

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30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
宇山 浩	大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻教授
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23回産学高分子研究会の開催 平成30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31年3月（予定）

大学・企業の研究者から、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) 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・計画】

我々はこれまで、リビングカチオン重合やビニル付加・開環同時カチオン共重合系により、刺激応答性などの機能性を有するポリマーやビニル化合物と環状エーテルの共重合体などを合成してきた。今年度は、従来のカチオン重合では制御困難であった様々な重合系の設計法を見直し、新しい機能性材料の創製を目指す。たとえば、ジアルデヒドを用いた制御カチオン共重合による鎖状ポリマーの合成、酸による副反応が起こりやすいモノマー群の制御カチオン重合イオン液体型側鎖を含むブロックコポリマーの精密合成と低い濃度での温度応答物理ゲル化、ビニルエーテルと環状エステルのビニル付加カチオン・配位同時共重合によるグラフトコポリマーの合成、カチオン多元共重合系などを検討する。

## (2) イソシアニドを基盤とした新規精密環化重合反応の開拓

(阪大院理) 鬼塚清孝、岡村高明、神林直哉

【目的】近年、材料科学に要求される性能はますます高度化かつ多様化しており、従来型の材料改良では限界があるのが現状である。そこで、新規機能性マテリアルの創成を目指し、多種多様な高性能、高機能高分子の新規合成法の開発が求められている。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】次年度は、イソシアニドと不飽和炭化水素の分子内交互挿入を伴う重合系の開発を行う。今までに我々は、アリールイソシアニドのオルト位に不飽和炭化水素を有する基質を設計し、イソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入が効率的に進行し窒素含有ヘテロ環が合成できることを報告している。この反応を重合反応へと展開することができれば、窒素含有ヘテロ環を主鎖に含む新規の高分子が期待される。現在、萌芽的な知見としてアセチレンを不飽和炭化水素として持つ場合、有機パラジウム錯体を開始剤とすることで、交互挿入反応（アセチレン挿入率 67 %）が進行し主鎖にインドール骨格を含む高分子の合成を可能にしている。これらを発展させオレフィンやアレンなど他の不飽和炭化水素を有するモノマーについても検討を行う。

### （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

【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、特異な反応場となる超分子錯体（1）や刺激応答機能を示す超分子材料（2）を創製する。

【計画】（1）生体高分子、特にモノクローナル抗体の優れた分子認識能を利用した機能性触媒の開発を行う。遷移金属錯体とともにモノマーを取り込むことができるようなモノクローナル抗体を作製する。金属錯体－抗体複合体を用

いて、水系かつ温和な条件で立体規則性ポリマーが生成するような触媒を開発する。

(2) シクロデキストリン (CD) を導入した超分子材料を合成し、従来の高分子材料・超分子材料が実現しなかった力学物性と刺激応答機能を有する生体適合性材料を創製する。機能創製の要所となる材料内部での分子の動的な会合挙動と力学物性・応答機能との関係を解明する。高分子鎖間の架橋部位に、可逆的な結合、可動性ユニット、[c2]Daisy chain型構造ユニットを導入する。これらの架橋形式は従来の高分子材料・バイオマテリアルには無い機能を生み出すことが期待される。

#### (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、片島拓弥

【目的】鎖長  $L$  が持続長  $L_p$  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  $L_c$  が、 $L_p$  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。

【計画】セルローストリスカルバメートをモデル高分子とし、粘弾性測定に加えて複屈折測定を実施し、配向緩和、曲げ、伸長モードの定量的分離を行い、そのダイナミクスを明らかにする。

#### (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】 われわれは、独自に設計、合成した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。われわれは3-アジド-1-プロピン（AP）誘導体をモノマーとして、銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加（CuAAC）重合することにより、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。平成30年度は、平成29年度に合成したブロックコポリマーの水溶液物性を調査するとともに、逐次CuAAC重合による精密高分子の開発を行う。また、ホルムアルデヒドのオリゴマー化（ホルモース反応）による単糖の選択的形成についても調査を行う。

【計画】 APのCuAAC重合によって得られるポリエチレングリコールとのブロックコポリマーを合成した。平成30年度は、種々の鎖長を有するブロックコポリマーの水溶液中における会合特性、特に下限臨界溶液温度型相分離挙動について調査する。また、種々の置換基を有するAP誘導体を用いて、CuAAC重合を逐次的に行うことにより、精密高分子の合成を行う。さらに、ホルモース反応について、平成30年度は、特にマイクロ波照射による効果を調査する。

## (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む。

【計画】 FliL のさまざまなフラグメントおよび固定子蛋白質を発現する系を構築し、精製・結晶化を行う。結晶作成に成功したものから構造解析を行うと共に、集合体の形成条件を電子顕微鏡、SEC、光散乱法等を用いて明らかにする。

## (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。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目的とする。

【計画】 本研究では ADMPC 及び cADMPC について物理吸着法、そして化学結

合法を用いてシリカ粒子に多糖誘導体分子を結合させ、不斉中心をもつ様々な低分子のキラル分離挙動を調査し、溶液中で線状鎖と環状鎖に見られる局所構造の違いが、光学異性体の分離能にどのように影響するのかについて調べる。さらにシリカ表面への多糖誘導体分子の吸着状態を確認するため、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いて観察する。

## (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。

**【計画】** 本年度は BC の層状構造に着目し、その層間に温度応答性材料である架橋ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) を複合化することで、温度および水の有無の二つの刺激に対して一次元的に膨潤-収縮するナノコンポジットシートを開発する。複数の刺激に効率的に応答する複合材料の作製条件を検討する。また、複合化によるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) ゲルの強度に及ぼす影響を明らかにする。

## (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

【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高分解能構造解析を進める。

【計画】 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X線結晶構造解析法に関する技術開発やX線自由電子レーザーを利用したX線単粒子解析法の開発を進める。これらの技術を利用して、イネ萎縮ウイルス (RDV) とその関連蛋白質、薬剤排出蛋白質複合体、電位センサー蛋白質などの構造解析を進める。さらに、クライオ電子顕微鏡を利用した生体超分子複合体の構造解析を進める。

## (10) 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、蛋白質は変性するとしばしば難溶性の特徴を示し、凝集する。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あると考えられる。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。

【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 $\beta$ 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 $\beta$ ペプチド、パーキンソン病に関わる $\alpha$ 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。ポリリン酸をはじめとする凝集を促進あるいは抑制する生体内因子の作用機構を解析する。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解明を目指す。

### (1 1) 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。緑藻がもつ PSI は特定の LHCI と複合体

を形成するが，その効率的なエネルギー伝搬の詳細は判っていない．本研究では，緑藻がもつPSIとアンテナタンパク質LHCI複合体の精密な構造解析を行う．

【計画】緑藻 *Chlamydomonas reinhardtii* がもつPSI-LHCI複合体は，アンテナ組成が複雑であり高等植物型やシアノバクテリア型とは大きく異なる構造をとる．緑藻型PSI-LHCIを精製し単結晶を調製して，3.5 Å分解能以上でX線構造解析を行うことで，クロロフィル分子の配向や積層情報から効率的なエネルギー伝搬の仕組みを解明する．