研究課題別事後評価結果

１．研究課題名

エネルギーミニマム型高分子形成システム技術の開発

２．研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者　　馬越　淳（農業生物資源研究所 特待研究員）

主たる研究参加者　近藤　哲男（九州大学大学院　農学研究院　助教授）

渡辺　順次（東京工業大学大学院　理工学研究科　教授）

３．研究内容及び成果：

生物が行っている低エネルギー型高分子構造形成の解明と高分子形成システム技術開発を遂行するために、太陽エネルギーを有効に利用している動物や植物の構造形成に注目した。本プロジェクトでは、紡糸生物が行なっている巧妙な紡糸の研究、特に、カイコが作るタンパク質の自己集合制御、精密分子配列制御した繊維形成のメカニズムの研究、昆虫の生成物と大気中の二酸化炭素に関する研究、植物細胞のプロトプラストによる二酸化炭素を利用したカロース繊維形成機構に関する研究、生体系類似の合成ポリペプチドの合成方法の確立と液晶の構造形成機構の研究を実施した。

この研究プロジェクトは三つの分野で構成した。１）紡糸生物のタンパク質の構造形成機構と自己凝集制御、2）木材成長のカロースの高分子構造形成機構と自己凝集制御、3）バイオリキッドクリスタルの高分子液晶の構造形成の解析である。

１）カイコグループの研究成果

カイコの紡糸方法と繊維形成メカニズムの解明において、カイコは種々の紡糸方法を取り入れた総合的な紡糸方法で、繊維形成を行っていることを明らかにした。カイコ体内の絹糸腺より生合成された液状絹は、金属イオンによってタンパク質濃度を高め、フィブロイン分子鎖をネットワーク状態に形成させる。物理的ゲル状態になったフィブロインは金属イオンの作用により、物理的架橋点の絡み合いを解除し自己凝集する。その後、流動配向によって、フィブロイン分子鎖が配向しネマチック液晶状態をとり、カイコの力で延伸され、高配向の繊維が形成されるという一連の高分子構造形成のシステムを明確にした。

絹糸腺中のフィブロインのゲルーゾル転移機構を明らかにするために、絹糸腺中に含まれる無機イオン濃度の測定、希薄絹フィブロイン水溶液の粘弾性測定、絹フィブロインの塩溶液の拡散速度解析より、カルシウムとカリウムイオン濃度変化によって異なることを明らかにした。このことにより、カイコはカルシウムイオンによってゲルを安定的に保存し、カリウムイオンによってゲルーゾル転移を起こしていることを明らかにした。

カイコの中部絹糸腺から得られる未変性絹フィブロイン水溶液、ならびに繭から熱的・化学的処理により調製した再生絹フィブロイン水溶液の構造とダイナミックスを、光散乱・粘弾性手法を用いて系統的に調べ、溶液構造と分子運動の関係を明らかにするとともに、絹糸腺中の各部・区に存在する金属イオンの種類・濃度変化がカイコの紡糸機構の支配的な因子であることを解明した。

すなわち、絹フィブロイン溶液は中の分子は水溶液中では単一鎖として存在せず、すべてクラスターとして存在し、そのクラスターが集合することにより、さらに、大きな集合構造を形成することを明らかにした。また、絹フィブロイン溶液は擬塑性流動を持つ弾性ゲルで、系全体にわたって大きな網目を持ち、力学的に弱い網目構造を形成している溶液であることを解明した。

カイコやクモが絹糸を形成する際、大気中の二酸化炭素を絹タンパク質の構成成分であるアミノ酸のカルボニル基として取り込むことを動物の分野ではじめて明確にした。

エリ蚕フィブロインタンパク質の構造形成過程の解明から織物状の分子集合構造が観察された。この構造はラミンタンパク質が生物の細胞を形成する際にその形態を支える細胞骨格と呼ばれる構造と類似する。このような構造物を人工的に作り出すことで医療材料などに利用でき、あらたな生体材料が開発されることも期待される。

絹糸中の金属イオンの解析において、繭繊維や絹糸を 260～300℃で加熱処理すると、繊維中に孔が形成されることを観察した。絹繊維や繭繊維を高温度で熱処理することにより、絹タンパク質の中空糸が得られることを明らかにした。

高結晶性セルロースを酸で処理した微結晶性懸濁液と、フィブロインを中性塩溶液に溶解し透析した水溶液を、それぞれ混合し常温で乾燥すると、得られた混合フィルムの強度とヤング率は単一フィルムのものより増加した。フィブロイン分子鎖が、低エネルギーで高結晶性セルロース分子に結晶面配向することを明らかにした。

カイコの構造形成の特徴は繊維の構造形成を終了する前に、必ず、水分子を簡単に排除するとともに、すぐに、強固な水素結合を作り、ガラス転移温度を高温度に上げ、寸法安定な繊維を作っていることが分かった。

２）木材グループ

植物体の高分子形成機構を解明するために、シラカバから得られたプロトプラストに過剰のカルシウムを加え、pH を変化させ、過剰の二酸化炭素の環境下で約 3 ヶ月間培養すると、プロトプラストよりカロース繊維が細胞外へ生産することを見出した。これはプロトプラストの再生過程で、細胞分裂が行われず、プロトプラストの細胞壁よりカロースの高次構造が生合成され、巨大な繊維が形成していることを示している。巨大なカロース繊維はカロースが充填しているのではなく、中空状であることが確認された。これらの実験から細胞の壁面にカロース合成酵素が存在し、繊維状のカロースの高次構造形成は、過酷な条件下で発現することが明らかとなった。

