

Vol.17 2021

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. 17

March 2021

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	
有機金属錯体研究室	
物質構造部門	6
分子集合体科学研究室	
機能材料分析研究室	
錯体物性化学研究室	
構造化学研究室	
物質機能部門	10
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	14
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	17
修士課程中間発表会	18
サイエンスビジネスセミナー	19
2020 年 業績リスト	
研究論文	20
書籍	24
学会発表	25
講演会	29
論文抄録	30

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。一昨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。

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(IC₅₀)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。

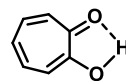
フェルラ酸以外については、BZP系抗不安薬の抗痙攣性の強さ、また抗HIV薬であるADAMSのEC₅₀値について分子軌道エネルギーのみで予測が行えることを示すことができた。

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[1]。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。

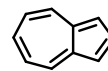
そこで、さらに分子の基本的な物性である、融点、沸点、エントロピーなどについても分子軌道エネルギーのみによる機械学習を試みたところ、やはり予測可能であることを発見したため、多くの分子について計算を行っているところである。

[1] 寺前 裕之, 松尾 哲秀, 庭月野 一真, 井上 竜太, 野口 晋治, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史, 「分子軌道エネルギーと機械学習による分子物性の予測」
J. Comput. Chem. Jpn., Vol.19 No.2, pp.43-45 (2020).
<https://doi.org/10.2477/jccj.2020-0005>

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。



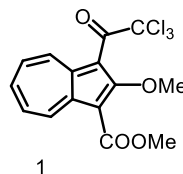
Tropolone



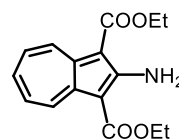
Azulene

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。

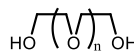


1

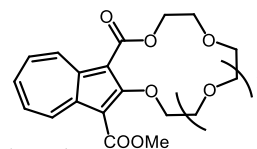


2

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、また C-2 位のメトキシ基が容易に反応することから、本年度、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 **3** との反応



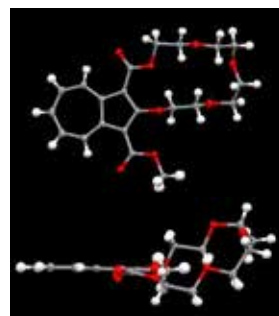
3a: n=1
3b: n=2
3c: n=3



4a: n=1
4b: n=2

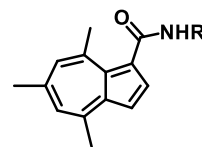
により、アズレン環を含むクラウンエーテルの合成を計画し、反応条件等を検討した結果、アズレノクラウン **4a** (Fig. X-ray) が好収率で得られた。また、活性トロポノイドから容易に誘導されるジエチル 2-アミノアズレン-1,3-ジカルボン酸 **2** との同様の反応において 2 位にアミノ基を有するアズレノクラウンが得られることを見出した。これらの金属錯体の検討もおこなった。

Fig.



2) 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。本年度、昨年合成した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て 合成した 15 種類のアズレンアミド誘導体 **5** の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・ 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の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(PCP)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 10種と酢酸マンガン四水和物を用いたソルボサーマル法により $(\text{porphyrin-Mn})_6(\text{solvent})_n$ 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。10,20-位にフェニル基(1)、4-ピリジル基(2)、3-ピリジル基(3)、4-クロロフェニル基(4)、4-ブロモフェニル基(5)、4-アセトアミドフェニル基(6)、2-チエニル基(8)、3-チエニル基(9)をもつポルフィリンから目的の一次元チャンネルを有するPCPが得られ、チャンネル内部に水素結合部位を有する2_Mn, 3_Mn, 6_Mn, 8_Mnは結晶化溶媒である水分子を空孔内部に包接していた。これまでにこれらPCPの骨格は約350℃まで安定であることが熱測定により分かっているが、特に空孔内部にピリジル基が向く2_Mn, 3_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、及び再吸着の挙動は空孔内部を向く窒素の位置により異なることが明らかになった。またチエニル基を有する8_Mn, 9_Mnでは8_Mnのみが水分子を包接しており、可逆的な水分子の吸脱着を示した。このようにPCP内部の環境、すなわち水素結合部位を変えることにより、溶媒分子の吸脱着挙動を変化させられることが分かった。疎水的な空孔を有する1_Mn, 4_Mn, 5_Mn, 9_Mnでは、空孔への有機分子の吸着が期待できる。

[2] トリフェニルアミン及びピチオフェン部位を有するフェナントロイミダゾール類の合成と発光特性

トリフェニルアミンを有するフェナントロイミダゾール 10、及びピチオフェンアルデヒドを有する新規フェナントロイミダゾール 11 を合成し、単結晶作製と溶液での発光挙動を検討した。10については合計4種の包接体結晶の構造解析に成功し、10・MeOHと10・(MeOH)₂では同じメタノールを包接しているにもかかわらず発光色が青色、緑色と異なった。11は結晶状態で橙色、溶液では緑色から橙色の発光を示した。溶液での顕著なソルバトフルオロクロミズムは、11がプッシュプル型の構造をしているためと考えられる。

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. 結合の開裂をトリガーとするゲル化手法の開発

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、公知のゲル化剤の分子構造中の官能基に対する保護・脱保護をトリガーとする新奇ゲル化手法の開拓に関する研究を進めた。初めに低分子ゲル化剤が分子鎖を形成するドライビングフォースとなる官能基に対し、アセチル基、Fmoc 基、シリル基などの室温条件下で脱保護可能な保護基を導入した分子を合成しゲル化能を失う材料の探索を行った。これらの中で、ゲル化能が失われた化合物に対し、室温下・各種溶媒中で脱保護反応を行った。その結果、脱保護反応によってゲル化能が回復し、室温下でゲル化が進行する新奇なゲル化手法の開発に成功した。

錯体化学に基づく新規分子性化合物の合成および機能開拓を行なっている。特に単核金属錯体の分子集積化制御に基づく機能発現に着目しており、中でも、コバルト二価錯体の示す磁気特性および白金二価錯体の示す発光特性について研究を展開している。最近の研究例を以下に紹介する。

カルボン酸を置換基として導入したターピリジン型コバルト二価錯体は塩基性条件での水熱合成により脱プロトン化に伴う中性構造の $[\text{Co}(\text{COO-terpy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**·**4H₂O**)を与えることが分かっている¹⁾。さらに、**1**はカルボン酸置換機を利用した分子間水素結合やターピリジン配位子による π - π 相互作用により細孔形成をしており水分子は細孔内に存在している。磁化率測定において、**1**·**4H₂O**は室温で低スピン状態であるのに対し、ゲストフリーの**1**は室温で高スピン状態にあることが分かった。加熱処理により水分子は除去可能であり、結晶構造解析から細孔性は保たれることも明らかとなった。この細孔性分子結晶**1**は二酸化炭素を選択的に吸着することが可能であり、二酸化炭素吸着時には低スピン状態を示す。また、室温での二酸化炭素吸脱着に伴うスピン状態変換は可逆的であることから、スピン状態変換を利用した二酸化炭素ガスセンサーへの応用が期待される。

先述した研究では、通常はカチオン状態のため対イオンを有するターピリジン型コバルト二価錯体を、カルボン酸置換基の脱プロトン化を利用した中性構造を形成することで、分子集積の煩雑さを防ぐことで達成された。そこで、同様のカルボン酸を導入した中性金属錯体を用いて、トリメシン酸と共結晶し、分子集積の方向性を制御することでより高度な分子設計指針に基づく機能制御を目指した。

カルボン酸を導入した発光性白金二価錯体 $[\text{Pt}(\text{COOH-terpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2**)をトリメシン酸(BTC)と共結晶化させることで、 $[\text{Pt}(\text{COO-terpy})\text{Cl}]_2(\text{BTC})$ を与え、二次元集積構造を形成することが分かった。同一面内には、錯体分子とトリメシン酸のカルボン酸間の水素結合形成がみられ、軸方向には π - π スタッキングにより積層している。発光測定において、**2**はトリメシン酸の混合比を変えることで発光強度が変化することを明らかにした。

1) "CO₂-Induced Spin-State Switching at Room Temperature in a Monomeric Cobalt(II) Complex with the Porous Nature", M. Nakaya, W. Kosaka, H. Miyasaka, Y. Komatsumaru, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, Y. Zhang, M. Nakamura, L. F. Lindoy and S. Hayami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 10658-10665 (2020).

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。

2020 年に行った主な研究は，大気汚染物質である揮発性有機化合物の簡便なセンサ開発に関するものである。これまではトルエンを測定対象として調べてきたが，昨年は新たにキシレンを対象とした実験を行った。気相のキシレン濃度を，赤外スペクトル測定で決定する実験，キシレンをセルロースアセテートフィルタに吸着させて小型赤外分光器でスペクトルを測定する実験，キシレンをナノ孔ガラスに吸着させて小型ファイバ近赤外分光器を用いてスペクトルを測定する実験を行って，トルエンの場合と比較した。

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 d^6 電子配置を有する金属種、或いは、 Pt(II) などの d^8 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 d^{10} 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。

d^{10} 金属種として低毒性で、且つ、コスト的に優位性の高い Cu(I) を用いた発光性錯体の開発に着手している。これまでに、多様な骨格構造をもつことで知られているハロゲン化 Cu(I) 錯体に着目し、臭化銅(I)トリフェニルホスフィン錯体の発光特性を明らかにしてきた¹⁾。今期は、擬似白色 OLED 用発光材料の開発を目指し、黄色発光を示すヨウ化銅(I)錯体に青色発光を示す(2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィン (Hdppa) を配位子として導入した $[\text{Cu(I)Hdppa}]_4$ 錯体を新規合成し、「発光性メカノクロミズム」および「発光性サーモクロミズム」を確認した^{2,3)}。また、すり潰し処理を行った錯体について低温下で擬似白色を示すことを見出し、本錯体の擬似白色 OLED 用発光材料としての可能性実証した⁴⁾。さらに、本錯体を DNA-脂質複合膜にドーピングする技術を立ち上げ、 $[\text{Cu(I)Hdppa}]_4$ ドープ DNA-脂質複合膜の作成に成功した。今後、この複合膜の発光特性を詳細に評価することで、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) Luminescent Properties of a Polymeric Copper(I)-bromide Complex in a PMMA Film, C. Nanzan, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 077001 (2020).
- 2) カルボキシエチルホスフィンを配位子とする CuI 錯体の発光特性, 高澤頼昌, 他, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (東京), 2020 年 3 月.
- 3) (2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体における発光の温度依存性, 高澤頼昌, 他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン), 2020 年 9 月.
- 4) OLED の白色化に向けた(2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体の作製, 高澤頼昌, 他, 第 37 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 (オンライン), 2020 年 10 月.

