

pH 勾配を仕事に変換するベシクルの構造変化メカニズム

(同志社大院理工) ○名和愛利香・山本大吾・塩井章久

生物は、環境に応じて運動を自発的かつ振動的に発生させ、そのためのエネルギーは外部環境から得た物質を用いた化学反応を通じて取得している。生物系の自律運動を考えれば、マイクロメートルサイズの分子集合体を用いても自律運動は実現可能なはずである。このような観点から我々は、振動的な構造変化を、構造が生物の細胞に類似しているベシクルに対し組み込むことで、環境応答性の自律運動を構築できるのではないかと考えた。また、生物的な自律運動として走化性のように方向性をもつ運動がある。これを参考とし、オレイン酸ナトリウムのベシクルに意図的に pH の勾配を与え、振動的な分子集合体の構造変化を実現させ、環境応答性をもった自律運動の人工的な構築を試みた^[1]。

ベシクルに塩基性水溶液を拡散させて pH 勾配を与えた結果、Figure 1 に示すような構造変化を振動的に起こした。この運動を起こすベシクルは全て外見上二重であった。このとき、ベシクルのサイズは一回の構造変化前後でほぼ同じであり、その後、構造変化を約 30 回繰り返したあとでもほとんど変化はなかった。また、共焦点顕微鏡を用いて二重球ベシクルの断面を観察した結果を Figure 2 に示す。Figure 2 は各画像左上の数字が大きいほどベシクルの上部の断面画像となっている。この結果から、振動的構造変化を起こすベシクルの立体構造は二重球に穴が開いて内側のベシクルと外側のベシクルが連結している構造であることがわかった。最後に、Figure 3 に二重球ベシクルの構造変化の概念図を示す。この図では、各図の右側から塩基が拡散してきているとしている。Figure 3a の左側太線で示された部分では、二枚の二重膜がほとんど隙間なく重なっている部分（結合部）が形成されていると考えられ、水素結合によって二枚の膜が重なっていると思われることから、プロトン化されているオレイン酸を多く含むと考えられる。一方、Figure 3a の右側では、二枚の膜の間に多量の水溶液が入っている部分（膨潤部）が形成されており、膜が水溶液を囲んでいることから、イオン化したオレイン酸を多く含むと考えられる。ベシクルはこの二種類の部分で構成されている。また膨潤部は、二重球ベシクルの構造上、膨潤部同士を水素結合で接合するための小穴(Figure 3a 右側の中心部破線)を必要とすると考えられる。オレイン酸 Na は pH 7 以下で沈殿し始め、pH 10 以上で完全に溶解してしまう。このことから、オレイン酸からできた二重球のベシクルは pH 8.5 辺りで、Figure 1b (Figure 3b) のようにベシクルの一部が溶出して穴が開き、運動を開始するのではなかとえられる^[2]。

これまでの周期的な形状変化を行うベシクルが、その運動に伴ってベシクルのサイズを減少させていたのに対し^[3]、この振動運動をおこすベシクルのサイズは振動運動を通してほとんど変化していない。このような現象は化学エネルギーを仕事に変換できる可能性を示しており、動く化学システムの構築を目指す上で大変興味深い。

[1] 西垣ら、化学工学会第 42 回秋季大会講演要旨集

[2] Nawa et al., *Soft Matter*, in press

[3] Nomura et al. *PNAS*, vol.98, p.2340 (2001)

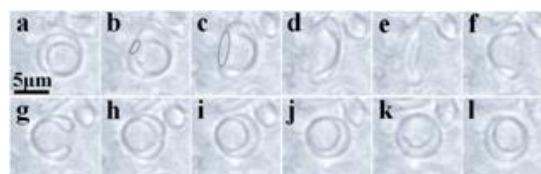


Figure 1 Time course of vesicle shape change at approximately every 1s at (a - d), approximately every 0.5s (e - h) and approximately every 4s (i - l). NaOH (1 M) diffuses from the left side of vesicle, and the initial pH of solution is about 8.0.

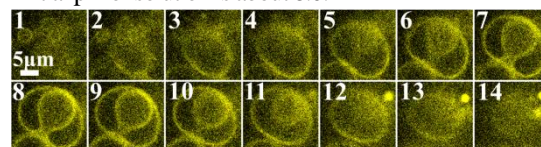


Figure 2 Consecutive cross-sectional images of a quasi double spherical vesicle with confocal microscopy. The pH of vesicle solution with rhodamine is about 8.5.

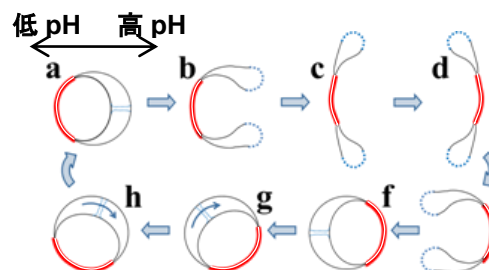


Figure 3 Model of vesicle shape change.

Mechanism of vesicle structural change driven by pH gradient

E. NAWA, D. YAMAMOTO, A. SHIOI (Doshisha Univ., asioi@mail.doshisha.ac.jp)

Living matter exhibits autonomous and oscillatory motion in response to the surrounding environment. Some biological functions are maintained by proteins operating under pH gradient that is formed by an active transport of proton. The pH is also an important quantity of chemical reactions in an aqueous medium. Thus, the design of autonomously moving molecular assembly with sustainable motions similar to biological systems is interesting for biomimetic applications of a molecular assembly. In this presentation, a vesicle generating an oscillatory shape change is reported. The vesicle is oleic-acid based and exhibits a sustainable oscillatory shape change under a pH gradient that is formed by a diffusion of basic aqueous solution. The vesicle was apparently double spherical, and its size was almost constant during the structural change. This vesicle continuously generates mechanical work from a pH gradient. In this presentation, we reported experimental results of this vesicle dynamics in detail and proposed a mechanism of that structural change driven by pH gradient.