

Vol.21 2025

---

# 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. 21

March 2025

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  |
| 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         | 9  |
| 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       | 13 |
| 分子分光学研究室       |    |
| 環境生命化学研究室      |    |
| 生体分子生物学研究室     |    |
| 修士論文発表会        | 16 |
| 修士課程中間発表会      | 17 |
| サイエンス・ビジネスセミナー | 19 |
| 海外研究渡航報告       | 20 |
| 2024年 業績リスト    |    |
| 研究論文           | 22 |
| 書籍             | 25 |
| 特許             | 25 |
| 学会発表           | 25 |
| 論文抄録           | 32 |

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 年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 EC50 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ことができなかった。

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 (IC50) 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、エントロピーやエンタル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 年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

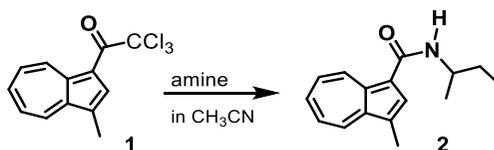
結城 敬史, 中原 和加奈, 寺前 裕之

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 22, No. 2, 31-33 (2023) (日本コンピュータ化学会 2023 年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。特にナフト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。

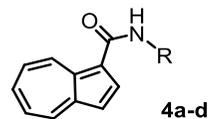
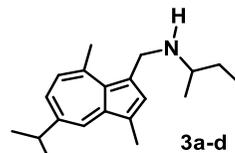
#### キラルなアズレンアミド誘導体の合成とその性状：

今年度、化合物 **1** とキラルなアミン類との反応をおこない、化合物 **2** のような新規なキラルなアズレンアミド誘導体を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。



#### アズレンアミド誘導体の合成とその薬理活性：

アルキルアミノグアイアズレン誘導体 (**3a-d**) およびアズレンアミド誘導体 (**4a-d**) 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)。



- a:  $R=CH(CH_3)CH_2CH_3$   
 b:  $R=CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$   
 c:  $R=CH_2CH(OH)CH_2CH_3$   
 d:  $R=CH_2(CH_2OH)CH_2CH_3$

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。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包接挙動

5,15位に4-ピリジル基を有する5,10,15,20-テトラアリールポルフィリン5種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 (porphyrin-Mn)(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) の合成を試みた。アリール基に2および3-チエニル基, 2-フリル基, 2-チアゾリル基をもつポルフィリンから目的のPCPが得られ、2018年に安達が報告したPCPよりも水分子を吸着しにくい細孔を持つことがわかった。PCPの一次元細孔内に包接された極性環状分子の環反転による誘電性の発現を目標に、得られたPCPをフルオロシクロヘキサンに浸漬して包接を試みた。合成したPCPに効果的に不ルオロシクロヘキサンを包接することが、単結晶X線構造解析およびTG-DTA測定より明らかになった。

[2] ESIPT可能なアリールフェナントロイミダゾール類の合成と発光挙動

励起状態分子内プロトン移動 (Excited State Intramolecular Proton Transfer : ESIPT) 可能な構造をもつ新規アリールフェナントロイミダゾール2種とその類縁体3種を合成し、溶液および固体での発光挙動について検討した。ESIPT可能な位置にヒドロキシフェニル基をもつイミダゾール誘導体2種は溶液中でともに6000  $\text{cm}^{-1}$  を超えるストークスシフトの大きなESIPT発光を示した。しかしこれら2種の粉末では吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが大きく、固体中ではESIPT発光が起こらない可能性が示唆された。今後単結晶を作成し、単結晶の発光挙動を検討することでこれらの現象を解明する。

[3] アミド基をもつ新規フェニルニトロニトロキシドの合成・構造・磁性

p-およびm-位にニトロニトロキシドを置換基としてもつ新規ベンズアミド誘導体を合成し、その結晶構造と磁性について検討した。p-体, m-体ともに結晶構造から予測されるスピン間相互作用は強磁性的であったが、SQUID磁束計による磁気測定の結果、両者とも1.8 Kまで常磁性体であること、スピン間相互作用はp-体では強磁性的、m-体では反強磁性的であることがわかった。

我々は、分子構造と物性との相関を解明し、機能性分子の設計指針を確立することで、優れた機能を有する新規分子の創製を目的として研究を行っている。特に、分子集合体や光機能性材料を対象とし、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展開している。

以下に、最近の研究成果を紹介する。

### 1. 低分子オイルゲルの光重合反応による機械的強度の向上

低分子オイルゲル化剤は、食用油固化材など身近な製品に利用されている。これらは低分子化合物が水素結合、クーロン力、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用といった分子間相互作用により網目構造を形成し、溶媒を閉じ込めることでゲル化する。一方、おむつの吸水剤やソフトコンタクトレンズに用いられる高分子ゲルは、化学的架橋による網目構造を有し、低分子ゲルに比べて機械的強度に優れる。

これまでに我々は、光重合基としてアクリロイル基を分子末端に導入した化合物を合成し、ゲル状態で光重合を行うことで高分子化させ、その前後での応力測定により機械的強度を比較した。その結果、アクリロイル基を三つ導入した化合物 **1** (図 1) が優れたゲル化能を示し、光重合によってゲルの応力が向上することを見出した。

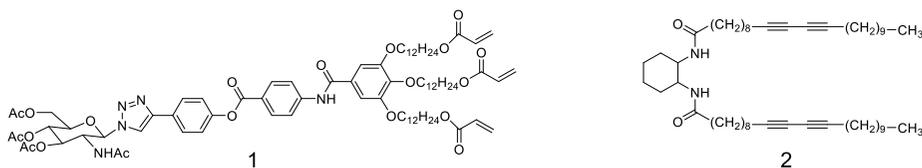


図-1. 複数の重合基を有する低分子ゲル化剤

本年度は、重合基としてジアセチレン基を複数導入した化合物 **2** を合成し、そのゲル化能と光重合による強度向上を検討した。各種有機溶媒に対するゲル化能を評価した結果 (Table 1)、化合物 **2** は幅広い溶媒でゲル化可能であった。特にアセトニトリルおよび DMSO では、最小ゲル化濃度 (MGC) が 5 mg/mL 以下という優れたゲル化能を示した。さらに、DMSO 中のゲルを光重合することで、ゲルの応力が 2 倍以上に向上することを明らかにした。

Table 1. 有機溶媒に対するゲル化能の評価

| Acetone | Acetonitrile | Butanol | DMF     | DMSO    | Ethyl acetate |
|---------|--------------|---------|---------|---------|---------------|
| G(11.2) | G(3.10)      | G(61.7) | G(10.6) | G(2.84) | G(12.2)       |

G: ゲル化(最低ゲル化濃度(mg/mL))

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。

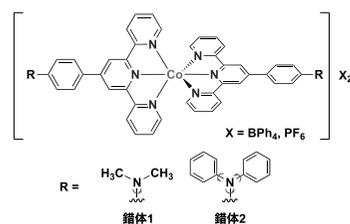
(1) カルボン酸を導入した白金二価錯体の pH に応答した発光特性制御<sup>1</sup>

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<sup>2</sup>

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ントロニクスオーバー (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が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、固体状態でのスピントロニク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) S. Fujii, H. Yagi, M. Nakaya *et al.*, *Dalton Trans.*, **52**, 10206–10212 (2023).

