

# 高分子電解質の非平衡ダイナミクスにおける 長時間緩和と秩序形成現象

長岡技術科学大学・生物系 櫻沢 繁

## 1 はじめに

Fox らはアミノ酸からタンパク質への物質進化の模擬実験でアミノ酸熱重合物を得<sup>1)</sup>、これが水中で形成する直径数  $\mu\text{m}$  の微小球を原始細胞のモデルとして提唱した<sup>2)</sup>。アミノ酸熱重合物はカルボキシル基など解離性官能基を持ち<sup>3)</sup>、自由度が大きく多様な構造を持つ高分子電解質である。高分子電解質の分子間相互作用は非常に複雑であり、その動的振る舞いは定量的に調べるのが困難である。分子生物物理学では物質を単離純化する事でその複雑さを克服し、分子レベルでの議論を可能とする。物質の単離純化は物質の性質を同定する上で有効な手段だが、同時に物質間の相互作用による物理現象の多様性を制限する。また物質進化の分野で行われる模擬実験で、これは「人為的に設定された初期条件」として問題となる。

私は分子レベルの議論の可能性を犠牲とし、アミノ酸熱重合物を単一分子種まで分類する事なく複合物として取扱い、巨視的な集積物の可視形態のレベルまで観察対象を粗視化した。特に濁度計、光学顕微鏡を用いて、変化の動的過程にある非平衡下の物質の集積量、及び空間に局在した形態を定量した。その結果、アミノ酸熱重合物の長時間緩和を明らかにし、温度変化に対してエネルギーを取り込むこと、及び pH 変化に対してマイクロカプセルや濃度パターンを形成することがわかった。

## 2 材料と方法

L-アスパラギン酸と L-プロリンの粉末をモル比 1:1 混合し通常雰囲気下で  $200^{\circ}\text{C}$ 、3 時間加熱してアミノ酸熱重合物を得た。これにアミノ酸重量 10 倍体積の水を加え煮沸して溶解させた後冷却し、直径数  $\mu\text{m}$  の微小球 (図 1) の沈澱物を得た。吸光係数は  $5.445\text{cm}^2/\text{mg}$ 、分子量は  $4000^4)$ を用いた。濁度は  $632.8\text{nm}$  の He-Ne レーザーの吸光度によって測定した。微小球の濃度と吸光度の関係が線形に保たれている範囲で測定を行った。

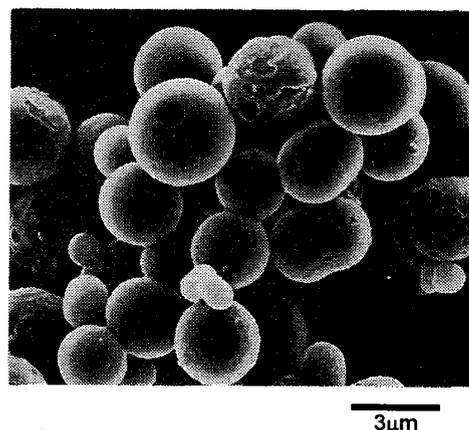


図 1 アミノ酸熱重合物が水中で形成する微小球

### 3 結果と考察

#### 3.1 アミノ酸熱重合物の長時間緩和と温度履歴

微小球懸濁液を加熱、冷却したときの濁度を測定した結果を図2に示す。濁度は微小球の析出量を示す。加熱時は90℃以上で完全に溶解し、冷却時の析出は70℃以下で始まった。微小球の析出量は温度履歴を伴って変化した。

冷却時の微小球は40~20℃で成長した。この温度範囲の冷却速度が粒子の大きさに与える影響を調べた結果を図3に示す。0.01~0.1℃/minの冷却速度で粒子は最大となった。この冷却速度は日周周期に相当し、これはアミノ酸熱重合物が長時間緩和機構を持つ事を示す。温度履歴の存在は長時間緩和過程による。アミノ酸熱重合物は長時間緩和過程が介在することにより、環境変化により励起された状態を長時間維持しながら、そのエネルギーをゆっくりと散逸することが可能と考えられる。微小球の温度変化に対する溶解熱と析出熱を示差走査熱量計で測定した結果を図4に示す。1回の加熱冷却で1分子あたり $1.4 \times 10^{12}$ ergのエネルギーの差が生じた。アミノ酸熱重合物と化学進化との関連に於いて、長時間緩和と環境の変化は物質の進化を駆動するエネルギー獲得方法の一つとして意義を持つ。

