

Vol.20 2024

---

# 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. 20

March 2024

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      | 19 |
| サイエンス・ビジネスセミナー | 20 |
| 海外研究渡航報告       | 22 |
| 2023 年 業績リスト   |    |
| 研究論文           | 24 |
| 書籍             | 27 |
| 学会発表           | 27 |
| 論文抄録           | 34 |



従来は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よる分子動力学法といった手法による分子の機能や物性の解析が情報科学研究室の中心的研究テーマであった。しかしながら、近年の人工知能（AI）技術の発展を機に 2018 度からは化学現象に対する機械学習に重点を移し、分子の性質や化学反応に関する様々な問題について人工知能を応用した新しい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。

BZP 系抗不安薬の光不安性、抗痙攣性、筋弛緩性の強さと体内濃度の最大到達時間と半減期という 5 つのあまり関係性がない性質について全て同一の分子軌道エネルギーのみで予測が行えること。また抗 HIV 薬である ADAMS の EC<sub>50</sub> 値についても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ができなかった。

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。

そこで、さらに分子の基本的な物性である、エントロピー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た[1]。なおこの論文は日本コンピュータ化学会 2023 春季年会精選論文特集号に選出され出版された。

[1] 分子軌道エネルギーを用いた機械学習によるエントロピーの予測

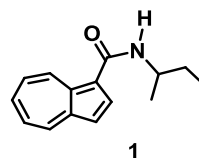
結城 敬史, 中原 和加奈, 寺前 裕之

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 22, No. 2, 31-33 (2023) (日本コンピュータ化学会 2023 春季年会精選論文特集号選出)

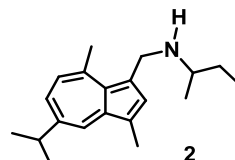
非ベンゼン系芳香族化合物に属する七員環骨格を有するトロポノイド及び七員環と五員環が縮環したアズレノイドの化学に関する研究を行なっている。特にナフタレンの構造異性体でもあるアズレンは、 $C_{10}H_8$ のような簡単な炭化水素にもかかわらず、鮮やかな青色を持つ化合物である。この特異的な構造に興味を持ち、基礎研究の一端として最近は薬理活性に関するアズレン類の合成と物性、およびその薬理活性について下記のテーマで研究をおこなった。

#### キラルなアルキルアミノアズレンおよびアズレンアミド誘導体の合成とその性状：

今年度、*sec*-butylamine のようなキラルなアミン類との反応をおこない、化合物 1 および 2 のような新規なキラルなアルキルアミノアズレンおよびアズレンアミド誘導体を多数合成するとともにその性状を調べた。これらはすべて NMR, IR 等の機器分析から構造を決定した。



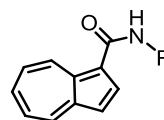
1



2

#### アズレンアミド誘導体の合成とその薬理活性：

アズレンアミド誘導体の口腔がんに対する効果について口腔癌細胞 2 種、口腔正常細胞 2 種、神経様細胞 2 種を、種々の濃度の試料を 48 時間培養後、生細胞数を MTT 法により測定し、50%細胞増殖阻止濃度 ( $CC_{50}$ ) を算出した。TS 値は、正常細胞の  $CC_{50}$  を癌細胞の  $CC_{50}$  で割ることで求めた。抗腫瘍活性は、腫瘍選択毒性 (TS) と、どれくらい低濃度で癌細胞を殺せるかを反映した PSE (TS 値/癌細胞の  $CC_{50}$ ) 値で評価した。その結果、化合物 3b, 3c の TS 値は 4.0 と 4.1 で、抗癌剤のフルオロウラシル(5-FU) の 7.9 を下回った。一方 PSE 値では、3c は 5-FU と同等の値を示した(6.4 vs 6.2)。なお、3c の置換基をグアイアズレンに導入した化合物の TS 値は 1.0 ~ 1.3 程度 2) となっている。5-FU は、癌細胞の増殖抑制効果はあったが、死滅させる効果は 3c において完全に死滅させた。さらに 3b は 3c と同等の TS 値を示したが、正常細胞に対する毒性は低い。



- 3a: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- 3b: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>
- 3c: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>
- 3d: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH
- 3e: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH
- 3f: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH
- 3g: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH
- 3h: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OMe
- 3i: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OMe
- 3j: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>
- 3k: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>
- 3l: R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

また、グラム陽性細菌である黄色ブドウ球菌、ミュータンス連鎖球菌、グラム陰性細菌である大腸菌、ジンジバリス菌を対象として抗菌性も調べた。グラム陽性菌では末端にアミノ基が含まれるもの、グラム陰性菌では側鎖がアルキル基のもので増加が抑制される傾向がみられ、アルキル基では構造が長いものほど抑えられていた。

磁性、電導性、誘電性などの電子物性、電池材料や発光材料等の機能性材料開発を目標として、安定有機ラジカル・ $\pi$ 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物性評価

5,15 位に 4-ピリジル基を有する 5,10,15,20-tetraarylporphyrin 4 種 (Ar = 2-thienyl, 3-thienyl, 2-furyl, 3-cyanophenyl and 4-cyanophenyl) と酢酸マンガンの四水和物を用いた溶媒熱合成法により  $(\text{porphyrin-Mn})_n(\text{solvent})_n$  の組成である一次元細孔を有する多孔性配位高分子 (PCP) を合成した。Ar 基が 3-チエニル基である PCP をシクロヘキサン、フルオロシクロヘキサンに浸漬することでそれぞれの包接体が得られ、単結晶 X 線構造解析及び TG-DTA 測定により包接比が決定できた。フルオロシクロヘキサン包接の誘電測定 (熊本大学速水真也教授との共同研究) では電場-分極率曲線にヒステリシスが見られ、強誘電相の存在が示唆された。

分極率の電場依存測定 (熊本大学先端理工学研究科, 速水真也教授との共同研究) においてヒステリシスが見られ、強誘電的挙動を示すことがわかった。一方、一次元細孔内部に p-シアノフェニル基が向く PCP をヨウ素-シクロヘキサン溶液に浸漬するとヨウ素の紫色が褪色した。PCP の単結晶約 13 mg をヨウ素-シクロヘキサン溶液 10.0 mL に浸漬させたときの UV-Vis スペクトルの変化では、530 nm 付近のヨウ素由来のピークが 24 時間後に完全に消失し、PCP の一次元細孔内部への要素の包接が示唆された。

#### [2] 2-アリールビスフェナントロイミダゾール類の合成・構造・発光挙動

ESPIPT 発光による発光波長の長波長化と固体での発光効率の向上を期待して、 $\sigma$ -位にヒドロキシ基をもつ新規アリールビスイミダゾールを合成し発光挙動について検討した。ESPIPT 可能な化合物の蛍光スペクトルは溶媒の種類により大きく異なり、ESPIPT を阻害するプロトン性極性溶媒であるメタノールの  $\lambda(\text{em})_{\text{max}} = 487.2 \text{ nm}$  から低極性溶媒である  $\text{CHCl}_3$  の 490.2, 531.0 nm まで様々だった。このうち、490.2 nm が通常発光、531.0 nm が ESPIPT 発光であると考えられる。単結晶 X 線構造解析により決定された構造ではベンゼン環とフェナントロイミダゾール環のなす角は  $3.73^\circ$ ,  $1.58^\circ$  と分子の平面性が高く、またベンゼン環に置換したヒドロキシ基と片方のイミダゾール環の NN の間で分子内水素結合しており、ESPIPT しやすい構造をとっていることがわかった。

我々は、分子構造と物性の相関を明らかにし機能性分子の設計指針を得ることで、優れた機能を持つ新たな機能性分子の創製を目的とし研究を行っている。特に、分子集合体や光機能性材料を研究対象としており、具体的には、液晶材料、ゲル化剤、増感色素、三重項発光材料に関する研究を進めている。

最近の研究成果を以下に紹介する。

#### 1. 反応をトリガーとするゲル化手法の開発に関する研究

低分子オイルゲル化剤は、身近な製品に利用されており、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、対象とする溶媒に対しゲル化剤をいったん加熱溶解させ、その後放冷することで溶媒をゲル化させるという手順をとる。一方、我々はこれまでに一般的なゲル化剤とは異なり、加熱の加熱溶解の工程が必要ないオイルゲル化剤に焦点をあて研究を進めている。これまでの研究成果の一つとして、化合物 1 に対し金属アルコキシドの添加することで加熱することなく溶媒をゲル化できることを見出し、またそのゲル化機構は、化合物 1 のナトリウム塩が生成することがトリガーとなっている事を明らかにしている。しかし、化合物 1 は溶解度が低くゲル化できる溶媒に制限があった。そこで、本年度は、化合物 1 のヒドロキシ基に対し、下記の①②の条件を満たす保護基を導入することで、種々の溶媒に対して溶解し、それらを加熱することなく試薬を混ぜるだけでゲル化できると考えた。

