

(1) 制御カチオン重合が困難な系における高分子精密合成法の検討

(阪大院理) 青島 貞人、金澤 有紘

「目的」

当研究室ではこれまで、多様な特徴を有するリビングカチオン重合系を開拓し、さらにそれらを用いて新しい機能性ポリマーを合成してきた。平成30年度は、従来の系ではカチオン単独重合が困難であったモノマーの共重合、シークエンス制御された含イオン液体ポリマーの精密合成とその機能などを検討した。たとえば、(1) 単独重合が困難な環状モノマー、ジオキソラノンの二元・三元共重合、(2) フタルアルデヒドの制御・交互重合、かさ高いモノマーとの共重合、(3) 水中で UCST 型温度応答物理ゲル化、有機溶媒中で LCST 型温度応答性を有する含イオン液体ブロックないし交互ポリマーの精密合成を検討した。

「結果と考察」

- (1) 乳酸などの α -ヒドロキシ酸とアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物から環状化合物のジオキソラノン合成し、新しいカチオン共重合の可能性を検討した。ジオキソラノンは、単独ないしビニル化合物との共重合は進まなかったが、最適条件下では、オキシランとの二元共重合やオキシラン・ビニルエーテルとの三元共重合が進行することがわかった。また生成ポリマーは選択的な分解性を示した (文献1)。
- (2) 二官能性芳香族アルデヒドの *o*-フタルアルデヒドと種々のモノマーとのカチオン共重合を検討したところ、選択的に分子内閉環反応を経由して共重合が進行した。また、最適条件では制御共重合ないし交互共重合することがわかった。一方この特異的な活性種は、従来単独重合しないことが知られているかさ高いモノマー (β -二置換ビニルエーテルやジフェニルエチレン) との共重合も引き起こすことが明らかになった。
- (3) 含イオン液体ブロックないし交互共重合体の精密合成を、リビングカチオン重合を用いて検討した。その結果、前者からは極めて低濃度 (0.2wt%)、水中で UCST 型温度応答物理ゲル化を示すポリマーが (文献2)、後者からは有機溶媒中で LCST 型温度応答性を示すポリマーが得られた。

「文献」

1. Hyou, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 128–133.
2. Yokota, D.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 5080–5085.

(2) イソシアニドと不飽和炭化水素の新規環化共重合反応の開発

(阪大院理) 鬼塚 清孝、岡村 高明、神林 直哉

「目的」

近年、新しい機能性高分子の開発を目指して、様々な高分子が創成されると共に数多くの高分子合成反応が開発されている。有機金属錯体は高分子合成の触媒として重要な働きをしてきた。有機金属錯体の代表的な反応基質の一つであるイソシアニドは、容易に金属-炭素結合間に連続挿入して高分子を与えることが知られており、多種多様なポリイソシアニドが合成されている。しかし、過去の研究はイソシアニドの単独重合に限定され、多種モノマーとの共重合反応は知られていなかった。そこで本研究では、イソシアニドの近傍に不飽和炭化水素が位置するモノマーを分子設計し、イソシアニドと不飽和炭化水素の連続的な挿入が効率的に起こるように反応系をデザインして、イソシアニドと不飽和炭化水素の新規環化共重合反応の開発を目指して研究を行った。

「結果と考察」

オルト位に不飽和炭化水素部位を有するアリールイソシアニドモノマーを設計し、イソシアニドと不飽和炭化水素の交互挿入反応に基づく新規環化共重合反応について検討した。まず、オルト位にアルキニル基を有するイソシアニドモノマーを合成し、有機パラジウム錯体との反応を検討した結果、トリフェニルホスフィンを配位子とするパラジウム錯体を用いると、イソシアニドとアルキンの連続挿入が速やかに進行し、67%の割合でイソシアニドとアルキンの連続的な分子内交互挿入反応によって高分子($M_n=5,600$, $M_w/M_n=2.0$) が得られることが分かった。しかしこの場合には、同時にイソシアニドの単独重合が進行するため、共重合反応を完全に制御できなかった。

そこで、アルキンよりも高活性なアレンに注目し、アルキニル基の代わりにアレニル基を有するアリールイソシアニドモノマーを設計し、同様に重合反応について検討したところ、速やかに連続挿入反応が進行して高分子 ($M_n=15,000$, $M_w/M_n=1.4$) が得られることが分かった。種々のスペクトル測定の結果、得られた高分子では、イソシアニドとアレンの交互挿入反応によってキノリレンメチレン骨格が定量的に形成されていることが明らかになり、イソシアニドの単独重合を抑制して、不飽和炭化水素との完全な交互挿入に基づく新規環化共重合反応を開発することに成功した。

