

# Chemical gradient surface の工学的利用

宇都宮大学 工学部 応用化学科 佐藤 正秀

**はじめに** Chemical gradient surface とは、表面改質反応を制御することで表面改質基濃度に長さ方向の分布をもたせた固体表面のことをいう。そもそもはタンパク質や細胞等のバイオマテリアルと基板表面との相互作用を把握するために考え出されたものであるが[1]、1992年に Chaudhury と Whitesides が n-decyltrichlorosilane(DTS)との反応で形成された疎水性改質基濃度勾配により表面ぬれ性の勾配をもたせた Si 基板上で、水滴がぬれ性勾配に沿って自発的に運動することを報告し[2]、重力や外部からのエネルギーの供給の必要がない流体ハンドリングの可能性が示された。私が現在所属する講座ではこの Chaudhury らの研究に着目し、東北大 鈴木教授らのグループと共同で微小重力環境での流体ハンドリングへの適応可能性について以前から研究をすすめており、着任からしばらくは流体ハンドリングへの応用のみを研究していた。その後これに加えて（冒頭に述べた流れからすると、いわば「先祖返り」なのかもしれないが）タンパク質分子との吸着挙動の違いを利用したタンパク質結晶化基板への応用についても研究をすすめているので、ここではこの2つについて紹介する。

**濡れ性勾配・温度勾配を有する表面改質基板上での液滴の挙動** 宇宙空間等の微小重力環境において液滴の分散、回収等を行う場合、浮力差等従来の重力に起因するものではない新たな方法を確立することが必要である。そこで DTS や 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltrichlorosilane(PDTS)との反応によりぬれ性勾配を形成させたガラス基板で、落下塔や航空機による短時間（4.5～25 秒程度）微小重力環境下での水蒸気凝縮液滴や単一液滴の挙動について検討を行った[3-4]。

Fig. 1 に DTS 勾配を有する冷却伝熱面での水蒸気の凝縮挙動を示すが、時間の経過とともに凝縮水滴が表面の疎水性部から親水性部へと移動している様子がわかる。Fig. 2 に PDTS 勾配および温度勾配と PDTS 勾配を同時に与えたガラス表面でのシリコンオイル液滴の挙動を示す。温度勾配と PDTS 勾配を共に有する表面の液滴移動速度では液滴表面の温度差により生じる表面張力差対流により液滴が拡張され両端の接触角差が大きくなるために濡れ性勾配のみを有する表面におけるそれと比べて著しく増加した。以上の結果はヒートパイプ等の気-液相変化を利用する伝熱デバイスへ適用可能と考えられ、熱伝導性の高い銅表面にフラクタル構造[3]によるぬれ性勾配が形成可能か現在検討中である。

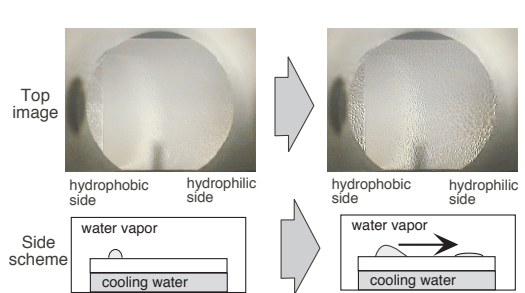


Fig. 1 Drop condensation on DTS gradient.

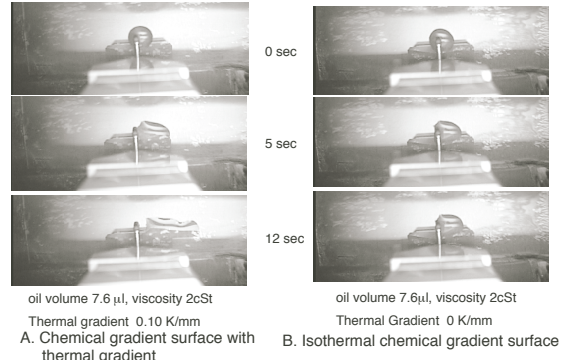


Fig. 2 Motion of the droplet on the surface with wettability gradients.