電子状態の多様な金属イオンと配位子を組み合わせることで、金属錯体の電子状態・配位子場・磁気異方性の制御を行い、0次元～3次元構造と磁気特性の関係および機能性単分子磁石を開発することが中心的研究テーマである。

最近の研究例を以下に紹介する。

配位環境制御方法としての超分子錯体に注目し、単分子磁石 (SMM) $[\text{Tb}_2(\text{TPP})_2(\text{Pc})]$ とフラーレン C_{60} からなる超分子錯体の SMM 特性について研究を行っている。超分子錯体形成前後で Tb^{3+} イオンの配位環境が著しく変化するため配位子場が変化し、低温域における SMM 特性が劇的に変化することを明らかにした¹⁾。そこで、各種フラーレン類と $[\text{Tb}_2(\text{TPP})_2(\text{Pc})]$ の超分子錯体を合成し、その Tb^{3+} イオンに対する配位環境と SMM 特性の相関を明らかにする予定である。

構造次元性と SMM 特性の相関に注目した研究を行っている。 $[\text{TbPc}_2]$ SMM の一方の Pc 配位子をナフトロシアニン (Nc) へ変えた $[\text{Tb}(\text{Nc})(\text{Pc})]$ SMM は、 π 拡張に伴う π - π 相互作用が優位に働き一次元鎖配列を形成する。また、結晶中で形成される空孔サイズ合わせたカウンターイオンの導入によって結晶性が向上する。さらに、SMM を一次元配列させることで磁気双極子相互作用が働き、量子トンネル確立を抑制することで磁気特性が向上することを報告した²⁾。

β -Tetrakis(*tert*-butyl)phthalocyanine (H_2Pc^*) は幾何異性体 (C_{4h} , D_{2h} , C_s , C_{2v}) の混合物として合成される。この H_2Pc^* を用いて $[\text{Tb}(\text{Pc})(\text{Pc}^*)]$ および $[\text{Dy}(\text{Pc})(\text{Pc}^*)]$ を合成したところ、 $[\text{TbPc}_2]$ や $[\text{DyPc}_2]$ よりも優れた SMM 特性を有することがわかった。しかし、幾何異性体の混合物であるため、どの異性体が磁気特性向上に影響を及ぼしているのか不明である。また、結晶構造解析から配位環境を詳細に調べる必要がある。そこで、 H_2Pc (C_{4h}) で構成される $[\text{Tb}(\text{Pc})(\text{Pc}^{\text{C}_{4h}})]$ および $[\text{Dy}(\text{Pc})(\text{Pc}^{\text{C}_{4h}})]$ を合成し、幾何構造が SMM 特性へ及ぼす影響を明らかにする予定である。

- 1) "Manipulation of the Magnetic Anisotropy along the C_4 Rotation Axis via a Supramolecular Approach", K. Katoh, N. Yasuda, M. Damjanović, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* 26, 4805-4815 (2020)
- 2) "Control of the Spin Dynamics of Single-Molecule Magnets by using a Quasi One-Dimensional Arrangement", K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, B. K. Brian, Y. Nakazawa and M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 9262-9267(2018).

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。

最近の研究例を以下に紹介する。

(1) La 内包フラーレンの単離

$\text{La}@\text{C}_{82}$ が金属内包フラーレンのプロトタイプとして知られているように、La 内包フラーレンは様々なケージサイズのもものが報告されている。しかし、 $\text{La}@\text{C}_{2n}$ ($n = 42-45$) については、実験的に構造が明らかにされていない。昨年度から大きなケージ構造を持つ La_2C_{98} , $\text{La}_2\text{C}_{100}(\text{I})$, $\text{La}_2\text{C}_{100}(\text{II})$, $\text{La}_2\text{C}_{108}(\text{I})$, $\text{La}_2\text{C}_{108}(\text{II})$ の単離を行なっているが、それに加えて $\text{La}@\text{C}_{2n}$ ($n = 42-45$) の単離を目指している。

(2) 新規ベンゾジアゼピンの合成

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。2,4-dimethyl-1,5-Benzo-diazepinium hydrogen sulfate の結晶を得ることができていたが、目的化合物の 2,4-dipyridyl-3H-1,5-benzodiazepine が得られていなかった。合成条件等を探索した結果、2,4-dipyridyl-3H-1,5-benzodiazepine の合成に成功し、分子構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。

(3) Indantrion-1,2-dioxime のアルコール溶媒和結晶

当研究室では、 π 平面を持つオキシム化合物である indantrion-1,2-dioxime のアルコール溶媒和結晶において、多形・擬多形現象が報告している。溶媒の種類を変えて、多形・擬多形が得られるかを研究した。新たに 3 種類の擬多形を得て、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした。

2017 年度の研究を契機として、2018 年度以降、蛍光単一分子実時間画像測定を用いた高分子のガラス転移という課題に研究資源を集中させている。2017 年度に粘度感受性色素 Cy3 を蛍光プローブとして、ポリ酢酸ビニル PVAC10 (分子量 10 万; $T_g = 36.5$ °C) の $T_g + 10$ K 付近で単一分子 Cy3 周辺の PVAC が集団運動していること証拠づける現象発見した。2019 年度には PVAC 集団運動に加え、 $T_g + 10$ K 付近で PVAC の緩和時間が極大を示すことを発見した。この現象は、集団運動と同調して発現していることを考慮すれば、二次相転移に付随する臨界緩和(critical slowing down)に相当すると考えている。以上の成果を 2020 年度に ChemRxiv™ 上に公開した。

集団運動と臨界緩和は二次相転移に付随する臨界現象に含まれるので、上記の成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。

2019 年度以降、集団運動と臨界緩和の普遍性を検証すべく PVAC10 に加え、PVAC50 (分子量 50 万)、ポリメタクリル酸エチル (分子量 5 万、PEMA05)なども扱っている。2020 年度、顕微鏡試料ステージの加熱装置の温度制御範囲を従来の室温～90 °Cから室温～150 °Cまで拡張した。これと並行して T_g が 100 °C 付近のポリスチレン(PS)を新たに試料に加えた。2020 年度の取り組みを以下に要約する。

- (1) PVAC50 では昇温・降温実験ともに従来($T < 70$ °C)よりも高い温度($T < 90$ °C)まで測定を実施した。その結果、これまで $T_g + 10$ K 程度の温度領域で観測されていた臨界現象的挙動に加え、それよりも高温($T = 85$ °C $\approx 1.2 \times T_g$)でも緩和時間の発散と考えられる結果が得られた。この結果は、まさにこれまで実験的証拠がなかったモード結合理論の主要な予言に対応する可能性がある。これはガラス転移の理解にとって極めて重要な成果の端緒と考えている。
- (2) PEMA05 では従来の温度調節幅(5 K)よりも狭い幅(3 K)で PVAC50 と同様に $T_g + 10$ K 程度の温度領域で、昇温・降温実験により臨界現象的挙動が現れるかの検証を試みた。その結果、 $T_g + 10$ K 付近で臨界現象的挙動は見られず、PVAC50 と同様に $T_c \approx 1.2 \times T_g$ に向けて緩和時間の発散が起こる可能性を示唆する結果が得られた。
- (3) PS では分子量 280,000, 12,000, 2,500, 800 の試料を用いて PVAC10 および 50 と同様に集団運動と臨界緩和が観測されるかの予備実験と T_g の分子量依存性を調べた。以上の結果から、装置の温度可変範囲と $T_c \approx 1.2 \times T_g$ の検証可能性を考慮すると分子量 2,500 の PS ($T_g = 63.0$ °C)に絞って研究を進めるべきという指針が得られた。

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ゾ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 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 η 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。①従来型：緻密 TiO_2 層の作製時に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 TiO_2 層の間隙率を高めて粒径 50 nm 以上の Pv 結晶が入り込んだ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、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ との結晶成長反応を促進できた。②モノリシック型： TiO_2 緻密層、 TiO_2 ナノ粒子層、 ZrO_2 層の 3 層まで成膜済の既製品を使って、炭素ペーストの塗布・焼成および PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の 2 液混合溶液の滴下作業を行った場合、最大変換効率 7.65% が得られた。次に、 TiO_2 の緻密層とナノ粒子層のみが成膜された基板を使って、 ZrO_2 ペーストの塗布・焼成、炭素ペーストの塗布・焼成と 2 液混合溶液の滴下を行うと、変換効率は 3% 近くまで減少した。これから、 TiO_2 ナノ粒子層と ZrO_2 層のバルクヘテロ接合でのホール輸送に問題があると予想された。2021 年度には、走査電子顕微鏡で界面の形態を調べる予定である。

3. 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、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、および調製条件によっては高効率な TTA-UC を発現するロッド状粒子を選択的に調整でき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) グルタルアルデヒドによる固定化タンパク質結晶のナノ細孔材料への応用

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。本研究ではタンパク質結晶の脆弱性を克服するため結晶をグルタルアルデヒドによる架橋反応により固定化することで強固にすることを試みた。固定化後も細孔内への分子取り込み、細孔内での化学反応が可能でありナノ細孔材料として機能することを明らかにした。

