

# 界面物性を 高速で光スイッチング可能な 機能性両親媒性分子

東京理科大学 工学部 先端化学科

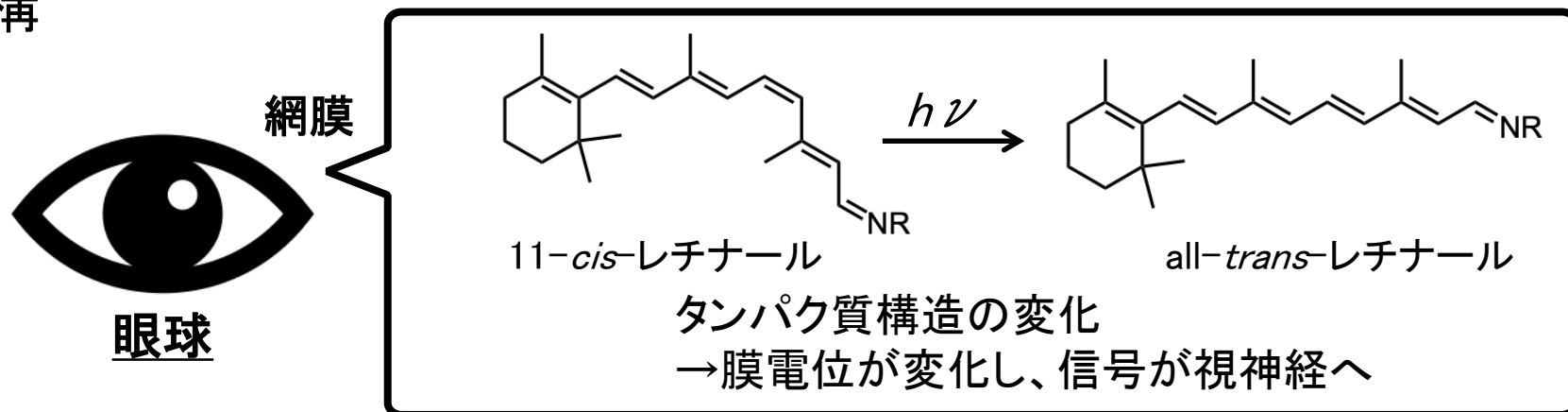
教授 酒井 秀樹

(発表者) 助教 赤松 允顕

令和2年10月29日

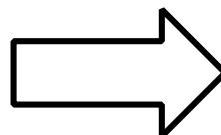
# 自然界に存在する刺激応答性材料

## 視覚機構



「光化学の世界」、大日本図書(1993).

## 植物の発育



外的要因による発育の調節

「植物生理学概論」、培風館(2008).

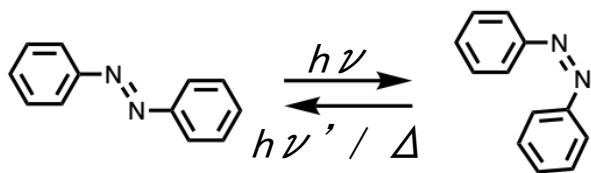
生物は外部刺激(外部環境の変化)を匠に利用し機能を調節

# 光異性化分子とその応用

→ 光照射により 可逆的に 色が変化する分子 (光・電子物性が変化)

代表例

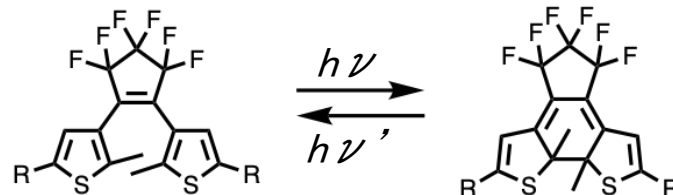
アゾベンゼン



トランス  
(*trans*)体

シス  
(*cis*)体

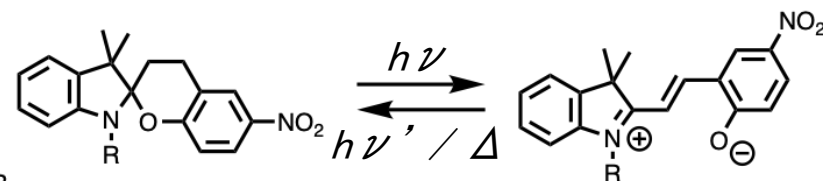
ジアリールエテン



開環体

閉環体

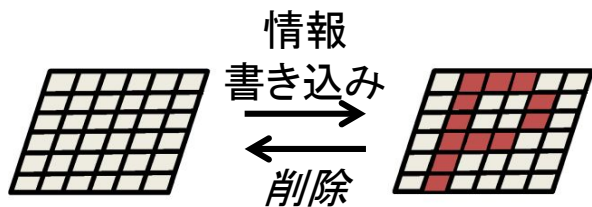
スピロピラン



スピロピラン型

メロシアニン型

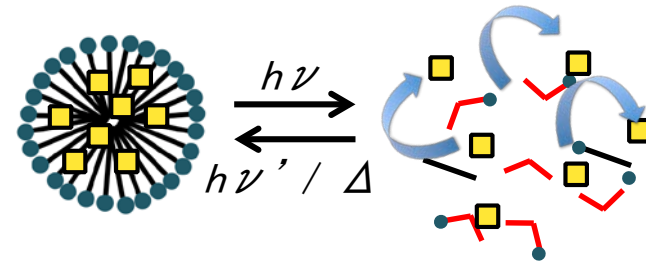
## 【光・電子物性の変化を利用した応用例】



分子メモリ・  
ロジックゲート



調光機能付きコンタクトレンズ  
(実用化)



界面物性・分子集合体構造の  
制御

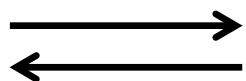
# 界面活性剤が持つ機能

親水性基

疎水性基

界面活性剤

> 臨界ミセル濃度(cmc)



球状ミセル

棒状ミセル

表面・界面への吸着

- 表面・界面張力の低下能
- 起泡性
- 固体粒子の分散
- 液滴の分散(乳化)
- 摩擦の低減

etc.

