自励発振機能を持つ新規な生体模倣型ゲルの設計と構築

吉 田 亮

筑波大学応用生物化学系 ☎305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

1. はじめに

心筋収縮系では、アクチン/ミオシン間の1分子レベルの相互作用が組織化とともに階層的にシンクロナイズし、サルコメアの伸縮運動から心臓全体の拍動が生み出され、さらにその精密なコントロール(時間差収縮)によりポンプとしての機能が発現される。この生体系に見られるような時間的・空間的シンクロナイズ機構を有し、かつ刺激のon-offなしに自励的に振動する運動リズム機能を持った新しい生体模倣型高分子ゲルの設計・構築を行った¹⁻⁴⁾。本報では、ゲルの特徴的な振動挙動とその制御について述べる。

2. 自励振動ゲルの設計

我々は、Belousov-Zhabotinsky反応(BZ反応)に注目した。BZ反応は、金属触媒共存下の酸性水溶液中で、マロン酸などの有機基質が臭素酸などの酸化剤によって緩やかに酸化される反応である。その過程で、生体の代謝回路のようなサイクリックな反応ネットワークが構成され、反応中間体の濃度や物理量が自励的に振動する。また同時に、触媒となる金属錯体は周期的な酸化還元振動を起こし、その結果、色変化を伴う自発的な時間的リズムや空間的パターン(化学反応波)が形成される。化学振動反応は、生物における情報

Fig. 1 Poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃) gel

伝達や自己組織化など、種々の生命現象を理解するための化学モデルとしてその重要性が認識されている。

そこで、BZ反応の触媒として働くルテニウム錯体(Ru(bpy)₃)をポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)に共重合したゲルを作成した(Fig. 1)。ゲルを基質混合溶液(マロン酸、NaBrO₃およびHNO₃)の中に浸しゲル相内部でBZ反応を起こすと、触媒の酸化還元変化に伴う高分子鎖の親疎水性変化により、自励的な膨潤収縮振動が誘起される¹⁻³⁾。すなわち導入したRu錯体が、化学エネルギーを力学エネルギーに変換するトランスデューサーとしての機能を担っている。

3. 基質濃度変化による周期・振幅の制御

ゲルのサイズが化学反応波の波長(数mm)より十分小さい場合、ゲル内部で均質な酸化還元変化が生じ、この化学振動に同調して酸化時に膨潤、還元時に収縮するリズムカルな体積振動が起こる

Fig. 2 Periodical redox changes of poly (NIPAAm-co-Ru(bpy)₃) gel (lower) and the swelling-deswelling oscillation (upper) at 20 °C. Transmitted light intensity is expressed as an 8-bit grayscale value. Outer solution: [MA] = 0.0625M; [NaBrO₃] = 0.084M; [HNO₃] = 0.6M.

(Fig. 2). 膨潤収縮振動の周期・振幅は、基質の初期濃度を変えることで制御できる³⁾。周期 (T) [sec] と基質初濃度 [M] の間には以下のような相関式が得られた。

$$T = 60.3 [\text{MA}]^{-0.155} [\text{NaBrO}_3]^{-0.436} [\text{HNO}_3]^{0.469} \quad \text{eq. (1)}$$

この相関は通常の溶液系 BZ 反応と異なり、同じ基質濃度下では、ゲル系の周期は溶液系に比べて長くなった。この結果は、ゲルへの触媒固定化による基質・生成物の拡散阻害効果を反映していると推察された⁵⁾。外液の硝酸濃度を高くすると、(1) 式に示すように化学振動周期が長くなり、それに伴い膨潤収縮の振幅が大きくなる。このとき化学振動のパルス波形は BZ 反応固有の鋸波状から矩形状に変化し、体積振動から化学振動へのフィードバックが生じていることが示唆された。このように、ゲルのメカニカルな変化も化学振動とのシンクロナイズーションプロセスに影響を与え、溶液系と異なる基質濃度依存性を生み出す要因になると考えられた。ゲルの膨潤収縮の振幅は、反応周期が長いほど大きくなり、これまでに最大 20 % 程度の伸縮率が得られている³⁾。

4. 化学反応波の伝播に伴うゲルの蠕動運動

ゲルを化学反応波の波長以上の一次元的な形状

Fig. 3 Propagation of chemical wave in poly (NIPAAm-co-Ru(bpy)₃) gel.

