

アカデミックプログラム [A講演] | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:30 ~ 11:20 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-2am] 19. コロイド・界面化学

座長：内田 紀之、伴野 太祐

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[A1443-2am-01]

レオロジーと小角散乱を用いた分岐アルキル鎖を有する糖型界面活性剤が形成する会合体の構造解析

○王 珊¹、矢田 詩歩²、吉村 倫一¹ (1. 奈良女大、2. 東理大)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[A1443-2am-02]

芳香環を有するフェニルアラニンを用いたアミノ酸-糖ハイブリッド界面活性剤の界面化学的性質

○高見 風夏¹、矢田 詩歩²、吉村 倫一¹ (1. 奈良女大、2. 東理大)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[A1443-2am-03]

単鎖長ポリオキシブチレン-ポリオキシエチレン系新規非イオン界面活性剤の合成と物性

○金子 理香¹、稲本 正²、吉田 健二²、矢田 詩歩³、吉村 倫一¹ (1. 奈良女大、2. (株) ニイタカ、3. 東理大)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[A1443-2am-04]

単鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / スルホベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

○亀田 太郎¹、近藤 行成¹、矢田 詩歩¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[A1443-2am-05]

キラルユニットを導入したポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化○森本 康平¹、羽毛田 洋平¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[A1443-2am-06]

リオトロピック液晶性を発現する両親媒性ポルフィリンAu^{III}錯体イオンペアの創製○丸山 優斗¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

10:30 ~ 10:40

休憩

◆ 英語

10:40 ~ 10:50

[A1443-2am-07]

Visible-light responsive glycomacrocylic azobenzene derivatives for cholesteric liquid crystals exhibiting multistimuli-tunable optical switching

○Yuna Kim¹, Reo Hatano¹, Runze Lin², Chaoqi Lin³, Stéphane Maisonneuve³, Ken-ichi Iimura¹, Nobuyuki Tamaoki², Juan Xie³ (1. Utsunomiya Univ., 2. Hokkaido University, 3. ENS Paris-Saclay)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[A1443-2am-08]

らせん状ナノファイバーによるアゾ化合物へのキラル光学特性の付与

○今村 賢登¹、河合 武司¹ (1. 東理大工)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[A1443-2am-09]

長鎖アミドアミン誘導体水溶液のゲル化の光スイッチング

○池田 拓翔¹、河合 武司¹ (1. 東理大工)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[A1443-2am-10]

温度応答性発色エマルションにおける第四級アンモニウム塩の影響

○藤原 知洋¹、河合 武司¹ (1. 東京理科大学)

レオロジーと小角散乱を用いた分岐アルキル鎖を有する糖型界面活性剤が形成する会合体の構造解析

(奈良女大¹・東理大²) ○王 珊¹・矢田 詩歩²・吉村 倫一¹

Structural Analysis of Aggregates Formed by Sugar-Based Surfactant with Multi-Branched Alkyl Chain Using Rheology and Small-Angle Scattering (¹ Nara Women's Univ., ² Tokyo Univ. of Science) ○Shan Wang,¹ Shiho Yada,² Tomokazu Yoshimura¹

The structure of the aggregates formed by maltose-based sugar-type surfactants with multi-branched alkyl chain and linear alkyl chain in aqueous solution was investigated measuring small-angle X-ray scattering (SAXS), small-angle neutron scattering (SANS) and rheology. The effect of the alkyl chain on the aggregation behavior was also discussed. The sugar-based surfactants with multi-branched chain formed rod-like micelles at low concentrations, and transitioned to worm-like micelle and to gel solution with increasing concentration.

Keywords : Sugar-Based Surfactant; Multi-Branched Alkyl Chain; Rheology; Small-Angle Scattering; Worm-Like Micelle

糖型界面活性剤は、高い生分解性、良好な起泡性と泡沫安定性、硬水中での高い洗浄力、環境への負荷低減などの特徴をもつ。本研究では、分岐アルキル鎖を有するマルトース由来の糖型界面活性剤 3,7,11-トリメチルドデシルマルトシド ($bC_{15}Mal$) と比較の直鎖アルキル基を有する糖型界面活性剤ドデシルマルトシド ($C_{12}Mal$) が水溶液中で形成する会合体の構造を X 線小角散乱 (SAXS)、中性子小角散乱 (SANS)、レオロジーの測定により調べ、会合挙動に及ぼすアルキル鎖の影響について検討した。

