越前市におけるドジョウの遺伝的多様性解析

日和 佳政, 柿沼 健太郎, 藤長 裕平, 石黒 直哉

日本 DNA 多型学会第 24 回学術集会 (岡山), 2015 年 11 月

セルロースアセテートフィルタを用いた気相トルエン濃度の赤外分光測定 (2)

三戸 英貴, 紺野 東一, 尾崎 裕, 内山 政弘, 長澤 浩

第 56 回大気環境学会 (東京), 2015 年 9 月

ガルビノール部位をパラ三置換したトリフェニルアミンの結晶構造と固体化学

榎本 優, 吉澤 憲宏, 秋田 素子, 小林 啓二, 佐藤 寛泰

日本化学会第 95 春季年会 (船橋) 2015 年 3 月

ビンドンと置換ベンズルデヒドによる 3 分子ドミノ反応

市川 雄基, 加藤 由佳, 秋田 素子, 小林 啓二

日本化学会第 95 春季年会（船橋）2015 年 3 月

アミン塩酸塩-銅(II)錯体の構造と磁性

佐々木 祥利, 秋田 素子

日本化学会第 95 春季年会（船橋）2015 年 3 月

溶媒熱合成法による金属ポルフィリン超分子の合成と磁性

馬場 翔太, 秋田 素子

日本化学会第 95 春季年会（船橋）2015 年 3 月

環状ジカチオンを挿入した鉄混合原子価錯体における磁性層の歪みと電荷移動挙動の変化

須澤 嘉紀, 佐々木 翔太郎, 井田 博道, 榎本 真哉, 嶋田 紅葉, 横田 香織, 秋田 素子, 岡澤 厚, 小島 憲道

錯体化学会第 65 回討論会（奈良）2015 年 9 月

溶媒熱合成法によるポルフィリン超分子の構築

花井 章博, 青山 政嗣, 飯島 英亮, 秋田 素子

第 26 回基礎有機化学討論会（松山）2015 年 9 月

ナノチャネルをもつポルフィリン配位高分子の合成と包接溶媒分子の吸脱着

花井 章博, 青山 政嗣, 飯島 英亮, 秋田 素子

第 8 回有機電子系シンポジウム（犬山）2015 年 12 月

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Novel Nitroxide Radicals bearing an Amide Group

Akihiro Hanai and Motoko Akita

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, December 2015.

階層構造的な TiO<sub>2</sub> 薄膜とポリオール還元による白金ナノ粒子を組合わせた色素増感太陽電池

見附 孝一郎, 齊藤 亜加音, 浅野 奈美, 田中 伸英, 秋田 素子

日本化学会第 95 春季年会（船橋）2015 年 1 月

D- $\pi$ -A 型有機色素と階層構造的酸化チタン薄膜を用いた色素増感太陽電池

田中 伸英, 齊藤 亜加音, 高橋 克弥, 井筒 大樹, 若山 美穂, 見附 孝一郎,  
橋本 雅司

日本化学会第 95 春季年会 (船橋) 2015 年 1 月

色素増感太陽光電池の高効率化に向けた新規アンカリングユニット開発

橋本 雅司, 関口 翔也, 若山 美穂, 田中 伸英, 見附 孝一郎

日本化学会第 95 春季年会 (船橋) 2015 年 1 月

ビス(6-メチルピリジン-2-イル)メタンを配位子に有する銅錯体の合成と物性

毛利 秀史, 田中 伸英, 見附 孝一郎, 橋本 雅司

日本化学会第 95 春季年会 (船橋) 2015 年 1 月

高い平面性を持つ新規 D- $\pi$ -A 型増感色素の合成と物性

高橋 克弥, 井筒 大樹, 田中 伸英, 若山 美穂, 見附 孝一郎, 橋本 雅司

日本化学会第 95 春季年会 (船橋) 2015 年 1 月

Solar cells based on the nanocrystalline heterojunction of TiO<sub>2</sub> with donor- $\pi$ -acceptor type organic dyes

Koichiro Mitsuke, Akane Saito, Nobuhide Tanaka, Nami Asano, Daiki Izutsu,  
Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto

31<sup>st</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Sapporo), 2015 年 6 月

色素増感太陽電池の酸化チタン薄膜の階層化と電荷再結合防止処理

五味 友希, 鈴木 彩音, 高橋 千晶, 立野 楊, 藤谷 拓夢, 齊藤 亜加音, 見附 孝一郎

第 9 回分子科学討論会 (東京) 2015 年 9 月

化学水浴成長法による ZnO および ZnO-TiO<sub>2</sub> ナノロッドの合成と評価

内藤 智崇, 見附 孝一郎

第 9 回分子科学討論会 (東京) 2015 年 9 月

D- $\pi$ -A 有機色素を含む太陽電池の等価回路解析と内部抵抗測定

藤谷 拓夢, 高橋 千晶, 鈴木 彩音, 五味 友希, 立野 楊, 田中 伸英, 見附 孝一郎, 高橋 克弥, 橋本 雅司

第 9 回分子科学討論会 (東京) 2015 年 9 月

Dye-sensitized solar cells consisting of hierarchical thin-layered nanocrystallineTiO<sub>2</sub>, Pt nanoparticles from organic syntheses and organic dyes of D-π-A type

