

Vol.18 2022

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. 18

March 2022

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	
生体分子生物学研究室	
修士論文発表会	18
修士課程中間発表会	19
サイエンスビジネスセミナー	20
2021 年 業績リスト	
研究論文	22
書籍	26
学会発表	26
論文抄録	30

情報科学研究室では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中心的研究テーマであった。しかしながら、2018 度からは化学現象に対する機械学習に舵を取り、分子の性質や化学反応に関する様々な問題について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。

酸化ストレスは、パーキンソン病やアルツハイマー型認知症などの神経変性疾患や、虚血性脳障害の発症・進展に深く関与していることが知られている。近年、この酸化ストレスの軽減を目的として、抗酸化物質の神経保護作用が注目されている。フェルラ酸(FA)は比較的強い抗酸化作用を示すことが明らかになっている。本学薬学部の坂本らはFAよりも高い効果を示しかつ毒性の低いFA誘導体の探索を目的として種々の置換基を導入したFA誘導体を合成し、フリーラジカル消去能の測定を行い、消去能は大きく置換基に依存することを発見した。本研究では50%のDPPHフリーラジカル消去濃度(IC₅₀)を、FAとその誘導体のフェノール性水酸基から水素を取ったラジカルの分子軌道エネルギーのみを用いて機械学習を行うことで予測出来ることを示した。

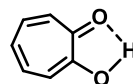
フェルラ酸以外については、BZP系抗不安薬の光不安性、抗痙攣性、筋弛緩性の強さと体内濃度の最大到達時間と半減期という5つのあまり関係性がない性質について全て同一の分子軌道エネルギーのみで予測が行えること。また抗HIV薬であるADAMSのEC₅₀値についても分子軌道エネルギーのみで予測が行えることを示すことができた。

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[1]。ただしこれは対象とする分子が数少ないため、学習および予測に多くの点を取ることができなかった。

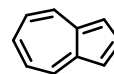
そこで、さらに分子の基本的な物性である、融点、沸点、エントロピーなどについても分子軌道エネルギーのみによる機械学習を試みたところ、やはり予測可能であることを発見したため、多くの分子について計算を行っているところである。

[1] 寺前 裕之, 松尾 哲秀, 庭月野 一眞, 井上 竜太, 野口 晋治, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史, 「分子軌道エネルギーと機械学習による分子物性の予測」 *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol.19 No.2, pp.43-45 (2020). <https://doi.org/10.2477/jccj.2020-0005>

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



Tropolone



Azulene

本年度の研究テーマは、

1) 薬理活性を有する可能性を求め、窒素を含むアズレン類の合成とその性状の研究：

アズレン類は、抗炎症・抗菌作用等の薬

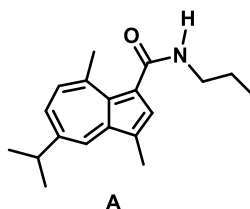
理活性を示すものが知られており、

様々な医薬品として幅広く利用されて

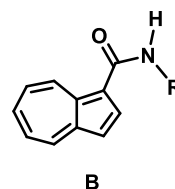
いることから、当研究室ではアズレン

類の抗炎症、抗腫瘍作用等について調

べている。最近、窒素を含むアズレン類



A



B

A が高い抗炎症作用を示したことから、その類似体のである母体アズレンアミド誘導体 B, 12 種類を合成し、その性状を調べた。

2) 合成したアズレン類の薬理活性の研究：

アズレン類の抗炎症・抗菌作用の報告は多数報告されて

いるが、抗腫瘍効果の論文、特に口腔がんに対する効果

についての報告は少ない。一方、日本において最も死亡

率が高いがんは肺がんである。そこで今年度は昨年まで

の研究の中で特に口腔がん細胞に対する TS 値（腫瘍選

択係数）の高いアズレンアミド誘導体 A, C, D を用いて

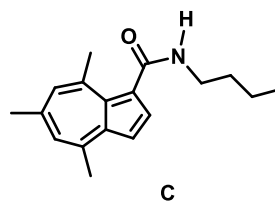
肺がん細胞に対する TS 値を比較検討した。なお、細胞

濃度が低くなると増強されることが予想されるので 3

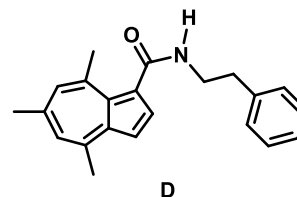
つの異なる細胞濃度において検討した。その結果、肺が

ん細胞は口腔がん細胞と比較して、細胞播種濃度に依存

せず数倍から数十倍感受性が低いことが明らかになった。



C



D

磁性，電導性，誘電性などの電子物性，電池材料や発光材料等の機能性材料開発を目標として，安定有機ラジカル・ π 電子共役化合物及びその遷移金属錯体の合成と，それらの機能・物性解析を行っている。物性発現には分子配列が重要であるため，特に各種の分子間相互作用を活用した超分子の手法による分子配列制御に力を入れている。本年は以下の研究を行った。

[1] 5,15-ジ(4-ピリジル)-10,20-ジアリールポルフィリンを構成要素とした多孔性配位高分子の合成と包接挙動

5,15 位に 4-ピリジル基を有する 5,10,15,20-tetraarylporphyrin 3 種と酢酸マンガン四水和物を用いた溶媒熱合成法により $(\text{porphyrin-Mn})_6(\text{solvent})_n$ 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。アリール基に p-トリメチルシリルエチニルフェニル基を持つポルフィリンを用いて溶媒熱合成を行うと，溶媒熱合成の塩基性条件下でトリメチルシリル基が脱保護されてエチニル基となり，一次元細孔内部にエチニル基が向いた PCP が得られた。さらに一次元細孔内にチエニル基を持つ PCP として，2-チエニル基を持つ $(2\text{-Mn})_6(\text{H}_2\text{O})_n$ ，3-チエニル基を持つ $(3\text{-Mn})_6$ の 2 種を合成した。熱測定により $(2\text{-Mn})_6(\text{H}_2\text{O})_n$ の一次元細孔に包接された水分子は約 70 °C で脱離し，多孔性配位高分子の骨格は約 350 °C まで安定であること，溶媒脱離後の PCP を空気流下に置くことにより空気中の水分子を再吸着することが明らかになった。一方， $(3\text{-Mn})_6$ は溶媒分子を包接しておらず空気中の水分子の吸着も起こらなかった。そこで，各種有機溶媒に浸漬したところ，シクロヘキサンを選択的に包接することがわかった。現在誘電性の発現を目指して，極性をもつ有機分子の一次元細孔内への取り込みを試みている。

[2] 2-アリールフェナントロイミダゾール類の包接および発光挙動

アリール基としてイミダゾール環 (**4a**, **4b**)，チアゾール環 (**5a**, **5b**) を持つフェナントロイミダゾール 4 種それらの結晶構造，基本的物性，固体発光性について検討した。**4a** の単結晶に UV ランプの 364 nm の光を照射すると，**4a** は黄色の，**4a**・DMSO は緑色の蛍光を示した。また **4b**, **5a** は黄色の，**5b** は青白色の蛍光を示した。はこれにより，以上より **4,5** はアリール基の種類だけでなく，結晶構造の違いによっても異なる蛍光色を示すことが分かった。

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. 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、低分子材料が水素結合やクーロン力、 π - π 相互作用などの分子間力による物理的な相互作用によって、網目構造を形成し溶媒分子を閉じ込めることでゲルを形成する。一方、おむつの吸尿剤やソフトコンタクトレンズに用いられている高分子ゲルは、化学結合によって架橋された網目構造をしており低分子ゲル化剤に比べ、機械的強度に優れる。

本年度は、ゲルの機械的強度の向上を目的として、低分子オイルゲル化剤の分子構造に光重合基を導入した低分子ゲル化剤でゲルを作成後、ゲル状態での光重合を行い、低分子ゲル化剤が構築した網目構造を高分子化する検討を行った。

光重合基としてアクリロイル基を分子末端に1つ導入した化合物 **1** とアクリロイル基を分子末端に2つ導入した化合物 **2** を合成し、ゲル化能を評価した。(図-1) また光重合により高分子化を行い重合前後の応力測定により機械的強度の比較を行った。