- ① 各種有機溶媒に対する溶解性を高くする。
- ② ナトリウムアルコキシドを加えることで脱保護する。

化合物 1 と、塩基性条件で脱保護反応が進行する保護基としてアセチル基を導入した化合物 2 の溶解性とゲル化能を評価した結果を表 1 に示す。

表 1. 各種溶媒に対するゲル化評価の結果

|   | EtOH           | MeOH          | Hex           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | CHCl <sub>3</sub> | Ph-Me         | Acetone       | THF           |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | <b>G (5.0)</b> | <b>G (25)</b> | <b>I</b>      | <b>I</b>                        | <b>I</b>          | <b>I</b>      | <b>G (20)</b> | <b>G (25)</b> |
| 2 | <b>G (10)</b>  | <b>G (25)</b> | <b>I</b>      | <b>G (15)</b>                   | <b>G (50)</b>     | <b>G (50)</b> | <b>G (35)</b> | <b>G (40)</b> |
|   | DMF            | DMSO          | PhCl          | ODB                             | BuOH              | EtOAc         | PhH           | MeCN          |
| 1 | <b>G (80)</b>  | <b>S</b>      | <b>I</b>      | <b>I</b>                        | <b>G (5.0)</b>    | <b>I</b>      | <b>I</b>      | <b>I</b>      |
| 2 | <b>G (80)</b>  | <b>G (50)</b> | <b>G (30)</b> | <b>G (20)</b>                   | <b>G (5.0)</b>    | <b>P</b>      | <b>G (25)</b> | <b>G (15)</b> |

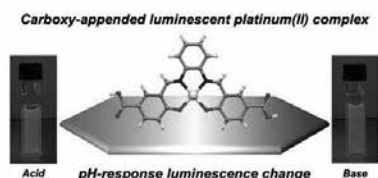
G; ゲル化, P; 結晶析出, S; 溶液(5 mg/0.1 mL), I; 不溶 (1<1 mg/mL), 単位(mg/mL)

アセチル基を導入した化合物 2 は、化合物 1 では溶解しなかった 7 種類の溶媒に対し、溶解性が向上し、ナトリウムアルコキシドを添加するだけでゲル化することに成功した。現在は、既に報告されているゲル化剤に対し保護基を導入し、脱保護反応をトリガーとするゲル化手法に関する研究を展開している。

当研究室では、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。特に金属錯体分子の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。

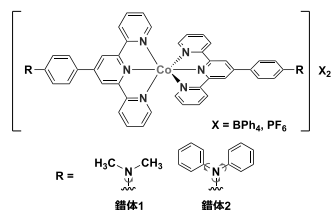
(1) カルボン酸を導入した白金二価錯体の pH に応答した発光特性制御<sup>1</sup>

白金二価錯体の任意の位置にカルボン酸置換基を導入し、カルボン酸のプロトン化/脱プロトン化に伴う発光特性制御の検討を行った。本研究では、3種類のサロフェン型白金二価錯体の合成を行い、DMSO-H<sub>2</sub>O 混合溶液にて、pH の変化に伴う発光特性の変化を調べた。これらの錯体はカルボキシ基の数によって吸収スペクトルが系統的に変化した。DFT 計算において、この効果は金属-配位子の電荷移動に起因することがわかった。また、pH の変化に伴い吸収スペクトルのピークが 95~105nm の範囲でシフトした。これは、カルボキシ基のプロトン化/デプロトン化に伴う分子の凝集と拡散に起因するものである。また、酸性条件では目視できる発光は観測できなかったが、塩基性条件では赤紫色の発光を示した。この発光特性変化は、繰り返し観測された(右図)。本研究は、カルボキシ基を付加した分子錯体の光学特性と pH 変化の相関について新たな知見を提供し、分子性金属錯体を用いた pH センシングデバイスの設計に役立つと考えられる。



(2) 動的なコバルト錯体の固体および溶液中でのスピン状態に関する研究

鉄イオンやコバルトイオンからなる金属錯体に見られる外部刺激に応答した可逆的なスピン状態変換であるスピנקロスオーバー (SCO) 現象は、その双安定性を活かした高機能スイッチング材料応用を目指し研究が行われてきた。近年では、外部環境変化に対して大きな運動を示す部位の導入により、ダイナミックな分子運動性をもたらすスピン状態変換も着目されている。本研究では、熱による回転運動をしやすい置換基として、二置換アミンを導入したターピリジン型コバルト錯体 **1·X** および **2·X** (**X** = BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> or PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) を合成し (上図)、固体状態での SCO 現象に加えて、溶液中でのスピン状態変化を分光測定によって明らかにした。本成果は、固体状態でのスピנקロスオーバー挙動だけでなく、溶液中でのコバルト(II)錯体のスピン状態を議論する上で有効な分光学的特性に関する新たな知見を与えた。



- 1) pH-driven optical changes of platinum(II) complexes having carboxy-appended salophen ligands, S. Fujii, H. Yagi, M. Nakaya *et al.*, *Dalton Trans.*, **52**, 10206-10212 (2023).

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，赤外分光法などを利用した小型センサの開発を行っている。

2023 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①～④の研究である。これまではトルエンを測定対象として調べてきたが，2020 昨年からは新たにキシレンを対象とした実験を始め，2023 年度は *m*-キシレンの気相濃度を，①長光路気相赤外スペクトル測定で決定する実験，②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測定する実験，を行った。また，VOC 濃度測定に近赤外分光法が有用かどうかを調べるため，③酢酸エステル類，④アルコール類，の近赤外スペクトルを測定し，強度やピーク形状の違いを調べた。

DNA は「生命情報を記録・伝達できる」天然の機能性高分子であり、生命現象の中心的な存在として広く知られた生体物質である。そのため、これまでは遺伝情報のソースとしての DNA 研究が脚光を浴び、多くの生物の遺伝子解析が近年盛んに行われ、遺伝子治療やクローン技術などに応用されてきている。しかし、DNA を一つの高分子として見た場合、他の分子とは一線を画している。まず、DNA は二重らせん構造を取る点である。DNA は、四つの塩基をそれぞれ持つ糖がリン酸を介してエステル結合し、規則正しい右巻きの二重らせん構造を形成している。さらに、DNA は普通の高分子に比べてはるかに長い点である。例えば、ヒトでは、一分子当たりの長さは 1 m にもなる。この特殊な形状のため、DNA には外部刺激に対してダイナミックに応答・作用し、生命現象の発現という特筆すべき性質を持つ。今後、益々、生体機能材料としてデバイス化も含め重要性が増していくであろう。一方、近年、この素材を生体機能材料ではなくエレクトロニクス分野で機能材料として応用しようとする試みも活発化している。この要因の一つは DNA コンピューティングであり、もう一つは DNA の分子ワイヤーとしての可能性である。当研究室では、①DNA の連続した塩基対間に金属イオンを導入する手法と②DNA らせんの外側に導電性高分子を巻き付ける手法を考案し、良好な電気伝導パスとしての可能性を検証することを中心的研究テーマとしている。最近の研究例を以下に紹介する。鮭の白子由来の DNA を原料とし、二重らせんの外側に位置するリン酸基の負電荷に着目した化学修飾に着手し、これまでに、金属イオンとして亜鉛(II)イオン・コバルト(II)イオンを DNA の塩基対間に置換した M-DNA 複合体の作製を検討してきた。今期は、マンガン(II)イオンに着目し、M-DNA 形成に関する定量的評価を行い、マンガン(II)陽イオンでは導入できないことを明らかにした。今後、その他の金属陽イオンについて検討を行うことで、DNA の塩基対間すべてに金属陽イオンを導入するための基礎データを取得する。また、今期、DNA と導電性高分子であるポリアニリン(PANI)との複合体が自己組織化的に形成できることを確認し、且つ、PANI が DNA らせんの外側に巻き付いた状態になっていることも分かり、今後の分子ワイヤーに向けた展開に反映させる計画である。

- 1) 分子ワイヤーに向けた M-DNA(M=Mn,Co,Zn)複合体の作製, 大須田竜樹, 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会(東京), 2023 年 3 月.
- 2) 光重合反応による DNA/ポリアニリン複合体の調製, 後藤明, 他, 第 84 回電気学応用物理学会秋季学術講演会(熊本), 2023 年 9 月.
- 3) 導電性薄膜作製に向けた DNA/ポリアニリン複合体の調製, 後藤明, 他, 第 40 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(熊本), 2023 年 11 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)  $[\text{Tb}_2(\text{TPP})_2(\text{Pc})]$  とフラーレン類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。 $[\text{Tb}_2(\text{TPP})_2(\text{Pc})] \cdot \text{C}_{60}$  超分子錯体形成前後で  $\text{Tb}^{3+}$  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<sup>1)</sup>。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  $\text{Tb}^{3+}$  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、 $\pi$  拡張に伴う  $\pi$ - $\pi$  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<sup>2)</sup>。

