

# 研究報告書

## 「分子デザインによるリピッド・ワールドの創発」

研究タイプ：通常(5年)型

研究期間：平成21年10月～平成27年3月

研究者：豊田 太郎

### 1. 研究のねらい

20世紀半ば、水面に浮かべられた油の粒が変形したり駆動する現象が報告され、等温過程で化学エネルギーが運動エネルギーに変換される運動機関として注目を集めた。この現象は油の粒の界面張力変化によるマランゴニ流に起因すると理解されている。近年、水中のマイクロメートルサイズの油滴も、両親媒性分子(水にも油にも溶解する分子)の存在下で数十 $\mu\text{m s}^{-1}$ の速度で遊走する現象が見出された。しかし、両親媒性分子の水油界面への吸着脱離がどのように油滴の遊走現象を誘起するのかは解明されていない。そこで本研究では、分子設計・合成のボトムアップ的アプローチと非破壊的な分光計測のトップダウン的アプローチの双方を方法論として、水中の油滴の遊走現象の機構解明を目指すこととした。さらに、遊走現象の新規運動モードの探索をボトムアップ的アプローチから進め、細胞のもつ高次の動き—例えば自己複製、細胞運動や集団形成—を模倣した油滴の分子システム(油滴の自律遊走—自己増殖—集団化;ここではリピッド・ワールドと定義する)を創発することを本研究の目標とした。

本研究の意義は2つある。細胞機能を実装する機能性物質を創出することは、21世紀の物質科学の到達点の一つとして期待されている。このとき、細胞を構成する分子そのものを揃え(場合によっては改造して)組み上げる研究手法とは相補的に、細胞はソフト界面の自己組織化に基づいて機能を創発する分子システムであるという観点に立脚し、素性のよく

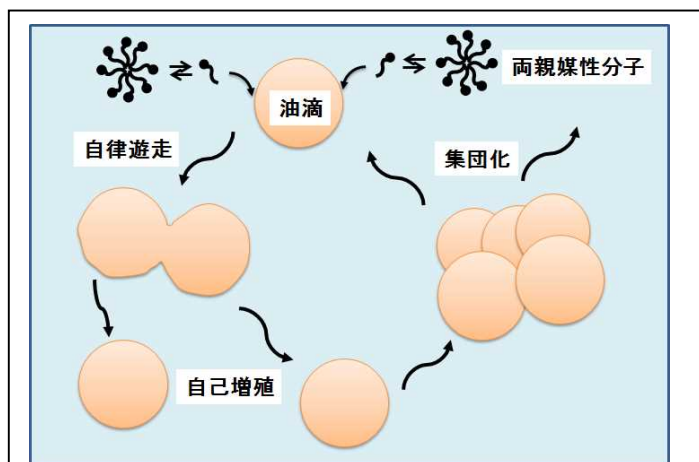


図1 本研究におけるリピッド・ワールドの模式図

わかっている有機分子のみを用いることで、構成要素をブラックボックスとすることなく、高次機能を複合的に発揮する機能性物質創出の指導原理の探求が重要とされている。本研究成果から、最小限の要素(構成分子や反応環境)を設定するだけで、粒子状の機能性物質が自ら動いて高次機能を繰り返し選抜してゆくという枠組み作りが将来可能となり、生物生産できないような機能性有機分子に対する分子進化工学の新たな反応場へと応用・展開されることが望まれる。

もう一つは、細胞機能の起源に対する新しい分子進化仮説の提唱である。素性のよくわかった単純な有機分子の分子システムが如何に細胞様のダイナミクスを示すのか、特に自ら動きまわるという機能は、淘汰を主体とするダーウィン進化を拡張したボードウインの進化仮説につながるため、本研究成果は生命誕生期における細胞機能の起源に光を投じることと期待される。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究は、素性のよくわかっている油分子や両親媒性分子を用いて、水の中で遊走するマイクロメートルサイズの油滴が増殖し集団化するという、複合的な駆動モードを示す分子集合体の分散系を創発することを目標とした。