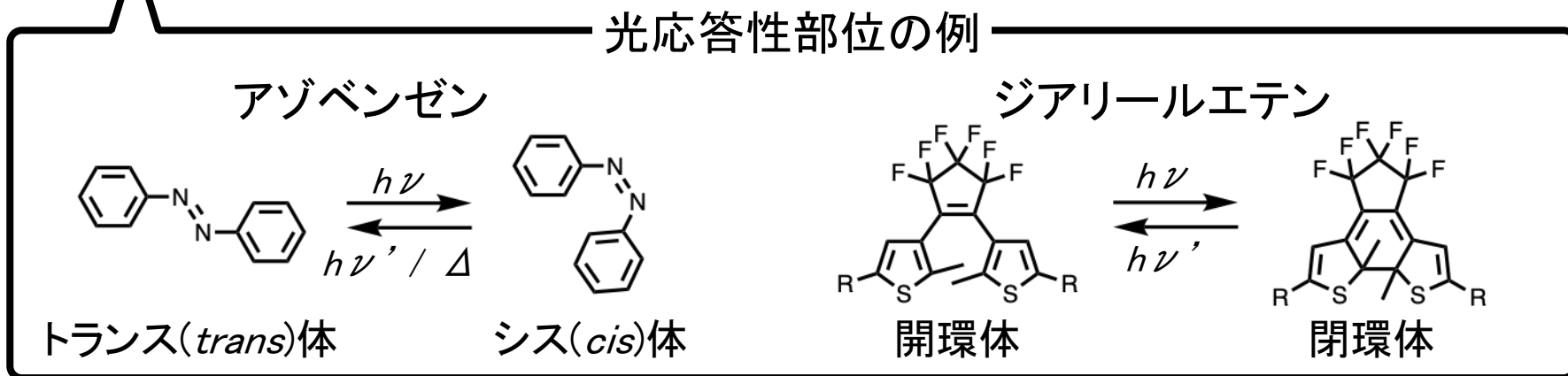
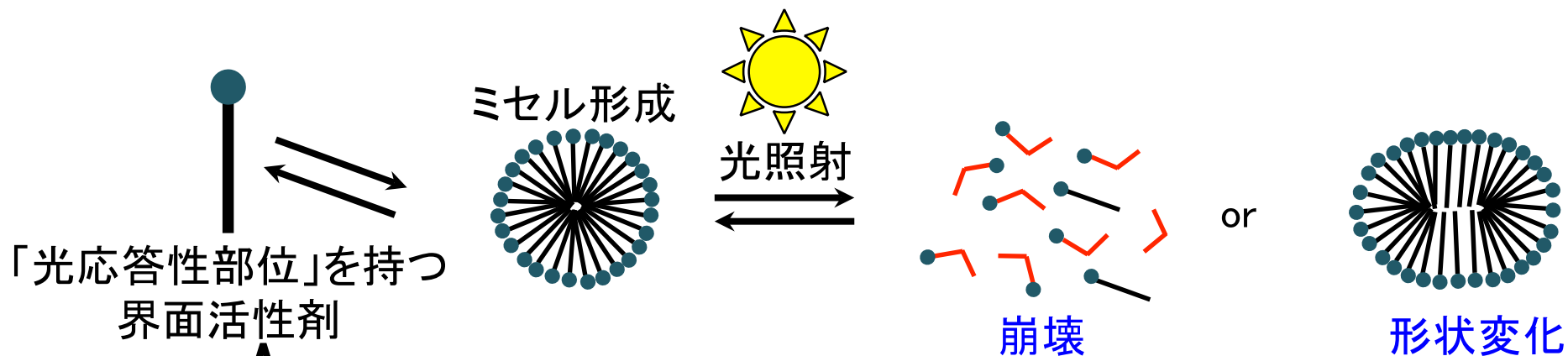
ヘキサゴナル液晶

ラメラ液晶

溶液中における分子集合体形成→難水溶性物質の可溶化や溶液の増粘

【実用化されている応用】洗剤、シャンプー、化粧品、食品、潤滑剤、etc.

# 光刺激に応答する分子集合体



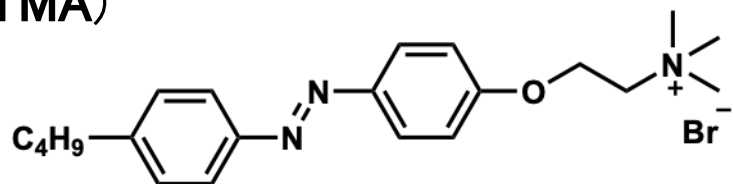
光刺激の長所: クリーン、高い空間分解能、波長選択性、自然光の利用

光刺激により界面物性を制御可能

# 光応答性界面活性剤の例

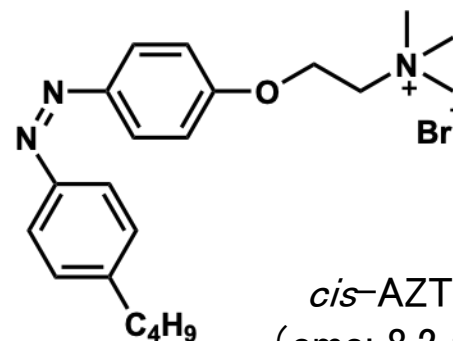
【当研究室の報告】 Orihara, Y.; Sakai, H. *et al. Langmuir* **2001**, *17*, 6073. Akamatsu, M.; Sakai, H. *et al. J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5904.

アゾベンゼン修飾カチオン性界面活性剤  
(AZTMA)



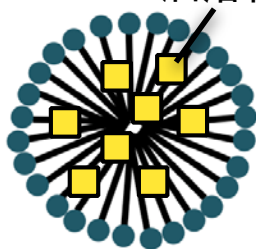
*trans*-AZTMA  
(cmc: 2.7 mM)

紫外光  
(UV)  
可視光  
(Vis)

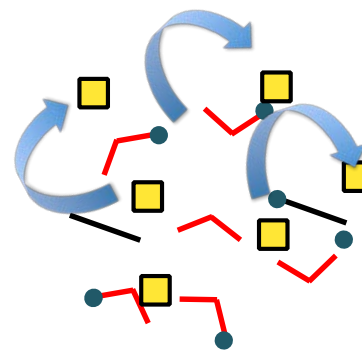


*cis*-AZTMA  
(cmc: 8.2 mM)

油溶性物質(被可溶化物質)



取り込み



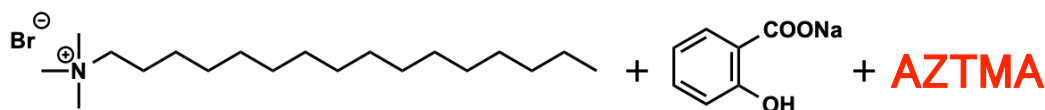
放出

光照射による油溶性物質の放出制御

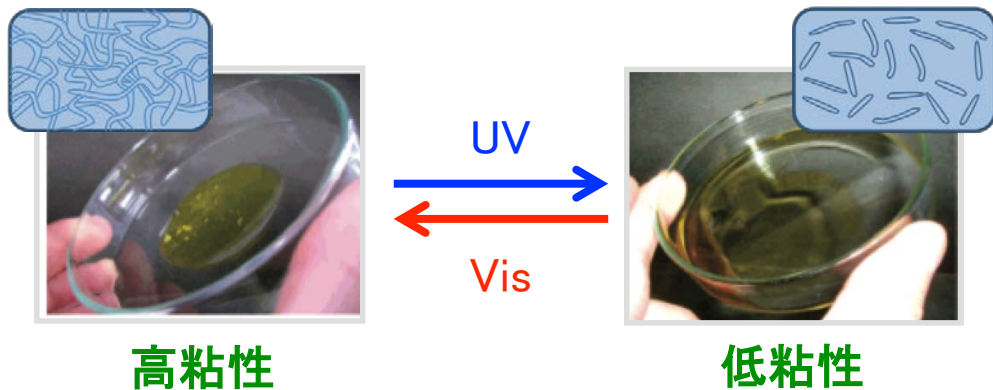
【応用例】ドラッグデリバリーシステム(DDS)、  
香料や有効成分の放出制御、化粧品など