SMM をスピンドバイスへ応用するためには単分子スケールでのスピンの可逆的制御が必要不可欠である。そうした課題の解決に向けて様々な手法による  $\text{SMM} \rightleftharpoons \text{non-SMM}$  のスイッチングが報告されているが、非磁性体から SMM へのスイッチングへの報告が非常に少ない。当研究室では、非磁性体  $\text{Ce(IV)}$ -フタロシアニン二層積層型単核錯体 ( $\text{CePc}_2$ ) を化学的に還元し  $\text{Ce(III)}$  錯体とすることで SMM 挙動を観測した。その一方、錯体の構造と磁気性能の因果関係の解明や電気化学的に安定な還元体単離など未解決部分も多いため構造と磁気特性の相関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) 未発見のフラーレンおよび金属内包フラーレンの探索

当研究室では、空フラーレンおよび **La** 原子を内包した金属内包フラーレンを研究対象としている。今年度は、ケージサイズの大きい空フラーレンおよび **La** 原子を内包した金属内包フラーレンの探索を行った。**C<sub>86</sub>** 以上の空フラーレンおよび **La** 原子を内包した金属内包フラーレンを単離したが、構造決定には至っていない。

#### (2) ヒノキチオール共結晶化

当研究室では、ヒノキチオールの共結晶化によるヒノキチオールの物性の変化を研究している。共結晶化材として、尿素とヒドロキノンをを用いた研究を行い、ヒノキチオールの物性が変化することを確認した。単結晶 **X** 線構造解析により、どのような相互作用、結晶構造が物性変化に関連しているかを明らかにした。

蛍光単一分子実時間画像測定（動画撮影）を用いた高分子のガラス転移に関する研究を展開している。ガラス転移とは溶融した物質が結晶化せずに固有の温度、すなわちガラス転移温度  $T_g$  で急激に粘度が増大し、アモルファス固体に変化する現象としてよく知られている。当研究室では単一分子の粘度感受性蛍光色素をプローブとして、高分子の構造の熱揺らぎ（ミクロブラウン運動）を可視化する独自の方法を確立している。揺動散逸定理にもとづき、熱揺らぎの平均自己相関関数から平均緩和時間およびパワースペクトルの最大値の温度依存性を評価する。これまで両者が特定の温度で同調して増大する現象を高い再現性で観測している。この現象は二次相転移に付随する臨界現象と類似している。この結果は、従来相転移ではないと考えられてきたガラス転移に相転移に似た現象が付随していることを意味し、極めて重要な知見である。この”同調した増大”は  $T = T_g + 10 \text{ K}$  (DOI 10.26434/chemrxiv-2021-66w4j-v6) および  $T = 1.2T_g$  でも観測された(DOI 10.26434 /chemrxiv-2022- fr63d-v2)。

昨年度から、顕微鏡の試料ステージに冷却機構を増設して蛍光単一分子実時間画像測定を室温以下で実施可能とした。その結果、ガラス転移温度、さらには室温よりも低温領域における特異的温度、すなわちカウツマン温度  $T_k$  ( $>0 \text{ K}$ )に着目して、分子量 50,000, のポリメタクリル酸エチル (PEMA05) および分子量 9,000–10,000 のポリビニルアルコール (PVAL) を試料として、上記の同調した増大を探索した。その結果、これら 2 つの高分子に対して、 $T_g$  よりも低温の  $T_k$  あるいは  $T_k$  近傍の温度領域で同調した増大が観測された。この温度領域で緩和時間の増大を実験的に観測できたのは、報告者が知る限り初めての例と推定される。この結果は、いくつかのシナリオが提案されているガラス転移理論、とりわけ  $0 \text{ K}$  でのみ緩和時間の増大を予言している理論に対して、見直しを迫る可能性がある。

今年度、 $T_g$  以下で、同調した増大の普遍性を確認するために、分子量 100,000 および 500,000 のポリ酢酸ビニル (PVAC10, PVAC50)、アイソタクティック・ポリメタクリル酸メチル（分子量不明, PMMA iso）を加えた。さらに、緩和過程の実態をより詳しく理解するために、動画の撮影時間を従来の 512 frame (36 ms/frame) から 1024 frame, 2048 frame と拡大した。その結果、4 種類の高分子について、すべて平均緩和時間およびパワースペクトルの最大値の温度依存性がほぼ同調することを確認した。さらに撮影時間を拡大した結果、多くの温度で平均自己相関関数が減衰しないコサイン関数となることが観測された (PVAC10 で顕著)。これは緩和時間が発散することを直接的に示す結果である。当然、平均自己相関関数を構成する個々の自己相関関数もコサイン関数であり、しかも位相がそろっていることを意味する。これは単一分子によって、数  $10 \mu\text{m}$  平方程度の高分子薄膜を空間的にサンプリングした結果、高分子が同じ位相で集団運動しているという驚くべき結果である。

色素増感太陽電池 (DSSC) とペロブスカイト太陽電池 (PSC) は典型的なメゾスコピック太陽電池であり、軽量で低コストの特徴から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) 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 PSC 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. 粒径が異なる 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。これまで、最上層に光反射層を設けて実効光路長を伸長させることで、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  $\eta$  が得られた。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た。
2. PSC の層構成と成膜法を検討した。①従来型では、独立した 8 つの区画に透明導電膜が配置されたガラス基板を用いて PSC を製作した。大気中の酸素や水蒸気が膜形成に及ぼす影響を軽減するため、ペロブスカイトインクの調製と滴下を窒素気流中で行った。多孔質酸化チタンまたはフラーレン誘導体を電子輸送層として、順方向型 PSC で 0.45 % の、または逆方向型 PSC で 0.12 % のエネルギー変換効率がそれぞれ得られた。多区画セルの手法で、性能や耐久性のデータのばらつきが著しく減ると期待される。②モノリシック型： $\text{TiO}_2$  緻密層、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子層、 $\text{ZrO}_2$  層、炭素ペーストの多層膜にペロブスカイトインクを滴下し、最大変換効率 7.65 % を得た。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子層と  $\text{ZrO}_2$  層のバルクヘテロ接合でのホール輸送を向上させる目的で、走査電子顕微鏡と特性 X 線元素マッピングで界面の形態と薄膜形成機構を検討した。
3. DSSC： $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  のナノ粒子半導体薄膜に吸着した有機色素の時間相関単一光子計測および光励起状態の脱励起モデルと反応速度論を総合して、電荷移動状態への内部転換速度と  $\text{TiO}_2$  伝導帯への電子注入速度を決定した。さらに色素増感太陽電池の変換効率改善を目指して、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子、色素、電解液からなる固液界面に関わるバンド湾曲機構、電荷再結合速度、共吸着効果などを議論した。吸着色素の過渡発光測定が有機太陽電池の基礎研究における基本的方法論となることが実証された。PSC: 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) 凝集誘起発光分子を用いたフォトンアップコンバージョンナノ粒子の高効率化

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。この分子結晶であるナノ粒子の高効率 TTA-UC には粒子内の分子配列が励起子の生成と拡散に与える影響の制御が重要であり、2023 年度はこのために TTA のドナーに凝集誘起発光を示すテトラフェニルエチレンを用いた粒子の調製を試みた。また、粒子内励起子ダイナミクスを知るために発光寿命測定を行った。

(2) レーザースポット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を集積する現象を見出した。2022 年は引き寄せる物質をハロゲン化鉛ハライドペロブスカイト発光材料の原料となるイオンとすることで、金ナノ粒子の表面に選択的に発光ペロブスカイト構造無機結晶を作製することに成功したが、2023 年は引き続きペロブスカイトのハロゲンイオンを変化させての結晶化に成功した。

(3) レーザートラッピング装置の構築とこれを用いた水と油の分離

複数物質の混合状態にある混合物から目的とする物質だけを取り出す、あるいは不要物を取り除く分離操作は化学において極めて重要である。分離操作には蒸留や再結晶など相平衡を利用したものが多いが、本年度はレーザートラッピング(光ピンセット)を用いた分離を提案した。レーザートラッピングはレーザー光を集光させることで局所的に生じる光圧により原子・分子や生細胞などを捕捉・操作する技術である。レーザートラッピングは光圧により非平衡な場を作る技術であるため、分離への応用も可能であると考えた。乳化され水中に分散した油滴をレーザートラッピングにより捕捉・集積し水との分離を試みた。

有機化合物やナノカーボン材料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，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と第一原理計算とを用いて，有機電子材料やナノカーボン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

昨年度に引き続き，光電子分光測定用磁気シールドチャンバーの整備と，試料準備用真空槽を接続するための架台の設計を進めた。

(2) 擬二次元ポリアニリンのバンド計算

ポリアニリンは高い電気伝導性など優れた化学的性質を持つ導電性高分子である。均質で大面積のポリアニリン薄膜は作製が難しいとされてきたが，ウェアサイズで長距離秩序を持つ均質な薄膜の作製方法が近年報告された。報告された導電性擬二次元ポリアニリン膜の推定構造を基にして密度汎関数法を用いて安定構造とバンド構造の計算を行った。得られた安定構造は報告されている制限視野電子回折の結果をよく再現し，1次元ポリアニリンと比べて主鎖が大きくねじれていた。また，主鎖方向のバンド分散は一次元のポリアニリンよりも大きいという結果が得られた。