中間評価までは(1年目～3年目)、ボトムアップ的アプローチとして、カチオン界面活性剤を用いて、水中を遊走する油滴の遊走時間を制御し、さらに油滴が分裂を繰り返したり、集団化するという分散系を創発した。また、トップダウン的アプローチとして、遊走する油滴およびその近傍について界面張力を計測する装置を作製し、油滴の動的構造の解明を行った。

中間評価後の2年間では、油滴の動的構造に関する知見を深化するため、界面張力計測装置の改良やマイクロ流体デバイスの利用による油滴の運動解析(トップダウン的アプローチ)、界面張力変化を誘導する反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を用いた油滴の運動制御(ボトムアップ的アプローチ)、の各研究テーマに取り組んだ。それらの結果をふまえ、油滴の遊走状態は油滴界面でのマランゴニ流の連続的な生起に基づくモーメント誘起であることを導いた。

### (2) 詳細

#### 研究テーマ A「自律遊走する油滴の探索」

油滴は両親媒性分子の存在下で乳化されナノメートルサイズのマイクロエマルションへ変化する。この時、水油界面での界面張力が数  $\text{mN m}^{-1}$  と低い場合には、分子の相溶性が増大し平衡に達すると多様な分子集合体や液晶性が現れることが知られている。そこで、両親媒性分子としてすでに油滴の駆動系で用いられているカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(HTAB)の水溶液に種々の油を重層して室温(23-25°C)で静置したところ、4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド(HBA)を用いた場合に目視で界面流動が10分間観測された。

そこで、HBA およびこれに類似した分子長、官能基を有する油分子の油滴を HTAB 水溶液に分散させたところ、10 ～ 150  $\mu\text{m}$  の油滴が 5  $\mu\text{m s}^{-1}$  以上の速度で移動する現象(自律遊走と定義する)を顕微鏡下で観測した。このとき、分子長はメチレン鎖で炭素数 10～14、末端にベンゼン環の剛直部位と分極した官能基を有する油分子を用いた場合に、遊走する油滴が50%以上の高頻度で観測された。この特徴を有する油分子の双極子モーメントを Gaussian を用いて計算したところ、2.8 ～ 4.5 D であった。自律遊走する油滴が現れるエマルションにおける油分子と両親媒性分子の組み合わせを探索した結果、アルキル鎖どうしの分散力と、両親媒性分子の極性基と油分子の分極した官能基との間のイオン—双極子間相互作用がはたらくことで、水油界面で配向性の高い分子会合体が形成することが自律遊走に重要であることが示唆された。両親媒性分子が吸着した界面領域と、分子会合体の存在する界面領域との間に界面張力差が生じ、それを緩和するようにマランゴニ流が誘起され、界面と内部に流れ場が形成されることで油滴が遊走するという機構を推定した(原著論文5)。

#### 研究テーマ B「界面張力の時間分解測定による油滴周囲の物質勾配の計測」

自律遊走する油滴は、水油界面での両親媒性分子の吸着による界面張力の不均一性とマランゴニ流の誘起が大きな要因になっていると考えられる。このような界面張力の不均一性や勾配を実験的に測定するために本研究では、準弾性レーザー散乱型界面張力測定法 (QELS 法) に着目した。レーザーを界面に入射した際、界面に存在する進行波 (界面張力波) によって周波数変調した散乱光が生じる。この散乱光を参照光と重ね合わせてヘテロダイン測定した後、フーリエ変換によって周波数変化を求め、界面張力と界面張力波の周波数との関係式から界面張力を算出する方法である。光音響素子を用いたノイズ低減を行うことで、レーザー照射領域 1 mm、時間分解能 200 ms の非接触型界面張力測定法を確立した (原著論文 4、6)。