(3) 金ナノ粒子のレーザー加熱を用いた対流制御による物質集積

任意の箇所にナノ物質を集積させる技術はデバイス作製や結晶成長制御のために重要な基盤技術となる。我々はガラス基板上に金ナノ粒子(粒子直径 200 nm)を配置しレーザーを照射することにより周辺液体媒体中の物質が金ナノ粒子に引き寄せられその場集積する現象を見出した。照射レーザーパワーや引き寄せる物質を変えて調べた結果、金ナノ粒子が照射されたレーザーを吸収し加熱することで生じる粒子周辺の温度勾配が対流を引き起こすこと、および特に媒体が加熱されバブルが生じるとマランゴニ対流が生じ迅速かつ大量に物質が集積することを明らかにした。

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整備

新規に設計した測定用の磁気シールドチャンバーが昨年度納入された。今年度はこれに接続して測定用試料の蒸着や前処理を行うための試料準備用真空槽の整備を進めた。また，真空蒸着用の蒸着源の作製を行った。

(2) 金属内包フラーレン Li@C_{60} の電子状態計算

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。最も大量に合成可能なフラーレンは C_{60} であるが， C_{60} ケージを持つ金属内包フラーレンは単離が難しくその構造や物性は長年不明であった。しかし 2010 年に Li@C_{60} が塩の形で大量に合成できることが報告され，さかんに研究が進められている。我々は以前に Li@C_{60} 塩を真空蒸着して得られた薄膜の光電子スペクトルを測定し，それが塩の存在しない単体の Li@C_{60} 薄膜となっていることを明らかにした。今年度はその構造を推定するため， Li@C_{60} の密度汎関数計算を行い，計算結果から作製したシミュレーションスペクトル (SS) と紫外光電子スペクトル (UPS) とを比較した。計算からは Li@C_{60} の単量体について 2 つ，二量体について 1 つの安定構造が得られたが，どの構造の SS も UPS をあまりよく再現しなかった。

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。代表的な導電性高分子材料の一つであるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を用いて，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や浮遊膜転写法によって作製することを試みた。得られた配向膜の配向度は最大で 0.55 であった

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ることができる。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たタンパク質立体構造解析ならびに、遺伝子工学的手法で作出した人工タンパク質を水棲生物体内で発現させるためのパルスエレクトロポレーション技術開発を進めており、これらの研究成果の融合によるタンパク質の構造機能相関解明を目指している。現在は特に、細胞による物理的環境因子（金属、温度、pH 等）のセンシングと細胞内遺伝子発現制御に関わ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2年度はコロナ禍で教育研究活動が大幅な制限を受けた中で、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 マルチガスインキュベータ SMA-30D (Astec) を導入し、動物細胞培養を安定に行うための教育・研究環境を整備した。これにより、免疫寛容にかかわるタンパク質をマウス肝臓内で発現させるための遺伝子組換えアデノウィルス作出のための動物培養細胞を開始した。(科研費採択課題)
- 1-2 蛍光プレートリーダー Lumate (Awareness Technology) を導入し、細胞内へ導入した蛍光タンパク質をコードする遺伝子の発現強度を蛍光強度として定量評価する測定系を立ち上げた。これにより前年度(令和元年度)導入したパルスエレクトロポレータによる受精卵への遺伝子導入/発現効率の定量的評価が可能となった。これにより、エレクトロポレーションによるゲノム編集に適した受精卵を作出に関する教育・研究環境の充実を図ることができた。
- 2-1 従来、目的のタイミングで安定的に受精卵を採取することが困難であった、アホートルのホルモン剤投与による人工授精技術を確立するとともに、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の障害になるゼリー層を受精卵の発生率への影響をできる限り低くして除去する条件検討を行った。これらの成果により、当研究室の修士2年生1名が本学修士の学位を取得した。
- 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解明する目的で、カルボキシ末端を異なる長さで欠失したタンパク質を複数タンパク質工学的に作出し、その熱安定性を UV-CD スペクトル計測により解析した。この成果に基づき、当研究室の修士2年生1名が本学修士の学位を取得した。
- 2-3 大腸菌大量発現系を用いて作出した、ヤエヤマサソリ由来の昆虫選択性を示す毒素 LaIT2 全領域のヨーロッパイエコオロギに対する毒性の定量評価を行い、修士1年生1名がその成果を学術論文(共著)として発表した。

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) リアルタイム PCR を用いた福井県越前市におけるアベサンショウウオ生息域の新規調査

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、本年度はリアルタイム PCR を用いた分析手法を用いて新たな調査対象地域について解析を行った結果、いくつかの地点で環境 DNA が検出できた。今後は、新しいプライマー・プローブセットを作製し、より効率的に分析を進めていく予定である。

(2) リアルタイム PCR を用いた福井県越前市におけるナガレホトケドジョウの新規生息河川の探索

ナガレホトケドジョウは環境省レッドリストにおいて絶滅危惧種 IB 類に指定されており、越前市は生息域北限でありながら詳細な生息調査は行われていない。そこで、ナガレホトケドジョウが生息可能でありそうな河川上流域 19 ヶ所で採水を行い、リアルタイム PCR を用いて本種の環境 DNA の検出を行った。その結果、3 ヶ所で陽性と認められた。今後は、これらの河川から優先的に踏査調査を行っていくことが望ましい。

(3) ツクバハコネサンショウウオの生息河川下流での環境 DNA の検出可能性の検討

ツクバハコネサンショウウオは筑波山地のみに生息しており、環境省のレッドリストにおいて絶滅危惧種 IA 類に指定されている。2019 年度から本種の踏査調査が行われているが、生息域周辺は急勾配であり大きな岩石が点在するような場所であり、1つの河川を1日かけて調査するなど非常に時間と労力がかかっている。車でアクセスできるような下流域で本種の環境 DNA が検出できるなら事前調査に使用可能となる。そのため、下流域で検出できるかどうかを調べた。リアルタイム PCR を行った結果、複数地点で本種の環境 DNA が確認できたため、下流で採取した水を分析し、その結果に基づいて踏査調査を行うことが可能であることがわかった。

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る理由を探るため、卵膜形成機構の解明を目指している。

また、トウガラシの辛味成分であるカプサイシンの生合成に関する研究を行っている。カプサイシンの前駆体はバニリンであるが、トウガラシにおいてバニリンを合成する酵素は同定されていない。バニリンはバニラフレーバーで知られる化合物で、本来バニラ (*Vanilla prafonia*) の鞘 (バニラポッド) で合成され、天然のものは非常に希少で高価である。トウガラシのバニリン合成酵素の同定をめざし、トウガラシ果実内でバニリンの大量生産が可能になることを期待している。

(4) ゼブラフィッシュおよびメダカの卵膜形成機構の解明

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。それらを生体に投与し、卵膜形成過程を解析した。

(5) ゼブラフィッシュの卵膜を構成する zona pellucida (ZP) のひとつである ZPAX2 遺伝子をノックアウトした。卵巣の切片を作製し、野生型との違いを比較することで、ZPAX2 遺伝子の機能を解析した。

(6) トウガラシのバニリン合成酵素の候補遺伝子の解析

ハバネロからバニラのバニリン合成酵素 VpVAN と相同なトウガラシの遺伝子 CcVAN をクローニングした。リコンビナントタンパク質を作製して、活性を測定した。

第 16 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2021 年 2 月 25 日 (木)

会場 1-203 教室

うちた かつや
内田 勝也

「インダン骨格を有するオキシム化合物の誘導体化および擬多形結晶」

指導教員 尾崎 裕 教授

こじま しゅんた
小島 俊太

「シロイヌナズナ由来テロメア配列結合タンパク質 AtTRP-1 の DNA 結合領域の構造安定化に対するカルボキシ末端領域の寄与」

指導教員 森田 勇人 教授

しばやま たくみ
柴山 巧

「フレキシブル色素増感太陽電池に用いる酸化チタンペーストの改良」

指導教員 見附 孝一郎 教授

たかざわ よりまさ
高澤 頼昌

「(2-カルボキシエチル) ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体を用いた擬似白色 OLED 用発光材料の開発」

指導教員 阪田 知巳 教授

てづか そうた
手塚 颯太

「新規 1,2-アズレノクラウンの合成と性状」

指導教員 若林 英嗣 教授

ほりこし ほたか
堀越 穂高

「マンガンポルフィリン 6 量体を基本骨格とする多孔性配位高分子の合成と溶媒の吸脱着挙動」

指導教員 秋田 素子 教授

みずいで こうや
水出 光哉

「エレクトロポレーション法を用いた両生類卵のハイスループットゲノム編集技術開発」

指導教員 森田 勇人 教授

2020 年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表会

2020 年 12 月 26 日(土)

会場 1-203 教室

1. 「2,4-Dipyridyl-3*H*-1,5-benzodiazepine の合成」
[構造化学研究室]

かねこ はるか
金子 遥香

2. 「ヤエヤマサソリ由来抗菌性殺虫ペプチド LaIT2 の C 末端領域の機能解析に
向けた構造研究」

[分子分光学研究室]

たつしろ ちはる
達城 智遥

令和二年度 サイエンスビジネスセミナー

坂戸キャンパス(1-125 室)またはオンライン講義 13 時 50 分より

- 9 月 26 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 10 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 17 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 24 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 7 日 天野 剛志 合同会社 BeCellBar 代表社員
「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 14 日 萩原 隆 一般財団法人 太陽光発電協会国際渉外部長
「知的財産の基礎」
- 11 月 21 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 28 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 5 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～農薬登録の現場に活かされる科学的センス～」
- 12 月 12 日 西 克也 (株) 計算化学 代表取締役
「科学技術計算とビジネス」
- 12 月 19 日 鈴木 伸明 水産庁 増殖推進部 研究指導課 研究管理官
「これから水産の話をしよう！水産リテラシーと合意形成～研究成果を産業政策へ～」
- 1 月 23 日 礪山 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
「企業とアカデミアにおける創薬研究」

研究論文

分子軌道エネルギーと機械学習による分子物性の予測

寺前 裕之, 松尾 哲秀, 庭月野 一眞, 井上 竜太, 野口 晋治, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史,

J. Comput. Chem. Jpn., Vol.19 No.2, pp.43-45 (2020).

<https://doi.org/10.2477/jccj.2020-0005>

Possible Prediction of Molecular Properties with Machine Learning and Molecular Orbital Energies

Hiroyuki Teramae, Xuan Meiyan, Tsukasa Yamashita, Jun Takayama, Mari Okazaki, Takeshi Sakamoto

Proceedings of International Symposium on Environmental-Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT2019) pp.XVII-XXI (2020)

Addition to “Practical Training in Simple Hückel Theory: Matrix Diagonalization via Tridiagonalization, Cyclobutadiene, and Visualization of Molecular Orbitals”

Shin-ichi Nagaoka, Yoshinori Yamasaki, Hiroyuki Teramae, Umpei Nagashima, and Tatsunobu Kokubo

J. Chem. Educ., **97**, 8, 2373–2374(2020).

<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00857>

Antitumor Effects and Tumor-specificity of Guaiiazulene-3-Carboxylate Derivatives Against Oral Squamous Cell Carcinoma *In Vitro*

Michihito Teratani, Shouta Nakamura, Hiroshi Sakagami, Masakazu Fujise, Masashi Hashimoto, Noriyuki Okudaira, Kenjiro Bandow, Yoseke Iijima, Junko Nagai, Yoshihiro Uesawa and Hidetsugu Wakabayashi

Anticancer Res., **40**, 4885-4894 (2020).