## シラン勾配を有する基板でのタンパク質結晶成長

タンパク質の高次構造を決定する主要な手段である X 線結晶構造解析を行うには、これに耐えるのに十分な品質のタンパク質単結晶が必要である。代表的なタンパク質結晶成長法である蒸気拡散法では、基板表面の化学的性状を変化させることでより大きく高品位なタンパク質結晶が得られる可能性があることが示されており[6-7]、**chemical gradient surface** を基板として用いることで結晶化ドロップの形状も含めた最適結晶成長条件を与える基板表面の探索が可能になることが考えられる。そこで第一段階として結晶化のモデルタンパク質としてよく用いられる卵白リゾチーム(Chicken egg-white lysozyme, CEWL)を対象として、Fig. 3 に示すように DTS,PDTS 勾配ガラスを基板として用いた蒸気拡散法による結晶化について検討を行った。

得られた CEWL 結晶の光学顕微鏡写真を Fig. 4 に示すが、結晶の大きさは疎水性/疎水/油性サイドに近づくに従い大きくなった。CEWL 溶液に浸漬させたガラス表面の赤外スペクトルと接触角の測定から、基板表面の CEWL 吸着量は表面基が $-\text{SiOH}$ >> $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (DTS)> $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ (PDTS)の順に多いことがわかった。従って表面吸着 CEWL 量が多い親水性  $\text{SiOH}$  サイドでは、表面近傍で初期核が多く発生することで小さい結晶が多く発生するのに対し、表面吸着量が適度に制限された疎水性および疎水/疎油性サイドでは、少量の初期核から大きな結晶が成長していくことが考えられる。また DTS, PDTS 処理ガラス容器を用いてバッチ法で調製した CEWL 結晶では形状の異なる結晶の成長速度に違いがみられるといった興味深い現象も見出せた。

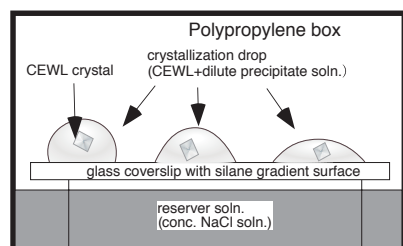


Fig.3 Protein crystallization by vapor diffusion method with silane gradient coverslip.

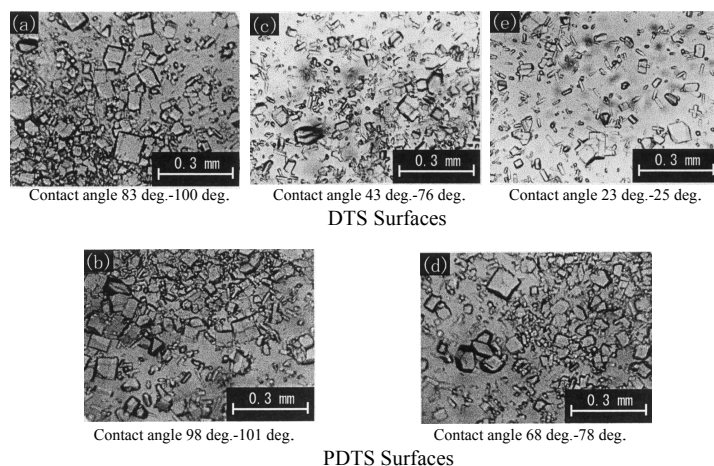


Fig. 4 CEWL crystals grown on chemical gradient surfaces.

**おわりに** 以上示した結果や最近報告された滴状凝縮への適用例[8]等から、**chemical gradient surface** は数  $\text{cm}^2$ ,  $\text{cm}^3$  以下という小さな空間における流体や各種反応の制御に有効であると思われる。今後は表面ぬれ性や表面/界面張力といった表面・界面の性質がシステム全体の挙動に大きく影響すると言われているマイクロマシン、マイクロリアクタ等の微小システムの構築に適した表面の創成等に応用可能ではないかと考えている。

**謝辞** 本研究の一部は(財)日本宇宙フォーラムと北関東産官学研究会からの助成を受けて実施したことを記して感謝する。

**参考文献** 1) Ruardy T. G., et. al: *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 1 (1997) 2) Chaudhury M.J. and G. M. Whitesides : *Science*, **256**, 1539 (1992) 3) M. Sato, K. Yoshida, R. Kikuta, K. Hasegawa and A. Endo : *Proc. Regional Symp. Chem. Eng. 2001* (2001) 4) M. Sato, K. Araki, M. Matsuura, K. Hasegawa, and A. Endo: *Proc. 2nd Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity Sci.* (2001) 5) 恩田ら : 応用物理, **64**, 788 (1995) 6) McPherson A. and P. Shlichta : *Science*, **239**, 385(1988) 7) Christine D. J., et al. : *J. Cryst. Growth*, **218**, 390(2000) 8) Chaudhury M. J., et. al.: *Science*, **291**, 633 (2001)