

一般財団法人高分子研究所は、高分子科学の研究を奨励し、高分子科学の発展に寄与することを目的として、高分子科学に関する研究、高分子の基礎並びに応用に関する研究会の開催等の事業を行っている。平成28年度には以下の事業を計画している。

(1) 当研究所研究員による高分子研究の実施

研究員（研究グループ代表者）

青島貞人	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
鬼塚清孝	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
山口浩靖	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
井上正志	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
橋爪章仁	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
今田勝巳	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
佐藤尚弘	大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻教授
北山辰樹	大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻教授
宇山 浩	大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻教授
中川敦史	大阪大学大学院蛋白質研究所教授
後藤祐児	大阪大学大学院蛋白質研究所教授
栗栖源嗣	大阪大学大学院蛋白質研究所教授

(各グループ研究計画は次項以降に記載)

(2) 自然共生高分子セミナーの開催 随時（年10回程度）

世界中から最先端の研究を行っている高分子研究者を迎え、講演。一般にも公開しており、参加費無料で聴講することができる。

(3) 第21回産学高分子研究会の開催 平成28年6月（予定）

産業界から高分子研究所の最先端のお話を聴くと同時に、大学の研究者からも最近の研究について講演し、お互いにディスカッションをする。一般にも公開している。

(4) 講演会の開催 平成29年3月（予定）

大学の研究者から、最新の研究について講演。産学間で議論する。一般にも公開している。

(1) ビニル付加・開環同時カチオン共重合系の開発

(阪大院理) 青島 貞人、金澤 有紘

【目的・計画】 ビニルモノマーと環状モノマーは、それぞれ付加重合・開環重合によりポリマーを生成するが、これらの共重合は生長種の性質が異なるため一般に難しい。一方、我々は最近、三員環エーテルであるオキシランの置換基を設計し、適切な開始剤系を用いることで、ビニルエーテルとのビニル付加・開環同時カチオン共重合が進行することを見出した。そこで今年度は、制御共重合系の設計、さまざまな置換基を有するオキシランを用いた共重合、カチオン機構以外の開環重合系とビニル重合を組み合わせた共重合系の設計を検討する。すなわち、適切なドーマント種の設計に基づく長寿命生長種の生成、およびオキシランの置換基が共重合性・交差生長反応の頻度に及ぼす効果を検討する。また、カチオン機構以外としては、金属触媒を用いた配位機構による環状エステルの開環重合をビニルモノマーの制御カチオン重合と組み合わせた特異な共重合系を開発する。

(2) 有機金属錯体を用いた新規重合反応の開発とその機能化

(阪大院理) 鬼塚清孝、岡村高明、神林直哉

【目的】 近年、新しい機能発現を期待した新規高分子マテリアルの創成とそれを可能にする高分子合成法の開発が盛んに行われてきた。一方、高分子合成において有機金属錯体は独自の重合触媒活性を示すことから様々なモノマーを用いた重合を可能とし、配位子や反応条件を工夫することで高分子の主鎖構造を厳密に制御した精密重合へも展開されている。本研究では、有機金属錯体を用

いた新規重合反応の開発及び、得られた高分子の機能化を行うことで新規機能性高分子合成反応の確立を目的としている。

【計画】我々は、独自開発した面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を用いた不斉重合反応により主鎖の不斉炭素が厳密に制御された光学活性高分子の合成に成功している。次年度は、これらの高分子合成を土台として高分子の置換基修飾及び変換を行うことで光学活性高分子の機能化を試みる。また、当研究室では以前に、錯体反応においてパラジウム-炭素結合に対してイソシアニドとアセチレンの連続挿入反応について報告している。これらの研究を重合反応へ発展させ、イソシアニドとアセチレンが連続的に挿入する交互共重合反応の開発に取り組む。