「文献」

Kanbayashi, N.; Ikegami, J.; Kataoka, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K., *Macromolecules* **2018**, *51*, 6092-6098

(3) 分子認識に基づく機能性超分子材料・システムの創製

(超分子機能化学研究室) 山口浩靖・高島義徳(-H30.5)・小林裕一郎(H31.1-)

【目的】

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、材料構成ユニットを複数の相互作用により特異的に自己組織化させたりすることで、特異な反応場やネットワーク構造形成ユニットとなる超分子錯体(1)や超分子材料(2)を創製する。

【結果と考察】

(1) これまでにビナフチル化合物の光学異性体(R体とS体)または両者のラセミ体をマウスに免疫することで、それぞれの光学異性体に対して特異的に結合するモノクローナル抗体を単離することに成功している。これらの抗体は、ビナフチル骨格を有するリン酸系有機分子触媒や1,1-ビ-2-ナフトールの軸不斉をも認識することがわかった。さらに、1,1-ビ-イソキノリンを配位子とする銅錯体とも結合する。この銅錯体と抗体との複合体存在下、フリーデル・クラフツアルキル化反応を行った。銅錯体単独ではラセミ体の生成物が得られたのに対し、抗体存在下では高いエナンチオ過剰率で反応が進行した。特に結合部位に取り込まれた銅錯体では完全な不斉選択性をもって生成物を与えることがわかった。軸不斉認識抗体を第二配位圏として利用することにより、金属錯体のみの系よりも収率が向上し、不斉が誘起できる触媒反応を実現することに成功した。

(2) 高分子材料の架橋ユニットとして電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)との相互作用に注目した。両者からなる電荷移動錯体(CT錯体)の可逆的な結合・解離を利用すれば色調変調や自己修復のような機能発現が期待される。本研究では、Dにピレンを、Aとしてトリニトロベンゼン誘導体を用い、これらのユニットを高分子側鎖に導入することで高分子鎖が物理的に架橋されるシステムを設計した。DとAを同一の高分子鎖に有するランダムコポリマー中のDとAの導入率の増加に伴い、弾性率が上昇することが明らかになった。弾性率の上昇には、高分子鎖間でのCT錯体形成が寄与していると考えられる。また、このDとAのコポリマーを加熱-放冷処理すると、応力・歪みともに上昇し、強度と靱性が向上することを見出した。この高分子材料は、加熱-放冷処理によって破断エネルギーが上昇し、物理的強度が向上することがわかった。

【参考文献】

- (1) 山口浩靖, 原田明 *高分子* **2018**, 67, 398-399.
- (2) Itano, M.; Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Harada, A.; Yamaguchi H. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3809-3812.

(4) 半屈曲性高分子の粘弾性と複屈折

(阪大院理) 井上正志、浦川 理

「目的」

鎖長 L が持続長と同程度の半屈曲性高分子は、ライオトロピック液晶性を示す。相転移濃度近傍の等方相では、からみ合い点間長が、持続長より小さくなる緻密からみ合い系となり、セグメントの配向緩和モードに加えて、曲げと伸長モードが粘弾性に寄与すると考えられる。緻密からみ合い系を実験的に創出し、そのダイナミクスを理解することを目的とする。

「結果と考察」

セルローストリスカルバメート CTC をモデル高分子とし、粘弾性測定に適したリン酸トリクレジル TCP を溶媒として、粘弾性測定に加えて複屈折測定を実施した。この溶液系での持続長は、寺尾らによって 10nm と決定されている¹⁾。

希薄溶液では、屈曲性高分子系でみられるセグメントの配向緩和モードに加え、顕著なセグメントの内部モードが観測され、伸長モードに対応づけることができた。伸長モードの観測が可能になったのは、セグメントサイズが大きく溶媒の緩和モードと分離して観測できたためである。また、濃度を増加させるとからみ合いが観測された。さらに高濃度域では、からみ合い点間長が、持続長より短くなる緻密からみ合い系を実現することができた。緻密からみ合い系のゴム状平坦領域では応力光学則が成立しないことから、配向緩和モードに加えて曲げモードが応力に寄与していることが明らかになった。複屈折と粘弾性の同時測定により両者の定量的分離を行ったところ、配向緩和モードはレプテーション運動で、曲げモードは束縛解放運動で記述できることが明らかになった。曲げモードは、セグメントの内部モードに相当すると考えると、局所的な束縛解放運動の影響を強くうけることが説明できる²⁾。上記の成果は、セルロースナノファイバーなどの微細繊維のレオロジーの研究のためにも、基礎的知見を与えることが期待できる。

