

Vol.13 2017

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. 13

March 2017

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	13
サイエンス・ビジネス セミナー	14
海外研究渡航報告	16
2016年 業績リスト	
研究論文	20
書籍	22
その他出版物	22
学会発表	23
論文抄録	29
論文別刷	36

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。

近年, Aryl 基が縮合した 2-アザスピロン化合物は抗がん作用を示すことから, 種々の合成法が報告されている。本学薬学部の坂本らは, ベンズアニリド誘導体 **1** を出発物質としたフェノール類の酸化的脱芳香化反応において, 超原子価試薬として [ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼンを用い, 反応を検討したところ, アミド窒素上の置換基の種類によって, 環化体の収率が大きく異なることを見出した。我々はこの収率の差が出発物質である, ベンズアニリド誘導体のコンフォメーション差の由来ではないかと考え, 高次元アルゴリズムを用いてコンフォメーション解析を行い, *cis* 構造のみが反応すると考えるとうまく説明できることを示した[1]。

Ab initio 分子軌道法により, 糖鎖とカウンターイオンまで含めた DNA の二重らせん構造について, 量子化学計算を行って生体高分子としてバルク状態での DNA の電子構造を求めることは古くから検討されている。B-DNA は良く知られているように, 2 重らせん構造を持つ高分子の一種として近似できる。様々なモデルが考えられるが, 今回は最も単純なグアニン鎖とシトシン鎖について考察した[2]。

我々は, *tight-binding* 近似による, この無限鎖の *ab initio* 結晶軌道法計算を行った。ナトリウムイオンが入っているためか, 最低空(LU)バンドの値が 0 点においてマイナスとなっていることが特徴的であった。そこで 0 点における電子の有効質量を計算してみるとかなり小さくなることがわかった。ホールの質量はそれほど小さな値にはならないが, 電子による伝導が期待される。また最高被占(HO)バンドは他のバンドとかなり離れて存在しており, このことが何らかの物性と関係しているのではないかと推測される。

1) K. Hayashi, J. Takayama, M. Xuan, M. Suda, H. Teramae, T. Sakamoto, "Oxidative Dearomatic Cyclization of *N*-Substituted Benzanilide Derivatives: Conformational Effect of Amide Groups on the Reaction", *Heterocycles*, **92**(10), 1785-1786 (2016)

2) 寺前 裕之, 青木 百合子, "結晶軌道法による DNA の Hartree-Fock 計算の試み", *J. Comp. Chem. Jpn*, **15**, 219-220 (2016) (日本コンピューター化学会秋季年会 2016 年精選論文特集選出)

生命は細胞より構成されているが、その細胞は、遺伝情報に基づき作出されるタンパク質などの様々な生体分子から構成される複合系であると考えられる。当研究室では、核磁気共鳴分光法を中心とした分光学的解析手法を用いて、タンパク質の立体構造解析を行うとともに、遺伝子工学的手法により作出した人工タンパク質の機能解析を行うことで、タンパク質の構造機能相関を解明することを目的とした研究を進めている。現在は、特に、細胞による物理的環境因子（金属、温度、pHなど）のセンシングと細胞内遺伝子発現制御に関する一連のタンパク質間の情報伝達機構についてアプローチを行っている。以下に最新の研究例を紹介する。

当研究室は、平成28年度より新たに立ち上げた研究室であることから、平成28年度は1) 研究環境整備と2) 研究テーマの実施の2つの面からの成果を上げた。

1) については以下の研究環境を整備した

1-1 本学機器分析センターに既設の700MHz,FT-NMRをタンパク質構造解析研究に利用可能な状態にするために、メーカー技術者、センター教員等と共同で測定プログラムのインストール、測定パラメータの最適化を行った。

1-2 研究室内に研究対象成体（両生類、爬虫類）を飼育する設備を新規設置した。

これらの研究環境整備を行うとともに、2) については以下の成果を上げた。

2-1 重金属イオンとの結合能力を強化したメタロチオネイン様タンパク質 SmtA を細胞内で発現する形質転換藍色細菌を作出し、その重金属ストレス耐性能を非形質転換体のそれと比較した。その結果、重金属イオン濃度が低い条件下であっても、生育速度の低下が見られないなど、非形質転換体よりも重金属ストレス耐性が向上していることが観察できた。

2-2 ヒト胃ガンの発生原因となっている *Helicobacter pylori* が酸性環境下で生育するために必要な酵素を産出するために必須なNi²⁺を細胞内に蓄積する機能を持った Hpn の溶液構造解析を行うために、Hpn 単独、Hpn と GST との融合蛋白質それぞれの大腸菌内での大量発現系の作出を行い、発現条件の最適化を行った。

2-3 藍色細菌 *Anabaena variabilis* 由来の低温耐性関連タンパク質 RbpD の大腸菌大量発現系を構築するとともに、安定同位体標識 (¹⁵N or ¹³C/¹⁵N)を行った RbpD を作出し、1-1 で調製を行った 700MHz FT-NMR を用いて ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを計測することで、RbpD の立体構造解析条件を決定した。また、¹³C/¹⁵N 二重標識 RbpD を用いて HNCA などの 3次元 NMR スペクトル計測を行うことで、主鎖の帰属を進めた。

2-4 ヤエヤマサソリ由来の昆虫選択性を示す毒素 LaIT2 の立体構造解析を行うための大腸菌による大量発現系を作成し、発現条件の最適化を行った。

単一分子・粒子の発光現象に関する基礎的研究を展開している。具体的には、(1) コア型半導体量子ドットの発光特性に対する溶媒効果、(2) 単一半導体量子ドットの発光点滅現象の評価とその制御、(3) 単一分子蛍光プローブによる高分子材料の微視的構造の評価。各課題について今年度の主な研究成果を以下に要約する。

(1) 通常の量子ドットは、幅の狭い発光スペクトルを示すことが特長のひとつとして知られている。これと対照的な幅の広い白色発光スペクトルを示す量子ドットに着目している。当研究室で実績のある室温合成 CdSe コア量子ドットでは、調製直後の反応溶媒中では青色発光を示す。一方、反応を停止させるために用いる溶媒（停止溶媒）中ではスペクトルが劇的に変化して白色になる。また、別種の停止溶媒中では青色のままである。今年度、これまで実施してきた可視・紫外吸収分光、発光分光に加え、質量分析測定、反応溶媒と停止溶媒の混合時の体積変化を評価した。その結果、青色発光を示すのは量子ドット結晶の前駆体とも云うべきクラスターの可能性が高く、このクラスターが成長して白色発光を示すという理解に到達した。

(2) 単一量子ドットの発光イメージングでは、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の調製が重要である。昨年、水溶性量子ドット表面のカルボキシル基の解離平衡を制御して均一に分散した試料を得ることに成功した。しかし、一つの量子ドットを見ている証拠の発光輝点の点滅が本当に観測されているか疑問が残った。今年度、励起波長を 532 nm から 405 nm に変更し、励起光のパワー密度を～10 倍高くして、励起の効率を向上させたところ発光の点滅が観測された。さらに、量子ドットを吸着させている基板として、表面をカチオン型のアミノ基で修飾したガラス基板を用いたところ修飾なしのガラスの場合と比較して、点滅の OFF 時間が伸長する傾向が観測された。この結果は、表面の化学修飾により発光点滅を制御できることを示している。今後、点滅の制御に向けた系統的な研究の出発点となる有望な成果である。

