

| | |
|------|-------|
| 課題番号 | GR022 |
|------|-------|

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実施状況報告書(平成 24 年度)

本様式の内容は一般に公表されます

| | |
|----------------|---|
| 研究課題名 | セルロース・マイクロフィブリル(CMF)の革新機能の開拓とイノベーションの創出 |
| 研究機関・ 部局・職名 | 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授 |
| 氏名 | 芹澤 武 |

1. 当該年度の研究目的

本研究では、セルロース・マイクロフィブリル(CMF)表面が示すエステルやアミドに対する加水分解反応機構の解明と、環境調和型のナノ材料素材としてのCMFの有用性について明らかにすることを目的としている。当該年度は、①繰り返し利用性、②反応中間体の単離と構造解析、③加水分解活性の制御、④不斉基質への展開について検討する。

2. 研究の実施状況

① 繰り返し利用

CMF を繰り返し利用できれば、ナノ材料としての利用価値が高まる。そこで、*p*-ニトロフェニル基で活性化されたエステル基質の加水分解反応を利用し(図 1a)、マボヤ由来CMFの繰り返し利用性について評価した。その結果、少なくとも六回の反応を繰り返しても反応速度に変化はなかった(図 1b)。このように、CMF はその加水分解活性を維持したまま繰り返し利用できる人工触媒として機能することが分かった。

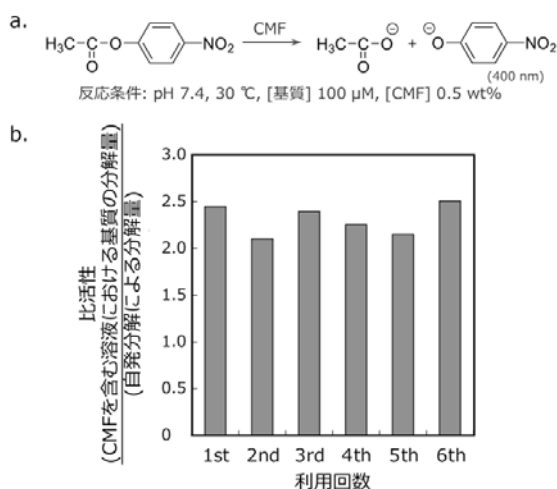


図1 (a) エステル基質の加水分解反応と (b) CMF の利用回数に対する比活性

② 反応中間体の単離と構造解析

CMF 表面上に生成した反応中間体を単離し構造解析できれば、反応機構に対する明確な知

見が得られる。そこで、さまざまな基質を用いて加水分解反応が繰り返し起こらない(換言すると、反応中間体を生成する)基質を探索した。しかしながら、図 1 に示したエステル基質の加水分解に代表されるように、CMF は繰り返し利用してもその活性を維持した。つまり、反応中間体は不安定であり、単離が困難であることが示唆された。他の基質についても同様の視点から継続して検討することとした。

③ 加水分解活性の制御

CMF が示す加水分解活性の制御は、反応機構の解明および産業応用に向けて重要である。想定外の知見として、CMF の水分散液を室温付近でインキュベートすると、加水分解活性が上昇することを新たに発見した。その一方で、グアニジン塩酸塩や尿素で CMF を前処理すると活性が抑制されることが分かった。このように、CMF の加水分解活性を分散液の外部環境や添加物質により制御できることを見出した。

④ 不斉基質への展開

CMF による不斉加水分解反応が実現できれば、人工触媒としての新たな可能性が広がる。そこで、*p*-ニトロアニリンでアミド化されたアミノ酸基質を用い(図 2a)、マボヤ由来 CMF による加水分解反応について評価した。同一のアミノ酸側鎖をもつ基質であっても光学異性体間で加水分解速度が異なることを見出した(図 2b)。このように、CMF が不斉加水分解触媒として機能することを明らかにした。