水溶液面上を駆動することが知られているアルコール油滴についてこの手法を適用し、表面張力変化量から物質勾配を測定した。この時、粒径 10  $\mu\text{m}$  の液滴の速度が約 20  $\text{mm s}^{-1}$  であったことから、レーザー照射箇所を一定速度で駆動している液滴に通過させ、表面張力の経時変化から油滴前後の空間分布を計測する手法を確立した。その結果、液滴の前方の表面張力の勾配は後方のそれより約 10 倍急峻で、また前方でも液滴の 10 ~ 20  $\text{mm}$  前から表面張力が低下し始めることがわかった。さらに、流れ可視化蛍光ビーズを用いて、油滴周囲の流れ場を画像解析したところ、流れ場形成領域が油滴自身の粒子径と同程度の範囲であることがわかった。これより、油滴周囲では流れ場のモーメント誘起が重要であることを示すことができた (原著論文 2)。

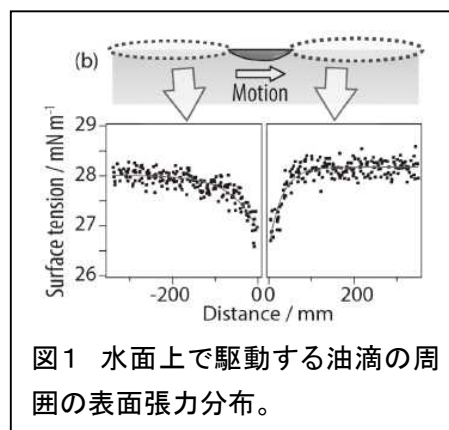


図1 水面上で駆動する油滴の周囲の表面張力分布。

#### 研究テーマ C「遊走する油滴界面の QELS 測定」

QELS 法により HBA の油滴の界面張力を直接計測することを試みたが、油滴内部を透過するレーザー光が屈折するために、界面で生じる散乱光の界面法線方向の角度が一定でなくなるという問題が生じた。そこで、レーザーおよび参照光を油滴の上面から入射し、反射方向での散乱光の周波数変調を計測できるように光学系を新たに構築した。幅 15 mm 深さ 10 mm で HTAB 水溶液を満たした水路に、粒径 12~13  $\mu\text{m}$  の HBA 油滴を分散させ、水路中を遊走する油滴の界面で生じる散乱光の周波数変調の時間変化を測定した。遊走する油滴の前方界面は、中位や後方の界面よりも、変調度合いが大きいことがわかり、遊走する油滴界面の非対称性が示唆された (論文準備中)。

#### 研究テーマ D「マイクロ流路デバイスによる均一粒子径の遊走油滴の作製」

分散系において、油滴の大きさと両親媒性分子濃度、遊走速度との相関を調査するためには、従来の機械的攪拌による油滴作製法では粒子径が不均一であることが問題である。そこで、同心円型マイクロ流体デバイスを用いて、一定速度の水流のせん断応力で HBA 油滴を作製する手法を開発した。マイクロ流体デバイス中での水流の速度を安定化させつつ、油を一定の時間間隔でせん断するための HTAB 濃度を最適化した。その結果、マイクロ流路デバ

イスの吹き出し口の直径が 250  $\mu\text{m}$  のものでは、平均粒子径 210  $\mu\text{m}$ 、CV 約 5%の単分散の油滴を作製することができた。これを異なる HTAB 濃度の水溶液に添加し、遊走速度を計測したところ、速度も CV10%以下で計測することができ、濃度と速度との間には正の相関がみられた。したがって、両親媒性分子の濃度に応じて油滴の流れ場のモーメントが誘起されることから、マランゴニ流の関与が重要であることが示された(論文準備中)。

