

## 安定ラジカル部位を有する両親媒性分子によるジャイアントベシクルの合成と性質

(東大院・総合<sup>1</sup>, 千葉大・工<sup>2</sup>, 東大院・医<sup>3</sup>)○鈴木 健太郎<sup>1</sup>, 岩坂 正和<sup>2,3</sup>, 上野 照剛<sup>3</sup>, 菅原 正<sup>1</sup>

## [序]

ジャイアントベシクルは、両親媒性分子が水中で自己集合して形成する二分子膜からなる袋状の分子集合体である。その形状は、膜に含まれる両親媒性分子や添加剤といった組成の影響もさることながら、水溶液の pH や温度、あるいは電場などといった外的刺激によっても、ダイナミックに変化し、ミクロな外場応答性が、マクロな構造に影響する系として関心を呼んでいる。

昨今我々は、リン脂質からなるジャイアントベシクルで、特にチューブ状をしたベシクル(tGV)が強い静磁場中で形成する構造体について研究を行っている。磁場中においてリン脂質からなるtGVは、磁場に平行に配向することが知られている。一方、最近我々は tGV に磁場に垂直に配向することが知られているコラーゲンを封入した tGV-CF は、磁場中でtGVあるいはコラーゲンの磁場配向様式のどちらとも違った曲線構造体を形成することを見出した(Fig. 1)。このような曲線構造は、試料が磁場から受ける磁氣的ポテンシャルと、磁場によって受けた変形を元に戻そうとときに働く曲げ弾性ポテンシャルのつりあいで生ずる。その形状は、一般にエラスティカ曲線として知られる楕円関数(Eq. 1)で表現され、試料の組成に鋭敏に応答する。

$$\frac{d^2}{ds^2} \theta(s) = -\frac{F}{K} \sin \theta(s) \quad \text{Eq. 1}$$

( $s$ :原点からの距離,  $\theta$ : 接線の傾き,  $F$ : 外力,  $K$ : 曲げ弾性定数)

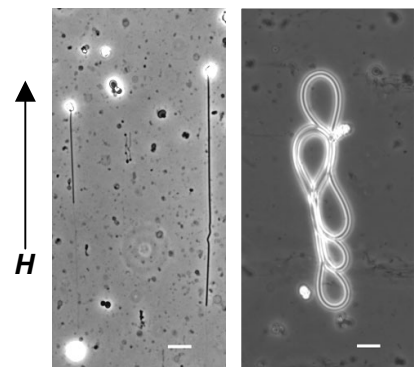
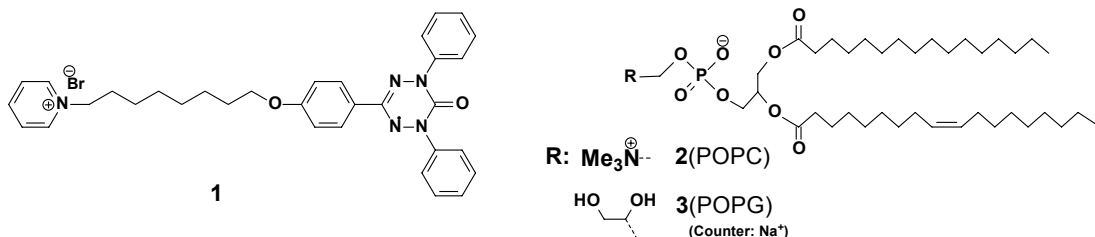


Fig. 1 チューブ状ベシクルが静磁場 ( $H = 14$  T)中で形成する構造体 (bar = 20  $\mu\text{m}$ )。 (左) コラーゲンを含まない tGV。 (右) コラーゲンを含む tGV (tGV-CF)の一例。

## [目的]

本系は分子に働くミクロスコピックな力が、マイクロメートルスケールの構造体形成に顕著に影響する系であるので、ここに常磁性の両親媒性分子を添加したときの磁場応答性は興味深い。そこで我々は、常磁性ラジカル部位として、トリフェニル-6-オキソフェルダジルラジカル(TOV)部位有する両親媒性分子 1 を新規に合成した。安定有機ラジカルとして知られる TOV は、 $S = 1/2$  スピンを持つことから、常磁性的寄与が期待される。また、嵩高いフェニル基を持つため、ラジカル部位が磁場から受けた力を、効率よく周りの分子に伝えることが期待される。



