

特集
2011

地球環境にも人にも優しい、 98%もの水を含みながら 成形加工できる新素材



基幹研究所 グリーン未来物質創成研究領域
機能性ソフトマテリアル研究グループ
相田卓三 グループディレクター

プラスチック製品は、今や私たちの生活に欠かせないものです。しかし、石油から作られるプラスチックは土に還らず、燃やせば温室効果ガスが発生するため、環境に優しいとは言えません。また、石油は遠くない将来に枯渇する可能性があるため、残されているうちに非石油由来の新素材を開発する必要があります。そのための有望な物質の一つが「水」です。人体も地球の表面も6割から7割が水で構成されており、人にも環境にも優しく、長きにわたって枯渇の心配もありません。しかし、液体の水を使って、プラスチックのような強度を備えた材料が本当にできるのでしょうか？

グリーン未来物質創成研究領域 機能性ソフトマテリアル研究グループの相田卓三グループディレクターに、水を原料とした素材の開発について、さらに、化学者としてエネルギー問題・環境問題の解決にどうチャレンジしていくのか聞きました。

優れた強度をもち、簡単につくれる「アクアマテリアル」

——「環境との共生」は、今や地球規模の課題です。とりわけ材料開発では、資源調達から消費・再利用までのライフサイクルでの環境負荷低減が求められています。98%の水が占める新素材「アクアマテリアル」は、環境に優しい材料として注目されているそうですね。

相田 アクアマテリアルは、主原料が水ですが、私たちが普段使っているプラスチック製品は石油から作られます。プラスチックは成型加工が可能な柔軟さを備えつつ、それなりの強度も有し、非常に便利な素材です。しかし、原材料の石油はいずれ枯渇します。また、石油は一度加工すると変質し、最終的には温室効果ガスの一種である二酸化炭素(CO₂)になるので、非循環型の資源であることも問題です。

これに対して、地上に存在している水は、蒸発しても雨になって再び大地に降り注ぐため、地球環境が劇的に変化しない限り、水が枯渇することはありません。日本は資源が少ない

国ですが、海水を含めた水資源は豊富です。私たちが開発したアクアマテリアルが、今すぐにプラスチックと置き換わるわけではありませんが、資源問題としても、多くの研究者に新素材開発のヒントを提供するという意味で意義ある研究だと思います。

——これまでアクアマテリアルのように水を使った材料は開発されていなかったのですか？

相田 ハイドロゲル(水をたっぷりも含んだゲル状物質)の研究はあちこちで行われていますが、水の含有量が多いほど強度を出すことが難しく、マヨネーズのように柔らかいものばかりでした。材料として活用するためには、手で掴んで持ち上げることができて、指で押して凹んでも自らの再生力で形状を回復できるくらいの強度が必要です。私たちのアクアマテリアルは、水含量が著しく高いのですがそのような機械的強度を備えた、世界初の材料なのです(次頁図1)。

一般的なハイドロゲルは、水以外に30%程度の有機化合物を含んでいます。有機化合物は、燃やせば(CO₂)を発生するため、含有量は可能な限り少ない方が環境にやさしい。私たちが開発したアクアマテリアルに含まれる有機化合物はわずか0.2~0.4%にすぎません。研究次第ではさらに減らせるかもしれませんが、実際、私たちが実物を世の中に示したことで、競争の場は「含まれる有機物をどれだけ減らせるか」に移っています。

——一般的なハイドロゲルと比べて、100分の1程度しか有機化合物を使っていないということですね。それなのに十分な強度を保てるのはなぜでしょうか。

相田 開発したアクアマテリアルの組成は、水が約98%、工業用粘土が約2%、そして有機化合物が0.2%です。原料の水はどこにでもある普通の水で構いません。工業用粘土は10円玉のような薄い円盤状のナノシートが集まった粉末で、お化粧のファンデーションに使われるような一般的な物質です。アク

アマテリアルの最大の特徴はわずかに含む有機化合物で、つまり両末端デンドロン化高分子にあります。

この高分子の有機化合物は、偶然に見つけたもので、当初、ドラッグデリバリーへの応用を目指して、タンパク質の表面にくっつく、接着剤のような分子を探していました。しかし、実験の過程で何度試しても、ある分子が不自然に減っていくのです。調べたところ、分子が試験管のガラス表面にくっついていることがわかりました。ガラスの主原料は二酸化ケイ素 (SiO₂) ですから、成分が近い粘土やシリカにもこの分子は吸着するかもしれない……これがアクアマテリアルの研究の始まりでした。

——意外なところにヒントがあったのですね。

相田 はい。コンニャクなどのゲル状の食品の多くは、網目構造の隙間に水が入り込んでいることが知られており、粘土にくっつく分子と粘土を使って、人工的に網目構造を作ることができると、水をたっぷりと含みながらも高い機械的な強度を発現する物質ができるのではないかと考えました。

粘土にくっつく分子は、分子鎖の一方にのみ接着する構造を持っていたので、その構造を分子鎖の反対側にもつけました。分子鎖の両端にたくさんの吸盤が付いているイメージです。これが両末端デンドロン化高分子です。この特殊な構造の分子を合成することができ、今までにない特性を持つアクアマテリアルを完成させました。

材料を混ぜ、型に入れて約3秒でできあがり

——環境問題への注目度が高まる昨今、アクアマテリアルの製品化に期待を寄せる企業は多いと思います。

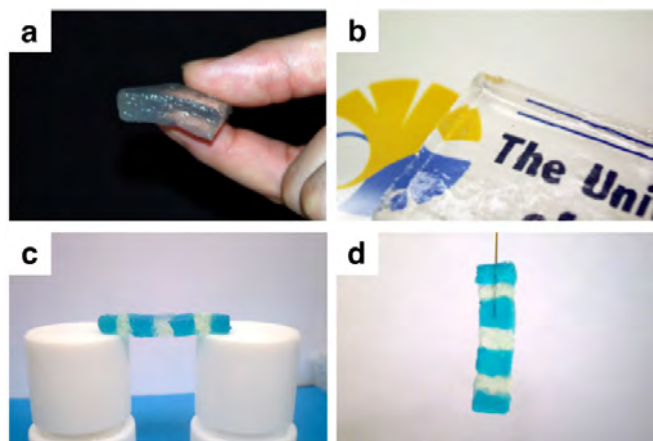


図1 ささまざまな形に加工できるアクアマテリアル
アクアマテリアルは、型にはめて、さまざまな形に加工することができる。一度固まると、適度な強度を持ち、型崩れしない(上図a、b)。また、アクアマテリアル同士をあとから貼り合わせると、分子同士が自然に接合し、あらたな構造体をつくるという不思議な特性を備えている(上図c、d)。

相田 私たちのアクアマテリアルは、製品としても優れた点がいくつもあります。そのうちの1つは、使い勝手が良いことです。将来的には人工軟骨や人工歯根など体内に埋め込むインプラントに応用できる可能性があります。インプラントは、患者の体型や病状に合わせて形状を変える必要があり、医療現場で簡単に扱える機能が欠かせません。私たちのアクアマテリアルは特別な装置がなくても、材料を順番に加えて混ぜて、3秒ほど待てば固まるので、どこでも成形加工ができます。(図1)

また、材料の輸送も簡単です。原料の水は普通の水で良いので、事前に用意する材料は粘土と有機化合物だけです。製品の輸送コストを考えると、数%の材料を運ぶのと、水をたっぷり含んだ完成品を輸送するのではコストが格段に違います。これは企業にとって魅力的なことです。もちろん、輸送量を減らすことができれば、燃料消費量も減らせて、環境負荷も抑えられます。こうしたメリットは、両末端デンドロン化高分子が破格のデザインだからこそ生まれたもので、現在は日産化学工業とその大量合成について共同研究を進めています。

