

Vol.14 2018

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. 14

March 2018

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	
分子設計部門	1
情報科学研究室	
天然物有機化学研究室	
合成有機化学研究室	
有機機能化学研究室	
物質構造部門	5
分子集合体科学研究室	
機能材料分析研究室	
構造化学研究室	
物質機能部門	8
ナノ計測化学研究室	
分子フォトンクス研究室	
ナノ機能化学研究室	
生体物質科学部門	11
分子分光学研究室	
環境生命化学研究室	
生体分子生物化学研究室	
修士論文発表会	14
修士課程中間発表会	15
サイエンス・ビジネス セミナー	16
海外研究渡航報告	18
2017年 業績リスト	
研究論文	21
書籍	23
学会発表	24
論文抄録	31
論文別刷	44

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。

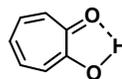
酸化ストレスは、パーキンソン病やアルツハイマー型認知症などの神経変性疾患や、虚血性脳障害の発症・進展に深く関与していることが知られている。近年、この酸化ストレスの軽減を目的として、抗酸化物質の神経保護作用が注目されている。フェルラ酸(FA)は1886年、オーストリアのBarthらによってオオウイキョウ属の *Ferula foetida* から単離・構造決定されたケイ皮酸誘導体の一つであり、比較的強い抗酸化作用を示すことが明らかになっている。本学薬学部の坂本らはFAよりも高い効果を示しかつ毒性の低いFA誘導体の探索を目的として種々の置換基を導入したFA誘導体を合成し、フリーラジカル消去能の測定を行い、消去能は大きく置換基に依存することを発見したが、どのようなメカニズムにより消去能の違いが生まれるのかは不明であった。そこで本研究では50%のDPPHフリーラジカル消去濃度(IC₅₀)を元に、FAとその誘導体のフェノール性水酸基から水素を取ったラジカルの電子状態とIC₅₀との関連性を考えた[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]。

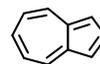
我々は、tight-binding 近似による、この無限鎖の ab initio 結晶軌道法計算を行った。ナトリウムイオンが入っているためか、最低空(LU)バンドの値が0点においてマイナスとなっていることが特徴的であった。そこで0点における電子の有効質量を計算してみるとかなり小さくなることがわかった。ホールの質量はそれほど小さな値にはならないが、電子による伝導が期待される。また最高被占(HO)バンドは他のバンドとかなり離れて存在しており、このことが何らかの物性と関係しているのではないかと推測される。

- 1) 寺前 裕之, 湯川 満, 加藤 洋介, 高山 淳, 坂本 武史, "フェルラ酸の抗酸化作用に関する理論的研究", 日本コンピュータ化学会 2017 年春季年会, 2P03.
- 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)

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

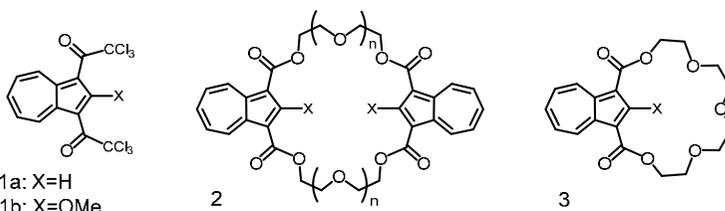


Azulene

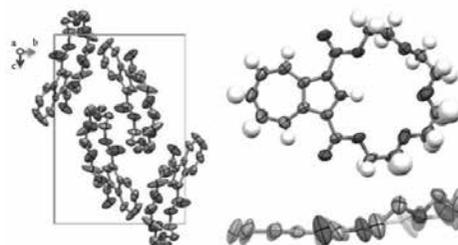
本年度の研究テーマは、

1) アズレン環を含むクラウンエーテルの合成とその性状：

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な化合物が合成され、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。



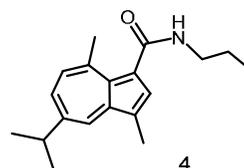
トリハロアズレン類 **1** が強塩基存在下、アルコールと反応して高収率でエステルを与えることから、本年度、これを応用して原料に **1a,b** を用いて水素化ナトリウム存在下、直鎖の異なる種々のエチレングリコールとの反応により、アズレン環を含むクラウンエーテルの合成を計画し、反応条件等を検討した結果、アズレノクラウン **2, 3** (Fig. X-ray 結果 **3a**) が得られることを見出した。また、これらの金属錯体の検討もおこなった。



トリハロアズレン類 **1** が強塩基存在下、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 **1a,b** を用いて水素化ナトリウム存在下、直鎖の異なる種々のエチレングリコールとの反応により、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** (Fig. X-ray 結果 **3a**) 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) トロポノおよびアズレン類の合成とその薬理活性の研究：

今年度 **10** 種類の *N*-アルキルアミドアズレン誘導体を合成し、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の中で特に化合物 **4** 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。



磁性、電導性、誘電性などの電子物性、電池材料や発光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 電子共役化合物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] 赤色蛍光を示す新規縮合イミダゾール類縁体の合成

昨年、アセナフトイミダゾール類縁体 **1** が固体で単色性の高い赤色蛍光を示すことを見出した。本年は **1** を π 拡張した新規化合物 **2, 3** 及び置換基を導入した **4** を設計し、アセフェナントロイミダゾール類縁体 **2a-d** を異性体の混合物として得た。各成分の単離はできていないが、化合物 **2** は溶液状態では $\lambda(\text{em})_{\text{max}} = 573 \text{ nm}$ の、固体状態では $\lambda(\text{em})_{\text{max}} = 642 \text{ nm}$ の蛍光を示すことが分かった。

[2] ラジカル電池の活物質を指向した新規ガルピノキシル類縁体の合成

トリラジカルの前駆体としてガルピノール部位でパラ二置換したジフェニルアミン **4** を合成した。**4** はアミノ基とフェノール性ヒドロキシ基をもつため、スペクトルの吸収極大波長は酸を加えることによって 503 nm から 594 nm までレッドシフトし、塩基を加えると 503 nm の吸収極大は 596 nm までレッドシフトした。この色変化は可逆的であり、ハロフルオロクロミズムを示すことがわかった。**4** のサイクリックボルタンメトリーの結果、二段階の可逆的な酸化還元波を示し、**4** の骨格が酸化還元活性であることが示された。また **4** をエーテル中 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で酸化して得られた化合物 **4'** は ESR スペクトルによりラジカルが存在することが示唆された。

[3] テトラアリアルポルフィリンを構成要素とする金属有機構造体 (MOF) の構築と新規機能開拓

5,10,15,20-tetraarylporphyrin (aryl = 4-pyridyl or phenyl) を合成し、遷移金属酢酸塩を用いたソルボサーマル法により MOF を合成した。特に 5,15-位にピリジル基を有する三種のポルフィリン **5, 6, 7** と Mn(II) の組み合わせからは (porphyrin-Mn)₆(solvent)_n の組成で *c* 軸方向に一次元チャンネル構造をもつ多孔性配位高分子が得られ、単結晶 X 線結晶構造解析により溶媒の位置、水素結合様式を含めた構造が決定された。また TG-DTA 測定の結果、昇温により包接された溶媒分子が脱離するが一次元ナノチャンネル構造は $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近まで安定に存在すること、また溶媒が脱離した (porphyrin-Mn)₆ を空気流下におくと空気中の水を吸着することがわかった。

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。

最近の研究成果を以下に紹介する。

1. クリック反応を基盤とした低分子オイルゲル化剤の開発

オイルゲル化剤は、身近な製品として利用されており、その一つに一般消費者向けに販売されている食用油固化材がある。この食用油の固化剤に代表される、低分子量の化合物によるオイルゲル化剤は、低分子材料が水素結合やクーロン力、 π - π 相互作用などの分子間力による物理的な相互作用によって油（有機溶剤）をゲル化する。

一般的なオイルゲル化剤によるゲル化機構は、有機溶媒中に分散したゲル化剤が分子間力によって分子が集合体を作る時に、ファイバーと呼ばれる細い糸状の構造体を形成し、このファイバーが寄り集まることでより太いバンドルと呼ばれる構造体を形成する。このバンドルが、溶媒全体に網状のネットワーク構造を構築し網目状構造体を形成する。最終的にはこの網目構造に溶媒分子が取り込まれ動けなくなり系全体が固化（ゲル化）する。このように、一般的なオイルゲル化剤を用いて有機溶媒をゲル化する時には、加熱の工程が必要となる。

有機溶剤と低分子ゲル化剤の多くは可燃性であるため、ゲル化の手順に必要な加熱工程が発火事故の原因となりうる。そこで、このような問題を解決するために、ゲルの調整時に加熱工程を必要としないゲル化剤が求められている。加熱工程の必要がないゲル化剤は、食用油の固化における事故防止だけでなく、海上事故による原油回収や、工業的なゲルの利用範囲の拡大などが期待できる。

我々は、ゲル化能を持たない2つの原料を有機溶媒中に溶解させた後に、触媒を加え、ゲル化能を有する化合物を系中で生成させることで、加熱工程の必要のない新規なゲル化手法の開発に成功している。