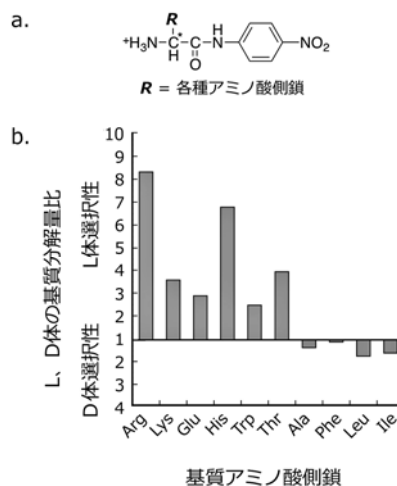


図2 (a)不斉アミノ酸基質の構造式と (b)加水分解反応における不斉選択性

3. 研究発表等

| | |
|----------------|--|
| 雑誌論文 計 1 件 | (掲載済み一査読有り) 計 1 件 Serizawa, T.; Sawada, T.; Okura, H.; Wada, M. "Hydrolytic Activities of Crystalline Cellulose Nanofibers", <i>Biomacromolecules</i> 2013 , <i>14</i> , 613-617. (掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 0 件 |
| 会議発表 計 21 件 | 専門家向け 計 21 件 1. 芹澤 武、“高分子表面のナノ制御構造と機能”、九州大学、2012 年 4 月 26 日、九大セミナー、九州大学 2. 山口みずほ、澤田敏樹、和田昌久、芹澤 武、“Inactivation of Protein Enzymes by Native Cellulose Microfibrils”、仙台国際センター、2012 年 5 月 15 日、International Association of Colloid and Interface Scientists Conference (IACIS2012)、International Association of Colloid and Interface Scientists 3. 山口みずほ、澤田敏樹、和田昌久、芹澤 武、“セルロース・マイクロフィブリルを用いた酵素の不活化”、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 29 日、第 61 回高分子年次大会、高分子学会 4. 芹澤 武、“高分子表面の制御構造とバイオ機能”、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 31 日、第 61 回高分子年次大会、高分子学会 5. 山口みずほ、澤田敏樹、和田昌久、芹澤 武、“天然セルロースによる酵素の不活化”、 |

| | |
|--|--|
| | <p>東京大学、2012年6月25日、第41回医用高分子シンポジウム、高分子学会</p> <p>6. 芹澤 武、“Hydrolytic Activities of Cellulose Nanocrystal Fibers”、西日本総合展示場、2012年9月7日、2012 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium</p> <p>7. 大倉裕道、和田昌久、芹澤 武、“セルロースナノ結晶によるエステル化合物の加水分解特性”、名古屋工業大学、2012年9月20日、第61回高分子討論会、高分子学会</p> <p>8. 芹澤 武、澤田敏樹、和田昌久、“単結晶セルロース表面の触媒活性とその利用”、名古屋工業大学、2012年9月21日、第61回高分子討論会、高分子学会</p> <p>9. 澤田敏樹、山口みずほ、和田昌久、芹澤 武、“セルロースナノ結晶によるタンパク質の不活化”、名古屋工業大学、2012年9月21日、第61回高分子討論会、高分子学会</p> <p>10. 芹澤 武、“単結晶セルロース繊維表面の意外な性質”、慶応大学、2012年11月2日、第6回多糖の未来フォーラム、糖鎖化学研究会・日本応用糖質科学会・セルロース学会・日本キチン・キトサン学会・シクロデキストリン学会</p> <p>11. 芹澤 武、“Hydrolytic Activities of Crystalline Cellulose Nanofibers”、ソウル大学、2012年11月9日、Korea-Japan Joint Symposium 2012、ソウル大学・浦項工科大学</p> <p>12. 大倉裕道、和田昌久、芹澤 武、“Enhancement of the Hydrolytic Activity of Cellulose Nanocrystal Fibers by Novel Incubation Methods”、東京工業大学、2012年11月28日、The First International Symposium on Biofunctional Chemistry、日本化学会生体機能関連化学部会</p> <p>13. 芹澤 武、“セルロースナノファイバーの加水分解触媒活性”、東京工業大学、2012年11月30日、繊維学会ナノファイバー技術戦略研究委員会平成24年度講演会、繊維学会</p> <p>14. 芹澤 武、“Cellulose Nanocrystal Fiber as Hydrolytic Catalyst”、神戸国際会議場、2012年12月14日、The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、高分子学会</p> <p>15. 芹澤 武、“高分子表面のナノ制御構造とバイオ機能”、東京理科大学、2013年2月1日、高分子表面研究会、高分子学会</p> <p>16. 芹澤 武、“生体分子に秘められた新規機能の開拓”、東京工業大学、2013年2月9日、第247回新規事業研究会月例研究会講演、新規事業研究会</p> <p>17. 芹澤 武、“サステナブル高分子触媒としての単結晶セルロース繊維”、立命館大学、2013年3月22日、第93日本化学会春季年会、日本化学会</p> <p>18. 福田広輝、澤田敏樹、芹澤 武、“セルロースナノファイバーを含有するハイドロゲルの時間依存的なゾル転移”、立命館大学、2013年3月22日、第93日本化学会春季年会、日本化学会</p> <p>19. 家高佑輔、澤田敏樹、芹澤 武、“セルロースナノファイバーによるヌクレオチドの加水分解”、立命館大学、2013年3月23日、第93日本化学会春季年会、日本化学会</p> <p>20. 大倉裕道、芹澤 武、“振とう処理によるセルロースナノファイバーの有する加水分解活性制御”、立命館大学、2013年3月24日、第93日本化学会春季年会、日本化学会</p> <p>21. 芹澤 武、“高分子表面の制御構造とバイオミメティック機能”、立命館大学、2013年3月24日、第93日本化学会春季年会、日本化学会</p> <p>一般向け 計0件</p> |
|--|--|

