

Vol.16 2020

---

# 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. 16

March 2020

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	
固体物性化学研究室	
生体物質科学部門	12
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	15
修士課程中間発表会	16
サイエンスビジネス セミナー	17
海外研究渡航報告	19
大学院生海外研究渡航報告	27
2019年 業績リスト	
研究論文	30
書籍	33
特許出願	33
学会発表	34
論文抄録	40



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。今年度からは機械学習の手法も加えて分子の性質や、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。

本年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。本研究では50%のDPPHフリーラジカル消去濃度(IC<sub>50</sub>)を、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分子軌道エネルギーのみを用いて機械学習を行うことで予測出来ることを示した[1]。

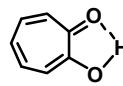
フェルラ酸以外については、BZP系抗不安薬の抗痙攣性の強さ、また抗HIV薬であるADAMSのEC<sub>50</sub>値について分子軌道エネルギーのみで予測が行えることを示すことができた。

以上のように薬の効き目のような複雑な過程について予測できるのであるから、より簡単な物性についても予測可能かもしれないという考えにより、テストケースとして、2原子分子の核間距離および主に異核2原子分子の双極子モーメントについても分子軌道エネルギーによる機械学習を行ったところ予測可能であることを発見した。ただしこれは対象とする分子が数少ないため、学習および予測に多くの点を取ることができなかった。

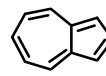
そこで、さらに分子の基本的な物性である、融点、沸点、エントロピーなどについても分子軌道エネルギーのみによる機械学習を試みたところ、やはり予測可能であることを発見したため、多くの分子について計算を行っているところである。

[1] 寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史, "分子軌道計算と機械学習によるフェルラ酸の抗酸化作用の研究", *J. Comp. Chem. Jpn.*, **18**(5), 211-213 (2019); <https://doi.org/10.2477/jccj.2019-0034> (日本コンピュータ化学会秋季年会 2019 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

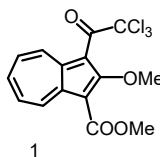


Azulene

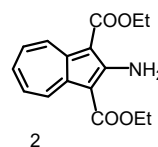
本年の研究テーマは、

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 **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、

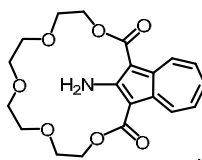


1

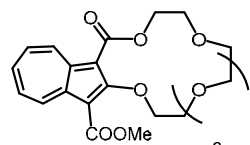


2

また C-2 位のメトキシ基が容易に反応することから、本年、これを応用して原料 **1** を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類との反応により、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 **3** (Fig. X-ray) が好収率で得られた。また、活性トロポノイドから容易に誘導されるジエチル 2-アミノアズレン-1,3-ジカルボン酸 **2** との同様の反応において 2 位にアミノ基を有するアズレノクラウン **4** が得られることを見出した。これらの金属錯体の検討もおこなった。



4



3

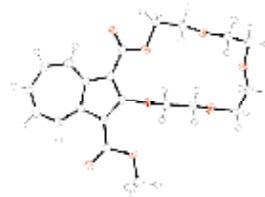
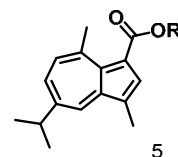


Fig.

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: アズレン類は、抗炎症・抗菌作用等の薬理活性を示すものが知られており、様々な医薬品として幅広く利用されていることから、当研究室ではアズレン類の抗炎症、抗腫瘍作用等について調べている。本年、トリクロロアセチル-4,6,8-トリメチルアズレンを原料とし、各種アミン類との反応を詳細に検討することにより、アズレンアミド誘導体を合成した。また、昨年得られた 15 種類のアズレンカルボン酸エステル誘導体 **5** を薬理作用を見る目的で、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。



5

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・ $\pi$ 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。本年は以下の研究を行った。

[1] 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した多孔性配位高分子の合成と溶媒分子の吸脱着挙動

5,15 位に 4-ピリジル基を有する 5,10,15,20-tetraarylporphyrin 4 種と酢酸マンガンの四水和物を用いたソルボサーマル法により  $(\text{porphyrin-Mn})_n(\text{solvent})_n$  の組成をもつ多孔性配位高分子を合成し、空孔に包接された溶媒分子の吸脱着について検討した。空孔内部にピリジル基またはフェニル基が向く多孔性配位高分子 (**1-Mn** · EtOH · 2H<sub>2</sub>O, **2-Mn** · 3H<sub>2</sub>O, **3-Mn** · H<sub>2</sub>O) は、10,20-位に 4 ピリジル基、3-ピリジル基またはフェニル基を持つポルフィリンと酢酸マンガンの四水和物を用いたソルボサーマル法により合成できた。これらの空孔内部の溶媒は約 70 °C で脱離すること、多孔性配位高分子の骨格は約 350 °C まで安定であることが熱測定により分かった。特に、空孔内部にピリジル基が向く **1-Mn**, **2-Mn** では昇温によって包接溶媒が脱離し、空気流下に置くことにより空気中の水分子を再吸着することが明らかになった。一方、空孔内側にフェニル基の向いた **3-Mn** では水分子の再吸着は起こらなかった。この違いはホスト格子と水分子の水素結合の有無に起因すると考えられる。一方、空孔内部にヒドロキシル基の向く多孔性配位高分子は、5,15-dipyridyl-10,20-di(4-hydroxyphenyl)-porphyrin を用いた直接的なソルボサーマル合成では得られず、ヒドロキシ基をアセトキシ基として保護したポルフィリン **4** をソルボサーマル合成条件下で脱保護し、Mn イオンと錯形成させることにより、単結晶 (**4-Mn** · 4H<sub>2</sub>O) を得ることに成功した。

[2] チエノチオフェン環を有するビスフェナントロイミダゾール類の包接および発光挙動

硫黄原子の向きの異なる 2 種のチエノ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 **5,6** を合成し、溶液および結晶での発光挙動を検討した。合計 4 種の包接体結晶の構造解析に成功し、蛍光顕微分光測定を行った。**5** · DMF<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O と **5** · EtOH<sub>2</sub> では同じ黄色発光 ( $\lambda_{\text{max}}$  641,646 nm) を示すが強度は後者の方が約 10 倍高く、**6** · DMF<sub>2</sub> は青色発光 ( $\lambda_{\text{max}}$  449 nm)、**6** · DMF<sub>2</sub> は緑色発光 ( $\lambda_{\text{max}}$  549 nm) と異なる発光色を示した。これらの結果より、同じ分子でも結晶構造の違いにより発光挙動が異なる新しい系を 2 組見つけることができた。



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。

本年の研究成果を以下に紹介する。

#### 1. ヒュスゲン環化反応と物性

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、 $\pi$ - $\pi$ 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室温下で溶解させた後に、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、加熱工程を必要としない新規なゲル化手法の開発に成功している。

本年は、アジド基をもつ糖構造と、長鎖アルコキシ鎖のクリック反応をトリガーした加熱工程を必要としないゲル化手法に関する研究を進めた。糖構造中のアミド結合の有無や、糖とアジド基の間にアルキレン基を導入することで、原料系と生成系の反応溶媒に対する溶解度をコントロールし、より優れたゲル化条件の探索を行った。アルキレン基を導入した糖を用いると、ゲル化能が低下した。これは生成系の溶解性が高くなりすぎたためと考えている。一方、アミド結合をエステル結合に置き換えたゲル化剤では、ゲル化能を維持したまま、原料系の溶解性が向上し、より短時間で溶媒をゲル化できる材料を見出した。

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) 昨年に続き，これまでに測定された van der Waals 錯体のスペクトル中に見出された三量体のピークの解析を行った。このピークの吸収波数から三量体のバンドオリジンを求めたところ，三量体  $\text{CO}_2\text{-Rg}_2$  ( $\text{Rg}=\text{Kr}, \text{Xe}$ ) 中の  $\text{CO}_2$  の反対称伸縮振動のバンドオリジンの  $\text{CO}_2$  単量体のバンドオリジンからの変化（シフト）は，二量体  $\text{CO}_2\text{-Rg}$  中の  $\text{CO}_2$  のバンドオリジンのシフトの 2 倍よりも小さいことがわかった。三量体  $\text{CO}_2\text{-Rg}_2$  錯体中の  $\text{CO}_2\text{-Rg}$  部分の構造は二量体と全く同じであることから，この小さくなる原因は三量体中の三体力の効果であると結論できる。三体力の効果の割合は  $\text{CO}_2\text{-Kr}_2$  と  $\text{CO}_2\text{-Xe}_2$  でほとんど等しく，報告されている  $\text{CO}_2\text{-Ar}_2$  での割合と一致することがわかった。
- (2) 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。

有機エレクトロルミネッセンス (EL) の機能的価値の付加の観点から、発光性メカノクロミズムを発現する錯体に関する合成、結晶構造解析、および、物性評価を基盤とした研究展開を行っている。また、開放性空洞にゲスト分子を非共有性結合で挟み込む分子ピンセットに関する研究を昨年より行っている。本年の主な研究成果を以下に要約する。

有機 EL の発光層材料として Ir(III) や Ru(II) などの  $d^6$ 、或いは Pt(II) などの  $d^8$  の電子配置を有する金属を中心金属とする錯体が数多く研究されている。ところが、一般に、 $d-d$  遷移は可視領域に吸収をもつため発光材料としては不利になることも知られている。そこで、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、 $d^{10}$  金属種に着目し、中でもコスト的優位性の高い Cu(I) を用いた錯体の開発に着手している。昨年までに、ハロゲン化 Cu(I) を中心骨格とするイソシアニド錯体のうちハロゲンがヨウ素と臭素の錯体についての発光性サーモクロミズムや発光性メカノクロミズムの発現を明らかにした。今年はハロゲンが発光特性に及ぼす効果について検討を行い、ハロゲンをヨウ素から臭素に変えることで発光が単一発光からデュアル発光へと変化することを見出した。この発光メカニズムの違いは結晶構造の違いに起因し、ハロゲンがヨウ素の場合は二核構造を取っていたものが、ハロゲンを臭素にすることで二核構造を架橋する新たな結合によりクラスター構造が生成し、これに伴い、新たな励起状態ポテンシャルが生成したためと考察した。さらに、PMMA を支持体とするキャスト法による薄膜化を行い、発光特性において薄膜状態でもバルク (粉末) 状態でも差異がないことを明らかにし、今後のデバイス展開に繋がる成果を得た[1]。

昨年度末、3'-Aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione が NH- $\pi$ 相互作用によりベンゼンを挟み込んだサンドイッチ構造を取ることを明らかにした[2]。今年はベンゼン以外の分子の挟み込みを検討し、立体障害をもたない芳香族化合物以外はサンドイッチ構造の分子化合物を形成しないことを明らかにした。今後、新規合成した分子をメチレン鎖で繋ぐことにより、分子ピンセットの形状にしていく計画である[3]。

[1] Luminescent Properties of Copper(I)-bromide Complex in a PMMA Film, C. Nanzan, et. al., EM-NANO 2019.

[2] Molecular Compounds Comprising 3'-Aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione and Aromatic Compounds, Y. Takazawa, et. al., ICNI 2019.

[3] Aromatic Structure Trapped by Molecular Compounds Comprising 3'-Aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione, T. Sakata, et. al., ISENT 2019.