(3) 一次元ポリアニリン誘導体のバンド計算

一次元ポリアニリンの主鎖ではない箇所にもメチル基やメトキシ基を導入したポリ( $\sigma$ -トルイジン)(POT)，ポリ(2,3-ジメチルアニリン)(P(2,3-DMA))，ポリ( $\sigma$ -アニジン)(POA)の安定構造とバンド構造を密度汎関数法を用いて計算した。メチル基を導入した場合は主鎖の隣合うベンゼン環がなす二面角がポリアニリンよりも小さくなり，バンド分散が小さくなって導電性が下がるという結果が得られた。一方，メトキシ基を導入した場合は二面角が多少大きくなるが，バンド分散はポリアニリンより大きくなるという結果が得られた。

地球上の生命他の殆どは細胞より構成されている。細胞は、遺伝情報に基づき作出されたタンパク質等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、細胞内のタンパク質間の相互作用と細胞の生理機能発現との相関を解明する目的で、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関連技術の開発を進めている。

令和 5 年度は、コロナウィルスが 2 類から 5 類への変更に伴う活動制限の緩和を受け、これまで通りの感染防御に留意しつつも 23 号棟への移転後 2 年目の本格的な教育・研究活動の再開を目標に、教育・研究環境整備と教育・研究テーマの実施の 2 つの面で、以下の成果を上げた。

細胞培養タイムラプス観察装置：WSL-1800B CytoWatcher (ATTO) を導入し、培養細胞の明視野観察と蛍光観察を同時に行うタイムラプス測定を可能とした。その結果、炭酸ガスインキュベータ内で、種々の条件下における培養細胞の生理学的変化の継続的観察が可能となり、令和 5 年度は以下に示す教育・研究成果を上げること成功した。

本年度より、幹細胞培養液を添加することによる毛包幹細胞の活性化のメカニズムの解明に関して、株式会社ホルスの共同研究を開始した。その結果、毛包幹細胞への細胞培養液に含まれるエクソソーム画分が毛包幹細胞に取り込まれることで、幹細胞のミトコンドリアの活性が高まることを確認した。令和 6 年度以降は、幹細胞培養液による毛包幹細胞活性化の分子機構の可視化を目指す。

メキシコサラマンダーは、幼体成熟により繁殖を有尾類の 1 種である。本年度は、幼体成熟の分子機構解明を目指し、サイログロブリン、生体内合成中間体、これらの合成に必須なヨウ化物イオン/ヨウ素分子の飼育環境への投与による形態変化への影響を調べた。これにより、メキシコサラマンダー体内でのサイログロブリン合成経路の推定に成功した。この研究成果で修士 2 年生の学生 1 名が令和 6 年 3 月に修士の学位を取得した。臓器移植においてドナーより提供される臓器のレシピエントへの生着率を高めるために、一般的に免疫抑制剤が使用されるが、免疫抑制剤は移植手術後の感染症によるレシピエントの死亡を引き起こすことが大きな問題となっている。本問題の回避策として我々は、東邦大学の共同研究者とともに、免疫寛容システムの応用を科学研究費基盤 C の支援を受けつつ、検討してきた。令和 5 年は、アデノウィルス (AAV) を用いて蛍光タンパク質 GFP を肝細胞内に発現する系を構築し、感染後の経過時間と GFP の発現量の相関を調べることで、AAV 感染後、目的タンパク質が肝細胞内で十分発現するのに必要な時間の最適化を現在進めている。令和 6 年度は最適化された条件に基づき年度前半中に、異種マウスの免疫タンパク質を肝臓で発現させたマウスを作成する予定である。なお、令和 5 年までの研究成果で修士 2 年生の学生 1 名が令和 6 年 3 月に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。本年度は全て環境 DNA を用いた研究を行った。

#### (1) 小・中学校の環境教育に利用可能な環境 DNA 検出技術の確立

モバイル型のリアルタイム PCR 装置を用いた簡便迅速な環境 DNA 検出技術の確立を目指している。本年度はアベサンショウウオ（絶滅危惧種 IA 類）を対象とし、抽出方法の簡便化を図った。KANEKA 簡易抽出法のマニュアルから高温処理をする過程を除いた方法でも、従来法と遜色ない結果を得ることができた。高温処理過程を省くことで現場での労力軽減、時間短縮につながると考えられる。（科研費採択課題）

#### (2) パッシブサンプリング法を用いた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 検出可能性の検討

ツクバハコネサンショウウオ（絶滅危惧種 IA 類）は筑波山地のみに生息している。本種の踏査調査は困難であるため、環境 DNA 分析がその補完となり得るように検討している。しかし、本種の微量の DNA を下流域で捕集するには困難を伴っている。本年は、海綿や脱脂綿といった捕集材を用いたパッシブサンプリングを行い、比較した。その結果、改善の余地はあるが脱脂綿を用いた捕集に可能性を見出すことができた。（茨城県からの委託研究）

#### (3) ホトケドジョウ環境 DNA の採水時期による検出感度の比較

これまでの研究で、埼玉県レッドデータブックにおいて絶滅危惧種 IA 類に指定されているホトケドジョウの生息地が明らかになりつつある。大学周辺の貴重な生息地を対象に採水時期による検出感度の比較を行った結果、最適な採水時期は春から初夏にかけてであることが示唆された。（武州・入間川プロジェクト助成研究）

#### (4) 環境 DNA メタバーコーディング手法を用いた滑川町の谷津沼の魚類相調査

滑川町の谷津沼農法は 2023 年 1 月に日本農業遺産に登録されたが、世界農業遺産の登録は叶わなかった。認定の必須基準の一つには「生物多様性及び生態系機能」という項目があり、これらの現状把握が必要になる。そこで、環境 DNA メタバーコーディング手法を用いて滑川町の 4 つの谷津沼について魚類相の把握を試みた。管理地内の谷津沼にはコイ（飼育型）を除けば在来種のみが検出された。一方、人が容易にアクセスできる谷津沼には、特定外来生物を含む多くの外来種が検出された。4 つの谷津沼を比較しただけでも各沼で独自の生態系を形成していることがわかった。したがって、谷津沼の生態系の維持には沼ごとに適した取り組みを考える必要があるだろう。

魚類の卵細胞を覆う卵膜の合成器官は元来卵細胞であったが、進化過程でその合成場所が母体の肝臓へと変化したため、魚類は系統によって卵膜の合成場所が異なる。このような大規模な変更が起こり得た理由を明らかにするため、卵膜形成機構の解明を目指している。また、トウガラシのカプサイシン生合成に関連するも研究を行なっている。

最近の研究内容は以下のとおりである。

ゼブラフィッシュは卵細胞で卵膜を合成するが、この種にも肝臓由来のタンパク質によって卵膜を形成する機能が潜在的に備わっている可能性に着目し、遺伝子導入によって、肝臓で卵膜を合成するトランスジェニック (Tg) ゼブラフィッシュを作製して、解析した。Tg ゼブラフィッシュの肝臓で卵膜遺伝子が発現していることを確認し、さらに血中に卵膜タンパク質が検出された。また、それらが卵膜の成分として使われていることを明らかとした。

メダカの卵膜は ZP タンパク質という糖たんぱく質で構成されている。メダカのゲノムには肝臓で発現する *zp* 遺伝子と、卵細胞で発現する *zp* 遺伝子が存在する。卵膜の構成成分の 90%以上は肝臓で発現する *zp* 由来の ZP タンパク質であるものの、卵細胞由来の ZP タンパク質にも重要な役割があることが示唆されている。そこで、CRISPR-Cas9 法で卵細胞で発現する *zp* 遺伝子をノックアウトしたメダカを樹立し、解析した。ノックアウトメダカは卵膜を形成することは可能だったが、野生型に比べて軟弱な卵膜であった。

トウガラシの辛味成分であるカプサイシンは生体内でバニリンからバニルアミンが合成され、それが脂肪酸と脱水縮合することで生合成される。バニルアミンの合成は、トウガラシの胎座に局在する putative aminotransferase (pAMT)によって行われる。ハバネロとユメマツリの2つの系統はカプサイシン合成量が異なる。を比較すると、pAMT の 56 番目のアミノ酸により、バニルアミン合成効率につがいをもたらすことが明らかとなった。