2) N. Izumiyama, M. Nakaya *et al.*, *Dalton Trans.*, **53**, 9547–9553 (2024).

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た。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、四つの塩基を各々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螺旋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 螺旋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。鮭の白子由来の DNA を原料とし、二重螺旋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、正電荷を有する 4 級アンモニウム塩を DNA 水溶液に添加することで、DNA-脂質複合体を作製し、これにキャスト法を適用することで DNA-脂質複合体膜を成膜することを確認している。今期は、二重螺旋の内側に位置する塩基対のアミノ基に着目した化学修飾に着手し、グルタルアルデヒドを介した架橋構造形成により DNA のペースト化に成功した<sup>1)</sup>。また、この DNA ペーストを用いた新規 DNA 薄膜の作製にも成功した<sup>2,3)</sup>。今後、この薄膜の作製条件の最適化を図り、本技術の構築を図っていく計画である。また、今期、DNA と導電性高分子であるポリアニリン(PANI)との複合体については自己組織化的に形成できることを確認し、且つ、PANI が DNA 螺旋の外側に巻き付いた状態になっていることも分かった<sup>4)</sup>。

1) 特願 2024-043866

2) 酵素分解可能な DNA ペーストを用いたバイオプラスチック作製，藤田隆誠，他，第 85 回応用物理学会秋季学術講演会（東京），2024 年 9 月。

3) サケ白子由来 DNA-Na のペースト化と酵素分解可能な DNA ペーストを用いたバイオプラスチック作製，藤田隆誠，他，第 41 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（仙台），2024 年 11 月。

4) DNA/ポリアニリン複合体の自己組織化的形成，後藤明，他，第 71 回応用物理学会春季学術講演会（東京），2024 年 3 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り<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 SMM  $\leftrightarrow$  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  $\text{Ce}(\text{IV})$ -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  $\text{Ce}(\text{III})$  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。

フラーレン及び金属内包フラーレンは、それらの球状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、それらも含めて、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。最近では、医薬品成分の共結晶化の研究を行い、その構造と物性について明らかにしている。

最近の研究例を以下に紹介する。

#### (1) 隣接 5 員環構造をもつ金属内包フラーレンの探索

当研究室では、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。金属内包フラーレンの中には、溶媒によって単離することできない金属内包フラーレンが存在する。それらは幻の金属内包フラーレンと呼ばれる。1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)を抽出溶媒として用いることでジクロロフェニル付加体として抽出されることが発見された後、不安定なケージ構造をもつ金属内包フラーレンが付加体として単離されるようになった。最近では、ケージサイズの大きい La 原子を内包した金属内包フラーレンの探索を行い、La@C<sub>88</sub> のジクロロフェニル付加体の単離に成功した。

#### (2) チモキノンの共結晶化

当研究室では、医薬品成分の共結晶化を試みて、そ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用いている。最近では、チモキノンの共結晶化に成功し、そ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。

蛍光単一分子顕微ビデオ測定により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を指し、紀元前から知られている。当研究室では高分子構造の熱揺らぎ(ミクロブラウン運動)を、1個の粘度感受性蛍光色素プローブを用いて、1 Å に迫る空間分解能で蛍光輝点として可視化する方法を確立している。可視化した熱揺らぎの平均自己相関関数から (i)パワースペクトルの最大値および(ii)平均緩和時間の温度依存性を評価する。一昨年度から、顕微鏡の試料ステージに冷却機構を増設して、従来の加熱機構と併用することにより、室温以下および以上で蛍光単一分子ビデオ測定が可能となった。

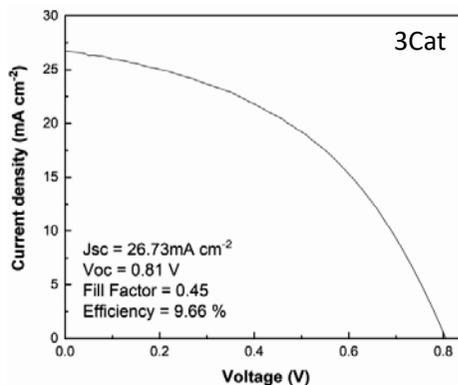
**ガラス転移温度以下の研究**：2022年度に Poly(ethyl methacrylate): PEMA ( $T_g = 65-69$  °C) を試料として Vogel-Fulcher-Tanmann (VFT) 温度  $T_0 = 31$  °C 近傍で上記 (i) と (ii) の並列増大を観測した。これはランダム 1 次転移 (RFOT) 理論、これから敷衍される“真のガラス転移”すなわち熱力学な相転移としてのガラス転移が存在するという考えを支持する。これは相転移という概念を新たなパラダイムに導く可能性を秘めた極めて重要な成果である。ところが、VFT 温度以下 ( $T_0' > 0$  K) でも同様の並列増大が観測された。今年度  $T_0'$  の起源を調べることを目的として、蛍光分子のみの試料を調製して蛍光分子+高分子試料と比較した。その結果、 $T_0'$  は蛍光分子の励起状態における“ねじれ振動”モードに対応する温度という解釈に到達した。その結果、31 °C 近傍の並列増大は確かに VFT 温度近傍の増大と帰属した。測定時間を従来の 512 frame から 2048 frame に拡張した (36 ms/frame)。その結果、緩和過程は極めて複雑で、その全体を表す関数形を一義的に決めることは不可能と判断した。従来、緩和時間の評価は 512 frame のデータのみを用いていたので、その妥当性が裏付けられた。ガラス転移温度以下で緩和を測定すること自体、従来、ガラスの分野では未踏であった。

**ガラス転移温度以上の研究**：ガラス形成物質の動力学の温度依存性を記述するモード結合理論 (MCT) は  $T_g$  の約 1.2 倍の温度 ( $T_c \approx 1.2T_g$ ) で緩和時間が発散すると予言している。しかし、この予言は実証されていない。これが MCT の最大の欠点である。当研究室では 2021 年に  $T_c$  で緩和時間の増大を観測した。今年度、この成果の信頼性を向上させることを目的として、PVAC: Poly(vinyl acetate) と PEMA の緩和過程を以下の実験条件で調べた：(a) 測定温度範囲 20–130 °C, (b) 測定温度間隔 2–3 K (従来 5 K), (c) 測定時間 2048 frame (従来 512 frame)。条件 (c) ではどちらの試料でも蛍光分子の分解が顕著で測定が困難となった。PVAC では 512 frame で (b) により  $T_c \approx 1.2T_g$  (75–90 °C) で以前より明瞭に緩和時間の増大を確認した。PEMA では  $T_c$  が 120–130 °C 付近に位置する ( $T_g = 65$  °C)。しかし、100 °C 以上の温度では、 $T_c \approx 1.2T_g$  (127 °C) の確認は一部のデータに止まった。2048 frame 測定における困難は  $T_g$  以下の研究と同様である。