Luminescent Properties of a polymeric copper(I)-bromide complex in a PMMA film

C. Nanzan, Y. Takazawa, M. Suzuki, H. Teramae, T. Sakata

Jpn. J. Appl. Phys., **59**, 077001 (2020).

Synthesis and Evaluation of FICA Derivatives as Chiral Derivatizing Agents
Tomoyo Kamei, Tamiko Takahashi, Hiroyuki Teramae, Jyunichi Koyanagi
Chem. Pharm. Bull. **68**, 818–821 (2020).

Cocrystals of Li⁺ encapsulated fullerenes and Tb(III) double-decker
single molecule magnet in a quasi-kagome lattice
H. Iwami, J. Xing, R. Nakanishi, Y. Horii, K. Katoh, B. K. Breedlove, K.
Kawachi, Y. Kasama, E. Kwon, M. Yamashita
Chemical Communications, **56**, 12785-12788 (2020).

Highly oxidized states of phthalocyaninato terbium(III) multiple-decker
complexes showing structural deformations, biradical properties and
decreases in magnetic anisotropy
Y. Horii, M. Damjanović, M. R. Ajayakumar, K. Katoh, Y. Kitagawa, L.
Chibotaru, L. Ungur, M. Mas-Torrent, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M.
Enders, J. Veciana, M. Yamashita
Chemistry European Journal, **26**, 8621-8630 (2020).

Coexistence of Spin-Lattice Relaxation and Phonon-Bottleneck Processes in
Gd^{III}-Phthalocyaninato Triple-Decker Complexes under Highly Diluted
Conditions
Y. Horii, K. Katoh, Y. Miyazaki, M. Damjanović, T. Sato, L. Ungur, L. F.
Chibotaru, B. K. Breedlove, M. Nakano, W. Wernsdorfer, M. Yamashita
Chemistry European Journal, **26**, 8076-8082 (2020).

Manipulation of the Magnetic Anisotropy along the C₄ Rotation Axis via a
Supramolecular Approach
K. Katoh, N. Yasuda, M. Damjanović, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M.
Yamashita
Chemistry European Journal, **26**, 4805-4815 (2020).

Simultaneous Spin-Crossover Transition and Conductivity Switching in a Dinuclear Iron(II) Coordination Compound Based on 7,7',8,8'-Tetracyano-p-quinodimethane

R. Ishikawa, S. Ueno, S. Nifuku, Y. Horii, H. Iguchi, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Hayami, S. Kumagai, K. Katoh, Z-Y. Li, M. Yamashita, S. Kawata
Chemistry European Journal, **26**, 1278-1285 (2020).

Copper-Mediated Cascade Synthesis of Open-Cage Fullerenes

Michio Yamada, Asumi Ishitsuka, Yutaka Maeda, Mitsuaki Suzuki, Hiroyasu Sato
Org. Lett., **22**, 3633–3636 (2020).

Syntheses and crystal structures of two piperine derivatives

Toshinari Ezawa, Yutaka Inoue, Isamu Murata, Mitsuaki Suzuki, Koichi Takao, Yoshiaki Sugita, Ikuo Kanamoto
Acta crystallogr. Sect. E, **76**, 646–650 (2020).

Sonochemical reaction to control the near-infrared photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes

Yutaka Maeda, Yui Konno, Akane Nishino, Michio Yamada, Saki Okudaira, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, and Mitsuaki Suzuki
Nanoscale, **12**, 6263-6270 (2020).

Second-order phase transition behavior in a polymer above the glass transition temperature

Mitsuru Ishikawa, Taihei Takahashi, Yu-ichiro Hayashi, Maya Akashi, Takayuki Uwada
ChemRxiv 12696029, DOI 10.26434 (2020).

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

Koichiro Mitsuake, Ryohei Watai, Katsunari Takuma, Takumu Fujiya
Proceedings of International Symposium on Environmental-Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT 2019) invited paper (2020).

In Situ absorption and fluorescence microspectroscopy investigation of the molecular incorporation process into single nanoporous protein crystal

T. Uwada, K. Kouno, and M. Ishikawa

ACS Omega, **5**, 9605-9613 (2020).

Liquid-liquid interface can promote micro-scale thermal Marangoni convection in liquid binary mixtures

I. Aibara, T. Katoh, C. Minamoto, T. Uwada, and S. Hashimoto

J. Phys. Chem. C, **124**, 2427-2438 (2020).

Heavy-metal sewage treatment system with cyanobacteria

Eugene Hayato Morita and Hidenori Hayashi

Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience & Technology 2019 12-15 (2020).

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

Shunta Kojima and Eugene Hayato Morita

Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience & Technology 2019 31-34 (2020).

Axolotl as a model monitoring organism for water environment

Koya Mizuide, Eugene Hayato Morita

Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience & Technology 2019 207-210 (2020).

著書

Editorial for Special issue: A themed issue of functional molecule-based magnets: Dedicated to Professor Masahiro Yamashita on the occasion of his 65th birthday

Keiich. Katoh (Special Issue Editor), *Magnetochemistry*, **6**, 1-2 (2020).

ナノスケールにおける沸騰現象

橋本 修一, 宇和田 貴之

「CSJ カレントレビュー35 有機・無機材料の相転移ダイナミクス」, 日本化学会編, pp. 83-92, 化学同人 (2020)

学会発表

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合成・構造・物性
堀越 穂高, 山崎 真帆, 植野 啓志, 秋田 素子
日本化学会第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

有機 EL デバイス高効率化に向けた RGB 発光 Ir 錯体の開発
若槻 大輔, 橋本 雅司, 今野 英雄, 小池 和英.
SAT テクノロジー・ショーケース 2020 (つくば) 2020 年 1 月

三重項アクセプタを置換基に有するイリジウム錯体の合成と発光特性
宮下 泰葉, 内田 大海, 宇和田 貴之, 橋本 雅司, 今野 英雄, 小池 和英.
日本化学会 第 100 回春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月日本化学会

三重項アクセプターが置換したフェニルイソキノリンを配位子に有するイリジウム錯体の合成と発光特性
宮下 泰葉, 内田 大海, 宇和田 貴之, 橋本 雅司, 今野 英雄, 小池 和英.
光化学協会 2020 年 Web 光化学討論会 (Web) 2020 年 9 月

カルボキシエチルホスフィン配位子を有する CuI 錯体の発光特性
高澤 頼昌, 南山 知花, 阪田 知巳
第 67 回応用物理学会春季学術講演会 (東京) 2020 年 3 月

(2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィン配位子を有するヨウ化銅(I)錯体における発光の温度依存性
高澤 頼昌, 阪田 知巳
第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン) 2020 年 9 月

OLED の白色化に向けた(2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィン配位子を有するヨウ化銅(I)錯体の作製
高澤 頼昌, 阪田 知巳
第 37 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 (オンライン) 2020 年 10 月

Simple and Effective Method to Control Photoluminescence Properties of Single-walled Carbon Nanotubes by Ultrasonic Irradiation
Yui Konno, Akane Nishino, Michio Yamada, Yutaka Maeda, Saki Okudaira,

Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi,
Mitsuaki Suzuki

The 58th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (Tokyo),
2020 年 3 月

2,2'-biimidazole 配位子を持つ[Pb(C₆H₆N₄)Cl][PbCl₃]の合成と構造

渡邊 佳乃子, 鈴木 光明, 宮前 博,

日本化学会第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

Isolation and characterization of higher endohedral metallofullerenes
encapsulating La atom

Takuya Adachi, Mitsuaki Suzuki

日本化学会第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

Crystal structure of 2,4-dimethyl-1,5-benzodiazepinium hydrogen sulfate

Ryota Ishikawa, Katsuya Uchida, Mitsuaki Suzuki

日本化学会第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

可視光により誘起される鎖状□,□-不飽和カルボニル化合物と *N,N*-ジアルキルア
ニリンの形式的[4+2]付加環化反応による1,2,3,4-テトラヒドロキノリン合成
伊藤 謙之介, 長尾 駿一, 徳永 健, 水口 貴章, 唐木 文霞, 平山 重人, 鈴木 光
明, 橋本 雅司, 藤井 秀明

第49回複素環化学討論会 (オンライン) 2020年9月

Dynamics of pseudo second-order phase transition behavior in polymer melt
disclosed by single molecule spectroscopy