(3) 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。昨年度、発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。この現象は、使用したガラス表面に何らかの突起構造が存在し、その構造に効率よくアミノ基を末端とするシラン化剤が結合し、結果的にアミノ基と共有結合する官能基を含む蛍光色素が結合していると推定した。この突起構造の実態は不明であるが、工業用ガラス表面の研磨に用いるコロイダルシリカ粒子の可能性もある。このような状況から、よく研磨したガラス表面にコロイダルシリカ粒子を分散させて、そこに蛍光色素を結合させるという着想を得た。その結果、シリカ粒子表面に選択的に色素が結合していることが確認された。この方法は、制御よく単一蛍光分子をガラス表面に固定する方法として有効と考えている。

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。昨年度に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戦略の骨子とそれを支えるインフラを完成させたこともあり, 今年度はこれを基盤として研究が本格化する一年となった。また, 顕微分光イメージング装置を更に発展させ, ラマン散乱分光にも対応できるようにした。

(1) フォトンアップコンバージョンのためのナノ粒子開発

太陽電池やバイオイメージングにおいて可視・赤外光のような低エネルギー光を利用する試みがあり, その中でも三重項-三重項フォトンアップコンバージョン (TTA-UC) とよばれる技術が注目されている。TTA-UC はドナーとアクセプター, 二種類の分子間におけるエネルギー移動を利用し, 低エネルギー光を高エネルギー光へと変換する。このエネルギー移動の高効率化, すなわち TTA-UC の高効率化を目指して 2 種類の色素分子を含むナノ粒子を調製した。アプローチは 2 つあり, ①高分子ナノ粒子に 2 種類の分子を閉じ込めたものを調製する方法, ②2 つの分子からなる混晶ナノ粒子を調製する方法を試みた。調製したナノ粒子は上記の顕微分光イメージング装置による評価を行い, いずれも一定の TTA-UC を達成した。今後は更なる効率の向上を目指す。

(2) タンパク質結晶を用いた金ナノ構造体形成

タンパク質結晶は巨大分子であるタンパク質が三次元構造となることで配列した細孔を持ち, その直径はタンパク質の種類に応じて 0.5~50 nm となるナノポーラス材料と捉えることができる。我々はモデルタンパク質としてニワトリ卵白由来リゾチームを使用し, その結晶を反応容器として結晶内での金ナノ物質の作製を試みた。結晶内に直径数 10 nm の球形金ナノ粒子および 1 nm 程度の発光性金ナノクラスターが形成することを確認した。タンパク質結晶をナノ反応容器とした新しい試みであると考えている。今後は結晶内における分子拡散を調べてゆく。

(3) 広域レーザー照明ラマン散乱顕微分光イメージング装置の開発

本研究室の基幹インフラである顕微分光イメージング装置は発光および光散乱などいわゆる電子分光測定に用いてきたが更に振動分光測定も可能とするように改良した。励起光を発光分光用の 405 nm からより長波長の 532 nm とし, 分光器の回折格子を高分解能のものへと交換した上で, 光学系を全面的にラマン散乱用に置き換え構築した装置の特性・信頼性を確認した。さらに未知試料の測定や固体試料のラマン分光イメージングを行った。本装置は今後, より低波数側の検出も可能となるよう改良し有機結晶の結晶相解析に用いる予定である。

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) 日本産ヒメヌマエビ属の単系統性の検討

ヒメヌマエビ属は、額角の形や歯の数などの変異が著しいためコエビ類の中でも分類が難しく、最近の分子系統解析で多系統であることが明らかとなった分類群である。mtDNA の 16S rRNA 遺伝子領域の解析の結果、日本産ヒメヌマエビ属に限っても単系統群ではないことが明らかとなった。

(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事業では、在来集団由来の種苗生産が求められている。市東部の日野川水系の 4 地点のドジョウの mtDNA の Cytochrome *b* 遺伝子領域を解析した結果、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) ND5 遺伝子領域におけるカマキリの遺伝的多様性

これまで本研究室では、カマキリの mtDNA 調節領域で約 400 個体の解析が行われたが、カマキリは変異サイト 7ヶ所、ハプロタイプ 10個と多様性が低かった。代わりに ND5 を解析したところ、48個体を解析した時点で調節領域と同数のハプロタイプ (変異サイト 13ヶ所) が見いだされたため、この遺伝子領域の解析を続ける価値があると判断した。

(4) 淡水エビ分布調査を目的とした環境 DNA 分析手法の開発

淡水エビ分布調査を簡便にするために、環境 DNA 分析手法の開発を試みた。マルチプレックス PCR を用いた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 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。

(5) 東京都の里山保全地域の生態環境調査を目的とした環境 DNA 分析手法の確立

里山保全地域の継続的モニタリングを簡便に行えるようにするため、環境 DNA 分析手法の開発を試みた。上記淡水エビに加え、希少種であるホトケドジョウ、外来種であるアメリカザリガニを対象とし、マーカーの作製と特異性の検討を行った。その結果、特異的なマーカーの作製に成功したと考えられた。

(6) COII 遺伝子領域の解析によるゲンジボタルの養殖個体と野生個体の由来

ゲンジボタルは遺伝的に 6 つの地域個体群に分けられるが、安易な町おこしや再生活動などにより遺伝的攪乱が起こっている。養殖個体と野生個体各 5 個体の COII 遺伝子領域の解析の結果、養殖 2 個体、野生 1 個体で本来の生息域とは異なる地域個体群の個体であると判定された。

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 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、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。今年度は二酸化炭素二量体(CO_2)₂ 内の振動の共鳴現象を調べるため、異なる同位体種の二量体 C^{16}O_2 – C^{18}O_2 の高分解能赤外スペクトルの測定を試みた。
- (2) van der Waals 錯体 希ガス– CS_2 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 CS_2 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あるいはナノ孔ガラス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。

1987年にTangらによってTris(8-quinolinolate)aluminum(Alq_3)を発光層材料とする有機ELが開発され、その後、1999年にはプリンストン大学と南カリフォルニア大学の研究グループによって Ir(ppy)_3 などのイリジウム錯体の燐光発光の優位性が報告されたことを契機に、錯体の発光に関する研究が注目を集めている。これまでに発光や光化学の分野で報告されている研究例の多くはRu(II)、Ir(III)などのd6かPt(II)などのd8の金属種であった。本研究室では、d-d遷移による失活を抑制することで発光量子収率を向上させるべく、d軌道が閉殻構造を取るd10金属種に着目した燐光錯体の開発とこれを用いたデバイス開発を中心的な研究テーマとしている。

最近の研究例を以下に紹介する。

d10金属種としてコスト的に優位性の高いCu(I)を用いた錯体の開発に着手している。すなわち、1価のハロゲン化銅を中心骨格とし、環境負荷が比較的小さいイソシアニドを配位子とする銅(I)イソシアニド錯体を合成し¹⁾、励起波長350nmに対して発光量子収率 $\Phi=0.009$ の発光を観測した²⁾。発光量子収率のさらなる増大を目的に、補助配位子として電子供与基であるトリフェニルホスフィンを上記錯体に導入することで、同励起波長に対して発光量子収率 $\Phi=0.130$ を得た³⁾。他方、今後のデバイス開発を目的に、アミンとアルデヒドの脱水縮合反応を用いた薄膜化検討を考慮して、アミノ基を有するピリミジンとトリアジン(メラミン)を配位子とする錯体の合成に着手した。

今後、前者については、トリフェニルホスフィンより更に強い電子供与性を有する配位子を探索することで、発光量子収率のさらなる増大を目指す予定である。後者については、発光量子収率の計測、および、アミンとアルデヒドの脱水縮合反応を用いた薄膜化の検討を実施し、その際の発光量子収率に関する知見を取得し、今後の展開に反映させる計画である。

- 1) Synthesis of Copper (I) Complex with Cu-C Bond for Photoluminescent Devices, T. Hayakawa, et. al., 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nov. 2016.
- 2) 銅(I)イソシアニド錯体の発光特性, 早川拓哉, 他, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月.
- 3) OLED用発光性銅(I)錯体の開発, 阪田知巳, 他, 第33回電気学会「センサマイクromaシンと応用システム」シンポジウム, 2016年10月.