——実用化が近いということでしょうか？

相田 用途によっては一気に前進する可能性があります。日産化学工業が両末端デンドロン化高分子を工業的に大量合成し、サンプルとして複数の企業に提供する予定です。そうすると、「もっと硬いものがほしい」「こういう用途で使いたい」といった意見が出ますから、それを踏まえて改良を重ねて実用化研究が加速していくと思います。

その一方で、より良い材料開発を目指して、強度を高めること、コストを抑えること、有機化合物をさらに減らすことをテーマに、基礎的な部分の研究も進めていきます。また、現在使用している粘土をほかの物質に置き換えて、何らかの機能を持たせる研究も進めます。例えば、アクアマテリアルをベースに温度で透明度が変わる材料を開発することができると、気温が高い日中はすりガラスになって日光を遮り、気温が低い夜は透明になって星空が見える窓ガラスを作れるかもしれません。

——ほかにも様々なアイデアがあるようですね。

相田 以前から考えていたのは消火用です。天ぷら鍋から出火した場合、水をかけると高温の油が飛び散って大変に危険ですが、アクアマテリアルのシートで鍋を覆えば、空気の遮断と大量の水分という、ダブルの作用で消火できます。一般的なハイドロゲルは可燃性の有機化合物が多いので危険ですが、私たちのアクアマテリアルは有機化合物が0.2%しかありませんし、粘土も難燃性ですから、消火活動に使っても問題ありません。

また、原子力発電所や放射線管理区域での応用可能性もあります。放射線のうち中性子線は水で遮ることができるので、施設の壁にアクアマテリアルのシートを入れて遮断することが

できると思います。さらに研究が進めば、放射線管理区域で使うことができるアクアマテリアル製の作業着を生み出すかもしれませんね。

いずれにしても、新しいテクノロジーが社会に普及するにはタイミングが重要です。一昔前まで、電気自動車は遅いし不便だし意味がないと思われていましたが、化石燃料の枯渇や地球温暖化の問題が取りざたされたことで、電気自動車は一気に意味を持ちました。アクアマテリアルも、社会の要請次第だと思います。世の中にニーズが出てくると、それまでリアリティを持たなかったものが、急に価値が出てくる時があります。そういうタイミングこそが浮上のチャンスですね。私が研究を始めたばかりの頃には「砂漠の緑化に使えるのでしょうか」という話がありましたが、「この素材でなければどうしても解決しない、ほかのものでは置き換えられない」というニーズをつかめれば本物の応用です。そのヒントを提示することが私たち化学者にとって必要なことだと思っています。

有機薄膜太陽電池の発電効率を左右する、規則正しく並んだ分子のシート

——昨今の経済状況を鑑みると、民間企業がアクアマテリアルのような新奇な材料を一から開発することは厳しいのが実情です。理研が基礎研究を担い、企業は社会的ニーズに合わせて基礎を応用に発展させていくというのは理想形ではないかと思います。相田チームリーダーはもう一つ、太陽電池の研究も進めておられますね。こちらも環境問題への貢献度が高いテーマです。

相田 これから普及が期待される有機系の太陽電池には色素増感と有機薄膜の二種類があります。色素増感は低コストがメリットですが、変換効率はもはや限界値に近いと言われていています。もう一つの有機薄膜は構造が簡単、大面積化が可能、長寿命など、メリットがたくさんあるのですが、変換効率が伸びず、まだ製品化されていません。しかし、将来的には有機薄膜太陽電池が現在主流のシリコン系太陽電池を補完していくとみら

れます。

——有機薄膜の変換効率を上げるためには何が必要でしょうか。

相田 「ナノ化学」がカギを握っています。有機薄膜は発電層に有機化合物が並んだ構造をしています。分子が意図したとおりの方向性で並んでいれば、発電効率が高まりますが、ナノスケールで分子の配向方向を制御するのは容易ではありません。

ナノは研究としてとても面白いのですが、ナノを操ることを目的にすると必ず行き詰まってしまいます。例えば、小型デバイスを作るために電極をどんどん小さくしていきます。電極は導電性薄膜に貼り付いていなければ機能しませんが、小さくなるほどに接着面を確認できなくなります。同じ電極と膜を使ったのに、大きなサイズなら接着するが、小さくしたら反発し合った、という現象は珍しくありません。

これと同様に、抜群の性能を持つ有機ナノワイヤーで作っても、優秀な電池ができるとは限りません。私たちは、いかにしてナノ化学を超えて、巨視的なスケールでナノの研究成果を生み出せるかを課題としています。

——具体的にはどのようなアプローチになるのでしょうか。

相田 答えの一つは2010年に発表した論文です。私たちは棒の先に毛先が付いた洗浄用ブラシのような形をした高分子化合物を作りました。毛先には太陽電池で使えるように、特別な機能を付与しています。このブラシ状の分子をテフロンシート上にバラバラと撒き、上からもテフロンをかぶせてアイロンをかけると、ブラシ状の分子は一旦、熱で溶けた状態になります。これが再び固まってシートになると、ブラシ状の分子は一定方向に向かってずらりと立っていました。分子を一つひとつ立たせて並べるのは至難の業ですが、この手法だと一度にたくさん分子を立てることができます(図2)。ブラシ状の分子が並んだシートを2枚の電極膜で挟むと、分子が電極間の橋渡しをしていますから、変換効率が高まることが期待されます。

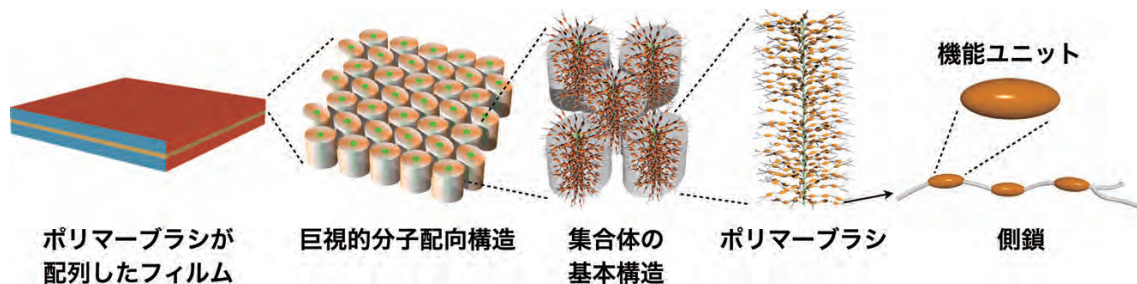


図2 ブラシ型の分子を広いシートに一気に配列させたシート

アイロンのように加熱しながらプレスするという、簡単な操作でフィルム表面に分子を綺麗に並べる手法を開発。それまで、数cm～1mの大きさに、ナノレベルの分子を規則的に並べる技術は存在しなかった。有機薄膜太陽電池における電極を挟む材料(構造体)開発のほか、有機材料科学分野全体に大きな波及効果をもたらすことが期待される。

過去の知識に囚われていると、"本当に"役立つ学問にはならない

——アクアマテリアルや大面積の分子薄膜など、私たちの生活や社会を大きく変える可能性を秘めた、環境に優しい機能を持った物質が、次々と生まれています。化学の魅力についてあらためて教えてください。

相田 化学は物質を変えられる唯一の学問です。ただ、化学の知見だけで、さまざまな機能を持った素材を世に送り出すことは、できません。特に太陽電池については、物質のもとになる素材を作る研究者と、さまざまな化学現象の裏にある本質を理解する物理の研究者、デバイスの開発や製造を専門とする研究者の連携が重要です。しかし、ここ最近まではこうしたトップレベルの研究者同士が連携するケースがほとんどありませんでした。一方私たちは現在、大阪大学と共同研究を進めていて、化学、物理、デバイスと、各分野の研究者が緊密な関係性を築けています。また、理研の大型放射光施設(SPring-8)を近年優先的に使えるのも私たちの強みですね。

