

(様式 1-1)

提出日：2026 年 5 月 11 日

2025 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名（下記より該当事業名を選択し、ほかは削除してください。）

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：皆本千尋

所属機関名・部局名・職名：東京工業高等専門学校・物質工学科・准教授

(3) 研究課題名（申請時に記載したものと同一課題名を記入してください。）

ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドダイマー水溶液の温度誘起型相分離現象の解明

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：栗栖源嗣教授（研究室名：蛋白質結晶学研究室）

(5) 研究成果の概要

*背景および目的、方法と結果について、公開して差し支えない範囲で記載。

代表的な温度応答性高分子として知られるポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) は、約 31℃の転移温度を超えると、水中で脱水・縮小し、多くの場合、凝集・沈殿する。PNIPA の転移温度には分子量依存性がないことが知られており、その水和状態における高分子性を明らかにするうえで、PNIPA ダイマーの水溶液物性を調べることは重要といえる。PNIPA は非晶性高分子である一方、PNIPA ダイマー(dNIPA, *N,N*-ジ(2-プロピル)-2-メチルグルタルアミド) は針状結晶を形成し、水に難溶である。本研究では、dNIPA の結晶内における 2 級アミド基間の C=O $\cdots$ H-N 水素結合の形成のされ方を明らかにすることを目的とした。2 種類の方法で作製した dNIPA 結晶 848 個について、100 K の窒素雰囲気下で TEM を用いた MicroED 測定を行い、そのうち 329 個の結晶データを解析に用いた。なお、事前に行った Spring-8 での X 線結晶構造解析では、単結晶構造解析に十分なデータを得ることはできなかった。まず、dNIPA 水溶液を約 1 年かけてゆっくり乾燥させて形成した結晶では、幅 30nm 以下の微小な針状結晶が得られ、Pca2₁ 構造を示した。次に、dNIPA 水溶液を加熱しながらずりをかけて形成した結晶は、顕微鏡下でのマニピュレーションにおいて柔軟になる幅数 μm の針状結晶であり、Pca2₁構造と I2/a 構造の 2 種類が混在していることが明らかとなった。Pca2₁構造および I2/a 構造はいずれも単位格子に 8 分子を含み、分子が疎水性相互作用によってほぼ平面状にパッキングし、その平面間で分子間 C=O $\cdots$ H-N 水素結合が形成される構造であった。両構造ではパッキング様式が異なり、Pca2₁ 構造 (2758.27 Å³; a = 21.686 Å, b = 4.9487 Å, c = 25.702 Å) に比べ、I2/a 構造 (2728.14 Å³; a = 22.252 Å, b = 4.9375 Å, c = 24.835 Å) の方がよりコンパクトであった。これにより、ずり応力により I2/a 構造が形成された可能性が示唆された。