# その他例と問題点

## 溶液粘弾性の制御<sup>1</sup>



紐状ミセルの形成

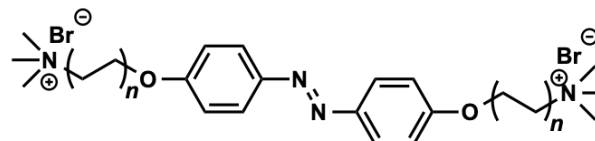


高粘性

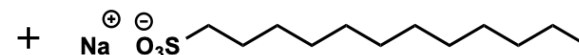
低粘性

【応用例】化粧品、熱交換材料など

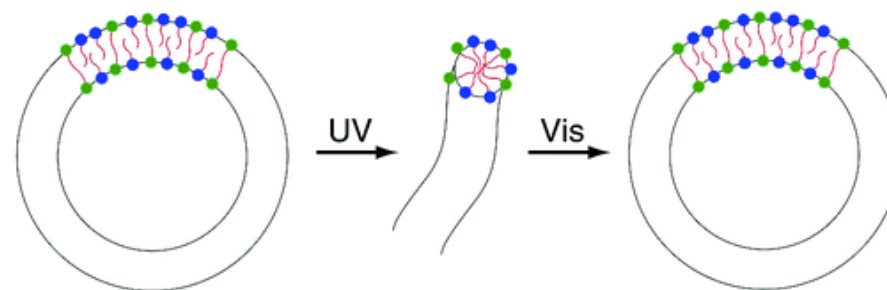
## 水溶性物質の放出制御<sup>2</sup>



ボラ型光応答性界面活性剤



ベシクルの形成



【応用例】ドラッグデリバリーシステム(DDS)、香料や有効成分の放出制御、化粧品など

分子集合体の種類を適切に選択することで任意に機能を実現可能

しかしながら、長時間の光照射(数十分～数十時間)が必要…

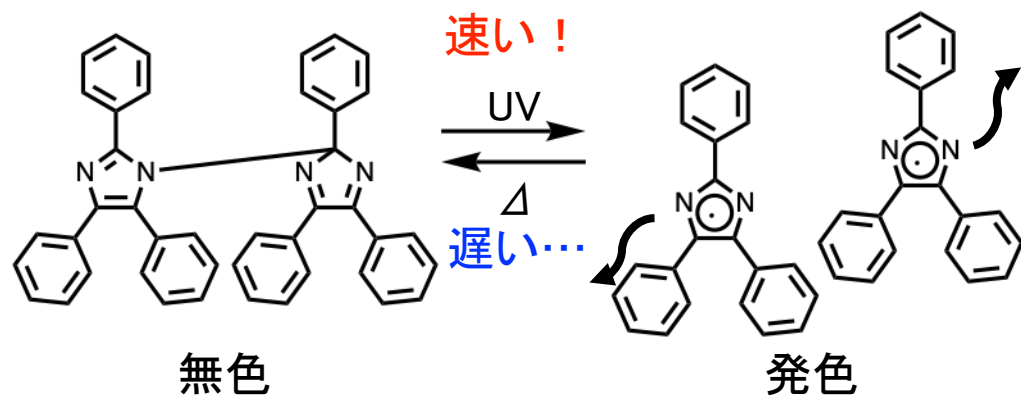
(1) Sakai, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13454.【当研究室】 (2) Hubbard, F. P. Jr. *et al. Langmuir* **2005**, *21*, 6131. Matsumura, A.; Sakai, H. *et al. Langmuir* **2011**, *27*, 1610.【当研究室】



# 光応答性分子：ロフィンダイマー

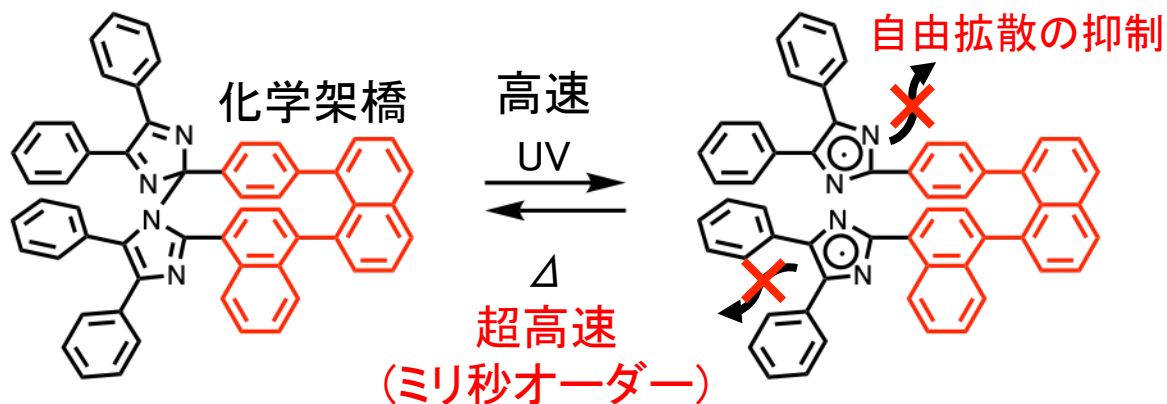
ロフィンダイマー(LPD)の光異性化

溶液中における自由拡散

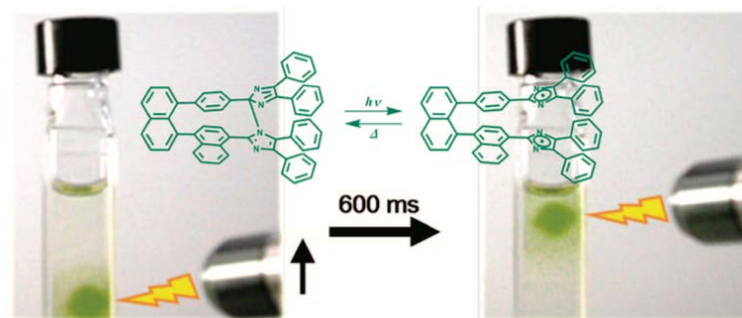


特徴

- 超高速な発色反応
- 熱的な再結合反応
- ラジカルの自由拡散にともない再結合反応が極めて遅い



Fujita, T., Abe, J. *et al. Org. Lett.* 2008, 10, 3105.