本年は、ゲル化剤分子中の糖構造に着目し、異なる保護基を有する糖構造を部分構造として含む新規ゲル化剤の合成と、そのゲル化能に関する検討を行った。糖構造のヒドロキシ基の保護基を立体的に嵩高くすることで、より広範囲の有機溶媒をゲル化できることが明らかとなった。このゲル化剤は、ジメチルスルホキシドに対して特に優れたゲル化能を有し、その最低ゲル化能度は 0.5 g/1L であった。また、このゲル化剤は、複数の溶媒に対して、チキソトロピー性を有することが明らかとなった。

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) 前年からスタートした二酸化炭素二量体(CO₂)₂ 内の振動の共鳴現象を調べた。同じ同位体種からなる二量体 (C¹⁸O₂)₂ では一方の C¹⁸O₂ の振動を励起すると共鳴により振動は他方の C¹⁸O₂ に移動し, 古典的には振動の往復現象がみられる。量子力学的には振動数シフトとして現れるので, 共鳴のない異なる同位体種の二量体 C¹⁶O₂-C¹⁸O₂ の高分解能赤外スペクトルの測定し, 振動数シフトの決定を試みた。スペクトルを測定中である。
- (2) 共鳴のある van der Waals 錯体(CO₂)₂, (N₂O)₂, (OCS)₂ の構造と振動数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, トルエンの種々のフィルタあるいはナノ孔ガラスへの吸着を小型赤外分光器や小型近赤外分光器を用いて調べ, トルエンの気相濃度を測定する方法を引き続き検討した。

1987年に米イーストマン・コダック社の Tang と Steven A. Van Slyke 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 Tris (2-phenylpyridinato) iridium(III) (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 電子配置を有する金属種、或いは、Pt(II) などの d8 電子配置を有する金属種であった。本研究室では、d-d 遷移に起因す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 2 種類の銅 (I) イソシアニド錯体を新規合成し、それぞれの結晶構造を決定したり。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導入した錯体において、すり潰しという機械的刺激を加えることによって励起波長 350 nm に対する発光の極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$ から $\lambda_{\text{max}} = 531 \text{ nm}$ へ長波長シフトする「発光性メカノクロミズム」を明らかにしたり。さらに、すり潰し処理を行った錯体に有機溶媒を数滴滴下することによって、発光の極大波長が再びすり潰し処理前の状態に戻ることを明らかにした^{2,4,5)}。

今後、発光メカニズムの詳細を明らかにすることで、発光強度をさらに増大させる分子設計指針を取得し、今後の展開に反映させる計画である。

- 1) 銅 (I) イソシアニド錯体における発光過程の検討, 早川拓哉, 他, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (横浜), 2017 年 3 月.
- 2) 銅 (I) イソシアニド錯体のソルバトクロミズム, 早川拓哉, 他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡), 2017 年 9 月.
- 3) メラミンを配位子とする発光性銅 (I) 錯体の検討, 松田久睦, 他, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (横浜), 2017 年 3 月.
- 4) 有機溶剤検知センサ利用を目指した銅 (I) 錯体のソルバトクロミズム現象, 早川拓哉, 他, 第 34 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 (広島), 2017 年 10 月.

当研究室は、フラーレン・金属内包フラーレンなどのナノカーボン系を扱った構造有機化学・有機結晶・錯体化学の研究を行っている。

当研究室の特徴としては、フラーレン及び金属内包フラーレンの合成を行えるところであり、未知のフラーレン及び金属内包フラーレンの合成・単離・構造解析をメインテーマとしている。フラーレン及び金属内包フラーレンは、それらの特異な構造を反映して、従来の炭素材料にはない優れた化学的及び物理的特性を有している。これまで、このような特性を化学修飾により制御することが盛んに検討されてきた。当研究室では、フラーレン及び金属内包フラーレンを配位子と考え、フラーレン含有金属錯体の構造・物性に興味を持っている。

2017 年は、研究室の立ち上げに伴うフラーレン生成装置の整備、フラーレンと有機 π 共役分子との相互作用に関する研究、そして金属内包フラーレンの構造解析に関する研究を行った。

最近の研究成果を以下に紹介する。

1. 5-(4-Pyridyl)-10,15,20-triphenylporphyrin を用いた C_{70} の共結晶化

La 内包フラーレン含有の抽出液からフラーレン C_{70} の単離を行い、単離した C_{70} と 5-(4-Pyridyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (pyPP) との共結晶化を行い、単結晶 X 線構造解析により、 C_{70} -pyPP 共結晶の結晶構造を明らかにした。

2. 金属内包フラーレンの単離と構造解析

当研究室では本年度から金属内包フラーレンを一から合成し単離できる環境を整えている。La 内包フラーレン含有の抽出液から最も生成量が多い $La@C_{24}(9)-C_{82}$ の単離過程を確認した。また、その異性体の $La@C_8(6)-C_{82}$ と金属原子が二つ内包された $La_2@D_{5h}(5)-C_{78}$ の単離も併せて行った。これらの構造は、 ^{13}C NMR や理論計算より報告されている。しかし、金属内包フラーレンの内包種に関する構造や位置の情報は得られないため、単結晶 X 線構造解析による構造決定が必要であった。

これらの研究は、城西大学における「平成 29-30 年度学長所管研究奨励金」の助成を受けたものである。

単一分子および単一ナノ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) コア・シェル型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 コア型量子ドットでは、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、ある溶媒中ではスペクトルが白色になり、別種の停止溶媒中では青色のままであった。今年度、反応溶媒の純度を従来よりも高純度のものを使用した試料を、可視・紫外吸収分光、発光分光を用いて評価した。その結果、青色発光は反応溶媒に含まれる不純物であることを確認した。この結果を考慮に入れて、提案している白色発光発現のメカニズムに修正を加えた。

(2) コア・シェル型単一量子ドットの発光イメージングでは、昨年度、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。この結果から観測している量子ドットが確かに 1 個であることが確認された。今年度、量子ドットをある種の高分子にドープして 405 nm 励起でパワー密度を制御して点滅の様子を調べたところ、 \sim 秒程度の OFF 時間が見られなくなり、標準的なビデオレート(36 ms)以下と推定される高速の OFF 時間が観測された。この現象は高分子に含まれる官能基の種類に依存していると推定される。さらに OFF 時間を短縮できれば上記のビデオレートで観測したとき、発光点滅しない条件を特定できることが期待される。

(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。今年度、励起光(532 nm)のパワーを増加させ(100 mW \rightarrow 500 mW)、さらに励起用光学系と基板材料を見直して背景光を大幅に低下させることにより、良好な S/N で単一分子蛍光の観測が達成された。顕微鏡の視野内に単一分子が均一に分散した試料も再現性よく作成することが可能になったので、系統的な実験を実施した。粘度感受性蛍光色素(Cy3)を用いて、ガラス転移温度 T_g が室温付近(303 K)にあるポリ酢酸ビニルの薄膜を展着した試料を用いて、単一 Cy3 分子の蛍光輝点強度の温度依存性を調べたところ、 T_g よりも高い温度領域 ($T_g < T < T_g + 30$ K)で、これまで報告例のない特異的な蛍光強度変化を発見した。

軽量で低コストの色素増感太陽電池 (DSSC) とペロブスカイト (Pv) 太陽電池は典型的なメソスコピック太陽電池であり、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、(1) 柔軟なプラスチック基板上への高効率で長寿命かつ大面積の DSSC の構築、および (2) 鉛フリーで色彩可変の Pv 太陽電池の開発という目標を掲げ、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. 粒径の異なる TiO_2 ナノ粒子 P90 と P25 を分散させた高品質ペーストを用いて、DSSC の作製と評価を継続している。3 種類のペーストを用意し、これを導電性ガラス基板に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 J_{sc} が上昇し、最近では 8% を超える η が得られている。また、電流密度・電圧 (J - V) 曲線、交流インピーダンススペクトル、等価回路の理論式を用いて内部抵抗を推定し変換効率への影響を考察した。詳しい解析によって、電解液の充填面積を考慮した直列抵抗を用いることで J - V 曲線が精度よく再現されることが分かった。
2. 昨年度、透明プラスチック基板と親和性が良く低温焼成が可能な TiO_2 ペーストが得られたので、このペーストによる製膜法および TiO_2 薄膜の保護や清浄化について検討している。ガラス製 DSSC に効果がある塩化チタン処理を施したところ、 J_{sc} と形状因子 FF は逆に低くなった。一方、薄膜に紫外線を照射することによって、塩化チタン処理だけのセルよりも J_{sc} と FF は向上した。これはオゾンによって有機物が除かれ、 TiO_2 ナノ粒子間の電子の輸送効率が向上したためである。
3. Pv 太陽電池の層構成と成膜法を検討した。まず、緻密 TiO_2 層の作製時に電気炉で高温焼成することで TiO_2 層が FTO 基板に強く結合され高効率の電子輸送が実現された。第二に、 TiO_2 懸濁液中の P90 と P25 の組成や分散剤の添加量を変えることで、多孔質 TiO_2 層の間隙率を高めて粒径 50 nm 以上の Pv 結晶が入り込んで三次元的な接合を形成できるようになった。第三に、 PbI_2 溶液の塗布後に基板を真空中に静置し溶媒を除去することで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ との反応による結晶成長を促進できた。第四に、厚み約 40 nm の金接点を真空蒸着することで Pv 結晶の破壊や劣化を防止できた。以上 4 つの改善の結果、 J_{sc} が格段に上昇し 5% を超える変換効率が得られた。
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。導電性ガラス基板上に TiO_2 や ZrO_2 のナノ粒子薄膜を作製し、D- π -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的に適合させ、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。