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. ホルムアミジニウムとメチルアンモニウムとセシウムのカチオンおよびヨウ素と臭素のアニオンを混合したトリプルカチオン前駆体溶液を用いた炭素電極ペロブスカイト太陽電池 (C-PSC) を研究対象とした。平均的な電流密度-電圧曲線を下図に示す。エネルギー変換効率の最高値としては 14% 以上の値が得られている。ペロブスカイト多結晶層に適切な界面または粒界のエンジニアリングを施すことで、電荷分離速度とキャリア移動度を増加させ、良好な光安定性と湿度安定性が保持できることが明らかとなった。



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な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) 分子凝集状態制御による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、2024 年度はこのためにドナー、アクセプターに分子凝集状態を制御する第三の分子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。2024 年は引き寄せる物質を可視化するために加熱用レーザーと蛍光励起用のレーザーを同軸で導入できる装置を構築し、レーザースポット加熱による物質集積過程を始状態から集積完了まで、広範囲に観察できるようになった。今後のメカニズム解明に資するものと考えている。

(3) タンパク質結晶ナノ細孔への分子導入過程の定量的可視化

タンパク質の結晶はタンパク質が秩序だった三次元構造となることで配列した nm サイズの細孔を持つ、一種のナノポラス材料である。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。2024 年にはタンパク質結晶への分子導入過程を蛍光分子でモニターする際に濃度消光のために定量性がなかった問題を解決するため、凝集誘起発光分子を導入してその過程を観察した。分子の吸着平衡位置が結晶表面から内部へと時間とともに移ってゆく様子を初めて明らかにできた。

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) 導電性高分子ポリアニリンの配向膜作製

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アニリンを用いて、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によって作製することを試みた。ポリアニリンで導電性を持つのはエメラルディン塩であるが、これで作製したペレットでは摩擦転写膜が得られないことが分かっている。そのためエメラルディン塩基ポリアニリンの摩擦転写膜を作製した後、塩酸でドーブしてエメラルディン塩の薄膜を作製した。偏光紫外可視吸収スペクトルから得られた二色比はドーブ前で 1.88、ドーブ後で 1.43 であり、更にアンモニア水で脱ドーブした膜は 1.62 であった。ドーブや脱ドーブを行っても膜の配向はおおむね保たれていることが分かった。

(3) 新規ビスフェナントロイミダゾールの密度汎関数計算

本研究科の合成有機化学研究室で新規に合成されたビスフェナントロイミダゾール SuS-144-1 は吸収、蛍光スペクトルのストークスシフトが大きく、励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)を起こすことが示唆されている。また、DMSO や DMF 中ではストークスシフトが小さくなるという溶媒効果も観測されている。密度汎関数法による計算を行い、ESIPT が起こりうるかを検討した。構造最適化で得られた最安定構造は基底状態ではエノール型、第一励起状態ではケト型であり、またプロトン移動のエネルギー障壁も 0.57 kcal/mol と小さく、ESIPT が十分起こりうるが示された。一方、簡便な PCM 法により溶媒の影響を取り入れた計算では、DMSO 中での吸収・蛍光スペクトルの変化は再現できなかった。

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、人為的に設計した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いる。具体的には現在、細胞による物理的環境因子（金属、温度、pH等）の検知とそれに伴う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主眼をおき教育・研究を進めている。

2024年は、2023年までの成果に基づき、23号棟への移転後3年目として本格的に教育・研究活動を進めることで、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 本年度はNanojectIIIを中心とする、生細胞への人工遺伝子やナノカプセルの導入を可能とするシステムを導入したとて、両生類や魚類の受精卵へメタロチオネインと同様の遺伝子発現調節領域を備えた緑色蛍光蛋白質（GFP）発現プラスミドを導入する実験系の確立を目指した。2024年は緑色蛍光タンパク質をコードし、発現調節領域を備えていない市販のプラスミドにネッタイツメガエル、アフリカツメガエル、ゼブラフィッシュのメタロチオネイン遺伝子の発現調節領域を挿入することで、組換え用プラスミドをIn-Fusionクローニング法により作成した。2025年は作成したプラスミドを対応する受精卵へ導入することで作出した遺伝子組み換え両生類・魚類を用いて生育水中の重金属イオン濃度の上昇に伴いストレス応答機構の可視化を目指す。
- 2-1 (株)ホルスとの共同研究で2023年より進めている、幹細胞培養上清液による毛包幹細胞の活性化について、ミトコンドリアの膜電位を指標とした解析を行い、幹細胞培養上清液の添加割合の上昇につれてミトコンドリア膜電位が上昇する（=ATP生産能力が高まる）ことを可視化することに成功した、
- 2-2 遺伝子発現を可視化するためのプラスミドを導入した遺伝子組換え両生類の体内で、重金属ストレス応答によるどの部位でどのようにメタロチオネイン遺伝子が発現しているかを可視化するために、両生類個体の透明化技術の開発を行った、その結果、皮膚組織に存在するメラニン色素の分解並びに消化器系、循環器系臓器の透明化が課題であることが分かった

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、検出感度の向上を目指し、精製カラムと PCR 阻害物質の除去剤の比較を行った。（科研費採択課題）

#### (2) 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。本年度は、ステリベクスを用いた現場ろ過を主体に、様々な精製法を試みた。その結果、検出率の改善は見られなかった。メタバーコーディング手法を用いて解析してみても、魚類やカエルなどの両生類は検出されたが、ツクバハコネサンショウウオの DNA は検出されなかった。このことから極めて薄い DNA を以下に効率良く回収することが必要なのか再認識させられた。（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。最適な採水時期と推定した 5、6、7 月と 9 月に採水し、検出感度の比較を行った。昨年度と比較した結果、個体数の減少が示唆された。（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東秩父村の魚類相調査

環境 DNA メタバーコーディング手法を用いて東秩父村の魚類相の把握を試みた。養殖をしているヤマメ、ニッコウイワナ、ニジマス DNA が多く検出されたが、それ以外では、一般的に清流に棲む魚類が多く検出された。一方、外来種の検出種数は少なく、それらの個体数も多くはないであろうことが示唆された。完全駆除を目指すには早めの対応が必要である。

#### (5) 環境 DNA 分析を用いた埼玉県西部のゲンジボタルの生息調査

ゲンジボタル環境 DNA の検出を試みた。幼虫の構造上、DNA の放出は少ないと考えられたが、個体数も多く存在しているであろう地点からは問題なく検出された。

魚類の卵細胞を覆う卵膜について、進化過程に伴うその遺伝子発現場所の変化および卵膜形成メカニズムに着目して研究している。魚類の卵膜は *zona pellucida* (ZP) タンパク質で構成されている。ZP タンパク質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。魚類の進化過程でなぜこのような大規模な変化が起こり得たのか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、Tg が産卵した卵には肝臓で発現した zp 遺伝子由来の成分が卵膜となっていることを明らかにした。