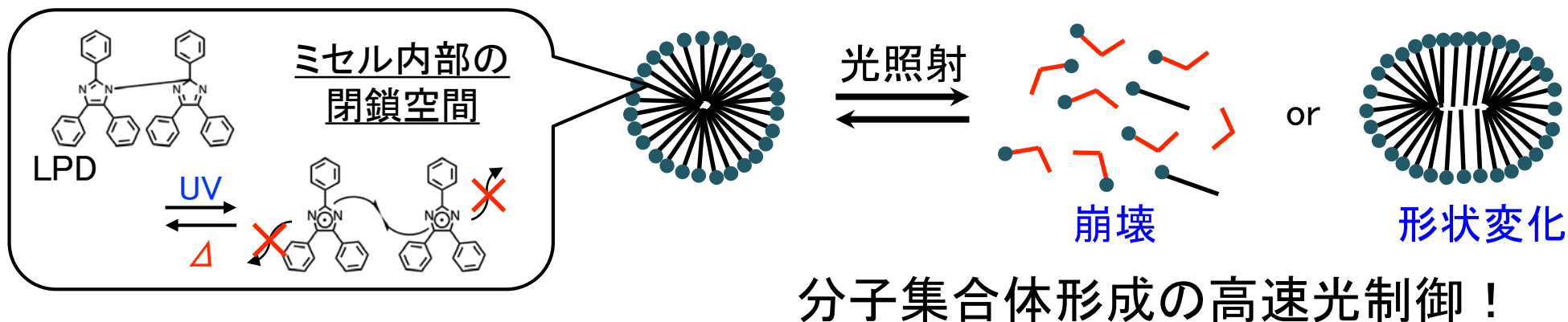


照射したタイミングのみ発色

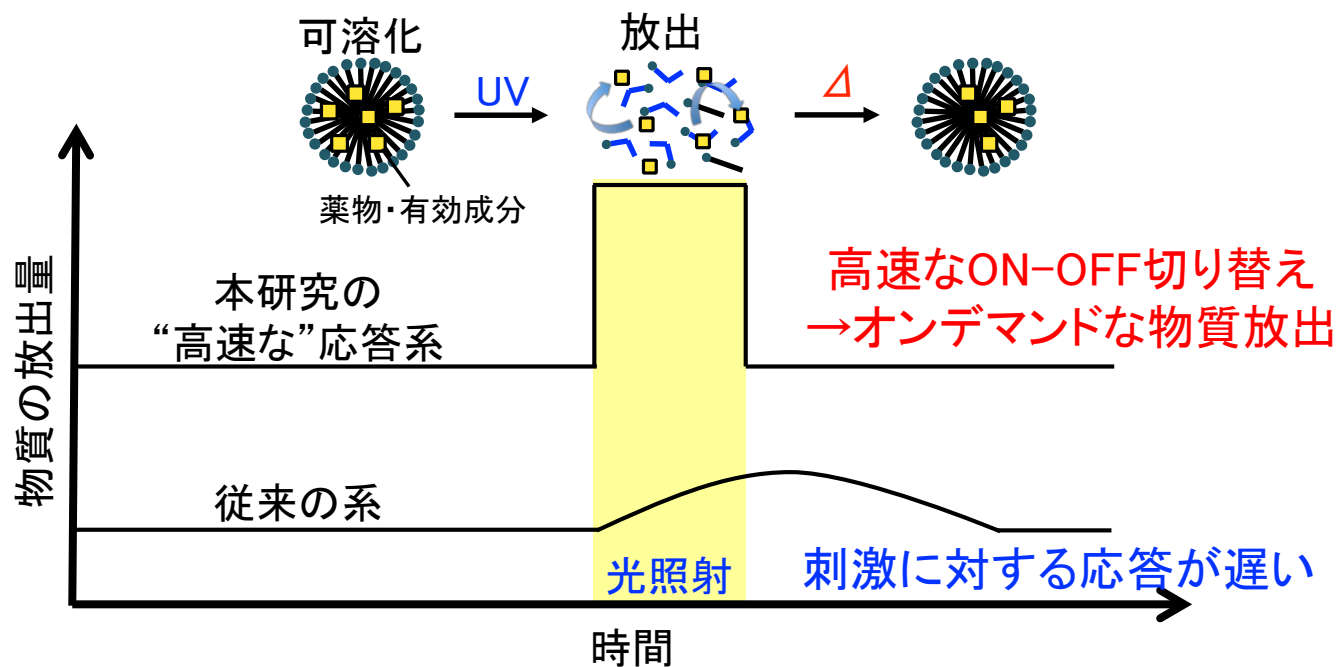
ラジカル自由拡散の抑制により再結合反応が高速化  
→高速光異性化の実現



# ミセル中を利用した界面物性制御の高速化



## 【放出制御への応用】

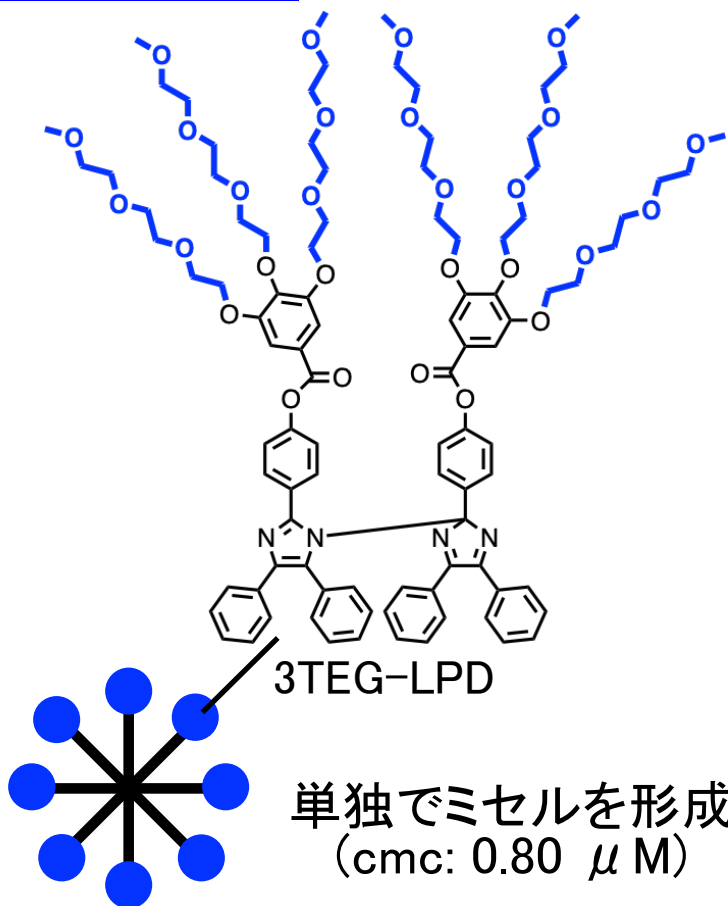


【本研究のポイント】  
界面物性の  
高速光スイッチング  
を実現

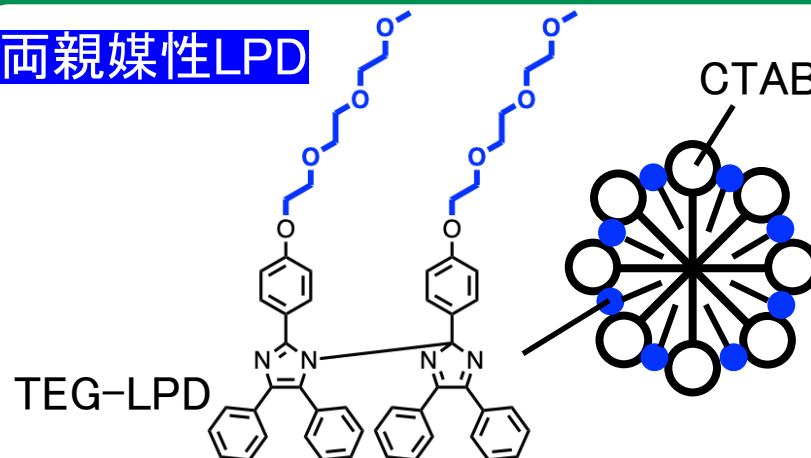