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・長寿命の大面积 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) 昨年開発した TiO_2 ナノ粒子を分散させた高品質ペーストを用いて、変換効率 7% を超える太陽電池の作製と評価を継続している。今年は、粒径の異なる TiO_2 のナノ粒子 P90 と P25 を用いて重量% が異なるペーストを 3 種類用意し、これを導電性ガラス基板に複数回塗布し焼成することで、3 または 4 層構造の多孔質薄膜を作製した。この TiO_2 多層薄膜を色素溶液に浸漬して得られた光電変換電極は、薄膜の厚みとともに短絡電流密度が上昇した。しかし、伝導帯電子と電解液中の I_3^- 負イオンとの電荷再結合反応速度の増加に伴う開放電圧 (V_{oc}) の減少が見られたので、電解液中の 4-tert-ブチルピリジンの濃度を最適化して、 V_{oc} の改善を図った。また、紫外線照射や高密度 TiO_2 被覆などの表面処理による影響も検討した。

(2) 軽量で柔軟な透明プラスチック製の 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 TiO_2 ペーストを開発した。水と *t*-ブタノールの混合溶液に、アナターゼ型 (平均粒径 $d \sim 24 \text{ nm}$) とルチル型 ($d \sim 250 \text{ nm}$) の 2 種類の TiO_2 ナノ粒子を 1:4 の割合で加え、ペイントシェーカーで 5 時間振とうさせペーストとした。ITO-PEN 電極を用いた DSSC の η は、ガラス製 DSSC の値の約半分となった。125°C の低温焼成でも、ITO-PEN 上の 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と判断された。また、化学水浴成長法を用いて ITO-PEN 上に ZnO ナノロッドを成長させ光電変換電極とした。¹⁾ その際に、アスペクト比を高めるためのポリエチレンイミンは添加しなかった。

(3) 昨年に引き続き、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した。まず、スピコート法等で TiO_2 緻密層と TiO_2 多孔質薄膜を作製し、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層として Spiro-OMeTAD を積み上げた。その上にプラズマコート法で金薄膜を蒸着した。ペロブスカイト結晶の存在は X 線回折法で確認した。

(4) ストリークカメラと分光器から構成されるレーザー励起時間分解発光分光装置を用いて、太陽電池の光電変換電極の過渡発光を観測した。導電性ガラス基板の上に TiO_2 や ZrO_2 のナノ粒子薄膜を作製し、D-n-A 型の有機色素を吸着させたものを試料とした。得られた発光の時間減衰曲線を理論式に適合させ、一重項励起状態からの失活過程 (色素から酸化チタンへの電子注入、分子内振動再分配、内部転換など) に関する反応速度定数を決定した。

1) Y. Masuoka, S. Hanayama, T. Gomi, T. Naito, K. Mitsuke, 33rd Symp. Chem. Kinetics Dynamics (Nagoya), June 2017.

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。

最近の研究成果を以下に紹介する。

1. フェニルトリアゾールにトリアジン環を導入した配位子を有するホモレプティックな新規シクロメタル化イリジウム錯体は、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。そこで、より合成が容易なアセチルアセトン誘導体におけるトリアジン環導入の効果を評価した。アセチルアセトン誘導体はでも、トリアジン環を導入していない錯体では、0-1 ピークが明確に観測されるスペクトル形状を示し、トリアジン環を導入することで 0—1 ピークが抑制されたシングルピークのスペクトル形状を示した。半値幅は、トリアジン環を導入することで 956 cm^{-1} も狭い鋭いスペクトル形状を示した。
2. 折れ曲がり構造を持つ液晶分子の中心骨格にトロポノイドを導入した 5 環トロポノイドと対応するベンゼノイドを合成し、その液晶性の比較を行った。環構造をエステル結合で結んだ化合物の融点をトロポノイドとベンゼノイドで比較すると、融点では大きな差が見られなかったが、液晶状態から等方性液体へ転移する透明点を比較すると、トロポノイドではベンゼノイドに比べ透明点が高いことが分かった。これは、トロポノイドが有するカルボニル基による双極子モーメントが分子配列を助けているためだと推察される。また、1次元の小角X線回折測定を行い分子の集合状態について考察を行った。トロポノイドでは、スメクチック相に典型的な層構造を持つ液晶状態であると考えられた。この層間隔は 56 \AA であり、分子力場計算(MM2)から算出した分子長 (62 \AA) に比べ短かったことから、分子は層の法線に対して 56° 傾いていると考えられる。また、この液晶相は折れ曲がり構造を持つ分子が作り出す、特異な強誘電性液晶相に酷似した光学組織が観測されたことと、X線回折測定で得られた結果から、本研究で得られた液晶相は、B2相であると考えられる。

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・ π 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] 有機無機ペロブスカイト化合物の合成とそれらの薄膜作成

太陽電池の増感剤を指向して一連の有機無機ペロブスカイト化合物 $(R-NH_3)_2CuX_4$; $R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, X = Cl, Br$ の合成を行い、元素分析および粉末X線結晶構造解析により組成・構造を同定した。 $(R-NH_3)_2CuBr_4$ のアセトニトリル溶液を用い、スパインコート法によりFTO基板上に薄膜作製を試み、 $(n-PrNH_3)_2CuBr_4$ については基盤上でのペロブスカイト層の形成を確認できた。

[2] ビス(フェナントロイミダゾール)ベンゼン類のソルバトフルオロクロミズムとハロフルオロクロミズム

1,3-及び1,4-bis(phenanthroimidaol)benzene (**1** 及び **2**) の各種溶媒における吸収および蛍光スペクトルを測定した。**2** は酢酸、ジエチルアミンを溶媒としたとき顕著な蛍光スペクトルの変化がみられ、DMSO 溶液では酸・塩基の添加により可逆的に蛍光色が変化するハロフルオロクロミズムを示すことが分かった。

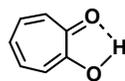
[3] 赤色蛍光を示すアセナフトイミダゾール類縁体の合成と発光特性

アセナフテンキノンを酢酸中酢酸アンモニウムと縮合させることにより得られる化合物 **3** が固体で赤色蛍光を示すことを見出し、結晶多形により蛍光挙動がことなることを示した。特に空間群 Pn をもつ板状晶は $\lambda(em)_{max} = 677$ nm, 半値幅 102 nm の非常に単色性の高い赤色蛍光を示した。また溶液でのストークスシフトは 136 nm と有機色素の中では比較的大きな値をとることがわかった。