## 第 19 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2024 年 2 月 16 日 (金)

会場 23-510 教室

い え か の ん  
伊得 和音

「時間分解蛍光分光法による光励起色素分子の緩和機構と速度論」

指導教員 見附 孝一郎 教授

い ず み や ま な お き  
泉山 直輝

「動的な置換機を有するターピリジン型コバルト二価錯体における固体および溶液中でのスピン状態に関する研究」

指導教員 秋田 素子 教授

う ち だ み ゆ き  
内田 美雪

「無機または有機 n 型半導体を電子輸送層とするペロブスカイト太陽電池の製作」

指導教員 見附 孝一郎 教授

か わ ぐ ち と も ひ ろ  
川口 智弘

「第一原理計算によるポリアニリンとその誘導体の結晶構造および電子構造解析」

指導教員 八木 創 准教授

な り た い つ き  
成田 樹生

「単分子 TTA-UC を志向したルテニウム錯体の合成」

指導教員 橋本 雅司 教授

の り す え あ や か  
乗末 彩香

「トランス(4-ピリジル)ポルフィリンとマンガンイオンからなる多孔性配位高分子の合成, 構造および包接特性」

指導教員 秋田 素子 教授

ふじい しゅん  
藤井 駿

「種々の置換基導入によるサロフェン型錯体の分子集積状態と発光特性制御」

指導教員 橋本 雅司 教授

よこかわ れい お  
横川 玲央

「メダカの卵膜形成過程で異なる役割を担う肝臓由来および卵細胞由来 ZP  
タンパク質」

指導教員 佐野 香織 准教授

おおさわ かずま  
大澤 和真

「免疫寛容獲得機構解明を目指したドナー特異的抗原蛋白質を肝臓内に発現した  
マウスの作成」

指導教員 森田 勇人 教授

くぼた めぐみ  
久保田 恵

「メキシコサラマンダーの幼体成熟が示す生理学的意義の考察」

指導教員 森田 勇人 教授

## 2023 年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表会

2023 年 12 月 23 日 (土)

会場 23-510 教室

1. 「一次元細孔内部に複素環をもつ多孔性配位高分子及びその有機分子包接体の合成・構造と物性評価」  
[合成有機化学研究室]  
奥山 達也
2. 「ESIPT 可能な新規ビスフェナントロイミダゾール類の合成・構造と発光挙動」  
[合成有機化学研究室]  
杉 翔太
3. 「オンサイト分析を目的とした希少生物の環境 DNA の簡易ろ過抽出法の検討」  
[環境生命化学研究室]  
鈴木 俊也
4. 「モノリシックペロブスカイト太陽電池の変換効率向上に向けた作成方法及び条件の検討」  
[分子フォトニクス研究室]  
深井 拓実
5. 「アズレン類の薬理活性を調べる為の 3 次元細胞培養方法の確立」  
[天然物有機化学研究室]  
古市 飛雄人
6. 「機械学習による分子軌道エネルギーのみを説明変数としたエントロピーの予測」  
[情報科学研究室]  
結城 敬史
6. 「新規ガルビノキシル多置換複素環の合成・構造・物性」  
[合成有機化学研究室]  
若林 勇希

## 令和5年度 サイエンス・ビジネスセミナー

埼玉坂戸キャンパス (23-504 室)

15 時 40 分より 17 時 25 分

- 9 月 22 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 6 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～」
- 10 月 13 日 坂口 直輝 新報国マテリアル株式会社 研究開発部 研究主幹  
「新素材開発から新世界へ」
- 10 月 20 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～」
- 10 月 25 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 27 日 坪山 明 キヤノン株式会社 R&D 本部 製品技術第一開発センター  
主席研究員  
「ブレイクスルーを追いかけて」
- 11 月 10 日 山本 軍次 住友化学株式会社 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～」
- 11 月 17 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,  
現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 24 日 西 克也 (株) 株式会社計算科学 代表取締役  
「科学技術計算とビジネス」
- 12 月 1 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 8 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」
- 12 月 15 日 磯山 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業研究」

12月22日 鈴木 伸明 国立研究開発法人水産研究・教育機構 水産資源研究所  
漁業情報解析部長  
「もっと水産の話をしよう！水産リテラシーと合意形成  
～研究成果を政策へ～」

## 海外研究渡航報告

物質機能部門・分子フォトニクス研究室 教授 見附 孝一郎

渡航先: タイ バンコク カセサート大学バンケン校地

2023 年 1 月 18 日 (水) ～ 2023 年 1 月 22 日 (日)

用件: 国際研究協力に関する協議

タイ国カセサート大学理学部を訪問して、同学部の大学院修士課程・博士課程と城西大学理学研究科との間の国際研究協力について協議した。

理学部長 Apisit Songsasen 教授および物質科学科長 Wirasak Smitthipong 教授と個別に面会して、共同研究と研究者派遣のプログラムを具体化するために必要な 2 大学間の国際学術協力協定に関する正式な覚書 (MOU) の締結スケジュールについて意見を交わし、今後も継続的に情報を交換し共有することで合意した。

## 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

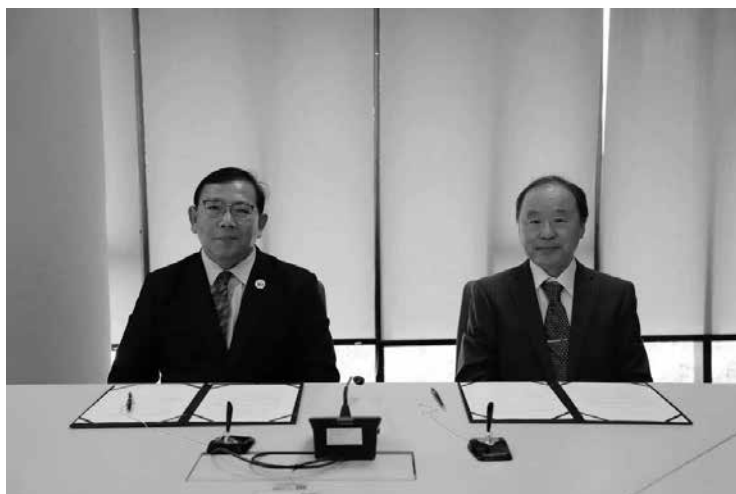
渡航先: タイ バンコク カセサート大学バンケン校地

2023 年 7 月 22 日 (土) ～ 2023 年 7 月 25 日 (火)

用件: 国際学術交流協定覚書 (MOU) の調印

タイ国カセサート大学の Apisit Songsasen 理学部長に面会した。カセサート大学の理学部 (大学院を含む) と城西大学理学研究科・理学部との間の国際学術交流協定に関する正式な覚書 (MOU) を締結した。

調印式に先立って、お互いの大学や理学部を紹介するビデオ動画が放映され、それらを鑑賞した。その後、両組織間の共同研究と研究者派遣プログラムに関して議論した。今後の研究者派遣および留学生交換について具体的な計画を立て、定期的に情報共有を図ることで意見が一致した。



## 研究論文

### **Spatially Resolving Electron Spin Resonance of $\pi$ -Radical in Single-molecule Magnet**

Ryo Kawaguchi, Katsushi Hashimoto, Toshiyuki Kakudate, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, and Tadahiro Komeda, *Nano Lett.*, **23**, 213-219 (2023).

### **Control of the Magnetic Interaction between Single-Molecule Magnet TbPc<sub>2</sub> and Superconductor NbSe<sub>2</sub> Surface by an Intercalated Co Atom**

Ara Ferdous, Fakruddin Shahed Syed Mohammad, Hossain Mohammad Ikram, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, and Tadahiro Komeda, *Nano Lett.*, **23**, 6900-6906 (2023).

### **pH-driven optical changes of platinum (II) complexes having carboxy-appended salophen ligands**

Shun Fujii, Hajime Yagi, Tomohiro Kawaguchi, Mitsuru Ishikawa, Naoki Izumiyama, Manabu Nakaya  
*Dalton Trans.*, **52**, 10206–10212 (2023) .

### **Visible-light-Induced synthesis of imidazolidines through formal [3 + 2] cycloaddition of aromatic imines with N,N,N',N'-tetramethyldiaminomethane**

K. Itoh, N. Ishii, A. Takashino, A. Hara, S. Kon, T. Mizuguchi, F. Karaki, S. Hirayama, Y. Shibagaki, K. Nagai, N. Sato, K. Tokunaga, M. Suzuki, M. Hashimoto, H. Fujii.  
*Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry.* **434**, 114239 (2023).

### **Egg envelope formation of medaka *Oryzias latipes* requires ZP proteins originating from both the liver and ovary.**

Reo Yokokawa, Kana Watanabe, Shinji Kanda, Yoshihide Nishino, Shigeki Yasumasu\*, and Kaori Sano\*  
*JBC* **299** (4): 104600 (2023) .

**A single amino acid substitution alters the vanillylamine synthesis activity of *Capsicum* pAMT**

Kaori Sano\*, Saika Nakasato, Koji Nagata, Kenji Kobata\*

*Biochemical and Biophysical Research Communications*, 680: 93-107 (2023) .