「文献」

- 1) Jiang X, Sato T, Terao K, *Polym. Bull.* **75**, 1265 (2018)
- 2) Okada Y, Goto Y, Tanaka R, Katashima T, Jiang X, Terao K, Sato T, Inoue T, *Macromolecules* **51**, 9626 (2018)

(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・香門 悠里

「目的」

われわれは、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、独自に設計、合成した精密高分子を用いて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。特に、われわれは、クリックケミストリーの中心的な反応である銅 (I) 触媒アジドアルキン環化付加 (CuAAC) に着目し、アジドとアルキンを有するポリマーから高密度トリアゾールポリマーの合成を行っている。平成 30 年度は、種々の置換基の導入が可能なアジドとアルキンを有する新規モノマーを設計・合成し、CuAAC による段階的なオリゴマー合成と重合について調査し、得られたポリマーの特性を調査した。

「結果と考察」

ブチルアミンを出発原料として、ベンゼンスルホンアミド骨格を有するモノマーおよびモノマー前駆体を合成した。モノマー前駆体の CuAAC によりダイマーを合成した。さらに、モノマーを CuAAC 重合することにより、重量平均分子量 1 万を超えるポリマーが得られた。先の研究で、最も単純なモノマーである 3-アジド-1-プロピンから得られた高密度トリアゾールポリマーはすべての汎用溶媒に不溶であったが、今回得られたポリマーは、ベンゼンスルホンアミド骨格のために、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミドなどの極性溶媒やクロロホルムなどのハロゲン化溶媒に可溶であった。パルス磁場勾配 NMR による拡散係数の評価から、得られたポリマーは THF 中でコンパクトな形態をとっていることがわかった。さらに、ポリマーは蛍光性で、ポリマーとダイマーとの蛍光スペクトルの比較から、モノマー単位に基づく蛍光であることがわかった。出発原料のアミンを変更することにより、種々の置換基を有する精密高分子の合成へと展開できる。

「文献」

1) Harada, T.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Mater. Today Commun.* **2018**, *17*, 229-237.

(6) べん毛モーターの回転負荷センサー蛋白質の構造解析

(阪大院理) 今田勝巳、金子文俊、川口辰也

【目的】

細菌べん毛モーターは、固定子ユニット中をイオンが通過する際に生じる固定子と回転子の相互作用により回転する。最近、べん毛モーターには、回転負荷に応じてトルクを調節するしくみの存在し、固定子ユニットに付随する蛋白質である FliL が関係することが明らかになった。また、モーターにかかる負荷によって周囲の環境を感知しバイオフィーム形成を開始するなど、べん毛モーターが粘性環境や表面環境を感知するメカノセンサーとして働くことも分かってきた。そこで今年度は、メカノセンシングに重要と考えられる FliL の構造解析に取り組んだ。

【結果と考察】

海洋性細菌 *Vibrio alginolyticus* の FliL は C 末側に機能ドメイン (FliLc) を持ち、N 末側の 1 本の膜貫通ヘリックスで細胞膜にアンカーされている。我々は、FliLc を発現・精製・結晶化し、構造を解明した。その結果、FliLc は結晶中で中央に固定子複合体を収容できる大きさの穴を持つリング状の 10 量体を形成することを見出した。そこで、構造に基づいた変異実験を行い、FliL リングが膜蛋白質である固定子と複合体を形成して一緒にべん毛モーターに組み込まれること、また FliL リング内壁が固定子と相互作用して固定子の活性を制御することがわかった。また、FliL は哺乳類の神経細胞や赤血球の中などにも存在するストマチン様蛋白質と共通の構造を持つことが明らかになった (図 2)。ストマチン様蛋白質は細胞膜上で機械刺激や酸刺激などのさまざまな情報を受け取り、多様な膜蛋白質の働きを制御することが知られているが、そのメカニズムはわかっていない。今回、FliL が新しいストマチン様蛋白質であることを発見し、ストマチン様蛋白質が膜蛋白質を制御する具体的な分子機構を初めて提唱できた。

1. Structure of *Vibrio* FliL, a New Stomatol-like Protein That Assists the Bacterial Flagellar Motor Function. Takekawa N, Isumi M, Terashima H, Zhu S, Nishino Y, Sakuma M, Kojima S, Homma M, Imda K. *MBio*. 2019, 10: 590-598.