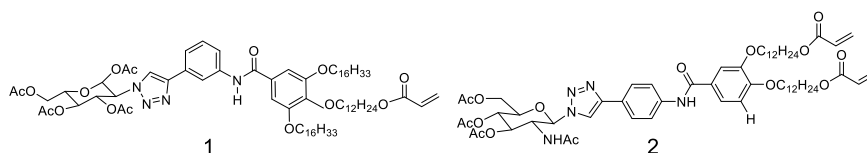
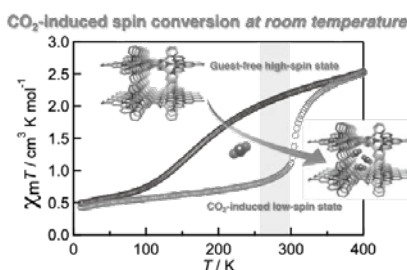


図-1. アクリロイル基を有する低分子ゲル化剤

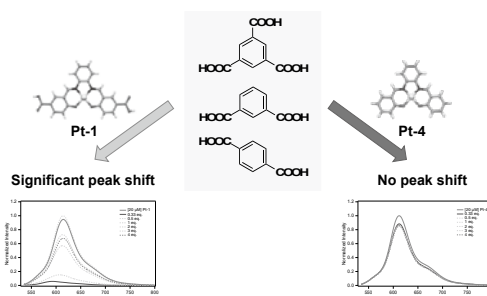
化合物 **1** と化合物 **2** は、複数の有機溶媒に対してゲル化能を有することが確認された。次に、光重合開始剤を加えたオイルゲルを、化合物 **1** と化合物 **2** でそれぞれ調整し、それぞれのゲルに対して $\lambda=365\text{ nm}$ の紫外線を照射し光ラジカル重合反応を行った。化合物 **1** をゲル化剤とした場合、光重合前後でゲルの応力測定の結果に有意差は見られなかったが、化合物 **2** から調整したゲルでは、光重合によりゲルの応力が1.2倍程度向上した。

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。特に単核金属錯体の分子集積化制御に基づく機能発現に着目しており、中でも、コバルト二価錯体の示す磁気特性および白金二価錯体の示す発光特性について研究を展開している。最近の研究例を以下に紹介する。

カルボン酸を置換基として導入したターピリジン型コバルト二価錯体は塩基性条件での水熱合成により脱プロトン化に伴う中性構造の $[\text{Co}(\text{COO-terpy})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**·**4H₂O**)を与えることが分かっている¹⁾。さらに、脱水した錯体**1**は、室温での選択的な二酸化炭素吸脱着に伴う可逆的なスピン状態変換を示すことから、スピン状態変換を利用した二酸化炭素ガスセンサーへの応用が期待される(右図)。



一方、白金二価錯体において任意の位置にカルボン酸置換基を導入し、発光特性制御の検討を行っている。ここではさらに、種々のカルボン酸置換型有機低分子を用いて分子集積の方向性を制御することで、より自在な分子集積化に基づく機能制御を目指した。サロフェン型錯体は、置換基の導入が容易であり、金属種に応じた多彩な機能性を持つことから、これまでに多くの研究が行われている。当研究室では、カルボン酸を導入した発光性サロフェン型白金二価錯体 $\text{Pt}(\text{COOH-salophen})$ (**Pt-1**) および無置換型 $\text{Pt}(\text{salophen})$ (**Pt-4**) を用いて、カルボン酸を有する有機低分子3種との複合化による発光特性制御の検討を行った。**Pt-1** では、錯体分子と有機分子のカルボン酸間での相互作用が期待され、混合比に沿って発光スペクトル強度が増加し、長波長シフトすることが明らかとなった(右図左)。一方、**Pt-4** を用いた対照実験では、濃度に依存した発光スペクトル変化は見られなかった(右図右)。これにより、**Pt-1** のカルボン酸置換基の有意性を見出した。今後は、共結晶化により、集積状態を明らかにすることでより詳細に発光特性と分子集積との相関を明らかにしていく。



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

弱い van der Waals 力により分子が結合した集合体，分子クラスター，は構成分子数が有限であるため気体や液体・固体とは異なった状態にあり，特有の性質をもつ。このためクラスターの物性の研究は新しい機能性材料の開発につながる可能性がある。本研究室では，数個の分子が集合した van der Waals 錯体の高分解能赤外分光を行うことにより，その構造や分子間ポテンシャルを決定している。さらに，van der Waals 錯体の構造などの量子化学計算を行い，実験結果と比較して van der Waals 錯体特有の性質について研究している。また以上の研究の応用として，最近環境問題として取り上げられてきている揮発性有機化合物（VOC）について，赤外分光などを利用した小型センサの開発を行っている。

2021 年に行った主な研究は，大気汚染物質である揮発性有機化合物の簡便なセンサ開発に関するものである。これまではトルエンを測定対象として調べてきたが，2020 昨年からは新たにキシレンを対象とした実験を始め，2021 年度は *m*-キシレンについて気相のキシレン濃度を，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，③キシレンをナノ孔ガラスに吸着させて小型ファイバ近赤外分光器を用いてスペクトル測定する実験，を行った。

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、DNA の連続した塩基対間に金属イオンを導入することで、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、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^{1,2)}。今期は、4 級アンモニウム塩を金属陽イオンに変えて、M-DNA の定量的検討を行った。金属陽イオンとして亜鉛(II)イオンを用いることで、DNA の塩基対間の約 80%に亜鉛(II)イオンを導入できることを明らかにした³⁾。今後、亜鉛(II)イオン以外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指針を取得し、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) (2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体をドーピングした DNA-脂質複合体の発光, 高澤頼昌, 他, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (オンライン), 2021 年 3 月.
- 2) ナノエレクトロニクス用分子ワイヤーに向けた金属イオンと DNA から成る M-DNA 複合体の作製, 内田健斗, 他, 第 82 回応用物理学会春季学術講演会 (オンライン), 2021 年 9 月.
- 3) (2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体をドーピングした DNA-脂質複合体の光学特性, 高澤頼昌, 他, 第 38 回電気学会「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (オンライン), 2021 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 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。そこで、各種フラーレン類と $[\text{Tb}_2(\text{TPP})_2(\text{Pc})]$ の超分子錯体を合成し、その Tb^{3+} イオンに対する配位環境と SMM 特性の相関を明らかにする予定である。

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

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 Ce(IV) -フタロシアニン二層積層型単核錯体 (CePc_2) を化学的に還元し 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 (EMF) などのナノカーボン系を扱った構造有機化学・有機結晶・錯体化学の研究を行っている。

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

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

最近の研究例を以下に紹介する。

(1) 湾曲した π 電子系を有する分子の合成

フラーレンと相互作用する新規有機 π 共役系化合物の探索を目的として、1,5-benzodiazepine 骨格をフラーレンの置換基として導入することを検討している。本研究では湾曲した π 電子系を有する 3*H*-1,5-benzodiazepine 誘導体及び benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]-diazepine の合成を試みた。合成条件等を探索した結果、目的物の合成に成功し、分子構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。

(2) 新規水素結合性有機構造体の探索

マイクロポラスを有する水素結合性有機構造体 (hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs) は、水素結合や π - π スタッキングなど弱い相互作用によって構成されているので、構造体の安定性が比較的低いという課題がある。恒久的に構造を維持することができる HOFs の報告は非常に少ない。本研究では、マイクロポラスを維持し、フラーレンと相互作用する HOFs の開発を目指した。水素結合部位としてガルビノール骨格を採用し合成し、目的物の前駆体の合成に成功した。

2017 年度に実施した研究を契機として、2018 年度以降、蛍光単一分子実時間画像測定を用いた高分子のガラス転移の研究に研究資源を集中させている。2017 年度に粘度感受性色素 Cy3 を蛍光プローブとして、ポリ酢酸ビニル PVAC10 (分子量 10 万; $T_g = 36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) の $T_g + 10\text{ K}$ 付近で単一分子 Cy3 を囲む PVAC が集団運動していること意味する現象を発見した。2019 年度には PVAC 集団運動に加え、 $T_g + 10\text{ K}$ 付近で PVAC の緩和時間が極大を示すことを発見した。この現象は、集団運動と同調して発現していることを考慮すれば、二次相転移に付随する臨界緩和(critical slowing down)に相当すると考えている。以上の成果を 2020 年と 2021 年に ChemRxiv™ 上で公開した。