**分子軌道エネルギーを用いた機械学習によるエントロピーの予測**

結城 敬史, 中原 和加奈, 寺前 裕之

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 22, No. 2, 31-33 (2023) . (日本コンピュータ化学会 2023 春季年会精選論文特集号選出)

**分子軌道エネルギーを用いた機械学習によるオクタノール/水分配係数 log P の予測**

寺前 裕之

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 22, No. 2, 34-36 (2023) . (日本コンピュータ化学会 2023 春季年会精選論文特集号選出)

**第 41 回 (2022 年度) 城西大学公開講座－新型コロナウイルスとは－.**

森田 勇人

地域と大学－城西大学・城西短期大学地域連携センター紀要 第 3 号 111-114, 2023 年 3 月.

**環境 DNA 分析による入間川支流のホトケドジョウの生息地調査**

石黒 直哉, 加藤 優斗

野生復帰, **11**, 9-14 (2023) .

**Janus-type mixed-valent copper–cyanido honeycomb layers**

Y. Iwai, Y. Imamura, M. Nakaya, M. Inada, B. Le Ouay, M. Ohba, R. Ohtani,

*Inorg. Chem.*, **62**, 18707–18713 (2023).

**Cooperative Spin-State Switching and Vapochromism of Mononuclear Ni(II)Complexes by Pyridine Coordination/Decoordination**

S. Kusumoto, K. Inaba, H. Suda, M. Nakaya, R. Tokunaga, P. Thuéry, R. Haruki, T. Kanazawa, S. Nozawa, Y. Kim, S. Hayami, Y. Koide, *Inorg. Chem.*, **62**, 16222–16227 (2023).

**pH-driven optical changes of platinum(II) complexes having carboxy-appended salophen ligands**

S. Fjii, H. Yagi, T. Kawaguchi, M. Ishikawa, N. Izumiyama, M. Nakaya, *Dalton Trans.*, **52**, 10206–10212 (2023).

**Synthesis and Conformational Analysis of Fullerene Torsion Balances for Assessing the Contribution of Dispersion and Anionic Character in Non-Covalent Arene–Fullerene Interactions**

Michio Yamada, Koki Sahara, Masaaki Koizumi, Yutaka Maeda, Mitsuaki Suzuki, *Chem. Eur. J.* e202300877 (2023).

**Stepwise Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Subsequent Molecular Conversion to Control Photoluminescence Properties**

Yui Konno, Michio Yamada, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, *Chem. Eur. J.* e202301707 (2023).

**One-Step Synthesis of Cyclobutene-Annulated Fullerenes through a Cascade Reaction**

Michio Yamada, Yuta Uokawa, Shino Sasaki, Naohiro Iha, Yoshihisa Hashimoto, Yuya Nagasaki, Yutaka Maeda, Mitsuaki Suzuki, *Eur. J. Org. Chem.* e202300633 (2023).

## 書籍

「自然科学ヒストリア」 pp.1 – 223 瀬谷出版 (2023)

見附 孝一郎 ISBN978-4-902381-44-3

## 学会発表

溶液中で発光特性を示すスピנקロスオーバーコバルト二価錯体の合成

泉山 直輝, 仲谷 学

日本化学会第103春季年会 (野田), 2023年3月

カルボン酸置換基を有するサロフェン型白金(II)錯体の外部刺激に応答した発光特性

藤井 駿, 仲谷 学

日本化学会第103春季年会 (野田), 2023年3月

分子ワイヤーに向けた M-DNA(M=Mn,Co,Zn)複合体の作製

大須田 竜樹, 森田 勇人, 阪田 知巳

第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (東京), 2023 年 3 月

発光性配位子にトリアジン基を有する白金錯体の合成と発光特性

竹本 和司, 大塚 悠斗, 今野 英雄, 橋本 雅司

日本化学会第 103 春季年会 (船橋), 2023 年 3 月

カプサイシン生合成における推定アミノトランスフェラーゼの特性に関する研究  
(第 2 報)

Studies on the characteristics of presumptive aminotransferases in capsaicin  
biosynthesis, part 2

中庭 亮太, 佐野 香織, 三澤 悠貴, 中里 彩夏, 中谷 祥恵, 古旗 賢二  
2023年度日本農芸化学学会 (オンライン), 2023年3月

Choriogenin (Chg) ノックアウトメダカの卵膜の解析

横川 玲央, 渡邊 花菜, 西野 良英, 神田 真司, 安増 茂樹, 佐野 香織

日本動物学会第75回関東支部大会 (東京), 2023年3月

Investigating a method for detecting environmental DNA from endangered species  
by a mobile PCR platform

Toshiya Suzuki, Kazuki Toida, Naoya Ishiguro

The eDNA Society International Meeting 2023 (Ohtsu), 2023 年 5 月

有機分子を包接した多孔性配位高分子の合成と誘電挙動

秋田 素子, 永山 早伽

第20回ホストゲスト超分子科学シンポジウム(東京), 2023年6月

一次元細孔内部にアリール基をもつ多孔性配位高分子の合成と溶媒の吸脱着挙動

奥山 達也, 秋田 素子

第20回ホストゲスト超分子科学シンポジウム(東京), 2023年6月

ESIPT発光を示す新規アリールフェナントロイミダゾール誘導体の合成・構造と発光挙動

杉 翔太, 秋田 素子

第20回ホストゲスト超分子科学シンポジウム(東京), 2023年6月

分子軌道エネルギーを用いた機械学習による logP の予測

寺前 裕之

日本コンピュータ化学会 2023 年春季年会 (東京), 2023 年 6 月

分子軌道エネルギーを用いた機械学習によるエントロピーの予測

結城 敬史, 寺前 裕之

日本コンピュータ化学会 2023 年春季年会 (東京), 2023 年 6 月

Study on crystal growth in perovskite solar cells by FESEM and electrochemical  
analyses

Miyuki Uchida, Koichiro Mitsuke

38<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Fukuoka), 2023 年 6 月

Sub-nanosecond time-resolved fluorescence spectroscopy of photoexcited dye  
molecules in dye-sensitized solar cells

Kanon Ie, Koichiro Mitsuke

38<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Fukuoka), 2023 年 6 月

Different role of liver-derived and ovarian-derived ZP proteins in egg envelope formation of medaka *Oryzias latipes*

Kaori Sano, Reo Yokokawa, Shinji Kanda and Shigeki Yasumasu

EMBO/ COB Workshop (Aichi), 2023 年 7 月

Plasmonic nanostructures formation in nanopores of cross-linked protein crystals and its acceleration by photo-irradiation

Takayuki UWADA, Yui HONMA

The 31st International Conference on Photochemistry (Sapporo), 2023 年 7 月

Polymer Relaxation Time Enhancement Predicted by Mode-Coupling Theory

Mitsuru Ishikawa, Keita Matsumoto, Tomoya Yamazaki, Takayuki Uwada

9th international discussion meeting on relaxations in complex systems (9th IDMRCS) (Chiba), 2023 年 8 月

酸・塩基応答を示す発光性白金(II)錯体の合成

藤井 駿, 仲谷 学

錯体化学若手の会 夏の学校 2023 (福岡), 2023 年 8 月

分子軌道エネルギーを用いた機械学習による logP の予測

寺前 裕之

分子科学討論会 2023 (大阪), 2023 年 9 月

密度汎関数法による擬二次元ポリアニリンの電子状態計算

川口智弘, 八木創

分子科学討論会 2023 (大阪), 2023 年 9 月

光重合反応による DNA/ポリアニリン複合体の調製

後藤 明, 高橋 祐希, 森田 勇人, 阪田 知巳

第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (熊本), 2023 年 9 月

ガラス転移温度より低温で観測された緩和時間の増大, 高分子系における Vogel–Fulcher–Tammann 温度の実験的検証

石川 満, 野崎 遥, 早川 優太, 金子 晶太郎

2023 年光化学討論会 (広島), 2023 年 9 月

2.3' -ビピリジンを配位子に有する白金錯体の合成と物性

橋本 雅司, 竹本 和司, 今野 英雄

2023 年光化学討論会 (広島), 2023 年 9 月

金ナノ粒子のレーザー加熱による局所蒸発を利用したペロブスカイト微結晶の空間選択形成

宇和田 貴之, 久慈 雄斗

2023 年光化学討論会 (広島), 2023 年 9 月

擬一次元フタロシアニン希土類錯体のフィリング制御と広帯域反射スペクトルによる電子状態変化の解析

佐藤 鉄, 史一聡, 郭紫荊, 久保 哲士, 高村 直幹, 宮本 辰也, 高石 慎也, 山下 正廣, 加藤 恵一, 岡本 博

日本物理学会第78回年次大会 (仙台), 2023年9月

ガラス転移温度より低温で観測された緩和時間の増大, 高分子系における Vogel-Fulcher-Tammann 温度の探索

石川 満, 野崎 遥, 早川 優太, 金子 晶太郎

日本物理学会第 78 回年次大会 (仙台), 2023 年 9 月

真骨魚類の進化過程で保存されている卵膜の微量成分である *zp* 遺伝子

The *zp* genes, which are minor components of the egg envelope, conserved during the evolution in teleosts.