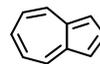
[4] チオフェン環を有する新規ビスフェナントロイミダゾールの合成と発光挙動

2,5-位にフェナントロイミダゾール環をもつ新規化合物 **4** を合成し、溶液及び結晶での発光挙動について検討をおこなった。**4** は再結晶溶媒または水を包接した結晶を与え、包接溶媒の違いにより異なる蛍光色を示した。また $4 \cdot (H_2O)_5$ の結晶は加熱により結晶水を脱離して無包接体 **4** を与え、**4** を空气中に置くことにより水分子を再吸着することが熱測定により明らかになった。またこの可逆的な水分子の脱吸着により結晶の蛍光色が可逆的に黄色 ($\lambda(em)_{max} = 549$ nm) から黄緑 ($\lambda(em)_{max} = 559$ nm) へと変化する事が分かった。

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に関する研究を行なっている。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化合物である。この特異的な構造に興味を持ち、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。



Tropolone

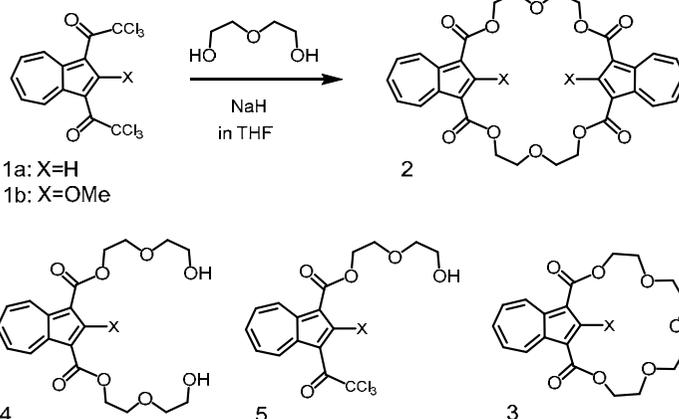


Azulene

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

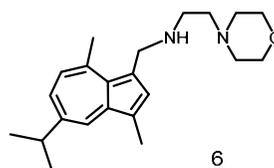


ズレノクラウンに興味を持ち、これら化合物の合成をおこなっている。

トリハロアズレン類 (1a) 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、本年度、これを応用して原料に 1b を用い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た結果、アズレノクラウン 2, 3 およびポードン 4, 5 が得られることを見出した。また、これらの金属錯体の検討もおこなった。

2) トロポンおよびアズレン類の薬理活性の研究：

今年度 10 種類の *N*-アルキルアミノアズレン類を合成し、これらがアポトーシスを誘導し、抗がん剤としての機能を示すか検討をおこなった。その結果、正常細胞 3 種と癌細胞 4 種類を用いて細胞傷害活性を測定したところ、毒性が低く、且つ腫瘍選択性が最も高いアミノアズレン類 6 が抗がん剤に適している可能性が培養細胞レベルにおいて示唆された。



6

第 12 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2016 年 2 月 22 日 (水)

会場 1-118 教室

こんどう かずき
近藤 一樹

「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」

指導教員 見附 孝一郎 教授

たかはし かつや
高橋 克弥

「色素増感太陽電池のための新規有機増感色素の開発」

指導教員 見附 孝一郎 教授

ながしま ふみのり
長島 史典

「室温合成 CdSe 量子ドットの発光特性に対する溶媒効果」

指導教員 石川 満 教授

2016 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 24 日(土)

会場 1-118 教室

1. アズレンを含むクラウンエーテルの簡便な合成
[天然物有機化学研究室]
ごとう はやと
後藤 隼
2. 共有結合を用いたガラス表面への単一蛍光分子固定法の再検討
[物質機能科学研究室]
たかはし たいへい
高橋 泰平
3. 単分子三重項-三重項消滅アップコンバージョン材料の開発
[物理有機化学研究室]
たかやま けんと
高山 憲人
4. 炭素を配位元素とする銅 (I) 錯体の発光特性
[分子集合体科学研究室]
はやかわ たくや
早川 拓弥
5. 色素増感太陽電池に用いられる酸化半導体薄膜の設計・製作と評価
[物理有機化学研究室]
ふじや たくむ
藤谷 拓夢
6. 6員キレート環を有するイリジウム錯体の合成と物性
[物理有機化学研究室]
まさい かなと
政井 奏人

平成 28 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 17 日 | 田越宏孝 | 昭和電工株式会社 機能性化学品事業部事業部長
「企業における研究開発の現場—事例を参考に—」 |
| 10 月 1 日 | 鈴木健太郎 | 神奈川大学理学部化学科客員研究員
「社会に繋がるサイエンスコミュニケーション」 |
| 10 月 8 日 | 柳川滋 | シグマ光機 (株) 営業部エリアマネージャー
「仕事は”見て盗む” のススメ」 |
| 10 月 15 日 | 鈴木伸明 | 国立研究開発法人 水産研究・教育機構
国際水産資源研究所 くらまぐろ資源部
くらまぐろ資源グループ長
「まぐろ資源の効果的管理を目指す DNA 技術」 |
| 10 月 22 日 | 大矢俊樹 | 藤井産業 (株) 執行役員, 東京支店長
「産業界から見た太陽光発電の現状」 |
| 10 月 29 日 | 高見知秀 | 工学院大学教授
「科学者にとってベンチャーとは? ~いくつかのベンチャー企業に係わった立場から~」 |
| 11 月 12 日 | 岡田伸二郎 | キヤノン株式会社 元: イメージコミュニケーション
本部部長
「会社・社会で必要になる考え方」 |
| 11 月 19 日 | 萩原 隆 | (株) ソーラーフロンティア
厚木リサーチセンター技術開発部付
「知的財産の基礎」 |

- 11月26日 薄井玲子 一般社団法人 企業研究会 CAMM 担当プロデューサー
「産業界での“実のある”異業種交流とは—CAMM フォーラムを例に」
- 12月10日 西 克也 (株) ベストシステムズ代表取締役
「科学技術計算とビジネス」
- 12月17日 長澤 浩 (株) 環境レジリエンス代表取締役社長
「企業における新規開発と研究・開発者の使命—シーズ型開発とニーズ型開発」
- 12月24日 山本軍次 住友化学(株) 国際アグロ事業部 登録部
「企業の研究開発における研究者のあり方～農業登録の現場に活かされる科学的センス～」
- 1月 21日 西澤誠治 (株)分光計測 代表取締役
「ベンチャー企業のビジネスとは」

海外研究渡航報告

情報科学部門・情報科学研究室

教授 寺前裕之

渡航先：Computational Chemistry Symposium in International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (CC Symposium in ICCMSE 2016), 17 - 20 March 2016, Metropolitan Hotel, Athens (Greece)

上記のように、CC Symposium in ICCMSE2016 が 2016 年 3 月 17 日(月)～3 月 20 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 12 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。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。

17 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 Lunch および Dinner をはさんで、21 時 00 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。

18 日は 8 時 30 分より開始し Wim C. Nieuwpoort 教授の Honorary Lecture が 10 時 50 分より行われた。口頭発表は 19 時 30 分までで、20 時 30 分よりポスター発表が行われた。