当研究室は、フラーレン・金属内包フラーレン (EMF) 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。

フラーレン及び EMF は、それらの特異な構造に由来する従来の炭素材料にない優れた化学的及び物理的特性を有している。また、このような特性を化学修飾により制御する研究が盛んに検討されており、太陽電池、有機デバイスの電子材料、核磁気共鳴画像法 (MRI) の造影剤など幅広い分野での応用が期待されている。

当研究室では、「フラーレン球面の外側および内側の化学」に注目し、①新規 EMF の合成、②機能化フラーレンの合成、③フラーレンを配位子とする錯体の合成を研究目的に掲げ、新規フラーレン化合物の合成・単離、その構造と物性について研究している。また、有機化合物における水素結合を介する有機結晶の構造に興味を持っており、有機結晶に関する研究も行っている。

本年の研究例を以下に紹介する。

(1) 高次内包フラーレンの単離<sup>[1]</sup>

大きなケージ構造を持つ EMF の報告は未だ少ない。炭素数の増加に伴い、巨大な EMFs の異性体数は増加するが、巨大な EMFs は新奇的な構造・物性を示すことが期待できる。当研究室では、La<sub>2</sub>C<sub>98</sub>, La<sub>2</sub>C<sub>100</sub>(I), La<sub>2</sub>C<sub>100</sub>(II), La<sub>2</sub>C<sub>108</sub>(I), La<sub>2</sub>C<sub>108</sub>(II), C<sub>112</sub> を単離した。これらの構造・物性の解明に向けて研究継続中である。

(2) 2,4-dimethyl-1,5-Benzodiazepinium hydrogen sulfate とその誘導体の結晶構造<sup>[2]</sup>

フラーレンに新たな機能を導くことを期待し、1,5-benzodiazepine 骨格をフラーレンの置換基として導入することを検討している。フラーレンに反応させる化合物 2,4-dimethyl-1,5-benzodiazepine の合成を検討中に、2,4-dimethyl-1,5-Benzodiazepinium hydrogen sulfate の結晶が得られた。得られた硫酸水素塩の結晶構造を初めて明らかにできた。

[1] “Isolation and characterization of higher endohedral metallofullerenes encapsulating La atom”, T. Adachi, M. Suzuki, 日本化学会第 100 春季年会 (2020) 講演予稿集, 1PB-057, p.102, 2020 年 3 月 5 日 (講演予稿集発行日).

[2] “Crystal structure of 2,4-dimethyl-1,5-benzodiazepinium hydrogen sulfate”, R. Ishikawa, K. Uchida, M. Suzuki, 日本化学会第 100 春季年会 (2020) 講演予稿集, 2PB-142, p.110, 2020 年 3 月 5 日 (講演予稿集発行日).

2018年より、単一分子蛍光イメージングを用いた高分子のガラス転移温度  $T_g$  近傍における緩和過程の研究に重点を移行した。現有の加熱装置で制御可能な室温 $\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲におよそ  $T_g + 30\text{ K}$  が含まれる高分子を対象として、網羅的に緩和過程の普遍性および特異性を探索している。2017年に粘度感受性色素 Cy3 を蛍光プローブとして、ポリ酢酸ビニル PVAc ( $T_g = 36.5^\circ\text{C}$ ) の  $T_g$  近傍で、単一分子 Cy3 の蛍光強度  $I(t)$  から変換された自己相関関数  $C(\tau)$  の特異性、すなわち Cy3 周辺の PVAc が集団運動していること証拠づける  $C(\tau)$  の関数型を発見した。この結果はガラス転移に二次相転移的挙動が付随していることを意味する。相転移ではないことが常識となっているガラス転移の本質を理解するために極めて重要な知見と考えている。二次相転移に特有な臨界現象では、転移を示す物質が集団運動することが知られている。

2018年には、その特異性の(1)ナノスケールでの基板表面の粗さ依存性、(2)高分子の種類依存性、(3)蛍光色素の種類依存性を調べた。いずれの場合でも、 $T_g$  近傍で自己相関関数の特異性が見出されたので、その普遍性を検証することができた。

今年(1) PVAc では従来の分子量 100,000 (PVAc10)に加え 500,000 (PVAc50)の試料、(2) PEMA では分子量 510,000 (PEMA51)に加え 50,000 (PEMA05)の試料を用いた。さらに(3)ポリメタクリル酸イソブチル PIBMA (分子量 70,000,  $T_g = 54.5^\circ\text{C}$ )を新たに使用した。また、従来外部に依頼していた  $T_g$  の評価、すなわち Differential Scanning Calorimetry (DSC)測定を自前で実施して再現性の検証を可能とした。同じく外部機関への出張測定に依存していた、実験で使用した試料の各高分子膜の厚さを、膜厚測定装置を導入して直ちに測定可能として研究の効率を向上させた。以下では上記の(1)~(3)について得られた結果を要約する。すべての高分子について  $T_g$  近傍で集団運動を示唆する自己相関関数の特異性が見出され、普遍性の検証を積み重ねた。

- (1) PVAc50 では  $T_g$  が PVAc10 と比べて高温にシフトした ( $36.5^\circ\text{C} \rightarrow 37.9^\circ\text{C}$ )。この結果は  $T_g$  の分子量依存性から定性的に説明できる。また、昨年までの  $I(t)$  と  $C(\tau)$ 、そのフーリエ変換  $J(\nu)$  に加え、今年是个々の  $C(\tau)$  の平均から平均緩和時間を解析した。PVAc10 では平均緩和時間の温度依存性のプロットで  $T_g$  の近傍で不連続な変化を発見した。これも二次相転移的な現象である。
- (2) PEMA05 では  $T_g = 65.8^\circ\text{C}$  であり、PEMA51 の  $T_g = 65.3^\circ\text{C}$  と大きな違いが見られなかった。平均緩和時間の温度依存性では、昨年データも新たに解析して結果を比較して再現性を確認した。
- (3) PIBMA では  $I(t)$  と  $C(\tau)$  の温度依存性を解析した。その結果、 $T_g$  よりもはるかに高い  $80^\circ\text{C}$  以上でも  $I(t)$  がほとんど変化しないという結果が得られた。PIBA は非晶性高分子と考えられるが、一部結晶的構造も含まれていることを示唆している。

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、およびレーザーと電子顕微鏡を用いた評価技術の確立に取り組んでいる。

1. 粒径の異なる 2 種類の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を分散させた高品質ペーストを用いて、多層構造の DSSC の作製と評価を継続している。また、最上層に光反射層を設けて実効光路長を延長させることで、薄膜の厚みとともに短絡電流密度  $J_{sc}$  が上昇し 8% を超える  $\eta$  が得られている。次に、電流密度-電圧 ( $J-V$ ) 曲線、交流インピーダンス曲線、等価回路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。電解液の充填面積を考慮した直列抵抗を用いることで、明条件、暗条件ともに  $J-V$  曲線が精度よく再現された。さらに内部抵抗値の温度依存性も測定して理論式との整合性を調べている。
2. Pv 太陽電池の層構成と成膜法を検討した。まず、緻密  $\text{TiO}_2$  層の作製時に高温焼成することで  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{TiO}_2$  懸濁液中のナノ粒子の組成や分散剤の添加量を変えることで、多孔質  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{PbI}_2$  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。また  $\text{PbI}_2$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  の 2 液混合溶液を用いたモノリシック Pv 太陽電池の作製にも着手している。
3. LB 法による  $\text{C}_{60}$  単分子膜の作製をめざして、 $\text{C}_{60}$  とステアリン酸 SA の混合比を変えながら気/水界面上の L 膜の表面圧を測定した。 $\text{C}_{60}$  のモル分率  $x$  を約 0.7 にすると、混合薄膜の極限占有面積は SA 単分子膜や  $\text{C}_{60}$  多層膜の極限占有面積よりも大幅に低下した。これから、 $x \sim 70$  で  $\text{C}_{60}$  が SA 単分子膜上にはみ出して凝集していると予測された。 $\text{C}_{60}$  の分散状態と 3 次元構造を評価するために、ガラス基板上に LB 転写膜を作り時間分解発光測定と電気化学測定を行っている。
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  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  のナノ粒子薄膜を作製し、有機増感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、デコンボリューションでレーザーパルス幅の効果を除き、一重項励起状態からの失活過程に関する反応速度定数を決定した。ヨウ化鉛ペロブスカイト中のエキシトンの拡散長およびその寿命を測定する目的で、エキシトンからの光ルミネッセンスを時間分解分光法によって観測した。

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2成分分子結晶ナノ粒子開発

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 TTA-UC を発現する二種類の分子からなる2成分分子結晶(共結晶)ナノ粒子を調製した。ナノ粒子は球形のものとロッド状のものが混在してできること、および前者が高効率での TTA-UC を発現することを単一粒子レベルでの分光測定で明らかにした。

(2) タンパク質結晶細孔内での金ナノ粒子調製の迅速化

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結晶への金錯体導入により結晶内で金ナノ粒子が形成されること、その形成に要する時間が 405 nm のレーザー照射により大幅に短縮できることを明らかにした。これはレーザー光による金錯体の光還元がタンパク質細孔表面のアミノ酸および細孔内での分子拡散の制限により高効率に行われるためと考えている。

(3) ラマン散乱顕微分光イメージング装置のタンパク質集合構造への応用

研究室ではラマン散乱分光イメージング顕微鏡を開発し保有している。本装置はとりわけ分子結晶評価、わけても結晶相スクリーニングへの応用を見据えてのものであるが、昨年は本学薬学部薬学科・関俊暢教授との共同研究の一環としてタンパク質集合構造とラマン散乱スペクトルの相関を調べた。ニワトリ卵白由来リゾチームの結晶やアミロイドファイバー、凝集体などを調製しラマン散乱スペクトルを測定し、特にアミド I バンドのピーク波数および線幅が集合構造と強い相関を示すことがわかった。

ナノカーボンや有機化合物は無機化合物と比較して柔軟、軽量、安価といった利点を持つことから、発光素子やトランジスタ、太陽電池等の電子材料として積極的に研究されている。これらの有機電子素子の実用化や性能向上には材料の電子状態を知ることが有用である。当研究室では主に、試料の電子状態を最も直接的に観測できる実験手法である光電子分光法を用いて、ナノカーボンや有機電子材料の電子状態と物性との関連を明らかにすることを目指している。本年度の研究例を以下に紹介する。

#### (1) 紫外光電子分光装置の立ち上げ

固体試料の紫外光電子分光測定を行うためには、測定槽内を超高真空かつ低磁場に保つ必要があるため、ミューメタル製の測定用真空チャンバーを新規に設計した。納入されたチャンバーのリークレートは  $2.2 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  以下、残留磁場は  $0.2 \mu\text{T}$  以下と十分な性能を示しており、今後は金属試料を測定して装置性能を評価した後、有機電子材料の界面電子状態等を調べていく予定である。

#### (2) 金属内包フラーレン $\text{La}_2@C_{80}$ の構造推定

金属内包フラーレンは特異な構造と物性を持ち、基礎科学と応用科学の両面において魅力的な研究対象である。その一つである  $\text{La}_2@C_{80}$  では、理論計算によると 2 つの安定構造の存在が指摘されており、また NMR や粉末 X 線回折の結果からは内包された La 二原子がケージ内部で回転していることが示唆されている。我々は密度汎関数計算を行って求めた  $\text{La}_2@C_{80}$  の 2 つの安定構造からそれぞれシミュレーションスペクトルを作製し、以前に我々が測定した紫外光電子スペクトルと比較して安定構造の推定を行った。得られた 2 つのシミュレーションスペクトルはともに紫外光電子スペクトルをよく再現しており、La 二原子がケージ内部で回転していることを裏付けるような結果となった。

#### (3) 導電性高分子 P3HT の高配向膜作製条件の検討

導電性高分子の伝導機構には未解明の部分も多く、角度分解光電子分光によってバンド分散を測定できれば有力な情報が得られると考えられる。バンド分散が観測できるような高配向薄膜を摩擦転写法によって作製することを試み、基板温度や印可圧力の検討を行った。



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。以下に最新の教育・研究成果を紹介する。

令和元年度は 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 薬学部との間の領域横断型教育研究経費として石黒先生と共同申請でデジタル PCR システム（700 万円）を機器分析センターに導入した。また本装置を利用して、ヤエヤマサソリ毒腺中で発現する 2 種類の毒素（LaIT1, LaIT2）の含有量が該当遺伝子の発現量に比例していることを明らかにした。
- 1-2 エレクトロポレーション法により両生類卵のゲノム編集技術確立のために。株式会社 BEX との共同研究を開始し、CUY21II エレクトロポレーターによるエレクトロポレーション条件の最適化探索を行った。
- 2-1 エレクトロポレーションによる核酸タンパク質複合体の効率的導入を両生類卵に行うにはゼリー層の存在が障害になることから、2%システイン溶液を用いた卵の発生に影響を与えないゼリー層除去条件探索を行った。その成果を、修士 1 年生 1 名がミャンマーで開かれた国際会議 ISENT2019 にて口頭発表を行った。
- 2-2 シロイヌナズナ由来のテロメア配列結合タンパク質中の Myb 様 DNA 結合領域の構造安定化へのカルボキシ末端領域の関与を複数の欠損タンパク質を合成し、その熱安定性を UV-CD スペクトル計測により解析した。その成果を、修士 1 年生 1 名がミャンマーで開かれた国際会議 ISENT2019 にて口頭発表を行った。
- 2-3 藍色細菌 *Synechococcus elongatus* sp. PCC 7942 由来の低分子量ヒートショックプロテイン(sHSP) Orf7.5（分子内に複数の S-S 結合を有していると推定される）を ProS タンパク質二量体との融合タンパク質として大腸菌内で大量発現させる手法を開発した。本成果をもって、修士 2 年生 1 名が本学修士の学位を取得した。
- 2-4 ヤエヤマサソリ由来の昆虫選択性を示す毒素 LaIT2 の全領域とカルボキシ末端領域とのポリクロナール抗体を作製し、それぞれの抗原に対する交差実験を ELISA 法により行い、発色強度の差より LaIT2 の分子構造、ELISA プレート表面への結合様式、ならびにポリクロナール抗体による認識部位の推定を行った。本成果をもって、修士 2 年生 1 名が本学修士の学位を取得した。