集団運動と臨界緩和は二次相転移に付随する臨界現象に含まれるので、上記の成果はガラス転移に二次相転移的挙動が付随していることを意味する。相転移ではないことが常識となっているガラス転移の本質を理解するために極めて重要な知見と考えている。

2021 年度は、集団運動と臨界緩和の普遍性を検証すべく PVAC10 に加え、PVAC50 (分子量 500,000), ポリメタクリル酸エチル (分子量 50,000, PEMA05), 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), ポリビニルアルコール(分子量 9,000–10,000, PVAL)を試料とした。2020 年度以降、顕微鏡試料ステージの加熱装置の温度制御範囲をそれ以前の、室温–90 $^{\circ}\text{C}$ から室温–150 $^{\circ}\text{C}$ まで拡張した。2021 年度の取り組みと成果の概要は以下の通り。

- (1) PVAC50 では、これまで $T_g + 10\text{ K}$ 程度の温度領域で観測されていた臨界緩和的挙動に加え、2020 年度に、それよりも高温($T = 85\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 1.2 \times T_g$)でも緩和時間の増大が観測された。この結果は、従来実験データがなかったモード結合理論の主要な予言($T \approx 1.2 \times T_g$ で緩和時間が発散)に対応する可能性がある。これはガラス転移の理解にとって極めて重要な成果の端緒と考え、2021 年度は追試するとともに、温度幅を従来の 5 K から 2 K として詳しく緩和時間の温度依存性を調べた。その結果、 $T \approx 1.2 \times T_g$ で緩和時間の異常な増大を確認した。
- (2) PEMA05 では、2020 年度に PVAC50 と同様に $T \approx 1.2 \times T_g$ で緩和時間の発散が起こる可能性を示唆する結果が得られた。2021 年度は設定温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ まで拡張して、 $T \approx 1.2 \times T_g$ で緩和時間の増大を確認した。
- (3) PMMA iso と PVAL でも $T \approx 1.2 \times T_g$ で緩和時間の増大が観測された。

以上、4 種類の高分子で $T \approx 1.2 \times T_g$ で緩和時間の増大が観測された。モード結合理論の予言を初めて実験的に裏付けたと考えている。また、PVAL では他の高分子とは異なる特性が見えている可能性がある。これを検証するためには室温以下 (–20 $^{\circ}\text{C}$ –室温) で緩和時間を測定する必要があるので、次年度の課題となる。

軽量で低コストの色素増感太陽電池 (DSSC) とペロブスカイト (Pv) 太陽電池は典型的なメソスコピック太陽電池であり、住宅建材やモバイル機器への応用が期待されている。我々は、(1) 柔軟なプラスチック基板上への高効率で長寿命かつ大面積の DSSC の構築、および (2) 鉛フリーで色彩可変の Pv 太陽電池の開発という目標を掲げ、面積 $\sim 0.25 \text{ cm}^2$ でエネルギー変換効率 $\eta \sim 10\%$ のセルの安定供給、分子レベルでの発電機構の解明、およびレーザーと電子顕微鏡を用いた評価技術の確立に取り組んでいる。

1. 粒径が異なる 2 種類の TiO_2 ナノ粒子を分散させた高品質ペーストを用いて、多層構造の DSSC の作製と評価を継続している。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 η 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. Pv 太陽電池の層構成と成膜法を検討した。①従来型：緻密 TiO_2 層の作製時に高温焼成することで、 TiO_2 層が FTO 基板に強く結合され高効率の電子輸送が実現された。第二に、 TiO_2 ナノ粒子懸濁液中の組成を変えることで、多孔質 TiO_2 層の間隙率を高めて粒径 50 nm 以上の Pv 結晶が入り込んだ三次元的な接合を形成させた。第三に、 PbI_2 溶液の塗布後に溶媒を真空排気することで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ との結晶成長反応を促進できた。②モノリシック型： TiO_2 緻密層、 TiO_2 ナノ粒子層、 ZrO_2 層、炭素ペーストの多層膜に PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の 2 液混合溶液を滴下し、最大変換効率 7.65% を得た。2021 年には、 TiO_2 ナノ粒子層と ZrO_2 層のバルクヘテロ接合でのホール輸送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. ストリークカメラ時間分解発光分光装置および小型蛍光寿命測定装置を用いて、太陽電池の光電変換電極の過渡発光を観測した。導電性ガラス基板上に TiO_2 や ZrO_2 のナノ粒子薄膜を作製し、有機増感色素を吸着させたものを試料とした。得られた発光の時間減衰曲線を理論式に適合させ、一重項励起状態からの失活過程に関する反応速度定数を決定した。特に 2021 年には、 ZrO_2 基板と TiO_2 基板の時間分解スペクトルからそれぞれの面積強度を見積もって、それらの比と吸光度の比を併用することで電子注入の速度を決定した。ヨウ化鉛ペロブスカイト中のエキシトンの拡散長およびその寿命を測定する目的で、エキシトンからの光ルミネッセンスを時間分解分光法によって観測した。

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

(1) 嵩高い分子の添加による分子結晶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。具体的には TTA-UC を発現する二種類の分子からなる 2 成分分子結晶(共結晶)ナノ粒子を調製しているが、2021 年はここに第三の分子として嵩高い di-[4-(N,N-ditolyl-amino) -phenyl]cyclohexane を導入し結晶性を制御することで UC 効率が飛躍的に向上することを単一粒子レベルでの分光測定で明らかにした。

(2) タンパク質結晶のナノ細孔をプラットフォームとした機能性分子の集積

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。2021 年にはではタンパク質結晶の脆弱性を克服するため結晶をグルタルアルデヒドによる架橋反応により固定化することで水溶媒からだけでなく有機溶媒からも結晶内に分子を導入できることを明らかにし、水に不溶なものが多い機能性分子の導入から集積までの道筋をつけることができた

(3) 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の可視化

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。2021 年は引き寄せられる粒子を 200 nm と大きくして集積の際の速度を単一レベルでトラッキング解析することで、媒体が加熱されバブルができることで生じるマランゴニ対流が粒子輸送の主要因であることを明らかにした。

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

(1) 紫外光電子分光装置の整備

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に接続して測定用試料の蒸着や前処理を行い、試料薄膜を大気暴露せずに測定するための試料準備用真空槽の整備を進めた。また、真空蒸着用の蒸着源の作製・試験を行った。

(2) 熱活性化遅延蛍光材料の励起状態計算

励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差の小さい分子を設計できれば、熱エネルギーによって三重項励起子を一重項励起子に変換できて、高い発光効率の素子が作成可能になる。このような材料を熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料という。TADF 材料の候補の 1 つである carbazoyl dicyanobenzene 系材料について、TD-DFT 法と SAC-CI 法を用いてその励起状態のエネルギー差を見積もり、報告されている実測のエネルギー差との比較を行った。SAC-CI 法および長距離補正型の汎関数を用いた TD-DFT 法の双方で実測値をよく再現することを確認した。

(3) 金属内包フラーレン Li@C_{60} の電子状態計算

金属内包フラーレンは特異な構造と物性を持ち、基礎科学と応用科学の両面において魅力的な研究対象である。昨年度に引き続き、 Li@C_{60} の密度汎関数計算を行い、計算結果から作製したシミュレーションスペクトル (SS) と以前に測定した紫外光電子スペクトル (UPS) とを比較した。 Li@C_{60} の二量体について新たに 1 つの安定構造が計算から得られたが、その SS は UPS をあまりよく再現しなかった。

(4) 導電性高分子 P3HT の高配向膜作製条件の検討

導電性高分子の伝導機構には未解明の部分も多く、角度分解光電子分光によってバンド分散を測定できれば有力な情報が得られると考えられる。昨年度に引き続き、代表的な導電性高分子材料の一つであるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を用いて、バンド分散が観測できるような高配向薄膜をソフト摩擦転写法や浮遊膜転写法によって作製することを試みた。得られた配向膜の配向度は最大で 0.57 であった。