# 本研究で用いるLPD誘導体

ミセル中への可溶化

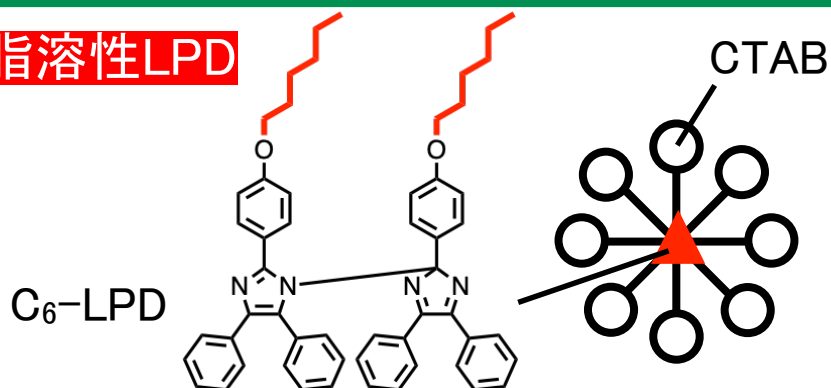
両親媒性LPD



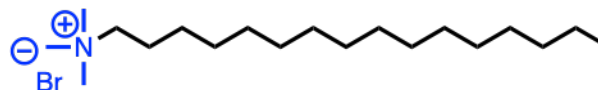
両親媒性LPD



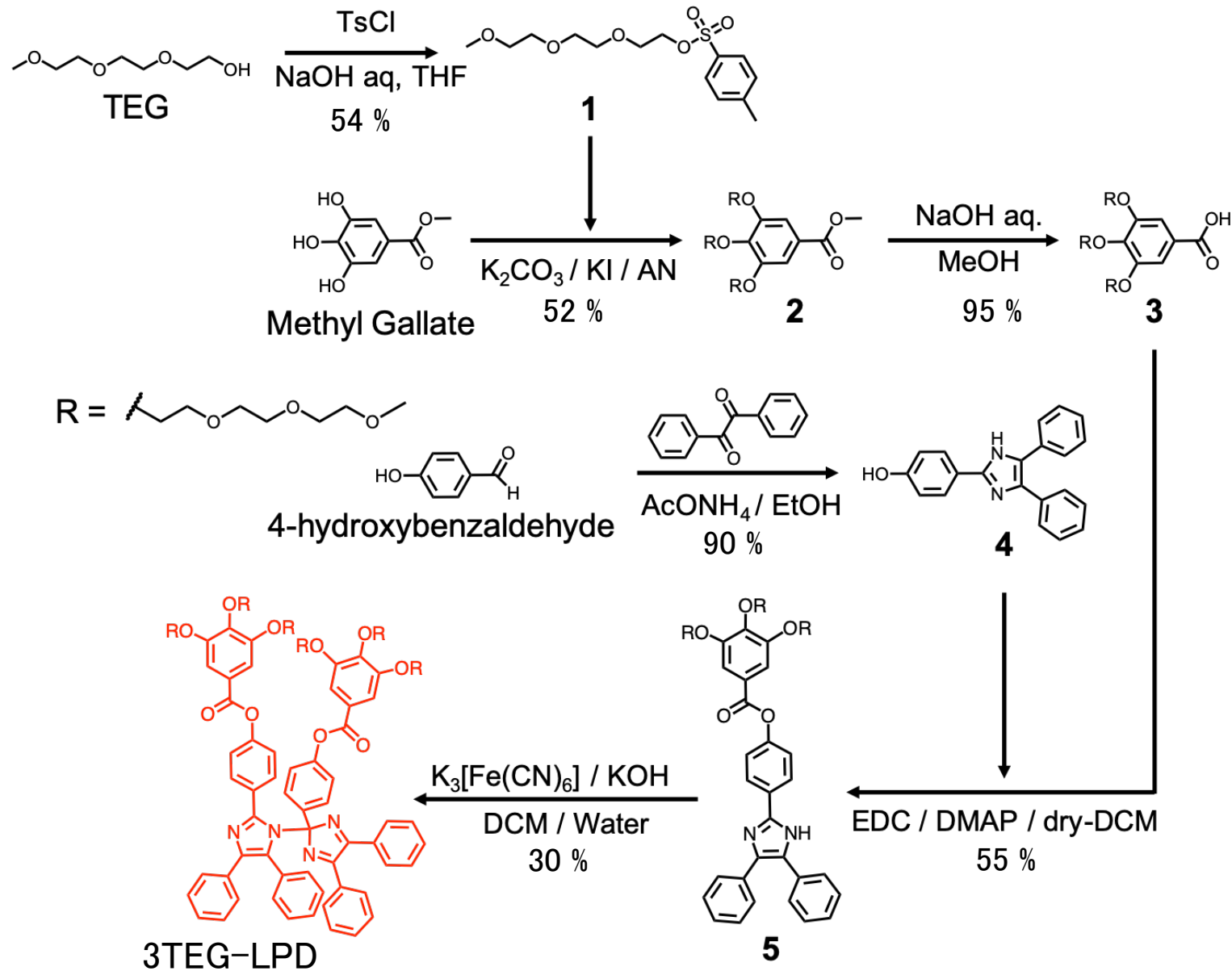
脂溶性LPD



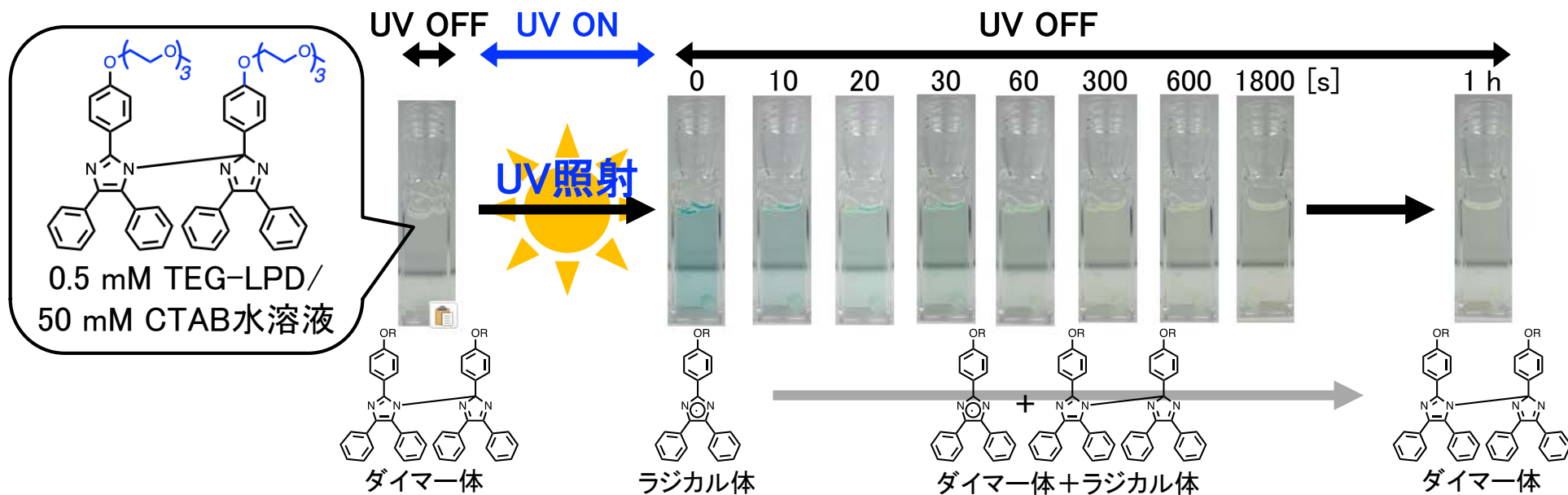
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB):