(3) 分子認識を介した機能性触媒・ソフトマテリアルの創製

(超分子機能化学研究室) 山口浩靖・高島義徳

【目的】生体系では、DNAにおける相補的な核酸塩基対形成や酵素による基質認識、抗原-抗体反応など、分子認識が重要な役割を果たしている。本研究では、分子認識を介して特定の分子間で複合体を形成させたり、材料中の構成ユニットを自己組織化させたりすることで、特異な化学反応を起こす、または外部刺激に応じて変形・機能するような新しい材料を創製する。

【計画】ターゲット分子（ゲスト分子）を認識するホスト分子として、モノクローナル抗体やシクロデキストリンを用いる。キラル化合物やキラル配位子を有する遷移金属錯体に結合するモノクローナル抗体を作製し、一方の光学異性体を選択的に結合・分離すると同時に、化学反応を立体特異的に制御できる触媒システムを設計する。また、シクロデキストリンと対応するゲスト分子との

特異的な相互作用により形成される可逆的な結合を利用して超分子ソフトマテリアルを合成する。高分子内部でのシクロデキストリンの可逆的な結合挙動の解析と、それによって生み出される引っ張り特性などについて調べる。

(4) マイクロゲルを利用した新規ゲル材料の開発

(阪大院理) 井上正志、浦川 理, 方島拓弥

【目的】高分子ゲルは、高い生体親和性を有し、また網目中に物質を担持・徐放する性質を示すため、インジェクタブルハイドロゲルなどの低侵襲な医用構造材料への応用が期待されている。しかし従来のインジェクタブルゲルでは、プレゲル溶液のレオロジー特性の制御が難しく、プレゲル溶液の患部からの流出や成形不良などの課題があった。

【計画】本研究では、プレゲル溶液にマイクロゲル分散系を導入したマイクロゲル架橋システム (MGCS) を提案する。MGCS の持つ塑性的性質を用いれば、プレゲル溶液の液だれや成形性の改善が期待できる。MGCS のゲル化後の力学物性および膨潤挙動について、構造パラメーターとの相関について明らかにする。

(5) 精密高分子を利用した高分子性の理解と高性能高分子の創製

(阪大院理) 橋爪 章仁

【目的】高分子はわれわれの周りに多く存在し、われわれの生活を豊かなものになっている。また、高分子はわれわれの体を形づくる主要な物質で、生命活動の根幹を担っている。このように高分子が重要な役割を担っている理由を詳細

に解明することを目的とし、われわれは精密高分子を用いて高分子の本質（高分子性）の理解を目指している。また、高分子性を利用した高性能高分子の開発も目指している。最近、われわれは3-アジド-1-プロピン誘導体の銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加重合を用いて、高分子主鎖中に高密度のトリアゾール環を有する新規高分子を開発してきた。この知見に基づき、平成28年度は、3-アジド-1-プロピン誘導体の銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加重合による高性能高分子の開発を目指す。

【計画】銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加は、さまざまな官能基の存在下においても効率的に進行することが知られている。この反応を用いて種々の官能基を有するモノマーを逐次的に連結させることにより、モノマー連鎖が厳密に規定された精密高分子の開発を目指す。また、高分子主鎖中に高密度のトリアゾール環を有する高分子は新たな機能を有することが期待される。平成28年度は、特に、蛍光性または会合性を有する高分子の開発を行う。

(6) III型蛋白質分泌における輸送順序決定機構

(阪大院理) 今田勝巳、金子文俊、川口辰也

【目的】Ⅲ型蛋白質分泌装置は、細菌が菌体内で合成した蛋白質を菌体外へ分泌する際に働く超分子複合体で、細菌のべん毛形成やヒトや動物に感染する際にはたらく。基質蛋白質を決まった順序で細胞外へ輸送する機能を持つが、基質分子の認識と秩序だった輸送の機構は不明である。そこで、外部条件を操作可能なⅢ型輸送測定系を用い、輸送順序を決めるしくみの解明を行う。また、輸送系を構成する蛋白質の構造解析を行い、選択的輸送の分子機構の解明を目指す。