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。本年度は以下に紹介するような教育・研究成果を上げた。

令和3年度は令和2年度以来のコロナ禍が継続し、教育研究活動に制限を受けた中で、1)教育・研究環境整備と 2)教育・研究テーマの実施の2つの面で、以下の成果を上げた。

1-1 パルスエレクトロポレータ CUY21 EDIT II (BEX) を導入したことで、電気パルスの電圧並びにパルス幅を正確に成業することが可能となり、魚類（ゼブラフィッシュ）から両棲類（アフリカツメガエル、アホロートル）に至る幅広い水棲生物受精卵に対するエレクトロポレーション法によるゲノム編集技術の確立が可能となった。また、それに加えて3Dプリンタシステム MARS 3 Pro (Elegoo) を導入し、電極間に脱ゼリーなどの表面処理を行った受精卵を一定間隔で並べることで複数の受精卵を同様の条件下で処理することを可能とするエレクトロポレーション用セルの設計を行った。設計にあたっては、電極間距離、卵同士の感覚などを調整した複数のセルを試作し（試作1つにつき300円程度のコストで製作可能）、それらを用いて、エレクトロポレーション条件と卵の生存率との最適化を系統的に進めている。

本課題には、現在修士2年生の学生が卒業研究課題として取り組んでおり、令和4年1月に本研究課題で学位申請を行う予定である。

2-1 令和2年度に確立したアホロートルのホルモン剤投与による人工授精技術の最適化を行うために、ホルモン剤投与後の採卵、採精時期の最適化を行った。また、受精後の脱ゼリー処理のタイミングの最適化を行うことで、脱ゼリー処理卵から約8割の確率で幼体が孵化することを確認した。現在、孵化した幼体が脱ゼリー処理を行っていない幼体同様に成長するかどうかについて継続観察を進めている。これらの結果が出そろった段階で、これまで本課題に関わってきた修士課程卒業生1名、現在本課題に関わっている修士1年生と連名で令和4年度に論文を作成する予定である。

2-2 通常の温度域から低温域までの幅広い温度領域で生育可能な藍色細菌 *Anabaena valiiabilis* M3 の低温環境耐性に関わる RNA 結合タンパク質の 1 種である RbpD の RNA 認識領域 (RRM) の溶液構造を、大阪大学タンパク質研究所並びに横浜国立大学との共同研究により決定した。得られた溶液構造は、RRM の下流域にグリシンリッチ領域を付加している他の RNA 結合タンパク質と比較して α ヘリクス領域間の RNA と直接相互作用すると考えられる領域の構造安定性に差異があることがわかった。そこで、グリシンリッチ領域がこの構造安定性の際の要因であるかどうかを確認する目的で、RbpD のカルボキシ末端にグリシンリッチ領域を付加した人工タンパク質を作出した。

本年度は 23 号館への移転のため、作出した人工タンパク質の RNA 結合活性や当該領域の構造安定性の変化についてゲルシフトアッセイ法や安定同位体標識法を併用した多次元 NMR 分光法で解析することができなかったため、令和 4 年度に継続して本課題の解析を行う。得られた結果を併せてこれまで本研究課題に関わってきた修士課程卒業生と連名で令和 4 年度に論文作成を行う予定である。

2-3 大腸菌大量発現系を用いて作出した、ヤエヤマサソリ由来の昆虫選択性を示す毒素 LaIT2 全領域の溶液構造を北陸先端科学技術大学院大学との共同研究で解明することに成功した。本研究成果は北陸先端の担当者は本学修士課程を当研究室で卒業した田村真生氏である。また、溶液構造に基づき毒性に強く影響があると考えられたアミノ酸への変異導入の実施ならびに変異導入 LaIT2 のヨーロッパイエコオロギに対する殺虫・麻痺活性の測定は、当研究室で行い、その研究成果により本年度修士 2 年生 1 名が修士号の学位を取得した。

なお、以上の研究成果は、学術雑誌に投稿し令和 3 年 12 月末の段階で Reviewer からのコメントを考慮した改訂稿の再審査を受けている状況ある。

主に魚類や甲殻類などの水圏生物の系統・進化や遺伝的集団構造について、分子系統的、分子集団遺伝学的手法を用いて研究している。主に、形態学的、生態学的、生理学的、生活史などの形質を進化学的に比較するために不可欠な、信頼性の高い系統関係の推定や、生物多様性の保全や絶滅危惧種の保護・再生の基礎データとなる遺伝的集団構造の解明、環境 DNA を用いたモニタリング手法の開発などを行っている。本年度は全て環境 DNA を用いたモニタリング手法の研究を行った。

(1) 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。本年度は福井県越前市に生息するアベサンショウウオ（絶滅危惧種 IA 類）を対象に、マーカーの特異性の確認、抽出手法の検討、PCR 酵素の増幅効率の比較を行い、簡易抽出法と PCR 酵素の最適な組み合わせを見出した。（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。環境 DNA 分析が本種の踏査調査の補完となり得るかを調べている。本年は、10 月と 12 月の採水サンプルに対して、従来法に加えて PCR 阻害物質除去を行い、リアルタイム PCR デジタル PCR の 2 つの検出法を比較した。その結果、PCR 阻害物質の影響はほとんど受けていないこと、10 月の採水がより望ましいこと、デジタル PCR を用いると検出感度が上がることが明らかになった。（茨城県からの委託研究）

(3) 坂戸市と周辺地域におけるホトケドジョウの生息状況調査

ホトケドジョウは埼玉県レッドデータブックにおいて絶滅危惧種 IA 類に指定されており、近年個体数を激減させている。坂戸市とその周辺は、湧水に恵まれていることから本種の生息が期待されるため、可能性のある 20 地点を選定し、環境 DNA による分析を行った。その結果、8 ヶ所で陽性と認められ、その中には捕獲調査で見つからなかった地点も含まれていた。今後は、それらの河川を中心に踏査調査を行っていく予定である。（武州・入間川プロジェクト助成研究）

(4) 環境 DNA を用いた滑川町におけるドブガイ類の生息する谷津沼の探索

埼玉県では野生絶滅したとされるミヤコタナゴの野生復帰に向けて、本種の産卵母貝となるドブガイ類が生息する谷津沼の探索を行った。15 の谷津沼から採水しリアルタイム PCR を行ったところ、3 ヶ所で陽性と認められた。（関東・水と緑のネットワーク助成研究、宇宙・産学官・地域連携コンソーシアムの支援プロジェクト研究）

魚類の卵細胞を覆う卵膜の合成場所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、魚類の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。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ゼブラフィッシュを作製して、解析している。

また、魚類は産卵場所や生息環境によって、卵膜の厚さが異なり、これは近縁種であっても容易に変化する。その一方で、種内では卵膜の厚さは一律に決まっている。このように、種間ではフレキシブルに、種内では厳密に統一されている卵膜の厚さの制御の仕組みに着目している。現在は、卵膜の合成に関わる *furin* という酵素がこの厚さの制御に関与しているのではないかと考えて研究を行っている。

また、トウガラシの辛味成分であるカプサイシンの生合成に関する研究を行っている。カプサイシンはバニリンからバニル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。私たちはトウガラシの品種によって、*pAMT* のバニルルアミン合成活性に違いがある事を見出し、その活性の違いには *pAMT* の 56 番目のアミノ酸 1 残基が関与している可能性を突き止めた。そこで、56 番目のアミノ酸を様々なアミノ酸に置換した 1 残基置換 *pAMT* を作製し、バニルルアミン合成活性の変化を解析した。

第 17 回 理学研究科物質科学専攻修士論文発表会

2022 年 2 月 25 日 (金)

会場 1-203 教室

かねこ はるか
金子 遥香

「1,5-ベンゾジアゼピン誘導体の合成」

指導教員 尾崎 裕 教授

たつしろ ちはる
達城 智遥

「ヤエヤマサソリ毒に含まれる生理活性ペプチド LaIT2 の構造ドメイン機能解析」

指導教員 森田 勇人 教授

2021 年度 理学研究科物質科学専攻修士課程中間発表会

2021 年 12 月 25 日(土)

会場 1-203 教室

1. 「ITO-PEN フィルム上の酸化チタン層を骨格としたフレキシブル太陽電池」

[分子フォトンクス研究室]