直鎖型 $C_{12}Mal$ の粘度とせん断速度の関係は、幅広い濃度 ($50 \sim 700 \text{ mmol dm}^{-3}$) でニュートリアンの挙動を示すのに対し、分岐鎖型 $bC_{15}Mal$ では低濃度 (25 mmol dm^{-3}) からシェアニングの挙動が見られた。 $bC_{15}Mal$ の $25 \sim 800 \text{ mmol dm}^{-3}$ の濃度における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の周波数依存を Fig. 1 に示す。 $50 \sim 600 \text{ mmol dm}^{-3}$ の濃度で、低周波数では G'' は G' よりも大きく、 G' と G'' の直線の傾きはそれぞれ 2 乗、1 乗であるのに対し、高周波数では逆に G' が G'' よりも大きくなった。これは、粘弾性体に特徴的な挙動のマクスウェルモデルを示し、水中で紐状ミセルの形成がわかった。 10 mmol dm^{-3} の低濃度では、SAXS と SANS プロファイルのモデル解析より棒状ミセルの形成が認められた。 25 mmol dm^{-3} では、棒状ミセルから紐状ミセルへの転移過程を示した。 $700 \sim 800 \text{ mmol dm}^{-3}$ の高濃度では、常に G' が G'' よりも大きく、ゲル溶液になることがわかった。

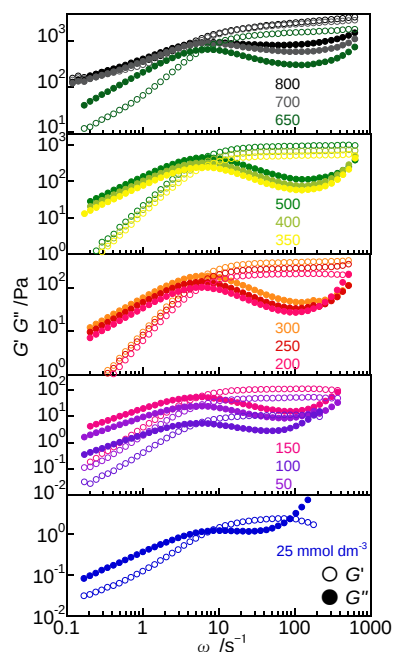


Fig. 1 Frequency dependence of G' and G'' for $bC_{15}Mal$ at 25°C .

芳香環を有するフェニルアラニンを用いたアミノ酸—糖ハイブリッド界面活性剤の界面化学的性質

(奈良女大¹・東理大²) ○高見 風夏¹・矢田 詩歩²・吉村 倫一¹

Surface-Active Properties of Amino Acid–Sugar Hybrid Surfactants Using Phenylalanine with Aromatic Ring (¹Nara Women's University, ²Tokyo University of Science) ○Fuka Takami,¹ Shiho Yada,² Tomokazu Yoshimura¹

Novel amino acid–sugar hybrid surfactants (alkyl chain length of 8, 10, and 12) using phenylalanine with high hydrophobic aromatic ring as amino acid and maltose as sugar were synthesized, and their surface-active properties were investigated by measuring Krafft temperature, surface tension, surface pressure and small-angle X-ray scattering, etc. These properties were compared with those of maltose-based sugar-type surfactant, and glycine and maltose-based hybrid surfactant, and the effects of alkyl chain length, presence or absence of skeleton of amino acid and structure of aromatic ring on the properties were also investigated. **Keywords** : Amino Acid–Sugar Hybrid Surfactant; Aromatic Ring; Surface Tension; Surface Pressure; Small-Angle X-ray Scattering

アミノ酸系界面活性剤は、生体に対する低い刺激性や適度な洗浄力などの性質を有することから洗剤、食品、化粧品などのさまざまな分野で用いられている。糖型界面活性剤は、良好な起泡性や高い洗浄力などの性質をもつ。これまでに我々は、グリシンやバリンなどのアミノ酸と、ラクトース、マルトース、セロビオースの糖を用いたハイブリッド界面活性剤を合成し、アミノ酸系および糖型界面活性剤と比較して高い界面活性を有することを明らかにした。さらに、アミノ酸の構造を変えることで、物性の向上や機能性の発現が期待される。本研究では、アミノ酸に疎水性の大きな芳香環を有するフェニルアラニン、糖にマルトースを用いた新規のアミノ酸—糖ハイブリッド界面活性剤 ($C_n\text{PheMal}$, n はアルキル鎖長で 8, 10, 12) を合成し、界面化学的性質をクラフト温度、表面張力、表面圧、X 線小角散乱などの測定により調べた。これらをマルトース由来の糖型界面活性剤とグリシン—マルトース由来のハイブリッド界面活性剤 ($C_n\text{GlyMal}$, $n = 10, 12$) の物性と比較し、物性に及ぼすアルキル鎖長、アミノ酸骨格の有無、芳香環構造の影響を検討した。