３）バイオリキッドクリスタルグループ

生物は省エネルギー、省資源で組織構造を行っている。これは生体系において液晶形成能を持つ棒状高分子が多く存在し、自発的に多様な構造が発生し、液晶状態をとり、ナノオーダーで構造制御を行っている。生物の高分子構造形成機構を模倣するために、モデル物質として棒状の形態を持つ合成ポリペプチドのポリグルタミン酸エステルを用いて、その合成条件や液晶形成条件や構造形成について研究した。また、ポリシランの棒状高分子がネマチック液晶、スメチック液晶、カラムナ-液晶へと逐次相転移し、自発的に構造形成することを明らかにした。さらに、液晶の構造創成において生物が段階的に組織構造創成

をしていることを、モデル化合物ポリペプチドを使用して明らかにし、高分子液晶材用を利用し、生物が創成する構造色よりも美しく、かつ実効的なサイズを作り上げた。

ポリペプチドの低エネルギー型合成方法の検討において、アミノ酸 NCA の有効な合成方法を確立した。アミノ酸 NCA の重合条件を低含水率、低温で行なうと結晶性の高い単結晶が得られることを明らかにした。

以上のことから、カイコの繊維形成メカニズム、植物細胞のプロトプラストの巨大カロース繊維の発生メカニズム、バイオリキッドクリスタルなどの構造形成機構の解明より、低エネルギー型高分子構造形成システム技術開発のための高分子の構造因子は、親水基を有した水溶性で、剛直な部分を持つ棒状高分子、分子内で会合性が強く両親溶媒性高分子電解質であることが必要であることを解明した。

このような構造を有する高分子は、容易に自己凝集、流動配向、液晶形成することが期待され、イオン濃度変化を利用することで、ナノオーダーの会合体形成が制御できる。さらに、精密重合方法により分子量、分子量分布、立体構造が制御することができれば、制御されたナノオーダー構造を有し、環境低負荷型高分子材料の実現が可能となる。

４．事後評価結果

４－１．外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

生物は太陽エネルギー、水、酸素、二酸化炭素や金属イオンを有効に利用し、多量の原料を用いずに、生体高分子を形成している。即ち、生物が行う高分子形成は、環境低負荷型生産システムである。例えば、植物は酵素の作用でセルロースやデンプンを合成し、動物は植物を摂取、または、動物を摂取し、低エネルギーでタンパク質を合成する。昆虫のカイコもまた、太陽エネルギーや水で育った桑の葉を食べ、常温で繭繊維を形成している。このような生物が作る超機能性高分子の構造形成メカニズムを解明し、生物の構造形成を模倣した「エネルギーミニマム型高分子生産システム技術の創出と確立」が必要であるというのが研究代表者の発想の原点である。

本プロジェクトでは、カイコを用いて絹タンパク質の繊維形成メカニズムを解明するとともに、植物細胞のプロトプラストを用いてカロース繊維形成のメカニズムの解明に貢献した。研究の過程で、動物であるカイコが空気中の二酸化炭素を繊維の中に取り込んで固定することを世界で初めて発見した。さらに、これらのメカニズムの解明から、環境低負荷型高分子構造形成のシステム技術の開発を試みたが、結果的に成功はしていない。

本研究の中間評価時点で、カイコの絹タンパク質繊維形成のメカニズムはかなり明らかにされたが、これをシステム技術として工業的に応用するためのアプローチが欠けていることを指摘されたが、東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻の渡辺順次教授により、この部分の進展が見られた。同グループは昆虫、蝶などの美しい色が生み出されるナノ構造の解明と共通であるとする。高分子研究に於いて遭遇する微細構造と類似性があるという。生物はこのナノ構造を充分大きなサイズで、再現性良く、平然と、且つ“歩留まり”良く創り出しているという。このグループはこれまでに、生物が段階的、且つ発展的にナノ組織構造を創り出しているのと同じように、一般的に入手し得る高分子液晶材料を用いて、生物が創成する色よりも美しい色を、実用的なサイズで創り出すことに

成功しつつある。あとは、このプロセスをエネルギーミニマム化すればよいという。このグループの参加でこの研究の成功に曙光が見えたといえよう。

論文発表は国内 21 件、海外 40 件、招待・口頭発表は国内 25 件、海外 16 件、ポスター発表は国内 35 件、海外 21 件、プレス発表は国内 15 件、特許出願は国内 5 件、となっている。

４－２．成果の戦略目標・科学技術への貢献

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」の開発という戦略目標からいえば、このチームのテーマはよく適合しているが、基礎的な研究成果に終わっており、工業化、あるいは実用化に結びつくところまでには至らなかった。カイコが糸の中に空気中の二酸化炭素を取り込んで固定していることの発見や、蝶などの生物が美しい色を創り出すメカニズムを解明して、高分子液晶から美しい色を創り出すナノ組織構造の創成に近づきつつあることなど科学技術の発展に寄与する一歩手前の段階で５年の期間を終了した。

４－３．その他の特記事項（受賞歴など）

特になし。