#### 研究テーマ E「反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤による油滴の運動制御」

HBA 油滴が界面張力の不均一性により遊走するならば、界面活性性能の異なる両親媒性分子が分散液内で生成する分子システムで油滴の遊走を制御できると期待される。そこで、分子変換によって界面活性性能(界面吸着による界面自由エネルギー変化量、および、界面吸着速度)が変化する両親媒性分子として、カーボネート結合を有する二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を新たに設計・合成した。この分子は、塩基の存在下で、加水分解、脱炭酸することで一親水基一本鎖型カチオン界面活性剤を生成する。生成物単体による界面自由エネルギー変化量は小さいが、これの界面吸着速度は前駆体の両親媒性分子よりも高いことをウィルヘルミープレート法および最大泡圧法で明らかにした。この分子の水溶液を用いると、非反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を用いた場合よりも、HBA 油滴は遊走時間が最大で 3 倍に長くなり、また、駆動方向も水酸化ナトリウムの濃度勾配で制御されることを見出した。(原著論文1)

#### 研究テーマ F「遊走しながら分裂する油滴」

自律遊走する油滴が増殖するには、遊走—分裂—遊走というダイナミクスのために油滴の内部および界面状態が自発的に変化しなければならない。そこで、遊走する油滴において、化学反応によって双極子モーメントの異なる油分子が生成される分子システムを着想した。HBA に対し 1-デカノール(DA)を混合した複合エマルション中で、双極子モーメントの小さなアセタールを生成できるかを  $^1\text{H-NMR}$  で評価したところ、塩酸と HTAB の存在下で、全油分子に対し 9 mol%となるまでアセタールが生成する条件を見出した。この条件で調製したエマルションを顕微鏡観測したところ、分散して 30 分後に遊走している油滴が減速し、止まった後に分裂して、それぞれの小油滴が遊走を再開するという新奇運動モードを見出した。この条件以外では、アセタールはほぼ生成せず(高々 2 mol%程

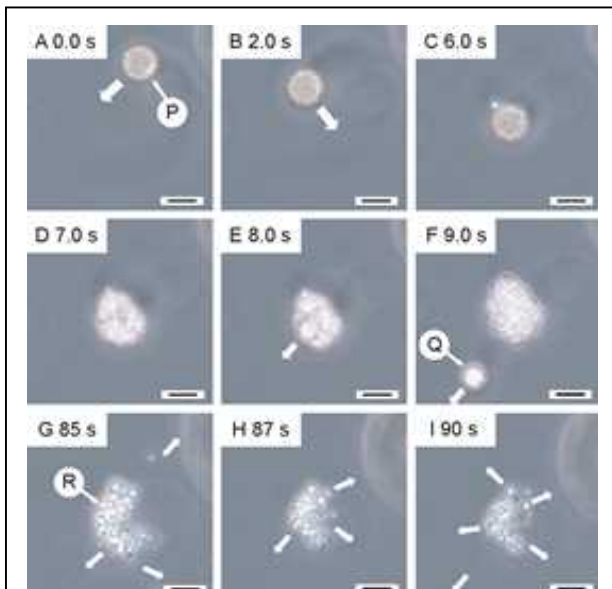


図2 減速して停止した後分裂して遊走を再開する油滴の連続顕微鏡写真(観測時刻はAを0sとしている。スケールバーは20  $\mu\text{m}$ 。Pは親油滴、QとRは娘油滴)。

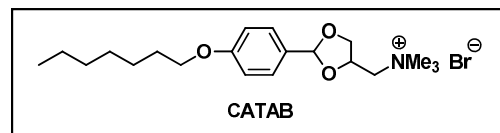


度)、油滴のダイナミクスについては、分裂後のすべての油滴が遊走を再開できないという結果を得た。また、アセタールを別途合成し、同水溶液に分散させたところ、分散して数分後にはアセタールは完全に分解し、油滴も数分間の誘導期の後に遊走を開始することがわかった。