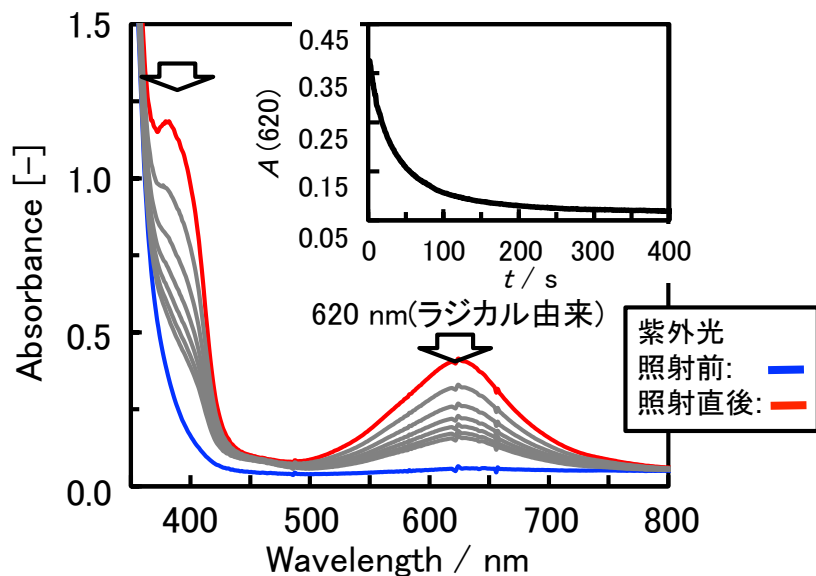
# 3TEG-LPDの合成



# ミセル中における光異性化

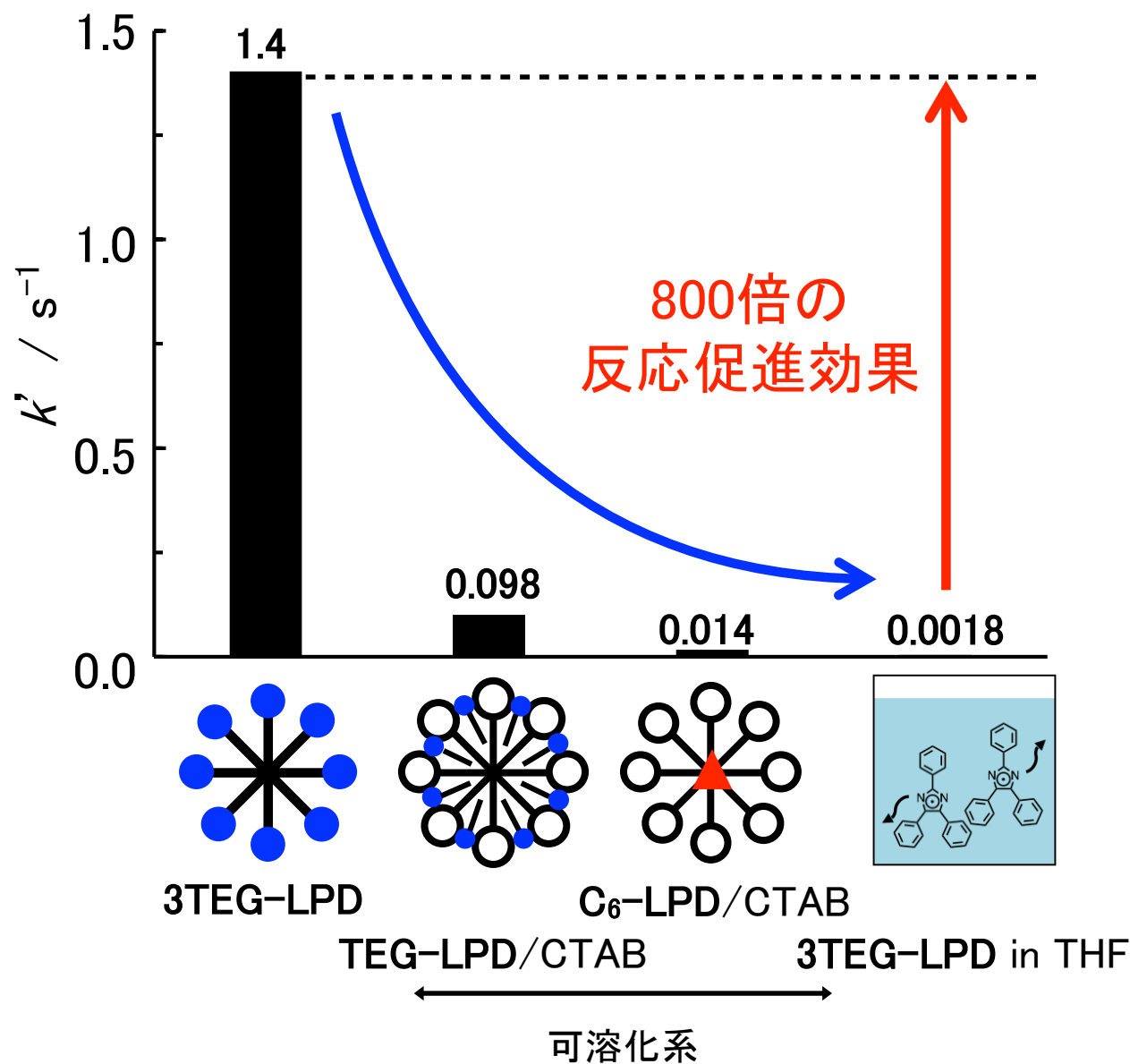


UV/vis吸収スペクトル

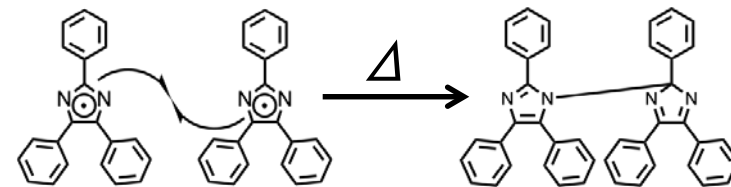


ミセル内部における可逆的な  
ラジカル生成・再結合反応を確認

# ミセル中における再結合反応速度



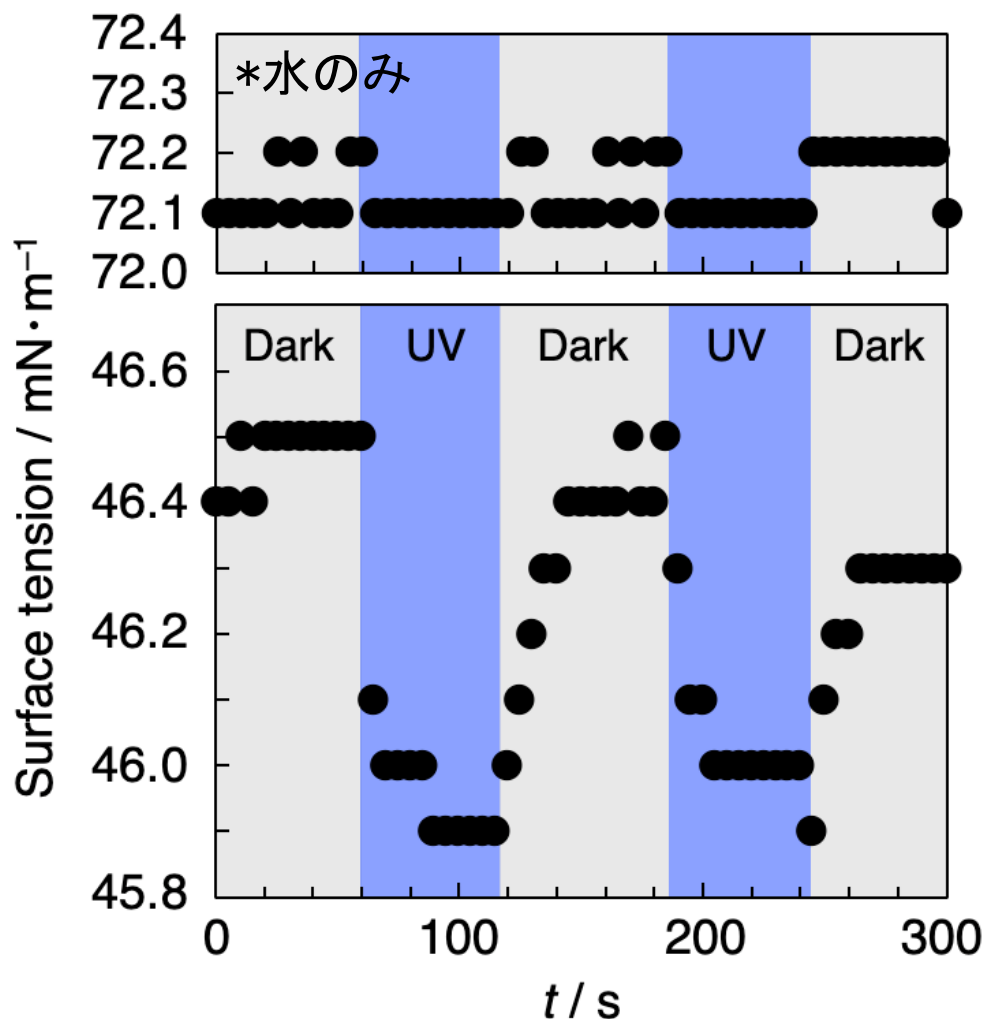
二次反応を仮定し、  
吸光度変化から  
みかけの反応速度定数( $k'$ )を算出



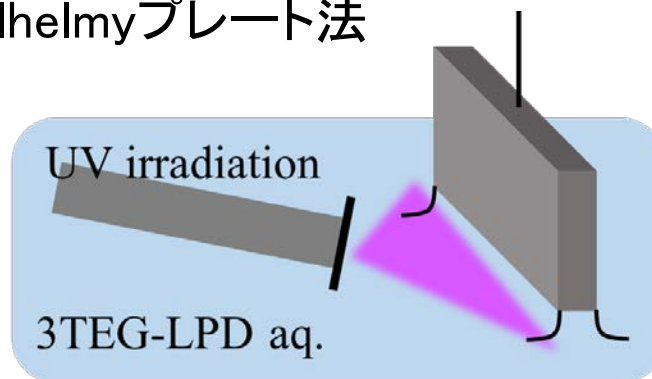
LPD分子のミセル化あるいは  
可溶化により  
最大で800倍の反応促進効果を確認

# 界面物性の高速光制御

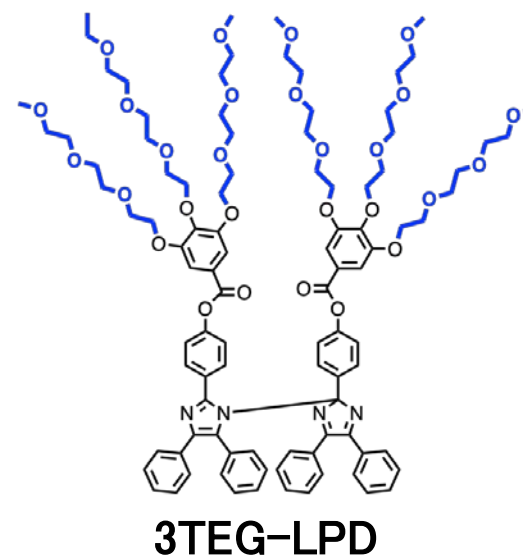
紫外光照射にともなう表面張力変化



Wilhelmyプレート法



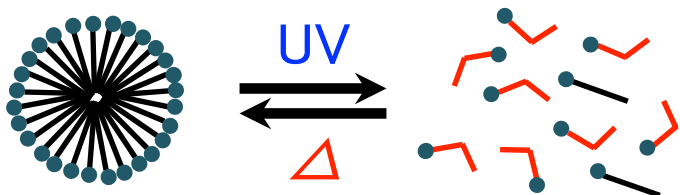
\*5.0 mM 3TEG-LPD水溶液



Akamatsu, M.; Sakai, H. et al. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9769–9772.