メダカの卵膜は ZP タンパク質という糖タンパク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 *zpax* 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、通常受精後に起こる卵膜硬化が起きなくなっていた。

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 *vanillin aminotransferase* (VAMT) が触媒する反応により行われる。チャラピタはハバネロと同種の *Capsicum chinense* であるが、カプサイシンの合成量がハバネロの 10 分の 1 程度である。解析の結果、2 つの VAMT のアミノ酸配列の違いはわずか 2 残基のみであるのも関わらず、チャラピタの VAMT 酵素は細胞内での *misfolding* が多いことが明らかとなり、これがカプサイシン合成量の違いの原因の一つであることが示唆された。

## 第20回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2025年2月13日(金)

会場 23-512 教室

おくやま たつや  
奥山 達也

「一次元細孔内部にアリアル基をもつ金属有機構造体の合成・構造と物性評価」

指導教員 秋田 素子 教授

すぎ しょうた  
杉 翔太

「ESIPT可能な新規フェナントロイミダゾール類の合成・構造と発光挙動」

指導教員 秋田 素子 教授

ふるいち ひうと  
古市 飛雄人

「3次元細胞培養を用いたアズレンエステル誘導体の薬理活性」

指導教員 若林 英嗣 教授

ゆうき たかふみ  
結城 敬史

「量子化学計算を用いた機械学習によるエントロピーの予測」

指導教員 寺前 裕之 教授

わかばやし ゆうき  
若林 勇希

「新規ガルビノキシル多置換複素環の合成・構造・物性」

指導教員 秋田 素子 教授

## 2024 年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表会

2024 年 12 月 21 日 (土)

会場 23-512 教室

1. 「蛍光イメージング技術を用いたネッタイツメガエルの重金属ストレス応答機構の可視化」  
[分子分光学研究室]  
石井 貴大
2. 「蛍光イメージング技術を用いたゼブラフィッシュにおける重金属ストレス応答機構の可視化」  
[分子分光学研究室]  
前川 百合
3. 「金属錯体分子と DNA オリゴマーの複合化と機能開拓」  
[有機金属錯体研究室]  
磯部 俊一
4. 「ビス(ジフェニルホスフィノ)チオフェンを配位子に有する第 11 族金属錯体の合成と物性」  
[有機機能化学研究室]  
梅津 風太
5. 「核酸塩基を導入した非対称配位構造からなるコバルト(II)錯体の合成」  
[有機金属錯体研究室]  
大家 文哉
6. 「四座配位子を有する白金(II)錯体の合成と物性」  
[有機機能化学研究室]  
奥山 和紀
7. 「カルボン酸置換基を有する水素結合型金属錯体超分子の開発」  
[有機金属錯体研究室]  
加藤 貴一
8. 「 $N_4O_2$  配位構造を有する新規非対称型コバルト(II)錯体の磁気特性および機械的特性評価」  
[有機金属錯体研究室]  
菊地 颯人

9. 「メダカ *zpac* 遺伝子欠損がもたらす受精卵の卵膜硬化不全」

[生体分子生物学研究室]

小林 明日香

10. 「カルコン誘導体からなる金属錯体を用いた発光 ON-OFF 現象を利用した  
迅速なアンモニアセンシング」

[有機金属錯体研究室]

向山 舞

## 令和6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

- 10 月 4 日 田口 睦実 株式会社メイテックフィルダーズ 新卒採用担当  
「プロフェッショナルとは～エンジニアって面白い～」
- 10 月 11 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 18 日 二川 秀史 本田技研工業(株) 電動事業開発本部  
二輪・パワープロダクツ電動事業統括部 電動開発部 技術統括課  
「How we move you -あなたが動き出す一歩のために-」
- 10 月 25 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 1 日 藤井 啓道 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」
- 11 月 8 日 坪山 明 キヤノン株式会社 本部 製品技術第一開発センター主席研究員  
「ブレークスルーを追いかけて」
- 11 月 15 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 22 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 29 日 西 克也 (株) 計算科学 代表取締役  
「科学技術計算とビジネス」
- 12 月 6 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 13 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 20 日 山下 優太郎 (株) 東京化学同人 月刊誌「現代化学」編集室  
TBA
- 1 月 10 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 生命情報解析部長  
「もっと水産の話をしよう!～研究と社会のつながりを考える～」

## 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 バンコク国際貿易展示センター

2024年1月25日（木）～ 2024年1月29日（月）

用件：国際会議出席と国際研究協力に関する協議

タイ国のバンコク国際貿易展示センターで開催された「純粋・応用化学国際会議」に参加して、有機太陽電池やその負電極を対象とした時間分解蛍光分光実験の成果について2件の研究発表を行った。会議の場で、チュラロンコン大学、シラパコーン大学、タマサート大学などの理学部教員と面談し、本学との学術交流に関する打合せを行った。

本国際会議は純粋化学と応用化学の発展を目的として毎年開かれており、化学分野ではタイ最大規模の国際会議となっている。参加者は1000人以上で、基調講演や招待講演の講演者として、マレーシアやシンガポールなどのASEAN諸国に加えて、日本、韓国、中国などの東アジア、さらには米国、欧州各国からも多くの研究者が招かれていた。今回は「バイオ循環グリーン経済のための化学」が主題として設定され、12領域の専門分野に分かれて、それぞれが基調講演、招待講演、口頭発表、ポスター発表から構成されていた。多くの領域では、国家戦略であるBio-Circular-Green Economy (BCG)を念頭に置き、持続可能な未来に向けて化学がなしうる貢献について活発な議論がなされていた。

本研究室からは修士2年生の伊得和音と見附が出席し、“Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic sensitizer dyes in solar cells,” 及び “Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic indoline dyes adsorbed on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films” の2件のポスター発表を行った。これらは、時間相関単一光子計数法を用いて10 ps ~1・sの過渡発光分光から、インドール色素分子の光励起状態の非輻射性内部転換とTiO<sub>2</sub>膜への電子注入の速度定数を決定したという研究成果である。この発表は、発表総数約1300件の中から選別された210報の論文の一つとして会議録に掲載された [K. Ie, R. Watanabe, and K. Mitsuke, “Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic indoline dyes adsorbed on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> films,” Proc. Pure and Appl. Chem. Intern. Conf. 2024, 1115-1120]。

正餐の会場ではタイの古典舞踊が演ぜられ、タイの文化に触れることができた。また、同じテーブルにいたチュラロンコン大学化学科の学生と歓談し、伊得ともども楽しいひと時を過ごした。

## 研究論文

**Biochemical Aspects of Putative Aminotransferase Responsible for Converting Vanillin to Vanillylamine in the Capsaicinoid Biosynthesis Pathway in *Capsicum* Plants.**

R. Nakaniwa, Y. Misawa, S. Nakasato, K. Sano, Y. Tanaka, S. Nakatani, K. Kobata, *Journal of agricultural and food chemistry*, **72**(1) 559-565 (2024).