(7) 多糖誘導体の溶液中での分子形態とキラル分離挙動

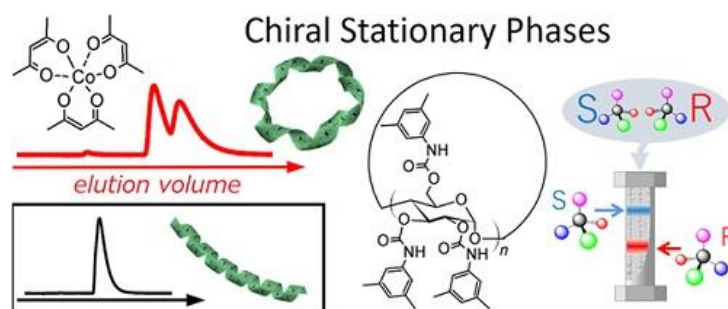
(阪大院理) 佐藤尚弘、寺尾 憲

「目的」

多糖誘導体の一つであるアミローストリス(3,5-ジメチルフェニルカルバメート) (ADMPC) は光学異性体分離カラムの担体として広く用いられている。この光学異性体分離カラムの性能は、基材であるシリカへの多糖誘導体の固定化方法に強く依存することが知られているが、その理由については必ずしも明らかになっていない。最近我々は、環状アミロースから環状の ADMPC (cADMPC) を合成し、その溶液中における分子形態を精密に調査した。その結果、cADMPC は ADMPC よりも局所的に引き伸ばされらせん構造を持つこと、そして環状鎖の剛直性が ADMPC より低いことを見出した¹。そこで本研究では ADMPC 及び cADMPC を用いてキラルカラムを作製して光学異性体の分離能を詳細に調べ、多糖誘導体の局所分子形態との相関を明らかにすることを試みた²。

「結果と考察」

物理吸着法により作製された環状鎖キラルカラムは線状鎖 (ADMPC) のものとはかなり異なる性能を持ち、ラセミ化合物によって環状鎖カラムでのみ分離が可能なもの、そして線状鎖でのみ分離されるものの双方が見出された。この結果は ADMPC の局所らせん構造の違いがキラル分離能に影響を与えていることを強く支持する。さらに、ADMPC を多点でシリカ粒子に化学結合させたキラルカラムは環状鎖由来のものに近い分離能をもつこともわかった。この多点結合により、ADMPC 鎖の局所構造が環状鎖に近くなるためと考えられる。



「文献」

- (1) A. Ryoki et al. *Macromolecules*, **50**, 4000-4006 (2017).
- (2) A. Ryoki et al., *J. Chromatogr. A*, in press (DOI: 10.1016/j.chroma.2019.04.019).

(8) ナノセルロースを基盤とする機能材料の開発

(阪大院工) 宇山 浩、麻生隆彬、辻本 敬

「目的」

酢酸菌が産出するバクテリアセルロース (BC) はハイドロゲルとして得られる。BC ゲルは面方向においてはナノファイバーのネットワーク構造を有するが、厚み方向にはミクロンサイズの層状構造をもつという異方性を有している。本研究ではこの特異な構造を活かした機能材料として、温度応答性ポリマーとの複合化による異方な膨潤-収縮挙動を有する材料の開発を目的とする。

「結果と考察」

温度応答性高分子ゲルである poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)ゲルとナノファイバーの積層構造体である BC ペリクルとの複合ゲルを作製した。NIPAAm モノマー、架橋剤として N,N-methylenebis(acrylamide)を溶解した水溶液に MDI-BC を含浸し、開始剤を加え、MDI-BC 存在下で PNIPAAm ゲルを作製した (MDI-BC/PNIPAAm ゲル)。BC 単独ではナノファイバーが観察され、側面からの観察においては BC ペリクルに特有の積層構造が認められた。しかし、MDI で修飾せずに作製した BC/PNIPAAm ゲルは、積層構造が観察されなかった。PNIPAAm ゲルの作製過程でナノファイバーのネットワーク構造が崩壊したものと考えられる。一方、MDI-BC/PNIPAAm ゲルでは、積層構造が維持されていたことから MDI 架橋により BC の積層構造が安定化されていることが示唆された。