19 日は午前中が発表、午後は Excursion でコリントスへ出かけた。夜は Conference Dinner であった。

20 日は 8 時 30 分より 19 時 00 分まで発表があり、私は 17 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 16 時 30 分より務めた。以上で全てのプログラムが終了した。次回の会議は 2017 年の 4 月 21 日より 25 日まで会場をテッサロニキに移して行われる。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

情報科学部門・情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：ECAMP12 Frankfurt am Main, 12th European Conference on Atoms,
Molecules and Photons, September 5-9, 2016
Horsaalzentrum, Goethe Universitat Frankfurt am Main
Frankfurt am Main, Germany

上記のように、ECAMP12 が 2016 年 9 月 5 日(月)～9 月 9 日(金)の 5 日間にわたり
フランクフルトのゲーテ大学 (フランクフルト大学) の Horsaalzentrum にて開催され
た。この国際会議は、物理および化学における原子分子と光子に関するものであり、ど
ちらかと言えば、物理寄りである。Scientific Committee の Chair は Institut des
NanoSciences de Paris の Vernhet Dominique 教授であった。

会場となったゲーテ大学はドイツ屈指の名門大学で、教員 600 名、学生数 38,000 名
以上で学生数はドイツでは一番多い。会場はヴェストエント・キャンパスにあり、フラ
ンクフルト中央駅からは S-bahn101/102 に乗車 Hauptwache 駅で U-bahn1/2/3 へ乗り
継ぎ、大学最寄り駅の Holzhausenstrasse 駅に到着し、交通アクセスは非常に良かった。
会期期間中の近郊交通網のパスが参加者には配布された。

Plenary Lectures は基本的に 9時から 10時までの一時間で、初日は Anton Zeilinger,
2 日目は Wolfgang Ketterle, 3 日目は Christine Joblin, 4 日目は Henry Chapman,
最終日は Klaus Blaum の各氏が勤められた。

報告者は 9 月 6 日 (火) の 10 時から 12 時までのポスターセッションにて、
「Hamiltonian algorithm study of aromatic oxidative cyclization
onn-methoxy-n-prenylbenzamid」という題名で発表を行った。会場ではパンなどの軽
食とコーヒーなどの飲み物が用意されていて、気軽なディスカッションが出来る雰囲気
であった。何人かの質問を受けて議論を行った。

ウエルカムレセプションが初日の 19 時より行われた。2 日目の 18 時よりガイド付き
の City Walking Tour が行われたが、参加希望者多数のためキャンセル待ちで参加は出
来なかった。コンファレンスディナーは 4 日目の 19 時より行われた。

最終日の 15 時 30 分より Closing Ceremony が行われて、会議が終了した。

海外研究渡航報告

情報科学部門・情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：Stereodynamics 2016, November 6-11, 2016

Dr. Poe Lecture Hall, Institute of Atomic and Molecular Sciences
Academia Sinica, Taipei, Taiwan

上記のように、Stereodynamics 2016 が 2016 年 11 月 6 日(月)~11 月 11 日(水)の 4 日間にわたり台北の国立台湾大学内の Dr. Poe Lecture Hall にて開催された。今回は通算して 16 回目にあたる。この国際会議は、化学における立体動力学に関するもので、主催者の King-Chuen Lin 教授より口頭発表に招待されたため参加した。

本国際会議は 2 年ごとに世界各地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化学における立体動力学に関するものである。招待講演が 36 件、口頭発表が 12 件、ポスター発表が 70 件であった。今回は J. C. Polanyi, D. R. Herschbach, Y. T. Lee の 3 名のノーベル化学賞受賞者が Plenary Lecture のため参加された。

7 日は 8 時 20 分より開会セレモニーが行われた。9 時の R. N. Zare 教授の Plenary Lecture を皮切りに招待講演が 17 時 45 分まで行われ、18 時 30 分より 20 時 30 分までポスター発表および 19 時より 20 時まで口頭発表が行われ、1 日目は終了した。報告者はスケジュールの関係でこの日の 18 時頃から参加した。

8 日は 9 時 00 分より開始し J. C. Polanyi 教授の Honorary Lecture が 9 時 40 分まで行われた。口頭発表は 12 時 35 分までで、13 時 30 分より Excursion が行われた。

9 日は 9 時から開始し 17 時 50 分まで招待講演、7 日と同様に 18 時 30 分より 20 時 30 分までポスター発表および 19 時より 20 時まで口頭発表が行われた。報告者はこの口頭発表のセッションにて発表を行った。

10 日は 9 時より 17 時 10 分まで招待講演があり、最後の Plenary Lecture は Y. T. Lee 教授であった。この後場所を Grand Hotel (圓山大飯店) に移して Banquet が行われた。

11 日は 9 時より 12 時 35 分まで講演が行われ、その後はランチタイムでここでも議論が続いていた。これで全てのプログラムが終了した。

海外研究渡航報告

分子設計部門・物理有機化学研究室 教授 見附孝一郎

渡航先：Symposium on materials concepts for solar energy conversion and energy storage, Kasetsart University, Bangkok, Thailand

講演題名：

Spectroscopies in millisecond and subnanosecond time-domains for DSSCs with new donor- π -acceptor type organic dyes

タイ国バンコク市のカセサート大学で8月25日と26日に開かれた「太陽光エネルギー変換とエネルギー貯蔵のための物質理念に関するASEAN国際集会」に出席し基調講演を行った(出張期間：2016年8月23日～27日)。本会議は、同大学理学部の物質科学科によって主催され、太陽電池や電力貯蔵用バッテリーに用いられる無機および有機化合物の分子デザイン、合成と精製、分析と評価など幅広い分野が討議された。見附は、「有機太陽電池の高速発光分光と電気化学測定」という内容で約40分間に渡る講演を担当した。城西大学理学部で実施している研究を発表することで、聴衆に有機太陽電池に関する現状を紹介しさらに将来展望を伝えた。直前の24日と25日にはワークショップが開催され、ドイツからThomas Dittrich教授とBernhard Reinhold博士が招かれて、有機無機混成ペロブスカイト太陽電池を主題として、ペロブスカイトの基本的性質およびセル作製法と拡散長測定に関する講義がなされた。Dittrich教授はタイ国の大学院生に対して、装置や操作手順などに関する実技指導も行った。会議等の合間に、見附は理学部長のHannongbua教授と会談し、カセサート大学と城西大学との研究交流や学生交換に関する覚書締結について検討を加えた。さらに、ASEAN諸国間との共同研究に向けた議論や意見交換にも時間を割いた。

本会議への出席は、平成27-28年度学長所管研究奨励金(共同研究)の教育・研究課題「有機太陽電池の実用化と学生の実学教育を主軸とした地域産業との新連携プログラム(代表者：見附孝一郎)」の補助のもとで実施されました。森本前学長と白幡学長に厚くお礼を申し上げます。

研究論文

Laser-driven phase transitions in aqueous colloidal gold nanoparticles under high pressure: picosecond pump-probe study

Shuichi Hashimoto, Tetsuro Katayama, Kenji Setoura, Michael Strasser, Takayuki Uwada, Hiroshi Miyasaka
Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 4994-5004 (2016).

Plasmonic Nanofabrication through Optical Heating

Matthias Enders, Shinya Mukai, Takayuki Uwada, Shuichi Hashimoto
J. Phys. Chem. C, **120**, 6723-6732 (2016).

