

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655179

研究課題名(和文) アクティブメンブレンの創製と有機無機ハイブリッド積層膜構築への展開

研究課題名(英文) Development of Active Membrane and Application to Organic-Inorganic Hybrid Multilayers

研究代表者

蟹江 澄志 (KANIE, KIYOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：60302767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：近年、脂質二分子膜の機能を活用したあらたな機能材料の開発検討が盛んに行われている。本課題では、脂質二分子膜の主構成成分であるリン脂質に着目し、光・電場応答性サーモトロピック液晶にリン脂質部位を導入し、外場によるアクティブな組織構造変化・ダイナミックな応答性を示す人工リン脂質を創製することを目的とした。さらには外場の印加により大面積均一配向リオトロピック液晶場を形成させ、ナノ粒子を“その場合成”することで外場応答性有機無機ハイブリッド多層積層膜を構築する手法開発に繋げることを目的とした。その結果、電場・光応答性部位を導入することで、外場による液晶構造のダイナミックな制御を行う手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Artificial phospholipids have attracted much attention in biochemistry, materials science, and synthetic chemistry. In particular, self-assembling ability of artificial phospholipids is utilized for the preparation of giant vesicles and liposomes, and can be applied as templates of inorganic materials. In the present study, we have designed and prepared stimuli-responsive artificial phospholipid derivatives with an electric field and light responsive mesogenic moiety. These phospholipid derivatives show lyotropic liquid crystalline (LC) behavior in water. The LC arrangement is dynamically controlled after applying a direct current potential or UV light irradiation. The photo-induced phase transition behavior has been characterized by synchrotron radiation small-angle X-ray scattering.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：液晶 リン脂質 電場応答 光応答 リオトロピック 多層膜 脂質二分子膜

1. 研究開始当初の背景

脂質二分子膜は、膜タンパク保持・イオン輸送・光合成など、機能材料設計・合成化学者の立場から見て実に魅力的な機能の宝庫である。近年、二分子膜の機能を活用した人工イオンチャンネル、タンパク質固定、生化学的センサーなどの開発検討が盛んに行われている。こうした試みは、脂質二分子膜に少量の機能性分子を導入することに主眼が置かれ、二分子膜自身が機能性を発現するというよりむしろ、単に機能性分子固定用の土台としての役割を担っている。一方、脂質二分子膜の構成成分である両親媒性分子は、ジャイアントベシクルなどのソフトマテリアルの形成、セラソームのような有機無機ハイブリッドの構築など、多様な組織構造形成に活用されている。しかしながら、膜自身の機能発現という視点から鑑みると、やはり脂質自身に機能を付与しようという試みは例を見ない。そこで本申請課題では、脂質二分子膜、特にリン脂質に着目し、リン脂質部位をサーモトロピック液晶に有機合成的に導入することで、光・電場・温度などの外部刺激に対してアクティブな組織構造変化・応答性を示す人工リン脂質、すなわち“アクティブメンブレン”を創製する。

2. 研究の目的

近年、脂質二分子膜の機能を活用したあらたな機能材料の開発検討が盛んに行われている。こうした試みは、脂質二分子膜に少量の機能性分子を導入することに主眼が置かれ、二分子膜自身に機能性を付与するというよりむしろ、脂質二分子膜は単に機能性分子固定用の土台として用いられている。そこで本申請課題では、脂質二分子膜の主構成成分であるリン脂質に着目し、光・電場応答性サーモトロピック液晶にリン脂質部位を導入し、外場によるアクティブな組織構造変化・ダイナミックな応答性を示す人工リン脂質を創製することを目的とする。さらには外場の印加により大面積均一配向リオトロピック液晶場を形成させ、ナノ粒子の“その場合合成”を行うことで外場応答性有機無機ハイブリッド多層積層膜を構築する手法を開発する。本課題は、リン脂質と有機液晶分子の機能を協奏的に発現させ、脂質二分子膜自身に光・電場などの外場応答性を与えることに着眼し、さらには均一配向した高熱安定性リオトロピック液晶場を用いて有機無機ハイブリッド多層積層膜を構築することを最終目的としている。有機合成・無機ナノ粒子合成・ハイブリッド材料研究開発に取り組んでいる申請者ならではの研究であり、これまで例のない申請者独自の独創的なものである。得られる成果は、膜厚の外場制御に基づくダイナミックアイソレーターや有機無機圧電材料の開発等に繋がること