このように、油滴の遊走—分裂—遊走という新奇ダイナミクスは、HBAとDAから生成するアセタール生成と消失によって誘起されることがわかった。このダイナミクスの特徴は以下の2つである。(i) 塩酸という触媒のもと大量の水があれば、アセタールはそもそも生成されないにも関わらず、アセタールの生成がエマルジョンで認められたのは、自律遊走する油滴の内部に双極子モーメントの小さなアセタールが蓄積されたためである。(ii) 自律遊走しながら自身の組成が変化すれば油滴は自律遊走を止めるが、止まるだけでなく分裂して自律遊走を再開できたのは、一度内部に溜まったアセタールが分裂後に加水分解されて、双極子モーメントが自律遊走に適した HBA と DA を生成するという逆反応が起きたためである。この現象は、化学反応と流れ場形成という階層間がカップリングした分子システムとして大変興味深い。(論文投稿中)

#### 研究テーマ G「遊走しながら分裂を繰り返す油滴」

上記の油滴の新奇ダイナミクスにおいて、分裂後の小油滴のうち、直径の大きな 1 個のみが分裂を繰り返すことができ、直径の小さい小油滴は数分のうちに溶解してしまい、遊走しながら増殖する油滴の創発に達することができない。そこで、油滴が遊走し



ながら構成分子である HBA を補給できる分子システムとして、加水分解されると HBA を生成する新規の両親媒性分子 CATAB を設計・合成した。この CATAB に HTAB と塩酸を 1/10 のモル比で混合した水溶液に対して、HBA と DA を 1/1 のモル比で混合した油滴を添加したところ、10～15 分後に自律遊走していた油滴が減速しつつ、外殻とその内部で 2 つの小油滴を形成した。この殻が破れた後に、2 つの油滴は自律遊走をそれぞれ再開し、その後も分裂を繰り返すことがわかった。この分裂様式は、藻類の一種であるクラミドモナスの増殖様式と類似しており、人工的な分子集合体の分裂様式としては世界で初めて見出されたものである。以上より、本研究で設定した目標である、遊走しながら分裂を繰り返して増殖する油滴の創発に到達することができた。(論文投稿中)

#### 研究テーマ H「遊走しながら集団化する油滴」

遊走する油滴は、電荷を有する両親媒性分子が界面吸着していることから静電反発により 3 個以上で集団運動を示すことはない。そこで本研究では、カチオン界面活性剤である HTAB による自律遊走する HBA 油滴に、酸解離することでアニオン界面活性剤となる脂肪酸を添加した。すると、3 個以上の油滴が  $5 \mu\text{m s}^{-1}$  で併走運動しては数十秒後に離散するという集団化現象が現れる条件を見出した。この時の脂肪酸はノナン酸であり、HTAB に対して 1/2～1/10 のモル比で添加する実験条件で最も頻度高く集団化現象が観測された。これは、ノナノエートがカチオン界面活性剤の吸着した油滴界面にさらに吸着することで、油滴界面の正電荷が緩

和されるためであることが、表面張力測定やゼータ電位測定の結果から示唆された。

しかし、3 個以上の油滴が数 $\mu\text{m}$  程度の距離を保つような引力は、粒子間ファンデルワールス力よりも大きいと見積もられる。そこで、遊走している状態のみにはたらくような集団化の要因として、粘性抵抗変化もしくは流れ場のエネルギー保存則であるベルヌーイの定理を作業仮説に挙げ、油滴周囲の流れ場を粒子画像流速測定法で計測した。すると、併走する油滴の周囲領域の流れ加速度より、油滴間領域のそれが約2~3倍大きいことがわかった。これにより、油滴一つ一つの周囲にも流れ場が誘起されており、油滴間領域では流れが加算されることで、周囲領域の流れより大きくなり、その結果油滴間にかかる圧力が周囲からの圧力よりも小さくなり、併走する油滴どうしが引き合うという機構が推定される。この結果は、本研究で設定した目標である、遊走しながら集団化する油滴の創発に前進できたものとして大きな意義がある。(論文執筆中)