最近化学に限らず、基礎学問を軽視する傾向にあります。アクアマテリアルにしても有機薄膜太陽電池にしても、基礎なくしては生まれなかったテクノロジーです。私は、日本の強みはアジアのなかでも抜きん出て基礎科学の教育がしっかりとしていることだと思っています。その強みがあるからこそ、日本は技術立国として今日を築けているのです。既存の技術を組み合わせても製品はできますが、しょせん真似事の域を出ません。登山でいうと、とにかく一步を踏み出さなければどんな山々も踏破できません。とはいえ、登れそうな山ばかり狙っては、すぐに追いつかれてしまいます。これは本当の挑戦とは言えません。化学も同じです。本当に世の中に役立つ、画期的な応用分野を切り開くためには、誰も挑戦していない分野に取り組まなければなりません。しかし、そこに挑むにはかなりの勇気が要ります。ではどうするか。その根本にある、知見が未開拓の応用分野を見つけることが重要です。研究者は未

開拓の応用分野に対し、基礎科学によって現象を理解し、使いこなしたい、という意欲をもつのです。そこで感じた意義や必要性こそが挑戦の根源となります。必要性を感じた時の研究者は強いものです。アクアマテリアルや大面積の分子薄膜は、まさにそういう分野であると考えています。

——仕組みや原理が未開拓の応用領域を見つける、よい方法はありますか。

相田 大切なのは、過去の研究や観念の殻に囚われないことです。子供たちが自由に発想できるのは、常識などの枠組みに思考が縛られていないからです。小中学生の子供たちにアクアマテリアルを見せると身を乗り出してくれます。そして研究者の私がびっくりするような、非常にユニークで鋭い質問をどんどんぶつけてきます。理系離れといわれますが、子供たちはいつの時代も、不思議な自然現象に興味津々です。ところがそうした子供たちも、進学していくにつれて持ち前の好奇心が失われていく。私は熱心に研究に取り組む学生ほど、一年間くらい強制的に、海外に留学させるようにしています。親元を離れ、異なる言語、文化の中で、論文の一本も書いてこい、と研究室の外に追い出してしまふ。戻ってくると物言いはきはきとし、たいてい見違えるほど立派になります。それまで持っている知識にしがみついていると、従来の考え方を超える面白い発見をすることは難しい。過去の焼き直しに過ぎないからです。そのためには、それまでの考え方のパターンを一度崩す必要がある。そして1つだけでなく、最低2つの分野に精通し、両方の視点で物事を考える。頭の中を、付け焼刃ではない本物のパイリングにしてもらふ。有為の人材をいったん外に出すのも、あえて揺さぶりをかけ、挑戦し、乗り越えることの大切さを、身をもって知ってもらいたいからです。

ゆるぎない基礎があつてこそ、素晴らしい応用があります。そして化学にはまだ見ぬ応用分野、そして基礎の解明も未着手の分野があります。挑戦する大切さを、ぜひとも多くの方に知ってもらいたいですね。

相田卓三 (Takuzo Aida)

大分県出身。東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻助教を経て、教授。2007年より現職。



○ 猛毒“酸素”に適応するため 進化を遂げた生物の巧みな戦略

放射光科学総合研究センター 利用技術開拓研究部門
城生体金属科学研究室
城 宜嗣 主任研究員



温室効果は二酸化炭素の約300倍、しかもオゾン層を破壊する気体をご存知でしょうか？ それは亜酸化窒素(N_2O)。その排出量増加の大きな原因が、窒素酸化物を使ってエネルギーを作り出す微生物の「呼吸」にありました。その詳しい反応過程を知る上でカギとなる、 N_2O をつくる酵素の立体構造を、世界で初めて明らかにしたのが城生体金属科学研究室の城宜嗣主任研究員です。実はこの酵素、私たち人類を含む、酸素呼吸を行う生物体内に欠かせない酵素の祖先であり、30億年前、地球上に起きた劇的な環境変化の実像に迫る重要な手がかりなのです。X線結晶構造解析から導き出された事実が、環境分野をはじめとし、医療・創薬などのさまざまな分野の発展につながると期待されます。

こうした微生物は、窒素系の人工肥料を分解する途中で、 N_2O をつくりだします。したがって農作物を育てるときに窒素系の人工肥料をたくさん使うほど、微生物も活発に N_2O をつくり出してしまいます。

細胞にとって有毒なNOを無毒化する仕組み

私たちヒトは、酸素(O_2)を吸収し、食べ物から摂取した糖や脂肪を分解し、生命活動のエネルギーを獲得しています。そのエネルギーをつくる過程で、体外に二酸化炭素(CO_2)を排出します。これが酸素呼吸です。

一方、 N_2O をつくり出す微生物は、酸素の代わりに、硝酸イオン(NO_3^-)を体内に取り込み、最終的に N_2O や窒素ガス(N_2)に変換します。その過程でエネルギーを生み出すことから、後

温室効果とオゾン層破壊の原因物質 N_2O

温室効果ガスとは、大気中の赤外線を吸収し、気温を上昇させる気体のこと。二酸化炭素(CO_2)のほかに、大気中に占める割合は小さいものの、温室効果が高いメタンや亜酸化窒素(N_2O)が知られています。 N_2O は病院で笑気として麻酔に利用されていますが、実は CO_2 の300倍に相当する温室効果があります。

この N_2O が対流圏から成層圏に拡散すると、宇宙から降り注ぐ紫外線と反応して、二酸化窒素(NO_2)などの窒素酸化物(NO_x)に変化します。 NO_x は成層圏で紫外線をブロックするオゾン(O_3)と反応しやすく、オゾン層を破壊します。オゾン層が減少し地表に直接降り注ぐ紫外線が増加すると、生物の細胞内にある遺伝子やタンパク質を傷つけ、がんなどの病気を招きます。

温室効果とオゾン層の破壊、これらの原因物質である N_2O が年々、大気中に増加しています。

なぜでしょうか。その一因として、人類の産業活動が活発になったこと、そしてアンモニアや窒素成分を含む人工肥料をたくさん使うようになったことがあげられます。(図1)

地表に存在する N_2O のうち約70%は、ある種の微生物の体内でつくり出され、放出されたガスです。地中に多く生息す

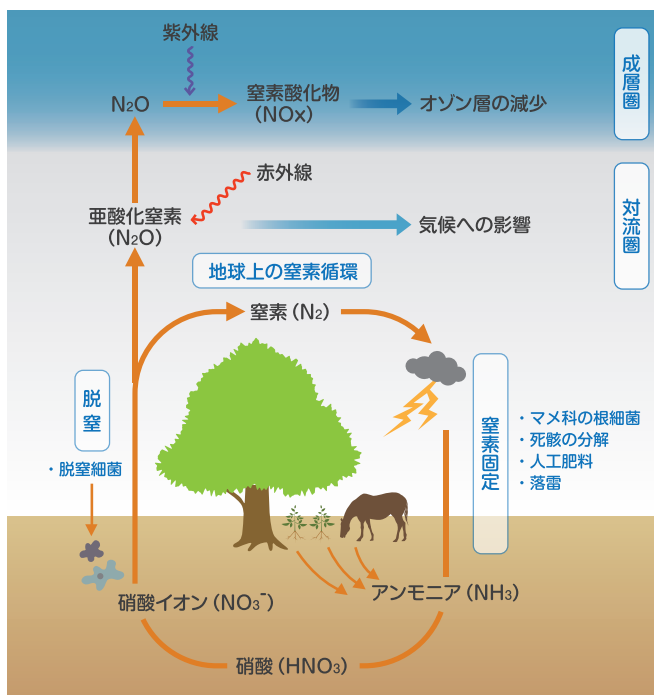


図1 窒素系の人工肥料などを分解する微生物が、硝酸呼吸の過程でつくりだした亜酸化窒素(N_2O)が大気中に放出されると、二酸化炭素の300倍の温室効果を持つガスとなり、気温を上昇させる。成層圏に拡散すると、紫外線と反応し、オゾン層を破壊する原因となる。