Absorption intensity changes and frequency shifts of fundamental and first overtone bands for OH stretching vibration of methanol upon methanol-pyridine complex formation in carbon tetrachloride: analysis by near-infrared/infrared spectroscopy and density functional theory calculations

Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5580-5586 (2016).

Enhancement of cytotoxicity of three apoptosis-inducing agents against human oral squamous cell carcinoma cell line by benzoxazinotropone

Yukiko Tomikoshi, Maki Nomura, Noriyuki Okudaira, Hiroshi Sakagami, Hidetsugu Wakabayashi
International Journal of In Vivo Research, **30**, 645-650 (2016).

Oxidative dearomatic cyclization of *N*-substituted benzanilide derivatives: conformational effect of amide groups on the reaction

Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Meiyun Xuan, Misaki Suda, Hiroyuki Teramae, Takeshi Sakamoto
Heterocycles, **92**(10), 1785-1786 (2016)

Practical training on adding polarization and diffuse functions to basis set for molecular orbital calculation

S. Nagaoka, H. Teramae, U. Nagashima,
Aust. J. Educ. Chem. **75**, 8-15 (2016)

Theoretical study on the structures of ethanolamine and its water complexes using the Hamiltonian algorithm

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

AIP Conference Proceedings **1702**, 090041 (2016)

Hamiltonian algorithm and its application to the aromatic oxidative cyclization on *N*-methoxy-*N*-prenylbenzamide

Hiroyuki Teramae, Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Takeshi Sakamoto

AIP Conference Proceedings **1790**, 020024 (2016)

Structural Analysis and Homology Modeling of Members of SMT-Like Operon from Thermophilic Cyanobacterium *Thermosynechococcus* *Elongatus* BP-1

Rahul Mahadev Shelake, Hidenori Hayashi, Eugene Hayato Morita

J. Proteins Proteomics **7(3)** 221-230 (2016).

Heterologous Expression of Thermolabile Proteins Enhances Thermotolerance in *Escherichia coli*

Yuya Ueda, Seiji Yamauchi, Shinsuke Fukata, Hidetoshi Okuyama,

Eugene Hayato Morita, Rahul Mahadev Shelake, Hidenori Hayashi

Advances in Microbiology **6** 602-612 (2016).

結晶軌道法による DNA の Hartree-Fock 計算の試み

寺前 裕之, 青木 百合子

J. Comp. Chem. Jpn, **15**, 219-220 (2016) (日本コンピューター化学会秋季年会 2016 年精選論文特集選出)

注) 以下の 2 件は Vol. 12 2016 未掲載分

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

J. Comp. Chem. Jpn, **14**, 209-210 (2015) 日本コンピューター化学会秋季年会 2015 年精選論文特集選出

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

J. Comp. Chem. Jpn, **14**, 213-214 (2015) 日本コンピューター化学会秋季年会 2015 年精選論文特集選出

書籍

光と生命の事典，日本光生物学協会，光と生命の事典編集委員会編，朝倉書店
2016年
石川 満 “高分解能光学顕微鏡” pp384-385.

その他出版物

ナトリウムアルコキシドとフラノン類からなる2成分オイルゲル化剤の開発
橋本 雅司
月間ファインケミカル **45**(10), 12-19 (2016).

学会発表

Polymorphism of perylene nanocrystals in polymer matrices studied by single particle spectroscopy

T. Uwada, M. Sato, M. Ishikawa

2016 年光化学討論会(東京), 2016 年 9 月

Formation of photoluminescent Au cluster encapsulated in protein assisted by UV light irradiation

T. Uwada, Y. Takenaka, K. Yoshida, M. Ishikawa

日本化学会 第 96 春季年会 (京都), 2016 年 3 月

共有結合を用いたガラス表面への蛍光単一分子固定法の再検討

高橋 泰平, 石川 満, 宇和田 貴之

2016 年光化学討論会 (東京) 2016 年 9 月

室温合成 CdSe コア量子ドットの白色発光に対する溶媒効果;ジクロロメタンの特異性

長島 史典, 宇和田 貴之, 石川 満

2016 年光化学討論会 (東京) 2016 年 9 月

埼玉県入間川水系および東京都多摩川水系を中心としたヌマエビ科の分布調査

石黒直哉, 田村直輝, 大柏愛実

日本甲殻類学会第 54 回大会 (鹿児島) 2016 年 10 月

埼玉県入間川水系における在来種ヌカエビの生息域と外来カワリヌマエビ属の侵入状況

石黒直哉, 田村直輝, 大柏愛実

DNA 鑑定学会第 9 回大会 (東京) 2016 年 11 月

淡水エビ分布状況調査を目的とした環境 DNA 分析手法の開発

石黒直哉, 飯島大智, 石田季久

日本 DNA 多型学会第 25 回学術集会 (千葉) 2016 年 12 月

福井県越前市域におけるドジョウ (*Misgurnus anguillicaudatus*) の遺伝的特性

日和佳政, 高橋将人, 藤長裕平, 石黒直哉

日本 DNA 多型学会第 25 回学術集会 (千葉) 2016 年 12 月

4,5-ジアリールキサンテンの合成と三重項 - 三重項消滅アップ・コンバージョン特性

高山 憲人, 橋本 雅司

日本化学会 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 11 月

色素増感太陽電池のための新規有機増感色素の開発

高橋 克弥, 橋本 雅司

日本化学会 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 11 月

発光性配位子として 5-アリールジピロメテンを持つイリジウム錯体の合成と物性

政井 奏人, 橋本 雅司, 小池 和英, 今野 英雄

日本化学会 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 11 月

色素増感太陽電池の高効率化に向けた新規有機増感色素の開発

高橋 克弥, 橋本 雅司

2016 年度色材研究発表会 (大阪) 2016 年 10 月

リン光性イリジウム錯体の新しい合成法

今野 英雄, 藤掛 勉, 竹下 智博, 中西 貴洋, 小池 和英, 室賀 雅貴,
橋本 雅司

第 66 回錯体化学討論会 (福岡) 2016 年 9 月

5-アリールジピロメテン配位子を有するイリジウム錯体の発光特性

政井 奏人, 橋本 雅司

2016 年光化学討論会 (東京) 2016 年 9 月

色素増感太陽電池の高効率化に向けた新規増感色素の合成と物性

高橋 克弥, 橋本 雅司

2016 年光化学討論会 (東京) 2016 年 9 月

4,5-ジアリールキサントンの合成と物性

高山 憲人, 橋本 雅司

2016年光化学討論会(東京) 2016年9月

異なる平面性を持つ新規 D- π -A 型増感色素の合成と物性

高橋 克弥, 井筒 大樹, 藤谷 拓夢, 見附 孝一郎, 橋本 雅司

日本化学会第96回春季年会(京田辺) 2016年3月

5-アリールジピロロメテンを発光性配位子として有するイリジウム錯体の合成と物性

政井 奏人, 岡田 誠一郎, 橋本 雅司

日本化学会第96回春季年会(京田辺) 2016年3月

4,5-ビス(9-フェニルアントラセン-10-イル)キサントンの合成と物性

高山 憲人, 岡田 誠一郎, 橋本 雅司

日本化学会第96回春季年会(京田辺) 2016年3月

Development of TiO₂ thin films aimed at high-efficient dye sensitized solar cells