ハイブリッド界面活性剤 $C_n\text{PheMal}$ ($n = 8, 10, 12$) は、いずれも 0.020 および 0.20 wt% の濃度では水にほとんど溶解しないが、0.0020 wt% では溶解し、5 °C 以下のクラフト温度 (T_K) を示した。 $C_n\text{GlyMal}$ ($n = 10, 12$) の T_K は 1.0 wt% で 5 °C 以下であり、疎水性の高いフェニル基の導入によって水溶性が著しく低下した。 $C_n\text{PheMal}$ の臨界ミセル濃度 (CMC) は、 $C_n\text{GlyMal}$ と比べてかなり低く、CMC における表面張力は約 30 mN m⁻¹ 付近まで低下した。

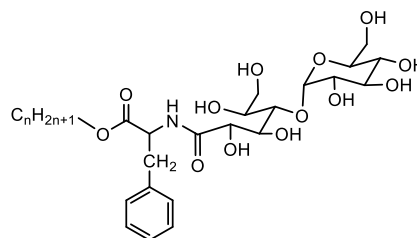


Fig.1 Structure of amino acid-sugar type hybrid surfactant $C_n\text{PheMal}$ ($n = 8, 10, 12$).

単一鎖長ポリオキシブチレン-ポリオキシエチレン系新規非イオン界面活性剤の合成と物性

(奈良女大¹・(株)ニイタカ²・東理大³) ○金子 理香¹・稲本 正²・吉田 健二²・矢田 詩歩³・吉村 倫一¹

Synthesis and Properties of Homogeneous Polyoxybutylene-Polyoxyethylene-Type Novel Nonionic Surfactants (¹Nara Women's Univ., ²NIITAKA Co., Ltd., ³Tokyo Univ. of Science)
ORika Kaneko¹, Tadashi Inamoto², Kenji Yoshida², Shiho Yada³, Tomokazu Yoshimura¹

Homogeneous polyoxybutylene (BO)-polyoxyethylene (EO)-type novel nonionic surfactants with a single distribution in both length of alkyl and EO chains were synthesized by reacting terminal hydroxy group of EO chain of homogeneous EO-type surfactant with alkyl chain length of 10 with 1, 2-butanediol or 1, 3-butanediol. As a comparison, BO-EO-type nonionic surfactants with distribution in EO chain were also synthesized. The properties of these BO-EO-type surfactants were investigated by measuring cloud point, surface tension and small-angle X-ray scattering. The effects of the modification of terminal group, the structure of BO chain and distribution in EO chain length on the properties were also discussed.

Keywords: Homogeneous Chain Length; Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant; Polyoxybutylene Chain; Cloud Point; Surface Tension

ポリオキシエチレン (EO) 系非イオン界面活性剤は、低刺激性や低毒性などの特徴を有し、洗浄剤や化粧品などの幅広い分野で使用されている。我々はこれまでに、EO 系界面活性剤の性能の向上や機能性の発現を目指し、また、鎖長分布の影響を考慮して正確な物性を把握するために、単一鎖長 EO 系界面活性剤の EO 鎖の末端に単一鎖長ポリオキシプロピレン (PO) 鎖を 1~3 mol 付加させた単一鎖長 PO-EO 系界面活性剤を合成し、詳細な物性の検討を行ってきた。

本研究では、単一鎖長 EO 系界面活性剤 (C₁₂EO₁₀) の EO 鎖末端のヒドロキシ基に 1,2-ブタンジオールおよび 1,3-ブタンジオールを作用させてポリオキシブチレン (BO)-EO 系新規非イオン界面活性剤 (C₁₂EO₁₀BO(1,2)₁、C₁₂EO₁₀BO(1,3)₁、Fig. 1) を合成した。比較として、EO 鎖に鎖長分布をもつ BO-EO 系界面活性剤 (C₁₂EO_{ave.10}BO(1,2)₁、C₁₂EO_{ave.10}BO(1,3)₁) を合成した。これらの BO-EO 系界面活性剤の物性を曇点、表面張力、X 線小角散乱などの測定により調べ、物性に及ぼす BO 鎖の導入や BO 鎖の構造、EO 鎖の鎖長分布の影響について検討した。