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。本年は全て環境 DNA を用いたモニタリング手法の研究を行った。

(1) デジタル PCR を用いた福井県越前市におけるアベサンショウウオ環境 DNA の検出時期の推定

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、本年は新たにデジタル PCR を用いた分析手法を開発した。本法を用いた結果、これまで検出できなかった地点や時期からも検出でき、調査時期に幅を持たせられることが明らかとなった。

(2) 元荒川上流域におけるムサシトミヨ環境 DNA の動態調査

ムサシトミヨは環境省レッドリストにおいて絶滅危惧種 IA 類に指定されており、熊谷市北部の元荒川上流域にのみ生息している。同市の保護センターで繁殖・調査が行われており、侵襲的な方法で個体数推定されている。環境 DNA 分析で個体数推定を行うには、上流域から流出される環境 DNA の動態を知る必要があるため、調査を行った。その結果、保護センターで飼育されている時期は上流ほど流出される DNA の影響を強く受けていたが、飼育されていない時期にはそのような影響はみられなかった。

(3) リアルタイム PCR を用いた坂戸市多和目地区のホトケドジョウの生息状況

埼玉県のリッドリストにおいて絶滅危惧種 IA 類に分類されているホトケドジョウが坂戸市多和目地区の湧水路にて発見された。本種の保全には詳細な生息情報が重要であるため、環境 DNA 分析を行った。湧水路の上流域では検出されず生息域が絞られた。

(4) 環境 DNA 分析を用いた綾瀬川におけるカミツキガメの分布と相対量の推定

特定外来生物に指定されているカミツキガメの被害は全国規模であるが、綾瀬川でも頻繁に目撃されている。リアルタイム PCR とデジタル PCR の両法を用いてカミツキガメの分布と相対量を推定した。その結果、目撃情報の多い岩槻区で環境 DNA の濃度も高く生息数が多いと推定された。また特に多いと推定された地点の両岸は護岸工事をされておらず、カミツキガメが横穴を掘って生息するのに適している岸の構造であった。

魚類の卵細胞を覆う卵膜の合成場所は進化過程で卵巣から母体の肝臓へと変化したことが知られている。このような大規模な変更が起こるためには、卵膜遺伝子の発現局在や卵細胞までの卵膜タンパク質の輸送機構など、多くの変化を伴うと予想される。そのようなことが可能であった理由を探るため、卵膜形成機構の解明を目指している。

もうひとつのテーマとして、トウガラシの辛味成分の生合成に関するテーマを実施した。トウガラシのカプサイシンは、熱代謝促進など食品として有用であるが、強い辛味を伴うために、わずかな量しか摂取できない。一方、ヒモトウガラシなど辛味のほとんどないトウガラシにはカプサイシンとよく似た構造のカプシエイトが含まれる。カプシエイトにもカプサイシンと同様の生理機能があるため、食品としての有用性が期待できるが、生体内でのこれらの合成経路は未知であった。そこで、無辛味品種トウガラシを用いてカプシエイト合成経路を解明した。

#### (1) メダカを用いた卵膜形成機構の解明

マイクロインジェクション法により、エピトープタグ付き卵膜タンパク質を合成するトランスジェニックメダカを作製した。卵巣を解析し、強制発現させたタグ付きタンパク質が卵膜形成を阻害しないことを確認した。さらに哺乳類細胞 (HEK 293; human embryonic kidney cell) を培養してリコンビナント卵膜タンパク質の作製に成功した。それらをメダカに投与し、その生体内での挙動を解析した。

#### (2) カプシエイト生合成に関する酵素の同定

カプシエイト合成は、トウガラシの胎座において、バニリンからバニリルアルコールが合成され、そこからカプサイシンシンターゼによってカプシエイトが合成される。しかし、バニリンを還元してバニリルアルコールを合成する酵素は未知であった。そこで、候補となる酵素をいくつか選択し、それらのリコンビナントタンパク質を作製、また、阻害剤を用いた研究により、バニリン還元酵素を同定した。

## 第 15 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2020 年 2 月 25 日 (火)

会場 1-118 教室

あだち たくや  
安達 拓哉

「未発見の高次 La 内包フラーレンと高次空フラーレンの単離と構造解析」

指導教員 尾崎 裕 教授

あだち ゆうき  
安達 裕紀

「ポルフィリンを構成要素とした多孔性配位高分子の合成と吸脱着挙動」

指導教員 秋田 素子 教授

いざわ たくや  
伊澤 卓弥

「腸骨リンパ節法によるサソリ毒素 LaIT2 のポリクロナール抗体作製」

指導教員 森田 勇人 教授

なんざん ちか  
南山 知花

「可逆的発光性メカノクロミズムを有する臭化銅 (I) イソシアニド錯体の合成と薄膜化技術の構築」

指導教員 阪田 知己 教授

わかづき だいすけ  
若槻 大輔

「有機 EL デバイス高効率化に向けた RGB 発光 Ir 錯体の開発」

指導教員 橋本 雅司 准教授

おおみや ながゆき  
大宮 永行

「藍色細菌 *Synechococcus elongatus* sp.PCC 7942 由来新規 sHSP Orf7.5 の大腸菌大量発現系の構築」

指導教員 森田 勇人 教授

## 2019年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表会

2019年12月25日(水)

会場 1-118 教室

1. 「フレキシブル太陽電池に用いる酸化チタンペーストの改良」  
[分子フォトニクス研究室]  
しばやま たくみ  
柴山 巧
2. 「インダン-1,2,3-トリオン-1,2-ジオキシムの二量体の合成検討」  
[構造化学研究室]  
うちだ かつや  
内田 勝也
3. 「シロイヌナズナ由来テロメア配列結合タンパク質 AtTRP-1 における  
DNA 結合領域の構造安定化要因」  
[分子分光光学研究室]  
こじま しゅん た  
小島 俊太
4. 「カルボキシエチルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体の発光特性の検討」  
[機能材料分析研究室]  
たかざわ よりまさ  
高澤 頼昌
5. 「アズレン環を含む新規クラウンエーテルの合成と性状」  
[天然物有機化学研究室]  
てづか そう た  
手塚 颯太
6. 「5,15-位にピジル基を有するポルフィリンを構成要素とした多孔性配位高分子の  
合成と物性」  
[合成有機化学研究室]  
ほりこし ほだか  
堀越 穂高
7. 「エレクトロポレーション法を用いた両生類胚遺伝子編集技術による  
水環境モニタリング生物開発」  
[分子分光光学研究室]  
みずいで こう や  
水出 光哉

## 令和元年度 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 21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 5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19日 岡野 明 味の素 (株) イノベーション研究所上席研究員  
「オープンイノベーションの時代～食品とアミノサイエンスの研究開発～」
- 10月26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 9日 天野 剛志 合同会社 BeCellBar 代表  
「基礎と応用の垣根を越えて～閃きと融合力で新しい社会を～」
- 11月16日 萩原 隆 一般財団法人 石油エネルギー技術センター調査情報部主任研究員  
「知的財産の基礎」
- 11月23日 田村真理子 (元) 日本科学未来館サイエンスコミュニケーター、  
神奈川大学非常勤講師  
「高校教師から科学コミュニケーターへ」
- 11月30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 7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～」
- 12月14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21日 鈴木 伸明 水産庁 増殖推進部 研究指導課 研究管理官  
「霞ヶ関の研究者たち：研究成果を産業政策へ」
- 1月 11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 25日 礒山 翔 公益財団法人がん研究会がん化学療法センター  
分子薬理部 研究員  
「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：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27–28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Possible prediction of molecular properties with machine learning and  
molecular orbital energies (Invited talk)

上記の国際シンポジウムが、2019年12月27日(金)～12月28日(土)の2日間にわたり Yangon University (ヤンゴン大学, ヤンゴン, ミャンマー) にて開催された。

本シンポジウムは城西大学およびミャンマーのヤンゴン大学の交流を目的としてヤンゴンにて行われており、2年目の開催となっている。環境生化学およびナノスケールテクノロジーを主な対象としているが、化学および物理一般について活発な発表が行われた。今回のシンポジウムでは、基調講演および招待講演が30分講演で4件、一般の口頭発表が20分講演で62件、さらにポスター発表が22件行われた。

報告者は27日の午前11:10-11:40まで、分子軌道エネルギーと機械学習を使用した分子物性の予測について、招待講演で30分の口頭発表を行った。これはBZP系の抗不安薬、フェルラ酸、および抗HIV薬であるADAMS類の効果が機械学習により分子軌道エネルギーのみから予測可能であることを示したもので、本シンポジウムにおいて初めて学会発表を行ったものである。



1日目は講演終了後に懇親会が催された。

2日目午後のセッションにおいては、本学の八木准教授と共に座長を務めた。このセッションではブラックホールや放射性アイソトープに関する発表などが行われた。シンポジウム終了後にはヤンゴン大学内のツアーが行われた。28日は帰国便が深夜発であったため、午前中よりヤンゴン市内の有名な仏教寺院である

シュエダゴン・パゴダを訪れた。また午後からは日本企業が進出している工業団地の視察を行った。写真はシュエダゴン・パゴダでの1枚で誕生日の曜日の祠に参拝しているところである。全ての行程において、本学のティティレイ先生にはバンコクでの乗り継ぎ、現地での移動やトラブルの対処など、大変お世話になった。ここにお礼を申し上げる。来年度も開催が予定されているので、また参加したいと考えている。



## 海外研究渡航報告

分子設計部門・合成有機化学研究室

教授 秋田 素子

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27-28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Structure and magnetic properties of a chiral molecule-based magnet  
prepared from chiral nitroxide radical and transition metal ion

上記のように、ISENT2019が2019年12月27日(金)~12月28日(土)の2日間にわたり Myanmar の University of Yangon において開催された。2018年2月に実施された日本学術振興会(JSPS)のさくらサイエンスプログラムによるヤンゴン大学の若手教員と城西大学理学部の学術・研究交流、2018年12月に開催された International Conference on Recent Innovations in Nano Science and Technology 2018(ICRINT2018)を経て、ヤンゴン大学物理学科と城西大学が主体となり開催された国際シンポジウムである。城西大学からはティティレイ教授、石川教授、阪田教授、寺前教授、見附教授、森田教授、八木准教授と秋田の計8名の教員と大学院生2名が参加した。石川教授がこれまでの城西大学とヤンゴン大学との交流、また2020年に開催される東京オリンピックに向けての本学とミャンマー選手団との交流などを説明された。また、石川教授が基調講演を、寺前教授、見附教授、森田教授が招待講演を、ティティレイ教授、八木准教授と秋田および大学院生2名が口頭発表を、阪田教授がポスター発表を行った。参加学生にとっては初めての国際会議参加で、発表申込・要旨提出・プロシーディング作成等の準備、そして当日の発表と大変だったと思うが、このISENT2019参加で非常に充実した貴重な経験をしたように見受けられた。

本国際会議の内容は物理学、化学、生命科学、材料科学と多岐にわたるため、3カ所の会場に分かれてパラレルセッションの形式で行われた。特に若手研究者の口頭発表が多く、活潑な議論が行われていたのが印象的である。化学科の各教員は各セッションの座長としても運営に携わった。