本研究室では、有機分子、高分子、金属など様々な材料からなるナノ発光材料を調製し、一方で顕微分光やイメージングを駆使した材料の構造・機能評価を行っている。加えて、発光分光イメージングとラマン分光イメージングを可能とするレーザー顕微鏡システムを基盤としてタンパク質結晶や分子結晶など、高次に複雑な構造を持つ物質の新規機能探索や構造形成過程の解明に取り組んでいる。以下に示すのは昨年の研究テーマの例である。

(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、その中でも二種類の分子間エネルギー移動に基づく三重項-三重項消滅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。研究室では内部でこの TTA-UC を実現するナノ粒子の開発に取り組んでいる。具体的にはマトリックスとして高分子ナノ粒子を調製し、内部に TTA-UC を発現する二種類の分子を導入する。一昨年はマトリックスとしてポリメチルメタクリレートを用いたが UC 効率は低かった。昨年度はこれをポリスチレンとし、また分子導入法を予め調製したナノ粒子を良溶媒中で膨潤させる方法をとったことで、従来になく高い効率での UC を実現するナノ粒子の調製に成功した。

(2) 多孔質材料としてのタンパク質結晶の機能解明

タンパク質の結晶はタンパク質が秩序だった三次元構造となることで配列した nm サイズの細孔を持つ、一種のナノポーラス材料である。タンパク質結晶は体積の大部分を溶媒である水分子が占め、溶媒チャンネルを通じて溶液から分子をとりこむことが可能であり、我々はこれを新規ナノ反応容器としての展開をめざしている。本研究ではニワトリ卵白由来リゾチームを使用し、結晶への蛍光色素分子導入過程および結晶と分子の相互作用を顕微蛍光分光により調べた。その結果、結晶への分子導入に要する時間および結晶内での分子の凝集は結晶フレームワークと導入分子との電荷により決まることを明らかにした。今後は導入分子の大きさと導入過程との関係を明らかにしたい。

(3) ラマン散乱顕微分光イメージング装置の分子結晶への応用

研究室では一昨年にラマン散乱分光イメージング顕微鏡を開発した。昨年度は本装置の分子結晶評価、とりわけ結晶相スクリーニングへの応用を見据えて装置の光学系を見直し、低波数領域まで測定出来るように改良した。改良した装置の特性・信頼性を確認した上で、グリシンやメフェナム酸など結晶多形を示す分子結晶の結晶相とラマン散乱スペクトルの関係性を調べ、さらにラマン散乱スペクトルの追跡測定から分子性結晶の生成過程を調べた。

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。

平成29年度は 1)教育・研究環境整備と 2)教育・研究テーマの実施の2つの面で、以下の成果を上げた

- 1-1 理学部1号館105号室に新設された理学部動物室において、両生類並びにマウスを用いた実験を行うための実験動物飼育環境を整備した。
- 1-2 新規導入したタンパク質自動精製装置を用いて、大腸菌発現系や無細胞タンパク質合成系により調製したタンパク質の高純度迅速精製システムを構築した。
- 1-3 大腸菌などの生細胞で合成困難なタンパク質を大量合成するための手法としての無細胞タンパク質合成系を立ち上げた。

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 1-1 で整備した環境下で3種類の蛍光タンパク質（GFP, RFP, BFP）に対するポリクロナール抗体を、マウスを用いて作出した。
- 2-2 細胞毒性を示すなどの原因で、生細胞で合成が困難なタンパク質の構造機能相関解析を行うための研究手法として、大腸菌抽出物を用いた無細胞タンパク質合成系を立ち上げ、複数のタンパク質についてその合成試験を行った。その結果、生きた大腸菌では合成が困難であった複数のタンパク質が、無細胞合成下では、安定的に合成できていることを確認した。
- 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用いて、安定同位体標識 (^{15}N or $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$)を行った RbpD を作出し、700MHz FT-NMR を用いて測定した複数の多次元 NMR スペクトルをもとに、主鎖の NMR シグナルの帰属を行い、RbpD の二次構造解析を進めた。
- 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に、LaIT2 のアミド末端側にタグをつけたタンパク質の大腸菌による大量発現系作成と発現条件の最適化を行った。また、発現したタンパク質をプロテアーゼで処理することで、天然状態の LaIT2 を単離できることを確認した。

主に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、分子系統的、分子集団遺伝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、環境 DNA を用いたモニタリング手法の開発などを行っている。本年度の研究例を以下に紹介する。

(1) アベサンショウウオの分布とその生息域におけるアメリカザリガニの侵入調査

アベサンショウウオは絶滅危惧種 IA 類に分類されている貴重な両生類であり、保護活動が盛んである。本種の生息域が積雪地帯であるため、モニタリングには労力や時間を要する。これを改善すべく、環境 DNA を用いた分析方法を開発し、アベサンショウウオの分布域に生息するアメリカザリガニの存在も明らかにした。

(2) ドジョウの遺伝的多様性を検出するためのマイクロサテライトマーカーの選定

水産資源の養殖事業においては、少数の種苗個体から稚魚生産を行うため、養殖集団内の遺伝的多様性が低下し、近交弱勢を引き起こす可能性がある。福井県越前市に生息するドジョウの在来集団と養殖集団について遺伝的多様性のモニタリングを行うためのマイクロサテライトマーカーの候補として 8 組を選定できた。

(3) ND5 遺伝子領域におけるカマキリの遺伝的多様性

前年度に引き続き ND5 を解析したところ、変異サイトは調節領域より多く見つかったが、調節領域同様、全国に同一ハプロタイプが分布する傾向が見られた。

(4) LAMP 法を用いた淡水エビ在来種—外来種群判別法の分析手法の開発

前年度にマルチプレックス PCR を用いた淡水エビ在来種—外来種群判別法を開発したが、より簡易かつ迅速な方法として LAMP 法を用いた判別法を確立した。

(5) 環境 DNA にも有効なスナヤツメ隠蔽種判別法の確立

最も原始的な脊椎動物の一群に属するスナヤツメは、アロザイム解析により高度に遺伝的分化を遂げた隠蔽種（北方種と南方種）が存在している。環境 DNA 分析用のスナヤツメの隠蔽種の判別法を確立できたので、それを用いて埼玉県で採集された 8 個体は全て北方種であると判定された。県内 3 ヶ所で採水したサンプルからは、南方種の存在も示唆された。これらの地点では更なる調査を行っていく必要がある。

(6) 環境 DNA の保存、濾過、抽出方法の検討

環境 DNA を用いたゲンジボタルの地域個体群の判別を行うにあたり、現地で採集しからの保存方法、濾過方法、更には DNA 抽出方法に至るまで、簡易かつコストパフォーマンスの良い方法を選択する必要がある。これまでに報告されている様々な環境 DNA 研究手法を組み合わせることにより、ゲンジボタルを対象にする場合に適した方法を確立することができた。

魚類の卵膜および孵化時にそれを分解する孵化酵素に関する研究に、今年度は以下のテーマで取り組んだ。

(1) 古代魚ポリプテルスの卵膜構成要素と硬化機構の解明

卵膜を構成する *zona pellucida* (ZP)タンパク質は、哺乳類から魚類まで脊椎動物共通のタンパク質である。しかし、ZP タンパク質は配列の相同性によりいくつかのグループに分類されており、卵膜の主な構成要素になっているものは、哺乳類では ZPA, ZPB, ZPC 両生類では ZPA, ZPB, ZPC, ZPAX 真骨魚類では ZPB, ZPC がなど生物種によって異なる。そこで進化的に真骨魚類と両生類の間に位置する下位条鰭類（古代魚）のポリプテルスについて、卵膜の構成要素および受精後の卵膜の形態変化機構を調べた。その結果、卵膜は ZPA, ZPB, ZPC, ZPAX により構成されており、受精後の形態変化には *ovastacin* という酵素が関わっていることが示唆された。このことから、ポリプテルスの卵膜は真骨魚類より両生類に近いことが明らかとなった。

(2) 重複遺伝子の機能の違いに関与するアミノ酸残基の同定

孵化酵素は真骨魚類の進化過程で遺伝子重複により 1 種類から 2 種類に増えたことが知られている。2つの酵素は共通祖先から生じ、アミノ酸で約 55%の相同性があるにもかかわらず、基質特異性が全く異なる。2つの酵素の度のアミノ酸の違いが機能の違いに関与しているのかを解析した。メダカの 2 種類の孵化酵素遺伝子に様々なアミノ酸置換が導入されるようにクローニングし、大腸菌を用いた発現系で様々な組み換えタンパク質を作成した。その結果、活性部位から比較的はなれた場所に位置する 4 残基を疎水性アミノ酸に置換することで、昨日の変化が引き起こされることが示唆された。