### 3. 今後の展開

これまでの研究結果では、リピッド・ワールド創発のための自律遊走一分裂、自律遊走一集団化、という要素的な運動モードを2つまで連動できることを見出した。細胞様の高次ダイナミクスとして、遊走一分裂一集団化という3つが連動するリピッド・ワールド創発を完成させることが今後の展開となろう。また、マランゴニ流の生起によるモーメント誘起に関するこれまでの計測実験結果を説明できるよう、反応拡散と流れ場を結合した理論モデルを構築し、これら3つのダイナミクスの包括的な作動原理の理解を目指す。2013 年発足の新学術領域研究「ゆらぎと構造の協奏」に計画班として参画しており、ソフトマター物理学、流体力学、非線形物理学の研究者と連携して理論モデル構築を今後進めてゆく。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

##### ①研究目的の達成状況

本研究課題の申請時に提案した研究計画では、1 年目~3 年目ではリピッド・ワールド創発のためのボトムアップ的アプローチに注力し、用いる有機分子の構造の基本的な検討を終了する時期を中間評価時としていた。その結果、中間評価までに、反応性カチオン界面活性剤を用いることで自律遊走しながら分裂を繰り返す油滴、脂肪酸を用いることで集団運動を示す油滴の分散系を見出すことができた。中間評価を受け、遊走する油滴の機構解明を目指し、トップダウン的アプローチとして油滴の観測方法や界面分光法の開発と、油滴の遊走状態を分子設計で制御するボトムアップ的アプローチを駆使して、この油滴の遊走現象にはマランゴニ流による流れのモーメント誘起が重要であることを導くに至ったところである。これら計測実験データを説明する理論モデルを構築する研究を今後も継続してゆく。また、研究目標で掲げた遊走一分裂一集団化の3つが連動するリピッド・ワールド創発も未達成ではあるが、機構解明を目指す計測実験に集中する中で、自律遊走一分裂、自律遊走一集団化の油滴の複合的な動きがマイクロ流体デバイス研究に貢献する道筋が見えてきたことは光明と言える。

##### ②研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

本さがけ研究の第1年次に研究機関を異動することになり、第2年次には研究室の立ち上げに集中した。第2年次の終わりに東日本大震災が起これ、幸い研究室に大きな損失はなかったものの、第3年次には研究補助者との連携に苦心した。第4年次以降、中間評価を受けて、研究実施体制も見直し、マイクロ流路デバイスなど共同研究の展開など工夫した。研究費執行状況は、年次始めの研究計画と大きく乖離することはなかった。

### ③研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

従来、水面に浮かべた油の粒子の駆動現象のみが知られていたが、本さがけ研究では、水の中で特定の油滴が遊走することを見出し、その機構解明と、新たな運動モードの探求を行った。その一つ一つの現象は、非平衡物理学で近年成長している「アクティブマター」という分野で注目されるようになり、2010年以降多くの依頼講演(12件)を行った。この分野において、分子デザインから研究に取り組んでいる研究者は他に類を見ないことから、本さがけ研究のオリジナリティが高く評価されたものと実感している。また、新学術領域研究「ゆらぎと構造の協奏」(2013年発足)に計画班として参画することで、物理学の視点で現象理解を深める機会に恵まれていることは研究者としての励みである。

また、2014年12月に英グラスゴー大の Cronin 教授らによって、計算機支援ロボットを用いて水面上を動く油滴の運動モードを進化させることができたという研究報告がなされたように、“1. 本研究のねらい”として述べた「最小限の要素(構成分子や反応環境)を設定するだけで、粒子状の機能性物質が自ら動いて高次機能を繰り返し選抜してゆくという枠組み作りが将来可能」というコンセプトを今後実現してゆく。本研究成果は、油滴の遊走現象に分裂、集団化といった運動モードが自発的にあらわれる点で、既報の研究例とは一線を画しており、本コンセプト実現の出発点といえる。DNA やタンパク質といった配列情報をもつ分子ではなく、粒子状の機能性物質が配合組成と分子変換を通じて高次機能を自発的に獲得する自己組織化現象を創発し機構解明することで、その現象が化学のものづくりの新規コンセプトとして社会や経済にインパクトを与えるものと期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回(H26年度以降は年1回)の領域会議、及びH26年度終了成果報告会での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