【計画】我々は、細菌の内と外を反転させた膜小胞を用い、外の物質を小胞内部へ輸送する系を構築した。この系を用いて、外部に加える輸送基質を変化させた時に小胞内に取り込まれる蛋白質を測定し、輸送順序を規定する要因を探る。また、輸送シャペロン等の輸送を制御すると考えられる蛋白質の構造解析

を行い、輸送制御の分子機構を探る。

(7) ポリイオンコンプレックスミセルの構造特性化

(阪大院理) 佐藤尚弘、寺尾 憲

【目的】水溶液中で形成する高分子ミセルを、ナノキャリアやナノリアクタなどに利用しようという試みが盛んに行われている。その中で、水溶液中でポリイオンコンプレックスを形成するポリカチオンとポリアニオンを片方のブロック鎖とし、中性で水溶性の高分子鎖をもう片方のブロック鎖とする2種類のブロック共重合体混合物が形成するミセルは、現在 DDS に最も利用されている。本研究では、様々な条件下で形成されるこのポリイオンコンプレックスミセルの構造特性化を目的とする。

【計画】あるカチオン性-中性ブロック共重合体とアニオン性-中性ブロック共重合体の混合物が、水溶液中様々な添加塩濃度およびブロック共重合体混合比において形成されるポリイオンコンプレックスミセルの構造を、主として小角 X 線散乱を用いて調べる。ブロック共重合体のブロック鎖長比としては、ベシクルが形成しやすい、イオン性ブロック鎖が中性ブロック鎖よりも十分長い場合について調べる。また、ミセル化を一種の相分離と見なして、ポリイオンコンプレックスミセルの形成機構を考察する。

(8) アニオン重合における停止反応の制御に関する研究

(基礎工学研究科) 北山辰樹・西浦崇文

【目的】 アニオン重合の制御に関する研究はリビング重合を中心に高度な発展を遂げ、開始反応ならびに成長反応における副反応の排除によって生成ポリマーの構造を精密に制御することを可能にしてきた。一方、リビングポリマーの特性を生かしてポリマー末端に新たな官能基を導入する停止反応の開発も重要な課題である。本研究では、アクリル系モノマーの立体特異性リビングアニオン重合における効率的な停止反応の開発による末端反応性立体規則性ポリマーの合成を目指す。また、停止剤存在下のリビング重合にも挑戦する。

【計画】 α -ハロメチルアクリル酸エステルはメタクリル酸メチル (MMA) のアニオン重合の停止剤として作用し、ポリマーアニオンと高効率で $S_N 2'$ 型の付加脱離反応を起こして末端に C=C 二重結合を有する立体規則性 PMMA を与える。本計画では、停止剤の反応性を損なうことなく、同時に MMA の成長反応を阻害しない程度に反応性を抑制した停止剤を設計し、停止剤をアニオン重合の開始段階から共存する条件でのリビング重合に挑戦する。これにより、開始、成長停止の三段階を one-pot で実施できる新しいリビング重合系を構築する。

(9) 相分離を利用した機能性モノリスの開発

(阪大院工) 宇山 浩、辻本 敬、長谷川 麗

【目的】 三次元ネットワークの骨格とその空隙（貫通孔）が一体となったモノリスが次世代型多孔材料として注目され、高機能材料へ応用されている。本研究はポリアクリロニトリル (PAN) モノリスとバクテリアセルロース (BC) の複合化、及び焼成・賦活化による機能性多孔質炭素材料への変換と電極材料への応用を目的とする。

【計画】 本年度は BC ハイドロゲルの溶媒置換能に着目し、BC ハイドロゲルの

媒体を有機溶媒に置換し、続いて PAN 溶液の相分離を誘起することで BC ファイバーと PAN モノリス骨格が三次元に絡み合った複合モノリスを得る。続いて、複合モノリスを焼成・賦活化することでユニークな構造の炭素モノリスに変換する。この多孔質炭素の電気化学的性質を評価することで電極材料としての可能性を検証する。