横川 玲央, 西野 良英, 神田 真司, 安増 茂樹, 佐野 香織

日本動物学会第 94 回大会 (山形), 2023 年 9 月

外来性 ZP タンパク質によるゼブラフィッシュの卵膜形成

Egg envelope formation in zebrafish using ZP proteins transported from the outside the oocyte.

矢部 真以, 渡邊 花菜, 神田 真司, 佐野 香織

日本動物学会第 94 回大会 (山形), 2023 年 9 月

グッピーにおける未成熟卵での精子接着は Bouncer に依存している

Bouncer-dependent sperm binding activity of follicle oocytes in *Poecilia reticulata*

吉田 純生, 多鹿 友喜, 内田 和子, 桑原 真人, 佐野 香織, 鈴木 孝幸, 本道 栄一,  
飯田 敦夫

日本動物学会第 94 回大会 (山形), 2023 年 9 月

メダカ卵巣で発現する ZPB 遺伝子の機能解析

Functional analysis of ZPB gene expressed in medaka ovary

丸山 倫加, 青木 隆晃, 横川 玲央, 川口 眞理, 佐野 香織, 安増 茂樹, 井ノ口 繭  
日本動物学会第 94 回大会 (山形), 2023 年 9 月

肝臓発現 *zp* 遺伝子によるゼブラフィッシュ卵膜形成

矢部 真以, 渡邊 花菜, 神田 真司, 佐野 香織

第 8 回ユニーク会 (鹿児島), 2023 年 9 月

Acid- and base-induced reversible luminescence change of carboxy-appended  
platinum(II) complexes

Manabu Nakaya, Shun Fujii

錯体化学会第73回討論会 (水戸), 2023年9月

核酸塩基を導入したシッフ塩基錯体の合成と光学特性評価

藤井 駿, 仲谷 学

錯体化学会第73回討論会 (水戸), 2023年9月

ヒスチジンと大豆イソフラボンの共摂取による白色脂肪組織の褐色化及び脂肪蓄積抑  
制の分子機構の解明

Molecular mechanism of browning of white adipose tissue and inhibition of fat  
accumulation by co-ingestion of histidine and soy isoflavones

朝日 理久, 宇田川 陽秀, 大城 玲美子, 佐野 香織, 中島 滋, 藤見 峰彦

第 96 回日本生化学会 (福岡), 2023 年 10 月

マイクロサイズ氷粒子への近赤外 CW レーザー照射による 過冷却液滴の生成

橋本 修一, 宇和田 貴之

2023 年日本分光学会年次講演会プログラム (神戸), 2023 年 10 月

分子内三重項-三重項消滅に基づくフォトンアップコンバージョン材料の設計と合成  
成田 樹生, 宇和田 貴之, 橋本 雅司

第13回 CSJ 化学フェスタ 2023 (船堀), 2023 年 10 月

導電性薄膜作製に向けた DNA/ポリアニリン複合体の調製

後藤 明, 高橋 祐希, 森田 勇人, 阪田 知巳

第40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 (熊本),  
2023年11月

生息域下流でのツクバハコネサンショウウオ環境 DNA 検出手法の開発

石黒 直哉, 中澤 秀道, 井手 愛也

日本DNA多型学会第32回学術集会 (下関), 2023 年 11 月

分子軌道エネルギーの機械学習による構造活性相関

寺前 裕之, 藤堂 浩明

第46回ケモインフォマティクス討論会 (東京), 2023年11月

分子軌道エネルギーによる構造活性相関法の開発

寺前 裕之, 藤堂 浩明

日本コンピューター化学会2023年秋季年会 (高松), 2023年11月

機械学習による分子軌道エネルギーのみを説明変数としたエントロピーの予測

結城 敬史, 寺前 裕之

日本コンピューター化学会2023年秋季年会 (高松), 2023年11月

免疫寛容獲得機構解明を目指したドナー特異的抗原タンパク質を肝臓内に発現  
したマウスの作成

大澤 和真, 辻 昭一郎, 近藤 元就, 森田 勇人

第46回日本分子生物学会 (兵庫), 2023 年 12 月

幹細胞培養液添加による毛包幹細胞の活性化

森田 勇人, 田中 邑樹, 大澤 和真, 三井 幸雄

第46回日本分子生物学会 (兵庫), 2023 年 12 月

アホロートルのネオテニーに対するサイログロブリンの形態学的影響

久保田 恵, 足藤 直樹, 森田 勇人

第46回日本分子生物学会 (兵庫), 2023年12月

プロパルギルリン酸エステルを用いたフラーレンの分子変換

山田 道夫, 魚川 優太, 石塚 明日美, 前田 優, 鈴木 光明

第50回有機典型元素化学討論会 (埼玉), 2023年12月

CO<sub>2</sub>-induced spin state switching of a porous molecular crystalline cobalt(II) complex

Manabu Nakaya

Post-PDSTM, 1st International Conference on Spin Transition (Kumamoto), 2023年12月

単層カーボンナノチューブの化学修飾による発光制御とアミノ基を利用した段階的な分子変換反応

紺野優以, 山田道夫, 鈴木光明, 前田優

第50回有機典型元素化学討論会 (埼玉), 2023年12月

一次元細孔内部にシアノ基をもつ多孔性配位高分子の合成・構造とヨウ素包接能

内田 楓, 秋田 素子

第16回有機  $\pi$  電子系シンポジウム (姫路) 2023 年 12 月

一次元細孔内部に複素環を持つ多孔性配位高分子の合成・構造と溶媒包接能

奥山 達也, 秋田 素子

第16回有機  $\pi$  電子系シンポジウム (姫路) 2023 年 12 月

ESIPT 可能な新規ビスフェナントロイミダゾールの合成・構造と発光

杉 翔太, 秋田 素子

第16回有機  $\pi$  電子系シンポジウム (姫路) 2023 年 12 月

## 論文抄録

### **Spatially Resolving Electron Spin Resonance of $\pi$ -Radical in Single-molecule Magnet**

Ryo Kawaguchi, Katsushi Hashimoto, Toshiyuki Kakudate, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, and Tadahiro Komeda,  
Nano Lett., 23, 213-219 (2023).

We employ the electron spin resonance (ESR) methodology, assisted by scanning tunneling microscopy (STM), to conduct localized ESR measurements on individual TbPc<sub>2</sub> molecules. The TbPc<sub>2</sub> molecules are isolated from the underlying Cu(100) substrate by a 2-monolayer NaCl film, thereby ensuring decoupling. Our aim is to discern the characteristic  $\pi$ -radical spin. Through our investigation, we observe the ESR signal emanating from the ligand sites under resonant conditions, as anticipated for the  $S = 1/2$ .

**Control of the Magnetic Interaction between Single-Molecule Magnet TbPc<sub>2</sub> and Superconductor NbSe<sub>2</sub> Surface by an Intercalated Co Atom**

Ara Ferdous, Fakruddin Shahed Syed Mohammad, Hossain Mohammad Ikram, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, and Tadahiro Komeda  
Nano Lett., 23, 6900-6906 (2023).

We elucidate the capability of an intercalated cobalt (Co) atom within the superconductor NbSe<sub>2</sub> to regulate the magnetic interplay between the adsorbed magnetic molecule of TbPc<sub>2</sub> and the NbSe<sub>2</sub> substrate. This phenomenon suggests that the introduction of magnetic atoms exerts control over the magnetic interplay between magnetic molecules and the superconductor NbSe<sub>2</sub>.

# 分子軌道エネルギーを用いた機械学習によるエントロピーの予測

結城 敬史, 中原 和加奈, 寺前 裕之

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 22, No. 2, 31-33 (2023)

DOI: 10.2477/jccj.2023-0025

The values of the entropy of 148 small organic molecules have been estimated by machine learning with only molecular orbital energies as the explanatory variables. Out of 148 molecules, we used 104 molecules for the training set and 44 molecules for the test set. We used 139 regression methods of R/caret package for machine learning. We evaluated values by RMSE (Root Mean Squared Error) and  $R^2$  (coefficient of determination). From those evaluation, xgbLinear (eXtreme Gradient Boosting) and RRFglobal (Regularized Random Forest) are considered better than other regression methods. It has been proved that the entropy can be predicted by the molecular orbital energies only.

分子軌道エネルギーを用いた機械学習によるオクタノール/水分配係数  $\log P$  の予測  
寺前 裕之

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 22, No. 2, 34-36 (2023)

DOI: 10.2477/jccj.2023-0022

Octanol/water partition coefficient,  $\log P$ , is an important parameter in classical QSAR. The new method using machine learning which we propose uses only the molecular orbital energy as an explanatory variable and does not include  $\log P$ . Therefore, since the  $\log P$  value can be predicted using the molecular orbital energy, we speculated that  $\log P$  may not be necessary as a result if sufficient number of molecular orbital energies would be given as parameters.