秒オーダーでの表面張力制御を達成

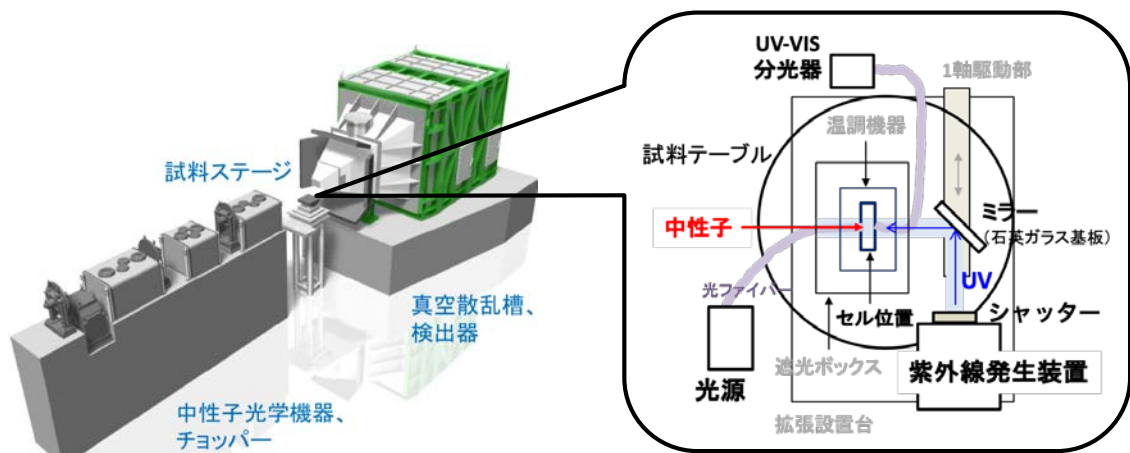
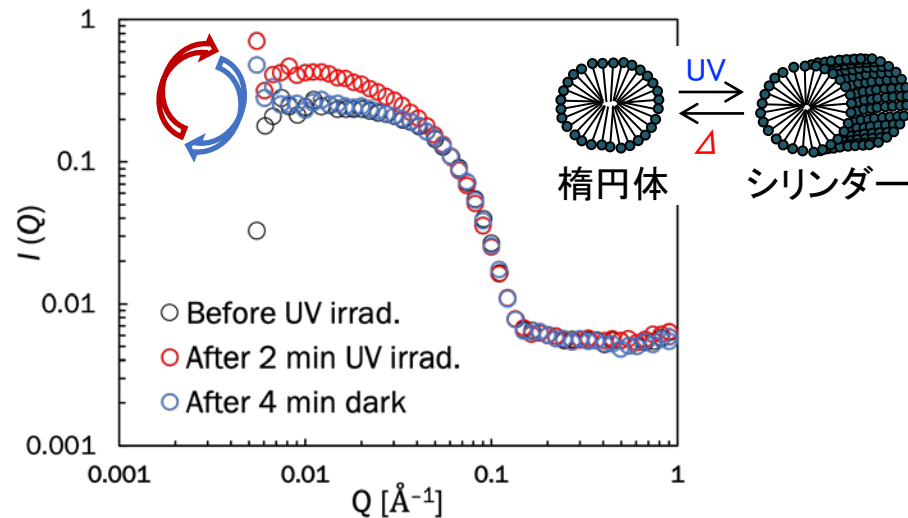
# 分子集合体の高速光制御



高速なミセル構造の変化を期待  
→しかし、高速であるがゆえ、一般的な装置では、  
構造変化を追跡できない…

## 小角中性子散乱(SANS) @BL-15大観、J-PARC

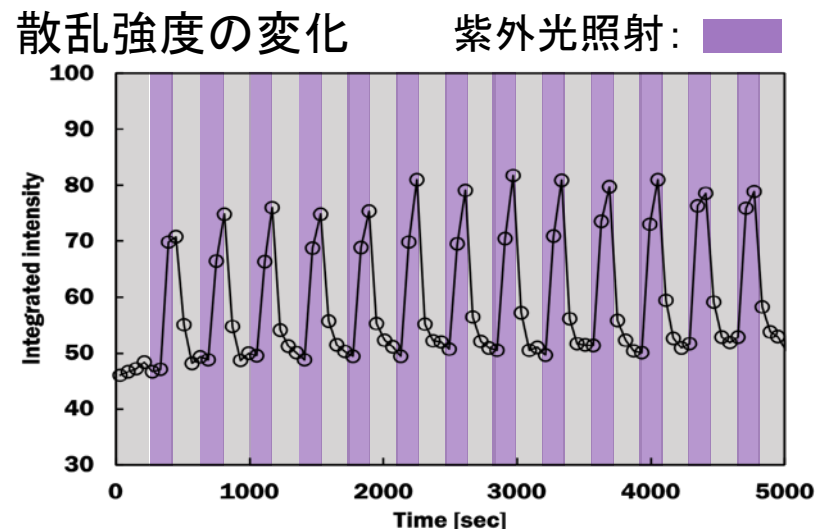
### SANSプロファイル



[https://j-parc.jp/public/database/Introduction/Introduction\\_BL15.html](https://j-parc.jp/public/database/Introduction/Introduction_BL15.html)

光照射器のドッキングにより、ミセル構造変化のその場観察可能

Akamatsu, M.; Sakai, H. et al. *to be submitted*.