(10) 巨大な生体超分子複合体の原子構造決定に関する研究

(阪大蛋白研) 中川敦史、鈴木守、山下栄樹

【目的】 X線結晶構造解析は、蛋白質などの生体高分子やウイルスなどの巨大な生体超分子複合体の構造解析のための強力な手法である。SPring-8 の蛋白研ビームライン (BL44XU) の高度化とビームラインを利用した技術開発を行い、その成果を利用して、蛋白質や生体超分子複合体の構造生物学研究を進める。さらに、X線自由電子レーザーを利用してウイルスの構造解析を目指したコヒーレント X線回折イメージング法の開発を行う。

【計画】 イネ萎縮ウイルス (RDV) とその関連蛋白質、分子量 10 億のクロレラウイルス、薬剤排出蛋白質複合体などを対象に、生体超分子複合体の構造解析を X線結晶構造解析法や X線自由電子レーザーを用いた単粒子解析法を用いて行う。また、その目的を達成するために、SPring-8 の蛋白研ビームライン (BL44XU) の高度化とビームラインを利用した技術開発や X線単粒子解析法の開発を進める。

(11) 蛋白質のフォールディングとミスフォールディング

(蛋白質研究所) 後藤祐児、Lee, Young-Ho、宗 正智

【目的】蛋白質はアミノ酸が連なった鎖状の高分子であり、基本的には水に難溶性である。進化の過程で、コンパクトな立体構造にフォールディングして溶解性を高めると共に特異的な機能を獲得することによって、蛋白質は生体の機能物質となった。他方、難溶性をもたらす相互作用が分子間で起きたときには蛋白質は凝集し析出する。蛋白質の凝集物の中でもアミロイド線維は、アルツハイマー病をはじめとする様々な病気に関わる。アミロイド線維は、変性蛋白質の引き起こす結晶性の凝集ではないかと考えられる。本研究では、高分子鎖の凝集や相転移の視点から、アミロイド線維の形成機構を明らかにする。

【計画】前年度に引き続き、蛋白質のフォールディングとミスフォールディング反応を、物理化学的手法を用いて研究する。透析アミロイドーシスの原因となる β 2ミクログロブリン、アルツハイマー病に関わるアミロイド β ペプチド、パーキンソン病に関わる α シヌクレイン、モデル蛋白質としてニワトリ卵白リゾチームなどを材料として、アミロイド線維や不定形凝集を区別して、それらの形成機構を研究する。熱量計、蛍光顕微鏡、NMR、超音波照射などを駆使して、原因蛋白質の溶解度や過飽和、相転移に焦点を当てて、変性蛋白質の凝集反応の原理の解明を目指す。

(12) ダイニンストーク領域の微小管結合に伴う構造変化

(阪大蛋白研) 栗栖源嗣、田中秀明

【目的】ダイニンはATP 依存的に微小管上を滑り運動するモーター蛋白質で、重鎖・中間鎖・軽鎖から構成される 1000kDa を超える生体超分子複合体である。鞭毛運動や繊毛運動、さらに蛋白質輸送や染色体分離運動を担うモーター蛋白質で、その生物学的重要性は極めて高い。我々は、微小管と結合・解離をするダイニンモーターの構造領域に着目し、微小管結合に伴う構造変化を研究する。

【計画】微小管結合領域を含むダイニンストーク領域を組換え体として発現・精製し、ジスルフィド結合を導入することで微小管親和性の高い試料を調製する。タンパク質濃度を変化させながら共沈実験や X 線小角散乱測定、さらに ^{13}C -Met ラベル体を用いた NMR 測定を行い、立体構造の変化を捉える。単結晶構造と比較検討し、ダイニンストーク領域の活性発現モデルを提案する。