様式19 別紙1

| | |
|----------------------|---|
| 図書 | |
| 計0件 | |
| 産業財産権 出願・取得 状況 | (取得済み) 計0件 (出願中) 計0件 |
| 計0件 | |
| Webページ (URL) | http://www.serizawa.polymer.titech.ac.jp/index.html |
| 国民との科学・技術対話の実施状況 | <p>2012年5月28～30日に約18,000名が来場した Polymer Expo(パシフィコ横浜)においてブースを出展し、本研究の内容を広く一般向けに紹介した。また、2012年11月9日に新学術領域研究「ソフトインターフェイスの分子科学」主催の新技术発表会において、関連する企業関係者に向けて本研究でこれまでに得られた結果および今後の展望について紹介した。これらの成果として、いくつかの企業と秘密保持契約や物質移動同意契約を結び、CMF材料の工業応用を目指し、その実用性と将来性を検討している。</p> <p>企業関係者以外では、2012年10月2～3日に東京工業大学におけるオープンキャンパスに合わせて本研究の内容を展示し、中・高生を中心とする幅広い年代の来場者に向けて本研究の必要性、それによる効果、結果および今後の展望などを紹介した。</p> |
| 新聞・一般雑誌等掲載 | |
| 計0件 | |
| その他 | |

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

| | ①交付決定額 | ②既受領額 (前年度迄の 累計) | ③当該年度受 領額 | ④(=①-②- ③)未受領額 | 既返還額(前 年度迄の累 計) |
|------|-------------|------------------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| 直接経費 | 127,000,000 | 43,100,000 | 51,850,000 | 32,050,000 | 0 |
| 間接経費 | 38,100,000 | 12,930,000 | 15,555,000 | 9,615,000 | 0 |
| 合計 | 165,100,000 | 56,030,000 | 67,405,000 | 41,665,000 | 0 |

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

| | ①前年度未執 行額 | ②当該年度受 領額 | ③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く) | ④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入 | ⑤当該年度執 行額 | ⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額 | 当該年度返還 額 |
|------|--------------|--------------|----------------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|-------------|
| 直接経費 | 12,552,580 | 51,850,000 | 0 | 64,402,580 | 63,807,822 | 594,758 | 107,203 |
| 間接経費 | 0 | 15,555,000 | 0 | 15,555,000 | 15,555,000 | 0 | 0 |
| 合計 | 12,552,580 | 67,405,000 | 0 | 79,957,580 | 79,362,822 | 594,758 | 107,203 |

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

| | 金額 | 備考 |
|---------|------------|---------------------|
| 物品費 | 48,174,870 | 実験用機器、消耗品、試薬、参考書 |
| 旅費 | 1,013,470 | 学会参加、情報収集 |
| 謝金・人件費等 | 13,116,557 | 非常勤研究員、人材派遣(2名) |
| その他 | 1,502,925 | 学会参加登録費、既存機器修理、英文校正 |
| 直接経費計 | 63,807,822 | |
| 間接経費計 | 15,555,000 | |
| 合計 | 79,362,822 | |

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

| 物品名 | 仕様・型・性能 等 | 数量 | 単価 (単位:円) | 金額 (単位:円) | 納入 年月日 | 設置研究機関 名 |
|--------------------------|-----------------------|----|--------------|--------------|------------|-------------|
| インキュベーター | MIR-554 | 1 | 735,000 | 735,000 | 2012/6/15 | 東京工業大学 |
| ゼータ電位・粒子径・ 分子量測定装置 | ZEN5600 | 1 | 9,387,000 | 9,387,000 | 2012/12/25 | 東京工業大学 |
| 小型窒素ガス発生装 置 | M2NT-0.4-5(6) | 1 | 976,500 | 976,500 | 2013/1/18 | 東京工業大学 |
| 円二色性分散計 | J-820 | 1 | 11,959,500 | 11,959,500 | 2013/1/22 | 東京工業大学 |
| 超高速液体クロマト グラフシステム | CBA-20A | 1 | 3,990,000 | 3,990,000 | 2013/2/13 | 東京工業大学 |
| キャピラリーガラスクロ マトグラフシステム | GC-2010Plus AF-AOC | 1 | 3,780,000 | 3,780,000 | 2013/2/28 | 東京工業大学 |