者を硝酸呼吸と呼びます。

窒素がさまざまな化合物や、気体・液体・固体などに姿を変えながら、地球上を安定して循環しているのは、窒素化合物を分解し、硝酸呼吸を行う微生物の一群、脱窒(だっちつ)細菌の果たす役割が大きいからだと考えられています。

「生物が酸素呼吸を行うようになったのは、いまから30億年前のこと。ちょうど地球上で植物の祖先の微生物(シアノバクテリア)が光合成を始めた時代です。それまで地上には酸素がなく、窒素酸化物など酸素以外の物質を使って呼吸をする生物だけが生存していたと考えられています」

しかし、窒素酸化物を分解する過程でできる一酸化窒素(NO)は、分子構造が不安定で、他の物質と反応しやすい性質をもっています。NOが体内に増え続けると、自らの細胞や組織を壊してしまい、死に至る恐れがあります。そこで、脱窒細菌はNOを比較的反応性の弱い物質に変換する仕組みを、長い年月をかけて、つくり上げたと考えられます。

「しかしNOが、一概にすべて有毒、ということではありません。むしろ生物は生存のためにNOを積極的につくり、巧みに利用しています。例えば、人間の体に侵入してきた病原菌を殺菌する免疫細胞の一つ、マクロファージは、NOを病原菌に浴びせかけて退治します。ほかにもNOが、学習・記憶を司る脳の神経回路に欠かせない物質であることも分かってきました。さらに、酸素が乏しい環境でも生存できる細菌や微生物は、人間など高等生物の体内にもたくさん共存し、生命維持に重要な役割を演じています。つまり、生物はNOを無害なN₂Oに変換するなどして毒性を抑えながら、その反応性の高さをうまく利用して命を紡いでいます。私が興味を持ってきたのは、こうした生命システムの不思議です。特に、進化の過程でどのよ

うにしてNOをN₂Oに無毒化したり、エネルギー獲得に利用したりしているか、というメカニズムに関心がありました」

N₂Oは、2つのNOからNとNをつなぎOを1つ奪う還元反応です。この反応を助けるのが、脱窒細菌の細胞膜に存在するNOR(ノル)と呼ばれる酵素です。酵素とは、物質の化学反応を手助けするタンパク質のこと。その中の膜タンパク質とは、細胞内外の情報の伝達や物質の輸送を行います。NORは、約800のアミノ酸からなる膜タンパク質でした。

「しかし、どのようなメカニズムで、NOからO原子を切り離し、別のNOと結合するのか、その詳しい化学反応のメカニズムや、反応が行われる場の形成プロセスは分かっていませんでした。正確な実像を捉えるには、NORの構造を明らかにすることが大切です。構造が分かると、化学反応の場が目に見えて理解できるようになるからです」

7年の歳月をかけて結晶化に成功

NORを形作る分子の大きさは、わずか数オングストローム(1Å = 100億分の1メートル)ほど。100億分の1というのは、地球(直径約13,000km)と比べた砂粒(直径約1mm)の大きさです。このように非常に小さいため、目で直接その立体構造を見ることはできません。そこで、X線(電磁波)を使って、間接的に見ます。電子を光速に近い速度に加速した後、その電子の進路を磁石で曲げると強力な光(放射光)が放出されます。この放射光の中に含まれているX線は、タンパク質にあてると、そのタンパク質を構成する原子にぶつかって、さまざまな方向に散乱します。散乱したX線の方向、強さから、タンパク質を構成する一つ一つの原子の位置や配列が分かるのです。

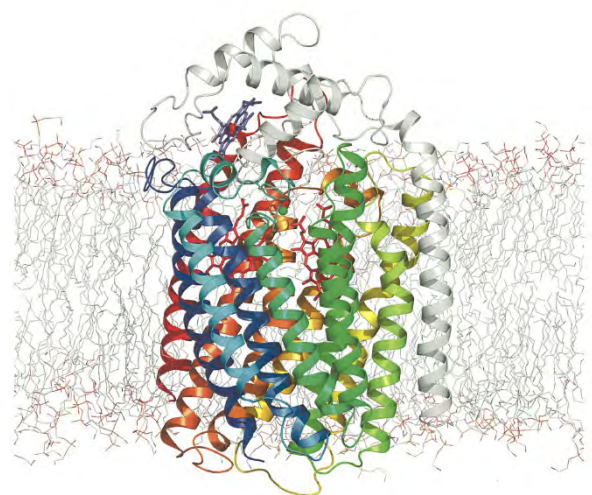


図2 毒性の高いNOをN₂Oに無毒化する酵素NORの立体構造。細胞内外の情報伝達や物質輸送を司る膜タンパク質の中を貫通するように埋もれている。この複雑な構造が結晶化を難しくする一因となっている。

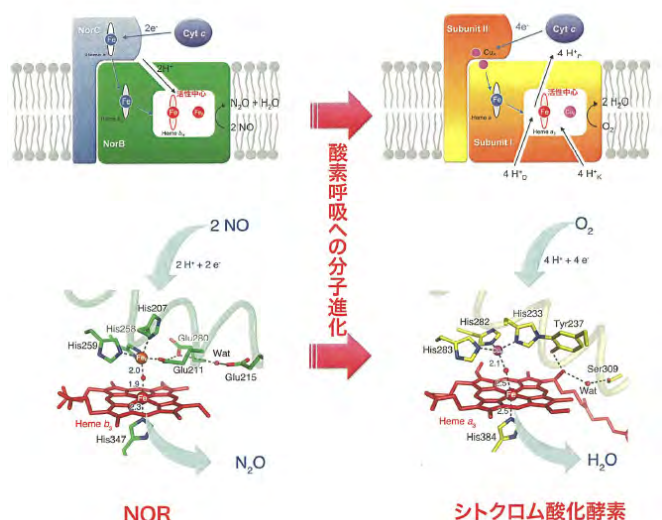


図3 硝酸呼吸を行うために欠かせない酵素NORは、30億年前に出現した酸素呼吸に必要な酵素COXと、極めてよく似た構造を持っていることが解析の結果、確かめられた。

城主任研究員は、理研 播磨研究所にある大型放射光施設 SPring-8を用いて、NORの解析を行いました。

結果が出るまで7年を要したのは、膜タンパク質の結晶化が難しいことが大きな理由でした。結晶とは、物質を構成する原子が不純物なく、規則正しく配列した固体のこと。しかし、この解析で用いたNORは緑膿菌と呼ばれる微生物の細胞膜に深く埋まった形で存在する、水に溶けにくい膜タンパク質です。結晶化するには、まず細胞膜からNORを取り出す必要がありました。水に溶けるように他の物質と調合し、pHや温度の調整、沈殿材の付加など、さまざまな条件を調整して結晶をつくります。

「理想とする条件がすべて整ったときに高品質の結晶ができます。結晶の品質が劣れば、放射光を当ててもうまく散乱せず、結晶の立体構造がぼやけてみえます。私たちの研究室では何度も結晶を作り直し、ようやく7年目にして理想的な結晶を作ることができました」

硝酸呼吸の仕組みを改変して酸素呼吸へ進化

2010年11月、ついに城主任研究員らは、NOを無毒化するNORの結晶構造を世界で初めて解析することに成功。NORは、2つの鉄原子の周りを複数のアミノ酸が取り囲む構造でした(図2)。「このNORの形は実は、酸素呼吸を行う生物の細胞膜にあるシトクロム酸化酵素(COX)ときわめて類似した構造でした。NORは、2つの鉄原子が中心にあります。COXはそのうちの1つが銅原子に置き換わっています。金属原子を取り囲むアミノ酸の種類は異なりましたが、立体的な構造は細部まで極めてよく似ていました」