#### 3.2 局所濃度パターンの生成

アミノ酸熱重合物を溶解した塩基性溶液(0.1M Gly-KOH pH9.0)をペトリ皿に薄く張り、塩基性溶液を滴下し、ペトリ皿を穏やかに振って攪拌し濃度勾配を形成し静置した。その濃度差緩和過程を図5に示す。ゆっくりと濃度パターンが生じ、やがて消えた。攪拌を繰り返すと再びパターンは生成したが、溶液が完全に均一になるとパターンは生成しなくなった。

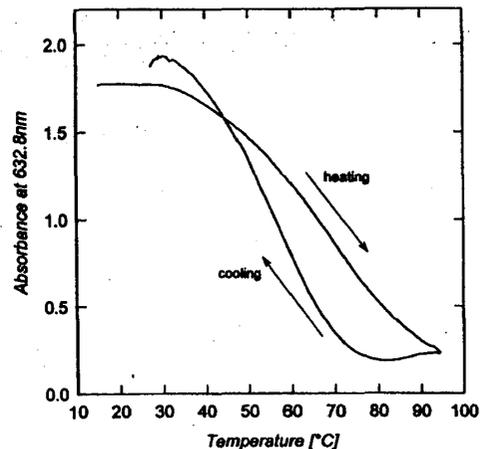


図2 温度変化と濁度の関係

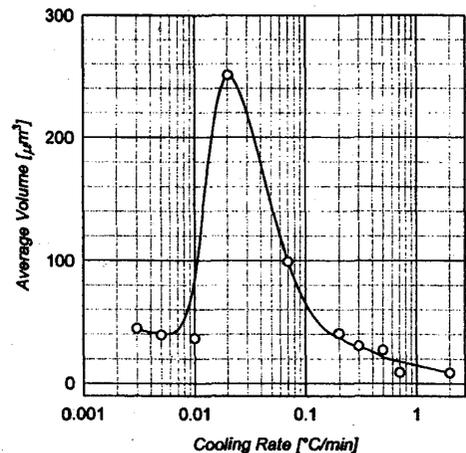


図3 冷却速度と粒子の大きさの関係

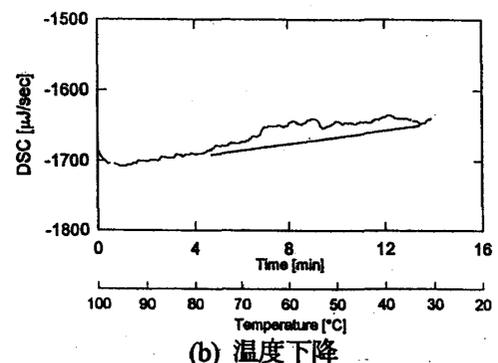
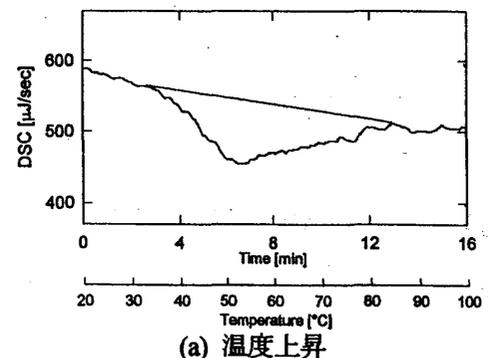


図4 DSCによる溶解析出の熱分析

### 3.3 マイクロカプセルの形成

微小球が塩基性溶液に溶解する際、条件が整合すると表面に殻を作り内部が溶解してマイクロカプセル (図 6) が形成された。pH 上昇直後の微小球表面からの溶解速度をアミノ酸熱重合物の濃度と緩衝液の濃度で変化させた。溶解反応の速度定数と形成されたカプセルの厚さの関係を表 1 に示す。溶解反応の速度が速いほどカプセルは薄くなった。カプセル形成は微小球表面での溶解拡散流の中でなされ、またそれには適切な溶解反応速度が必要条件である。ここでは微小球表面の pH 勾配や濃度勾配と、熱重合物の塩基性溶液による性質変化が深い関わりを持っている。