にすると、拡散とのカップリングによって空間的なパターンが生じる。すなわち、ペースメーカー部位から酸化状態の波（化学反応波）が周期的に派生し、長軸方向に伝播する (Fig. 3)。この場合、溶液に浸した後に最も早く振動を開始するゲル末端の角部がペースメーカーとして機能している。また化学反応波は衝突すると消失する性質を持つ。したがって、両末端から逆方向に波が発生しても、最終的には最も振動数の高いペースメーカーから派生する波の列がゲル全体を支配し、その結果波の伝播は一方向となる。波列の伝播と共に、酸化状態に相当する局所的な膨潤領域が一定速度でゲル中を伝播する。すなわち体積振動が空間的に位相差を持ち、蠕動運動のような膨潤・収縮振動が生じる。この状況下でゲルに自由端と固定端を作ると、自由端が周期的に伸縮する自励体積振動が観察される^{1, 2, 4)}。また自由端での体積振動モード（化学振動との位相差）は、波長により規格化したゲルの余剰長さに依存することが明らかにしている⁴⁾。

5. ペースメーカー部位への局所刺激による振動制御

化学反応波が伝播性であることを利用すると、局所的な刺激付加による全体の振動制御が可能になる。すなわちペースメーカーとなる部分のみに振動を与えて、ゲル全体の振動周期や振幅を制御

することができる。摂動を与える方法として、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ を触媒とするBZ反応では可視光照射が最も簡便な手段になる。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の光励起分子はBZ反応に新たな反応経路をもたらし、自己触媒反応を促進したり、抑制したりする(溶液の組成を変えることでどちらかの効果を支配的にすることが可能である)⁶⁾。このため、レーザー光を用いペースメーカー部位へ局所的に光照射するとその振動数が変化し、そこから派生する波列の波長が変化する。またペースメーカーのサイズ(照射するレーザー光のスポット径)を変えることにより、化学反応波の波長を種々制御することができる。ゲルの膨潤収縮振動の位相モードが波長に依存することを考慮すると、ゲルのマクロな体積振動を局所的な摂動によって制御することが可能となる。

6. おわりに

以上のように、化学振動と体積(力学)振動が共役する、自励振動機能を持った新しいタイプの生体模倣型ゲルが構築された。分子ペースメーカ

ー、マイクロアクチュエータ、マイクロポンプなど、拍動や蠕動運動機能を有する生体模倣材料への展開が期待される。振動挙動は外界の摂動(光刺激など)を敏感に反映することから、情報記録・伝達の素子としても利用できる可能性がある。分子レベルでの回路を材料自身に内包する自励振動システムの構築が、新しい生体模倣材料の概念を創出することを期待している。

文 献

- 1) R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi and H. Ichijo : *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5134 (1996).
- 2) R. Yoshida, T. Yamaguchi and E. Kokufuta : *J. Intelligent Material Systems and Structures*, **10**, 451 (1999).
- 3) R. Yoshida, M. Tanaka, S. Onodera, T. Yamaguchi and E. Kokufuta : *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7549 (2000).
- 4) R. Yoshida, E. Kokufuta and T. Yamaguchi : *CHAOS*, **9**, 260 (1999).
- 5) R. Yoshida, S. Onodera, T. Yamaguchi and E. Kokufuta : *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8573 (1999).
- 6) T. Amemiya, T. Ohmori and T. Yamaguchi : *J. Phys. Chem. A*, **104**, 336 (2000).