酸素が地表にあふれ始めた30億年前、微生物が硝酸呼吸から酸素呼吸への環境適応を果たす際に、呼吸に使う酵素の一部をつくり替えたのではないかと推測されています。つまりNORはCOXの祖先である、という多くの科学者の予想を裏付ける証拠が、今回のX線結晶構造解析によって初めて得られたのです(図3)。

「硝酸呼吸をする生物にとって、酸素は"猛毒"です。逃げて生き延びた脱窒細菌のような微生物が、いまも深海の熱水噴出孔などに生息する一方で、酸素呼吸ができるような酵素を偶然にも獲得し、生存圏を広げた微生物もいました。不思議に思うのは、どうやって猛毒の酸素を無害化する酵素を手に入れたのか、という進化のプロセスです」と城主任研究員。

もちろん、微生物の中にある、金属やアミノ酸に意思があって自ら勝手に行動することはあり得ません。

「神様のような存在がいて、NOを無害化する酵素のアミノ酸を配置し直し、鉄原子と銅原子を入れ替え、環境変化に適応させたのかな?、そう思わせるほど巧妙な手法で劇的な環境変化に適応している。研究を進めれば進めるほど、生命というシステムは不思議に思えてきます」

硝酸呼吸に関する酵素の立体構造を把握できたことは、次の研究の出発点だと城主任研究員は言います。

「タンパク質は、生命活動に不可欠で、病気やその治療にも深く関係します。こうした生体内のタンパク質は、何万種類も存在します。しかし、その構造や機能、反応のメカニズムが分かっているものはごくわずか。とりわけ結晶化が難しい膜タンパク質は、多くのことが謎のままです。それらの構造や反応メカニズムが明らかになってくことで、環境問題だけでなく、診断や治療の技術、医薬品の開発が大きく前進するはずだ」。

例えば、病院内で免疫力の低下した患者に感染する病原菌の中には、硝酸呼吸を行うものがあります。こうした病原菌におけるNOの無毒化を邪魔するとどうなるか。酸素呼吸をする生物への影響が小さく、NOの毒性を使って繁殖を防ぐ抗菌剤ができる可能性があります。

「生命システムの謎を解き明かす我々の研究成果を基盤にして、また協力し合うことでいろいろな分野の研究が発展してほしいと思います。また、金属を含むタンパク質の構造解析を通じて、私自身もさらに生体内のさまざまな化学反応のメカニズムや起源を探る研究を続けていきたいと考えています」

城 宜嗣 (Yoshitsugu Shiro)

愛知県出身。京都大学大学院工学研究科卒業。理研無機化学研究室、理研生体物理化学研究室を経て、現職。



○ 「体内時計」の仕組みを解明し、 さまざまな有用植物の収量増へつなげる

植物科学研究センター 生産機能研究グループ

中道範人 客員研究員



アサガオは朝方に、ヒルガオは日中に花が咲きます。生物が正確に時刻を測り取れるのは、体内に備わっている「体内時計」という機能によります。体内時計は、およそ24時間の周期でリズム「概日リズム」を刻んでいます。

スイカは午前中に花が開くので、その時間に合わせて受粉させるのが家庭菜園では、うまく実らせるコツです。しかし、もし体内時計や概日リズムを人工的に制御することができたら、もっと簡単にスイカを栽培できるかもしれません。「いつか自分の手で体内時計を作ってみたい」——中道範人研究員はその神秘のメカニズムの解明に挑んでいます。

植物の開花時期を司る「体内時計」の機構

植物の体内時計の存在は古くから知られていました。開花だけでなく、気孔の開閉や葉茎の伸長、光合成の活性といった現象も体内時計の制御を受けています。ある植物は、太陽が出ている時間帯に合わせて光合成を活発に行えば、効率的に成長ができるので、日の出前からその準備をしています。また、夜間の冷え込みに備えて、自ら低温ストレス耐性を高める植物もあります。

しかも、植物の体内時計は一日の時間の流れだけでなく、季節の認識にも関与しています。春や秋に咲く花のなかには、

日照時間の変化を感知しているものがあります。外部から受ける光刺激の時間的な変化を認識するためには、植物自身が物差しとしての時計を持っていなければなりません。言い換えれば、植物は体内時計が刻む概日リズムと、外部環境の変化とを照らし合わせることで、季節の変化を感知しているのです。(図1)

人類はこれまで経験的に、育種(品種改良)の過程で植物の体内時計を利用してきました。例えば、オオムギは現在のイラク周辺(チグリス～ユーフラテス川流域)が原産地とされますが、育種により「開花時期が遅れた春蒔き品種」が作られてきました。この品種は、緯度の高い寒冷地でも十分な収穫量を得られ、現在では西ヨーロッパや北米における主要な栽培品種となっています。

この開花時期を決めている機構の一つが体内時計です。

植物の体内時計はこの十数年間で研究が進み、関与している遺伝子群「時計遺伝子」が明らかになってきました。生物の研究でよく使われるシロイヌナズナというモデル生物では、25個以上の時計遺伝子が見つかっています。

「ウォッチ(腕時計)には、ムーブメントやベゼル、リューズなど、数多くの部品が使われています。個々の部品の機能や部品同士の連携の仕組みがわかれば、全体の設計図が描けますから、部品を集めて時計を組み立てることができます。植物の

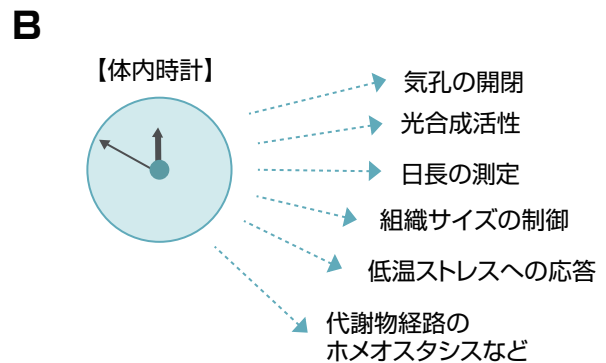
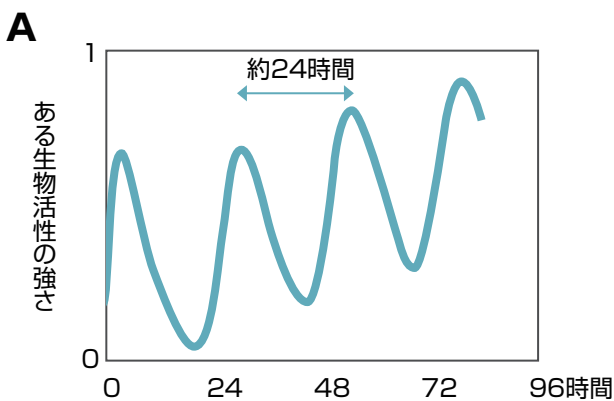


図1 環境変化のない条件下では、体内時計による概日リズムはほぼ24時間の周期を刻む。

体内時計の研究もそれに近い。現在は時計の部品ともいうべき、時計遺伝子の機能や性質を解析している段階です」(図2)

概日リズムを作り出している3つのタンパク質

25個の時計遺伝子のうち、中道研究員が特に注目しているのが「PRR遺伝子群(PRR9、PRR7、PRR5、PRR3、PRR1/TOC1)」です。これまでの研究成果から、PRR9遺伝子とPRR7遺伝子とPRR5遺伝子の3つをすべて欠損すると、概日リズムを消失することが分かっていますが、3つのPRR遺伝子がどのようにして体内時計の制御に関与しているのか、詳しいメカニズムはわかっていませんでした。

一般に、遺伝子の機能はデオキシリボ核酸(DNA)の情報メッセンジャーRNA(mRNA)に転写され、タンパク質へと翻訳される(タンパク質が合成される)と発現します。3つのPRR遺伝子(PRR9/PRR7/PRR5)からは、それぞれ3つのPRRタンパク質(PRR9/PRR7/PRR5)が作られます。よって、産出されるタンパク質を調べれば、PRR遺伝子と体内時計のかかわりを解くヒントになると考えられます。