27日(金)に開催されたバンケットは、シンポジウム会場であったヤンゴン大学新棟の屋上で行われた。ヤンゴン大学の学長も参加され、日本とミャンマーのこれからの交流について語りながらの楽しい会食となった。今回のシンポジウム参加では日本とミャンマーの学術・文化交流について考え、また若い研究者の熱気を感じることができ、たいへん刺激を受けた。この経験を今後の研究、教育活動に活かして行きたいと思う。

## 海外研究渡航報告

物質機能部門・ナノ計測化学研究室

教授 石川 満

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27–28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Pseudo second-order phase transition behaviour in polymer melt  
disclosed by single molecule spectroscopy (Plenary talk)

昨年 12 月の国際会議 ICRINT 2018 に引き続き、表記の国際会議が本学との共催で開催された。当専攻からは口頭発表：教員 7 件，修士学生 2 件，ポスター発表：教員 1 件を実施した。研究分野は，今回，環境科学が加わり生命科学から宇宙物理学まで多岐にわたり，ヤンゴン大学を含むミャンマー国内の大学および本専攻を加え，約 90 件（プログラム記載）もの多彩な研究課題が発表された。

報告者は以下のような内容で基調講演（30 分）を実施した。高分子材料を対象として蛍光単一分子プローブを用いて，従来相転移には分類されず，擬二次相転移とも考えられていたガラス転移で，二次相転移を特徴づける現象が観測されたことを最近の研究成果を含め報告した。これは，昨年報告した内容に最新のデータおよび解析を加えた内容である。具体的には，昨年報告したガラス転移温度近傍で高分子の集団運動を示唆する結果に加え，高分子の緩和時間の連続的な温度依存性を解析したところ，ガラス転移温度近傍で特異点が現れることを示した。このような特異点を含む緩和時間の温度依存性は，2 次相転移の典型としてよく知られている液体ヘリウムの熱容量の温度依存性に見られる特異点と類似している。

上記の基調講演に加え，ヤンゴン大学学長の歓迎の辞に続き，開会の挨拶（10 分）を述べる機会を得た。昨年の ICRINT 2018 に先立つ Sakura Science プログラム（2018 年）による化学科との交流に加え，本学坂戸キャンパス近隣の鶴ヶ島市が東京オリンピックでミャンマー選手団のホストタウンになっていること，それが契機となって 2019 年の夏にミャンマーの陸上競技と柔道の選手団が本学の施設を利用して合宿を実施したことを紹介した。また，このような交流の前提となっている鶴ヶ島市とミャンマーの関係，すなわち鶴ヶ島市の篤志家，かつてインパール作戦に従軍し帰還，によるミャンマーの学生に対する奨学金設立の経緯も簡単に紹介した。

今回，ミャンマー国内の工業化特区を見学する機会を得た。多くの日本企業がミャンマーに進出している様子を目にすることができたことは極めて有意義な体験であった。

## 海外研究渡航報告

物質機能部門・分子フォトンクス研究室

教授 見附 孝一郎

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27–28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Analyses of parameters affecting the fill factors of dye sensitized solar  
cells (Invited talk)

ミャンマー連邦共和国のヤンゴン大学にて開催された「環境科学，生命化学，ナノスケール技術に関する国際シンポジウム ISENT 2019」に出席し，有機系太陽電池の発電性能に関する招待講演を行い，さらに座長業務を務めた。ISENT 2019 の会期は 2019 年 12 月 27 日（金）～12 月 28 日（土）であり，討論会場は最近建設されたヤンゴン大学研究センターであった。城西大学化学科とヤンゴン大学物理学科の数年来に渡る研究交流を契機とした研究集会は，昨年の ICRINT 2018 に引き続き 2 回目となる。今回も 2 学科の共同開催という形式になっていた。

主催代表者（組織委員長）はヤンゴン大学長 Pho Kaung 教授であり，実行委員長を物理学科長の Khin Khin Win 教授が務めた。城西大学からは 8 名の教員と 2 名の大学院生が参加した。見附は初日午前中に，「色素増感太陽電池の形状因子に影響を与える物理的パラメータの解析」という題名で口頭発表した（30 分間）。他の招待講演者の発表内容については，本誌の該当ページを参照されたい。また，ミャンマー国の様々な国立大学の研究者と有機太陽電池や持続可能エネルギーに関して議論した。会議終了後に，ヤンゴン大学物理学科の各研究室と実験施設を見学した。招待講演者は各自の発表内容を論文にまとめて会期前に提出した。それらの論文原稿は査読審査され，2020 年内に議事録として刊行される予定である。

## 海外研究渡航報告

物質機能部門・固体物性化学研究室

准教授 八木 創

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27-28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Photoelectron spectroscopy of endohedral fullerenes

2019年12月27日から28日にかけてヤンゴン大学（ミャンマー）で開催された上記の国際会議に参加した。本国際会議は「学会と産業界双方の科学者やエンジニアが環境生命科学とナノテクノロジー分野における現在の研究や新規な応用に関する最新のアイデアを交換する場を提供する」ことを目的として、ヤンゴン大学物理学科の主催、城西大学理学部の共催により開催されたものである。

本学からは教員8名、修士学生2名が参加して口頭発表やポスター発表を行った。私の発表は、光電子スペクトルと理論計算から金属内包フラーレンの構造推定が行えることを示したものであり、発表後には2件ほど質問を受けた。しかし本国際会議は参加者の専門分野が多岐にわたっているため、完全に分野外の方にもある程度内容が分かるよう発表の構成を工夫する必要があると感じた。

会議終了後にはヤンゴン大学の実験室を見学させていただいた。また翌日にはミャンマーの工業団地を見学し、想像以上に日本企業の進出が著しいことに驚いた。ミャンマーの研究室の様子や産業の発展を肌で感じることができ、とても有意義な渡航であった。

## 海外研究渡航報告

物質構造部門・機能材料分析研究室

教授 阪田 知巳

渡航先：1<sup>st</sup> International conference on noncovalent interactions (ICNI 2019),  
2–6 September, 2019, University of Lisbon (Portugal)

講演題名：Molecular compounds comprising 3'-aminofluorene-9-spiro-5'-  
imidazolidine-2',4'-dithione and aromatic compounds



2019年9月2日(月)～9月6日(金)の5日間にわたり国際会議 (ICNI 2019) がリスボン大学(ポルトガル)にて開催された。本国際会議は、非共有結合性の相互作用にフォーカスした内容に関するものであり、第1回目の開催であった。会議の冒頭、「近年、非共有結合性の相互作用に関する議論が盛んになっているにも関わらず、これに特化した会議が行われていなかったが、今回、記念すべき第1回目の開催ができたことは、世の中がこの分野に対して大きな関心を寄せている表れである。」との紹介があった。日本からの参加(ポスター)は、九州大、信州大、芝浦工業大であった。このような機会に本学としても発表の場を持つことができたことは、本学のプレゼンスを示す点でも大きな意義があったと考える。

本講演はポスター形式で、当研究室の修士1年の学生(高澤 頼昌君)が行ったものである。その内容は、「当研究室で開発した3'-Aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithioneがベンゼン等の芳香族化合物との間でN-H... $\pi$ 相互作用という、これまでに報告されたことのない非共有結合性の相互作用で分子化合物を形成することを見出した」ことであり、新たな相互作用の発見という点で大きな反響を頂いた。初めての国際会議であったにも関わらず、ジェスチャーを交えながら海外の方と議論を行うことができおり、当人にとって良い経験になったものとする。また、議論を通して、本研究で検証が十分でない点についてアドバイスを頂けた点も大きな収穫であった。今後、当研究室として継続発表していきたい国際会議であると感じた。

## 海外研究渡航報告

物質構造部門・機能材料分析研究室

教授 阪田 知巳

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27–28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Aromatic structures trapped by molecular compounds comprising  
3'-Aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione

2019年12月27日(金)～12月28日(土)の2日間にわたり国際会議 (ISENT 2019) がヤンゴン大学 (ミャンマー) にて開催された。本国際シンポジウムは、環境、生命科学、ナノテクノロジーといった多岐にわたる分野に関するものであり、「日本・アジア青少年サイエンス交流計画; 通称さくらサイエンスプラン」の一貫として昨年実施された国際会議 International Conference on Recent Innovations in Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018) に続くシンポジウムであった。

本学からは教員8名, 修士学生2名が参加し, 当研究室からの学生の参加はなかった。本報告者はポスター形式で講演を行った。内容は, 国際会議 (ICRINT 2018) で発表した 3'-Aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione において, 分子化合物を形成するゲスト分子の構造を明らかにした。また, 分子化合物形成前後の発光スペクトルにおいて, ピーク波長のシフト量と, ゲスト分子を構成する原子と隣接する原子との電気陰性度の差の総和との間に相関があることを見出し, これを分子軌道計算 (PM5) から裏付けた。本内容については, シンポジウム開催までにプロシーディングス (4頁) を投稿し, 現在, 採否に関して結果待ちの状況にある。また, 本報告者は, 12月28日(土)の午前のセッションにて座長を務めた。

参加者動向としては, 開催地であるミャンマーがほとんどであり, また, ミャンマーという国柄のためか, 女性研究者が極めて多かったことも昨年開催の国際会議 (ICRINT 2018) と同じ傾向であった。当研究室としては, 学生の教育的視点から, 学生の参加をサポートしたい国際会議であると感じた。

## 海外研究渡航報告

生体物質科学部門・分子分光学研究室

教授 森田 勇人

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27–28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

- 講演題名：1. Heavy-metal sewage treatment system with cyanobacteria (Invited talk)
2. Structural studies for the C-terminal flexible region of telomere repeat binding protein, AtTRP-1 from *Arabidopsis Thaliana*
3. Axolotl as a model monitoring organism for water environment

上記のように、ISENT2019が2019年12月27日～12月28日の2日間にわたり2019年に新設されたヤンゴン大学の University of Yangon Research Center で開催された。本国際会議は、2017年にサクラサイエンスでヤンゴン大学より城西大学へ若手教員が訪問したことをベースに先端科学の教育・研究を行っている教員の相互交流を活性化させることを目的としてヤンゴン大学の主催、城西大学の共催で開催されたものであり、昨年開催された ICRINT2018 に続く 2 回目である。今回も、理学部教員を中心に訪問を行い、石川先生を代表に、見附、寺前、ティティレイ、森田、阪田、秋田、八木の 8 教員ならびに修士課程在籍中の学生 2 名が口頭発表を行った（基調講演：石川、招待講演：見附、森田、阪田）。タイなど周辺国からも参加があった前回と異なり、今回はヤンゴン大学の他、関連研究を行っているミャンマー国内の周辺大学（Madalay, Dagon 等）から多くの研究者が参加していた。発表分野は大きくわけて、ライフサイエンスと材料科学で構成されていたが、特にミャンマーの水質浄化と、太陽電池に関連する発表が多く、ミャンマーの国情が研究分野にも反映していると感じた。

また、前回同様原子核物理に関する発表も散見されたことは、エネルギー問題における物理学への期待の大きさを表していると感じた。

2 日目の懇親会では、ヤンゴン大学学長がお見えになられ、2020 年はヤンゴン大学 100 周年記念があることから、良好の学長間の表敬訪問の可能性やこれまで以上の多くの教員の相互交流が行われることに期待する旨の発言があった。

一方、学生 2 名の発表では、全員が初めての国際会議での英語による発表であったが、自分の研究内容を理解してもらうよう努力する姿勢がみられる発表であり、発表態度はミャンマー側参加者からも好印象で受け取られていた。最後に、2020 年度以降も本交流が発展的に継続することを強く期待させる会議であった。

## 大学院生海外研究渡航報告

物質構造部門・機能材料分析研究室

高澤 頼昌（修士課程1年）

渡航先：1<sup>st</sup> International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI 2019),  
2–6 September 2019, University of Lisbon (Portugal)

講演題名：Molecular compounds comprising 3'-aminofluorene-9-spiro-5'-  
imidazolidine-2',4'-dithione and aromatic compounds

初めての学会発表が国際会議であったことから、極度の緊張状態で会議に臨みましたが、受付の方や他の参加者の方々の多くが私服での参加であり、さらにポスターセッションには日本の大学の発表者も数名いたことから、比較的にリラックスしてポスター発表を行うことが出来ました。議論の際には自分のつたない英語を、ジェスチャーを交えながら何とか海外の方に聞き取っていただけ自信を持つことができたのは非常に良い経験になったと感じています。内容については、特に「分子ピンセット」への応用について興味を持っていただけ、より一層この研究に対する意欲の向上につながりました。また、自分の研究でまだ解明できていない点に関するディスカッションをしていただけ、今後の研究の展開についてのアイデアを得ることが出来たのは大きな収穫であり成果であったと考えます。他の研究者の発表では、ゲスト分子を包摂することで発光色が変わる化合物を取り扱った研究や、ゲスト分子の立体効果を巧みに利用してゲスト分子の認識を行う研究など、興味深い研究が多く大きな刺激を受けることが出来ました。また、自分の研究に参考になる発表もいくつかあったので、今後の研究に活かしていきたいと思いました。



反省点として、自分の英語力の低さに起因した積極性のなさを痛感し、今後、これまで以上に基礎からしっかり勉強しなおす必要があることを思い知らされました。また、一見自分の研究内容から離れている領域の発表についても積極的に聴講して自分の専門領域を広げていく姿勢を養っていきたく感じました。次回の学会発表では、今回の反省点を踏まえた発表が出来るようにTOEIC問題集などを活用して英語を勉強し直すとともに理学修士にふさわしい人材になっていける様、更なる研鑽を積んでいきたいと考えます。



## 大学院生海外研究渡航報告

生体物質科学部門・分子分光学研究室

小島 俊太（修士課程1年）

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27–28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Structural studies for the C-terminal flexible region of telomere repeat  
binding protein, AtTRP-1 from *Arabidopsis Thaliana*.