Mitsuru Ishikawa, Taihei Takahashi, Takayuki Uwada

日本化学会第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

高分子のガラス転移温度近傍における二次相転移的挙動

石川 満, 高橋 泰平, 林 雄一郎, 明石 真夜, 宇和田 貴之

光化学協会 2020 年 Web 光化学討論会 (Web) 2020 年 9 月

気/水界面上の C₆₀ 脂肪酸混合薄膜とその LB 転写膜における C₆₀ の分散状態

小澤 奈々子, 田沼 佑里, 見附 孝一郎

日本化学会第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

フレキシブル色素増感太陽電池に用いる TiO₂ 光電極の作製と評価

柴山 巧, 見附 孝一郎

光化学協会 2020 年 Web 光化学討論会 (Web) 2020 年 9 月

分子結晶フォトンアップコンバージョンナノ粒子の調製と分光測定

宇和田 貴之, 久保 典孝, 石川 満, 橋本 雅司

光化学協会 2020 年 Web 光化学討論会 (Web) 2020 年 9 月

タンパク質結晶のナノ細孔材料・ナノ反応容器への展開

宇和田 貴之

有機分子有機結晶セミナー (群馬) 2020 年 6 月

線維化インスリン投与部位での薬物吸収性の解析

大野 由依, 関 智宏, 小島 裕, 三木 涼太郎, 細谷 治, 江川 祐哉, 宇和田 貴之,
加園 恵三, 関 俊暢

日本薬学会第 140 年会 (京都) 2020 年 3 月

フォトンアップコンバージョン発現を目指した二成分分子結晶ナノ粒子の調製
と分光測定

宇和田 貴之, 久保 典孝, 石川 満, 橋本 雅司

日本化学会 第 100 春季年会 (講演予稿集) 2020 年 3 月

ヤエヤマサソリ由来殺虫性毒素 LaIT2 の C 末端ドメインの大腸菌大量発現系構
築と精製法の確立

達城 智遥, 田村 真生, 大木 進也, 森田 勇人

第 38 回日本生化学会北陸支部大会 (オンライン) 2020 年 6 月

発表奨励賞受賞

ヤエヤマサソリ由来殺虫性毒素 LaIT2 の C 末端ドメインの大腸菌大量発現系構
築

達城 智遥, 田村 真生, 大木 進也, 森田 勇人

第 58 回日本生物物理学会年会 (オンライン) 2020 年 9 月

好冷性細菌 *Anabaena variabilis* 由来のグリシンリッチドメインを持たない
RNA 結合タンパク質 RbpD の溶液構造の特徴

森田 勇人, 田中 邑樹, 古板 恭子, 杉木 俊彦, 児嶋 長次郎

第 59 回 NMR 討論会(2020) (群馬), 2020 年 11 月

ヤエヤマサソリ由来の昆虫選択的殺虫性と抗菌性を示す毒素 LaIT2 のカルボキシ末端領域の生理活性評価

達城 智遥, 田村 真生, 大木 進也, 森田 勇人

第 43 回日本分子生物学会年会 (オンライン) 2020 年 12 月

エレクトロポレーション法によるゼブラフィッシュ卵の高効率ゲノム編集技術開発

水出 光哉, 宮田 怜, 山我 彰仁, 森田 勇人

第 43 回日本分子生物学会年会 (オンライン) 2020 年 12 月

Solution NMR structure of LaIT2, an antimicrobial peptide of Yaeyama scorpion (*Liocheles australasiae*)

Maiki Tamura, Masahiro Miyashita, Hisashi Miyagawa, Hayato Morita, Shinya Ohki

第 20 回日本蛋白質科学会年会 (オンライン) 2020 年 7 月

Domain structural analysis for the insecticidal and antibacterial two-domain toxin, LaIT2, from Japanese scorpion, *Liocheles australasiae*

Chiharu Tatsushiro, Hayato Morita

第 20 回日本蛋白質科学会年会 (オンライン) 2020 年 7 月

Structural modeling of LaIT2 as a peptide toxin in the venom of Japanese scorpion *Liocheles australasiae*, with cross validation experiments using polyclonal antibodies for LaIT2 and C-LaIT2

Takuya Izawa, Chiharu Tatsushiro, Maiki Tamura, Masahiro Miyashita, Hisashi Miyagawa, Shinya Ohki, Hayato Eugene Morita

第 20 回日本蛋白質科学会年会 (オンライン) 2020 年 7 月

元荒川上流域におけるムサシトミヨ環境 DNA の動態調査

石黒 直哉, 葦塚 悠貴

日本 DNA 多型学会第 29 回学術集会 (東京) 2020 年 11 月

リアルタイム PCR 及びデジタル PCR を用いたアベサンショウウオの検出手法の確立

日和 佳政, 吉井 瑠星, 田村 祐佳, 石黒 直哉

日本 DNA 多型学会第 29 回学術集会 (東京) 2020 年 11 月

リアルタイム PCR を用いた坂戸市多和目地区の水路および高麗川本流のホトケ
ドジョウ環境 DNA の検出

石黒 直哉, 増田 拓巳

日本 DNA 多型学会第 29 回学術集会 (東京) 2020 年 11 月

魚類の肝臓由来および卵巣由来 ZP による卵膜形成機構の比較のためのリコン
ビナント ZP の作製とトランスジェニック体の解析

渡邊 花菜, 高橋 希望, 神田 真司, 佐野 香織

日本動物学会 2020 年大会, 2020 年 9 月

非モデル魚のシステムをモデル魚上で遺伝子工学的手法により模倣する
(シンポジウム)

藤森 千加, 杉本 航平, 寺尾 美穂, 高田 修治, 木村 敦, 佐野香 織, 加用 大
地, 岡 良隆, 神田 真司

日本動物学会 2020 年大会, 2020 年 9 月

講演会

蛍光単一分子プローブで眺めた高分子緩和時間の特異性

石川 満

第 32 回 光ものづくりセミナー

京都府中小企業技術センター（京都市）2020 年 12 月

論文抄録

分子軌道エネルギーと機械学習による分子物性の予測

寺前 裕之, 松尾 哲秀, 庭月野 一眞, 井上 竜太, 野口 晋治, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史,

J. Comput. Chem. Jpn., Vol.19 No.2, pp.43-45 (2020).

<https://doi.org/10.2477/jccj.2020-0005>

The values of the internuclear distances and the dipole moments of 14 small molecules have been estimated by machine learning with only molecular orbital energies as the explanatory variables. We use four regression methods, partial least square (PLS), random forest (RF), Radial Basis Function Kernel Regularized Least Squares (krlsRadial), and Bayesian Regularized Neural Networks (BRNN) and we report only BRNN results for the internuclear distances, and PLS results for the dipole moments. The coefficients of determination for the internuclear distances and the dipole moments are 0.9318 and 0.7265, respectively. It has been proved that the internuclear distances and the dipole moments can be predicted by the molecular orbital energies only.

Possible Prediction of Molecular Properties with Machine Learning and Molecular Orbital Energies

Hiroyuki Teramae, Xuan Meiyan, Tsukasa Yamashita, Jun Takayama, Mari Okazaki, Takeshi Sakamoto

Proceedings of International Symposium on Environmental-Life Science and Nanoscales Technology 2019 (ISENT2019) pp.XVII-XXI (University of Yangon), September 2020.

The ferulic acid is known to have strong antioxidant properties. In the present study, we have investigated the electronic structures of the ferulic acid and its radical extracting the hydrogen atom from its phenolic hydroxyl group. We have discussed the relation of the results with the radical scavenging activity with the DPPH reagent, IC_{50} , measured by Sakamoto et al. by several machine learning models.

We use Gaussian16 program package to calculate the optimized geometries and the molecular orbitals of FA and its derivatives at RHF/6-31G** level and the radicals of FA and its derivatives which are made by removing the hydrogen atom from the phenolic hydroxyl group. The machine learning is performed with the R/caret packages.

We use the orbital energy levels of the radical forms of \square SOMO, \square SOMO-1, \square SOMO, \square LUMO, and \square LUMO, the neutral forms of HOMO-1, HOMO, LUMO, and LUMO+1, and the energy difference between the radical and neutral forms as the explanatory variables. We make the machine learning with these ten explanatory variables and IC_{50} value as the explained variable. For the regression method, we use partial least square, random forest, neural network, and krlsRadial.

All the methods give moderate/strong correlation coefficients and there should be a strong correlation. Furthermore, when we examine the machine learning with only the orbital energy levels of the radical forms, the correlation coefficients are almost the same.

In conclusion, we confirm the IC_{50} values of the ferulic acid can be predicted by just molecular orbital energies.

Addition to “Practical Training in Simple Hückel Theory: Matrix Diagonalization via Tridiagonalization, Cyclobutadiene, and Visualization of Molecular Orbitals”

Shin-ichi Nagaoka, Yoshinori Yamasaki, Hiroyuki Teramae, Umpei Nagashima, and Tatsunobu Kokubo
J. Chem. Educ. 2020, 97, 8, 2373–2374,
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00857>

This paper is an addition to the article “Practical Training in Simple Hückel Theory: Matrix Diagonalization for Highly Symmetric Molecules and Visualization of Molecular Orbitals” by Shin-ichi Nagaoka, Tatsunobu Kokubo, Hiroyuki Teramae, and Umpei Nagashima.(1) Yoshinori Yamasaki, from the Department of Mathematics, Faculty of Science and Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan, is an author of this addition, together with the authors of the original article. With the addition, the new title of this work is “Practical Training in Simple Hückel Theory: Matrix Diagonalization via Tridiagonalization, Cyclobutadiene, and Visualization of Molecular Orbitals”.