実験の結果、3つのPRRタンパク質は、明け方に活発になる時計遺伝子「CCA1遺伝子」と「LHY遺伝子」の転写活性を抑制することが分かりました。また、アミノ酸配列の解析によって、3つのPRRタンパク質には共通の転写抑制モチーフがあることが分かりました。

さらに研究を進めると、3つのPRRタンパク質は、植物細胞内においてCCA1遺伝子とLHY遺伝子の転写調節にかかわるDNA領域に結合していることが明らかになりました。研究者の間ではPRRタンパク質とDNAが結合することはないと考えられていたため、この結合の発見は従来の常識を覆すものでした。

「あとは3つのPRRタンパク質が結合する時間帯が問題でした。24時間かけてDNAとの結合を調べたところ、PRR9は朝、PRR7は朝から夜中、PRR5は夕方から夜中と、時間差で順番

に結合していることが分かりました。さらに、PRR7遺伝子とPRR5遺伝子の両方を欠損するとCCA1遺伝子とLHY遺伝子の「夜間」の転写抑制が、PRR9遺伝子とPRR7遺伝子の両方を欠損すると「昼間」の抑制がそれぞれ解除されたのです」(図3)

3つのPRRタンパク質がDNAに結合する時間は合計で約16時間。これだけの長時間を転写抑制にかかわる3つのPRR遺伝子は、体内時計の24時間周期の中で極めて重要な因子であり、それゆえに、3つすべてを欠損すると概日リズムを刻めなくなるのだと考えられます。

時計遺伝子を理解し、「体内時計」の再現をめざす

それではなぜ3つのPRRタンパク質は順序よく、時間差で結合するのでしょうか。3つのPRRタンパク質が作用しない時間帯はどのようなメカニズムが働くのでしょうか……。たくさんの質問が浮かんできますが、体内時計について分かっているのはまだ一部です。

「3つのPRR遺伝子は言うなれば、一般的な大人が働く時間帯に働く遺伝子群です。朝8時ころから夜12時ころまでなので、三交代勤務の日勤と準夜勤みたいなものですね。CCA1遺伝子とLHY遺伝子は早朝に活動を開始し、朝8時ころまで働きます。ELF遺伝子やLUX遺伝子のように夜勤専門の遺伝子もあります。それぞれの遺伝子は独立して動いているのではなく、相互に影響を及ぼし合っていますから、25個の時計遺伝子の相互関係の理解を深めていくことが、体内時計の全貌を解き明かすためのヒントになると思います。研究の過程で、新しい時計遺伝子が見つかる可能性もあります」

体内時計を構成する時計遺伝子の機能が明らかになり、遺伝子同士の関係性が分かれば、全体の設計図が描けます。その情報を基に体内時計を創りだすことができると、より一層、体内時計に対する理解を深めることとなります。試薬を試験管に入れて混ぜればできるような簡単な話ではないですが、

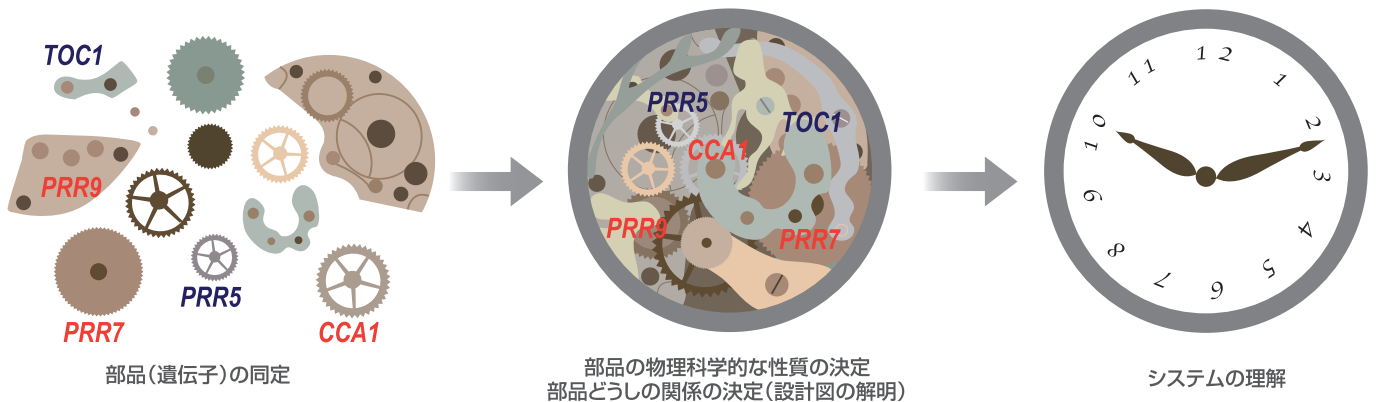


図2 植物の体内時計を解き明かすプロセスは、時を刻む時計を組み立てることと似ている。

中道研究員は、植物の体内時計を自分の手で再現するべく日々の研究に励んでいます。

これから先の研究では、幅広い視点が求められることとなります。分子生物学は、体内時計を解き明かす際の核となる学問領域ですが、人工的に概日リズムを作り出し、安定的に周期を刻むためには数学や物理、工学の発想も欠かせません。また、体内時計は植物だけでなく、人間にも動物にも菌類にも備わっています。春になると花が咲き、ミツバチが集まって来るのは偶然ではありません。生態学や動物行動学との共同研究によって、生物間の相互作用が解き明かされる可能性があります。

オリジナリティにあふれる研究を手がけ、若い世代に生物学の面白さを伝える

植物の体内時計の身近な応用例として、新エネルギーの一翼として注目を集めるバイオマスが挙げられます。実は、3つのPRR遺伝子が発現しなくなると、開花時期が遅れ、それと同時に乾燥や温度変化などのストレスに強くなり、最終収量が増えることが分かっています。このような特性を備えた植物を遺伝子工学の手法で開発すれば、バイオマス資源を効率良く生産することも可能かもしれません。

「食糧問題にも貢献し得ると思います。地球上には極端に寒かったり暑かったり日照時間が短かったりと、農業が難しい地域が点在しています。その地域の気候や風土に合う品種を開発し、安定的に食糧を確保できるようになれば、多くの人々が飢えから救われます。従来の育種では、優れた特徴を持つ変異体(ミュータント)を選びすぎて掛け合わせ、性質を定着させるのですが、体内時計の理解が十分に深まっていれば、ミュータントの選抜が的確かつ迅速にできると期待されます。あるいは、遺伝子組み換え技術を使えば、より短期間で開発することも可能です」

いずれにしても、体内時計という大本のメカニズムの理解が

なければ何もできません。今回の研究で大変だったのは、植物細胞内でのPRRタンパク質とDNAの結合を証明することでした。結合していないというデータが出ても、それは不適切な条件で実験を行っていただけかもしれず、結合を否定する証明にはなりません。また結合したデータが出ても、従来予想と反する結果を発表するためには、結合データそのものをさらに裏付けるデータも求められます。そこで、中道研究員は実験条件の参考となる論文を読みあさり、実験材料、試薬、道具、実験環境などの条件を一つずつ整えていきました。その結果、PRRタンパク質とDNAが結合するタイミングまでも世界で初めて明らかにできたのです。

「名古屋大学に拠点を移し、若い世代との接点が増えたことで『もっとオリジナリティ溢れる研究をしよう』との思いが強くなりました。なぜなら、高校生や大学生に『生物って面白い!』と思ってもらうことが生物を志す人を増やし、結果として、フロンティアが広がっている生物学の世界の発展にもつながると思うからです」