**Membrane molecule bouncer regulates sperm binding activity in immature oocytes in the viviparous teleost species *Poecilia reticulata* (guppy).**

J. Yoshida, Y. Tajika, K. Uchida, M. Kuwahara, K. Sano, T. Suzuki, E. Hondo, A. Iida, *DGD*, **66**(3):194-204 (2024).

**An evolutionary view of vanillylamine synthase pAMT, a key enzyme of capsaicinoid biosynthesis pathway in chili pepper.**

H. Kusaka, S. Nakasato, K. Sano, K. Kobata, S. Ohno, M. Doi, Y. Tanaka, *The Plant J*, **117**(5) 1453-1465 (2024).

**Long-lasting redundant *gnrh1/3* expression in GnRH neurons enabled apparent switching of paralog usage during evolution.**

C. Fujimori, K. Sugimoto, M. Ishida, C. Yang, D. Kayo, S. Tomihara, K. Sano, Y. Akazome, Y. Oka, S. Kanda, *iScience*, **27**(3) 109304-109304 (2024)

**Gluconeogenesis in the extraembryonic yolk syncytial layer of the zebrafish embryo.**

F. Furukawa, A. Aoyagi, K. Sano, K. Sameshima, M. Goto, Y. Tseng, D. Ikeda, C. Lin, K. Uchida, S. Okumura, *PNAS nexus*, **3**(4) 125 (2024)

**Histidine and soy isoflavones co-ingestion induces browning of white adipose tissue and promotes lipolysis in female rats.**

R. Asahi, H. Udagawa, R. Oshiro, S. Nakajima, N. Kanzawa, K. Sano, Y. Shimizu, T. Okamura, T. Fujimi, *J.Exp Anim*, (2024)

**Spin dynamics phenomena of a cerium(III) double-decker complex induced by intramolecular electron transfer**

Kana Kobayashi, Michiyuki Suzuki, Tetsu Sato, Yoji Horii, Takefumi Yoshida,

Brian. K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Keiichi Katoh, Dalton Transactions, 53(28), 11664–11677 (2024). Hot paper, Front cover

**Giant anisotropic thermal expansion of copper-cyanido flat layers with flexible copper nodes**

Y. Iwai, M. Nakaya, Y. Tsuji, B. Le Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, *Chem. Commun.*, **60**, 6512–6515 (2024).

**Spin crossover cobalt(II) complexes exhibiting temperature- and concentration-dependent optical changes in solution**

N. Izumiyama, S. Fujii, K. Kato, R. Tokunaga, S. Hayami, M. Nakaya\*, *Dalton Trans.*, **53**, 9547–9553 (2024).

**Synthesis of 2,8-Dioxabicyclo[3.3.1]nonane Derivatives and Their Neuroprotective Activities**

Hitoshi Kamauchi, Akifumi Takanashi, Mitsuaki Suzuki, Kouki Izumi, Koichi Takao, Yoshiaki Sugita, *Chem. Pharm. Bull.* **72**, 56-60 (2024).

**A Tricyclic Aromatic Polyketide Isolated from the Marine-Derived Fungus *Curvularia aerea***

Hitoshi Kamauchi, Mayu Tanaka, Mitsuaki Suzuki, Miho Furukawa, Atsushi Ikeda, Chihiro Sasho, Yuka Kiba, Masashi Kitamura, Koichi Takao, Yoshiaki Sugita, *Chem. Pharm. Bull.* **72**, 98-101 (2024).

**Synthesis, Characterization, and Thin-Film Properties of Post-Functionalized N,N-Dimethylanilinoethynyl-Substituted Cyclobutenofullerenes**

Michio Yamada, Haruki Sakuma, Waner He, Hiromichi Araki, Yutaka Maeda, Mitsuaki Suzuki, Tsuyoshi Michinobu, *Chem. Eur. J.* **20**, e202401111.

**Laser-induced fabrication of a supercooled liquid droplet embedded in an ice microcrystal**

S. Hashimoto, T. Uwada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 28503-28513 (2024).

**Melting of a single ice microparticle on exposure to focused near-IR laser beam to yield a supercooled water droplet**

S. Hashimoto, T. Uwada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 1967-1976 (2024).

**Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic indoline dyes adsorbed on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> films.**

Kanon Ie, Rina Watanabe, and Koichiro Mitsuke, *Proc. Pure and Appl. Chem. Intern. Conf.*, 1115, (2024).

***Anti*-Schistosomal activity and ADMET properties of 1,2,5-oxadiazinane-containing compound synthesized by visible-light photoredox catalysis.**

K. Itoh, H. Nakahara, A. Takashino, A. Hara, A. Katsuno, Y. Abe, T. Mizuguchi, F. Karaki, S. Hirayama, K. Nagai, R. Seki, N. Sato, K. Okuyama, M. Hashimoto, K. Tokunaga, H. Ishida, F. Mikami, K. D. Kwofie, H. Kawada, B. Lin, K. Nunomura, T. Kanai, T. Hatta, N. Tsuji, J. Harutag, H. Fujii. *RSC Med. Chem.*, 15, 4001 (2024).

**Prediction of pharmacological activity by machine learning using molecular orbital energy as an explanatory variable**

Hiroyuki Teramae, Yuta Miura, Kouichi Shikama, Meiyuan Xuan, Jun Takayama, Mari Okazaki, Takeshi Sakamoto  
*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 23, No. 3, 80-83 (2024)

「第 25 期ひ・まわり探検隊」事業に参加してー化学を楽しもう☆城西実験クラブ☆ー  
森田 勇人, 阪田 知巳

地域と大学ー城西大学・城西短期大学地域連携センター紀要 第 4 号 75-77, 2024  
年 3 月

## 書籍

発光性金属錯体における外部刺激応答性  
pp.85-89 (BJSCC)  
藤井駿, 仲谷学

## 特許

DNA ペースト、及び、DNA プラスチックとその作製方法、及び、DNA 薄膜と  
その成膜方法、及び、DNA 薄膜パターンとその形成法  
発明者：阪田 知巳、森田 勇人 出願番号：特願 2024-043866 出願

## 学会発表

ゼブラフィッシュ ZP タンパク質の血流を介した卵膜形成  
矢部真以、渡邊花菜、神田真司、佐野香織  
日本動物学会関東支部会（東京），2024 年 3 月

トウガラシ辛味関連化合物の生合成研究における新展開  
佐野香織  
天野エンザイム 第 25 回 酵素応用シンポジウム（愛知）2024 年 6 月

魚類の進化過程における卵膜形成機構の変化  
Alterations in the mechanism of egg envelope formation during evolution in teleost.  
佐野香織、矢部真以、渡邊花菜、横川玲央、丸山倫加、神田真司、安増茂樹  
日本動物学会第 95 回長崎大会 シンポジウム（長崎），2024 年 9 月