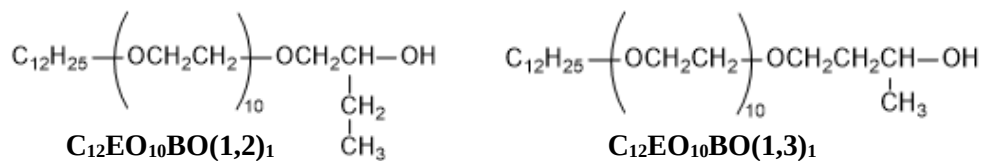


Fig. 1 Structures and abbreviations of homogeneous BO-EO-type novel nonionic surfactants.

単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / スルホベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

(東理大工¹) ○亀田 太朗¹・近藤 行成¹・矢田 詩歩¹

Foam Properties of Mixtures of Homogeneous Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate-type Anionic Surfactants and Sulfobetaine-type Zwitterionic Surfactants

(¹Faculty of Engineering, Tokyo University of Science) ○Taro Kameda,¹ Yukishige Kondo,¹ Shiho Yada¹

Foam properties of mixtures of anionic surfactants of homogeneous sodium polyoxyethylene (EO) dodecyl ether sulfate without EO chain length distribution and zwitterionic surfactants of 3-(dodecyltrimethylammonio)propane-1-sulfonate were investigated. We discussed the effects of the presence or absence of EO chain, EO chain length and mole fraction on physical properties. Foam stability decreased with the introduction of EO chains to sodium dodecyl sulfate at all mixing ratios, and decreased sharply when the chain length increased above 4.

Keywords : Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate; Sulfobetaine-type Zwitterionic Surfactant; Mixture System; Micelle; Foam

シャンプーなどのパーソナルケア製品には、主成分としてアニオン界面活性剤、補助界面活性剤として泡沫安定性の向上などの目的で両性界面活性剤が混合されている。アニオン界面活性剤として用いられるポリオキシエチレン (EO) アルキルエーテル硫酸エステルナトリウムは EO 鎖長に分布を有するものがほとんどであり、これまで物性に及ぼす分布の影響を考慮して議論されてきた。本研究では、正確な物性の把握を目指し、EO 鎖に鎖長分布をもたない単一鎖長 EO ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム ($C_{12}EO_xSO_4Na$, x は EO 鎖長で $x = 0, 2, 4, 6, 8$) のアニオン界面活性剤と 3-(ドデシルジメチルアンモニオ)プロパン-1-スルホナート ($C_{12}SB$) のスルホベタイン型両性界面活性剤の混合系における泡沫特性を調べた。

動的フォームアナライザより、 $C_{12}EO_xSO_4Na$ / $C_{12}SB$ 混合系 10 mmol dm^{-3} における泡沫の高さの時間変化を求めた。起泡直後に対して泡沫の割合が 85 %になる時間 $T_{85\%}$ と $C_{12}EO_xSO_4Na$ のモル分率 α の関係を Fig. 1 に示す。泡沫安定性は、いずれの混合比においても EO 鎖の導入により低下し、鎖長が 4 以上になると急激に低下した。また、EO 鎖のない $x = 0$ において、アニオン / 両性界面活性剤の割合が偏った $\alpha = 0.2, 0.8$ のときに高く、等モルに近い $\alpha = 0.4, 0.5, 0.6$ のときに低下した。一方、EO 鎖長の長い $x = 4, 6, 8$ において、泡沫安定性は α の増加に伴い低下した。

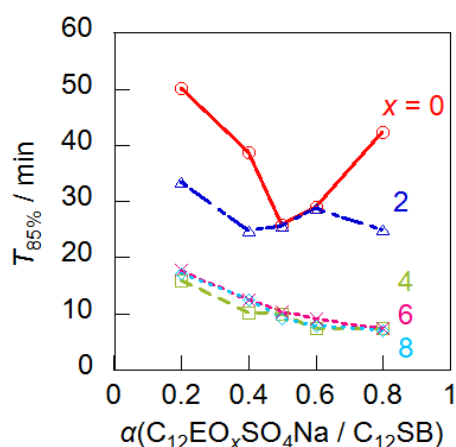


Fig. 1 Relationship between $T_{85\%}$ and mole fraction of $C_{12}EO_xSO_4Na$.