Takumu Fujiya, Akane Saito, Koichiro Mitsuke

32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Saitama) 2016年6月

Transient photoluminescence spectroscopy of organic dyes adsorbed on thin films of metal oxide semiconductor

Koichiro Mitsuke, Yo Tatsuno, Soshi Inaba

32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Saitama) 2016年6月

Kinetics of electron injection from donor- π -acceptor type dyes to nanocrystalline metal oxide semiconductors

Takumu Fujiya, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto

32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Saitama) 2016年6月

Spectroscopies in millisecond and subnanosecond time-domains for DSSCs with new donor- π -acceptor type organic dyes

Koichiro Mitsuke

Symposium on materials concepts for solar energy conversion and energy storage, Kasetsart University (Bangkok) Invited talk 2016年8月26日

金属酸化物半導体薄膜に吸着したプッシュプル型有機色素の過渡発光分光
渡邊 晃平, 藤谷 拓夢, 見附孝一郎, 高橋 克弥, 橋本 雅司

2016年光化学討論会 (東京) 2016年9月

銅 (I) イソシアニド錯体の発光特性

早川拓哉, 谷原佑輔, 橋本雅司, 寺前裕之, 宮前博, 阪田知巳

第77回応用物理学会秋季学術講演会 (新潟) 2016年9月

OLED用発光性銅 (I) 錯体の開発

阪田知巳, 早川拓哉, 谷原佑輔, 橋本雅司, 寺前裕之, 宮前博

第33回電気学会「センサマイクロマシンと応用システム」シンポジウム (平戸, 長崎) 2016年10月

Hamiltonian algorithm and its application to the aromatic oxidative cyclization on *N*-methoxy-*N*-prenylbenzamide

Hiroyuki Teramae, Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Takeshi Sakamoto

ICCMSE2016 (Athens) Invited talk, 2016年3月

2-アザスピロ環化化合物の安定構造の理論的研究

寺前裕之, 須田岬, 林浩輔, 高山淳, 坂本武史

日本コンピュータ化学会 2016年春季年会 (東京) 2016年5月

高次元アルゴリズムによる2-アザスピロ環化化合物の安定構造の理論的研究

寺前裕之 第4回三重大学 CUTE シンポジウム (津) 招待講演 2016年6月

Hamiltonian algorithm study of aromatic oxidative cyclization on *N*-methoxy-*N*-prenylbenzamide

Hiroyuki Teramae, Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Takeshi Sakamoto

12th European Conference on Atoms, Molecules and Photons (ECAMP12) (Frankfurt) 2016年9月

2-アザスピロ環化合物の安定構造の理論的研究

寺前裕之, 林浩輔, 高山淳, 坂本武史

分子科学討論会 2016 (神戸) 2016 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, 林 浩輔, 高山淳, 坂本武史

第 39 回ケモインフォマティクス討論会 (浜松) 2016 年 9 月

拡張基底関数依存性について

平野恒夫, 長嶋雲兵, 寺前裕之, 長岡伸一

日本コンピュータ化学会 2016 年秋季年会 (島根) 2016 年 10 月

結晶軌道法による DNA の Hartree-Fock 計算の試み

寺前裕之, 青木百合子

日本コンピュータ化学会 2016 年秋季年会 (島根) 2016 年 10 月

Hamiltonian algorithm study of aromatic oxidative cyclization on 2-azaspiro ring compounds

Hiroyuki Teramae, Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Takeshi Sakamoto

Stereodynamics 2016 (Taipei) Invited talk 2016 年 11 月

アズレン環を含むクラウンエーテルの合成

後藤 隼, 若林 英嗣

日本化学会 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 10 月

Crystallography and magnetism of *p*- and *m*- (aminocarbonyl)phenyl Nitronyl Nitroxides

Takumi Tokumoto, Motoko Akita

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, Sendai, Japan, September 2016.

溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィリン配位高分子の合成とその包接挙動

花井章博, 秋田素子

第 25 回有機結晶シンポジウム (京都) 2016 年 9 月

チオフェン環を有する新規ビスフェナントロイミダゾールの合成と固相フォトフルオロクロミズム

植野啓志, 秋田素子

CSJ フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 11 月

大きなストークスシフトを有するアセナフトイミダゾール誘導体の合成と発光特性

野口佳世, 秋田素子

CSJ フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 11 月

フェナントロイミダゾール置換ベンゼン類の吸収及び蛍光スペクトルに対する溶媒効果

柳井勇人, 秋田素子

CSJ フェスタ 2016 (船堀) 2016 年 11 月

Pyridine 溶媒中の pyrrole の NH 伸縮振動の基本音・倍音の吸収強度

二見 能資, 尾崎 裕, 尾崎 幸洋

第 10 回分子科学討論会 (神戸) 2016 年 9 月

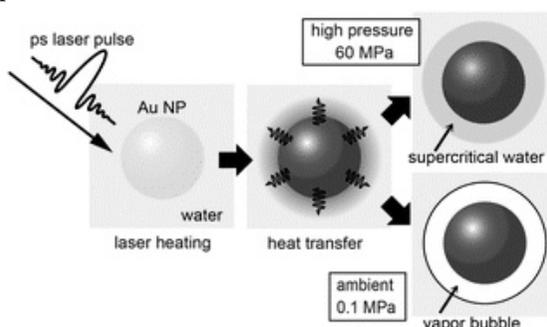
論文抄録

Laser-driven phase transitions in aqueous colloidal gold nanoparticles under high pressure: picosecond pump-probe study

Shuichi Hashimoto, Tetsuro Katayama, Kenji Setoura, Michael Strasser, Takayuki Uwada, Hiroshi Miyasaka

Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 4994-5004 (2016).

Pump-probe transient extinction spectroscopy was used to analyze 355 nm picosecond laser heating-induced phenomena in 60 nm-diameter aqueous gold nanoparticles (AuNPs) under a high pressure of 60 MPa. Kinetic spectroscopy revealed that a supercritical layer surrounding the AuNP nucleated with a lifetime of approximately 1 ns during its dynamic expansion and decay for a fluence of 19.6 mJ cm⁻². Moreover, in the post-mortem transmission electron micrographs we observed a number of fragments, a small percentage of size-reduced cores, and erupted particles among the intact particles after 60 shots, suggesting that evaporation occurred under laser illumination. The particle temperature calculation indicated that evaporation begins with a liquid droplet AuNP surrounded by a supercritical layer at temperatures below the boiling point of gold. By applying high pressure, we obtained a clear picture of the evaporation event, which was not possible at ambient pressure because bubble formation caused particle temperatures to rise uncontrollably. In this study, we shed light on the critical role of the supercritical layer formed around the AuNP under high pressure during laser-induced evaporation.