真骨魚類が進化過程で獲得した肝臓由来 ZP タンパク質による卵膜形成  
Egg envelope formation by liver-derived ZP acquired during evolution in teleost  
矢部真以、渡邊花菜、神田真司、佐野香織  
日本動物学会第 95 回長崎大会（長崎），2024 年 9 月

カダヤシ科真骨魚の卵胞内受精から見る排卵から自由になった生殖様式

Intrafollicular fertilization of poeciliid fish : reproduction without ovulation

吉田純生, 多鹿友喜, 内田和子, 桑原真人, 佐野香織, 鈴木孝幸, 河野菜摘子, 本道栄一, 飯田敦夫

日本動物学会第95回長崎大会 シンポジウム (長崎), 2024年9月

メダカ卵巣発現 ZPB 遺伝子破壊による卵膜形成異常

丸山倫加, 横川玲央, 青木隆晃, 川口眞理, 井ノ口繭, 佐野香織, 安増茂樹

日本動物学会第95回長崎大会 (長崎), 2024年9月

ZP タンパク質複合体の3D 構造とメダカ孵化酵素 LCE の酵素-基質複合体の解析

安増茂樹, 川口眞理, 佐野香織, 長澤 竜樹, Jovine Luca

日本動物学会第95回長崎大会 (長崎), 2024年9月

肝臓で活性化するエンハンサーの獲得による真骨魚類の卵膜形成機構の変化

矢部真以, 渡邊花菜, 神田真司, 佐野香織

第9回 ユニーク会 (神奈川) 2024年9月

トウガラシ‘Charapita’ (*C. chinense*) がもつpAMT機能低下アレルの特徴づけ

森本章仁, キリー・エラスムス, 佐野香織, 古旗賢二, 大野 翔, 後藤丹十郎, 吉田裕一, 安場健一郎, 田中義行

2024年 (令和6年) 11月3日 (日・祝) ~11月5日 (火)

会場: 琉球大学千原キャンパス

Identification and characterization of a novel leaky VAMT allele in chili pepper

(*Capsicum chinense*)

Akihito Morimoto, Kirii Erasmus, Kaori Sano, Kenji Kobata, Sho Ohno, Tanjuro Goto, Yuichi Yoshida, Ken-ichiro Yasuba, Yoshiyuki Tanaka

Sol Meeting (つくば) 2024年11月25~28日

一次元細孔内部に複素環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104回日本化学会春季年会 (船橋), 2024年3月

ESIPT 可能なフェナントロイミダゾール置換レゾルシノールおよびその類縁体の合成と発光特性

杉 翔太, 秋田 素子

第 104 回日本化学会春季年会 (船橋), 2024 年 3 月

ガルビノール置換チオフェン化合物の合成・構造とハロクロミズム

若林 勇希, 秋田 素子

第 104 回日本化学会春季年会 (船橋), 2024 年 3 月

5,15-位に複素環をもつ *trans* (4-ピリジル) ポルフィリンと遷移金属イオンの溶媒熱合成

奥山 達也, 秋田 素子

第 21 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (京都), 2024 年 6 月

アミド置換新規フェニルニトロニトロキシドの合成と結晶構造

石田 萌音, 秋田 素子

第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024 (船堀), 2024 年 10 月

ESIPT 可能な新規フェナントロイミダゾール誘導体の合成・構造・発光特性

杉 翔太, 川口 智弘, 八木 創, 石川 満, 秋田 素子

第 17 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム (鎌倉), 2024 年 12 月

環境 DNA メタバーコーディング手法を用いた埼玉県滑川町の谷津沼の魚類相調査

石黒直哉, 内澤主浩, 古田匡宗

日本 DNA 多型学会第 33 回学術集会 (横浜), 2024 年 11 月

DNA/ポリアニリン複合体の自己組織化的形成

後藤明, 富田惇輝, 森田 勇人, 阪田 知巳

第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (東京), 2024 年 3 月, 講演要旨集 23p-P02-14

酵素分解可能な DNA ペーストを用いたバイオプラスチック作製

藤田隆誠, 小西星歌, ティティレイ, 森田 勇人, 阪田 知巳

第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (新潟), 2024 年 9 月, 講演要旨集 26p-P05-15

サケ白子由来 DNA-Na のペースト化と酵素分解可能な DNA ペーストを用いたバイオプラスチック作製

藤田隆誠, 小西星歌, ティティレイ, 森田勇人, 阪田知巳

第 41 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 (仙台), 2024 年 11 月, 講演要旨集 25P4-PS-7

核酸塩基を有する発光性白金(II)錯体の合成と鋳型DNAオリゴマーによる集積化制御

磯部俊一, 藤井駿, 仲谷学

錯体化学会第74回討論会 (岐阜), 2024年9月

種々の置換基を導入した非対称型コバルト(II)錯体結晶の合成と柔軟性評価

菊地颯人, 仲谷学

錯体化学会第74回討論会 (岐阜), 2024年9月

Spin-crossover cobalt(II) complexes exhibiting temperature- and concentration-dependent optical changes in solution

Manabu Nakaya, Naoki Izumiyama, Hayato Kikuchi

錯体化学会第74回討論会 (岐阜), 2024年9月

Hydrocarbon-Adsorption-Induced Spin-State Switching in a Monomeric Cobalt(II) Complex with the Porous Nature

Wataru Kosaka, Manabu Nakaya, Shinya Hayami, Hitoshi Miyasaka (oral)

錯体化学会第74回討論会 (岐阜), 2024年9月

カルボン酸置換基を導入した白金錯体の pH 応答による集積・発光制御

藤井駿, 仲谷学, 長谷川美貴

第35回 配位化合物の光化学討論会 (東京), 2024年8月

pH-driven luminescence changes of platinum(II) complexes with salophen having carboxy groups

Shun Fujii, Manabu Nakaya, Miki Hasegawa

Phosphor Safari 2024 (Taipei), 2024年8月

Spin state changes of luminescent cobalt(II) complexes bearing bulky substituent in the solid state and solution

Manabu Nakaya, Naoki Izumiyama

日本化学会第104春季年会 (千葉), 2024年3月

アデニンオリゴマーを鋳型とした選択的水素結合による白金(II)錯体の集積制御  
藤井駿, 仲谷学

日本化学会第104春季年会 (千葉), 2024年3月

ヒノキチオールとヒドロキノンの共結晶化とその物性

武内 寛至, 竹田津 京香, 富田 惇輝, 井上 裕, 鈴木 光明

日本化学会第 104 春季年会 (船橋), 2024 年 3 月.

ねじり天秤分子モデルを用いた芳香環-フラーレン間の非共有結合性相互作用の定量評価

山田 道夫, 佐原 弘起, 栗原 幸代, 小泉 政彰, 辻 香澄, 成田 陽奈, 前田 優, 鈴木 光明

日本化学会第 104 春季年会 (船橋), 2024 年 3 月.

