

液晶液滴中での光誘起結晶化現象 Photo-induced crystallization in liquid crystalline droplets

応用化学専攻 草木 日南子
Applied chemistry KUSAKI Hinako

1. 緒言

物質の結晶化は医薬品の分離精製や X 線回析法による構造解析などを行う上で基盤となる技術である。通常、結晶化は過飽和状態で溶質の結晶核が生成することで開始し、結晶核が成長する。しかし、実際には溶質同士の相互作用や不純物などの影響により、結晶化の精密な制御は困難である事が多い。そのため、産業プロセスでは、過飽和状態を選択的に誘起・制御することによって目的物質を高純度で晶析する技術が求められている。^[1]

当研究室では液晶アクティブマターに着目し、強度や位置を精密に制御できる光によって、その光制御に取り組んできた。^{[2][3]} その中で、溶質を含む界面活性剤水溶液中に分散したネマチック液晶液滴に紫外光を照射することで、液滴内に溶質が取り込まれて結晶化する現象を見出した。^[4] しかし、現段階では光照射によって液滴内部に溶質が溶解する際の詳細な機構や生成した結晶自体の性質について、構造や安定性など不明点が多い。

そこで本研究では、溶質が溶解する際に影響を与える要因や結晶の性質について解明するため、複数のパラメータを変化させて現象を観察し、そのメカニズムについて考察した。

2. 実験

液晶液滴の生成にはキャピラリーA(角型、内径 0.900 mm、外径 1.00 mm)とキャピラリーB(丸型、内径 0.87 mm、先端径 100 μm 、親水性)を組み合わせることで製作したマイクロ流体デバイスを用いた(図 1)。デバイスの両端から油相と水相の溶液を対向して流入させ、一定量が流入されると油相(液晶)がせん断されて液滴が生成される。本実験では、油相に 4-Cyano-4'-pentybiphenil (5CB)、水相にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)

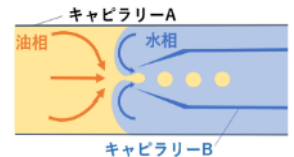


図 1. マイクロ流体デバイスの模式図

水溶液($C_{CMC}=0.13\text{wt}\%$ 、 25°C)に溶質分子 New coccine、p-nitrophenol、m-nitrophenol、o-nitrophenol、Allura red AC を導入した水溶液を用いて、液晶液滴(粒径 100 μm)を生成した。これを水溶液中に分散させ、紫外光(波長 365 nm、強度 47 mW/cm^2) や可視光(518 nm、4.9 mW/cm^2) を上方から照射し、倒立光学顕微鏡で観察した。

3. 結果及び考察

まず、この結晶化に必要な条件について調べた。0.3wt%の SDS 溶液に 0.01wt%の New coccine を導入した水溶液中の 5CB 液滴に紫外光を照射した際の明視野観察画像を図 2 (a),(b) に示す。先行研究と同様に紫外光照射後、液滴内部に多数の微小粒子がランダムに現れ、生成した粒子が欠陥点へ自発的に集合し、その後枝状に成長していく挙動を示した。

同様に溶液中の液滴に可視光を照射した際の明視野観察画像を図 2 (c),(d) に示す。New coccine はいずれの照射光も吸収するが、可視光照射前後で内部に変化は見られなかった。次に、図 3 に同様の溶液中の液晶液滴に光照射をせずに 1 日静置した際の明視野観察画像を示す。静置前後で液滴内部に変化は見られなかった。以上の結果から、溶液中の溶質を取り込むには紫外光照射が必要であることが確認された。

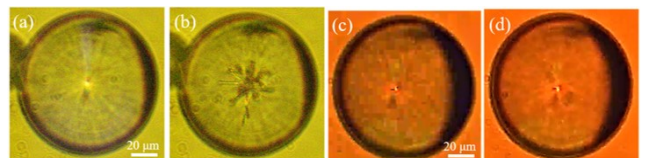


図 2. 光照射前後の SDS/New coccine 溶液中の 5CB 液滴内部の様子(a)紫外光照射前(b)光照射(3分)後 10 分後 (c)可視光照射前(d)光照射 30 分後