(3) ゼブラフィッシュの *Facto in germline alpha* (*figla*)遺伝子の機能の解析

Figla はマウスにおいて ZP 遺伝子の転写因子としていられている。真骨魚類のゲノムにも *figla* 遺伝子は存在するがその機能が明らかになっていない。CRISPR Cas9 法によって *figla* ノックアウトゼブラフィッシュを作成したところ、ノックアウトは全てオスになることが明らかとなった。ゼブラフィッシュは孵化後 20 日ごろまではオスメスともに卵巣様構造をもち、その後メスになる個体はさらに卵巣が発達し、オスになる個体ではアポトーシスにより卵巣様構造が消滅して代わりに精巣が形成される。このことから、ゼブラフィッシュにおいて *figla* は卵巣への分解に関与している遺伝子であることが示唆された。

第 12 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2018 年 2 月 22 日 (金)

会場 1-118 教室

ごとう はやと
後藤 隼

「アズレン環を含む新規クラウンエーテルの合成と性状」

指導教員 若林 英嗣 教授

たかひし たいへい
高橋 泰平

「蛍光単一分子プローブによる高分子のガラス転移温度近傍における構造変化の観測」

指導教員 石川 満 教授

たかやま けんと
高山 憲人

「4,5-ジアルキルキサンテンの合成と物性」

指導教員 橋本 雅司 准教授

はやかわ たくや
早川 拓弥

「銅 (I) イソシアニド錯体の合成と可逆的発光特性」

指導教員 阪田 知巳 教授

ふじや たくむ
藤谷 拓夢

「色素増感太陽電池における酸化チタン薄膜の設計と製作」

指導教員 見附 孝一郎 教授

まさい かなと
政井 奏人

「6員キレート環を有するイリジウム錯体の合成と物性」

指導教員 橋本 雅司 准教授

2017年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表会

2017年12月26日(火)

会場 1-118 教室

1. 色素増感太陽電池の酸化チタン薄膜設計—反射層の違いによる発電効率の比較
[分子フォトンクス研究室]
いぬづか たくや
犬塚 拓哉
2. アズレンアミド誘導体の合成とその薬理活性
[天然物有機化学研究室]
さいとう しょうへい
齋藤 昇平
3. ゲンジボタルの地域個体群判別手法の確立
～実用性の高い環境 DNA 抽出法の検討～
[環境生命化学研究室]
さいとう たつや
齋藤 達也
4. 藍色細菌 *Anabaena variabilis* 由来低温耐性関連タンパク質 RbpD の構造解析
に向けた主鎖の NMR シグナルの帰属
[分子分光学研究室]
たなか ゆうき
田中 邑樹
5. ヤエヤマサソリ由来ペプチド毒素 LaIT2 の溶液構造研究のための大腸菌
大量発現系構築
[分子分光学研究室]
たむら まいき
田村 真生
6. 酸化亜鉛ナノロッドを用いた色素増感太陽電池の電気化学的評価
[分子フォトンクス研究室]
ますおか ゆうた
増岡 優太
7. 酸化物半導体ナノ粒子表面に吸着した有機色素分子の過渡発光分光
[分子フォトンクス研究室]
わたなべ こうへい
渡邊 晃平
8. カルボキシル基を有する 2-アリールフェナントロイミダゾールの合成・構造と
固体発光特性
[合成有機化学研究室]
のぐち かよ
野口 佳世

平成 29 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 16 日 田越 宏孝 昭和電工(株) 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—」
- 9 月 30 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」
- 10 月 7 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 14 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～」
- 10 月 21 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」
- 11 月 4 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 11 日 岡田伸二郎 キヤノン(株)(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 18 日 萩原 隆(株)昭和シェル石油 研究開発部知的財産課
「知的財産の基礎」
- 11 月 25 日 田村真理子 神奈川大学非常勤講師 (元未来科学館サイエンスコミュニケーター)
「高校教師から科学コミュニケーターへ」
- 12 月 2 日 山下 明(株) NTT ファシリティーズ総合研究所エネルギー技術本部バッテリー技術部課長, EHS&S 研究センター上級研究員
「情報通信を支える蓄電池」
- 12 月 9 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 16 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 くらまぐろ生物グループ グループ長
「まぐろ資源の効果的管理を目指す DNA 技術」

- 1月 20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」
- 1月 27日 礒山 翔 全薬工業(株) 研究開発センター創薬研究部
薬理研究室
「製薬メーカーにおける研究職の役割」

海外研究渡航報告

分子設計部門・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 2017),
22 - 24 April 2017 at The Met Hotel, Thessaloniki (Greece)

講演題名 : An Attempt at Ab Initio Crystal Orbital Calculation of Electronic
Structure of B-type Model-DNA

上記のように、CC Symposium in ICCMSE2017 が 2017 年 4 月 22 日(金)~4 月 25 日(火)の 4 日間にわたりテッサロニキのメツホテルにて開催された。講義の都合もあり、そのうちの 3 日間に参加した。3 日目の午後に帰国の途についた。今回は通算して 13 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 50 分 2 件、Special Lecture が 1 時間 1 件、Keynote Lecture が 40 分 2 件、招待講演が 25 分で 112 件、ポスター発表は 8 件あった。

22 日は 8 時 50 分より開会セレモニーが行われた。9 時 30 分の Josef Paldus 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、22 時 30 分まで行われ、その途中、21 時 30 分より 22 時 30 分までポスター発表が行われ、1 日目は終了した。報告者はこの日の 16 時 50 分からのセッションで招待講演を行った。

23 日は J.-P Malrieu 教授の Keynote Lecture が 8 時 30 分より開始し、Cleanthes A. Nicolaidis 教授の Honorary Lecture が 10 時 35 分より行われた。口頭発表は 19 時 20 分まで行われた。

24 日は午前中が発表、午後は Excursion で夜は Conference Dinner であったが報告者は午前中の発表を聴講した後に、帰国の途についた。次回の会議は 2018 年の 3 月 14 日より 17 日まで会場は同じテッサロニキで行われる。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

分子設計部門・情報科学研究室 教授 寺前裕之

渡航先：11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017)
27 August - 1 September 2017 at The Gasteig Cultural Center, Munich, Germany

講演題名：Ab initio crystal orbital calculation of electronic structure of B-type model-DNA

渡航先：11th European Conference on Theoretical and Computational Chemistry (EUCCO-TCC 2017)

3 - 7 September 2017 at Institute for Catalan Studies, Barcelona, Spain

講演題名：Ab initio calculations on polymononucleotide and poly-di- nucleotides as model of B-type DNA polymers

WATOC 2017 が 2017 年 8 月 27 日(日)～9 月 1 日(金)の 6 日間にわたりミュンヘンのガスタイク文化センターにて開催された。今回は通算して 11 回目にあたる。この国際会議は、理論・計算科学に関する会議の中で最も大規模なものである。参加者はおよそ 1500 人におよび、12 の全体講演、215 の招待講演、136 の口頭発表、920 のポスター発表が行われた。朝 9 時から夜の 22 時まで発表が行われ、口頭発表については全体講演以外は 6 パラレルセッションで発表が行われた。WATOC としては最大規模であった。

報告者は、8 月 28 日の 20 時より 22 時まで Poster Session 1 においてポスター発表を行った。次回は 2020 年 8 月 16 日～21 日にカナダのバンクーバーで開催される予定になっている。

WATOC から引き続き、関連会議として一日置いて 3 日よりスペインのバルセロナにおいて開催された EUCCO-TCC2017 に参加した。スペインでは理論化学研究は意外にも盛んに行われている。WATOC と比較すれば小規模な会議であった。European Association of Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) が主催で Carles Bo 教授が Chair を務められた。会議は隔年でヨーロッパ各地で開催されてきている。

全体講演が 10 件、口頭発表が 32 件、ポスター発表が 85 件行われた。報告者は 9 月 5 日のポスターセッションで発表を行った。

海外研究渡航報告

物質構造部門・構造化学研究室 助教 鈴木 光明

渡航先: The 2nd International Symposium on NanoCarbon (ISNC2017), 23 – 27

June 2017, International Academic Exchange Center, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan (China).

講演題名 : Structural analysis of non-IPR endohedral metallofullerenes (Invited Speaker)

The 2nd International Symposium on NanoCarbon (ISNC2017)が2017年6月23日(金)~6月27日(火)の5日間にわたり中国の華中科技大学内 International Academic Exchange Center にて開催された。この国際会議は、現在世界で注目されているナノカーボン材料に関するシンポジウムである。ナノカーボン材料のアプリケーション、ナノテクノロジー、エネルギー材料、光電子機能材料などについての発表があった。鈴木は、「non-IPR 金属内包フラーレンの構造解析」という講演題名で招待講演（口頭 20分）を行った。講演では、non-IPR 金属内包フラーレンの構造解析について2つの例（ $\text{La}_2@C_{76}$, $\text{Sc}_2@C_{66}$ ）を示し、金属内包フラーレンの構造解析において、単結晶 X 線構造解析が重要性について強調してきた。また、この学会の参加者と自分自身の研究につながる意見交換を行うことができた。何人かの中国人研究者と共同研究についても検討・議論してきた。オーガナイザーの Xing Lu 教授は学生時代から知っており、研究室を見学させて頂いた。高額機器などの数や研究スペースの広さに圧倒され、最近の中国の研究における勢いを肌感覚で感じる事ができた。

参考文献 :

1. M. Suzuki, N. Mizorogi, T. Yang, F. Uhlik, Z. Slanina, X. Zhao, M. Yamada, Y. Maeda, T. Hasegawa, S. Nagase, X. Lu, T. Akasaka, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17125–17130.
2. M. Yamada, H. Kurihara, M. Suzuki, J. D. Guo, M. Waelchli, M. M. Olmstead, A. L. Balch, S. Nagase, Y. Maeda, T. Hasegawa, X. Lu, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7611–7614.