Lidocaine と共結晶形成剤である Sulfosalicylic acid との固体分散体の調製および物性

野村 愛未, 鈴木 光明, 富田 惇輝, 谷川 尚, 井上 裕

日本薬学会第 144 年会 (横浜), 2024 年 3 月

分子結晶フォトンアップコンバージョンナノ粒子への 第三の分子添加の効果

宇和田 貴之, 久保田 大輝, 橋本 雅司

2024年光化学討論会 (福岡), 2024年9月3日~5日, 2P046

氷結晶中へのレーザー照射による過冷却液滴の形成

橋本 修一, 宇和田 貴之

第 84 回分析化学討論会 (京都), 2024 年 5 月 18 日~19 日, H2002

幹細胞培養上清液添加によるヒト頭皮由来幹細胞の活性化の分子機構

森田 勇人, 田中 邑樹, 森 修平, 佐藤 麻紀, 三井 幸雄

第47回日本分子生物学会年会 (福岡), 2024年11月

蛍光単一分子ビデオ顕微法によるガラス転移温度以下における高分子の緩和解析, コヒーレントな集団運動の観測

石川 満, 熊野 隼斗, 遠山 青空, 星 公人, 水野 優智

2024 年光化学討論会 (福岡), 2024 年 9 月

蛍光単一分子プローブを用いるビデオ顕微法によるガラス転移温度以下における高分子の緩和時間解析

石川 満, 熊野 隼斗, 遠山 青空, 星 公人, 水野 優智

日本物理学会第 79 回年次大会 (札幌), 2024 年 9 月

蛍光単一分子プローブを使って眺めたガラス転移関連の異風景

石川 満

東京大学物性研究所短期研究会 ガラスに関連する分野の最先端研究 (柏), 2024 年 11 月

2, 3' - ビピリジン を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

日本化学会第 104 回春季年会 (千葉), 2024 年 3 月

5- (ピリジン-2-イル) ピリミジンを発光性配位子に有する白金錯体の合成と物性

橋本 雅司, 保栖 あい, 今野 英雄

2024 年光化学討論会(福岡), 2024 年 3 月

アズレンエステルの合成とその薬理活性

古市 飛雄人・三浦 航・坂上 宏<sup>1</sup>・若林 英嗣 (城西大理・明海大歯<sup>1</sup>)

日本化学会第 104 回春季年会 P1-1pm-32 (日大理工学部), 2024 年 3 月

Prediction of pharmacological activity by machine learning using molecular orbital energy as an explanatory variable

Hiroyuki Teramae

ICCMSE2024, September 2024 (Hybrid) (invited talk)

分子軌道エネルギーを説明変数とした機械学習による薬効予測

寺前裕之, 三浦 優太, 色摩光一, 玄美燕, 高山淳, 岡崎真理, 坂本武史

日本コンピューター化学会 2024 年春季年会, 2024 年 6 月 (東京), 講演要旨集 2004

説明変数に分子軌道エネルギーのみを用いた機械学習によるエン트로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 2024 年春季年会, 2024 年 6 月 (東京), 講演要旨集 2P01

分子軌道エネルギーと機械学習による新規フェルラ酸誘導体のラジカル消去能の予測

寺前裕之, 三浦 優太, 色摩光一, 玄美燕, 高山淳, 岡崎真理, 坂本武史

分子科学討論会 2024 2024 年 9 月 (京都). 講演要旨集 2E01

分子軌道エネルギーを用いた機械学習による薬効予測

寺前裕之, 玄美燕, 高山淳, 岡崎真理, 坂本武史

日本コンピューター化学会 2024 年秋季年会, 2024 年 10 月 (室蘭), 講演要旨集 2004

分子軌道エネルギーを説明変数に用いたエントロピーの AI 予測

結城敬史, 寺前裕之

日本コンピューター化学会 2024 年秋季年会, 2024 年 10 月 (室蘭), 講演要旨集 P106

分子軌道エネルギーを説明変数として使用した定量活性相関法の開発

寺前裕之, 色摩光一, 玄美燕, 高山淳, 岡崎真理, 坂本武史

第 47 回ケモインフォマティクス討論会 (金沢), 2024 年 12 月、講演要旨集 O21

Investigations on the fabrication of monolithic perovskite solar cells aiming to improve their photovoltaic performance

Takumi Fukai, Koichiro Mitsuke

39<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Shizuoka), 2024 年 6 月,  
Book of Abstracts, 1P18

Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic indoline dyes adsorbed on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films

Kanon Ie, Koichiro Mitsuke

39<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Shizuoka), 2024 年 6 月,  
Book of Abstracts, 3P13

Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic sensitizer dyes in solar cells

Kanon Ie, Koichiro Mitsuke

The 2024 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2024),  
2024 年 1 月,  
Book of Abstracts, PT-P-01

Transient luminescence studies for excited-state kinetics of organic indoline dyes adsorbed on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films

Kanon Ie, Rina Watanabe, Koichiro Mitsuke

The 2024 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2024),  
2024 年 1 月,  
Book of Abstracts, PT-P-15

## 論文抄録

### **Spin dynamics phenomena of a cerium(III) double-decker complex induced by intramolecular electron transfer**

Kana Kobayashi, Michiyuki Suzuki, Tetsu Sato, Yoji Horii, Takefumi Yoshida, Brian. K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Keiichi Katoh, Dalton Transactions, 53(28), 11664–11677 (2024). Hot paper, Front cover

Switchable spin dynamic properties in single-molecule magnets (SMMs) via an applied stimulus have applications in single-molecule devices. Many SMMs containing heavy lanthanoid ions with strong uniaxial magnetic anisotropy have been reported to exhibit SMM characteristics in the absence of an external magnetic field. On the other hand, SMMs containing light lanthanoid **cerium(III)** ( $\text{Ce}^{3+}$ ) ions exhibit field-induced slow magnetic relaxation. We investigated the chemical conversion of a diamagnetic  $\text{Ce}^{4+}$  ion ( $4f^0$ ) to a paramagnetic  $\text{Ce}^{3+}$  ion ( $4f^1$ ) in Ce-phthalocyaninato double-decker complexes ( $\text{TBA}^+[\text{Ce}(\text{obPc})_2]^-$  (**1**) and  $\text{TBA}^+[\text{Ce}(\text{Pc})_2]^-$  (**2**)) which exhibit field-induced SMM behaviour due to a  $4f^1$  system. The phthalocyaninato ligands with electron-donating substituents ( $\text{obPc}^{2-} = 2,3,9,10,16,17,23,24\text{-octabutoxyphthalocyaninato}$ ) in **1** have a significant effect on the valence state of the Ce ion, which is reflected in its magnetic properties due to the mixed valence state of the Ce ion. Given that Ce double-decker complexes with  $\pi$ -conjugated ligands undergo intramolecular electron transfer (IET) to the Ce ion mixed valence state, characterised by a mixture of  $4f^0$  and  $4f^1$  configurations, we examined the dynamic disorder inherent in IET influencing magnetic relaxation.