上記のように、2019年12月27日(金)～12月28日(土)の2日間にわたりミャンマーのヤンゴン大学にて開催された、ISENT・2019にて研究結果を発表させていただきました。

私は、今回のシンポジウムでの発表が英語での初めての口答発表となりました。口答発表は卒業研究の発表の場、大学院での中間発表の場にて経験はしているものの、見知った環境ではないというだけでより一層緊張しました。目の前で聞いていただいていたヤンゴン大学の院生の方と目が合うたびに、早口にならないように、発音をできるだけ明確に、と意識し直していたことも覚えております。シンポジウムが閉会した後に、ヤンゴン大学の院生の方から私の研究結果についていくつか質問していただいたのですが、私が伝えたいことをうまく英語で表現できなく、とても歯がゆい思いをし、自身の英語の能力の低さを実感しました。また、滞在期間で日常的な会話での、英語のよく使う言い回しにも違いがあることに気づきました。滞在3日目には初日より、自分の思ったことを話せたと思います。日本語が通用しない環境での英語の学習はとても効果的であることを実感し、そのようなことも学ばせていただきました。

発表の合間や閉会後にはヤンゴン大学の校内や、新設の校舎を案内していただきました。新設の校舎には大きな太陽光パネルや、広い自習室があり、屋上にて様々な催しができるようでした。学生の方にも所々案内をしていただいたのですが、日本の大学生と比べると、より親しくなりやすい感じがしました。

私は今回のミャンマーへの渡航が人生で初の海外への渡航となりました。言語や通貨やマナー、全てが日本の生活から変わった環境というのはとても不安がありました。発表の経験はもちろんのこと、ミャンマーの文化など見聞を広めることができ、大変貴重な経験と学習をさせていただきました。と思っています。



## 大学院生海外研究渡航報告

生体物質科学部門・分子分光学研究室

水出 光哉（修士課程1年）

渡航先：International symposium on environmental-life science and  
nanoscales technology 2019 (ISENT 2019)  
27-28 December 2019, Yangon University (Myanmar)

講演題名：Axolotl as a model monitoring organism for water environment.

上記のように、ISENT-2019が2019年12月27日(金)～12月28日(土)の2日間にわたりミャンマーのヤンゴン大学にて開催され、私は27日の14:40～15:00の時間帯で発表させていただきました。

私にとって今回のシンポジウムでの発表は、初めての英語での口頭発表であると同時に、初めて出席した学会でもありました。さらに言えば、海外渡航自体が今回のミャンマーが初であったため、そこで見聞きする全てのことに感銘を受けました。

発表に関して振り返りますと、とても悔しい思いを致しました。緊張するあまり、パソコンの画面にあるカンペから目を離せず、聞き手のほうに意識を向けることができませんでした。また、ミャンマーの学生からも質問を受けたが、自分の英語力の低さから自力で答えることができませんでした。もし次回機会をいただけるのであれば、聞き手を意識し、質疑応答にも英語で答えられるよう精進していきたいです。

ヤンゴン大学の印象は、時々停電したりなど設備に関しては日本に比べると不十分な印象を受けました。しかし学生に関しては、個人差はありますが英語を用いてしっかり質疑応答を行っている方が多かったように感じました。

ミャンマーの人たちはとても活発である印象も受けました。パーティーの後ではみんなで歌ったり踊ったり、休日の公園は家族連れ等にぎわっておりました。うまく言えませんが、まだまだ発展していくような力強さを、出会った人一人ひとりから感じました。ミャンマーの人たちの食欲さを見習い、そこで学んだことを今後の勉学につなげていく所存があります。



## 研究論文

超高速クラスター型並列計算機(京)を用いた汎用分子動力学プログラム  
LAMMPSの高速化

小久保 達信, 長岡 伸一, 寺前 裕之, 長嶋 雲兵

*J. Comp. Chem. Jpn*, **18**(4), 169–175 (2019)

<https://doi.org/10.2477/jccj.2019-0008>.

分子軌道計算と機械学習によるフェルラ酸の抗酸化作用の研究

寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史

*J. Comp. Chem. Jpn*, **18**(5), 211–213 (2019)

<https://doi.org/10.2477/jccj.2019-034>

日本コンピュータ化学会秋季年会2019年精選論文特集選出

Correlations of computational ionization energy with experimental oxidation  
potential and with antioxidant efficiencies in catechins

Shin-ichi Nagaoka, Naofumi Nakayama, Hiroyuki Teramae, Umpei

Nagashima

*Chem. Phys.*, **522**, 77–83 (2019)

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.002>

Quantitative structure–cytotoxicity relationship of azulene amide  
derivatives

K. Imanari, M. Hashimoto, H. Wakabayashi, N. Okudaira, K. Bandow, J.

Nagai, M. Tomomura, A. Tomomura, Y. Uesawa, H. Sakagami

*Anticancer Research*, **39**, 3507–3518 (2019)

[doi: 10.21873/anticancer.13497](https://doi.org/10.21873/anticancer.13497)

Organic Radical–Transition Metal Magnetic Coordination Polymers

Motoko Akita, Shyoya Sato

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in  
Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 285–288 (2019)

ISSN 2520–0186

Preparation, characterization, and study of the antimicrobial activity of a Hinokitiol-copper (II)/ $\gamma$ -cyclodextrin ternary complex.

R. Suzuki, Y. Inoue, I. Murata, H. Nomura, Y. Isshiki, M. Hashimoto, Y. Kudo, H. Kitagishi, S. Kondo, I. Kanamoto.

*J. Mol. Struct.*, **1194**, 19–27 (2019)

Three-body effects on the CO<sub>2</sub> vibrational frequency in van der Waals trimers CO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> (M = Kr, Xe, N<sub>2</sub>) investigated by infrared diode laser spectroscopy

Yasushi Ozaki

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 433–436 (2019)

ISSN 2520–0186

PVA Film Containing CuI Complex Exhibiting Mechanochromism

T. Sakata, C. Nanzan, Y. Takazawa

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 255–259 (2019)

ISSN 2520–0186

Reversible Luminescent Cu(I) Complex Exhibiting Mechanochromism

C. Nanzan, Y. Takazawa, T. Sakata

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 486–490 (2019)

ISSN 2520–0186

Reaction of C<sub>60</sub> radical anion with alkyl halide

Yutaka Maeda, Makoto Sanno, Tatsunari Morishita, Kodai Sakamoto, Eiichiro Sugiyama, Saeka Akita, Michio Yamada, Mitsuaki Suzuki

*New J. Chem.*, **43**, 6457–6460 (2019)

Synthesis of fullerene-fluorene dyads through the platinum-catalyzed reactions of [60] fullerene with 9-ethynyl-9H-fluoren-9-yl carboxylates

Michio Yamada, Mayu Takizawa, Yoko Nukatani, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda

*J. Org. Chem.*, **84**, 9025–9033 (2019)

Flow-induced transport via optical heating of a single gold nanoparticle

J. Chikazawa, T. Uwada, A. Furube, S. Hashimoto

*J. Phys. Chem. C*, **123**, 4512–4522 (2019)

川越市「小・中・大学連携理科ふれあい事業」への取り組み

宇和田 貴之, 石黒 直哉, 北川 浩子

*城西大学教職課程センター紀要*, **3**, 85–90 (2019)

Formulation of Raman scattering revisited.

Reiko Morita, Hayato Morita, Mitsuo Tasumi

*J. Raman Spectrosc.*, **50**, 1245–1249 (2019)

Heavy-metal stress response in cyanobacterium, *Synechococcus elongatus*  
PCC 7942

Eugene Hayato Morita, Shelake Rahul Mahadev, Hidenori Hayashi

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in  
Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 124–128 (2019)

ISSN 2520–0186

Secondary structural analysis of the cyanobacterial RNA-binding protein  
RbpD from cyanobacterium *Anabaena variabilis* with heteronuclear  
multi-dimensional NMR spectroscopy.

Yuki Tanaka, Naoki Sato, Toshihiko Sugiki, Hidenori Hayashi, Eugene  
Hayato Morita

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in  
Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 148–152 (2019)

ISSN 2520–0186

Solution structural studies of insecticidal peptide LaIT2 from Japanese  
scorpion, *Liocheles australasiae*, with heteronuclear multidimensional NMR  
spectroscopy.

Maiki Tamura, Hironori Juichi, Masahiro Miyashita, Hisashi Miyagawa,  
Eugene Hayato Morita

*Proceedings of International Conference on Recent Innovations in  
Nanoscience and Technology 2018 (ICRINT 2018)*, 129–133 (2019)

ISSN 2520–0186

環境DNAを用いたアベサンショウウオ (*Hynobius abei*) 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

日和 佳政, 藤長 裕平, 鈴木 裕士, 矢島 美貴, 石黒 直哉

DNA 多型, **27**, 1-8 (2019)

ミトコンドリアDNA調節領域の塩基配列分析によるヤマノカミの遺伝的多様性  
石黒 直哉, 藤田 健太郎, 田原 大輔, 竹下 直彦

DNA鑑定, **11**, 31-39 (2019)

Male parental assistance in embryo hatching of barred-chin blenny

*Rhabdoblennius nitidus*

K. Sano, R. Yokoyama, T. Kitano, T. Takegaki, N. Kitazawa, T. Kaneko,  
Y. Nishino, S. Yasumasu and M. Kawaguchi

*JEZ-B. Mol. Dev. Evo.*, **332**, 81-91 (2019)

Mother-to-embryo vitellogenin transport in a viviparous teleost

*Xenotoca eiseni*

A. Iida, H. Arai, Y. Someya, M. Inokuchi, T. Onuma, T. Suzuki, E.

Hondo, K. Sano

*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **116**, 22359-22365 (2019)

## 書籍

「遺伝子から解き明かす魚の不思議な世界～水面下で起きた 4 億年の進化物語  
～」一色出版 (2019) pp. 313-349

神田 真司 (編), 佐野 香織, 矢野 十織, 石川 麻乃 他 11 名

「有機溶媒系におけるカーボンナノチューブの分離精製」

カーボンナノチューブの表面処理・分散技術と複合化事例, 技術情報協会 (2019)

pp. 69-76

前田 優, 山田 道夫, 紺野 優以, 鈴木 光明

## 特許出願

今野 英雄, 橋本 雅司 特願 2019-182326

## 学会発表

分子軌道計算と機械学習によるフェルラ酸の抗酸化作用の研究  
寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史  
日本コンピュータ化学会 2019 年秋季年会 (広島) 2019 年 10 月

機械学習と分子軌道計算を用いた薬物の物性予測  
寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史  
第 42 回ケモインフォマティクス討論会 (東京) 2018 年 10 月

機械学習と分子軌道計算を用いた物性予測  
寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史  
第 47 回構造活性相関シンポジウム (熊本) 2019 年 11 月

Possible prediction of molecular properties with machine learning and  
molecular orbital energies  
Hiroyuki Teramae, Xuan Meiyuan, Tsukasa Yamashita, Jun Takayama, Mari  
Okazaki, Takeshi Sakamoto  
International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales  
Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月  
(Invited talk)

アズレン環の 1,2 位で置換した新規クラウンエーテルの合成とその性状  
手塚 颯太, 鈴木 光明, 若林 英嗣  
日本化学会 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019 (東京) 2019 年 10 月

5,15-ジ(4-ピリジル)-10,20-ジアリールポルフィリンからなる多孔性配位高分子  
の吸脱着挙動  
安達 裕紀, 秋田 素子  
日本化学会 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019 (東京) 2019 年 10 月

Crystal structure and magnetic properties of molecule based magnet  
composed of organic free radical.  
Motoko Akita  
International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales  
Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月

フェニルトリアゾール骨格を発光性配位子として有する深青色燐光イリジウム錯体

若槻 大輔, 橋本 雅司, 今野 英雄, 小池 和英

日本化学会 第 99 回春季年会 (神戸) 2019 年 3 月

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

石川 航平, 飯野 敬弘, 橋本 雅司

2019 年 日本液晶学会討論会 (つくば) 2019 年 9 月

置換フェニルピリジンを発光性配位子として有する青色発光イリジウム錯体の合成と物性

若槻 大輔, 小川 美由希, 鈴木 光明, 橋本 雅司, 今野 英雄, 小池 和英

2019 年光化学討論会 (名古屋) 2019 年 9 月

高効率有機 EL デバイスのための深青色発光イリジウム錯体の開発

若槻 大輔, 橋本 雅司, 今野 英雄, 小池 和英.

