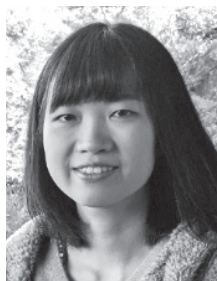


23rd J. Oleo Sci. Editor's Award 受賞によせて浅川 毅¹・藤井あきな¹・米田のどか¹・太田 明雄¹・浅川 雅²¹金沢大学 理工学域 物質化学類 ²金沢大学 ナノマテリアル研究所

浅川 毅



藤井あきな



米田のどか



太田 明雄



浅川 雅

このたび、*Journal of Oleo Science* 68 (6), 573-580 (2019) に掲載された“Enhanced Aggregation of Stimuli Responsive Surfactants by Esterolytic Reactions.”を23rd J. Oleo Sci. Editor's Award に選出いただきましたこと、大変光栄に存じます。

受賞論文は、カチオン界面活性剤のチオール・チオエステル交換に伴うミセル成長を見出した研究内容で、*Journal of Oleo Science* 67 (2), 199-206 (2018) から進展した研究成果であり、チオエステルを疎水基に導入した刺激応答性界面活性剤の開発と会合制御を目指しております。

チオエステルはアルカリ等で加水分解されやすいので、チオールの保護基として用いられていますが、生成したチオールは酸化によりジスルフィド化しやすいことに着目して界面活性剤分子同士を繋ぐことを計画しました。疎水鎖末端にチオエステルを導入した界面活性剤を新規合成し、水溶液系におけるアルカリ脱離と空気酸化により、様々な連鎖鎖長を有するジスルフィド連結ジミニ型界面活性剤の生成が確認できました。連鎖鎖が長くなると、ベシクル形成するジドデシルジメチルアンモニウム二鎖型界面活性剤をジスルフィド連結させた分子構造となり、ジスルフィドの疎水性と連結効果による会合サイズの顕著な増大を見出しております。

一方、ジエチルジスルフィド連鎖鎖を開裂させ一鎖型チオール界面活性剤が生成するときは、臨界ミセル濃度 cmc が高くなるため、ミセル崩壊させてモノマー状態に変換できることを電気伝導度法や蛍光プローブ法等から示しております。ジチオスレート(DTT)還元試薬と過酸化水素を用い、ジミニ型・一鎖型の可逆的変換が可能であり、酸化・還元によるミセル形成と崩壊が制御できることについて、*Journal of Oleo Science* 66 (12), 1321-1328 (2017) で報告しております。

その後、卒業研究に取り組む中で偶然、ジスルフィド開裂させるための DTT をチオエステル界面活性剤水溶液に添加したところ、中性条件下でもチオール・チオエステル交換が起こることを見出しました。すなわち、チオエステル界面活性剤はチオールである DTT によって温和な条件下で脱離でき、ミセル成長することが確認できました。本論文では、チオエステル界面活性剤からチオール界面活性剤への変換とは逆に、チオール界面活性剤からチオエステル界面活性剤に戻すことについても検討しております。酢酸エチル等のエステルでは、チオール・エステル交換は起こらないのに対し、酢酸4-ニトロフェニル等のエステルを用いるとミセル水溶液中では温和な条件下でも、チオエステル化が速やかに進行することが分かりました。ヘキサノ酸4-ニトロフェニルを用いれば、界面活性剤のチオール側鎖におけるエステル化に伴う疎水性増大により cmc の顕著な低下とミセル成長が観測されました。二鎖型界面活性剤類似の会合状態からチオエステルの脱離に伴うベシクル・ミセル転移が予想されます。

界面活性剤の分子構造や濃度等によって会合状態が変化しますが、外部刺激にตอบสนองするような官能基を界面活性剤分子に導入することによって、会合状態を酸化・還元、pH 等の刺激により制御でき、ミセルへの可溶化や放出等に関する界面活性剤の機能増強が期待されます。外部刺激として光および電場等にตอบสนองする界面活性剤についても今後の検討課題であり、今回の受賞を励みとして研究に邁進したいと存じます。

最後になりましたが、私どもの論文を23rd J. Oleo Sci. Editor's Award に選出いただきました JOS 編集委員会の皆様に心より御礼申し上げますとともに、日本油化学会ならびに会員の皆様の今後の益々のご発展を祈念いたします。