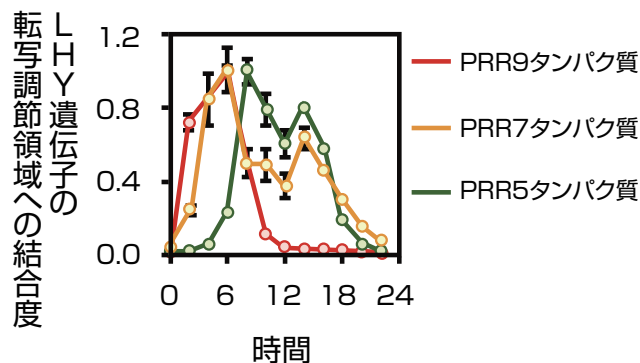


図3 PRR9タンパク質は日の出より2～8時間後に、PRR7タンパク質は4～14時間後に、PRR5タンパク質は8～16時間後にCCA1遺伝子とLHY遺伝子の転写調節領域へ結合する。(図はLHY遺伝子の転写調節領域への結合のみ)



中道範人 (Norihito Nakamichi)

静岡県出身。名古屋大学大学院 生命農学研究科卒。日本学術振興会 特別研究員(PD)、理化学研究所 基礎科学特別研究員を経て現職。名古屋大学高等研究院 特任助教及び大学院生命農学研究科 特任助教を兼任。

○ 用途が広がるチタン酸化物の 知られざる性質をX線で解明

放射光科学総合研究センター 利用技術開拓研究部門
量子秩序研究グループ 励起秩序研究チーム
田口 宗孝 研究員



軽くて丈夫なチタン (Ti) と酸素 (O) が結合したチタン酸化物。TiとOの組み合わせ方次第で色々な性質を発揮することから、多様なニーズを満たす新素材として脚光を浴びています。例えば、次世代燃料電池の開発に欠かせない素材とも言われています。

しかし、チタン酸化物がなぜこれほどバラエティに富んだ性質を有しているのか、その詳しい理由は分かっていませんでした。私たちがチタン酸化物を本格利用していくためには、まず、その“本性”についてしっかり見極めることが必要です。量子秩序研究グループ 励起秩序研究チームの田口宗孝研究員は、そうした研究に取り組み、知られざる実像を解明しました。

次世代燃料電池の材料として期待されるチタン酸化物

水素と酸素の化学反応から「電気」を生み出す燃料電池。副産物が、無害な「水」と再利用可能な「熱」という点も、この発電システムの長所に数えられています。しかし、自動車や家電製品の電源として、本格的な実用段階を迎えるには、いくつかの課題を克服する必要があります。

課題の一つが、水素と酸素の結合を橋渡しする触媒の性能向上です(図1)。陽子(水素イオン)交換膜を用いる燃料電池の場合、金属触媒を支える担体(たんたい)には、炭素(C)を主原料とするカーボンが使われています。しかし、カーボンは、反応過程で次第に劣化し、働きが鈍くなる点が指摘されていました。そこでカーボンの代替物質として注目されているのが、チタン酸化物です。

「チタン酸化物は、耐久性に優れる化学的に安定した物質です。さらに調べると、電気の伝えやすさ(電気伝導性)や面白い磁気的性質を持っていることが分かってきました」

たとえば、チタン酸化物の一つ、二酸化チタン(TiO₂)を電極とする水溶液中に、特定の波長の光を当てると、水を水素と酸素に分解する光触媒効果を発揮することが知られています。このTiO₂は、1つのTiと2つのOが結合したものです。しかし、TiとOからなるチタン酸化物には、TiとOの比率が、1:2ではない種類の物質も数多く存在します。たとえば、Tiと

Oの比率が、n:2n-1というチタン酸化物が知られています。

「このタイプのチタン酸化物はTi₃O₅、Ti₄O₇、Ti₅O₉、Ti₆O₁₁……というように、無数の組み合わせが存在します。結晶の色はいずれもほぼ黒緑色ですが、それぞれの性質は一様ではありません。中でも私が興味をひかれたのが、温度を変えていくと様々な電氣的、磁氣的性質を示す、Ti₄O₇でした」

物質の性質を決める電子

ある種の金属は温度をどんどん下げていくと、特定の温度でそれまでの電気伝導性や磁性が、がらりと変わってしまう状態変化を起こします。例えば、一定の温度で金属内部の電気抵抗がゼロになる超伝導は、状態変化の一種です。「Ti₄O₇は高温相(約・119℃以上)から中間相(約・119℃～約・133℃)、中間相から低温相(約・133℃以下)で突然の状態変化を2回も起こします。突然の状態変化が一度ならず二度までも起きるのは、今日の物理学では説明がつかない前代未聞の現象です」

Ti₄O₇は、カーボンの2.75倍も電気を流しやすい性質を備え

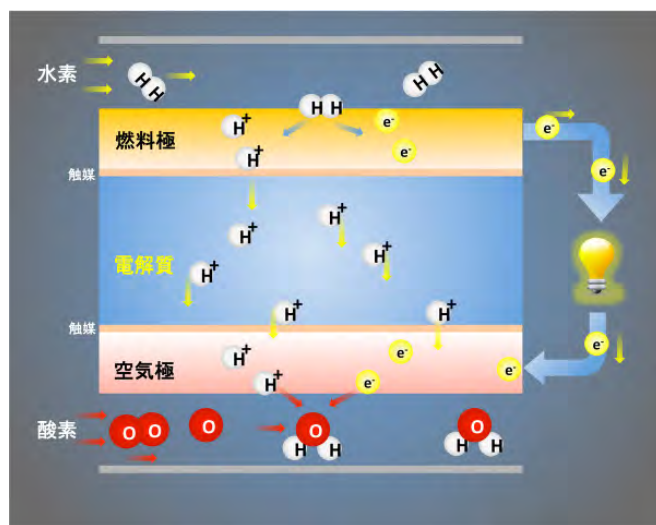


図1 クリーンなエネルギー源として期待される燃料電池だが、性能向上のためには反応を媒介する触媒の性能向上がポイントになる。カーボンの代替品として、劣化しにくいTi₄O₇が注目されている。

ていますが、温度を下げていくと約-119℃で、電気抵抗が数百倍に大きくなり、電気を通しにくくなります。そこからさらに温度を下げて約-133℃に達すると2度目の状態変化を起こします。電気抵抗がさらに数百倍大きくなり、半導体としての性質を示します。磁性は、1度目の状態変化で急激に弱くなります。

「チタン化合物を構成するTiの研究が本格化したのが1950年代以降。数千年も前から人類が使いこなしている鉄や銅と比べると、比較的最近のことです。新素材を使いこなすには、未知の部分の解明し、しっかりとその“本性”を理解しておく必要があります。言いかえると、それらを把握すれば、分子構造や利用条件を積極的に制御して、地球環境に優しい、物質の様々な特性を安全に引き出すことが可能になります」

物質の本性はどうやって調べるのでしょうか。

「電気伝導性や磁性、反応の容易さといった主要な性質を決定するのは、電子です。通常、金属中の数ある電子は、原子核の周りを公転しながら、互いに反発したり、引き寄せあったりしています。さらに電子が自転することで磁力を生み出します。こうした電子が押し合いへしあいしながら、均衡を保っている。どのような勢力図かによって、物質を特徴づける性質が左右されます」

金属であるという証拠が見つかった「高温相」

田口研究員が、Ti₄O₇の電子を調べるために使ったのが電磁波の一種、X線です。さまざまなエネルギーのX線を駆使して得られた結果をまとめ、2010年3月に発表した論文は、これまで知られていなかった、Ti₄O₇の素顔に迫るものでした(図2)。

まず、よく電気を通す高温相は、“電気伝導性の高い金属的な性質”を持っていたものの、「金属」であることを明確に示す物理的な証拠がみつかっていませんでした。そこでX線を

当ててみました。X線を物質に照射するとその中の電子がそのエネルギーをもらい、勢い余って物質から飛び出てきます。これを光電子といいます。この電子の個数やエネルギー分布を測定します。裏を返すと、ある物質にX線を当てた時に、ある特定のエネルギーを持った光電子がいくつ出るかを調べれば、その物質が金属であるかどうかの証拠となるのです。