キラルユニットを導入したポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○森本 康平・羽毛田 洋平・前田 大光

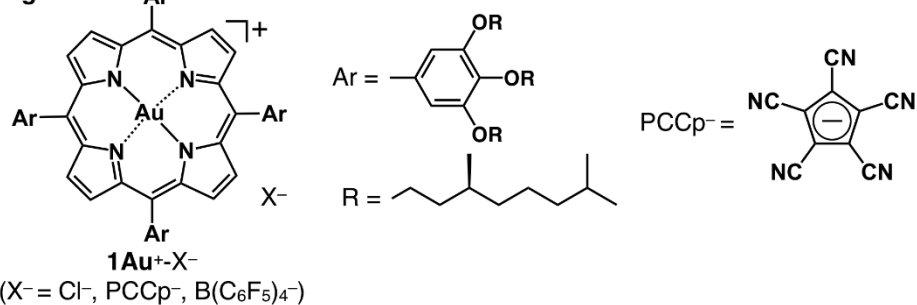
Ion-Pairing Assembly of Chiral Porphyrin Au^{III} Complex (*College of School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Kohei Morimoto, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes bearing aliphatic chains form various ion-pairing assemblies such as supramolecular gels and liquid crystals. In this study, aryl rings bearing chiral alkoxy chains were introduced at the *meso*-positions for the production of a chiral porphyrin Au^{III} complex and resulting ion-pairing assemblies in combination with various counteranions.

Keywords : π -electronic cations; ion pairs; porphyrin Au^{III} complexes; chirality

荷電 π 電子系の積層形態は、荷電 π 電子系の構造や電子状態、また対イオンの組み合わせを調節することによって制御が可能である。¹⁾ ポルフィリン Au^{III} 錯体は+1 価の π 電子系カチオンであり、長鎖アルコキシ基を導入することで対アニオン種に依存した超分子ゲルや液晶中間相を発現する。²⁾ これまで、キラルユニットを導入したアニオン応答性 π 電子系を基盤としたイオンペア集合体のキラル光学特性を明らかにした。³⁾ これをふまえ、側鎖にキラルユニットを導入した荷電 π 電子系イオンペアは $i\pi-i\pi$ 相互作用によるキラルなイオンペア集合体の形成が期待される。実際に、点不斉を組み込んだアルコキシ鎖として(*S*)-3,7-ジメチルオクタチルオキシ基を導入した芳香環を 4 箇所の *meso* 位に導入したポルフィリンを合成し、KAuCl₄ で処理することで Au^{III} 錯体イオンペア **1**Au⁺-Cl⁻を得た (Figure 1)。イオンペアメタセシスにより対アニオンとして PCCp⁻や B(C₆F₅)₄⁻を導入したイオンペアの形成にも成功した。キラルイオンペアの溶液およびバルク状態での集合体形成を目的とし、長鎖アルコキシ鎖を部分的に導入したイオンペアの合成も検討した。

Figure 1



1) Review: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170. 2) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, 14, 241. 3) Maeda, H.; Hane, W.; Bando, Y.; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Shibaguchi, H.; Kawai, T.; Naito, M.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16263.

リオトロピック液晶性を発現する両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体イオンペアの創製

(立命館大生命科学) ○丸山 優斗・前田 大光

Amphiphilic Porphyrin Au^{III} Complex Ion Pairs That Form Lyotropic Liquid Crystals (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Meso-TEG-aryl-substituted porphyrin Au^{III} complexes with various counteranions as amphiphilic charged π -electronic ion-pairing systems showed ordered assembled structures depending on the external conditions. For example, PCCp⁻ ion pair formed a Col_h phase based on a charge-by-charge assembly, suggesting the construction of ordered arrangement of charged π -electronic systems through $^i\pi$ - $^i\pi$ interactions under reduced interactions between side chains. The lyotropic liquid crystals were observed in the presence of water, showing the transitions to less ordered phases with increasing amounts of added water. Furthermore, the phase transitions were observed at 60–70 °C upon heating, showing another Col_h phase by dehydration at the TEG chains.

