

1. 緒言

一般に有機分子は反磁性であり、磁気異方性($\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$; 磁場方向とそれに垂直な方向の磁化率の差)をもつ。したがって、脂質分子が不均一磁場中に置かれれば磁場勾配を下り、均一磁場中ではトルクを受ける。 N 個の脂質分子を含むドメイン(体積 Nv)のもつ配向エネルギー E_r は、分子の長軸と磁場のなす角度を ϕ とすると、

$$E_r = -(H^2/2)(\chi_{\perp} + \Delta\chi \cos^2 \phi) Nv$$

で与えられる。平均の配向角 ϕ は、磁気エネルギーと熱エネルギーとのバランスで決まり、 N や H が十分大きければ、分子の長軸は磁場と直交するように配向する。

磁場は低エネルギーながら物質・材料開発や機能制御のための有用なエネルギーであることが認識されつつある。ここでは、非磁性ソフトマテリアルについて、磁場中での物質合成による構造制御と物質の磁場による構造—物性制御の例を紹介する。

2. 界面活性剤ミセル

濃度ゆらぎあるいは構造ゆらぎへの磁場効果を調べるために、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) の棒状ミセルと紐状ミセルの静的光散乱測定を磁場($H \leq 10$ T)下で行った。

棒状ミセルでは散乱強度 I_{θ} への磁場効果がみられたが、回転半径 R_g には変化がほとんどみられなかった。一方、紐状ミセルでは I_{θ} への磁場効果が顕著にみられ、磁場の印加により R_g が大きく変化した。 I_{θ} および R_g の振る舞いはCTAB濃度、塩濃度によって大きく異なった。サリチル酸イオン濃度の増加によって紐が伸びて絡み合いが生じると、大きな磁場効果が生じた。

3. 脂質

脂質膜からなるリポソームは生体膜モデルとして利用されてきている。リポソーム膜への機能性分子の添加によって生体膜機能を模倣したり、リポソームの内水相を細胞質とみなして機能化する試みが盛んである。薬物輸送担体や薬物徐放としての応用も検討されている。また、膜融合における脂質膜の役割は大きい。

ジパルミトイルフォスファチジルコリン (DPPC) や塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム (DODAC) のリポソーム水溶液を 45°C に保ったまま、静磁場を所定時間 (通常 1 時間) 印加し、磁場中で 25°C まで冷却したのち、磁場外に取り出し、粒径を測定した。

リポソームの粒径分布の磁場強度依存性は、添加物の種類と濃度、初期粒径、温度によって複雑に変化する。低温 (ゲル相) では強磁場でのみ磁場応答し、温度が上昇するとともに粒径変化が低磁場でも起こるようになり、液晶相で顕著になる。DPPC の場合、10T の磁場によって、初期粒径が小さい (<300nm) とき融合の傾向があり、大きい (>1000nm) とき分裂の傾向が強い。中程度の粒径では磁場応答性は低い。20mol%ピレン/DPPC リポソームは、10T の磁場によって融合し、30T で分裂した。

脂質膜中の分子の磁場配向が粒径変化の原因と考えられる。分子配向による膜内のドメイン間の配向欠陥を解消するために膜は波打つが、その際生じる弾性エネルギーは膜の不安定

化に導く。これと磁場による磁気エネルギーとのバランスが粒径変化を決定する。この観点から磁場中でのリポソームの安定化条件を求めると、一つのリポソーム内に含まれる分子数の許容数が、 ρ を膜の局所的曲率半径として次式で求まる。

$$6(1 - n) - n\rho^1(n^{1/2} - n) \geq 0$$

磁場中で許される粒径 $2r$ をもつリポソームに含まれる分子数が初期粒径 $2r_0$ をもつリポソームの n 個分に相当するとき、 $n > 1$ を磁場融合、 $n < 1$ を磁場分裂、 $n = 1$ を安定と呼ぶことにする。実測値はこの安定化条件の境界付近に沿って分布した。同じ初期粒径から出発しても、添加物が異なると、また、磁場強度が異なると融合も分裂も誘起された。

リポソームの磁場による粒径変化は薬物放出のあらたな方途を提供する。磁場はエネルギーが低い、物質透過性の遠達力であるので、この目的には最適である。モデル分子として蛍光色素カルボキシフルオレッセインを DODAC リポソームの内水相に濃度消光するように内包させ、45°C で上記と同様に静磁場を印加した。8 T 以上でリポソーム溶液の蛍光強度が上昇し、内水相の分子が外部に漏出し、蛍光を発したことがわかる。

4. 無機高分子：メソポーラスシリカ

メソポーラスシリカは中程度の大きさの均一細孔（メソ孔）をもち、吸着、触媒、物性研究の分野で注目を集めている。この物質群は、界面活性剤が形成するメソフェーズを利用して有機分子／無機イオンハイブリッドを経由して合成される。界面活性剤の棒状ミセルがシリケートイオンを含む溶媒を挟んで平行に並びヘキサゴナル構造（H 構造）を形成する。この構造体から界面活性剤を燃焼によって除去すると、ハニカム状に配列した細孔（2～5nm）となる。磁場は棒状ミセルを配向・成長させ、細孔径の均一度と細孔長を増すと期待される。

CTAB や EtOH が少なく、温度が低い領域では H 構造が生成する。液液 2 相分離する領域では上層から L 構造が、下層から H 構造が得られる。これらの系に磁場を印加すると、構造（面間隔）、XRD 強度、H と L との共存比率、組成が変化した。磁場を印加すると、1 相系では H および L 構造はともに成長するが、H 構造の成長は著しい。2 相系では下相の H 構造は 1 相系と同様に成長するが、上相の L 構造は抑制された。

磁場を印加して合成した H 構造ハイブリッドを熱処理して得たメソポーラスシリカのメソ細孔は磁場によって成長し、細孔容積の増加と細孔径分布の幾分かの均一化が起こった。

5. 結言

目的物を直接操作しないで、鋳型物質を間接的に磁場配列して目的物の構造や機能を制御することができた。目的物が磁場に感応しない場合でも、磁場敏感な助剤あるいは複合体形成を介して新奇な物質や構造を構築する方法の例を示した。このような観点にふさわしい系を用いれば、弱い磁場で感応しうる磁場敏感系が構築できるはずである。

文献

- 1) 北澤監修, 尾関・谷本・山口編集, 磁気科学—磁場が拓く物質・機能および生命科学のフロンティア—, アイピーシー, 2002.
- 2) S. Ozeki, H. Kurashima: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, ed. A. Hubbard, 2002, p. 3109.
- S. Ozeki, H. Kurashima and H. Abe: *J. Phys. Chem. B.* **104**, 5657 (2000).