#### (研究総括)

本研究は、油分子や両親媒性分子を用いて、水中遊走するマイクロメートルサイズの油滴が、時には増殖し集団化しつつ駆動するという、油滴駆動現象の解析、並びにそのメカニズムの解明を目標としている。

1年目～3年目では主として、種々のカチオン界面活性剤を合成し、それらについて水中遊走する油滴の遊走時間を制御しつつ、油滴が分裂をくり返したり、集団化する現象の解析をした。また、遊走する油滴およびその近傍について界面張力を時間的に計測する装置を作製し、油滴近傍の界面張力の動的変化の解明を行った。中間評価後の2年間では、界面張力計測装置の改良やマイクロ流体デバイスの利用による油滴の運動解析(トップダウン的アプローチ)、界面張力変化を誘導する反応性の二親水基二本鎖型カチオン界面活性剤を用いた油滴の運動制御(ボトムアップ的アプローチ)に取り組んだ。これらの研究は研究テーマ A「自律

遊走する油滴の探索」、同 B「界面張力の時間分解測定による油滴周囲の物質濃度勾配の計測」以下、研究テーマ H「遊走しながら集団化する油滴」まで8課題に分かれている。

研究例をあげる。すでに油滴の駆動系で用いられているカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(HTAB) およびこれに類似した分子長、官能基を有する油分子の油滴を水溶液に分散させ、10 ~ 150  $\mu\text{m}$  の油滴が 5  $\mu\text{m s}^{-1}$  以上の速度で移動する現象(自律遊走と定義する)を顕微鏡下で観測した。その機構を解明するために、レーザーおよび参照光を油滴の上面から入射し、反射方向での散乱光の周波数変調を計測できるように光学系を構築した。具体的には HTAB 水溶液を満たした水路に、粒径 12~13 mm のヘプチルオキシベンズアルデヒド(HBA)油滴を分散させ、水路中を遊走する油滴の界面で生じる散乱光の周波数変調の時間変化を測定した。その結果、遊走する油滴の前方界面は、中位や後方の界面よりも、変調度合いが大きいことがわかり、遊走する油滴界面の非対称性が示唆された。それらの結果をふまえ、油滴の遊走状態は油滴界面でのマランゴニ流の連続的な生起に基づくモーメント誘起であることを導いた。

研究者独特の興味に依った新奇な現象がいくつも見出されていて、それ自身興味深いものの、研究成果全体を包括するような基本的考え方、方法論がまだ見えていないので、従来から知られているマランゴニ流との差別化が難しい。結果として、自律遊走一分裂、自律遊走一集団化、という要素的な運動モードを2つまで連動できることを見出しているが、それらがどのような原理に基づいておこるものなのか依然として解析が困難である。散乱光の周波数変調の時間変化という解析手法を採用し、その前駆的データを得たことは評価されるものの、この手法だけでは、より包括的な原理の探究には困難が伴うものと考えられるので、今後は、これまでの計測実験結果を説明できるよう、反応拡散と流れ場を結合した実験設定と理論モデルの構築を目指すことがのぞまれる。追記ながら専門語・語彙のより注意深い使用の訓練も助言したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. S. Miura, T. Banno, T. Tonooka, T. Osaki, S. Takeuchi, T. Toyota,\* “pH-Induced Motion Control of Self-Propelled Oil Droplets Using a Hydrolyzable Gemini Cationic Surfactant”, *Langmuir* 2014, **30**, 7977–7985.
2. K. Oshima, T. Nomoto, T. Toyota, M. Fujinami,\* “Surface Tension Gradient around an Alcohol Droplet Moving Spontaneously on Water Surface”, *Analytical Sciences* 2014, **30**, 441–444.
3. T. Banno, S. Miura, R. Kuroha, T. Toyota,\* “Mode Changes Associated with Oil Droplet Movement in Solutions of Gemini Cationic Surfactants”, *Langmuir* 2013, **29**, 7689–7696.
4. T. Toyota, K. Uchiyama, T. Kimura, T. Nomoto, M. Fujinami,\* “Effect of Surfactant and Electrolyte on Chemical Oscillation at the Water/Nitrobenzene Interface during Introduction of Surfactant”, *Analytical Sciences* 2013, **29**, 911.
5. T. Banno, R. Kuroha, T. Toyota,\* “pH-Sensitive Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Cationic Surfactants Containing Hydrolysable Ester Linkages”, *Langmuir*