Keywords : charged π -electronic systems; porphyrin Au^{III} complexes; charge-by-charge assemblies; lyotropic liquid crystals

π 電子系からなるリオトロピッククロモニク液晶では、オリゴエチレングリコール鎖などの親水性基がエントロピー駆動の自己集合化を促す。一方、荷電 π 電子系の集合形態は、適切な形状と電子状態を有する対イオンを組み合わせることで制御することが可能である。その際、静電力と分散力の寄与 ($^i\pi$ - $^i\pi$ 相互作用) が、荷電 π 電子系の積層構造に大きな影響を与える。¹⁾ 本研究では、側鎖置換基の溶媒和を利用した荷電 π 電子系の集合化制御を目的とし、トリエチレングリコール鎖 (TEG) を導入した両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体 (Fig. 1) の集合化と対アニオンの影響を検証した。実際に PCCp⁻ イオンペアは電荷積層型集合体からなるヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 相を形成し、側鎖間の相互作用が軽減した状況における、荷電 π 電子系間での $^i\pi$ - $^i\pi$ 相互作用を駆動力とした規則配列構造の構築が示唆された。さらに、水存在下でリオトロピック液晶性を発現し、添加量に応じて Col_h 相、ネマチックカラムナー相、方向秩序のないカラムナー相を形成することが明らかとなった (Fig. 2)。温度上昇による相転移も確認され、60 °C 以上において水の脱溶媒和をとまなう TEG 鎖の集合化により Col_h 相を形成した。²⁾

Fig. 1

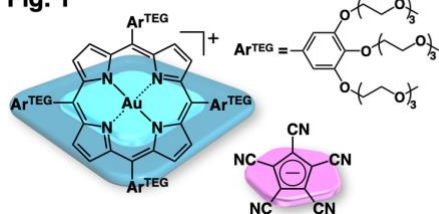


Fig. 2



1) Reviews: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Sugiura, S.; Maeda, H. to be submitted.

Visible-light responsive glycomacrocylic azobenzene derivatives for cholesteric liquid crystals exhibiting multistimuli-tunable optical switching

(¹*Utsunomiya Univ.*, ²*Hokkaido University*, ³*ENS Paris-Saclay*) ○Yuna Kim¹, Reo Hatano¹, Runze Lin², Chaoqi Lin³, Stéphane Maisonneuve³, Ken-ichi Iimura¹, Nobuyuki Tamaoki², Juan Xie³

Keywords: Helical superstructure, liquid crystal, azobenzene, photoresponsive, optical switching

The supramolecular self-assembly of liquid crystals (LCs) exhibits control over their long-range order. In particular, when chiral photochromophore is dissolved into an achiral nematic LC, its molecular chirality can be transferred to the host medium resulting in a photoresponsive cholesteric LC (CLC) phase. We demonstrate photoresponsive self-assembled superstructures based on CLCs doped with visible-light photoisomerizable glycomacrocylic azobenzene derivatives. In response to light stimulus, dynamic control of helical superstructures- shortening and elongation of cholesteric helical pitch length- was achieved upon 525 nm and 430 nm photoirradiation, respectively. The glycomacrocylic azobenzene derivatives showed exceptionally large empowerment of helical twisting power up to 480 % upon trans to cis photoisomerization. In addition, multistimuli-tunable optical shutter from the CLCs was obtained exhibiting planar and focal conic liquid crystalline phases by the combination of pressure, heat and light which resulted in transmittance switching up to 80%.

らせん状ナノファイバーによるアゾ化合物へのキラル光学特性の付与

(東理大工) ○今村賢登・河合武司

Imparting chiral optical properties to azo compounds using helical nanofibers

(Faculty of Engineering, Tokyo university of science) ○Kento Imamura, Takeshi Kawai

Chirality is an important and active research topic in chemistry and biology. We have reported that CD peaks of achiral azobenzene compounds (AZO) can be obtained by incorporating into a helical molecular assembly composed of a long-chain amidoamine derivative (C18AA) and hydroxy stearic acid (HSA). However, it takes 24 h to incorporate the AZO molecules. In this study, we investigated the incorporation of AZO into helical nanofibers comprised of an amidoamine derivative with unsaturated alkyl-chain (OleylAA) and HSA. Peaks assigned to AZO and nanofiber itself appeared in CD spectra of the hybrid nanofibers, indicating that AZO is surely incorporated within the OleylAA nanofibers. Further, the incorporation of Azo was found to be completed within 10 min. We also demonstrated the thermal behavior of the nanofibers and the photo-response of incorporated AZO molecules.