Antitumor Effects and Tumor-specificity of Guaiazulene-3-Carboxylate Derivatives Against Oral Squamous Cell Carcinoma *In Vitro*

Michihito Teratani, Shouta Nakamura, Hiroshi Sakagami, Masakazu Fujise, Masashi Hashimoto, Noriyuki Okudaira, Kenjiro Bandow, Yoseke Iijima, Junko Nagai, Yoshihiro Uesawa and Hidetsugu Wakabayashi
Anticancer Res., **40**, 4885-4894 (2020)

The aim of this study was to investigate the antitumor potential of guaiazulene-3-carboxylate derivatives against oral malignant cells. Twelve guaiazulene-3-carboxylate derivatives were synthesized by introduction of either with alkyl derivatives, alkoxy derivatives, hydroxyl derivatives or primary amine derivatives at the end of sidechains. Tumor-specificity (TS) was calculated by the ratio of mean 50% cytotoxic concentration (CC₅₀) against 3 human oral mesenchymal cell lines to that against 4 human oral squamous cell carcinoma (OSCC) cell lines. Potencyselectivity expression (PSE) was calculated by dividing TS value by CC₅₀ value against OSCC cell lines. Cell cycle analysis was performed by cell sorter. Alkoxy derivatives showed the highest TS and PSE values, and induced the accumulation of both subG1 and G2/M cell populations in HSC-2 OSCC cells. Quantitative structure-activity relationship analysis demonstrated that their tumor-specificity was correlated with chemical descriptors that explain the 3D shape, electric state and ionization potential.

Luminescent Properties of a polymeric copper(I)-bromide complex in a PMMA film

C. Nanzan, Y. Takazawa, M. Suzuki, H. Teramae, T. Sakata
Jpn. J. Appl. Phys., **59**, (2020) 077001.

The $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{DIB})_2(\text{PPh}_2)_2]_n$ complex, obtained by the reaction between $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4]$ and 1,4-diisocyanobenzene (DIB), was found to have a bridged polymeric structure with a planar $\{\text{Cu}_2\text{Br}_2\}$ core. The compound exhibited bluish-green ($\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$) and green ($\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$) luminescence at 295 and 77 K, respectively, corresponding to the emissions from XLCT (HE band) and (X+M)LCT (LE band), respectively. The dual emission, which is attributed to the luminescence from both bands, was observed at around 178 K. The complex also displayed a change in luminescence color from bluish-green to yellow ($\lambda_{\text{max}} = 529 \text{ nm}$) upon applying external mechanical stimuli. The film containing $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{DIB})_2(\text{PPh}_2)_2]_n$ was prepared by a cast method using polymethyl methacrylate as a binding agent. The rubbed part of the film turned yellow and the other parts maintained bluish-green luminescence. Restoration of the initial color was feasible by annealing, even in film state.

Synthesis and Evaluation of FICA Derivatives as Chiral Derivatizing Agents

Tomoyo Kamei, Tamiko Takahashi, Hiroyuki Teramae, Jyunichi Koyanagi

Chem. Pharm. Bull. **68**, 818–821 (2020)

1-Fluoroindan-1-carboxylic acid (FICA) derivatives containing a monosubstituted benzene ring (**1b–e**) were synthesized as their methyl esters and their potential as chiral derivatizing agents (CDAs) were assessed by both ^{19}F - and ^1H -NMR spectroscopy. Introduction of a substituent at the 4-position in the benzene ring caused a 1.2–2 fold increase in $\Delta\delta_{\text{F}}$ values when compared with that of FICA. This increase was investigated using a correlation model for ^{19}F -NMR and by the order of the stability of the *synperiplanar* (*sp*) and *antiperiplanar* (*ap*) conformers of the (*R,S*) and (*S,S*) diastereomers from the Gibbs' free energy at 298.15 K.

Metal-Dependent DNA Base Pairing of 5 - Carboxyuracil with Itself and All Four Canonical Nucleobases

Yusuke Takezawa, Akira Suzuki, Manabu Nakaya Kotaro Nishiyama and Mitsuhiko Shionoya

J. Am. Chem. Soc. **142**, 21640-21644 (2020).

A 5-carboxyuracil (caU) nucleobase was found to pair not only with A (caU–A) by hydrogen bonding but also with other DNA nucleobases by metal coordination bonding. Metal-dependent formation of caU–Cu^{II}–caU, caU–Hg^{II}–T, caU–Ag^I–C, and caU–Cu^{II}–G pairs was demonstrated by duplex melting analysis and mass spectrometry. The duplexes containing caU–X (X = caU, T, C, and G) were significantly stabilized in the presence of the corresponding metal ions, while the DNA duplexes containing the caU–A pairs were destabilized by the addition of Cu^{II}. These results suggest that the hybridization partner of caU-containing DNA strands can be altered by metal complexation. As a result, this study provides a new direction to integrate caU nucleobases to construct diverse metallo-DNA supramolecules and metal-responsive DNA devices.

CO₂-Induced Spin-State Switching at Room Temperature in a Monomeric Cobalt(II) Complex with the Porous Nature

Manabu Nakaya, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Yuki Komatsumaru, Shogo Kawaguchi, Kuniyoshi Sugimoto, Yingjie Zhang, Masaaki Nakamura, Leonard F. Lindoy and Shinya Hayami
Angew. Chem. Int. Ed. **59**, 10658-10665 (2020).

The first example of CO₂-responsive spin state conversion between high-spin (HS) and low-spin (LS) states at room temperature was achieved in a monomeric cobalt(II) complex. A neutral cobalt(II) complex, [Co^{II}(COO-terpy)₂]·4H₂O (**1**·4H₂O), stably formed cavities generated via π-π stacking motifs and hydrogen bond networks, resulted in the accommodation of four water molecules. A crystalline **1**·4H₂O transformed to the solvent-free **1** without loss of the porosity by heating up to 420 K. Compound **1** exhibited a selective carbon dioxide (CO₂) adsorption via a gate-open type of the structural modification. Furthermore, the HS/LS transition temperature ($T_{1/2}$) was able to be tuned by the CO₂-pressure over a wide temperature range. Unlike **1** exhibits the HS state at 290 K, the CO₂-accommodated form **1**⊃CO₂ (P_{CO_2} = 110 kPa) was stabilized in the LS state at 290 K probably caused by “chemical pressure” effect by CO₂ accommodation, which provides reversible spin-state conversion by introducing/evacuating CO₂ gas into/from **1**. This result represents an important advance providing new insights for the development of new gas-responsive functional magnetic materials in the future.

Guest Modulated Spin States of Metal Complex Assemblies

Manabu Nakaya, Ryo Ohtani and Shinya Hayami

Eur. J. Inorg. Chem., **2020**, 3709-3719 (2020) (mini review).

Recently, “host-guest chemistry” aspects of material science have received much attention, particularly in relation to moderating the functions of materials. In particular, magnetic properties involving the “magnetic ordering” and “spin cross-over” of host-guest metal complex systems have been actively investigated in terms of their host-guest chemistry. That is, systems in which the magnetic properties are sensitive to perturbation by the uptake of guests (which thus act as chemical stimuli). Such guests (solvents, gases and organic molecules) very often influence the structures of both discrete metallo-supramolecular assemblies as well as those of coordination polymers/metal-organic frameworks (CPs/MOFs), providing a means for fine-tuning their magnetic behavior, including the switching of their spin states. In this minireview, we report recent progress in the development and investigation of magnetic materials of both the CP and MOF categories as well as of discrete complexes whose properties are modulated by guests.

Cocrystals of Li⁺ encapsulated fullerenes and Tb(iii) double-decker single molecule magnet in a quasi-kagome lattice

H. Iwami,^{*1} J. Xing,^{*1} R. Nakanishi,^{*1} Y. Horii,^{*1} K. Katoh,^{*1} B. K. Breedlove,^{*1} K. Kawachi,^{*2} Y. Kasama,^{*2} E. Kwon,^{*1} M. Yamashita^{*1,3}
(*1Tohoku University, *2 Idea International Co. Ltd. *3 Nankai University)

Chemical Communications, **56**, (2020) 12785-12788 .

Cocrystallization of a Li⁺ ion encapsulated fullerene Li⁺@C₆₀ with a Tb³⁺ phthalocyaninato porphyrinato double-decker single-molecule magnet [Tb(Pc)(OEP)] is reported. The cocrystal, packs in a quasi-kagome lattice, which leads to intermolecular ferromagnetic interactions as well as the modulation of the single-molecule magnet properties.

Highly oxidized states of phthalocyaninato terbium(III) multiple-decker complexes showing structural deformations, biradical properties and decreases in magnetic anisotropy

Y. Horii,^{*1} M. Damjanović,^{*2,7} M. R. Ajayakumar,^{*3} K. Katoh,^{*1} Y. Kitagawa,^{*4} L. Chibotaru,^{*5} L. Ungur,^{*6} M. Mas-Torrent,^{*3} W. Wernsdorfer,^{*7} B. K. Breedlove,^{*1} M. Enders,^{*2} J. Veciana,^{*3} M. Yamashita^{*1,8} (*1 Tohoku University, *2 Heidelberg University, *3 Institut de Ciencia de Materials de Barcelona, *4 Osaka University, *5 Katholieke Universiteit Leuven, *6 National University of Singapore, *7 Karlsruhe Institute of Technology, *8 Nankai University)
Chemistry European Journal, **26**, (2020) 8621-8630.

Presented here is a comprehensive study of highly oxidized multiple-decker complexes composed of Tb³⁺ and Cd²⁺ ions and two to five phthalocyaninato ligands, which are stabilized by electron-donating n-butoxy groups. Magnetic measurements revealed that the series of complexes show single-molecule magnet properties, which are controlled by the multi-step redox induced structural changes.

Coexistence of Spin-Lattice Relaxation and Phonon-Bottleneck Processes in Gd^{III}-Phthalocyaninato Triple-Decker Complexes under Highly Diluted Conditions

Y. Horii,^{*1} K. Katoh,^{*1} Y. Miyazaki,^{*2} M. Damjanović,^{*3} T. Sato,^{*1} L. Ungur,^{*4} L. F. Chibotaru,^{*5} B. K. Breedlove,^{*1} M. Nakano,^{*2} W. Wernsdorfer,^{*3} M. Yamashita^{*1,6} (*1 Tohoku University, *2 Osaka University, *3 Karlsruhe Institute of Technology, *4 National University of Singapore, *5 Katholieke Universiteit Leuven, *6 Nankai University)
Chemistry European Journal, **26**, (2020) 8076-8082.