## [合成]

定法により合成した「末端を臭素化した長鎖アルキル部位を持つ」TOV 誘導体を、ピリジン中で加熱することで、臭化ピリジニウム部位を親水部としたラジカル分子 1 を得た。ラジカル濃度の測定は、磁気測定により行った。1 を水中に分散した溶液を粒度分布系により観測したところ、測定可能な 1 mM 以上の濃度において、30 nm 以上の粒径を持つ構造体の存在が確認された。これは、1 からなるミセルあるいはベシクルと見られる。位相差顕微鏡で観測したところ、光学観測限界付近の 1  $\mu\text{m}$  程度の構造体が観測された。

## [磁気測定]

SQUID 磁束計を用いて、1 のアモルファス状試料に関する磁気測定を行った。磁化率の温度依存性 ( $T = 2 - 300 \text{ K}$ ,  $H_{\text{ex}} = 0.5 \text{ T}$ ) は、 $\chi T$  の値が温度の低下と共に減少する、反強磁性的な挙動を示した (Fig. 2)。40 K 以上までの温度領域で Currie-Weiss 則と良い一致を示し、 $\theta = -14.5 \text{ K}$ ,  $C = 0.371 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  と見積もられた。この比較的強い反強磁性的相互作用は、試料が完全なアモルファスではなく、長鎖アルキル鎖の分散力等の影響で、ラジカル部が互いに近接した位置にあることによると考えられる。

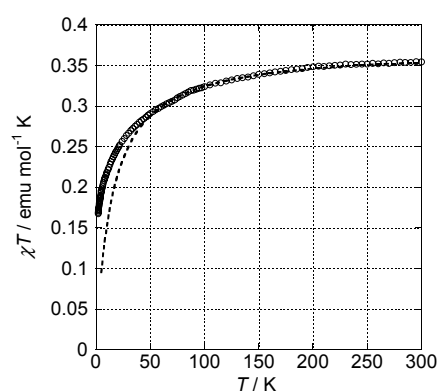


Fig. 2  $\chi T$ - $T$  プロット (○: 実測。破線: Currie-Weiss 則)。

## [ジャイアントベシクルの調製]

両親媒性ラジカル分子 1 単独では、光学顕微鏡での観測が容易な粒径のベシクル ( $\phi > \text{数} \mu\text{m}$ ) が形成しないため、アニオン性リン脂質 3 (POPG) との混合系で調製した。1 の両親媒部はカチオン性であるため、3 との間で静電的な引力が期待される。種類の混合比で調製したところ、1:3 = 2:1 で粒径 10  $\mu\text{m}$  程度の多層膜ジャイアントベシクルが観測された (Fig. 3)。

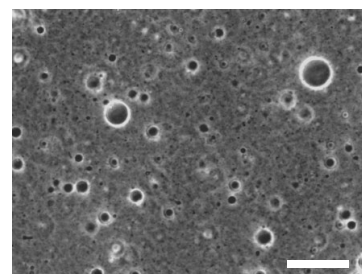


Fig. 3 1 と POPG によるジャイアントベシクルの位相差顕微鏡像 (bar = 20  $\mu\text{m}$ )

## [両親媒性ラジカル分子を含有した tGV の調製]

コラーゲン含有 tGV の調製条件である [リン脂質 1 mM (2(POPC):3(POPG) = 1:1)、PBS バッファー (pH 7.1)、NaCl aq., コラーゲン] を基本とし、種々の割合で 1 を添加した試料を作製した。形成する構造体の形状を位相差顕微鏡で確認したところ、膜分子に対し、1 の含有量が 10 mol% 以下の試料で tGV (tGV-CF) の形成が確認された (Fig. 4)。1 の含有量が増すと、ベシクル間の凝集および沈降がみられた。この tGV の静磁場中での構造形成については現在検討中である。

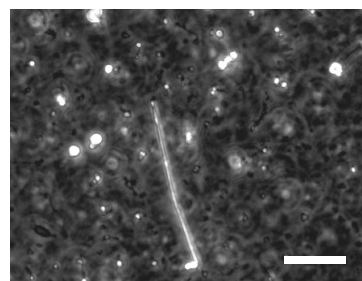


Fig. 4 1 を含有した tGV の位相差顕微鏡像 (bar = 20  $\mu\text{m}$ )