

ゾル-ゲル変化を自ら繰り返す、アメーバのような新物質を人工的に合成

東京大学大学院工学系研究科 小野田 実真、吉田 亮
中性子科学研究施設 柴山 充弘

研究の背景

生物に着想を受けて開発された生体模倣材料は、私たちの生活の多くを支えています。蓮の葉の表面構造を模倣して得られる超撥水表面などはその一例です。しかし、生体模倣材料というと、生物の構造にならって材料設計する、いわゆる構造材料学的な着想がほとんどであり、生命現象を生み出す化学システムを材料に内包するような着想に由来するものは少ないことに気が付きます。

さて、自然界でみられる多様な生命現象は、高度に自己組織化された階層構造と、マイクロな構成要素のダイナミックな相互作用によって支えられていることが少なくありません。例えば、筋繊維を構成するアクチンという生体高分子は、集合と分散(重合と脱重合)を絶えず自律的に繰り返すことで筋収縮を起こし、生き物らしい「動き」を生み出しています。このアクチンによる集合-分散は、筋収縮だけでなく細胞運動・傷の修復などにおいて重要であるほか、アメーバのような原生動物の運動(ゾル-ゲル振動)においても極めて重要な役割を果たしています[1]。しかし、こう

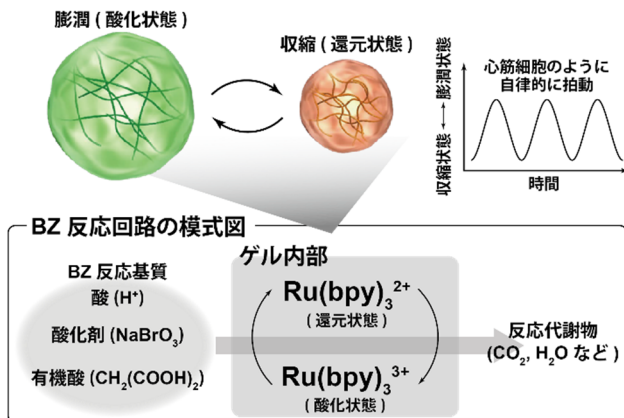


図 1 自励振動ゲルのコンセプト図。BZ 反応は生体内代謝回路の化学モデルとして知られ、その反応中、酸・酸化剤・還元剤を”代謝”しながらルテニウムビピリジン錯体(Ru(bpy)₃)の酸化・還元状態が自律的・周期的に振動する。自励振動ゲルは、ゲル内に化学的に結合された Ru(bpy)₃の酸化・還元変化をゲルの膨潤・収縮変化へと変換できるように設計されている。したがって、自励振動ゲルを BZ 反応基質溶液に浸漬させると、BZ 反応生起に伴う自律的な体積振動が観測される。

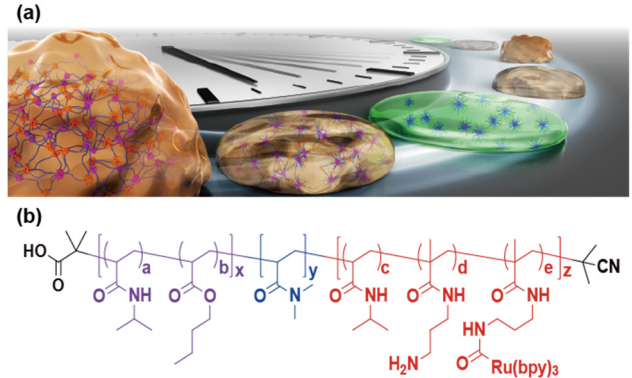


図 2 (a)本研究のコンセプト図。時間軸(奥から手前)に沿ってゾル(緑色、高分子ミセルが分散)になったりゲル(橙色、高分子ミセルが連結)になったりする挙動を初めて実現した。(b)合成した ABC 型トリブロック共重合体の化学構造。

した「動き」を伴う生命の自律的な現象を人工模倣するのは一般に困難とされ、その実現に成功したという報告は殆ど無いのが現状でした。

一方、我々の研究グループは、温度応答性高分子である Poly(*N*-isopropylacrylamide)と、化学振動反応である Belousov-Zhabotinsky (BZ)反応の金属触媒(Ru(bpy)₃)を化学構造に組み込んで得られる自励振動ゲルが、BZ 反応基質共存下、心筋細胞のように「動き」をもって自律的に拍動することを報告しています(図 1)[2]。

こうした背景の下、今回我々は合成高分子のゾル化/ゲル化のメカニズムに BZ 反応をカップリングさせることにより、アメーバの運動機構であるゾル-ゲル振動を自律的に引き起こす新物質の人工合成を目指しました[3](図 2(a))。

分子設計指針

自律的なゾル-ゲル振動実現のため、我々は図 2(b)に示すような温度応答性高分子(A)・親水性高分子(B)・自励振動高分子(C)からなる ABC 型トリブロック共重合体を設計しました。A セグメントの下限臨界共溶温度(LCST, T_A)は C セグメントの LCST (T_C)より低くなるように設計されている($T_A < T_C$)ため、本高分子水溶液は温度の上昇と共に A セグメントの凝集と C セグメントの凝集が逐次的に起こります。その結果、ミセルの重なり合い濃度以上では、高分子ミセルネットワーク構造が効率よく形成され、温度可逆

が明確に生じました(図 4(b), 図 5(a))。更には、直径 5.0 mm の開管内にこの高分子溶液を導入したところ、ゾル-ゲル振動により溶液の運動性が周期的に変化することも分かりました(図 5(b))。

我々の知る限り、以上の結果は化学的に合成された材料により自律的なゾル-ゲル振動を実現した初めての報告です。特に興味深い点は、生体高分子であるアクチンの集合-分散を駆動力としてゾル-ゲル振動しているアメーバに倣い、合成高分子の集合-分散を駆動力としたゾル-ゲル振動が実現されたということです。本結果は、新たなバイオインスパイアード材料の創製を意味し、生き物のようなしなやかな動きを見せる新たなソフトロボットの実現への展開が強く期待されます。

謝辞

本研究は、上木岳士博士(物質・材料研究機構主任研究員)、玉手亮多博士(現・横浜国立大学工学研究員日本学術振興会特別研究員)との共同研究として行われました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. S. Bingley, *J. Exp. Biol.* **45**, 251 (1966).
- [2] R. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5134 (1996).
- [3] M. Onoda *et al.*, *Nature Communications* **8**, 15862 (2017).

