

単分散ニトロキシドラジカル液体マイクロカプセル

(大阪大学*, JST さきがけ**, 京都大学***) ○内田幸明**, 岩井陽典*, 秋田拓也*, 三留敬人*, 鈴木克明**, 田村類**, 西山憲和*

Mono-dispersed Nitroxide Radical Liquid Microcapsules

(Osaka Univ. *, JST PRESTO **, Kyoto Univ. ***) ○Yoshiaki Uchida **, Yosuke Iwai *, Takuya Akita *, Takahito Mitome *, Katsuaki Suzuki **, Rui Tamura **, Norikazu Nishiyama *

【緒言】

我々は、五員環ニトロキシドラジカル(NR)をコアに持つ液晶性化合物の合成に成功し、結晶相では見られない不均一な磁気相互作用(磁気液晶効果)が液晶相において発現することを報告した^[1,2]。磁気液晶効果によって、NR 化合物の液晶相や液相はしばしば結晶相よりも大きな磁化率を示す。さらに、我々は、種々の液晶性 NR を合成し、それらの液晶液滴を水に浮かべると、磁石に引き寄せられることを見出した。また、NR は金属を含まない安定常磁性種であり、抗酸化作用を示す物質としても知られている。

一方、小スケールの物質の輸送は生化学分析やドラッグデリバリーシステム、化学反応の精密制御などにおいて重要な役割を果たす。その際、輸送する物質ごとに、最適な担体と外部刺激を選択することが必要である。担体としては、ナノ粒子やマイクロ粒子、エマルジョン液滴など、外部刺激としては磁場や電場、光などが挙げられる。コアシェル二重エマルジョン液滴(マイクロカプセル)はシェル部によってコア部を保護することができ、比較的自由に機能を付与することができる。最近、磁場による輸送・混合などが可能な、磁性流体を用いた単分散マイクロカプセルが報告され、注目されている^[3]。

本研究では、室温で液体である NR をシェルとする、抗酸化性を示す単分散 W/O/W エマルジョン(NRL マイクロカプセル)を作製することに成功したので、報告する。

【実験】

NR 化合物としてラセミ体の **1** を使用した(図 1)^[4]。まず、抗酸化性について調べるために、サイクリックボルタンメトリーを行った。その際、溶媒としては Acetonitrile を、電解質として Tetrabutylammonium perchlorate 使用した。

次に、マイクロ流体デバイスを用いて **1** をシェルとする単分散 NRL マイクロカプセルを作製し、角型のキャピラリーに封入して、顕微鏡下で磁石を近づけた時の挙動を観察した。その際、内水相と外水相には界面活性剤として、87-89%加水分解 Poly(vinyl alcohol)を溶解させた。また、油相には界面活性剤として、Dow Corning 749 Fluid を溶解させた。

さらに、化学発光を伴う H₂O₂ による Luminol の酸化反応を用いて液滴の抗酸化性を確かめるために、pH 10 の緩衝液にして、Luminol と硫酸銅(II)を内水相に溶解した。また、外水相は pH 7 の緩衝液とした。界面活性剤として比較のために、油相に PDMS [(poly(dimethylsiloxane))]を用いたマイクロカプセルを作製した。これらのマイクロカプセルに H₂O₂ を浸透させて、光電子増倍管を用いて

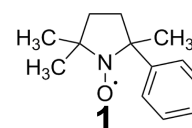


Fig. 1 Molecular structure of **1**.

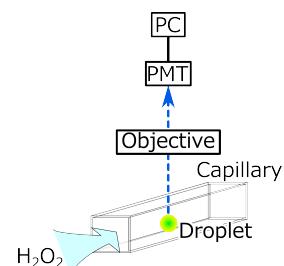


Fig. 2 Experimental setup.