ヴァーティ リン

2. 「ゲノム編集のためのアフリカツメガエル受精卵の表面処理技術開発」

[分子分光学研究室]

かくた なつみ
角田 夏美

3. 「ポルフィリン骨格を持つ有機配位子を用いた多孔性配位高分子の合成と
物性評価」

[合成有機化学研究室]

ながやま さやか
永山 早伽

令和3年度 サイエンスビジネスセミナー

坂戸キャンパス(1-125 室)またはオンライン講義

13 時 50 分より 15 時 10 分

- 9 月 25 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 2 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 16 日 岡野 明氏 味の素 (株) イノベーション研究所上席研究員
「オープンイノベーションの時代
～食品とアミノサイエンスの研究開発～」
- 10 月 23 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 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～」
- 11 月 13 日 萩原 隆 一般社団法人太陽光発電協会 国際渉外部長
「知的財産の基礎」
- 11 月 20 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 27 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 4 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 11 日 山本 軍次 住友化学 (株) 国際アグロ事業部 登録部
「企業の研究開発における研究者のあり方
～農業登録の現場に活かされる科学的センス～」
- 12 月 18 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～」

- 1 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」
- 1 月 2 2 日 礪山 翔 公益財団法人 がん研究会
がん化学療法センター 分子薬理部 研究員
「企業とアカデミアにおける創薬研究」

研究論文

Visible-Light-Induced Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines through Formal [4+2] Cycloaddition of Acyclic α,β -Unsaturated Amides and Imides with N,N-Dialkylanilines

Kennosuke Itoh, Shun-ichi Nagao, Ken Tokunaga, Shigeto Hirayama, Fumika Karaki, Takaaki Mizuguchi, Kenichiro Nagai, Noriko Sato, Mitsuaki Suzuki, Masashi Hashimoto, Hideaki Fujii
Chem. Eur. J., **27**, 5171-5179 (2021).

Engineering ferromagnetism in Ni(OH)₂ nanosheets using tunable uniaxial pressure in graphene oxide/reduced graphene oxide

Yuta Shudo, Md. Saidul Islam, Hikaru Zenno, Masahiro Fukuda, Manabu Nakaya, Nurun Nahar Rabin, Yoshihiro Sekine, Leonard F. Lindoy and Shinya Hayami
Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 24233-24238 (2021).

Magnetism in a helicate complexes arising with the tetradentate ligand

Hitomi Ohmagari, Ryohei Akiyoshi, Miki Hasegawa, Manabu Nakaya, Yoshihiro Sekine, Leonard F. Lindoy Kaisei Tanaka, Hikaru Zenno, Yingjie Zhang, Kil Sik Min, and Shinya Hayami
Dalton Trans. **50**, 494-498 (2021).

Light-induced excited spin state trapping in iron(III) complexes

Manabu Nakaya, Ryo Ohtani, Leonard F. Lindoy and Shinya Hayami
Inorg. Chem. Front., **8**, 484-498 (2021) (review).

Second-order Phase Transition Behavior behind Polymer Glass Transition

Mitsuru Ishikawa, Taihei Takahashi, Yu-ichiro Hayashi, Maya Akashi, Takayuki Uwada
DOI 10.26434/chemrxiv-66w4j-v6 (Oct 19, 2021)

Electro-Conductive Single-Molecule Magnet Composed of a Dysprosium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complex with Magnetoresistance.

Tetsu Sato, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, and Keiichi Katoh
Angewandte Chemie International Edition, **60**(39), 21179–21183 (2021). Hot paper,
Front cover

Terbium(III) bis-phthalocyaninato single-molecule magnet encapsulated in a single-walled carbon nanotube.

Keiichi Katoh, Junya Sato, Ryo Nakanishi, Ferdous Ara, Tadahiro Komeda, Yuki Kuwahara, Takeshi Saito, Brian K. Breedlove, and Masahiro Yamashita
Journal of Materials Chemistry C, **9**(33), 10697–10704 (2021). Front cover

Single molecular adsorption of terbium(III) bis-phthalocyaninato (TbPc₂) governed by two surface reconstructions of perovskite type SrVO₃ epitaxial ultrathin film.

Hirofumi Oka, Keiichi Katoh, Yoshinori Okada, Daichi Oka, Taro Hitosugi, Masahiro Yamashita, and Tomoteru Fukumura
Chemistry Letter, **50**(8), 1489–1492 (2021).

Structural, magnetic and theoretical analyses of anionic and cationic phthalocyaninato-terbium(III) double-decker complexes: Magnetic relaxation via higher ligand-field sublevels enhanced by oxidation.

Yoji Horii, Marko Damjanović, Keiichi Katoh, and Masahiro Yamashita
Dalton Transactions, **50**(28), 9719–9724 (2021).

Effect of Lactic Acid Content into on during Miconazole Eye Drops to be Used for Infection Preventive

Kana Yoshimura, Yutaka Inoue, Akihiko Koizumi, Mitsuaki Suzuki, Shoko Itakura, Hiroaki Todo, Isamu Murata, and Ikuo Kanamoto
J. Drug Res. Dev. **7**, 1-7 (2021).

Open-cage Fullerenes as Ligands

Mitsuaki Suzuki
J. Synth. Org. Chem. Jan., **79**, 968–970 (2021).

Synthesis and Antifungal Activity of Polycyclic Pyridone Derivatives with Anti-

Hyphal and Biofilm Formation Activity against *Candida Albicans*.

Hitoshi Kamauchi, Yu Kimura, Mikoto Ushiwatari, Mitsuaki Suzuki, Taishi Seki, Koichi Takao, and Yoshiaki Sugita

Bioorg. Med. Chem. Lett. **37**, 127845 (2021).

2020年度前期, 理学部化学科のオンライン講義を振り返って

佐野 香織, 宇和田 貴之, 見附 孝一郎

城西大学教職課程センター紀要, **5**, 19-26 (2021).

「子ども大学にしているま」への化学科の取り組み

橋本 雅司, 宇和田 貴之, 秋田 素子, 石黒 直哉, 見附 孝一郎, 阪田 知巳, 森田 勇人, 石川 満

城西大学教職課程センター紀要, **5**, 53-59 (2021).

Establishment of a detection system for the invasive species *Chelydra serpentina* using environmental DNA

Ishiguro N, Jinno K, Saito T, Kato H

DNA 鑑定, **12**, 17-26 (2021).

環境DNA分析にも有効なスナヤツメ隠蔽種判別法の確立

石黒 直哉, 高山 晃徳, 齊藤 達也, 金澤 光

DNA 鑑定, **12**, 41-49 (2021).

Overexpression and purification of a toxic peptide LaIT2 from Japanese scorpion, *Liocheles australasiae*.

Maiki Tamura, Chiharu Tatsushiro, Eugene Hayato Morita, Shinya Ohki

Protein Expr. Purif., **182**, 105835 (2021)

Structure and RNA Recognition Mechanism of RRM Domain in Cyano-bacterial RNA Binding Protein, RbpD from *Anabaena variabilis*.

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

Kyoko Furuita, Naohiro Kobayashi, Toshihiko Sugiki, Chojiro Kojima

Proceedings of 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, and 60th Annual Meetings of the Society of

Electron Spin Science and Technology. 22-27 Aug 2021, P1-2-2 (2021).

Structure and dynamics of LaIT2, a toxic peptide from Japanese scorpion, *Liocheles australasiae*.

Maiki Tamura, Eugene Hayato Morita, Shinya Ohki

Proceedings of 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, and 60th Annual Meetings of the Society of Electron Spin Science and Technology. 22-27 Aug 2021, JS-4 (2021).

Cubam receptor-mediated endocytosis in hindgut-derived pseudoplacenta of a viviparous teleost (*Xenotoca eiseni*).

A. Iida, K. Sano, M. Inokuchi, J. Nomura, T. Suzuki, M. Kuriki, M. Sogabe, D. Susaki, K. Tonosaki, T. Kinoshita, E. Hondo. *J Exp Biol.* **224**(13), (2021).