「私たちは理研播磨研究所の放射光施設SPring-8を使って、X線の中でも比較的エネルギーの低い軟X線を、高温相にあるTi₄O₇に照射しました。そして、金属であることを示す光電子を発見しました」

Ti原子の一番外側にある電子が、Ti₄O₇の高温相を金属として特徴づけている飛び出した光電子であることを、世界で初めて発見した瞬間でした。

「中間相」で電気が流れる理由がいに解明

次に田口研究員が目にしたのが、Ti₄O₇の中間相の正体です。これまで中間相が電気を通す理由は大きく二つ考えられていました。一つは、温度に起因する状態変化によってTiやOといった原子の配列が不規則に乱れてしまうこと、つまり構造上の秩序が崩れることに原因があるものと推測されていました。また、移動する電子も秩序の乱れが邪魔をして活発さに欠けるのではないか、と考えられていました。

もう一つの理論では、Ti₄O₇には、Ti原子の一番外側の軌道に位置する電子がまったくないTi⁴⁺という原子と、電子が1個だけ存在するTi³⁺という原子の2種類のTiが含まれており、中間相では、それら2種類のTi原子が、何らかの規則性を有したまとまりとなって配列しているから電気が流れる。つまり、全くランダムではなく、秩序だった構造をしていることが原因であるという立場の説です。

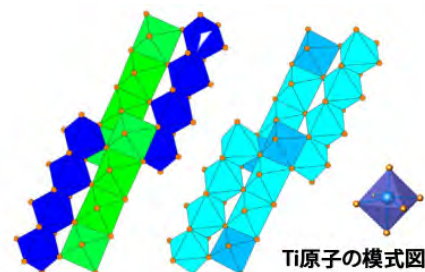
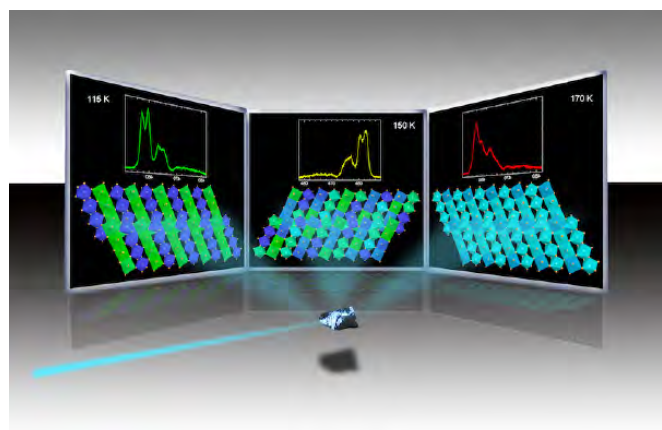


図2-2 左：低温相 中央：高温相

図2 原子レベルで明らかになったTi₄O₇の状態変化

Ti原子4つとO原子7つの組み合わせからなるTi₄O₇結晶構造のうち、Ti原子のみに注目した模式図。左側から低温相、中間相、高温相の各相におけるTi原子(八面体で表示)の配列の特徴を示している。各相の上にあるグラフは、各結晶に硬X線を照射したときに放出される電子の個数とエネルギー分布である。低温相(左)では、Ti³⁺原子(緑)とTi⁴⁺原子(青)が4個ずつ規則正しく配列し、半導体としての性質を示す。中間相(中)では2種類のTi原子が複雑なパターンを取りながらも、何らかの秩序を保って並んでいる可能性が指摘されている。高温相(右)では、ほとんどすべてのTi原子(水色)がTi³⁺原子(緑)とTi⁴⁺原子の中間である3.5価のイオンとなって均一に配列し、金属としての性質を示す。

今まで、どちらが正しいのかについて、物理学者の間では意見が分かれていました。

そして、田口研究員が硬X線という比較的高いエネルギーのX線を当てる方法(図3)を考案し、実際に金属の内部を詳しく調べた結果、二つの説を巡る論争に決着が付きました。中間相では、 Ti_4^+ と Ti_3^+ という2種類のTiが、複雑なパターンを持って並んでいたのです(図2)。

「つまり、後者の説が正しいことを私たちの実験結果は、はっきりと裏付けることになりました」。また、電気を運んでいるものの正体が、Ti原子の一番外側にある、活発に移動する電子だということも明らかになりました。

「とはいえ、中間相では軟X線を使っても高温相のように、金属であることを示す明白な証拠は見つかりませんでした。中間相は半導体という見方もできます。しかし、半導体ほど電子がTi原子の中をスイスイと移動している様子はありません。電気を通す金属でも半導体でもない、“電子がネバネバしている”ような状態が初めて明らかになったのです」

新たな解析手法を組み合わせ、さらなる実像へ迫る

物理学の常識を打ち破るような、 Ti_4O_7 の高温相と中間相の状態を、X線を駆使することで明らかにした田口研究員。まだ解明すべき点が多くあるといいます。

「まずは中間相の2種類のTiが、どのような規則で秩序を保っているのか、研究者の間でも統一した見解が出ていません。それには、もっと詳しい情報を得ることが必要です」

今後は、X線を当てて飛び出す電子を全部拾い上げる手法だけでなく、特定方向のみに出てくる電子を調べるアプローチを加える予定です。

もう一つが、より強力なX線、すなわち播磨研究所で完成し、来年度より供用を開始するX線自由電子レーザー(XFEL)施設SACLA(サクラ)の光を使う手法です。

「写真の連続撮影にたとえると従来は、シャッターを切っ

から、次のシャッターを切るまでの間隔が長かったのです。すると途中で何らかの状態変化が起きていても見過ごしてしまいます。中間相で何が起きているのかを正確に探るため、フェムト秒(1000兆分の1秒)という、ごくごく短い時間でパルスを発するXFELを使い、ほぼリアルタイムに実像をとらえたいですね」

Ti_4O_7 について、まだまだ驚くべき新事実が出てくるのでしょうか。

「それは分かりません。結論を出すには、他のチタン化合物、Ti以外の化合物の電子についても電子の状態を調べ、比較検討する必要があります。ただ、今回の発見をきっかけに、物質の性質決定や状態変化に深く関わる電子の振る舞いや性質について、これまでとは異なる理解が必要になってきたと感じています。 Ti_4O_7 をはじめとするチタン化合物の素性がいっそう明らかになることで、次世代燃料電池などの進展にもつながっていくでしょうし、より大きく言えば、物理学そのものが新たな扉を開くことになるかもしれません」

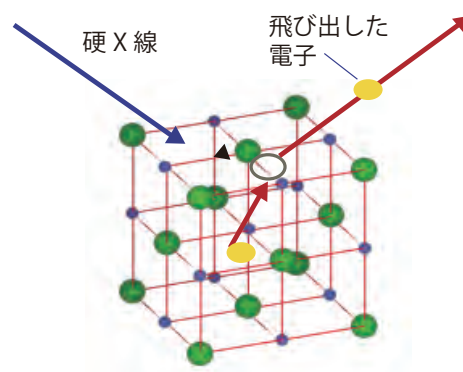


図3 X線の中でも比較的高いエネルギーを持つ硬X線を当てることで、物質内部の電子状態を調べる方法を開発した。まず、硬X線を使って、電子がつくる内部の均衡を壊す。硬X線のエネルギーを受けて飛び出した電子の抜けた空孔を埋め、バランスを取り戻そうと電子が動く。その時に放射される光を捉えて、物質内部における電子の分布状態を解析する。

田口宗孝 (Munetaka Taguchi)

埼玉県出身。東京大学大学院卒業。理学博士。卒業後、ストラスブール物性物理化学研究所、ミラノ工科大学、アブダスサラム国際理論物理学センター、ダズベリー研究所で博士研究員、理化学研究所 基礎科学特別研究員を経て現職に至る。