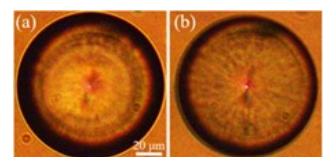


図 3. SDS/New coccine 溶液中の 5CB 液滴内部の様子(a)静置前(b)1 日後

次に、溶質の種類が結晶化現象に及ぼす影響を調べるため、溶解させる溶質を変化させた際の紫外光照射後の 5CB 液滴内部の様子を観察した。SDS(0.05wt%)/p-nitrophenol, m-nitrophenol, o-nitrophenol, Allura red AC(全て 0.01wt%)溶液中の液滴に紫外光を照射した際の観察画像をそれぞれ図 4 に示す。p-nitrophenol, m-nitrophenol 溶液を用いた場合、光照射により内部に微小粒子が析出し、その後欠陥点に集合する過程が観察された。一方、o-nitrophenol, Allura red AC 溶液を用いた場合、光照射前後で内部に変化は見られなかった。これらの結果より、溶質の取り込まれやすさは溶質の種類によって異なることが分かった。この依存性は溶質の液晶への溶解度が関係していると考え、5CB への各溶質の溶解度を調べた。その結果、p-nitrophenol、m-nitrophenol、o-nitrophenol、Allura red AC の溶解度はそれぞれ 0.05, 0.04, 0.1, 0.0001 g/mL であった。光照射後の内部変化と溶解度に相関がないことから、溶質の入りやすさは溶質の液晶への溶解度に依存しないことが確認された。

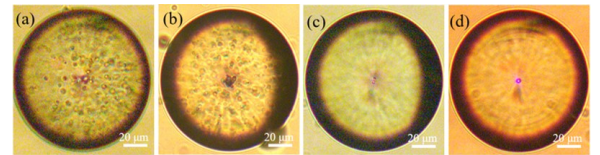


図 4. 光照射照射(1分)後 5 分後の SDS/溶質溶液中の 5CB 液滴内部の様子(a)p-nitrophenol (b)m-nitrophenol(c)o-nitrophenol(d)Allura red AC

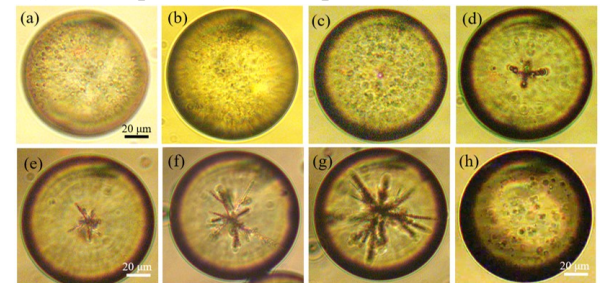


図 5. 紫外光照射(1分)後の各溶液中の 5CB 液滴内部の様子(a)0.01wt%(b)0.05wt%(c)0.1wt%の p-nitrophenol 溶液中(d)(c)より 5 分後(e)0.15wt%(f)0.3wt%(g)0.75wt%の SDS 溶液中(h)純水中

次に、光誘起結晶化現象において生成した結晶が溶質であるかを確認するため、異なる濃度の溶質を含む溶液(0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%)、SDS のみの溶液(0.15wt%、0.3wt%、0.75wt%)、純水中の紫外光照射後の 5CB 液滴内部の様子を観察した。p-nitrophenol 溶液中の 5CB 液滴に紫外光を照射すると、すべての濃度の溶液において微小粒子の析出が確認された(図 5(a)~(c))。0.1wt%の溶液では、液滴の中央にトポロジカル欠陥が生成され、微小粒子がそこへ集合し成長する過程が観察された(図 5(d))。SDS のみの溶液中でも液滴に紫外光を照射した場合、微小粒子の析出と結晶の成長が確認された(図 5(e)~(f))。さらに純水中のみの場合でも、光照射による微小粒子の生成が集合しないもの確認された。図 5(a)~(c),(e)~(f)より、溶質や界面活性剤の濃度の増加に伴い、微小粒子の量や結晶の大きさも増加していることがわかる。これらの結果より、光照射によって液滴内部に取り込まれた物質は溶質または界面活性剤と水の混合物であると推測される。また、界面活性剤である SDS は、相間の移動で逆ミセル状態となって溶解することが知られている^[5]。しかし、界面活性剤がない場合でも粒子の生成が確認されたため、内部への取り込みではミセル形成は伴わないことがわかる。

以上より、光誘起結晶化現象において、液晶液滴内部へ物質の取り込みには紫外光照射が必要であり、その取り込まれやすさは液晶への溶解度に依存しないことが示唆された。また、内部の微小粒子及び結晶は溶質または界面活性剤と水の混合物であり、物質の取り込みの際にミセルは形成しないことが示唆された。この現象は UV 光照射による水の取り込みに伴う物質捕集という新しい物質集合化のプロセスと考えることができる。

4. 結論

光誘起結晶化現象において、物質の液晶相への溶解には紫外光が必要であり、その際には通常ミセル形成による取り込みではなく、溶解度にも依存しない新しい取り込み過程であることが推察された。この生成した結晶は溶質や界面活性剤と水の混合物であると示唆された。

引用文献

- [1] O. Lehmann, Ann. Phys. 1900, 2, 649. [2] F. Araoka et al, Nat. Commun. , 2018, 9, 432.
 [3] Y.Sakai et al, Rsc Adv., 2020,10, 21191–21197 [4] Y. Sakai et al., ACS Omega, 2021, 6, 35050–56
 [5]S. H. Krishna et al, in History and Trends in Bioprocessing and Biotransformation, eds., 2002, 119–183.