発光強度の経時変化を測定した(図 2)。

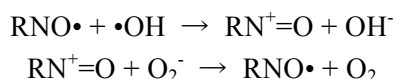
【結果と考察】

サイクリックボルタンメトリーより、**1** は+0.404 V(vs. Ag/Ag⁺)に可逆な酸化波を示した。これより、**1** にはルミノール反応で重要な活性酸素種である・OH (+1.58 V vs. Ag/Ag⁺)を除去する能力があることがわかった。

得られた NRL マイクロカプセルは単分散であり(図 3)、作製時の油相の流速を変えることにより、径や油相の厚みを制御することができることがわかった(図 4)。また、NRL カプセルに磁石を近づけるとマイクロカプセルが磁石に引き寄せられることを見出した。当日は、マイクロカプセルが磁石に引き寄せられる様子についても報告する。

また、NRL マイクロカプセルと PDMS マイクロカプセルに H₂O₂ を加えた際、PDMS マイクロカプセルは発光を示したのに対して、NRL マイクロカプセルは発光を示さなかった(図 5)。しかし、その後 NRL マイクロカプセルを破裂させると発光を示した。このことから NRL マイクロカプセルは Luminol 反応を抑える抗酸化性を持つことが示唆される。

具体的に NRL が Luminol 反応を抑えるメカニズムとしては、以下の 2 つの反応によって Luminol 反応の途中の酸化反応を阻害することが重要であると考えている^[5]。



【謝辞】 本研究の一部は国際科学技術財団の支援のもとで行われました。また、界面活性剤として用いた Dow Corning 749 Fluid は東レ株式会社にご提供いただきました。

【参考文献】

- [1] Y. Uchida, N. Ikuma, R. Tamura, S. Shimono, Y. Noda, J. Yamauchi, Y. Aoki and H. Nohira, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2850.
- [2] Y. Uchida, K. Suzuki, R. Tamura, N. Ikuma, S. Shimono, Y. Noda and J. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9746.
- [3] J. S. Sander, R. M. Erb, C. Denier and A. R. Studart, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2582.
- [4] K. Hideg, H. O. Hankovszky and H. A. Halasz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, 2905.
- [5] Y. Aronovitch, D. Godinger, A. Israeli, M. C. Krishna, A. Samuni and S. Goldstein, *Free Radic. Biol. Med.*, 2007, **42**, 1317.

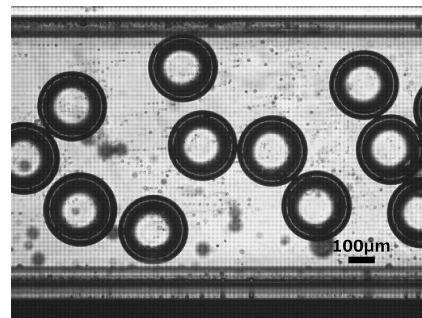


Fig. 3 Core-shell double emulsion droplets

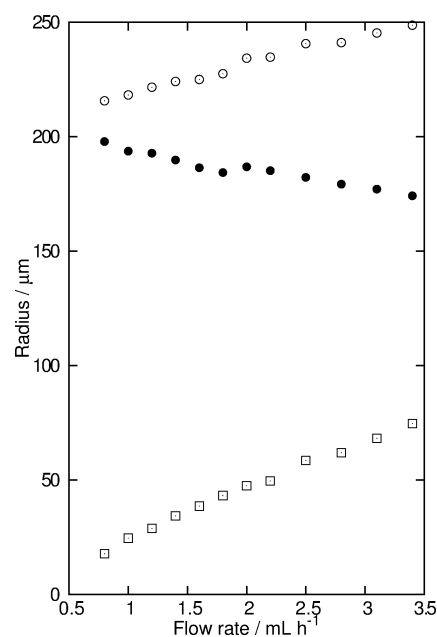


Fig. 4 Plots of the diameter for inner radius (closed circle), outer radius (open circle), and the thickness of the NRL shell (open square) as a function of the flow rate of the middle phase.

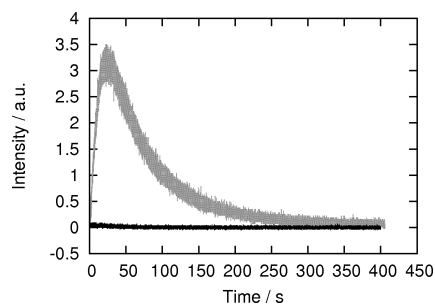


Fig. 5 Time-dependent chemiluminescent light intensity of luminol reaction in NRL microcapsules (black line) and in PDMS microcapsules (grey line).