書籍

「伝導性単分子量子磁石を用いた分子スピントロニクスの新展開」
月刊化学 (2021) pp. 12-17
山下 正廣, 沈 勇兵, 佐藤 鉄, 加藤 恵一

Laser-Induced Bubble Generation on Excitation of Gold Nanoparticles
S. Hashimoto, T. Uwada
“High-Energy Chemistry and Processing in Liquids”, pp. 3-20, Springer (2021).

学会発表

分子軌道エネルギーと機械学習による BZP 系不安薬の薬効予測
寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史
日本コンピュータ化学会 2021 年春季年会 (オンライン), 2021 年 6 月

分子軌道エネルギーと機械学習による薬物物性の予測
寺前 裕之, 玄 美燕, 山下 司, 高山 淳, 岡崎 真理, 坂本 武史
第 15 回分子科学討論会 (北海道、オンライン), 2021 年 9 月

Prediction of Molecular Properties with Machine Learning and Molecular Orbital Energies
Hiroyuki Teramae
ICCMSE2021 (Crete, Greece, Streaming Video Conference), 2021 年 9 月

5,15-(4-ピリジル)-10,20-(ピリジル)ポルフィリンを構成要素とする多孔性配位高分子の
合成・構造と溶媒の吸脱着挙動
堀越 穂高, 井上 翔平, 秋田 素子
第 14 回有機 π 電子系シンポジウム (オンライン), 2021 年 1 月

空孔内にチエニル基をもつ多孔性配位高分子の合成
永山 早伽, 堀越 穂高, 秋田 素子

第 14 回有機 π 電子系シンポジウム (オンライン), 2021 年 1 月

三重項アクセプターが置換した配位子を有するイリジウム錯体の合成と発光特性
内田 大海, 宮下 泰葉, 橋本 雅司, 宇和田 貴之, 今野 英雄, 小池 和英
2021 年日本化学会 101 春季年会 (オンライン), 2021 年 3 月

可視光により誘起される芳香族イミンと N,N',N'',N'''-テトラメチルジアミノメタンの形式的 [3+2] 付加環化反応によるイミダゾリジン合成
伊藤 謙之介, 長尾 駿一, 徳永 健, 水口 貴章, 唐木 文霞, 平山 重人, 鈴木 光明, 橋本 雅司, 藤井 秀明
2021 年日本化学会 101 春季年会 (オンライン), 2021 年 3 月

トリアジン基を有する発光性白金錯体の合成と物性
大塚 悠斗, 橋本 雅司, 今野 英雄
2021 年光化学討論会 (オンライン) 2021 年 9 月

CO₂-induced spin state switching in a porous molecular crystal based on the spin crossover cobalt(II) complex
Manabu Nakaya, Shinya Hayami
第 71 回錯体化学討論会 (オンライン) 2021 年 9 月

CO₂-induced spin state switching at room temperature in a monomeric cobalt(II) complex with the porous nature
Manabu Nakaya, Shinya Hayami
The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2021) (オンライン) 2021 年 12 月

(2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体をドーブした DNA-脂質複合体の発光
高澤 頼昌, 阪田 知巳
第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (オンライン), 2021 年 3 月

ナノエレクトロニクス用分子ワイヤーに向けた金属イオンと DNA から成る M-DNA 複合体の作製
内田 健斗, 森田 勇人, 阪田 知巳
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン), 2021 年 9 月

(2-カルボキシエチル)ジフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)錯体をドーブした DNA-脂質複合体の光学特性

高澤 頼昌, 森田 勇人, 阪田 知巳

第38回電気学会「センサマイクロマシンと応用システム」シンポジウム（オンライン），2021年11月

Disclosure of second-order phase transition behavior in a polymer near the glass transition temperature by single-molecule spectroscopy

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

The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2021)（オンライン），2021 年 12 月

Second-order phase transition behavior in polymer glass transition

Mitsuru Ishikawa, Taihei Takahashi, Masayoshi Yagishita, Yuya Hiramoto, Takayuki Uwada

2021 年日本化学会 101 春季年会（オンライン），2021 年 3 月

単一分子蛍光分光により見出された高分子緩和過程の特異的な温度依存性：モード結合理論による考察

石川 満, 深瀬 里咲, 原田 悠希, 宇和田 貴之

2021 年光化学討論会（オンライン），2021 年 9 月

タンパク質結晶のナノ細孔をプラットフォームとした機能性分子の集積

宇和田 貴之, 田主 和花, 竹下 遼馬, 石川 満

2021 年光化学討論会（オンライン），2021 年 9 月

単一金ナノ粒子のレーザー加熱に伴う局所対流の発生とそれを用いた物質輸送

宇和田 貴之

COMSOL Simulations Week by KESCO 2021（オンライン），2021 年 12 月

Dispersion state of C₆₀ in a thin film of C₆₀-fatty acid mixture at the air-water interface

Nanako Ozawa, Yuri Tanuma, Koichiro Mitsuke

36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Tokyo) 2021 年 6 月

単一金ナノ粒子のレーザー加熱に伴う局所対流の発生とそれを用いた物質輸送

宇和田 貴之

COMSOL Simulations Week by KESCO 2021, オンライン, 2021 年 12 月

ヤエヤマサソリ由来毒素 LaIT2 の溶液構造に基づく殺虫/抗菌活性発現機構解析

達城 智遥, 田村 真生, 大木 進也, 森田 勇人

第 94 回日本生化学会大会 (横浜 ; オンライン) 2021 年 11 月

パルスエレクトロポレーション法によるゲノム編集に適したアフリカツメガエル受精
卵の表面処理

角田 夏美, 水出 光哉, 森田 勇人

第 44 回日本分子生物学会年会 (横浜 ; パシフィコ横浜) 2021 年 12 月

卵巣由来 zona pellucida (ZP) で卵膜を形成するゼブラフィッシュは血中に存在する ZP
で卵膜を形成する能力も備える

渡邊 花菜, 神田 真司, 佐野 香織

日本動物学会 2021 年大会, 2021 年 9 月

魚類の卵膜は先に形成されたものほど最外層側になる

～そのメカニズムの解明～

渡邊 花菜, 神田 真司, 佐野 香織

第 7 回 ユニーク会, 2020 年 9 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、カプサイシンシンター
ゼの関与

中里 彩夏, 金島 一樹, 三澤 悠貴, 佐野 香織, 中谷 祥恵, 田中 義行, 古旗 賢二

2021 年度 日本農芸化学学会, 2021 年 3 月

トウガラシの種間におけるカプサイシン合成効率の違い

中里 彩夏, 佐野 香織, 鶴澤 雄也, 田中 義行, 古旗 賢二

第 7 回 ユニーク会, 2020 年 9 月

論文抄録

Engineering ferromagnetism in Ni(OH)₂ nanosheets using tunable uniaxial pressure in graphene oxide/reduced graphene oxide

Yuta Shudo, Md. Saidul Islam, Hikaru Zenno, Masahiro Fukuda, Manabu Nakaya, Nurun Nahar Rabin, Yoshihiro Sekine, Leonard F. Lindoy and Shinya Hayami
Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 24233-24238 (2021).

The interlayer spaces in two dimensional (2D) layered materials such as graphene, metal oxides and metal chalcogenides can be used in a number of roles that include the trapping of gases, for ion transfer and for water purification applications. In such spaces, “inner” pressure occurs on guest species enclosed between the layers and its variation can, in principal, be used for precisely controlling particular guest properties. In this study, a mixture of two 2D materials including graphene oxide (GO) and nickel hydroxide (Ni(OH)₂), was employed to yield an anisotropic GO–Ni(OH)₂ hybrid 2D sheet. The inner pressure associated with this material was able to be tuned by reduction of the GO (to yield rGO) and this in turn was shown to affect the magnetic behaviour of Ni(OH)₂. The ferromagnetic transition temperature (T_c) for Ni(OH)₂ decreases as the interlayer distance became shorter, which is opposite to the behaviour observed for the application of hydrostatic pressure to the hybrid sheet. The uniaxial pressure affecting the interlayer of the 2D material, and generated by the reduction of GO to rGO, has the potential to not only influence the behaviour of a range of magnetic materials, but also individual properties of other types of functional materials.