研究論文

Photoluminescence properties of TADF-emitting three-coordinate silver(I) halide complexes with diphosphine ligands: a comparison study with copper(I) complexes

Masahisa Osawa, Masashi Hashimoto, Isao Kawata, Mikio Hoshino
Dalton Trans., **46**, 12446-12455 (2017).

A novel mechanism of “metal gel-shift” by histidine-rich Ni²⁺-binding Hpn protein from Helicobacter pylori strain SS1

Shelake, R. M., Ito Y., Matsumoto J., Morita, E. H., Hayashi H.
PLoS ONE **12**(2), e0172182, February (2017).

Rapid and effective isolation of candidate sequences for development of microsatellite markers in 30 fish species facilitated by kit-based target capturing and massively multiplexed parallel sequencing

Takeshima, H., N. Muto, Y. Sakai, N. Ishiguro, K. Iguchi, S. Ishikawa, M. Nishida

Conservation Genetics Resources, **9**, 479-490 (2017).

DOI: [10.1007/s12686-017-0699-z](https://doi.org/10.1007/s12686-017-0699-z).

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, 藤長裕平, 高橋将人, 石黒直哉

DNA 多型, **25**, 30-35 (2017)

淡水エビ分布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

DNA 多型, **25**, 85-87 (2017)

An Attempt at Ab Initio Crystal Orbital Calculation of Electronic Structure of B-type Model-DNA

Hiroyuki Teramae, Yuriko Aoki

AIP Conference Proceedings, **1906**, 030023 (2017).

<https://doi.org/10.1063/1.5012302>

Comparison of Egg Envelope Thickness in Teleosts and its Relationship to the Sites of ZP Protein Synthesis

Kaori Sano, Mari Kawaguchi, Keita Katano, Kenji Tomita, Mayu Inokuchi, Tatsuki Nagasawa, Junya Hiroi, Toyoji Kaneko, Takashi Kitagawa, Takafumi Fujimoto, Katsutoshi Arai, Masaru Tanaka, Shigeki Yasumasu. *J Exp Zool B Mol Dev Evol.* **28**, 240-258 (2017).

Fibroblast growth factor signaling is required for early somatic gonad development in zebrafish

Dena M. Leerberg, Kaori Sano, Bruce W. Draper
PLoS Genet. **13(9)**, e1006993 (2017).

Temperature Dependence of Anisotropic Transient Conductivity of a $\text{La@C}_{2v}\text{-C}_{82}(\text{Ad})$ Crystal

Michio Yamada, Satoru Sato, Wookjin Choi, Shu Seki, Tsuneyuki Abe, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka, *Chem. Lett.* **46**, 973–975 (2017).

Adamantylidene Addition to $\text{M}_3\text{N@I}_h\text{-C}_{80}$ (M=Sc, Lu) and $\text{Sc}_3\text{N@D}_{5h}\text{-C}_{80}$: Synthesis and Crystallographic Characterization of the [5,6]-Open and [6,6]-Open Adducts

Michio Yamada, Tsuneyuki Abe, Chiharu Saito, Toshiki Yamazaki, Satoru Sato, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina, Filip Uhlík, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Yongfu Lian, Xing Lu, Marilyn M Olmstead, Alan L Balch, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka
Chem. Eur. J. **23**, 6552–6561 (2017).

Size-dependent optical properties of grana inside chloroplast of plant cells

Takayuki Uwada, Ling-Ting Huang, Ping-Yu Hee, Anwer Usman, Hiroshi Masuhara

J. Phys. Chem. B, **121**, 915-922 (2017).

Preparation and micropatterning of gold nanoparticles by femtosecond laser-induced optical breakdown

Takayuki Uwada, Shun-Fa Wang, Tsung-Han Liu, Hiroshi Masuhara

J. Photochem. Photobiol. A, **346**, 6723-6732 (2017).

Localized phase separation of thermoresponsive polymers induced by plasmonic heating

Issei Aibara, Jun-ichi Chikazawa, Takayuki Uwada, Shuichi Hashimoto

J. Phys. Chem. C, **121**, 22496-22507 (2017).

Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye-based molecules on anatase TiO₂ surface for dye-sensitized solar cell applications

Pongthep Prajongtat, Songwut Suramitr, Somkiat Nokbin, Koichi Nakajima,

Koichiro Mitsuke, Supa Hannongbua

J. Mol. Graph. Model., **76**, 551-561 (2017).

書籍

Plant-microbe-metal Interactions: Basics, Recent Advances and Future Trends

Shelake R. M., Waghunde R. R., Morita E. H., Hayashi, H.

Plant Microbiome: Stress Response ed Egamberdieva D. and Ahmad P. (Springer Nature Singapore Pte Ltd.) pp283-305 (2017).

学会発表

An Attempt at Ab Initio Crystal Orbital Calculation of Electronic Structure of B-type model-DNA

Hiroyuki Teramae, Yuriko Aoki

ICCMSE2017, CC Symposium (7) Biology (Invited) (Thessaloniki, Greece)

2017年4月

フェルラ酸の抗酸化作用に関する理論的研究

寺前裕之, 湯川満, 加藤洋介, 高山淳, 坂本武史

日本コンピュータ化学会 2017年春季年会 (東京) 2017年6月

Ab initio crystal orbital calculation of electronic structure of B-type model-DNA

Hiroyuki Teramae, Yuriko Aoki

11th Toriennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017) (Munich) 2017年8月

Ab initio calculations on polymononucleotide and polydinucleotides as model of B-type DNA polymers.

Hiroyuki Teramae, Yuriko Aoki

11th European Conference on Theoretical and Computational Chemistry (EUCCO-TCC 2017) (Barcelona) 2017年9月

モデル DNA の Hartree-Fock 計算

寺前 裕之, 青木 百合子

分子科学討論会 2017 (仙台) 2017年9月

DNA の電子状態計算

寺前 裕之, 青木 百合子

日本コンピュータ化学会 2017年秋季年会 (熊本) 2017年10月

フェルラ酸の抗酸化作用に関する理論的研究

寺前 裕之, 加藤 洋介, 高山 淳, 坂本 武史

第40回ケモインフォマティクス討論会 (山口) 2017年10月

アズレン類を含むクラウンエーテルの簡便な合成

後藤 隼, 岩井 恭平, 若林 英嗣

日本化学会第 97 回春季年会 (横浜) 2017 年 3 月

アズレン環を含む新規クラウンエーテルの合成と性状

後藤 隼, 若林 英嗣

2017 年光化学討論会 (仙台) 2017 年 10 月

トリハロアセチル基を導入したアズレン類を用いた新規クラウンエーテルの簡便な合成と性状

後藤 隼, 若林 英嗣

日本化学会 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 (東京) 2017 年 10 月

銅 (I) イソシアニド錯体における発光過程の検討

早川拓哉, 橋本雅司, 寺前裕之, 阪田知巳

第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (横浜) 2017 年 3 月

メラミンを配位子とする発光性 Cu(I)錯体の検討

松田久睦, 谷原佑輔, 島田康弘, 早川拓弥, 阪田知巳

第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (横浜) 2017 年 3 月

銅 (I) イソシアニド錯体のソルバトクロミズム

早川拓哉, 南山知花, 阪田知巳

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡) 2017 年 9 月

有機溶剤検知センサ利用を目指した銅 (I) 錯体のソルバトクロミズム現象

早川拓哉, 南山知花, 阪田知巳

第 34 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 (広島)
2017 年 10 月

室温合成 CdSe 量子ドットの発光の反応溶媒および停止溶媒依存性

石川 満, 長島 史典, 保泉 光秀, 新谷 凌平, 宇和田 貴之

2017 年光化学討論会 (仙台) 2017 年 9 月

共有結合を用いた透明基板表面への蛍光単一分子の固定法とその評価

高橋 泰平, 林 雄一郎, 宇和田 貴之, 石川 満

2017年光化学討論会 (仙台) 2017年9月

ナノ多孔質材料・ナノ反応場としてのタンパク質結晶の光学顕微鏡観察

宇和田 貴之, 鈴木 千加, 高橋 郁也, 石川 満

2017年光化学討論会 (仙台) 2017年9月

高分子マトリックス中の単一ペリレンナノ粒子の発光分光

宇和田 貴之, 佐藤 美波, 石川 満

日本化学会 第97春季年会 (横浜) 2017年3月

2-アリールフェナントロイミダゾール類の合成, 構造と発光特性

上水流 了, 宇和田 貴之, 秋田 素子

CSJ フェスタ 2017 (東京) 2017年10月

ガルビノール部位でパラ二置換したジフェニルアミンの合成とハロフルオロクロミズム

大出 勝也, 秋田 素子

第11回有機 π 電子系シンポジウム (秩父・埼玉) 2017年12月

ソルボサーマル法による金属ポルフィリン超分子の合成と構造決定

安達 裕紀, 鈴木 光明, 秋田 素子

第11回有機 π 電子系シンポジウム (秩父・埼玉) 2017年12月

5,15-ジ(4-ピリジル)-10,20-ジアリールポルフィリンを構成要素とする多孔性配位高分子の合成

宮本 佳哉, 秋田 素子

第11回有機 π 電子系シンポジウム (秩父・埼玉) 2017年12月

水素結合形成とNH伸縮振動の倍音の吸収強度に関する考察

二見 能資, 尾崎 裕, 尾崎 幸洋

平成29年度日本分光学会年次講演会 (東京) 2017年5月

水素結合形成とOH伸縮振動の倍音の吸収強度に関する考察

二見 能資, 尾崎 裕, 尾崎 幸洋

分子科学討論会 (仙台) 2017 年 9 月

Structural analysis of non-IPR endohedral metallofullerenes (Invited Speaker)