期待できる。

3. 研究の方法

アクティブメンブレンとして有機無機ハイブリッド積層膜を構築するため、水酸基を有する有機液晶を原料としてリン脂質誘導体を合成する。この際、備品購入する逆相カラムを用いて十分に精製操作を行う。得られたリン脂質誘導体の組織構造や液晶性を各種分析および University of Sheffield の G. Ungar 教授との共同研究体制により評価する。更に、外部刺激、具体的には電場・光による液晶組織構造の均一配向処理のための条件を探索する。得られた均一配向リオトロピック液晶場を用いて、酸化ガドリニウム平盤ナノ粒子を“その場”合成することにより、有機無機ハイブリッド積層膜を作成する。この際、リン脂質部位を有する側鎖型高分子液晶を用いて積層膜を構築することで、安定な有機無機ハイブリッド積層膜を調製する技術を確立する。

リン脂質部位を有する光・電場応答性有機液晶の合成

代表者は予備的研究により、水酸基を有する有機液晶を出発としてリン脂質部位を有する有機液晶を合成するルートを開発している。水酸基を有する有機液晶から効率よくリン脂質誘導体を合成することが可能である。しかしながら、現行では分離精製に用いる逆相シリカカラムの処理量の関係上、物性評価に十分な量を合成することが困難である。そこで、備品申請したリサイクル分取クロマトグラフィー用 JAIGEL-ODS カラムを用いて数グラムオーダーで各化合物を合成・精製する。ついで本合成法を拡張し、光・電場応答性二量体型分子を合成する。

リン脂質部位を有する有機液晶のリオトロピック液晶性評価

合成した人工リン脂質液晶の水中でのリオトロピック液晶性の評価を行う際には、温度上昇に伴う水の揮発を防ぐことが必要不可欠である。そこで、耐圧加熱セルを用いた示差走査熱量分析 (DSC)、温度可変小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、動的粘弾性測定、耐高温高圧偏光顕微鏡観察等、加圧により水の揮発を抑えつつ液晶組織構造を詳細に調べる。

リン脂質部位を有する有機液晶の光・電場・温度誘起ダイナミック構造変化の評価

合成したリン脂質液晶を耐高温高圧液晶セルに封入し、その電場・光照射時におけるダイナミックな組織構造変化を上記各種分析により調べる。得られた知見を元に組織構造・応答性と分子構造との相関を明らかにすると共に、ナノ粒子合成条件に必要なとなる約 200 付近まで安定に大面積均一配向するリオトロピック液晶場形成のための条件を見出す。

水系リオトロピック液晶場を活用した有機無機ハイブリッド多層積層膜の調製

高温安定リオトロピックスメクチック液晶場を用いて平盤状無機ナノ粒子のその場析出を行うことで有機無機ハイブリッド多層積層膜の調製を検討する。この際、用いる無機ナノ粒子としては、X線吸収力が最大の酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) に着目する。 Gd_2O_3 は常磁性を示すことから興味深い材料である。原料として酢酸ガドリニウム等を用い、親水性リン脂質系リオトロピック液晶場において均一な液晶相を形成させるための条件を見出した後、高温加熱することで平盤状の形態として粒子析出させることで有機無機ハイブリッド多層積層膜を得るために条件探索を行う。