Magnetism in a helicate complexes arising with the tetradentate ligand

Hitomi Ohmagari, Ryohei Akiyoshi, Miki Hasegawa, Manabu Nakaya, Yoshihiro Sekine, Leonard F. Lindoy Kaisei Tanaka, Hikaru Zenno, Yingjie Zhang, Kil Sik Min, and Shinya Hayami

Dalton Trans. **50**, 494-498 (2021).

The synthesis of $[M(\text{dimphen})(\text{NCS})_2]$ (**1**; $M = \text{Fe}^{\text{II}}$), (**2**; $M = \text{Co}^{\text{II}}$), (**3**; $M = \text{Mn}^{\text{II}}$) and $[\text{Fe}(\text{dimphen})(\text{NCSe})_2]$ (**4**), where $\text{dimphen} = [1,2\text{-bis (9-methyl-1,10-phenanthroline-2-yl)ethane}]$, are reported. The crystal packing structures of **1–3**, show intermolecular $\pi\text{--}\pi$ stacking and $\text{NCS}\cdots\text{SCN}$ interactions. The complex **1** shows ferromagnetic interaction, and the complex **2** displays single-molecular magnet behavior.

Light-induced excited spin state trapping in iron(III) complexes

Manabu Nakaya, Ryo Ohtani, Leonard F. Lindoy and Shinya Hayami
Inorg. Chem. Front., **8**, 484-498 (2021) (review).

Spin crossover in iron(II) and iron(III) complexes continues to receive much attention for the construction of molecular devices due to the presence of functionalities arising from their spin state switching behavior. Notably, some such compounds are associated with a light-induced excited spin-state trapping (LIESST) effect, which is responsible for the optical switching of their spin states. However, as opposed to iron(II) complexes, reports of iron(III) complexes that exhibit a LIESST effect are somewhat limited. This review presents an overview of the reported examples of SCO iron(III) systems that display LIESST effects.

Electro-Conductive Single-Molecule Magnet Composed of a Dysprosium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complex with Magnetoresistance

Tetsu Sato,^{*1} Brian K. Breedlove,^{*1} Masahiro Yamashita,^{*1,2} Keiichi Katoh^{*3}

(^{*1} Tohoku University, ^{*2} Nankai University, ^{*3} Josai University)

Angewandte Chemie International Edition, **60**(39), (2021) 21179–21183.

A one-dimensional (1D) arrangement of partially oxidized dysprosium(III)-phthalocyaninato double-decker complex, [DyPc₂]I_x (I = iodide; 1.93 < x < 2.26), was obtained by using electro-oxidation and chemical oxidation. The conductivity of [DyPc₂]I_x was observed at temperatures lower than the blocking temperature (*T_B*), magnetoresistance (MR) effects corresponding to a magnetic hysteresis of single-molecule magnet (SMM) were observed at 2.2 K.

Terbium(III) bis-phthalocyaninato single-molecule magnet encapsulated in a single-walled carbon nanotube

Keiichi Katoh,^{*1} Junya Sato,^{*2} Ryo Nakanishi,^{*2} Ferdous Ara,^{*3} Tadahiro Komeda,^{*3} Yuki Kuwahara,^{*4} Takeshi Saito,^{*4} Brian K. Breedlove,^{*2} Masahiro Yamashita^{*2,5} (*1 Josai University, *2 Tohoku University, *3 Institute of Multidisciplinary Research of Advanced Materials, Tohoku University, *4 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), *5 Nankai University)

Journal of Materials Chemistry C, **9**(33), (2021) 10697–10704.

A terbium(III)-phthalocyaninato double-decker single-molecule magnets (TbPc₂) were encapsulated in the single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) for the first time. The magnetic and electronic properties of the TbPc₂@SWCNT hybrids were investigated. It appears that the electron correlation between TbPc₂ and SWCNT can affect the electrotransport and electromagnetic properties. This strategy may pave the way for the construction of SMM@SWCNT hybrid materials.

Single molecular adsorption of terbium(III) bis-phthalocyaninato (TbPc₂) governed by two surface reconstructions of perovskite type SrVO₃ epitaxial ultrathin film

Hirofumi Oka,^{*1,2} Keiichi Katoh,^{*3} Yoshinori Okada,^{*1,4} Daichi Oka,^{*5} Taro Hitosugi,^{*1,6} Masahiro Yamashita,^{*1,2,4,7} Tomoteru Fukumura^{*1,2,4} (*1 Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, *2 Core Research Cluster for Materials Science, Tohoku University, *3 Josai University, *4 Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University, *5 Tohoku University, *6 Tokyo Institute of Technology, *7 Nankai University)
Chemistry Letter, **50**(8),(2021) 1489–1492.

We observed a single molecule magnet, terbium(III)-phthalocyaninato double decker molecule (TbPc₂), adsorbed on a perovskite type transition metal oxide (SrVO₃) ultrathin film by using low temperature scanning tunneling microscopy (STM). The high-resolution STM images reveal that the adatom structure of each surface reconstruction dominates the adsorption arrangement according to the proposed adsorption configurations.

Structural, magnetic and theoretical analyses of anionic and cationic phthalocyaninato-terbium(III) double-decker complexes: Magnetic relaxation via higher ligand-field sublevels enhanced by oxidation

Yoji Horii,^{*1} Marko Damjanović,^{*2} Keiichi Katoh,^{*3} Masahiro Yamashita^{*4,5}

(^{*1} Nara Women's University, ^{*2} Heidelberg University, ^{*3} Josai University, ^{*4} Tohoku University, ^{*5} Nankai University)

Dalton Transactions, **50**(28), (2021) 9719–9724.

Crystallographic and magnetic analyses have been performed on the anionic and cationic forms of terbium(III)-phthalocyaninato double-decker single molecule magnets (SMMs). The cationic form exhibits a longer magnetic relaxation time (τ) and higher activation energy of spin-flip (ΔE) than anionic one.

Second-order Phase Transition Behavior behind Polymer Glass Transition

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

DOI 10.26434/chemrxiv-66w4j-v6 (Oct 19, 2021)

Glass transition has similarity to the second-order phase transition in temperature dependent changes in entropy, non-Arrhenius viscosity, and heat capacity of glass forming materials. However, it has primarily been considered to be not phase transition. Recent single-molecule spectroscopy developments prompted re-investigating glass transition at the nanometer scale probing resolution, showing that glass transition includes phenomena similar to the second-order phase transition. They are characterized by microscopic collective polymer motion and discontinuous changes in temperature dependent relaxation times, the latter of which resembles the critical slowing down of second-order phase transitions, within a temperature window above the polymer calorimetric glass transition temperature. Simultaneous collective motion and critical slowing down occurrences disclose that the second-order phase transition hides behind polymer glass transition.

Establishment of a detection system for the invasive species *Chelydra serpentina* using environmental DNA

Ishiguro N, Jinno K, Saito T, Kato H

The common snapping turtle (*Chelydra serpentina*), designated as an invasive alien species by law in Japan, is a large freshwater turtle native to North America. Because this species is larger in body- and clutch-size than the Japanese native turtles, the impacts of predation and interspecific competition on the ecosystem are expected to be considerably large. In recent years, environmental DNA (eDNA) analytical methods that complement traditional surveys have been developed. In this study, we developed an eDNA-based detection method for *C. serpentina* and applied it to natural habitats. First, we tested our method in 1 L of water from the tank, for which a male *C. serpentina* was bred. Next, we applied this method at four sites in surveying rivers with the target species and detected the eDNA of *C. serpentina* at all the sites. These results suggest that eDNA analysis is useful for the monitoring of this species.

環境 DNA 分析にも有効なスナヤツメ隠蔽種判別法の確立

石黒 直哉, 高山 晃徳, 齊藤 達也, 金澤 光

Two cryptic lamprey species, *Lethenteron* sp. N (northern species) and *L.* sp. S (southern species), which have high genetic differentiation, exist in Japan. A rapid and reliable method of identifying mitochondrial DNA (mtDNA) from these lamprey species was designed for PCR-based genotyping of the mtDNA cytochrome *b* (CYB) region, which is also effective in environmental DNA (eDNA) analysis. Two allele-specific primers were developed for the mtDNA CYB region of each species: Let1-L and Let1-H for *L.* sp. N and Let2-L and Let2-H for *L.* sp. S. Agarose gel electrophoresis suggested that all 14 individuals collected in Saitama Prefecture were *L.* sp. N. In addition, surface water was collected from two sites of Kanabori Brook where 10 individuals of *L.* sp. N were found via survey. Using PCR-based eDNA analyses, *L.* sp. N eDNA was detected in samples from the sites, but *L.* sp. S eDNA was not.