圧縮試験により機械強度を評価した。PNIPAAm ゲルの圧縮破断応力は 20kPa であったのに対して、MDI-BC/PNIPAAm ゲルは最大で 840 kPa の破断応力を示した。一般的な化学架橋ハイドロゲルの機械強度は著しく低く、これがゲルの応用展開の大きな妨げになっている。しかし、PNIPAAm ゲルを BC のネットワークによって補強することで、著しく高強度化できることがわかった。PNIPAAm の LCST を境にして 20°C から 55°C の水中における平衡膨潤率を測定したところ、いずれのゲルも約 32°C 付近を境にして不連続的に含水率が低下したことから、MDI-BC の複合化は PNIPAAm ゲルの平衡膨潤率に影響を与えないことがわかった。しかし、MDI-BC を複合化することによる温度応答速度への効果は顕著であり、MDI-BC/PNIPAAm はきわめて迅速な応答速度を示した。MDI-BC/PNIPAAm ゲルは収縮速度が迅速であったことから、MDI-BC との複合化により、すなわち親水性 BC ナノファイバーの存在により PNIPAAm ゲルのスキン層形成が抑制されたと考えられる。

(9) 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、東浦彰史

[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。また、クライオ電子顕微鏡を利用した構造解析を進める。

「結果と考察」

SPring-8 の蛋白研ビームライン SPring-8 の蛋白研ビームラインに関しては、巨大な生体超分子複合体や不安定な膜蛋白質結晶からの、より高精度な回折強度データ収集を目指して開発を進めている。H29年度に購入した大面積光子検出型二次元検出器の立ち上げを行い、H30年度当初より運用を開始した。これにより、微弱な回折データの精度改善と10倍程度のデータ収集の高効率化が行われた。異常分散データの高精度なデータ収集などを可能とする多軸ゴニオメータの導入に関してはオフラインでの動作チェックを行い、実装にあたっての改良を進めている。

イネ萎縮ウイルス (RDV) の二重殻構造は、最初に P3 タンパク質 120 個が会合して内殻構造を形成した後、外殻構成タンパク質 P8 三量体が内殻表面に結合して形成される。X線結晶構造解析に明らかになった二重殻構造に基づくサブユニット間相互作用の情報から、最初に P8 タンパク質三量体がキャプシドの正二十面体対称の3回軸上に最初に結合し、次に P8-内殻間および P8-P8 間の相互作用を使って外殻構造が形成されるモデルが提案されていた (Nakagawa *et al.*, *Structure*, 2003)。このモデルを証明するために、P8 タンパク質に GFP (Green Fluorescence Protein) を融合させ、P8 三量体同士の相互作用を妨げるタンパク質を発現し、内殻キャプシドとの結合実験を行い、正二十面体の3回軸上のみに P8 タンパク質三量体が結合した粒子が得られたことを、クライオ電子顕微鏡により確認した。このことから、P8 三量体は、まず内殻の3回軸上に結合し、その後、主として P8 同士の相互作用により会合していくことで、外殻構造が形成されることを証明した (Nakamichi *et al.*, *Structure*, 2018)。

2014年に報告した電位依存性プロトンチャンネル VSOP/Hv1 の構造は、揺らぎが大き

く側鎖を含めた詳細な原子構造を得るには至っていない (Takeshita *et al.*, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 2014)。この構造から、細胞外領域に静止状態を安定化する亜鉛イオンを確認していたが、詳細な配位構造を明らかにすることはできなかった。そこで、全反射赤外分光法により亜鉛の配位構造を推定し、計算シミュレーションと一致する事を示した。これにより、VSOP/Hv1 の静止状態を安定化する亜鉛の配位構造を明らかにした (Iwaki *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2018)。

コヒーレントX線回折イメージング法の開発については、H29年度に引き続いて、アメリカ・スタンフォードSLAC国立加速器研究所のX線自由電子レーザー施設LCLSにおいて得られた膨大な量のRDVのスペックルデータから構造解析に利用できるデータの選別を進めた。

「文献」

Nakamichi, Y.; Miyazaki, N.; Tsutsumi, K.; Higashiura, A.; Narita, H.; Murata, K.; Nakagawa, A. An Assembly Intermediate Structure of *Rice Dwarf Virus* Reveals a Hierarchical Outer Capsid Shell Assembly Mechanism. *Structure* 2018, 27, 439-448.

Iwaki, M.; Takeshita, K.; Kondo, H. X.; Kinoshita, K.; Okamura, Y.; Takano, Y.; Nakagawa, A.; Kandori, H. Zn²⁺-Binding to the Voltage-Gated Proton Channel Hv1/VSOP. *J. Phys. Chem. B* 2018, 122, 9076-9080.