Koichiro Mitsuke, Nobuhide Tanaka, Akane Saito, Daiki Izutsu, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu), 2015年12月

Synthesis and properties of novel donor acceptor π-conjugated dyes with high molecular planarity

Katsuya Takahashi, Daiki Izutsu, Miho Wakayama, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke, Masashi Hashimoto

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu), 2015年12月

2,7-ジアリールトロポン誘導体の合成と液晶性

志摩 優太, 橋本 雅司, 氏家 誠司

日本化学会 第95回春季年会 (船橋), 2015年3月

ナフチル基を導入したビスホスフィン配位子を有した銅一価錯体の合成と性質  
菊池 あゆみ, 大澤 正久, 橋本 雅司

日本化学会 第95回春季年会 (船橋), 2015年3月

青色発光イリジウム錯体の発光スペクトル形状の制御と高色純度化  
室賀 雅貴, 橋本 雅司

日本化学会 第5回CSJ化学フェスタ 2015 (船堀), 2015年10月

トリアジン置換基を有する深青色発光イリジウム錯体の合成と物性  
室賀 雅貴, 橋本 雅司

光化学協会 2015年光化学討論会 (大阪), 2015年9月

## **A comprehensive search of topologically distinct local minimum structures of protonated water octamer and the classification of O-H topological types**

Dai Akasea, Hiroyuki Teramae, Misako Aida

*Chem. Phys. Lett.*, **618**, 51-56 (2015)

The rooted digraph is used to topologically distinguish the isomers of protonated water (PW) cluster. We generated many PW octamer geometries and obtained 134 topologically distinct geometries of the PW octamers at the theoretical level of MP2/aug-cc-pVDZ. The temperature-dependent population ratios of those isomers were calculated. Dominant structures of PW octamers vary according to the temperature. The O-H bonds of PW cluster were classified into 10 topological types according to the local hydrogenbonding network. The vibrational frequency of the same topological type of the O-H bond, which is transferable in different isomers, can be used as a vibrational spectral signature.

## **Vibrational–rotational spectra of $^{13}\text{C}\text{S}$ and global multi-isotopologue analysis**

Hiromichi Uehara, Kouji Horiai, and Yukihiko Sakamoto

*J. Mol. Spectrosc.* **313**, 19–39 (2015).

In total, 626 vibrational–rotational spectral lines of the  $\Delta v=1$  transitions of  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  up to band  $\nu=5-4$  have been measured with a Fourier-transform spectrometer at resolution  $0.010\text{ cm}^{-1}$ . To calibrate accurately the spectral lines, a separate observation of the vibrational-rotational bands of  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  was made with simultaneous recording of the  $\text{N}_2\text{O}$  spectrum in absorption, to serve as wavenumber standards, with dual sample cells at resolution  $0.008\text{ cm}^{-1}$ . The spectral wavenumbers of  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  in turn become calibration standards. All present vibrational–rotational spectra of  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  and  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ , the reported vibrational–rotational spectra of  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ , and  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ , and the reported rotational spectra of  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$  and  $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$  were subjected to a global multi-isotopologue analysis, which reduced them to molecular parameters in a single set. The wavenumbers of 3974 spectral lines, in total, comprising data of seven isotopologues were fitted with 22 isotopically invariant, traditional molecular parameters in a single set. As the normalized standard deviation is 1.38, the obtained fit is satisfactory. To facilitate the calculation of spectral wavenumbers, the values of the Dunham coefficients of 42  $Y_{ij}$  for each of  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$ ,



$^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{36}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{32}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{33}\text{S}$ ,  $^{14}\text{C}^{34}\text{S}$  and  $^{14}\text{C}^{36}\text{S}$ , of which the spectra of the latter five isotopologues are not yet reported, were back-calculated with uncertainties using the evaluated 22 molecular parameters. The physical significance of the conventional treatments of the adiabatic and nonadiabatic corrections for  $\Delta_{01}^{\text{C}}$  and  $\Delta_{01}^{\text{S}}$  is discussed.

本論文は Journal of Molecular Spectroscopy 誌に掲載され, "Most-read Publication Award Second Quarter of 2015" を受賞した。

受賞者: 上原博通, 堀合公威, 坂本幸博; なお, 坂本幸博氏は GCM12-06 の院生。

### **Crystal Structure of 3,3'-Ethanediylidenebis(1-ethylindoline-2-on): An Unexpected Byproduct in N-Ethylation of Isatin In Tetrahydrofuran**

M. Akita, M. Kasono, and K. Kobayashi

*X-ray Struc. Anal. Online*, **31**, 11-12(2015).

