

ケージドオレイン酸油滴に見られる特異な自発運動ダイナミクス

(神奈川大理*, 東大院総合・複雑系生命システム研究センター**)

○鈴木健太郎**, 中山直之*, 菅原正**,

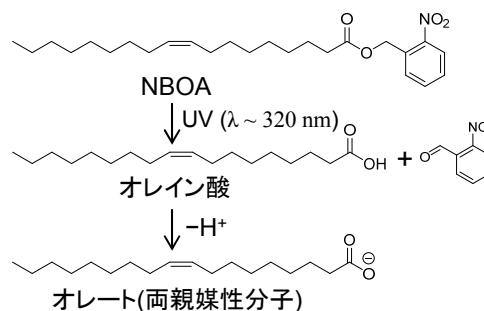
Novel Self-driven Motion of Oil-droplets of Caged Oleic Acid

(Kanagawa Univ.*, Univ. of Tokyo**)

Kentaro Suzuki**, Nakayama Naoyuki*, Tadashi Sugawara**,

【序】「動き」は、生命現象を特徴付けるダイナミクスとしてだけでなく、分子が集合体内で協同的に作り出すダイナミクスと言う観点から、新しい物性現象としても注目されつつある。そのようななか我々は、油滴中でのオレイン酸無水物の加水分解によるオレイン酸/オレートの生成[1]や、界面活性剤の分解反応[2]などを利用して、化学反応に基づいて油滴が自発的に運動を開始する系の構築に成功している[3]。対称性の高い球形構造を持った油滴から、指向性のある運動が生み出される過程はきわめて興味深い。これらの系では、油滴の運動にあわせて調製された水相に油滴を導入した直後から運動が開始されるため、油滴自身の震動や、周辺の水の動きなどの影響は除外できず、運動開始直前直後の状態を詳しく知る事が困難であった。

そこで本研究では、紫外線応答型保護基であるニトロベンジルアルコールにより、オレイン酸のカルボン酸部位を保護したオレイン酸ニトロベンジル(NBOA)を合成し、非侵襲な外場である紫外線により、その運動性を制御できる新しい自己駆動油滴系の構築を行った。塩基性水溶液中において、オレイン酸はオレートとなり界面活性剤を示すため、非極性分子である NBOA はそのケージド化合物と見なすことができる。



【実験】 NBOA の合成は、高純度オレイン酸(99%以上)を出発原料に定法により行った。得られた NBOA に界面活性剤としてオレイン酸を 1%(v/v)加えた油状物 1 μL を、1 mL の pH 測定用標準ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 9.2)に加え、ボルテックスミキサーで数秒間攪拌することで、粒径数十～百 μL の油滴を含む分散液を得た。紫外線照射前後のダイナミクスの観察は、プレパラートに封入した油滴分散液を微分干涉顕微鏡にマウントし、十分な時間を置いた後に行った。紫外線源としては、紫外線硬化樹脂用 LED-UV 光源および、蛍光顕微鏡用高圧水銀灯を用いた。

【結果】

1. 弱い紫外線を照射した場合の油滴の運動

低出力の LED 光源(出力 230-270 mW)による紫外線を、水中に静止した油滴(直径 100-200 μm)に連続照射した。照射後しばらくすると、油滴内部に一对の対流が生じ運動を開始し、照射をやめるまで運動が

維持された。油滴は、常に光源のある方向に運動し、運動中に照射位置を変えることで、方向の転換も可能であった。弱い紫外線の照射では、NBOA の光分解反応によるオレイン酸生成は、主に紫外線に照らされた表面付近で起こると考えられるため、ここで観測された運動は、無水オレイン酸油滴系[1]と同様の、界面活性剤が生成する反応点が運動方向前面にある運動機構で説明される。すなわち、反応点付近で生じたオレイン酸(オレート)による表面張力低下が、油滴表面に表面張力差が生み出し、これが油滴内部対流を持続させ、油滴を駆動したものとみられる。

2. 強い紫外線を照射した場合の油滴の運動

高圧水銀灯(出力 100 W)による紫外線を、水中に静止した複数の油滴(直径 100-200 μm)に連続照射した場合、ランダムな運動後、油滴表面からベシクルを放出しながら溶解していくダイナミクスが見られたが、方向性を持った動きは観測されなかった。

一方、照射時間を数秒に限った場合には、紫外線照射後、ある程度の誘導期間を経て、指向性のある油滴運動が開始された(図1)。運動を開始した油滴は、数十秒後に運動を停止する。しかし、運動後の油滴に再度紫外線照射すると、再び運動が開始される。静止前の運動方向と、運動再開後の移動方向との間に相関はない。なお、運動開始までの時間、初期加速度や移動距離は、油滴の大きさや状態(照射回数等)によって異なる。従来の化学反応を伴う自己駆動油滴系[1-3]では、継続して起こる化学反応が、運動の維持に重要であったが、本ダイナミクスでの化学反応時間は光照射の間に限られており、その違いは興味深い。

紫外線照射によって生じるオレイン酸は、油滴表面で両親媒性を持つオレートとなり、これが油滴の表面積を増加させようとする。一方、油滴を構成する分子の総量は変化しないので、油滴体積は反応後もあまり変化しない。この不均衡は、不足体積分に相当する水を、オレートに覆われた逆ミセルとして油滴内部に取り込むことで解消されるが、この過程が、運動に重要な油滴内部の流れを生み出すものと考えられる。強い紫外線を用いた場合、紫外線は油滴の表面の NBOA だけでなく、内部の NBOA にも作用するため、オレイン酸の生成は油滴内部でも起こる。油滴内部から表面へのオレイン酸の移動は、油滴内の拡散に支配されるが、粘性を持った油滴中で起こるオレイン酸の拡散は比較的に遅いため、この過程は緩やかに起こることとなる。これが、本系における運動が、化学反応後に、ある程度の誘導期間と持続時間を持つことの原因であると、推測している。

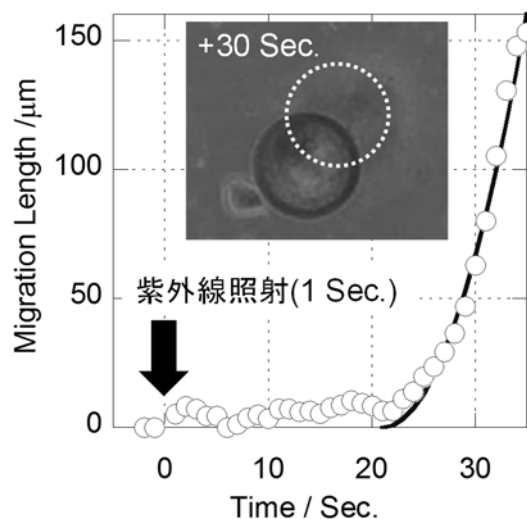


図1 直径 230 μm の油滴に、高圧水銀灯による紫外線の短時間照射を行った場合の、油滴位置の時間依存性。紫外線照射(1 Sec.)後、21 秒後に運動が開始された。開始後の挙動を二次関数で最小自乗し、初期加速度は約 $80 \mu\text{m}/\text{s}^2$ と見積もられた。(挿入図) 紫外線照射後 30 秒後の油滴の様子。破線は初期位置。

参考文献

- 1) M.M. Hanczyc, T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9386-9391 (2007).
- 2) T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5012-5013 (2009).
- 3) K. Suzuki, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **38**, 1010-1015 (2009) [Highlight Review].