Gadolinium(III) (Gd³⁺) complexes have been shown to undergo unusual slow magnetic relaxation processes similar to those of single-molecule magnets (SMMs), even though Gd³⁺ does not exhibit strong magnetic anisotropy. It was found that the Gd³⁺–Gd³⁺ interactions accelerate the magnetic relaxation processes. A detailed dynamic magnetic analysis revealed that the coexistence of spin–lattice relaxation and phonon-bottleneck processes is the origin of the dual magnetic relaxation processes.

Manipulation of the Magnetic Anisotropy along the C_4 Rotation Axis via a Supramolecular Approach

K. Katoh,^{*1} N. Yasuda,^{*2} M. Damjanović,^{*3} W. Wernsdorfer,^{*3} B. K. Breedlove,^{*1} M. Yamashita^{*1,4} (*1 Tohoku University, *2 Japan Synchrotron Radiation Research Institute, *3 Karlsruhe Institute of Technology, *4 Nankai University)

Chemistry European Journal, **26**, (2020) 4805-4815.

A supramolecular complex was prepared by assembling C_{60} with the dinuclear Tb^{3+} triple-decker complex $[(TPP)Tb(Pc)Tb(TPP)]$ with quasi- D_{4h} symmetry to investigate the relationship between the coordination symmetry and single-molecule magnet (SMM) properties. From temperature and magnetic field dependences of τ , spin-phonon interactions along with direct and Raman mechanisms explain the spin dynamics. We believe that a supramolecular method can be used to control the magnetic anisotropy along the C_4 rotation axis and the spin dynamic properties in dinuclear Tb^{3+} -Pc multiple-decker complexes.

Simultaneous Spin-Crossover Transition and Conductivity Switching in a Dinuclear Iron(II) Coordination Compound Based on 7,7',8,8'-Tetracyano-p-quinodimethane

R. Ishikawa,^{*1} S. Ueno,^{*1} S. Nifuku,^{*1} Y. Horii,^{*2} H. Iguchi,^{*3} Y. Miyazaki,^{*2} M. Nakano,^{*2} S. Hayami,^{*4} S. Kumagai,^{*5} K. Katoh,^{*3} Z-Y. Li,^{*6} M. Yamashita,^{*3,6} S. Kawata^{*1} (*1 Fukuoka University, *2 Osaka University, *3 Tohoku University, *4 Kumamoto University, *5 The University of Tokyo, *6 Nankai University)

Chemistry European Journal, **26**, (2020) 1278-1285.

The reaction of $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ and Hbpypz with neutral TCNQ results in the formation of $[\text{Fe}_2(\text{bpypz})_2(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})_2$ (**1**). Temperature dependence of the dc magnetic susceptibility and heat capacity measurements indicate that **1** undergoes an abrupt spin crossover (SCO) with thermal spin transition temperatures of 339 and 337 K for the heating and cooling modes, respectively, resulting in a thermal hysteresis of 2 K. Remarkably, the temperature dependence of dc electrical transport exhibits a transition that coincides with thermal SCO, demonstrating the thermally induced magnetic and electrical bistability of **1**, strongly correlating magnetism with electrical conductivity.

Copper-Mediated Cascade Synthesis of Open-Cage Fullerenes

Michio Yamada, Asumi Ishitsuka, Yutaka Maeda, Mitsuaki Suzuki,
Hiroyasu Sato

Org. Lett., **22**, 3633–3636 (2020).

DOI: 10.1021/acs.orglett.0c01119

An open-cage fullerene having an eight-membered ring orifice has been synthesized in one-pot by the reaction of [60]fullerene with propargylic phosphate in the presence of CuCl. The reaction cascade includes the transformation of the phosphate to the 1,3-dienyl phosphate, which enables the reaction with [60]fullerene by [4+2] cycloaddition to form the cyclohexene-annulated intermediate, and subsequent intramolecular syn-elimination of the phosphodiester affords the cyclohexadiene-annulated fullerene derivative as the precursor for the open-cage fullerene.

Syntheses and crystal structures of two piperine derivatives

Toshinari Ezawa, Yutaka Inoue, Isamu Murata, Mitsuaki Suzuki, Koichi Takao, Yoshiaki Sugita, Ikuo Kanamoto

Acta crystallogr. Sect. E, **76**, 646–650 (2020).

DOI: 10.1107/s2056989020004648

The title compounds, 5-(2*H*-1,3-benzodioxol-5-yl)-*N*-cyclohexylpenta-2,4-dien-1-ylidene-*N*-methyl-*N*-propylpiperidine-2-carboxamide (I), and 5-(2*H*-1,3-benzodioxol-5-yl)-1-(pyrrolidin-1-yl)penta-2,4-dien-1-one (II) are derivatives of piperine, which is known as a pungent component of pepper. Their geometrical parameters are similar to those of the three polymorphs of piperine, which indicate conjugation of electrons over the length of the molecules. The extended structure of compound I features amide hydrogen bonds, which generate *C*(4) [010] chains. The crystal of compound II features aromatic π - π stacking, as for two of three known piperine polymorphs.

Sonochemical reaction to control the near-infrared photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes

Yutaka Maeda, Yui Konno, Akane Nishino, Michio Yamada, Saki Okudaira, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, and Mitsuaki Suzuki

Nanoscale, **12**, 6263-6270 (2020).

DOI: 10.1039/d0nr00271b

The effect of ultrasonic irradiation on the optical properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was studied. Upon sonication in deuterated water in the presence of sodium dodecylbenzene sulfonate under air, red-shifted photoluminescence peaks at ~1043 and ~1118 nm were observed from the aqueous suspensions of (6,4) and (6,5)SWNTs, accompanied by a decrease in the intensity of the intrinsic photoluminescence peaks. Upon sonication with sodium dodecylbenzene sulfonate under an Ar atmosphere, the rate of spectral change increased with the sonication time and new photoluminescence peaks emerged at 1043, 1118, and 1221 nm. Meanwhile, upon the addition of 1-butanol, the photoluminescence peaks emerged only at 1043 nm and 1118 nm, while the emergence of the peak at 1221 nm was inhibited. On the other hand, a suspension with highly dispersed SWNTs was obtained upon sonication in the presence of sodium cholate without any change in the intrinsic optical properties of SWNTs. These experimental results elucidate that the photoluminescence characteristics of SWNTs can be controlled by controlling the sonication conditions such as the type of surfactant used, the concentration of SWNTs, reaction environment, and the presence of an inhibitor such as 1-butanol.

Reaction of the C₆₀ 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 C₆₀ radical anion (C₆₀^{•-}) 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 C₆₀ derivative and cycloaddition product, respectively. The possible mechanisms for the formation of the fullerene adducts are proposed.

Second-order phase transition behavior in a polymer above the glass transition temperature

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

ChemRxivTM 12696029, DOI 10.26434 (July 23, 2020)

ABSTRACT: Glass transition was primarily considered to be not phase transition; however, it has similarity to the second-order phase transition. Recent single-molecule spectroscopy developments have prompted re-investigating glass transition at the microscopic scale, revealing that glass transition includes phenomena similar to second-order phase transition. They are characterized by microscopic collective polymer motion and discontinuous changes in temperature dependent relaxation times, later of which is similar to critical slowing down, within a temperature window that includes the polymer calorimetric glass transition temperature. Considering that collective motion and critical slowing down are accompaniments to critical phenomena, second-order phase transition behavior was identified in polymer glass transition.

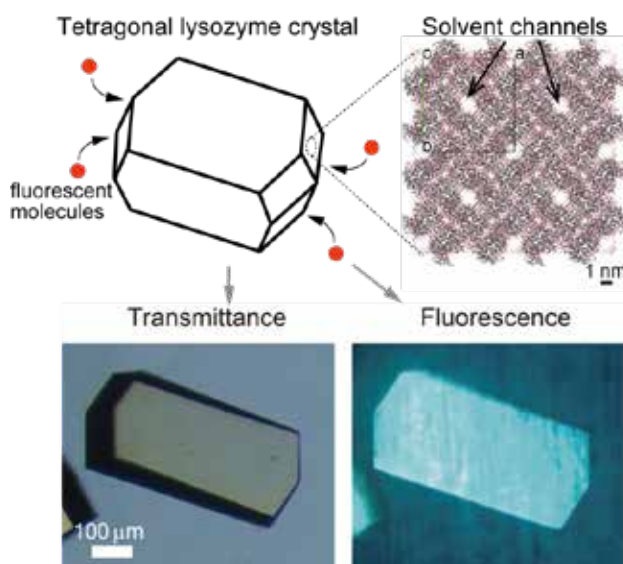
In Situ absorption and fluorescence microspectroscopy investigation of the molecular incorporation process into single nanoporous protein crystals

Takayuki Uwada, Kohei Kouno, and Mitsuru Ishikawa

ACS Omega, **5**, 9605-9613 (2020).