4. 研究成果

本研究では、リン脂質部位を有する光応答性有機液晶を合成し、そのリオトロピック液晶性を評価し、光照射前後でのリオトロピック液晶の外場応答性・ナノ組織構造解析を行った。合成した光応答性リン脂質の分子構造を Figure 1 に示す。得られた 1 と水との重量比 1:1 混合物について、偏光顕微鏡観察および小角 X 線散乱によりリオトロピック液晶性を評価した結果、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で Smectic C (S_C) 相、 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で Smectic A (S_A) 相を示した。その層間距離はそれぞれ 36 および 41 \AA であった。 S_A 相を示す $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ の状態において波長 365 nm の UV 光照射前後の液晶相変化について偏光顕微鏡観察を行った結果を Figure 2 に示す。UV を照射すると即座に光学的等方相へ相転移した。次いで UV 光を OFF とすると、即座に Columnar (Col) 相に特徴的なファンテクスチャーが観察された。次いで、UV 光 OFF の状態を維持すると、次第に Col 相から光学的等方相へと転移した後、元の S_A 相を形成した。この挙動は、可視光照射により促進された。ここで観察された相転移挙動を、マイクロビーム放射光小角散乱測定により評価した。その結果、UV 光を OFF とした際に即座に現れる液晶相は Hexagonal Columnar 相であった。一方、光学的等方相においては、平均粒径 46 \AA の球状組織の生成に伴う散乱が観測された。このことは、ここではミセルもしくはベシクル構造が形成されており、通常の等方相とは異なる構造を有することを意味している。ここで得られる球状組織のさらなる単分散化はキュービック相の形成に繋がると期待でき、現在、その実現に向けた取り組みを行っている。

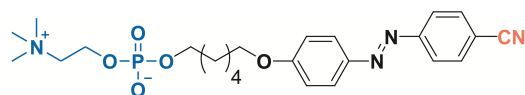


Figure 1. A chemical structure of azo-substituted phospholipid 1.

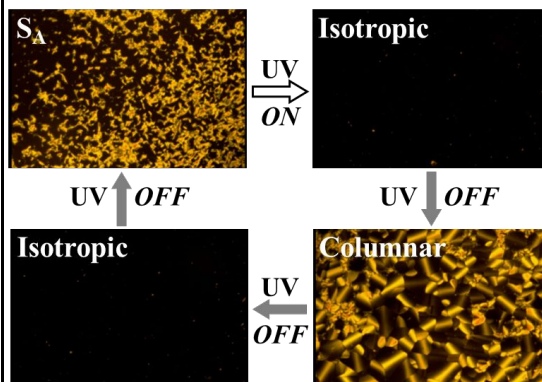


Figure 2. UV-irradiated isothermal LC phase transition behavior of 1/ H_2O = 1/1 (wt/wt) at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

蟹江澄志, 関口準二, Xiangbing Zeng, Goran Ungar, 村松淳司, サーモトロピック液晶性部位を有する人工リン脂質: リオトロピック液晶性とその外場応答性評価, 液晶, 査読有り, 16巻, 2012年, 272 - 278ページ.

蟹江澄志, 無機粒子への液晶性の付与によるナノ組織構造形成と制御, C&I Commun, 査読無し, 37巻, 2012年, 24 - 27ページ.

[学会発表](計 5件)

Natsuki Sasade, Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu, Photo-responsive Vesicles: Reversible Formation-Dissolution Behavior of Phospholipids with an Azo-Moiety, 平成25年度化学系学協会東北大学, 2013年09月28日~2013年09月30日, 東北大学.

笹出夏紀・蟹江澄志・松原正樹・村松淳司, アゾ含有リン脂質誘導体からなる光応答性ベシクルの可逆的生成-消失, 第64回コロイドおよび界面化学討論会, 2013年09月18日~2013年09月20日, 名古屋工業大学.

蟹江澄志, 電場・光応答性部位を有する人工リン脂質: ベシクル・液晶構造の動的制御, 日本薬学会九州支部主催特別講演会-ファーマサイエンスとマテリアルサイエンスの融合と調和-(招待講演), 2013年06月13日~2013年06月13日, 長崎国際大学.

笹出夏紀, 蟹江澄志, 松原正樹, 村松淳司, アゾ含有リオトロピック液晶性リン脂質からなる光応答性ベシクル, 日本化学会第93春季年会, 2013年03月22日~2013年03月25日, 滋賀.

蟹江澄志, 先端エレクトロニクス材料開発のためのナノ粒子: 合成から表面修飾による組織構造制御まで, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会 先端エレクトロニクス材料のためのコロイド界面化学(招待講演), 2012年11月21日~2012年11月22日, 東京.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/muramatsu/sub4.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蟹江 澄志 (KANIE Kiyoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 60302767