

リンカー部にカーボネート結合を有する

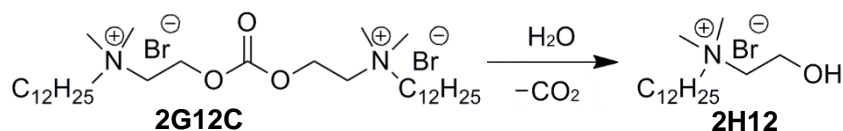
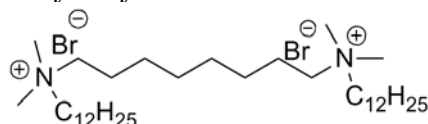
ジェミニ型界面活性剤存在下での油滴の自己駆動

(東大院総合文化¹, JST さきがけ²) 三浦真吾¹, 黒羽利恵¹, 伴野太祐¹, 豊田太郎^{1,2}

Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Gemini-type Cationic Surfactant Containing Carbonate Linkages in the Linker Moiety

(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo¹ · PRESTO, JST²)Shingo Miura¹, Rie Kuroha¹, Taisuke Banno¹, Taro Toyota^{1,2}

【序】近年、界面活性剤水溶液に油を加えた際に、マイクロメートルサイズの油滴が自ら駆動する現象が見いだされ、非平衡状態における分子集合体のダイナミクスという観点から注目されている。この現象は、水-油滴界面における界面張力の不均一性を解消する向きに界面活性剤分子が油滴界面や内部を流れることで引き起こされると考えられる。これをもとに我々は、油滴が自己駆動を止めて平衡に達するまでの時間を延ばす、という自己駆動油滴の制御の研究を行ってきた。具体的には、系内の油滴の界面張力の不均一性を増大させるために、塩基性条件下で、分子内にエステル結合を持つ一鎖一親水基型カチオン界面活性剤と、それが加水分解を受けて生成するアニオン界面活性剤とが複合体を形成する反応系に油滴を加えると、エステル結合を持たない界面活性剤を用いた系に比べて油滴の自己駆動時間を6分間長くできることを報告した¹⁾。本研究では、油滴の自己駆動がさらに長期化するような反応系の構築を目指して、リンカー部にカーボネート結合を有するジェミニ型（二鎖二親水基型）カチオン界面活性剤 **2G12C** を設計し、合成を行った。カーボネート結合が、塩基性条件下で加水分解および脱炭酸を受けると、**2G12C** 一分子から二分子の一鎖一親水基型カチオン界面活性剤 **2H12** が生成する (Scheme 1)。この分解反応が系中で進行することにより、**2G12C** と **2H12** が共存し、協同的に水-油滴界面での界面張力を不均一化させるため、油滴の自己駆動が長期化することが期待される。これの比較実験として、同程度のリンカー鎖長を有し加水分解しないジェミニ型カチオン界面活性剤 **8G12** を用いれば、**2G12C** の反応系が油滴の自己駆動に与える影響を調べることができる。以上より、本研究の目的を、反応活性なジェミニ型カチオン界面活性剤 **2G12C** を用いて、油滴の自己駆動を長期化し、そのメカニズムを明らかにすることとした。

Scheme 1 Hydrolysis and decarbonation of **2G12C**Fig.1 Molecular structure of **8G12**

【実験】室温下，**2G12C** 水溶液または **8G12** 水溶液 (180 μL) に 4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド (10 μL) を加え，さらに NaOH 濃度が 1 mM, 10 mM, 100 mM になるように NaOH 水溶液 (20 μL) を加えて軽く振とうし，界面活性剤の終濃度が 30 mM となる観測用試料を調製した。この分散液中の粒子径 20~300 μm の油滴を位相差顕微鏡を用いて観測した。その際，試料を調製した時刻を 0 分として自己駆動する油滴を追跡し，一つ以上の油滴が 5 $\mu\text{m/s}$ 以上の速さで試料内の流れとは独立して移動し続ける時間を油滴の自己駆動時間 (Motion time) と定義した。

【結果と考察】各条件における油滴の自己駆動時間を Table1 に示す。加水分解を受けない界面活性剤 **8G12** 存在下では，NaOH 濃度が低くなるにつれて油滴の自己駆動は長期化した。一方 **2G12C** 存在下では，既報¹⁾の系 (8 分) や **8G12** を用いた系よりも油滴の自己駆動時間は長くなり，NaOH 濃度が 10 mM の場合に極大 (15 分) となった。そこで，NaOH 濃度に対する油滴の自己駆動時間の傾向の違いが試料内の界面活性剤の成分変化に依るものかを調べるために，**2G12C** の加水分解反応を追跡した。調製した試料を各時間で凍結乾燥して，¹H-NMR スペクトルにより試料の成分分析を行ったところ，NaOH 濃度が 100 mM の場合に **2G12C** は 30 秒以内に完全に分解していた。一方，NaOH 濃度が 1 mM の場合には反応が全く進行していなかった。NaOH 濃度が 10 mM の場合には擬一次反応的に **2G12C** が分解し 20 分後の分解率は 40%であった。そこで 30 mM の **2G12C** の加水分解が 0%，40%，100%進行した時点に相当する界面活性剤の組成として，(a) 30 mM の **2G12C**，(b) 18 mM の **2G12C** と 24 mM の **2H12** の混合物，(c) 60 mM の **2H12** の水溶液を調製し，加水分解が起こらないように，NaOH の代わりに NaBr を添加して，油滴の自己駆動を調べたところ，(b) の条件で油滴の自己駆動時間が極大となった (Table 2)。これは **2G12C** と **2H12** が系内に共存することによって，油滴の界面張力の不均一性が長時間維持されることによるものと考えられる。

以上より，**2G12C** の分解反応を利用して，既報の反応系よりも，油滴の自己駆動時間を長くすることができた。**8G12** を用いた試料と比較することで，**2G12C** の加水分解が進むことにより，**2G12C** と **2H12** が共存することが，油滴の自己駆動の長期化に重要であることがわかった。本研究成果により，化学反応を利用して，自発的に非平衡状態を保持し続ける油滴の新たな分子システムを構築できることが示された。

Table 1 Motion time of self propelled oil droplets in the presence of **2G12C** or **8G12**

surfactant	NaOH (mM)	motion time (min)	rate of hydrolysis* (%)
2G12C	1	7	0
	10	15	40
	100	3	100
8G12	1	7	-
	10	4	-
	100	0	-

*20 min after preparation

Table 2 Motion time of self propelled oil droplets in the presence of 10 mM-NaBr

surfactant	motion time (min)
30 mM- 2G12C (a)	23
18 mM- 2G12C +24 mM- 2H12 (b)	30
60 mM- 2H12 (c)	20

1) T.Banno, R.Kuroha, T.Toyota, *Langmuir*, 2012, 28, 1190-1195