**Egg envelope formation of medaka *Oryzias latipes* requires ZP proteins originating from both the liver and ovary.**

Reo Yokokawa, Kana Watanabe, Shinji Kanda, Yoshihide Nishino, Shigeki Yasumasu\*, and Kaori Sano\*

*JBC* **299** (4): 104600 (2023)

Teleost oocytes are surrounded by a structure called chorion or egg envelopes, which is composed of zona pellucida (ZP) proteins. As a result of the gene duplication in teleost, the expression site of the *zp* genes, coding the major component protein of egg envelopes, changed from the ovary to the maternal liver. In Euteleostei, there are three liver-expressed *zp* genes, named choriogenin (*chg*) *h*, *chg hm*, and *chg l*, and the composition of the egg envelope is mostly made up of these Chgs. In addition, ovary-expressed *zp* genes are also conserved in the medaka genomes, and their proteins have also been found to be minor components of the egg envelopes. However, the specific role of liver-expressed versus ovary-expressed *zp* genes was unclear. In the present study, we showed that ovary-synthesized ZP proteins first form the base layer of the egg envelope and then Chgs polymerize inwardly to thicken the egg envelope. To analyze the effects of dysfunction of the *chg* gene, we generated some *chg* knockout medaka. All knockout females failed to produce normally fertilized eggs by the natural spawning. The egg envelopes lacking Chgs were significantly thinner, but layers formed by ZP proteins synthesized in the ovary were found in the thin egg envelope of knockout as well as wildtype eggs. These results suggest that the ovary-expressed *zp* gene is well conserved in all teleosts, including those species in which liver-derived ZP proteins are the major component, because it is essential for the initiation of egg envelope formation.

## **A single amino acid substitution alters the vanillylamine synthesis activity of *Capsicum* pAMT**

Kaori Sano\*, Saika Nakasato, Koji Nagata, Kenji Kobata\*

*Biochemical and Biophysical Research Communications*, **680**: 93-107 (2023)

Some *Capsicum* synthesize a unique pungent alkaloid called capsaicin in their fruits. In the synthetic pathway of capsaicin, vanillylamine is produced from vanillin in a reaction catalyzed by a putative aminotransferase (pAMT). Therefore, the capsaicinoids content in the fruits is thought to partially depend on the characteristics of pAMT. Comparing Yume-matsuri (yume), *C. annuum* variety, and red habanero (RH), *C. chinense* variety, the vanillylamine synthesis activity of the placental extract was higher in yume than in RH. When each recombinant pAMT (rpAMT) was generated using the *Escherichia coli* expression system and their activities were compared, yume rpAMT synthesized 14-fold more vanillylamine than RH rpAMT. The amino acid sequence of yume and RH pAMT deduced from the cDNAs revealed that only 7 of 459 residues differed. When a single amino acid residue-substituted rpAMT was generated in which the 56th amino acid was swapped with one other, the amount of vanillylamine synthesis of yume and RH rpAMTs was inverted. Furthermore, it was suggested that the 56th amino acid contributed to the affinity for the coenzyme pyridoxal phosphate. Differences in the vanillylamine synthesis activity of pAMT may also lead to differences in the amount of capsaicin synthesis that accumulates in the fruit. Since capsaicin is a compound with commercial value, this finding may provide new insights into the creation of a variety that can synthesize more capsaicin.

## 環境 DNA 分析による入間川支流のホトケドジョウの生息地調査

石黒 直哉, 加藤 優斗

野生復帰, 11, 9-14 (2023)

Japanese eight-barbel loach, *Lefua echigonia* (Balitoridae, Cypriniformes), is an endemic freshwater fish species that inhabits slow-flowing streams in irrigation channels, spring water, and marshlands in the area from Tohoku district to Kinki district of Japan. This species' habitat is severely threatened by human activities and the species was listed as “endangered” by the FY2020 Japanese Ministry of the Environment in its Red List of Threatened Species. In this study, we attempted to detect the environmental DNA (eDNA) of the Japanese eight-barbel loach in the tributaries and waterways of the Koma-gawa River, Kuzu-gawa River, and Opp-gawa River in the Iruma-gawa River system. Japanese eight-barbel loach eDNA was detected in nine of twenty water samples. Furthermore, target species eDNA was detected at all sites where this species could be captured and at one site where it could not be captured. Many small tributaries and waterways in this area have not yet been explored; thus, further surveys are needed in these areas.

### Janus-type mixed-valent copper–cyanido honeycomb layers

Yudai Iwai, Yuki Imamura, Manabu Nakaya, Miki Inada, Benjamin Le Ouay, Masaaki Ohba and Ryo Ohtani

*Inorg. Chem.*, **62**, 18707–18713 (2023).

The synthesis of Janus-type layers, which possess front and back sides that consist of different structures, remains a major challenge in the field of two-dimensional materials. In this study, two Janus-type layered coordination polymers, namely,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NEtH}_2)(\text{NMe}_2\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3$  (**1**) and  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NMe}_2\text{H})(\text{NMe}_2\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3$  (**2**), were synthesized via a simple one-pot procedure using copper(II) nitrate and sodium cyanido in mixed solutions of dimethylamine and ethylamine. Uniquely, **1** and **2** were composed of cyanido-bridged neutral layers and exhibited a  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  mixed-valent state. Meanwhile, using a solution of pure dimethylamine for the synthesis yielded the monovalent three-dimensional framework  $(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$  (**3**). Results indicated that the simultaneous use of two mixed amines gave rise to the controlled reduction of  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions during the reaction. In addition, each face of the layers was coordinated by different amines on the axial positions of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sites, resulting in anisotropic Janus layers. Furthermore, the thermal expansion behavior of **2** was investigated, demonstrating that the neutral  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_3]$  layer was relatively rigid compared with the analogous anionic  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]^-$  layer.

## Cooperative Spin-State Switching and Vapochromism of Mononuclear Ni(II) Complexes by Pyridine Coordination/Decoordination

Sotaro Kusumoto, Kazumasa Inaba, Harutoshi Suda, Manabu Nakaya, Ryuya Tokunaga, Pierre Thuéry, Rie Haruki, Tomoki Kanazawa, Shunsuke Nozawa, Yang Kim, Shinya Hayami and Yoshihiro Koide  
*Inorg. Chem.*, **62**, 16222–16227 (2023).

Two mononuclear Ni(II) complexes (**1** and **2**) have been found to display color changes upon coordination/decoordination of pyridine, resulting in their structural transformation between square-planar and octahedral geometries as well as a change in their spin state. Compound **1** changes between red (**1r**) and yellow (**1y**) upon exposure to or elimination of pyridine, while **2** undergoes a two-step transformation, changing orange **2o** ( $S = 0$ )  $\rightleftharpoons$  gray **2g'** ( $S = 1$ )  $\rightarrow$  yellow **2y'** ( $S = 1$ ) depending on the reaction time. The first step (**2o**  $\rightarrow$  **2g'**) takes less than 45 min, which is significantly faster than the previously reported reaction time of 1 day for a Ni(II) complex/pyridine vapor system. Compound **2o** reacting with pyridine can be easily prepared by dispersing **2g** in methanol instead of annealing at high temperatures (130 °C), which can be applied to develop chemical sensors for pyridine utilizing color changes and/or magnetic switching.

## **pH-driven optical changes of platinum(II) complexes having carboxy-appended salophen ligands**

Shun Fjii, Hajime Yagi, Tomohiro Kawaguchi, Mitsuru Ishikawa, Naoki Izumiyama and Manabu Nakaya

*Dalton Trans.*, **52**, 10206–10212 (2023).

Platinum(II) complexes with salophen ligands bearing carboxy substituents at different positions, [Pt{(COOH)*n*-salophen}] (*n* = 2 (**1**), 3 (**2**), 1 (**3**)), were synthesized and characterized by acquiring UV-vis and luminescence spectra. These complexes exhibited systematic variations in absorption spectra depending on the number of carboxy groups, and this effect was attributed to metal–ligand charge transfer with support from density functional theory calculations. The luminescence properties of these complexes were also correlated with structural differences. Complexes **1–3** showed systematic spectral changes by addition of organic acid and base, respectively. This is based on the protonation/deprotonation of the carboxy substituents. Furthermore, aggregation-induced spectra change was investigated in DMSO–H<sub>2</sub>O mixtures with various proportions of water. Peak shifts in the range of 95 to 105 nm occurred in the absorption spectra in conjunction with pH changes. These variations resulted from molecular aggregation and diffusion associated with protonation/deprotonation of the carboxy groups. Variations in luminescence emission intensity and peak shifts were also observed. This work provides new insights into the correlations between the optical properties of carboxy-appended molecular complexes and pH changes and will assist in the future design of pH sensing devices based on molecular metal complexes.