2012, 28, 1190–1195.

6. T. Toyota, T. Kimura, K. Miyoshi, M. Fujinami,\* “Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering Study Demonstrating Heterogeneity of Interfacial Tension at the Water/Nitrobenzene Interface After Introduction of Sodium Alkylsulfate”, *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 349, 632–636.

## (2)特許出願

該当なし

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### ①学会発表

1. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“マイクロ空間内で駆動する液滴とその応用”、日本分析化学会第 63 年会、広島大学、2014.9.17–19.
2. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“界面活性剤水溶液中における細胞サイズの分子凝集体の駆動現象”、第 63 回高分子討論会、長崎大学、2014.9.24–26.
3. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“ジャイアントベシクルやエマルション油滴のマイクロリアクターへの展開”、次世代マイクロ化学チップ研究会、東京大学、2014.9.29.
4. [国内(招待講演)] 豊田太郎、“水中を駆動する油滴のダイナミクス創発”、「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」3研究領域合同公開シンポジウム、東京、2014.10.1.
5. [国内(招待講演)] Taro Toyota, Taisuke Banno, “Locomotion, cleavage, and hatching of micrometer-sized oil droplets underwater”,「細胞を創る」研究会 7.0, 東京大学, 2014.11.13–14.
6. [国際(招待講演)] Taro Toyota, “Chemistry of Origins of Life”, Japanese-French Frontiers of Science Symposium, Metz(France), 2014.1.24–26.
7. [国際(招待講演)] Taro Toyota, “Locomotion of tubular giant vesicles”, Bridging the gap between matter and life, The Univ. of Tokyo (Hongo), 2014.6.3.

### ②受賞

該当なし

### ③著作物

1. [総説] T. Nomoto, T. Toyota, M. Fujinami, Quasi-Elastic Laser Scattering for Measuring Inhomogeneous Interfacial Tension in Non-equilibrium Phenomena with Convective Flows, *Analytical Sciences*, 30, 707–716 (2014).
2. [総説] T. Toyota, T. Banno, A. Nitta, M. Takinoue, T. Nomoto, Y. Natsume, S. Matsumura, M. Fujinami, Molecular Building Blocks and Their Architecture in Biologically/Environmentally Compatible Soft Matter Chemical Machinery, *Journal of Oleo Science*, 63, 1085–1098

(2014).

3. [解説] 豊田太郎, 微小液滴を用いたマイクロ流路分析システムの新機軸, *ぶんせき*, 5, 246-247 (2014).
4. [書籍] T. Toyota, Y. Wakamoto, K. Hayashi, K. Ohnuma (E. C. Agbo ed.), Controlling Cell Migration with Micropattern, *Innovations in Biotechnology*, Intech (Rijeka, Croatia), Chapter 9, pp.187-207 (2012).
5. [書籍] 伴野太祐、豊田太郎、*エマルションの特性評価と新製品開発・品質管理への応用*、第3章第12節界面活性剤水溶液中での油滴の遊走現象計測、技術情報協会、pp.195-201 (2014).

#### ④プレスリリース等

該当なし