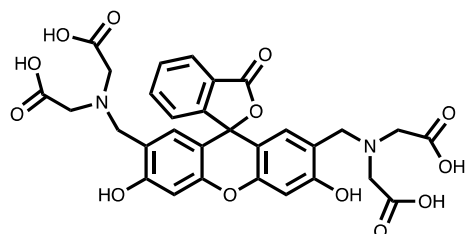


ミセル構造変化が数秒～十秒のスケールで起こることを確認

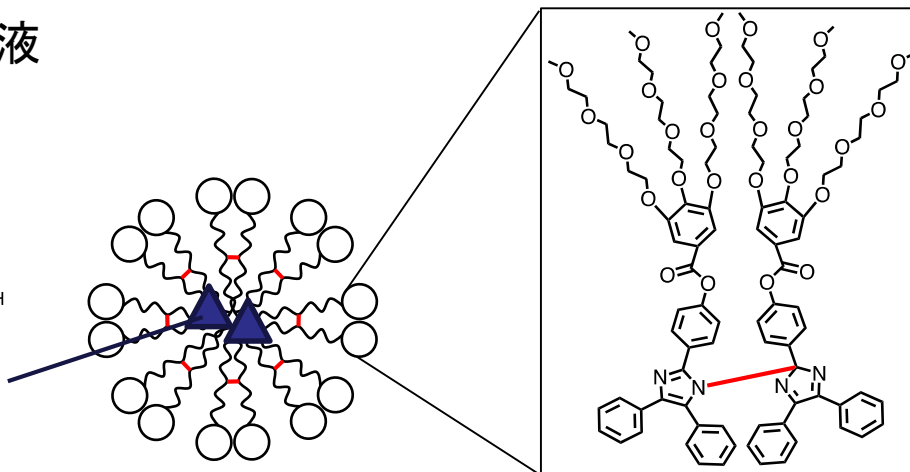


# モデル薬物の放出実験

カルセイン/3TEG-LPD水溶液

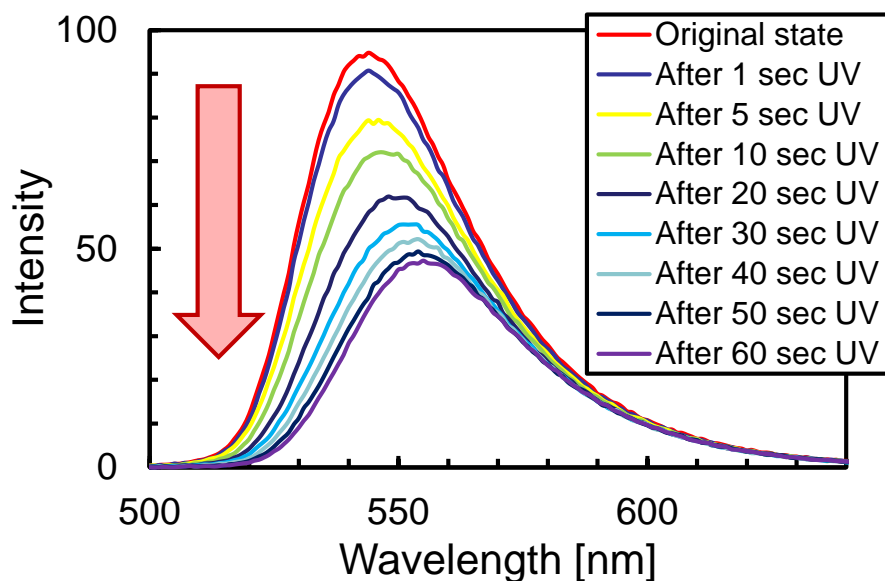


カルセイン(モデル薬物)  
→蛍光性

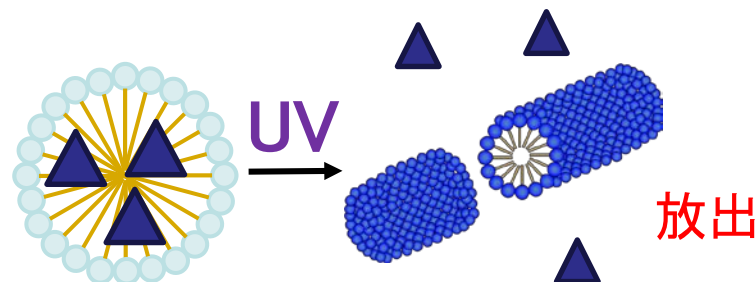


3TEG-LPD

蛍光スペクトル測定



紫外光照射に伴うミセル形状の変化→カルセインの放出



→放出された蛍光物質は互いに凝集・析出し消光(濃度消光)

ミセルの形状変化が駆動力となり  
被可溶化物の高速光放出制御を示唆

## 従来技術とその問題点

- 従来、アゾベンゼン骨格を代表とする誘導体（界面活性剤）を用いた光刺激による界面物性の制御（表面張力、可溶化能、溶液粘性など）が報告されてきた。
- しかしながら、従来の系では、目的とする機能変化を引き起こすために、数十分～数十時間の光照射が必要であり、時間とエネルギーの負荷が大きい。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来の光応答性両親媒性分子では、発表者らの報告も含め、高速での界面物性制御は困難であった。
- 本研究では、光応答性分子の一種であるロフィンダイマーに親水性部位を導入し、自己会合能を付与することで、高速での光異性化を達成した。
- これにより、必要とするタイミングに目的の機能（表面張力・可溶化能）を発現することを実現できた。

## 想定される用途

- 溶液中での光制御においては、香料や薬剤のコントロールリリースへの応用
- 溶液中での粘性の光制御において、UVインクへの応用
- 固体／液体界面での光制御においては、濡れ性制御や光メモリーなどへの応用
- 紐状ミセル溶液の光制御による効率的な熱交換材料への応用

## 実用化に向けた課題

- 現在、モデル物質の放出制御に関しては実証済みである。しかしながら、用途を想定した内包物(薬剤や香料など)を用いた放出実験の検討が必要である。
- 両親媒性ロフィンダイマーを紐状ミセル系に展開し、溶液の粘弾性制御を検討する。
- 今後、上記の実用系を志向した実験データを取得し、分子構造あるいは処方設計にフィードバックする必要がある。

## 企業への期待

- 実用を志向した処方設計に協力可能な企業との共同研究を希望。
- 高速光応答性を利用したデバイス開発に関して共同研究を希望。  
(薄膜化やデバイス駆動の検討)
- また、ロフィンダイマー誘導体の効率的な合成方法の検討に協力的な企業を探している。

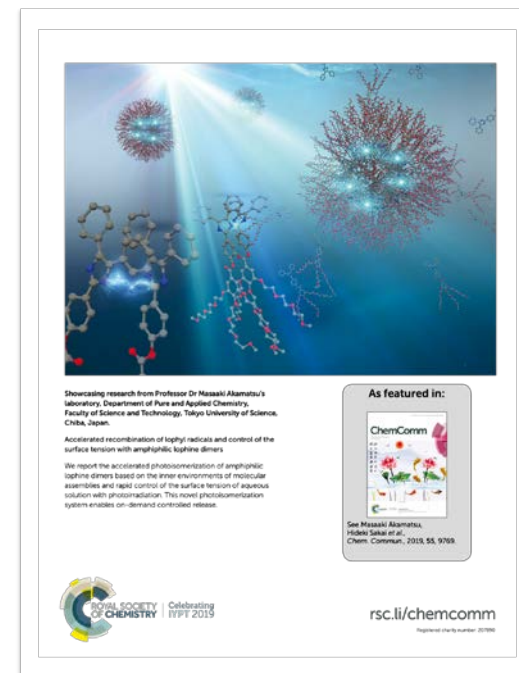
# 本技術に関する報告済みの出版物

## 【原著論文】

1. Akamatsu, M.\*; Suzuki, T.; Tsuchiya, K.; Masaki, H.; Sakai, K.; Sakai, H. Accelerated Recombination of Lophyl Radicals Solubilized in Micelles. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 113–115.
2. Akamatsu, M.\*; Suzuki, T.; Kobayashi, K.; Tsuchiya, K.; Sakai, M.; Sakai, H. Accelerated Recombination of Lophyl Radicals with Self-Assembled Amphiphilic Lophine dimer. *J. Oleo. Sci.* **2019**, *68*, 659–664.
3. Akamatsu, M.\*; Kobayashi, K.; Sakai, K.; Sakai, H. Accelerated recombination of lophyl radicals and control of the surface tension with amphiphilic lophine dimers. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9769–9772. [Back coverに採択](#)

## 【解説記事】

1. 赤松允顕、「刺激で機能が変わる超分子材料の創出とその応用」、オレオサイエンス、2020、20、22–24.
2. 赤松允顕、「光で機能が制御された分子集合体の解析とその応用」、色材協会誌、2020、93、210–213.





# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 新規化合物、組成物、フォトクロミック材料、及び、界面物性光制御剤
- 出願番号 : PCT/JP2017/030994
- 出願人 : 学校法人東京理科大学
- 発明者 : 酒井秀樹、赤松允顕 他2名

# お問い合わせ先

**東京理科大学**

**研究戦略・産学連携センター**

**担当URA 是成 幸子**

**TEL 03-5228-7431**

**FAX 03-5228-7442**

**e-mail [ura@admin.tus.ac.jp](mailto:ura@admin.tus.ac.jp)**