

## 表彰

## 第57回(令和4年度)日本油化学会進歩賞 「液滴の非線形ダイナミクスを誘導する分子科学の開拓」

伴野 太 祐 氏  
(慶應義塾大学 理工学部)



伴野 太祐氏は、界面活性剤水溶液中でマイクロメートルサイズの油の粒(液滴)が自発的に駆動(自己駆動)する現象について、独自の分子技術を駆使することで、界面活性剤および油分子の性質にもとづいて液滴の非線形的なふるまいをデザインし、誘導するための分子科学を開拓されています。数理モデルより、液滴の自己駆動は、確率論的なゆらぎにもとづいて界面活性剤が液滴の表面に不均一に吸着し、その界面張力の不均一性に由来して自発的に生じるマランゴニ対流によるものと推定されており、界面張力が均一に近づくと液滴は駆動を停止します。このような非平衡系で観測される物体のダイナミックな挙動を見出すための実験手法は、種々の分子種を用いた実験条件の試行的かつ網羅的な調査が主であり、分子の性質にもとづくデザイン性の要素は皆無でした。それに対し、同氏は系の空間的・時間的な不均一性を誘起する構成成分の分子変換に着目し、それが液滴の特徴的なダイナミクスを誘導する上で有効な戦略であることを示されました。これにより、液滴の非線形ダイナミクスを、分子変換—液滴内部および界面の状態変化—液滴のマクロなダイナミクス誘導という階層性を持った化学システムとしてデザインするという新機軸を提示することに成功されました。なお、同氏の研究業績は以下の通りです。

### 1. 液滴の非線形ダイナミクスの誘導

#### 1.1 液滴が自己駆動するメカニズムの実験的検証

非平衡条件において、液滴表面の界面張力の不均一性に由来するマランゴニ対流により液滴は自己駆動すると推定されていますが、それを実験的に示した例は報告されていませんでした。そこで、副生成物を生じず、高効率で進行するクリック反応に着目することで、水溶性のアジドと脂溶性アルキンとの Huisgen 環化付加反応により界面活性剤がその場で生成し、周囲の流れ場が徐々に強くなることで液滴が駆動を開始する化学システムの構築に成功しました。本成果は、液滴の駆動と対流の関係を実験的に示したはじめての事例です。

#### 1.2 液滴の走性ダイナミクスの誘導

液滴には脂溶性物質を取り込ませることができるため、液滴が駆動する方向および時間を制御することで、物質を輸送するキャリアとしての応用を目指した検討がなされています。伴野氏は、pH 応答性のカルボン酸や遷移金属イオンの配位子となるアニリン骨格に着目し、それらを有する化合物を液滴の運動性を制御するレギュレーターとして用いることで液滴の運動モードの制御に成功しました。pH 応答性のレギュレーターを含む界面活性剤水溶液に液滴を分散させた試料で直線状流路内を満たし、片側から塩基性水溶液を一定速度で注入した際に、液滴はその流れに逆らって塩基性度が高い領域に向けて駆動したことから、正の走性を示すことを明らかにしました。また、一方向の動きを持続する時間は塩基性濃度が高いほど長くなる傾向を見出しました。アニリン骨格を有するレギュレーターを用いた場合には、液滴は金属イオンの濃度勾配に対して同様の正の走性を示すだけでなく、停止後にベシクルへと構造転移しました。以上のように、反応性のレギュレーターを用いることで液滴の走性を誘導することに成功されました。

#### 1.3 自己駆動する液滴の光応答性

液滴の駆動方向を光により制御する目的で、光応答性のアゾベンゼン骨格を有する界面活性剤(Azo)を設計、合成しました。これを含む水溶液中で、ヘプチルオキシベンズアルデヒドの液滴が紫外光を照射した方向から逃げるように駆動し、負の走光性を示すことを見出しました。そして、本現象のメカニズムが、紫外光照射下でのAzoの異性化にともなう油水界面張力の一時的な上昇と、紫外光を完全に吸収するというヘプチルオキシベンズアルデヒドの性質に由来することを明らかにしました。さらに、異なる方向から順次紫外光を照射したところ、液滴はいずれにも応答して負の走光性を示し、本化学システムの脂溶性物質の輸送担体としての有用性を示されました。

## 2. 構造転移を誘導する超分子システムの創成

同氏は、緻密な分子設計戦略のもと両親媒性分子を合成し、特異的な超分子化学システムの創成にも成功しています。具体的には、ベシクル膜のパッキング構造にもとづいて、異なる形状を示すことを見出しました。また、刺激応答性官能基や金属イオンの配位子を有する両親媒性分子を開発することで、油分散液からミセル溶液、さらにはゲルへと連続的に構造転移する化学システムや、化合物を添加する順番により形成する分子集合体が異なる経路依存性をもった化学システムの構築に成功されま

した。

以上のように、伴野氏が明らかにした油と水の界面への界面活性剤の吸着・脱離のダイナミクスは、油と水の界面の制御につながり、界面付近での対流など、自然現象の解明にもつながる重要な知見を含んでいます。そして、同氏の研究成果は、化学エネルギーを機械エネルギーへ変換する生体機能模倣技術、有用な脂溶性物質をなど液滴に取り込ませたマイクロ輸送担体、マイクロリアクター、形状可変型マイクロプローブ（マイクロローバー）など様々な応用へ道を拓くと期待されます。