日本化学会 第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019 (東京) 2019 年 10 月

Solvent dependence of hydrogen bond energy of methanol-pyridine complex and absorption intensity of fundamental and overtone of OH stretching vibration of methanol monomer

Yoshisuke Futami, Yasushi Ozaki, Yukihiro Ozaki

日本化学会 第 99 春季年会 (神戸) 2019 年 3 月

Platinum-catalyzed reaction of [60]fullerene with 9-Ethynyl-9H-fluoren-9-yl carboxylates

M. Takizawa, Y. Nukatani, M. Suzuki, Y. Maeda, M. Yamada

The 56th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (Tokyo),

2019 年 3 月

Co-crystal of La@C<sub>s</sub>(6)-C<sub>82</sub> with Ni(OEP)

M. Suzuki, T. Tanaka, T. Adachi, M. Yamada, Y. Maeda, Z. Slanina, S.

Nagase, T. Akasaka

18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (Sapporo),

2019 年 7 月.



アニール処理による臭化銅 (I) イソシアニド錯体の可逆的メカノクロミズム  
南山 知花, 高澤 頼昌, 阪田 知巳  
第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (東京) 2019 年 3 月

臭化銅 (I) イソシアニド錯体を含有する PMMA 薄膜の可逆的発光性メカノクロミズム  
南山 知花, 高澤 頼昌, 阪田 知巳  
第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌) 2019 年 9 月

Pseudo second-order phase transition behaviour in polymer melt disclosed by single molecule spectroscopy  
Mitsuru Ishikawa  
International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月  
(Plenary talk)

Collective polymer motion near the glass-transition temperature disclosed by single-molecule fluorescence spectroscopy beside thermal analysis  
Mitsuru Ishikawa, Taihei Takahashi, Yu-ichiro Hayashi, Takayuki Uwada  
2019 年光化学討論会 (名古屋) 2019 年 9 月

銅 (I) イソシアニド錯体を含有する PMMA 薄膜の光学特性  
南山 知花, 高澤 頼昌, 阪田 知巳  
第 36 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 (浜松) 2019 年 11 月

Luminescent Properties of Copper(I)-bromide Complex in a PMMA Film  
C. Nanzan, Y. Takazawa, T. Sakata  
The 7<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019) (Nagano) 2019 年 6 月

Molecular compounds comprising 3'-aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione and aromatic compounds  
Y. Takazawa, C. Nanzan, T. Yamamoto, T. Sakata

1<sup>st</sup> International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI 2019)  
(Lisbon) 2019 年 9 月

Aromatic structure trapped by molecular compounds comprising  
3'-aminofluorene-9-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-dithione

T. Sakata, Y. Takazawa, C. Nanzan, T. Yamamoto

International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales  
Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月

タンパク質結晶細孔を反応場とした金ナノ構造体形成

宇和田 貴之, 河野 航平, 石川 満

2019 年光化学討論会 (名古屋) 2019 年 9 月

Disclosing collective motion of a polymer above glass transition temperature  
by single molecule spectroscopy

Mitsuru Ishikawa, Taihei Takahashi, Yu-ichiro Hayashi, Takayuki Uwada

日本化学会 第 99 春季年会 (神戸), 2019 年 3 月

Temperature dependence of the current-voltage characteristics of organic  
solar cells

Katsunari Takuma, Ryohei Watai, Takumu Fujiya, Ayano Higashimura,  
Koichiro Mitsuke

35<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Higashi-Hiroshima)  
2019 年 6 月

Analyses of parameters affecting the fill factors of dye sensitized solar cells

Koichiro Mitsuke, Ryohei Watai, Katsunari Takuma, Takumu Fujiya

International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales  
Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月  
(Invited talk)

Photoelectron Spectroscopy of Endohedral Fullerenes

H. Yagi, T. Zaima, S. Okita, Y. Seino, T. Miyazaki, H. Shinohara, S. Hino

International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales  
Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月

藍色細菌 *Anabaena variabilis* 由来 RNA 結合タンパク質の二次構造

Hayato Morita, Toshihiko Sugiki, Chojiro Kojima, Hidenori Hayashi, Naoki Sato

第 57 回日本生物物理学会年会 (宮崎) 2019 年 9 月

多次元 NMR 分光法を用いたヤエヤマサソリ由来殺虫性ペプチド毒素 LaIT2 の機能領域の溶液構造解析

達城 智遥, 田村 真生, 十一 浩典, 宮下 正弘, 宮川 恒, 大木 進野, 森田 勇人

第 57 回日本生物物理学会年会 (宮崎) 2019 年 9 月

異なる長さの C 末端領域を持つテロメア繰り返し配列結合タンパク質 AtTRP-1 の DNA 結合領域に対する構造研究

小島 俊太, 森田 勇人

第 57 回日本生物物理学会年会 (宮崎) 2019 年 9 月

藍色細菌 *Anabaena variabilis* 由来 RNA 結合タンパク質 RbpD と RbpA の RNA 結合領域の構造比較

森田 勇人, 杉木 俊彦, 児嶋 長次郎, 林 秀則, 佐藤 直樹

第 58 回 NMR 討論会 (川崎) 2019 年 11 月

Heavy-metal sewage treatment system with cyanobacteria.

Eugene Hayato Morita, Hidenori Hayashi

International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月

(Invited talk)

Structural studies for the C-terminal flexible region of telomere repeat binding protein, AtTRP-1 from *Arabidopsis Thaliana*.

Shunta Kojima, Eugene Hayato Morita

International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月

Axolotl as a model monitoring organism for water environment.

Koya Mizuide, Eugene Hayato Morita

International Symposium on Environmental Life Science and Nanoscales

Technology 2019 (ISENT 2019) (Yangon, Myanmar) 2019 年 12 月

LAMP 法を用いた在来種・外来種群判別法の開発ー環境 DNA への適用ー

石黒 直哉

第 11 回 LAMP 研究会 (東京) 2019 年 2 月

環境 DNA 分析を用いたカミツキガメ検出系の確立

石黒 直哉, 甚野 訓章, 加藤 英明

日本 DNA 多型学会第 28 回学術集会 (京都) 2019 年 11 月

環境 DNA 分析を用いた越前市における希少淡水魚類の生息状況調査

日和 佳政, 高橋 和良, 藤長 裕平, 石黒 直哉

日本 DNA 多型学会第 28 回学術集会 (京都) 2019 年 11 月

孵化酵素遺伝子と卵膜遺伝子の共進化がもたらした魚類の多様な孵化機構

佐野 香織, 川口 眞理, 安増 茂樹

シンポジウム: 「魚類の繁殖 ～多様すぎる形態と生理に分子生物学のメスを入れる～」日本動物学会 大阪大会 (大阪) 2019 年 9 月

アユの付着糸を構成するタンパク質の同定

佐野 香織, 藤本 尊任, 小林 一輝

第 5 回 “ユニーク会” (京都) 2019 年 8 月

## 論文抄録

### 超高速クラスター型並列計算機(京)を用いた汎用分子動力学プログラム LAMMPS の高速化

小久保 達信, 長岡 伸一, 寺前 裕之, 長嶋 雲兵

*J. Comp. Chem. Jpn*, **18**(4), 169–175 (2019)

<https://doi.org/10.2477/jccj.2019-0008>

分子動力学プログラム LAMMPS は、分散並列処理により高い効率で実装されており、スーパーコンピュータ「京」でも、大規模なノードを使ってもよくスケールし、高性能を発揮している。LAMMPS のさらなる高速化を目指し、Mod-FixLan 機能で利用されている乱数ルーチンの Single Instruction Multi Data (SIMD/ベクトル) 化及び OpenMP でのスレッド並列化によるさらなる高速化の実現を試みた。乱数生成は逐次処理のアルゴリズムが基本であり SIMD 化及び OpenMP による並列化の難しい部分の高速化を新たに実装した。特に乱数ルーチンの実装の改良によって、全体で 46%程度の性能向上が観測された。まだまだ、LAMMPS には高速化の余地がある。

## 分子軌道計算と機械学習によるフェルラ酸の抗酸化作用の研究

寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史

*J. Comp. Chem. Jpn*, **18**(5), 211–213 (2019)

(日本コンピュータ化学会秋季年会 2019 年精選論文特集選出)

<https://doi.org/10.2477/jccj.2019-0034>

Ferulic acid is known to have strong antioxidant properties. In the present study, we investigate the electronic structures of ferulic acid and its radical species extracting the hydrogen atom from its phenolic hydroxyl group. The relation of the results by several machine learning models using R/caret package, such as partial least squares, random forest, radial basis function kernel regularized least squares, and bayesian regularized neural network, with the radical scavenging activity with the DPPH reagent,  $IC_{50}$ , measured by Sakamoto et al. is discussed. We found all four methods gave reasonable correlation coefficients which means the possible prediction of the  $IC_{50}$  values with the results of the molecular orbital calculations only.

## Correlations of computational ionization energy with experimental oxidation potential and with antioxidant efficiencies in catechins

Shin-ichi Nagaoka, Naofumi Nakayama, Hiroyuki Teramae, Umpei Nagashima

*Chem. Phys.*, **522**, 77–3 (2019)

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.002>

Ionization energies of catechins were calculated by using B3LYP density functional method with 6-31G\*\* basis set. Then, conformations of catechins were extensively explored. Geometry optimizations starting from the explored conformers were made not only for the neutral species but also for the radical cation. The ionization energy of each catechin was estimated as the energy difference between the most stable geometries obtained for the neutral species and radical cation. Tendency of experimental oxidation potential in catechins is well re-produced by this calculation, and the ionization energy correlates well with the singlet-oxygen quenching efficiency in case that stereochemistry of attachment at the 3-position is common. Electron transfer from catechins plays an important role in the singlet-oxygen quenching, free-radical scavenging and recycling from vitamin E radical to vitamin E. The reason for discrepancy among antioxidant efficiencies with regard to the ionization energy dependence is explained.

## Organic radical-transition metal magnetic coordination polymers

Motoko Akita, Shyoya Sato

*Proc. ICRINT 2018*, 285–288, 2019

ISSN 2520–0186

Molecule-based magnets, consisting of transition metal ions and organic free radicals as ligands, are of special interest and are widely investigated to find the relationship between structures and magnetic properties. Nitronyl nitroxide radical has two divergent ligating sites having good affinity to complex with  $M^{II}(\text{hfac})_2$  (hfac= hexafluoroacetylacetonato) to form a range of structures. The substituted phenylnitronyl nitroxide radicals (**NN**) usually generate one-dimensional (1-D) chain  $[-\text{NN}\cdot\text{M}^{II}\cdot\text{NN}\cdot\text{M}^{II}\cdot]$ , 0-D monomeric  $[\text{NN}\cdot\text{M}^{II}\cdot\text{NN}]$  and some other structures.

