

# チューブ状ベシクルを用いた外場応答性を示すエラスティカへの可塑性の導入

東京大学大学院総合文化研究科・教授 菅原 正

エラスティカ曲線形成の起因となる、コラーゲンを封入したリン脂質からなるチューブ状ジャイアントベシクルの静磁場応答性に、可塑性を導入することを目的とする。そのために、実時間観測に必要な実験系の構築、スピンプローブであると同時に磁気応答性が大きいと予想される常磁性両親媒性分子の合成を行った。さらに、自走する油滴など、興味深い非線形ダイナミクスを示す分子性ソフトマターを見出した。

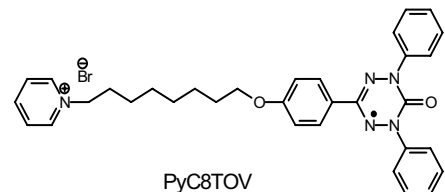
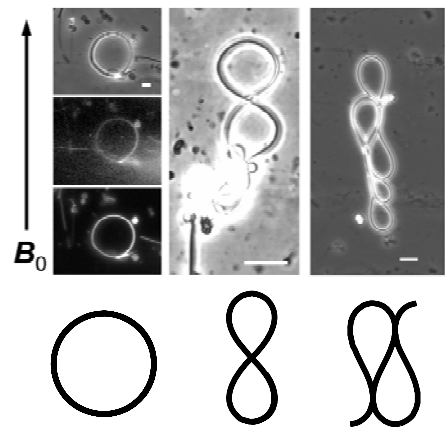
## 1. チューブ状ジャイアントベシクルが静磁場下で示すモルフォロジー

静磁場に対して平行に配向することが知られている、リン脂質からなるチューブ状ジャイアントベシクル(tGV)に、垂直に配向するコラーゲン繊維(Col)を内封した試料 Col-tGV を作製し、静磁場( $B = 14 \text{ T}$ )を印加したところ、tGV 単独の場合には見られない、特徴的な曲線構造(真円・8の字・ヘアピンなど)の形成が確認された。力学的な解析の結果、この曲線構造は磁場下でのチューブの配向と、曲げ弾性が拮抗したエラスティカ(下式)であると理解される。(Θ: チューブ上の点  $s$  における、チューブと磁場とのなす角 $\times 2$ 、 $r$ : チューブ半径、 $\Delta\chi_{\text{eff}}$ : チューブの実効反磁性磁化率異方性、 $B_0$ : 印加静磁場の大きさ、 $K$ : チューブの曲げ弾性定数)。

$$\frac{d^2}{ds^2} \Theta(s) = -A \sin^2 \Theta(s) \quad A = \pi r^2 \frac{\Delta\chi_{\text{eff}} B_0^2}{\mu_0} \cdot \frac{1}{K}$$

エラスティカ構造の特徴は、曲線内に様々な曲率を持った部位が存在することにある。リン脂質チューブに、リン脂質とは充填パラメータの異なる楔形分子を導入した試料でエラスティカを形成させると、チューブの曲率の違いに応じて分子が再配置され、磁場を切ってもしばらくはエラスティカが維持されるという、可塑性が実現できると期待している。

今年度は、本研究結果を論文として上梓した[1]。さらに、磁場印加直後のチューブの変形過程をリアルタイム観測するため、東大工学部岸尾研所有の 10 T 超伝導マグネット(ボア径 15 cm)、千葉大工学部岩坂研所有の 14 T 超伝導マグネットを用い、マイクロSCOPEカメラによる観測システムを立ち上げつつある。また、磁場に対してより強い応答性を示すと考えられる常磁性ラジカル部位を有する両親媒性分子 PyC8TOV を新規に設計・合成し、その溶液中および、膜中での性質について、検討を行った。

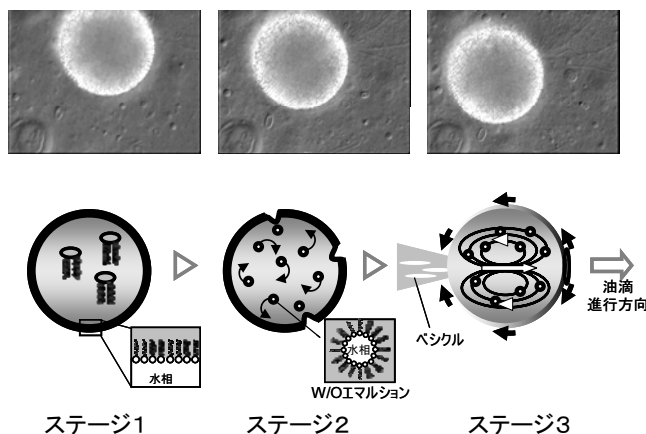


## 2. 化学反応により自走する油滴

オレイン酸を溶かした塩基性水溶液(pH 11)中に形成された、無水オレイン酸の直径約 100  $\mu\text{m}$  の油滴が、自力で走行を開始することを見出した[2]。この運動は一方向性を有し、ブラウン運動とは明らかに異なる。

油滴を形成する無水オレイン酸は、加水分解により両親媒性分子であるオレイン酸を生じる。塩基性水中では、オレイン酸

は界面活性を有するため、w/o エマルションとして水滴を油滴内部に取り込み、それに伴い油滴内部にはランダムな流れが生じる。これらが次第に連動し、一つの大きな対流となることで、自走が開始すると考えられる。ひとたび対流が形成されると、対流の吹き出し口付近には、油滴内部から常に新しい無水オレイン酸が供給されるため、他所に比べて反応効率が高まる。その結果、吹き出し口付近のオレイン酸の局所濃度が増加し、オレイン酸の示す界面活性作用により、噴出し口付近の界面張力は油滴尾部よりも低下する。本系では、生成するオレイン酸が尾部より放出されるので、この界面張力の差は保たれ、対流の起因であるマランゴニ効果が維持される。すなわち、油滴内部では、i) 対流が反応を促進する、ii) 反応生成物が対流を促進する、という二つのダイナミクスが共存し、それらが正のフィードバックループを実現している。さらに、溶液中に pH 勾配を与えると高 pH への走化性を示すことも見出された。



## 3. 時間発展するソフトマターダイナミクスの集団計測

ジャイアントベシクルに対するフローサイトメトリー法による集団計測により、膜ダイナミクスの解析法を確立した。蛍光性両親媒性ニコチンアミド化合物とその還元体からなるハイブリッドベシクルが、余剰成分を放出し、ベシクル構造としてより安定な組成へと移行する過程を追うことに成功した[3]。また、膜前駆体添加に伴うジャイアントベシクルの自己生産過程を、ベシクル一個当たりのサイズおよび蛍光触媒の含有量変化により追跡し、数世代にわたってベシクルサイズの初期分布が保たれていることを確認した[4]。

### <参考文献>

- [1] K. Suzuki, T. Toyota, K. Sato, M. Iwasaka, S. Ueno, T. Sugawara, *Chem. Phys. Lett.* **440**, 286 (2007)
- [2] M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9386 (2007)
- [3] Y. Kageyama, T. Toyota, S. Murata, T. Sugawara, *Soft Matter* **3**, 699 (2007)
- [4] T. Toyota, T. Takakura, Y. Kageyama, K. Kurihara, N. Maru, K. Ohnuma, K. Kaneko, T. Sugawara, *Langmuir*, in press.