**Prediction of pharmacological activity by machine learning using molecular orbital energy as an explanatory variable**

Hiroyuki Teramae, Yuta Miura, Kouichi Shikama, Meiyan Xuan, Jun Takayama, Mari Okazaki, Takeshi Sakamoto

*J. Comput. Chem., Jpn.*, Vol. 23, No. 3, 80-83 (2024) (日本コンピュータ化学会 2024 春季年会精選論文特集号選出)

<https://doi.org/10.2477/jccj.2024-0020>

We constructed a mathematical model to predict the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging capacity (IC<sub>50</sub>) for recently synthesized ferulic acid derivatives by machine learning with molecular orbital energy as an explanatory variable and IC<sub>50</sub> as an objective variable. We compared 96 regression models including `xgbLinear` and `neuralnet` included in `R/caret` package. We were able to construct IC<sub>50</sub> prediction models for these new ferulic acids by using `xgbLinear`, `M5`, `ppr`, and `neuralnet` as regression methods.

**Giant anisotropic thermal expansion of copper-cyanido flat layers with flexible copper nodes**

Yudai Iwai, Yuta Tsuji, Manabu Nakaya, Benjamin Le Ouay, Masaaki Ohba and Ryo Ohtani

*Chem. Commun.*, **60**, 6512–6515 (2024).

Flat layers are usually considered as structurally rigid motifs in two-dimensional (2D) materials. In this work, we demonstrate that a flat honeycomb-layer composed of distorted tri-coordinate copper ions bridged with cyanidos in (tetraethylammonium) $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  exhibits high in-plane flexibility. This resulted in an extremely large anisotropic 2D-thermal expansion.

## Spin-crossover cobalt(II) complexes exhibiting temperature- and concentration-dependent optical changes in solution

Naoki Izumiyama, Shun Fujii, Kiichi Kato, Ryuya Tokunaga, Shinya Hayami and Manabu Nakaya\*

*Dalton Trans.*, **53**, 9547–9553 (2024).

This work investigated the spin states of the cobalt(II) complexes  $[\text{Co}(\mathbf{L1})_2](\text{X})_2$  (**1**·**X**; **L1** = 4'-(4-N,N'-diphenylaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, X = PF<sub>6</sub>, BPh<sub>4</sub>) and  $[\text{Co}(\mathbf{L2})_2](\text{X})_2$  (**2**·**X**; **L2** = 4'-(4-N,N'-dimethylaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, X = PF<sub>6</sub>, BPh<sub>4</sub>) in the solid state and in solution. In the solid state, **1**·PF<sub>6</sub> and **2**·PF<sub>6</sub>, both containing smaller PF<sub>6</sub><sup>-</sup> counter anions, showed gradual spin-crossover. In contrast, **1**·BPh<sub>4</sub> and **2**·BPh<sub>4</sub> remained in the high-spin state over the temperature range of 5–400 K due to a lower degree of molecular cooperativity. Each of the cobalt(II) complexes exhibited effects of temperature and concentration on their absorption spectra that were related to the spin states in various organic solvents. This work provides new insights into the spectroscopic properties resulting from the spin states of cobalt(II) complexes in solution.

## **Melting of a single ice microparticle on exposure to focused near-IR laser beam to yield a supercooled water droplet**

Shuichi Hashimoto, Takayuki Uwada

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 1967-1976 (2024)

We observed for the first time that a single ice microparticle supported on a substrate melted photothermally to form a supercooled water droplet on exposure to tightly focused illumination with a 1064-nm laser beam that generated a point heat source. In situ Raman micro-spectroscopy clearly showed the formation of liquid water at the expense of ice. The observation of this melting is only possible when the experiment is performed with micrometer-sized ice particles. A previous attempt to melt millimeter-sized ice through photothermal heating of gold nanoaggregates fell short of expectations because only vapor formation, rather than liquid water formation, has been postulated. Our observation is significant because thermal confinement in a microscale compartment using a water–air interface as a heat-insulated wall can achieve particle temperatures above the melting point of water, whereas, in an unlimited space of ice, heat transfer from the heating center to the surroundings causes steep temperature decays, resulting in limited temperature increase.

## **Laser-induced fabrication of a supercooled liquid droplet embedded in an ice microcrystal**

Shuichi Hashimoto, Takayuki Uwada

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 28503-28513 (2024).

Optical heating of an ice microparticle supported on a hydrophobic substrate enabled local melting, yielding a liquid microdroplet. To demonstrate this effect, a liquid droplet entrapped in an ice microcrystal was fabricated by illuminating a focused continuous-wave laser beam in the near-IR at temperatures below  $-10$  °C. Droplets formed in this way are either persistent as a supercooled liquid or short-lived, resulting in recrystallization, depending on the presence of salt additives. Salts were added to reduce the vapor pressure of water because vaporization from ice due to laser heating competed with melting. Without salts, melting occurred only during illumination and there was marked vaporization. In situ Raman micro-spectroscopy assisted by optical microscopy imaging provided clear evidence of liquid water formation at the expense of ice. During illumination, the initial Raman signal of ice was gradually replaced by that of liquid water suggesting that melting proceeded with ice and liquid coexisting. Supercooled droplets embedded in ice microparticles eventually transformed into isolated liquid droplets because the surrounding ice either vaporized or merged into the original droplets. Fundamental features of fabrication based on optical-heating-induced melting were elucidated in the experiments described here.

【地域教育実践報告】

## 「第25期ひ・まわり探検隊」事業に参加して

——化学を楽しもう☆城西実験クラブ☆——

森田勇人\*・阪田知巳\*\*

キーワード：ひ・まわり探検隊、スライム、酵母、化学、城西実験クラブ

### 1. はじめに

私たちは、日高市の小学生対象に夏休み中に様々な体験をさせる「ひ・まわり探検隊」事業への参加要望が日高市よりあったことの地域連携センターからの連絡に応える形で、日高市の小学生10名に対し、「化学」をテーマとして小学生に理解しやすい内容で体験実験を行いました。

今回の「ひ・まわり探検隊」事業には、城西大学全体として私たちのグループも含め、合計3つのグループが参加し、以下の3つの教室が異なる日程で開催されました。

- 1) 教室名「世界にひとつだけのうちわを作ろう!!」 令和5年7月26日(水)  
柴村、金子先生(城西大学水田美術館)
- 2) 教室名「JOSAI美術館・博物館ワークショップ」 令和5年7月28日(金)  
宮田先生(城西大学水田美術館・城西大学水田記念博物館共催)
- 3) 教室名「化学を楽しもう☆城西実験クラブ☆」 令和5年7月31日(月)  
阪田、森田(理学部化学科)

本報告では、私たちが主催いたしました3)の教室の実施内容、参加した小学生の皆様の反応、実施に当たり協力していただいた研究室の大学生・大学院生の皆様の感想などにつきまして包括的に報告させていただきます。