In this paper we report the preparations, crystal structures and magnetic properties of three complexes formed by **triMeO-NN** = 2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide and  $M^{II}(\text{hfac})_2$  ( $M^{II} = \text{Mn}^{II}, \text{Co}^{II}, \text{Ni}^{II}$  and  $\text{Cu}^{II}$ ) under inert atmosphere and anhydrous conditions. The X-ray structural analyses revealed that the formulae of those complexes to be  $[(\text{triMeO-NN})\text{Mn}^{II}(\text{hfac})_2]_n$  (**1**),  $[(\text{triMeO-NN})_2\text{Mn}^{II}(\text{hfac})_2][\text{Mn}^{II}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**2**), and  $[(\text{triMeO-NN})_2\text{Mn}^{II}(\text{hfac})_2](\text{solvent})_2$  (**3**). Interestingly, **1** and **2** have chain structure that is chiral for the former but achiral and hydrogen-bonded through **NN** and  $\text{H}_2\text{O}$  for the latter. The structures of two spontaneously resolved enantiomers, space group  $P6_1$  or  $P6_5$ , of **1** have been determined. **3** is a monomer.

**1** is a soft ferrimagnet ( $T_C = 4.6$  K) with a strong AF **NN**-Mn exchange coupling. In contrast, **2** display strong AF coupling for the **NN**-Mn and weak ferromagnetic **NN**- $\text{H}_2\text{O}$ -Mn coupling. No long-range magnetic ordering is observed. **3** behaves as a paramagnet with strong AF coupling between **NN** and Mn. More detailed magnetic properties of those complexes will be also reported.



**Preparation, characterization, and study of the antimicrobial activity of a Hinokitiol-copper (II)/  $\gamma$ -cyclodextrin ternary complex**

R. Suzuki, Y. Inoue, I. Murata, H. Nomura, Y. Isshiki, M. Hashimoto, Y. Kudo, H. Kitagishi, S. Kondo, I. Kanamoto.

*J. Mol. Struct.*, **1194**, 19–27 (2019)

The aim of the current study was to prepare a ternary complex of hinokitiol (HT), a metal ion (Cu (II)) and  $\gamma$ -cyclodextrin ( $\gamma$ CD) via coprecipitation and to assess its physicochemical properties and the effects of complexation on the antimicrobial activity of HT. Results of an antimicrobial test revealed that the ternary HT-Cu/ $\gamma$ CD inclusion complex had increased antimicrobial activity compared to that of HT alone. The level of antibacterial activity of ternary complex had action equivalent to that of an HT/ $\gamma$ CD inclusion complex. The antimicrobial action of HT can presumably be capitalized on by including HT in CD without a metal in certain applications. The current results should provide a basis for use of hinokitiol as a human and environmentally friendly antimicrobial.

## Reaction of the C<sub>60</sub> radical anion with alkyl halides

Yutaka Maeda, Makoto Sanno, Tatsunari Morishita, Kodai Sakamoto, Eiichiro Sugiyama, Saeka Akita, Michio Yamada, Mitsuaki Suzuki

*New J. Chem.*, **43**, 6457–6460 (2019)

DOI: 10.1039/C9NJ01043B

The reaction of the C<sub>60</sub> radical anion (C<sub>60</sub><sup>•-</sup>) with α-bromo-1,3-dicarbonyl compounds selectively afforded the methanofullerene derivatives. The reaction with benzyl halide and 1,2-bis(dihalomethyl)benzene afforded the corresponding 1,4-dibenzylated C<sub>60</sub> derivative and cycloaddition product, respectively. The possible mechanisms for the formation of the fullerene adducts are proposed.

**Synthesis of fullerene–fluorene dyads through the platinum-catalyzed reactions of [60]fullerene with 9-ethynyl-9H-fluoren-9-yl carboxylates**

Michio Yamada, Mayu Takizawa, Yoko Nukatani, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda

*J. Org. Chem.*, **84**, 9025–9033 (2019)

DOI: 10.1039/C9NJ01043B

The single-step regio- and stereoselective platinum-catalyzed reactions of [60]fullerene with a series of 9-ethynyl-9H-fluoren-9-yl carboxylates afforded fullerene–fluorene dyads in their [2 + 2] cycloaddition forms. The presented reactions represent the first examples of the use of easily accessible fluorenyl carboxylates as fluorenylideneallene precursors. In addition, the single-crystal X-ray structure of one of the dyads reveals a distorted cyclobutane ring. Furthermore, the dyad forms a layered structure with close-packed arrays of C<sub>60</sub> spheres in its crystals.

## Three-body effects on the CO<sub>2</sub> vibrational frequency in van der Waals trimers CO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> (M =Kr, Xe, N<sub>2</sub>) investigated by infrared diode laser spectroscopy

Yasushi Ozaki

*Proc. ICRINT 2018*, 433–436, 2019

ISSN 2520–0186

The vibrational frequency of CO<sub>2</sub> in the CO<sub>2</sub>-containing van der Waals complex shifts from that of free CO<sub>2</sub> molecule due to the intermolecular interactions in the complex. When the CO<sub>2</sub>-M moiety in the trimer has the same structure as the dimer, the relation  $\Delta\nu_t = 2\Delta\nu_d$  is expected between the shifts in CO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> trimer,  $\Delta\nu_t$ , and CO<sub>2</sub>-M dimer,  $\Delta\nu_d$ , in the pairwise additive approximation. However, it is reported by Sperhac et al. (1996) that the  $\Delta\nu_t / 2\Delta\nu_d$  value for CO<sub>2</sub>-Ar<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-Ar is 0.955, which is smaller than unity due to the three-body effect, although the CO<sub>2</sub>-Ar in CO<sub>2</sub>-Ar<sub>2</sub> trimer has the same T-shaped structure as CO<sub>2</sub>-Ar dimer.

In the present study, infrared spectra of CO<sub>2</sub>-M and CO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> (M=Kr, Xe) are measured by use of pulsed jet-diode laser apparatus in the CO<sub>2</sub> anti-symmetric vibration range. The anti-symmetric vibrational frequencies of CO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> trimers are derived from the positions of strong Q-branch stacks in the spectra of CO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>. With the reported shifts in the dimers, the  $\Delta\nu_t / 2\Delta\nu_d$  values are calculated to be 0.956 for CO<sub>2</sub>-Kr<sub>2</sub> and 0.954 for CO<sub>2</sub>-Xe<sub>2</sub>, which is in good agreement with CO<sub>2</sub>-Ar<sub>2</sub>, indicating that the three-body effects in these CO<sub>2</sub>-rare gas complexes are the same. On the other hand, the  $\Delta\nu_t / 2\Delta\nu_d$  value for CO<sub>2</sub>-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, is calculated to be 0.919 from the spectrum reported in Konno et al. (2011); the three-body effect in CO<sub>2</sub>-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> is larger than those in CO<sub>2</sub>-rare gas complexes.

## PVA film containing CuI complex exhibiting mechanochromism

Tomomi Sakata, Chika Nanzan, Yorimasa Takazawa

*Proc. ICRINT 2018*, 255–259 (2019)

ISSN 2520–0186

We describe the synthesis of a Cu(I)-iodide complex  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{DIB})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (DIB = 1,4-diisocyanobenzene;  $\text{PPh}_3$  = triphenylphosphine), which exhibits pale blue ( $\Phi = 13\%$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 474$  nm) luminescence in the solid state under UV irradiation. Upon grinding, the luminescence of  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DIB})_2]$  changes to a weak olive ( $\Phi = 4\%$ ) emission. Treatment of the ground  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DIB})_2]$  with an organic solvent (acetonitrile) and subsequent drying restore its original pale blue emission, which is indicative of reversible luminescent mechanochromism.  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DIB})_2]$  also exhibits thermochromism, i.e., the emission changes to a very intense green emission at 77 K ( $\lambda_{\text{max}} = 500$  nm). In addition,  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DIB})_2]$  has two (temperature-dependent and temperature-independent) emission regions. The former was predominantly derived from the excimer based on the dipole–dipole interaction (Keesom force), which is expected to be fluorescent, whereas the latter, which is expected to be phosphorescent, corresponds to emission regardless of the Keesom energy. Moreover, time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations show that  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DIB})_2]$  could be assigned to luminescence induced by halide-to-ligand charge transfer (XLCT). Furthermore, we fabricated a polyvinyl alcohol (PVA) film containing  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DIB})_2]$  using a cast method and demonstrated reversible luminescent mechanochromism.

## Reversible luminescent Cu(I) complex exhibiting mechanochromism

Chika Nanzan, Yorimasa Takazawa, Mitsuaki Suzuki, Hiroyuki Teramae  
Hiroshi Miyamae, Tomomi Sakata

*Proc. ICRINT 2018*, 486–490, 2019

ISSN 2520–0186

Luminescent  $d^{10}$  complexes are attracting attention for application in post organic light-emitting diodes (OLEDs) as they drastically suppress non-radiative deactivation, due to the absence of  $d-d$  transitions. In particular, Cu(I) complexes have received increased attention because they show strong emission and are based on copper, which is relatively inexpensive and abundant. Among them, the Cu(I)-halide complexes are well known for their structurally rich photophysical behavior and high luminescence efficiency. Some of these complexes exhibit luminescent color changes due to external stimuli. Here, a Cu(I)-bromide complex is investigated to develop a high-efficiency complex with luminescent mechanochromism for optical and physical applications.

$[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ , obtained by stirring copper(I) bromide (CuBr) and triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ), reacts with 1,4-diisocyanobenzene (DIB) to form  $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{DIB})_2(\text{PPh}_2)_2]_n$ . The resulting complex showed bluish green ( $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$ ) and green ( $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$ ) emission at 295 and at 77 K, respectively. TD-DFT calculations reveal that the emission corresponding to the high-energy (HE) and low-energy (LE) bands is due to halogen-to-ligand and (halogen+metal)-to-ligand charge transfers (XLCT and (X+M)LCT). Also, mechanical stimuli, such as grinding, causes color changes similar to temperature stimuli. The finely crushed complex returns to the initial bluish green emission after being dipped into acetonitrile and then evaporating the solvent, demonstrating reversible luminescent color. The behavior of the powder X-ray diffraction (PXRD) patterns suggests that the change in luminescent color is related to the crystal-to-amorphous phase conversion.

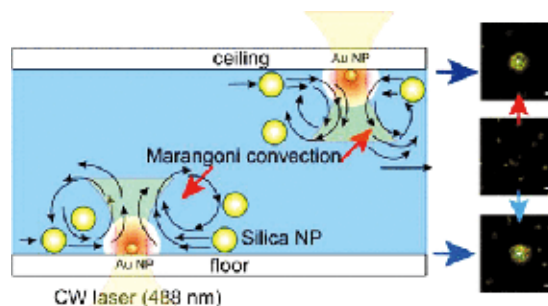
## Flow-induced transport via optical heating of a single gold nanoparticle

Jun-ichi Chikazawa, Takayuki Uwada, Akihiro Furube, Shuichi Hashimoto

*J. Phys. Chem. C*, **123**, 4512–4522 (2019)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11575

Optothermal trapping has gained increasing popularity in manipulation such as selecting, guiding, and positioning submicron objects because of a few mW laser power much lower than that required for optical trapping. Optothermal trapping uses thermal-gradient-induced phoretic motions, but the underlying physics of driving force has not been fully understood. In this study, we performed optothermal trapping of 500 nm-diameter colloidal silica via a continuous laser illumination of a single gold nanoparticle from the bottom in a closed chamber. Under illumination, the tracer particles were attracted to the gold nanoparticle and trapped. Notably, the direction of migrating particles was always to hot gold nanoparticles regardless of the configuration of gold nanoparticles placed at two opposite sides of the chamber, on the bottom surface of an upper substrate (ceiling) or on the top surface of a lower substrate (floor). The previous interpretation based on thermal convective flow from the bottom to the top and circulating inside the chamber was only applicable to floor configuration and failed to explain our observation for the ceiling. Instead, temperature-induced Marangoni effect at the water/superheated water interface is likely to play a role. This study promoted a better understanding of the driving mechanism in optothermal trapping. Moreover, as an application of the single-particle platform, we showed the photothermal phase separation-induced microdroplet formation of thermoresponsive polymers and the coating of non-thermoresponsive polymers on nanoparticles.