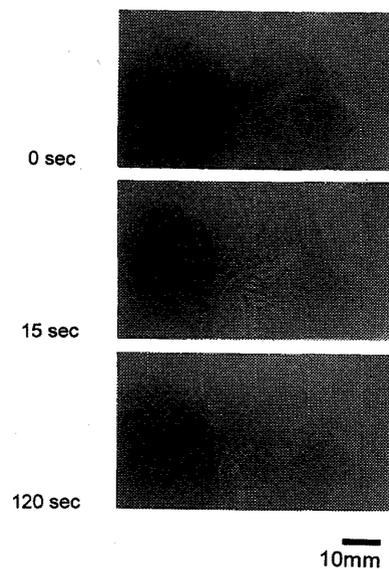
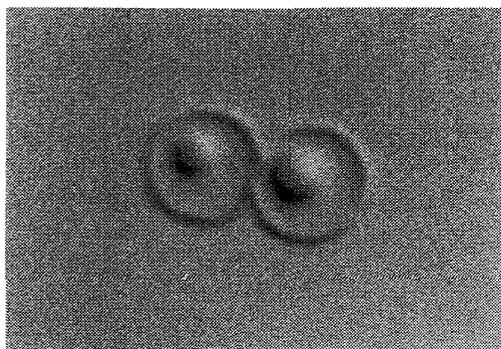
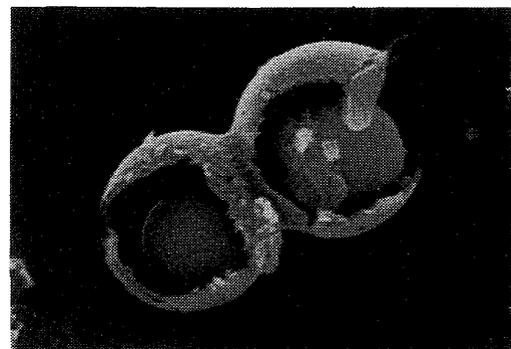


図 5 濃度パターンの生成



(a) 微分干渉光学顕微鏡像 3µm



(b) 走査型電子顕微鏡像 3µm

図 6 アミノ酸熱重合物のマイクロカプセル

## 4 結論

高分子電解質であるアミノ酸熱重合物は長時間緩和を伴い、環境変化によって非平衡状態を長時間維持できる。環境変化の速度と緩和現象が同調すると局所パターン形成がなされる。本研究はその具体現象を提供した。

DP1	Thickness of the Outer Shell [µm]		
	Tris-HCl (pH 8.0)		
	50 mM	100 mM	500 mM
2 mg/ml	0.333 ( $k=1.2 \text{ s}^{-1}$ )	0.102	-
5 mg/ml	0.249 ( $k=6.1 \text{ s}^{-1}$ )	0.101 ( $k=8.5 \text{ s}^{-1}$ )	0.094 ( $k=14.0 \text{ s}^{-1}$ )
10 mg/ml	0.110 ( $k=7.4 \text{ s}^{-1}$ )	0.097	0.089

表 1 溶解速度とカプセルの厚さ

## 5 参考文献

- 1) S. W. Fox and K. Harada: *Science* **128**, 1214 (1958)
- 2) S. W. Fox and K. Dose: *Molecular Evolution and The Origin of Life*, Dekker (1977)
- 3) K. Harada and S. W. Fox: *BioSystems* **7**, 213 (1975)
- 4) H. Honda, M. Maezawa, E. Imai and K. Matsuno: *Origins of Life and Evolution of Biosphere* **23**, 177 (1993)
- 5) K. Matsuno: *Protobiology*, CRC Press (1989)
- 6) S. Sakurazawa, H. Honda, E. Imai and K. Matsuno: *Viva Origino* **22**, 81 (1994)
- 7) S. Sakurazawa, H. Honda, E. Imai and K. Matsuno: *Colloid and Polymer Science* **274**, 899 (1996)
- 8) S. Sakurazawa, T. Ishimori, H. Honda and K. Matsuno: *Colloid and Polymer Science*, in Press