(10) 蛋白質のフォールディングとミスフォールディング

(阪大・蛋白研) 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、蛋白質は変性すると、しばしば凝集する。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。本研究では継続して、物理化学的な視点から、アミロイド線維の形成機構、さらには蛋白質凝集の生理的な意義を明らかにすることを目指した。

[結果と考察]

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した。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、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した。

(1) β 2ミクログロブリンの構造状態の相図：酸性 pH における β 2ミクログロブリンの温度や塩濃度に依存した構造相図を作成した。 β 2ミクログロブリンは高温、高塩濃度の条件下でアミロイド線維とアモルファス凝集を競争的に形成する。アミロイド線維の形成はラグ時間を経て起きるが、アモルファス凝集にはラグ時間がない。このため、アミロイド線維の蓄積は昇温速度に依存する。蛋白質凝集のより包括的な理解が可能になった。

(2) オバルブミンの凝集機構：ニワトリ・オバルブミンをトリプシン分解することによりアミロイド性ペプチド pOVA を得た。pOVA を化学合成して強いアミロイド性のあることを示した。オバルブミンはセルピンファミリーの属するが、pOVA 領域の高いアミロイド性は、セルピンファミリーに一般的であった。

(2) 超音波によるアミロイド線維形成の促進：超音波を利用したアミロイド誘導装置により、ヒト脳髄液に含まれる α シヌクレインのアミロイド線維形成反応を解析した。将来の発症リスク予測に有効であることを示唆した。

[文献]

1. Adachi, M., et al. and Goto, Y. Aggregation-phase diagrams of β 2-microglobulin reveal temperature and salt effects on competitive formation of amyloids versus amorphous aggregates. **J. Biol. Chem.** 293(38) 14775-14785 (2018).
2. Noji, M., et al. and Goto, Y. Heat-induced aggregation of hen ovalbumin suggests a key factor responsible for serpin polymerization. **Biochemistry** 57(37), 5415-5426 (2018).
3. Kakuda, K., et al. and Mochizuki, H. Ultrasonication-based rapid amplification of α -synuclein aggregates in cerebrospinal fluid. **Sci. Rep.** 9(1), 6001 (2019).

(11) 光化学系 I とアンテナ複合体の解析

(阪大蛋白研) 栗栖源嗣、田中秀明

[目的]

光化学系 I (PSI) は葉緑体中に存在する巨大な膜タンパク質複合体で、アンテナタンパク質 (LHCI) に内包されたクロロフィルやカロテノイド分子が光エネルギーを吸収し、その励起エネルギーが PSI の反応中心に運ばれることで電荷分離反応が引き起こされる。電荷分離反応の結果生じた電子は PSI を介してフェレドキシン (Fd) へと伝わるのが判っているが、LHCI から PSI にエネルギーが伝搬される仕組みや、PSI から Fd に効率的に電子伝達される仕組みは判っていない。そこで本研究では、PSI とその周辺タンパク質の精密な構造解析を行うことで、PSI 周辺のエネルギー伝搬と電子伝達の分子機構の理解することを研究目的とした。

[結果と考察]

緑藻がもつ PSI-LHCI 複合体を単離・精製し、単結晶を作成して分解能 3.4 Å で X 線結晶構造解析することに成功した。PSI-LHCI 複合体はコアを構成する PSI へ 2 層に積層した LHCI が結合しており、LHCI は 7 種類の Lhca 分子 8 個 (Lhca1 が重複) から構成されていた。LHCI 分子内のクロロフィル分子の立体配向から、8 つある Lhca 分子のうち Lhca5 と Lhca7 の間にあるクロロフィルがエネルギー伝搬に重要で有ることが指摘された。次に好熱性ラン藻がもつ PSI と Fd との複合体結晶を作成し、4.2 Å で X 線結晶構造解析することも成功した¹⁾。その結果、Fd が PS I に結合した時だけ PS I の三量体が非対称に構造を変化させることを突き止めた。また、PS I の複数あるサブユニットのうち PsaF サブユニットが、Fd の結合に伴い玉突き式に構造を変化させて、Fd とは膜の反対側に結合する別の電子供与蛋白質シトクロムとの結合を調整していることが判明した¹⁾。

[文献]

1. H. Kubota-Kawai, R. Mutoh, K. Shinmura, P. Sétif, M.M. Nowaczyk, M. Rögner, T. Ikegami, H. Tanaka, G. Kurisu*, X-ray structure of an asymmetrical trimeric ferredoxin-photosystem I complex. *Nature Plants*, **4**, 218-224 (2018)