## Formulation of Raman scattering revisited

Reiko Morita, [Hayato Morita](#), Mitsuo Tasumi

*J. Raman Spectrosc.*, **50**, 1245–1249 (2019)

In Raman scattering, photons are scattered by electrons in a molecule. Its mechanism was elucidated early after the development of quantum mechanics. If the frequencies of incident and scattered photons are denoted, respectively, by  $\nu_0$  and  $\nu_s$ , the differential scattering cross section of a Raman band is proportional to  $\nu_0\nu_s^3$ . The differential scattering cross section of Rayleigh scattering is proportional to  $\nu_s^4$ , as is known as the  $\nu^4$  rule. This article reconfirms these points from a tutorial viewpoint.



## Heavy-metal stress response in cyanobacterium, *Synechococcus elongatus* PCC 7942

Eugene Hayato Morita, Shelake Rahul Mahadev, Hidenori Hayashi

*Proc. ICRINT 2018*, 124–128, 2019

ISSN 2520–0186

For all living organisms, many of heavy metals are indispensable for specific physiological functions. Among these metals, Zn is the one being indispensable for proteins with zinc finger motifs. In spite of this strong necessity, presence of the excess amount of  $Zn^{2+}$  in cytosol is quite toxic for the cell. For a cyanobacterium, *Synechococcus elongatus* sp. PCC 7942, two proteins, SmtA and SmtB, those are coded in *smt* locus and transcribed divergently, regulate the cytosolic  $Zn^{2+}$  concentration properly. SmtA is the class-II metallothionein (56 aa), and SmtB is the repressor of *smtA* transcription (122 aa). Following  $Zn^{2+}$  binding with SmtB, DNA binding affinity of SmtB to the operator/promoter sequence of *smtA* goes down, and the transcription of *smtA* is induced.

To elucidate this molecular mechanism precisely, we prepared the series of point mutated or partially truncated SmtB, considering the chemical shift changes in heteronuclear multidimensional NMR spectra for  $^{15}N$  and  $^{13}C$  labelled SmtB following  $Zn^{2+}$  binding. For these mutated SmtB, we also analysed the inhibitory effect of  $Zn^{2+}$  binding, on the recognition of operator/promoter sequence of *smtA*, with EMSA technique. From these results, we have succeeded to elucidate the molecular mechanism in which the structural change of SmtB following  $Zn^{2+}$  binding induces the loss the DNA binding affinity of SmtB to the operator/promoter sequence of *smtA*. This molecular mechanism is crucial for the heavy-metal stress response in cyanobacteria.

**Solution structural studies of insecticidal peptide LaIT2 from Japanese scorpion, *Liocheles australasiae*, with heteronuclear multidimensional NMR spectroscopy**

Maiki Tamura, Hironori Juichi, Masahiro Miyashita, Hisashi Miyagawa,  
Eugene Hayato Morita

*Proc. ICRINT 2018*, 129–133, 2019

ISSN 2520–0186

One inhabits in subtropical islands and the other, *Liocheles australasiae*, mainly inhabits in the Yaeyama island. *L. australasiae* has the series of peptide like poison, those specifically acting for insects. Among these poisons, we have focused our attention on LaIT2, (59AA), which not only be insecticidal, but also has antibacterial activities. For smaller poison, LaIT1, solution structure was already solved with heteronuclear multidimensional NMR spectroscopy (Horita *et al.*, 2011). LaIT1 only shows the insecticidal activity and has the homologous amino acid sequence with C-terminal region of LaIT2 (Fig. 1).

In this study, we aim to find out the relationships between two biochemical characters of LaIT2 (insecticidal and antibacterial activities) and structural factors derived those. For this purpose, we at first tried to construct the overexpression system for biochemically active LaIT2. The cDNA for LaIT2, optimized for the *E. coli* overexpression system was chemically synthesized, and introduced in the three overexpression vectors for *E. coli*, pET-21d, pET-32a, pCold<sup>TM</sup>ProS2. Constructed plasmids were transferred to Rosetta-Gami<sup>TM</sup> B (DE3)/pLysS, or BL21(DE3)/pLysS. With these systems, isolated and purified LaIT2 was precipitated. In consideration of these results, we tried to solubilize the precipitated non-tagged proteins with 6M guanidine hydrochloride, and all cysteine residues were modified with TAPS-sulfonate. With these chemically modified peptides, we have optimized the refolding condition and we will show the results.

## Secondary structural analysis of the cyanobacterial RNA-binding protein RbpD from cyanobacterium *Anabena Variabilis* with heteronuclear multidimensional NMR Spectroscopy

Yuki Tanaka, Naoki Sato, Toshihiko Sugiki, Hidenori Hayashi, Eugene Hayato Morita

*Proc. ICRINT 2018*, 148–152, 2019

ISSN 2520–0186

RbpD in *Anabena variabilis* is a member of the small RNA-binding proteins those contain a single RNA recognition motif (RRM). RNA-binding proteins are involved in proper control of gene expression, development and stress response, and is regarded as important factors in various organisms. In *A. variabilis*, low temperature induces the expression of *rbp* genes with the exception of *rbpD*. On the structural point of view, for *A. variabilis*, Rbps other than RbpD consist of an N-terminal RRM and a C-terminal glycine-rich domain, and RbpD only contains one RRM domain. To elucidate the functional differences of RRMs between RbpD and other Rbp proteins, especially RbpA1, we tried to compare the solution structure of RbpD with that of RbpA1, by heteronuclear multidimensional NMR spectroscopy. For this purpose, we have cloned the genes encoding RbpD and RbpA1, and introduced into an *E. coli* overexpression vector, pET-21a. Constructed plasmids were transferred into Rosetta Gami™ B (DE3)/pLysS. Transferred *E. coli* was inoculated in M9 medium with the addition of <sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub>Cl and/or <sup>13</sup>C-Glucose at 37 °C. Overexpression of RbpD and RbpA1 were induced with the addition of 0.25 mM IPTG at OD<sub>600</sub>=0.5, and further inoculated 3hours. Overexpressed proteins were purified with anion exchange and size exclusion chromatography. Purified proteins were concentrated to 0.25 mM. With these protein samples, we have measured the heteronuclear multidimensional NMR spectra with 700MHz FT-NMR (Varian; Josai Univ.), and 800MHz (Bruker; Osaka Univ). We have sequentially assigned the signals observed in these spectra and analyzed the secondary structures for RbpA1 and RbpD.

## 環境 DNA を用いたアベサンショウウオ (*Hynobius abei*) 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

日和 佳政, 藤長 裕平, 鈴木 裕士, 矢島 美貴, 石黒 直哉

DNA 多型, **27**, 1–8 (2019)

Environmental DNA (eDNA) requires less time and effort compared to traditional surveys to detect species. Many habitat surveys, there, can be applicable using eDNA. Here we developed new PCR primer pairs for eDNA method to monitor Japanese endangered salamander, *Hynobius abei*. Also, invasion of American crayfish that preys on salamander is confirmed at several sites where *H. abei* habitats. Therefore, we designed PCR primer sets to detect American crayfish invasion to *H. abei* habitats. This eDNA method was carried out using water samples collected from eight habitats of *H. abei*. The eDNA method detected five habitats of *H. abei* in the western area of Echizen Fukui. In addition, the eDNA method revealed crayfish invasion in 8 *H. abei* habitats of 23 habitats we surveyed. We conclude that the eDNA method is a powerful tool for the monitoring *H. abei*, and crayfish invasion to *H. abei* habitats.

## ミトコンドリアDNA調節領域の塩基配列分析によるヤマノカミの遺伝的多様性

石黒 直哉, 藤田 健太郎, 田原 大輔, 竹下 直彦

DNA鑑定, 11, 31-39 (2019)

The roughskin sculpin, *Trachidermus fasciatus* (Scorpaeniformes: Cottidae), is distributed in Japanese, Chinese, and Korean coastlines and the rivers flowing into these water bodies. The roughskin sculpin has a catadromous life history: spawning occurs around the shallow mudflats of the bay, and the larvae ascend upstream of the major rivers. Here we investigated the genetic diversity of the roughskin sculpin using nucleotide sequence data from the mitochondrial control region (715 bp) of 86 individuals collected from 12 rivers in the Ariake Bay. In total, 10 haplotypes were observed from 13 permutation sites. The most dominant haplotype was shared by 11 rivers. However, the haplotype network did not show a star-like shape. The haplotype and nucleotide diversities were 0.838 and 0.00589, respectively. The estimate of pairwise  $F_{ST}$  did not show a significant difference in nine out of the 10 populations. The estimated divergence time for the Japanese and Chinese populations was much greater than that expected for the apparently relictual population distributed in the Ariake Bay.

**Male parental assistance in embryo hatching of barred-chin blenny  
*Rhabdoblennius nitidus***

K. Sano, R. Yokoyama, T. Kitano, T. Takegaki, N. Kitazawa, T. Kaneko, Y. Nishino, S. Yasumasu and M. Kawaguchi  
*JEZ-B. Mol. Dev. Evo.*, **332**, 81–91 (2019)

Most teleostean embryos develop and hatch without parental assistance, though some receive parental care. We focused on a paternal brood-care species, the barred-chin blenny (*Rhabdoblennius nitidus* [Günther 1861]). As hatching approached, fanning behavior by the male parent drastically increased and then embryos hatch. In the absence of the male parent, most embryos failed to hatch. However, the hatching rate was greatly assisted by introducing an artificial water current, suggesting that paternal assistance other than for aeration is required for successful embryo hatching. Next, we analyzed genes for the hatching enzyme and egg-envelope protein, which were successfully cloned from barred-chin blenny, and found the expression patterns differed from those of other euteleosts. Generally, high choriolytic enzyme swells the intact egg envelope, and then low choriolytic enzyme solubilizes the swollen envelope. The expression levels of both enzymes, but especially the latter, were much lower in barred-chin blenny than is known in most other oviparous species. In addition, the main component of the egg envelope was changed into choriogenin H minor and choriogenin L (ChgL) in barred-chin blenny, whereas choriogenin H and ChgL for other euteleosts. These in barred-chin blenny would result in ineffective egg envelope digestion, since the post-hatching egg envelopes were observed to be swollen but not solubilized. Male parental assistance by fanning until hatching may compensate for this insufficiency. Our study illustrates an example of the evolution of parent–embryo interaction built on a novel relationship: degradation of the hatching enzyme/egg-envelope digestion system, accompanied by male parental hatching assistance.

**Mother-to-embryo vitellogenin transport in a viviparous teleost  
*Xenotoca eiseni***

A. Iida, H. Arai, Y. Someya, M. Inokuchi, T. Onuma, T. Suzuki, E. Hondo, K. Sano,

*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **116**, 22359–22365 (2019)

Vitellogenin (Vtg), a yolk nutrient protein that is synthesized in the livers of female animals, and subsequently carried into the ovary, contributes to vitellogenesis in oviparous animals. Thus, Vtg levels are elevated during oogenesis. In contrast, Vtg proteins have been genetically lost in viviparous mammals, thus the yolk protein is not involved in their oogenesis and embryonic development. In this study, we identified Vtg protein in the livers of females during the gestation of the viviparous teleost, *Xenotoca eiseni*. Although vitellogenesis is arrested during gestation, biochemical assays revealed that Vtg protein was present in ovarian tissues and lumen fluid. The Vtg protein was also detected in the trophotaeniae of the intraovarian embryo. Immunoelectron microscopy revealed that Vtg protein is absorbed into intracellular vesicles in the epithelial cells of the trophotaeniae. Furthermore, extraneous Vtg protein injected into the abdominal cavity of a pregnant female was subsequently detected in the trophotaeniae of the intraovarian embryo. Our data suggest that the yolk protein is one of the matrotrophic factors supplied from the mother to the intraovarian embryo during gestation in *X. eiseni*.

---

**Annual Report**

城西大学大学院物質科学専攻

第16巻 2020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

---