Overexpression and purification of a toxic peptide LaIT2 from Japanese scorpion, *Liocheles australasiae*.

Maiki Tamura¹, Chiharu Tatsushiro², Eugene Hayato Morita², Shinya Ohki^{1*}

¹ Graduate School of Advanced Institute of Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and technology (JAIST), ² Department of Chemistry, Graduate School of Science, Josai University

In Japan, there are two species of scorpions, Madara scorpion (*Isometrus maculatus*) and Yaeyama scorpion (*Liocheles australasiae*), and both of them are living in Yaeyama island. It has been shown that *Liocheles australasiae* has venom including β -toxin acting on K⁺-channels (β -KTx) (Juichi et al., 2018) [1]. Interestingly, LaIT2, one of the toxins found in the venom of *Liocheles australasiae*, displays the virulence for insects but almost not for mammals. Until now, molecular mechanism of the functional specificity of LaIT2 is unknown. To clear this issue, we tried to establish the overexpression system of LaIT2 in Rosetta-gami B (DE3) pLysS, which have trxB/gor mutations to induce the disulfide bond formation. In this study, we have succeeded to overexpress the recombinant LaIT2 (rLaIT2) as a thioredoxin (Trx)-tagged protein, and established the purification protocol with Ni²⁺-NTA column chromatography, enterokinase digestion, and HPLC. We succeeded to obtain approximately 0.5 mg of rLaIT2 from the *E. coli* cells cultured in 1 L of M9 culture medium. Intramolecular disulfide bonding pattern of rLaIT2 was identified by endopeptidase fragmentation and mass spectrometry. rLaIT2 showed insecticidal activity and antimicrobial activity, and these are almost identical to those of natural LaIT2. ¹H-¹⁵N HSQC spectrum of ¹⁵N-labelled rLaIT2 indicated that the rLaIT2 has a stable conformation.

Structure and RNA Recognition Mechanism of RRM Domain in Cyanobacterial RNA Binding Protein, RbpD from *Anabaena variabilis*.

Eugene Hayato Morita^{1*}, Yuki Tanaka¹, Hidenori Hayashi², Naoki Sato³, Kyoko Furuita⁴, Naohiro Kobayashi⁵, Toshihiko Sugiki⁴, Chojiro Kojima^{4,6}

¹Josai University, ²Ehime University, ³The University of Tokyo, ⁴Osaka University,

⁵RIKEN Spring-8 Center, RIKEN, Japan, ⁶Yokohama National University

Cyanobacterium *Anabaena variabilis* strain M3 contains the *rbp* gene family consisting of eight members. These members including *rbpD* encode proteins those contain a single RNA recognition motif (RRM). Except for RbpD, other seven Rbps contain a glycine-rich domain. at their C-terminus. Low temperature induces the expression of these *rbps* other than *rbpD*.

In spite of the structural and functional diversities, amino acid sequence of RbpD and other seven rbps are quite conserved. Phylogenetic analyses also showed that the structural and functional similarities between cyanobacterial Rbps and eucaryotic glycine-rich RNA-binding proteins has resulted from convergent evolution [1].

In this study, to clear the RNA-recognition mechanism with cyanobacterial RRM, we determined the solution structure of RbpD with multidimensional NMR spectroscopy.

With the *E. coli* overexpression system, purified ¹³C/¹⁵N labelled RbpD (~ 0.2mM) was prepared [2]. For the chemical shift assignments of main chain atoms, ¹H-¹⁵N HSQC, HNCOC, HN(CA)CO, HNCACB, and CBCA(CO)NH spectra were measured. For those of side chain atoms, ¹H-¹³C HSQC (aliphatic and aromatic), HBHA(CO)NH, HCCH-TOCSY spectra were measured. Chemical shifts were mainly assigned automatically with Deep-MagRO program [3] and several complexed signals were checked and reassigned manually. With these assignments, NOE signals were collected, and solution structure of RbpD was calculated with CYANA in combination with the information of dihedral angles for main chain atoms analysed with TALOS+.

As shown in Fig.1, structure of C-terminal region behind RRM is flexible, and this result was in good coincidence with that of ¹H-¹⁵N hetero NOE measurement. Compared with the solution structure of Rbp1 from barley, size and folding topology of each secondary structure is quite similar other than helix 3 that is found only in the C-terminal of RRM from Rbp1.

In this presentation, we will discuss the structural and functional meaning of this difference.



**Fig.1 Calculated solution structure
of RbpD**

Structure and dynamics of LaIT2, a toxic peptide, from Japanese scorpion, *Liocheles australasiae*

Maiki Tamura^{1*}, Eugene Hayato Morita², Shinya Ohki¹

¹ Graduate School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, ² Department of Chemistry, Graduate School of Science, Josai University

A 59-residue peptide named LaIT2, one of the toxins from a Japanese scorpion (*Liocheles australasiae*), displays the virulence for insects but almost not for mammals. LaIT2 is known as a β -toxin acting on K^+ -channels (β -KTx) [1]. To uncover the molecular mechanism of its functional specificity, we have been working on LaIT2.

First, we established the *E. coli* overexpression system and purification methods of LaIT2 [2]. Next, the structure determination of LaIT2 was carried out. Standard two- and three-dimensional NMR spectra (^1H - ^{15}N HSQC, CBCA(CO)NH, HNCA, HNCACB, HCCH-TOCSY, ^{15}N -edited TOCSY, ^{13}C -edited NOESY and ^{15}N -edited NOESY) were measured and analysed. And structure calculation with the NMR constraints. As shown in Fig. 1 (A), the three-dimensional structure of LaIT2 is consist of the N-terminal unstructured region followed by an α - β - β motif. Interestingly, the peptide corresponding to the N-terminal half of LaIT2 is known to show some insecticidal activity. Thus, we examined the effect of TFE on this unstructured region. Large chemical shift change at the N-terminal region was observed in ^1H - ^{15}N HSQC as shown in Fig. 1(B). We also tried CD experiments and the data suggested that TFE induces an α -helical structure (Fig. 1(C)). Taken together, the unstructured N-terminal region has an ability to form helical conformation in a certain condition. In addition, T_1 , T_2 , and NOE experiments were performed to obtain the dynamics information. In this presentation, we are going to discuss biological significance of dynamic property found at the unstructured N-terminal region of LaIT2.

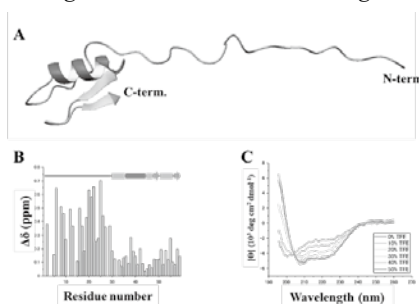


Fig. 1 (A) The solution structure of LaIT2. (B) Chemical shift change of LaIT2 with/without 10% TFE. $\Delta\delta = \sqrt{(\Delta^1\text{H})^2 + 0.3 (\Delta^{15}\text{N})^2}$. Secondary structural regions are depicted on the top. The α -helix, β -sheet and loop regions are colored red, blue and green, respectively. (C) The CD spectra of LaIT2 at various concentration of TFE.

References:

- [1] H. Juichi, R. Ando, T. Ishido, M. Miyashita, Y. Nakagawa, H. Miyagawa, *J. Pep. Sci.* 24, e3133 (2018).
- [2] M. Tamura, C. Tatsushiro, H. Morita, S. Ohki, *Protein Expr. Purif.* 182, 105835 (2021).

Annual Report

城西大学大学院物質科学専攻

第 18 巻 2022 年 3 月 発行

編集・発行 城西大学大学院理学研究科物質科学専攻

〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1

電話 049-271-7728

印刷・製本 (株) 外為印刷

〒111-0032 東京都台東区浅草 2-29-6

電話 03-3844-3855