Mitsuaki Suzuki, Takeshi Akasaka

The 2nd International Symposium on NanoCarbon (ISNC2017) (Wuhan)
2017 年 6 月

Effect of Initial Degree of Functionalization of Alkylated Single-Walled Carbon Nanotubes on Their Thermal Stability and Photoluminescence Properties

Yutaka Maeda, Yuya Takehana, Jing-Shuang Dang, Mitsuaki Suzuki, Michio Yamada, Shigeru Nagase

The 53th Fullerene-Nanotube-Graphene General Symposium (Kyoto) 2017 年 9 月

Competitive elimination and decomposition reaction of oxidized single-walled carbon nanotubes depending on the degree of functionalization

Yutaka Maeda, Erika Sone, Akane Nishino, Yuri Amagai, Wei-Wei Wang, Michio Yamada, Mitsuaki Suzuki, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Toshiya Okazaki, Shigeru Nagase

The 52th Fullerene-Nanotube-Graphene General Symposium (Tokyo) 2017 年 3 月.

環境 DNA による淡水エビ分布調査を目的とした在来種－外来種群判別 Multiplex PCR 法の確立

石黒 直哉, 石田 季久, 飯島 大智

日本陸水学会第 82 回大会 (秋田) 2017 年 9 月

環境 DNA による淡水エビ分布調査を目的とした在来種－外来種群簡易判別法の開発

石黒 直哉, 石田 季久, 大塚 美優

DNA 鑑定学会第 10 回大会 (東京) 2017 年 11 月

mtDNA 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地域個体群の判定

齊藤 達也, 加藤 太一郎, 石黒 直哉

日本 DNA 多型学会第 26 回学術集会 (東京) 2017 年 11 月

ロウソクギンポ *Rhabdoblennius nitidus* の孵化におけるオスのアシスト

佐野 香織, 横山 莉沙, 竹垣 毅, 川口 眞理

2017 年日本魚類学会 (函館) 2017 年 8 月

孵化酵素遺伝子の新規機能獲得機構

佐野 香織, 原島 捺美, 今井 慶介, 出羽 哲理, 川口 眞理, 安増 茂樹

日本動物学会 (富山) 2017 年 9 月

メダカ卵巣で発現する ZP 遺伝子の機能解析

西野 良英, 安増 茂樹, 川口 眞理, 佐野 香織

日本動物学会 (富山) 2017 年 9 月

卵膜遺伝子の進化～古代魚からメダカまで～

佐野 香織

ユニークな少数派実験動物を扱う若手が最先端アプローチを勉強する会 (岡崎), 2017 年 8 月

Syntheses of ZnO nanorods on glass or flexible substrates utilized for manufacturing dye-sensitized solar cells

Yuta Masuoka, Shinnosuke Hanayama, Tomoki Gomi, Tomotaka Naito, Koichiro Mitsuke

33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Nagoya) 2017 年 6 月

Design and construction of multilayer TiO₂ thin films used for photovoltaic electrodes

Takumu Fujiya, Takuya Inuzuka, Koichiro Mitsuke

33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Nagoya) 2017 年 6 月

Transient emission spectroscopy of the D- π -A type organic dyes adsorbed on metal oxide semiconductor nanoparticles

Kouhei Watanabe, Akira Yoshida, Yo Tatsuno, Koichiro Mitsuke, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto

33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Nagoya) 2017 年 6 月

Physicochemical studies for the heavy-metal stress response in cyanobacterium, *Synechococcus* sp. PCC 7942.

Eugene Hayato Morita, Shelake Rahul Mahadev, Kaneko Aibara, Hidenori Hayashi (Invited talk)

5th International Symposium in Plant Signaling and Behavior (Matsue) 2017 年 6 月

Structural studies for small heat shock protein Orf7.5 in cyanobacterium *Synechococcus elongatus* PCC 7942.

Eugene Hayato Morita, Nagayuki Omiya, Natsuko Ishikawa, Hitoshi Nakamoto, Hidenori Hayashi.

5th International Symposium in Plant Signaling and Behavior (Matsue) 2017 年 6 月

Structural studies of the cyanobacterial RNA-binding protein, RbpD, from *Anabaena variabilis*.

Yuuki Tanaka, Naoki Sato, Hidenori Hayashi, Eugene Hayato Morita

5th International Symposium in Plant Signaling and Behavior (Matsue) 2017 年 6 月

藍色細菌由来の低分子量熱ショックタンパク質 Orf7.5 の構造機能相関

森田 勇人, 大宮 永行, 石川 奈都子, 田中 直樹, 林 秀則, 仲本 準

第 56 回 NMR 討論会 (東京) 2017 年 11 月

藍色細菌 *Anabaena variabilis* 由来 RNA 結合タンパク質 RbpD の構造機能相関解析

田中 邑樹, 佐藤 直樹, 林 秀則, 森田 勇人

第 56 回 NMR 討論会 (東京) 2017 年 11 月

ヤエヤマサソリ由来毒素 LaIT2 の構造機能相関解析

田村真生, 十一浩典, 宮下正弘, 宮川恒, 森田勇人

第 56 回 NMR 討論会 (東京) 2017 年 11 月

金属酸化物半導体に吸着した D- π -A 型色素分子の過渡発光分光

渡邊 晃平, 高柳 康平, 吉田 輝, 見附 孝一郎, 高橋 克弥, 橋本 雅司

2017 年光化学討論会 (仙台) 2017 年 9 月

酸化亜鉛ナノロッドによる色素増感太陽電池のインピーダンス解析

増岡 優太, 渡井 綾平, 見附 孝一郎

第 11 回分子科学討論会 (仙台) 2017 年 9 月

色素増感太陽電池の陽極における光触媒粉末を用いた光反射層の作製と評価

犬塚 拓哉, 藤谷 拓夢, 見附 孝一郎

第 11 回分子科学討論会 (仙台) 2017 年 9 月

論文抄録

Photoluminescence properties of TADF-emitting three-coordinate silver(I) halide complexes with diphosphine ligands: a comparison study with copper(I) complexes

Masahisa Osawa, Masashi Hashimoto, Isao Kawata and Mikio Hoshino

Dalton Trans., **46**, 12446-12455 (2017).

Synthesis of silver(I) bromide complexes with diphosphine ligands LMe, LEt, and LiPr are described. Crystals of complex [(LMe)AgBr]₂, prepared from LMe and AgBr, showed a tetrahedral bimetallic structure. LEt and LiPr, with bulkier substituents than those of LMe, reacted with AgBr to give crystalline three-coordinate complexes (LEt)AgBr and (LiPr)AgBr. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies demonstrated that [(LMe)AgBr]₂ dissociates in solution to yield a monomeric three-coordinate complex (LMe)AgBr.

DOI: 10.1039/c7dt02460f

Comparison of Egg Envelope Thickness in Teleosts and its Relationship to the Sites of ZP Protein Synthesis.

Kaori Sano, Mari Kawaguchi, Keita Katano, Kenji Tomita, Mayu Inokuchi, Tatsuki Nagasawa, Junya Hiroi, Toyoji Kaneko, Takashi Kitagawa, Takafumi Fujimoto, Katsutoshi Arai, Masaru Tanaka, Shigeki Yasumasu.

J Exp Zool B Mol Dev Evol. **28**, 240-258. (2017)

The teleost egg envelope generally consists of a thin outer layer and a thick inner layer. The inner layer of the Pacific herring egg envelope is further divided into distinct inner layers I and II. In our previous study, we cloned four ZP proteins (HgZPBa, HgZPBb, HgZPCa, and HgZPCb) from Pacific herring, two of which (HgZPBa and HgZPCa) were synthesized in the liver and two (HgZPBb and HgZPCb) in the ovary. In this study, we raised antibodies against these four proteins to identify their locations using immunohistochemistry. Our results suggest that inner layer I is constructed primarily of HgZPBa and Ca, whereas inner layer II consists primarily of HgZPBa. HgZPBb and Cb were minor components of the envelope. Therefore, the egg envelope of Pacific herring is primarily composed of liver-synthesized ZP proteins. A comparison of the thickness of the fertilized egg envelopes of 55 species suggested that egg envelopes derived from liver-synthesized ZP proteins tended to be thicker in demersal eggs than those in pelagic eggs, whereas egg envelopes derived from ovarian-synthesized ZP proteins had no such tendency. Our comparison suggests that the pre-hatching period of an egg with a thick egg envelope is longer than that of an egg with a thin egg envelope. We hypothesized that acquisition of liver-synthesized ZP proteins during evolution conferred the ability to develop a thick egg envelope, which allowed species with demersal eggs to adapt to mechanical stress in the pre-hatching environment by thickening the egg envelope, while pelagic egg envelopes have remained thin.