The title compound 3,3'-ethanediylidenebis(1-ethylindoline-2-one) was isolated as a byproduct through the reaction of isatin and sodium hydride with iodoethane in tetrahydrofuran. It crystallizes in the space group  $P2_1/c$  (#14) with the cell parameters  $a = 8.7451(9)\text{\AA}$ ,  $b = 15.1964(13)\text{\AA}$ ,  $c = 6.9425(6)\text{\AA}$ ,  $\beta = 113.561(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ , and  $V = 845.70(14)\text{\AA}^3$ . The 3,3'-ethanediylidenebis(indoline-2-one) core is planar, adopting an *s-trans* conformation with regard to the ethanediylidene moiety. The crystal structure is stabilized by intermolecular  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HC}$  and  $\text{N}\cdots\text{HC}$  hydrogen bonds as well as by  $\pi\cdots\pi$  interactions.

### **Crystal Structure of 2-(*p*-anilinophenyl)-2-phenylindan-1,3-dione and Its Unexpected Formation**

M. Akita, Y. Kimura, and K. Kobayashi

*X-ray Struc. Anal. Online*, **31**, 13-14(2015).

The title compound, 2-(*p*-anilinophenyl)-2-phenylindan-1,3-dione, was isolated by reacting 2-phenylindan-1,3-dione with *N,N*-diphenylhydrazine. This compound crystallizes in the monoclinic crystal system in the space group  $P2_1/n$  (#14) with the

cell parameters  $a = 9.837(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.221(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.325(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.914(15)^\circ$ ,  $Z = 4$ , and  $V = 2020.2(12) \text{ \AA}^3$ . The five-membered ring of the indan-1,3-dione core is slightly bent, forming an envelope-like conformation. The crystal structure is stabilized by the N–H··O=C hydrogen bond with a carbonyl oxygen and by the weak C–H··O=C interaction with another carbonyl oxygen.

### **Mass resolved velocity map imaging of doubly charged photofragments from C<sub>60</sub>**

Hideki Katayanagi, Koichiro Mitsuke

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 857-861 (2015)

Mass-resolved velocity map images have been measured for C<sub>60-2n</sub><sup>2+</sup> and C<sub>60-2n</sub><sup>3+</sup> ( $n \geq 1$ ) produced by photoionization of C<sub>60</sub> with synchrotron radiation. A four-element electrostatic compound lens system was substituted for a conventional three-element system. This produced excellent time resolution, i.e., good mass-to-charge resolution, and negligible overlap between neighboring cluster ions. The translational temperatures for the C<sub>60-2n</sub><sup>2+</sup> ions were estimated from their velocity-map images by assuming the Maxwell-Boltzmann distributions. Moreover, the improved resolution allowed observing a two-dimensional (2D) projection of three-dimensional velocity distribution of each fragment. The 2D projection of C<sub>58</sub><sup>2+</sup> results from convolution of a narrow velocity distribution of the C<sub>60</sub> molecular beam and a nascent isotropic profile of photodissociated C<sub>58</sub><sup>2+</sup>.

### **Application of three-coordinate copper(I) complexes with halide ligands in organic lightemitting diodes that exhibit delayed fluorescence**

M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa, and M. Yashima,

*Dalton Transactions*, **44**, 8369-8378 (2015).

A series of three-coordinate copper(I) complexes exhibit efficient bluegreen emission in the solid state at ambient temperature with peak wavelengths between 473 and 517 nm. The emission quantum yields were 0.38–0.95. Organic light-emitting devices that contained three-coordinate copper(I) complexes and exhibited TADF exhibit bright green luminescence with current efficiencies of 55.6–69.4 cd / A and maximum external quantum efficiencies of 18.6–22.5%.

色素増感太陽電池の高効率化に向けたアンカリングユニットの開発

橋本 雅司, 見附孝一郎

ケミカルエンジニアリング, **60**, 582-587 (2015).

色素増感太陽光電池 (DSSC) は, 次世代太陽光電池として注目を集めている。本研究では, 増感色素を酸化チタン電極に吸着させ, 増感色素から酸化チタン電極へ電子注入を担うアンカリングユニットの開発によって DSSC の高効率化を検討した。増感色素のアンカリングユニットで最も一般的な構造は, カルボキシル基 (安息香酸) が用いられている。このアンカリングユニットに, 構造異性体であるトロポロン, サリチルアルデヒドを導入した増感色素を合成し比較することで, アンカリングユニットの構造が光電変換効率に与える影響を検討した。サリチルアルデヒドや, トロポロンをアンカリングユニットとして持つ増感色素は, 一般的なアンカリングユニットである安息香酸誘導体にくらべ, 短絡電流が向上し, その結果, エネルギー変換効率が向上した。

---

**Annual Report**  
城西大学大学院物質科学専攻

第12巻 2016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

---