DOI: 10.1021/acsomega.0c01038

Protein crystals exhibit distinct three-dimensional structures, which contain well-ordered nanoporous solvent channels, providing a chemically heterogeneous environment. In this paper, the incorporation of various molecules into the solvent channels of native hen egg-white lysozyme crystals was demonstrated using fluorescent dyes, including acridine yellow G, rhodamine 6G, and eosin Y. The process was evaluated on the basis of absorption and fluorescence microspectroscopy at a single-crystal level. The molecular loading process was clearly visualized as a function of time, and it was determined that the protein crystals could act as nanoporous materials. It was found that the incorporation process is strongly dependent on the molecular charge, leading to heterogeneous molecular aggregation, which suggests host–guest interaction of protein crystals from the viewpoint of nanoporous materials.



liquid-liquid interface can promote micro-scale thermal Marangoni convection in liquid binary mixtures

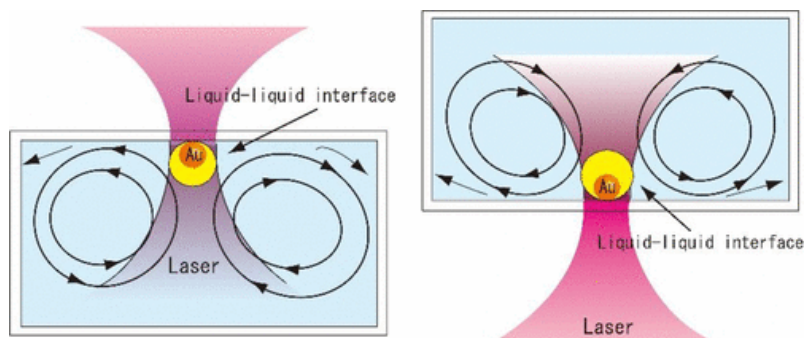
I. Aibara, T. Katoh, C. Minamoto, T. Uwada, and S. Hashimoto

J. Phys. Chem. C, **124**, 2427-2438 (2020).

DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09208

Liquid-liquid phase separation, a physical transition in which a homogeneous solution spontaneously demixes into two coexisting liquid phases, has been a key topic in the thermodynamics of two-component systems and may find applications in separation, drug delivery, and protein crystallization. Here we applied a microscale temperature gradient using optothermal heating of a gold nanoparticle to overcome the experimental difficulties inherent in homogeneous heating: We aimed at highlighting precise structural development by avoiding randomly nucleating/growing microdomains. In response to laser illumination, a single gold nanoparticle immersed in a binary mixture of aqueous 2,6-dimethylpyridine (lutidine) and N-isopropylpropionamide (NiPPA) was clearly sensitive to the phase transition of the surrounding liquid as demonstrated by light-scattering signals. The local phase separation encapsulating the gold nanoparticle resulted in immediate formation and growth of an organic-rich droplet which was confirmed by Raman spectroscopy. Remarkably, the droplet was stable under a nonequilibrium steady-state heating condition because of strong thermal confinement. Microdroplet growth was ascribed to thermocapillary flow induced by a newly formed liquid-liquid interface around the hot gold nanoparticle. This study enhances our understanding of phase separation in binary mixtures induced by microscale temperature confinement.

v



Heavy-metal sewage treatment system with cyanobacteria

Eugene Hayato Morita and Hidenori Hayashi

Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience & Technology 2019 12-15 (2020).

For all living organisms, many of heavy-metal ions are indispensable for the expression of specific physiological functions in proteins and so on. Within these heavy-metal ions, Zn^{2+} is specifically used in zinc finger proteins those specifically function at the molecular interaction surfaces such as those between protein and protein/DNA. In spite of this physiological importance, presence of the excess amount of Zn^{2+} in cytosol is quite toxic. In case for a cyanobacterium, *Synechococcus elongatus* PCC7942, two proteins, SmtA and SmtB, those are coded in *smt* locus and transcribed divergently, regulate the cytosolic Zn^{2+} concentration. SmtA is the class-II metallothionein (56 aa), and SmtB is the repressor of *smtA* transcription. Comparison of amino acid sequences between SmtA and mammalian metallothionein showed that the number of Zn^{2+} bound with SmtA is almost the half of that for mammalian metallothionein.

To certify this speculation and to clear the coordination style of Zn^{2+} in SmtA, we have constructed *E. coli* overexpression system and prepared the $^{113}\text{Cd}^{2+}$ bound SmtA with this system. With several NMR measurements (coupled with ^{15}N and ^{13}C labelling), we found that SmtA binds with 3 $^{113}\text{Cd}^{2+}$, and determined the solution structure of SmtA. On the basis of SmtA structure, we further designed multidomain-SmtAs, and measured the number of Zn^{2+} bound with these proteins by ICP-AES, it was found that the numbers of Zn^{2+} bound with these proteins are in coincide with those planned. Furthermore, *E. coli* cells overexpressed these proteins accumulated the higher amounts of Zn^{2+} in the cell.

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

Shunta Kojima and Eugene Hayato Morita

Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience & Technology 2019 31-34 (2020).

Telomere is the characteristic nucleoprotein structure located at the end of eukaryotic chromosomes, and indispensable for holding the gene structure during chromosome replication process. AtTRP-1 (578 AA) is one of the telomere-binding proteins found in *Arabidopsis thaliana*. This protein contains a Myb-like DNA binding domain (60 AA) recognizing telomere-repeat sequence and resembles with several initiator-binding proteins found in higher-plants. This Myb-like domain is followed by a C-terminal flexible region (55 AA). Previously, with Electro Mobility Shift Assaying (EMSA) technique, we have analyzed the binding affinities of the Myb-like domains followed by truncated C-terminal regions, to the model telomere repeat sequence. We have found that this Myb-like DNA binding domain, alone, does not have the ability to bind with telomere repeat sequence, and the presence of almost former half of the C-terminal flexible region is indispensable to sustain the native binding affinity to the telomere repeat sequence.

In this study, to clear the importance of the presence of the C-terminal region for the structural and functional stabilities of Myb-like domain, we have constructed the *E.coli* overexpression systems for 11 Myb-like domains with truncated C-terminal regions in different length and analyzed both the solubilities of overexpressed proteins, and the secondary structures with UV-CD measurements. We now compare the results for these structural analyses with those for previous EMSA, and will show the structural and functional importance of the C-terminal region, for the stability of Myb-like domain.

Axolotl as a model monitoring organism for water environment

Koya Mizuide, Eugene Hayao Morita

Proceedings of International Conference on Recent Innovations in Nanoscience & Technology 2019 207-210 (2020),

As Amphibians spend almost of their life underwater, they are sensitive to water contamination. In particular, heavy metal is one of the most important water contaminants not only for amphibians but also for mammals including human being. To monitor water contamination by heavy metals, we have developed many ways, however, several problems still remain, such as the manufacturing cost for sensors, and the electricity consumption, and establishing the highly stable and sensitive amphibian system for monitoring water quality is an urgent need. To attain this, introducing the gene of fluorescent protein such as GFP, into the downstream of metallothionein gene is one way. For this gene edition, several techniques have been developed. Recently Crispr-Cas9 system is developed and it is much easier and highly reliable. With this technique, we planned to introduce GFP gene into the downstream of metallothionein gene. At now, as a model organism for amphibians, frogs (*Xenopus*) are usually used. However, this selection is based only on the relatively rapid development and salamanders including *Ambystoma mexicanum* (Axolotl) provide the better models for some aspects of vertebrate developments. In this point of view, we selected to use Axolotl as a model amphibian. To introduce Cas9-sgRNA complex into egg efficiently at one cell stage, we now try to establish the electroporation protocols as the easy, reliable and economical way for gene introduction to amphibian egg. In this presentation, we will show the results obtained until now.

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 $[-\text{NN}\cdot M^{II}\cdot \text{NN}\cdot M^{II}\cdot]$, 0-D monomeric $[\text{NN}\cdot M^{II}\cdot \text{NN}]$ 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} = Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} and 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 H_2O 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**- H_2O -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)/ γ -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 γ -cyclodextrin (γ 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/ γ 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/ γ 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 C₆₀ 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 C₆₀ radical anion (C₆₀^{•-}) 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 C₆₀ 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 C₆₀ spheres in its crystals.

Three-body effects on the CO₂ vibrational frequency in van der Waals trimers CO₂-M₂ (M =Kr, Xe, N₂) investigated by infrared diode laser spectroscopy

Yasushi Ozaki

Proc. ICRINT 2018, 433–436, 2019

ISSN 2520–0186

The vibrational frequency of CO₂ in the CO₂-containing van der Waals complex shifts from that of free CO₂ molecule due to the intermolecular interactions in the complex. When the CO₂-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 CO₂-M₂ trimer, $\Delta\nu_t$, and CO₂-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 CO₂-Ar₂ and CO₂-Ar is 0.955, which is smaller than unity due to the three-body effect, although the CO₂-Ar in CO₂-Ar₂ trimer has the same T-shaped structure as CO₂-Ar dimer.

In the present study, infrared spectra of CO₂-M and CO₂-M₂ (M=Kr, Xe) are measured by use of pulsed jet-diode laser apparatus in the CO₂ anti-symmetric vibration range. The anti-symmetric vibrational frequencies of CO₂ in CO₂-M₂ trimers are derived from the positions of strong Q-branch stacks in the spectra of CO₂-M₂. With the reported shifts in the dimers, the $\Delta\nu_t / 2\Delta\nu_d$ values are calculated to be 0.956 for CO₂-Kr₂ and 0.954 for CO₂-Xe₂, which is in good agreement with CO₂-Ar₂, indicating that the three-body effects in these CO₂-rare gas complexes are the same. On the other hand, the $\Delta\nu_t / 2\Delta\nu_d$ value for CO₂-(N₂)₂, is calculated to be 0.919 from the spectrum reported in Konno et al. (2011); the three-body effect in CO₂-(N₂)₂ is larger than those in CO₂-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; 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 (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.

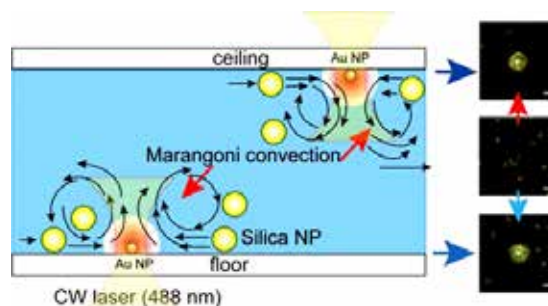
Flow-induced transport via optical heating of a single gold nanoparticle

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 ν_0 and ν_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 ν_s^4 , as is known as the ν^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, pColdTMProS2. Constructed plasmids were transferred to Rosetta-GamiTM 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 Variabills* 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 RRM 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 ^{15}N - NH_4Cl and/or ^{13}C -Glucose at 37 °C. Overexpression of RbpD and RbpA1 were induced with the addition of 0.25 mM IPTG at $\text{OD}_{600}=0.5$, 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 17 巻 2021 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 - 2 8 - 3 1

電話 03-3844-3855