DOI: 10.1002/jez.b.22729.

Fibroblast growth factor signaling is required for early somatic gonad development in zebrafish.

Dena M. Leerberg, [Kaori Sano](#), Bruce W. Draper

PLoS Genet. **13(9)**:e1006993.

The vertebrate gonad consists of germ cells (the gamete lineage) and somatic cells. The somatic gonad has established roles in regulating the development of germ cells, as well as supplying the gonad and the rest of the body with hormones. Therefore, a defective somatic gonad often results in infertility and/or disorders of sexual development. Despite the distinct importance of the somatic gonad, little is known about the patterning it undergoes during early gonadogenesis and the genes required for this process. We have discovered that a mutation in the zebrafish Fibroblast growth factor (Fgf) ligand, *fgf24*, results in a reduction of germ cells during larval development, at a time that precedes sexual differentiation. We show that *fgf24* is expressed in a subset of early somatic gonad cells that form an epithelial layer, which in turn surrounds a population of mesenchymal somatic gonad cells that are in direct contact with the germ cells. Furthermore, based on gene expression analysis, we find that the differentiation of the mesenchymal somatic gonad cells into functional cell types is dependent on Fgf24 signaling. Consequently, the somatic gonad of *fgf24* mutants is unable to support germ cell proliferation and development during larval and early juvenile stages, and most *fgf24* mutants are sterile as adults.

DOI: [10.1371/journal.pgen.1006993](https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1006993).

Temperature Dependence of Anisotropic Transient Conductivity of a La@C_{2v}-C₈₂(Ad) Crystal

Michio Yamada, Satoru Sato, Wookjin Choi, Shu Seki, Tsuneyuki Abe, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka

Chem. Lett. **2017**, *46*, 973–975.

The temperature dependence of the anisotropic transient conductivity of a La@C_{2v}-C₈₂(Ad) crystal was investigated using flash-photolysis time-resolved microwave conductivity (FP-TRMC) measurements. Results showed that the transient conductivity along the c-axis of the single-crystal increased as the temperature decreased, proving that electron transport can be described by the electronic band-conduction model instead of the electron-hopping model.

DOI: 10.1246/cl.170279

Adamantylidene Addition to $M_3N@I_h-C_{80}$ (M=Sc, Lu) and $Sc_3N@D_{5h}-C_{80}$: Synthesis and Crystallographic Characterization of the [5,6]-Open and [6,6]-Open Adducts

Michio Yamada, Tsuneyuki Abe, Chiharu Saito, Toshiki Yamazaki, Satoru Sato, Naomi Mizorogi, Zdenek Slanina, Filip Uhlík, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Yongfu Lian, Xing Lu, Marilyn M Olmstead, Alan L Balch, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka

Chem. Eur. J. **2017**, *23*, 6552–6561.

Additions of adamantylidene (Ad) to $M_3N@I_h-C_{80}$ (M = Sc, Lu) and $Sc_3N@D_{5h}-C_{80}$ have been accomplished by photochemical reactions with 2-adamantyl-2,3'-[3H]-diazirine (1). In $M_3N@I_h-C_{80}$, the addition led to rupture of the [6,6]- or [5,6]-bonds of the I_h-C_{80} cage, forming the [6,6]-open fulleroid as the major isomer and the [5,6]-open fulleroid as the minor isomer. In $Sc_3N@D_{5h}-C_{80}$, the addition also proceeded regioselectively to yield three major isomeric Ad mono-adducts, despite the fact that there are nine types of C–C bonds in the $D_{5h}-C_{80}$ cage. The molecular structures of the seven Ad mono-adducts, including the positions of the encaged trimetallic nitride clusters, have been unambiguously determined through single-crystal XRD analyses. Furthermore, results have shown that stepwise addition of Ad to $Lu_3N@I_h-C_{80}$ affords several Ad bis-adducts, two of which have been isolated and characterized. The X-ray structure of one bis-adduct clearly revealed that the second Ad addition took place at a [6,6]-bond close to an endohedral metal atom. Theoretical calculations have also been performed to rationalize the regioselectivity.

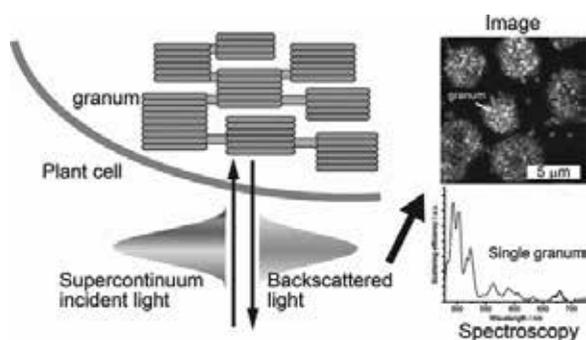
DOI: 10.1002/chem.201700049

Size-dependent optical properties of grana inside chloroplast of plant cells

Takayuki Uwada, Ling-Ting Huang, Ping-Yu Hee, Anwer Usman, and Hiroshi Masuhara

J. Phys. Chem. B, **121**, 915-922 (2017).

Well-packed thylakoids known as grana are one of the major functional sites for photosynthesis in algae and plants. Their highly ordered structures can be considered as a few hundred nanometer-sized particles having distinct scattering cross sections from other various macromolecular organizations inside plant cells. With this background we show that elastic light scattering imaging and microspectroscopy is an important tool for investigating structure and organization of grana inside a single chloroplast in plant cells. We have demonstrated this noninvasive method to identify the distribution of grana in intact fresh leaf of robust and rapidly growing *Egaria densa*, which is also known as *Anachris* and among the most popular aquarium plants. The scattering efficiency spectra of their individual grana fairly resemble cooperative absorption spectra of porphyrins and carotenoids. We found that the electronic structure of the stacked thylakoids shows granum size-dependence, indicating that size of grana is one of the critical parameters in the regulation of the photochemical functions in the thylakoid.



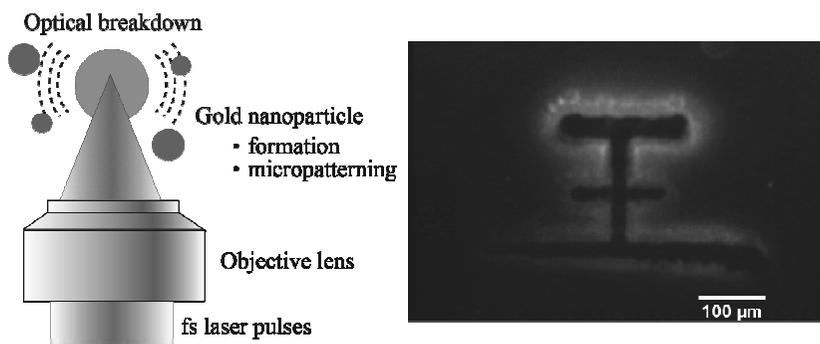
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10204

Preparation and micropatterning of gold nanoparticles by femtosecond laser-induced optical breakdown

Takayuki Uwada, Shun-Fa Wang, Tsung-Han Liu, Hiroshi Masuhara

J. Photochem. Photobiol. A, **346**, 6723-6732 (2017).

We fabricated gold nanoparticles (NPs) via a femtosecond (fs) laser-induced cavitation bubbling. By introducing intense fs laser pulses into H_{AuCl}₄ aqueous solution containing 1-propanol, optical breakdown and the following cavitation bubble generation occurred at the focus through multiphoton absorption of water, resulting in the formation of gold nanoparticles (Au NPs). Intermediate species such as radicals and solvated electrons produced upon the bubbling contribute to gold ion reduction, while direct ionization of Au-chloride complex, photothermal decomposition and direct optical decomposition are excluded as possible mechanisms. Utilizing the fs laser-induced bubbling we demonstrate in-situ micropatterning of Au NPs on a substrate from the same H_{AuCl}₄ aqueous solution containing 1-propanol.



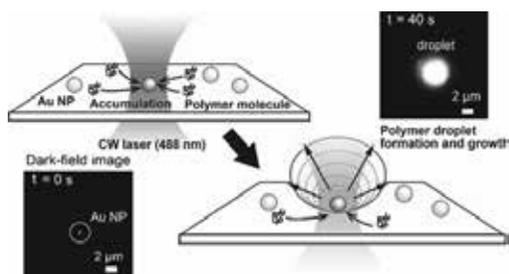
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.05.051

Localized phase separation of thermoresponsive polymers induced by plasmonic heating

Issei Aibara, Jun-ichi Chikazawa, Takayuki Uwada, Shuichi Hashimoto

J. Phys. Chem. C, **121**, 22496-22507 (2017).

Optical excitation-induced heating of a single gold nanoparticle potentially offers a high-temperature field confined to the immediate neighborhood of the particle. In this study, we applied darkfield microscopy imaging and Rayleigh scattering spectroscopy to pursue phase separation of aqueous thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) and poly(vinyl methyl ether) adjacent to a gold nanoparticle that was heated by continuous wave laser illumination. Gold nanoparticles were supported on transparent substrates of glass or sapphire. From the imaging study, we observed that a 1–10 μm microdroplet covering the nanoparticle formed and grew in time scales of seconds to a few tens of seconds. The growth was triggered by the illumination, and the droplet collapsed when the laser was blocked. At the same time, we observed scattering spectral changes characterized by a progressive redshift in the localized surface plasmon resonance (LSPR) band and an increasing scattering intensity in the region of wavelengths shorter than the LSPR band with increasing laser intensity. The scattering spectral changes were interpreted by the encapsulation of the nanoparticle by a polymer-rich droplet with increasing sizes. The present study revealed that thermoresponsive polymers were attracted to a hot gold nanoparticle and formed a microdroplet under illumination with a wavelength near the LSPR. Our findings demonstrate the potential of plasmonic heating to manipulate polymer migration and accumulation, which may find applications in protein crystallization.



DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07187

An Attempt at Ab Initio Crystal Orbital Calculation of Electronic Structure of B-type Model-DNA

Hiroyuki Teramae, Yuriko Aoki

AIP Conference Proceedings **1906**, 030023 (2017)

As an attempts at the electronic structure calculations of the B-type model-DNA, (poly-(guanine) poly-(cytosine)) double helix including sodium atoms as counter cation, hereafter referred as (poly-(dG)poly-(dC)), double helix model polymer is performed by means of *ab initio* Hartree-Fock crystal orbital method adapting the screw axissymmetry 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. It is significant that the bottom of the lowest conduction band at the Γ point of the first Brillouin zone has almost zero energy value. The effective masses of the hole and electron at the Γ point is 13.7 and 9.53. Both values are relatively large, therefore, the band conductions are expected not to be effective in this model-DNA backbone.

<https://doi.org/10.1063/1.5012302>

Rapid and effective isolation of candidate sequences for development of microsatellite markers in 30 fish species facilitated by kit-based target capturing and massively multiplexed parallel sequencing

Takeshima, H., N. Muto, Y. Sakai, N. Ishiguro, K. Iguchi, S. Ishikawa, M. Nishida
Conservation Genetics Resources **9**, 479 (2017)

Recent advances in next-generation sequencing (NGS) technology have accelerated the development of microsatellite markers for wildlife conservation genetics. Although the discovery of microsatellite-containing sequences based on NGS is more efficient with sequencing of a microsatellite-enriched library than with wholegenome shotgun sequencing, the process of constructing a microsatellite-enriched library is somewhat complicated. Therefore, many researchers prefer to use external services for the microsatellite-enrichment, which requires more time. To facilitate the rapid and effective development of novel microsatellite markers, we attempted to simplify the process of constructing a microsatellite-enriched library for multiplexed parallel sequencing. To capture microsatellite-containing sequences, we applied an easy-to-use commercially available kit for the hybridization and wash steps. After preparing shotgun libraries of 30 fish species for NGS, we captured microsatellite-containing DNA fragments directly from the shotgun libraries by using the commercially available kit. Next, three runs of multiplexed parallel sequencing were conducted on the 454 GS Junior platform. The resulting sequences for each species included high proportions of microsatellite-containing sequences (from 46 to 79%). Thus, sufficient numbers of primer sets, ranging from 1029 to 6606, were effectively designed for each species. Microsatellite capture and sequencing were completed in about a week, so the time required was substantially reduced. To validate the effectiveness of our strategy, we screened 44 potential primer sets designed for ayu (*Plecoglossus altivelis*). The results of polymorphisms revealed that allelic variability at 23 markers will be useful for studying population structure. These results prove the effectiveness of our improved approach for microsatellite marker development.

DOI: [10.1007/s12686-017-0699-z](https://doi.org/10.1007/s12686-017-0699-z)

Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye-based molecules on anatase TiO₂ surface for dye-sensitized solar cell applications

Pongthep Prajongtat, Songwut Suramitr, Somkiat Nokbin, Koichi Nakajima,
Koichiro Mitsuke, Supa Hannongbua

J. Mol. Graph. Model., **76**, 551-561 (2017)

Structural and electronic properties of eight isolated azo dyes (Ar–N=N–Ar', where Ar and Ar' denote the aryl groups containing benzene and naphthalene skeletons, respectively) were investigated by density functional theory (DFT) based on the B3LYP/6-31G(d,p) and TD-B3LYP/6-311G(d,p) methods. The effect of methanol solvent on the structural and electronic properties of the azo dyes was elucidated by employing a polarizable continuum model (PCM). Then, the azo dyes adsorbed onto the anatase TiO₂ (101) slab surface through a carboxyl group. The geometries and electronic structures of the adsorption complexes were determined using periodic DFT based on the PWC/DNP method. The calculated adsorption energies indicate that the adsorbed dyes preferentially take configuration of the bidentate bridging rather than chelating or monodentate ester-type geometries. Furthermore, the azo compounds having two carboxyl groups are coordinated to the TiO₂ surface more preferentially through the carboxyl group connecting to the benzene skeleton than through that connecting to the naphthalene skeleton. The dihedral angles (Φ_{B-N}) between the benzene- and naphthalene-skeleton moieties are smaller than 10° for the adsorbed azo compounds containing one carboxyl group. In contrast, $\Phi_{B-N} > 30^\circ$ are obtained for the adsorbed azo compounds containing two carboxyl groups. The almost planar conformations of the former appear to strengthen both π -electrons conjugation and electronic coupling between low-lying unoccupied molecular orbitals of the azo dyes and the conduction band of TiO₂. On the other hand, such coupling is very weak for the latter, leading to a shift of the Fermi level of TiO₂ in the lower-energy direction. The obtained results are useful to design and synthesize novel azo-dye-based molecules that give rise to higher photovoltaic performances of the dye-sensitized solar cells.

DOI: 10.1016/j.jmglm.2017.06.002

A novel mechanism of “metal gel-shift” by histidine-rich Ni²⁺-binding Hpn protein from Helicobacter pylori strain SS1

Shelake, R. M., Ito Y., Matsumoto J., Morita, E. H., Hayashi H.

PLoS ONE **12(2)**: e0172182, (2017)

Sodium dodecyl sulphate-polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) is a universally used method for determining approximate molecular weight (MW) in protein research. Migration of protein that does not correlate with formula MW, termed "gel shifting" appears to be common for histidine-rich proteins but not yet studied in detail. We investigated "gel shifting" in Ni²⁺-binding histidine-rich Hpn protein cloned from Helicobacter pylori strain SS1. Our data demonstrate two important factors determining "gel shifting" of Hpn, polyacrylamide-gel concentration and metal binding. Higher polyacrylamide-gel concentrations resulted in faster Hpn migration. Irrespective of polyacrylamide-gel concentration, preserved Hpn-Ni²⁺ complex migrated faster (3-4 kDa) than apo-Hpn, phenomenon termed "metal gel-shift" demonstrating an intimate link between Ni²⁺ binding and "gel shifting". To examine this discrepancy, eluted samples from corresponding spots on SDS-gel were analyzed by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS). The MW of all samples was the same (6945.66±0.34 Da) and identical to formula MW with or without added mass of Ni²⁺. MALDI-TOF-MS of Ni²⁺-treated Hpn revealed that monomer bound up to six Ni²⁺ ions non-cooperatively, and equilibrium between protein-metal species was reliant on Ni²⁺ availability. This corroborates with gradually increased heterogeneity of apo-Hpn band followed by compact "metal-gel shift" band on SDS-PAGE. In view of presented data metal-binding and "metal-gel shift" models are discussed.

DOI: [10.1371/journal.pone.0172182](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172182)

Plant-microbe-metal Interactions: Basics, Recent Advances and Future Trends

Shelake R. M., Waghunde R. R., Morita E. H., Hayashi, H.

Plant Microbiome: Stress Response ed Egamberdieva D. and Ahmad P. (Springer Nature Singapore Pte Ltd.) pp283-305, (2017)

All organisms require metal ions to complete their life cycle. Excess or shortage of essential metal ions is toxic to plants. Also, some heavy metals are toxic at all concentrations and hinder the functioning of plants. Therefore, plants including microbes have evolved metal homeostatic machineries to tackle toxic levels of metals inside the cell. Since a long time, scientists have investigated metal homeostasis mechanisms in plants. In last few decades, anthropogenic activities together with natural catastrophic events have increased the bioavailable concentration of heavy metals in the biosphere. Heavy metals are persistent in nature and cannot be biodegraded. Thus, heavy-metal pollution is becoming a threat to environment, agriculture, and human health. The microbes are the most sensitive creature to metal stress than the rest of soil fauna. Some plant-microbe interactions are beneficial under stress induced by heavy metal thereby enhancing uptake, translocation, distribution, and detoxification by either or both the partners, i.e., plant or microbe. The rapid progress in the research about the molecular and physiological mechanisms of plant-associated microbes is helping us to understand the factors influencing plant-microbe-metal interactions under heavy-metal stress. In this chapter, we have summarized various aspects and recent updates of three major interactions, i.e., plant-metal, plant-microbe, and plant-microbe-metal interactions. Further, we have assessed recent updates in beneficial plant-microbe interactions and their application in the management of metal-induced abiotic stress in plants.

DOI: [10.1007/978-981-10-5514-0_13](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5514-0_13)

Annual Report

城西大学大学院物質科学専攻

第14巻 2018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