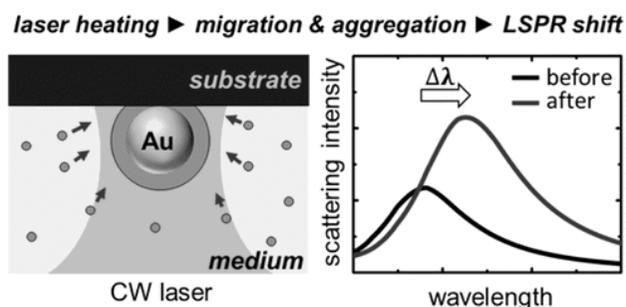
DOI: 10.1039/C5CP07395B

Plasmonic Nanofabrication through Optical Heating

Matthias Enders, Shinya Mukai, Takayuki Uwada, Shuichi Hashimoto

J. Phys. Chem. C, **120**, 6723-6732 (2016).

A temperature gradient can induce solutes to migrate from a hot to a cold region, and vice versa, in solution. This process, termed thermophoresis, has been applied to manipulate, transport, and separate various macromolecules and colloids by exploiting a microscale temperature gradient. Here we describe using a single gold nanoparticle (AuNP) as an efficient nanoscale heating source to promote thermophoresis. Moreover, on introducing a substrate with high thermal conductivity such as sapphire, a strong local temperature gradient can be shaped in the medium near the AuNP under continuous wave laser illumination. We observed molecules such as polyethylene glycol and sodium dodecyl sulfate being transported toward the AuNP and attaching to its surface, forming a gold core–organic shell structure within several tens of seconds of illumination. Spectroscopically, because of the gradual increasing encapsulation, progressive red shifts with enhanced scattering intensities were seen for the localized surface plasmon resonance bands of the AuNP with increasing cycles of illumination. Post-mortem scanning electron microscopy provided direct evidence of shell formation. Our technique is relevant to nanofabrication based upon optical heating at the nanometer scale.



DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11762

Absorption intensity changes and frequency shifts of fundamental and first overtone bands for OH stretching vibration of methanol upon methanol–pyridine complex formation in carbon tetrachloride: analysis by near-infrared/infrared spectroscopy and density functional theory calculations

Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Ozaki

Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 5580-5586 (2016).

Infrared (IR) and near infrared (NIR) spectra were measured for methanol and methanol–pyridine complex in carbon tetrachloride. Upon the formation of the methanol–pyridine complex, the frequencies of both the fundamental and first overtone bands of the OH stretching vibration shifted to lower wavenumbers, and the absorption intensity of the fundamental increased significantly, while that of the first overtone decreased markedly. By using quantum chemical calculations, we estimated the absorption intensities and frequencies of the fundamental and first overtone bands for the OH stretching vibration based on the one-dimensional Schrödinger equation. The calculated results well reproduced the experimental results. The molecular vibration potentials and dipole moment functions of the OH stretching vibration modes were compared between methanol and methanol–pyridine complex in terms of absorption intensity changes and frequency shifts. The large change in the dipole moment function was found to be the main cause for the variations in absorption intensity for the fundamental and first overtone bands.

Theoretical study on the structures of ethanolamine and its water complexes using the Hamiltonian algorithm

Hiroyuki Teramae, Yasuko Y. Maruo

AIP Conference Proceedings **1702**, 090041
(2016);doi:<http://doi.org/10.1063/1.4938849>

We try to optimize the structures of monoethanolamine (MEA), MEA dimer, MEA + two water molecules, and MEA dimer + four water molecules as the model of MEA in aqueous solutions using the Hamiltonian algorithm. We found the most stable MEA backbones are all gauche structures. The MEA in aqueous solution seems to exist as dimer or larger aggregates. As the base, the water molecule would be more important than another MEA because of the hydrogen bond networks.

Practical Training on Adding Polarization and Diffuse Functions to Basis Set for Molecular Orbital Calculation

S. Nagaoka , H. Teramae, U. Nagashima

Aust. J. Educ. Chem. **75** , 8-15 (2016)

Adding a polarization function to a basis set for a molecular orbital calculation is frequently useful for producing accurate representations of chemical bonding. Adding a diffuse function is also important when considering anions. This article explains practical training that could greatly promote intuitive understanding of the general idea of adding these functions. In the training, students draw contour plots of molecular orbitals supplemented with and without each of the polarization and diffuse functions by using Microsoft Excel and visualize the effect of each addition.

Hamiltonian algorithm and its application to the aromatic oxidative cyclization on *N*-methoxy-*N*-prenylbenzamide

Hiroyuki Teramae, Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Takeshi Sakamoto

AIP Conference Proceedings **1790**, 020024 (2016); <http://doi.org/10.1063/1.4968650>

The geometric structures of the phenoxenium cation which is a cation intermediate of 2-azaspiro ring compounds (2-azaspiro[4.5]decane) from *N*-methoxy-*N*-prenylbenzamide are studied by means of the Hamiltonian algorithm with *ab initio* molecular orbital calculations at HF/3-21G level. The geometries are further refined with MP2/6-311G** level. We tried four substituted compounds with the methyl group. Among them only one compound with two methyl groups gives a ring-closure intermediate, which agrees well with the experimental results.

Oxidative Dearomatic Cyclization of *N*-Substituted Benzanilide Derivatives: Conformational Effect of Amide Groups on the Reaction

Kousuke Hayashi, Jun Takayama, Meiyun Xuan, Misaki Suda, Hiroyuki Teramae, Takeshi Sakamoto

Heterocycles, **92**(10), 1785-1786 (2016)

The synthesis of spirooxindoles with a hypervalent iodine reagent depended on *N*-substituted benzanilide derivatives as starting materials. Reaction yields of benzanilides containing various *N*-substituents were discovered to relate to the *cis* and *trans* conformations of the amide bond by *ab initio* molecular orbital calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) and MP2/6-31G(d,p) levels, including full geometry optimizations. The relationship between the reaction and conformation of the starting material by quantum chemical calculations was applied to the formal synthesis of SR121463.

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

J. Comp. Chem. Jpn, **14**, 209-210 (2015) (日本コンピューター化学会秋季年会 2015 年精選論文特集選出)

We have studied the first excited state of *o*-hydroxybenzaldehyde with TD DFT calculations. We have attempted systematic calculations to select a proper functional to describe the correlation between the absorption and emission spectra and the Hammett's σ values. The results with XAB95 functional are considered to be near the experimental results of the emission spectra.

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

J. Comp. Chem. Jpn, **14**, 213-214 (2015) (日本コンピューター化学会秋季年会 2015 年精選論文特集選出)

The geometric structures of the phenoxenium cation which is a cation intermediate of 2-azaspiro ring compounds (2-azaspiro[4.5]decane) from *N*-methoxy-*N*-prenylbenzamide are studied by means of the Hamiltonian algorithm with ab initio molecular orbital calculations at HF/3-21G level. The geometries are further refined with MP2/6-311G** level. We tried four substituted compounds with the methyl group. Among them only one compound with two methyl groups gives a ring-closure intermediate, which agrees well with the experimental results.

結晶軌道法による DNA の Hartree-Fock 計算の試み

寺前 裕之, 青木 百合子

J. Comp. Chem. Jpn, **15**, 219-220 (2016) (日本コンピューター化学会秋季年会 2016 年精選論文特集選出)

As an attempt at the electronic structure calculations of the B-type model-DNA, (poly-(guanine) poly-(cytosine)) model polymers is performed by means of ab initio crystal orbital method adapting the screw axis-symmetry which results in great reduction of computational efforts. All sugar backbones and ions are included in the calculations. Energy band structures are calculated at 3-21G and 6-31G levels. The effective mass of hole shows a relatively large value while that of electron shows a smaller value which suggests electron conduction in the DNA backbones.

Annual Report

城西大学大学院物質科学専攻

第13巻 2017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