Keywords: Chirality, Helical Molecular Assemblies, Azobenzene Derivatives

キラリティは化学や生物学の重要なテーマであり、現在も盛んに研究されている。当研究室では、長鎖アミドアミン誘導体とヒドロキシステアリン酸(HSA)からなるらせん状分子集合体にアキラルなアゾ化合物(AZO)を内包させると、AZOに由来するCDシグナルが得られることを報告した。しかし、AZOを内包させるのに1日程度の時間を要した。これはらせん状分子集合体の分子パッキングが密であるため、AZOが侵入しにくいと考えられる。そこで本研究では、分子パッキングが緩い不飽和アルキル鎖を導入したアミドアミン誘導体(OleylAA)によるらせん状分子集合体(OleylAA-Nanofiber)を用いて、AZOの内包について検討した。

OleylAA-NanofiberへのAZOの内包は、メタノールに溶解させたHSAとAZOに、OleylAA水溶液と塩化リチウムメタノール溶液を加えて行った。Fig.1aには、D体あるいはL体のHSAとOleylAAの分子集合体にAZOを加えたCDスペクトルを示した。250 nmおよび350 nmにそれぞれ分子集合体およびAZOのピークが現れたこと、D体とL体ではピークの符号が逆転したことから、AZOはOleylAA-Nanofiberに内包されたと考えられる。またC18AA系では内包に1日を要したが、OleylAA系では10分未満と非常に早く、AZOが内包されやすいことが明らかとなった。さらに、OleylAA-Nanofiberを加熱して融解させると、AZOのCDピークは消失し、室温で静置させて分子集合体を形成させるとCDピークはすぐに現れた。また、紫外光や可視光の交互照射によるAZOの光異性化およびそれにともなうCDスペクトル変化も確認できた。

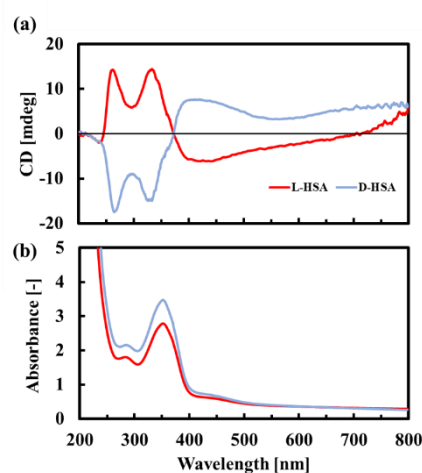


Fig. 1 (a)CD and (b)UV-vis. spectra of AZO embedded in OleylAA and HSA chiral nanofibers.

長鎖アミドアミン誘導体水溶液のゲル化の光スイッチング

(東理大工) ○池田 拓翔・河合 武司

Photo-switching for gelation of aqueous solutions of long-chain amidoamine derivative
(Tokyo University of Science) ○Takuto Ikeda, Takeshi Kawai

Low molecular weight gels with response to external stimuli such as heat, light, and pH are attracting attention as highly functional materials. We have previously reported that aqueous solutions of a long chain amidoamine derivative (C18AA) exhibit thermo-sensitive gelation property on heating. In this study, we introduced an azobenzene derivative into the C18AA aqueous solutions and investigated the photo-responsive gelation ability of the solutions. As a result, it was found that photo-switching between sol-gel phases can be achieved by UV and visible light irradiation.

Keywords : Low molecular weight gel; Photo-responsive material; Surfactant; Azobenzene derivative

熱や光、pH などの外部刺激に応答する低分子ゲルは、高機能な機能性材料として注目されている。当研究室では長鎖アミドアミン誘導体 (C18AA) 水溶液が、温度上昇にともない棒状ミセルから紐状ミセルへ転移するため、高温でゲル化する現象について報告した。この転移は、アルキル鎖の乱れと分子間の水素結合の切断によって誘起されていると思われる。このことは、棒状ミセルのアルキル鎖部分に光応答性分子を可溶化させて、その光異性化によってアルキル鎖の乱れが制御できればゲル化の光スイッチングができることを示唆している。そこで本研究では、C18AA 水溶液にアゾベンゼン誘導体 (AZO) を可溶化させて、ゲル化の光スイッチング能について検討した。

まず C18AA 水溶液に AZO を超音波照射によって可溶化させた後、紫外光照射前後の水溶液の粘弾性を測定した。しかし、粘弾性は紫外光を照射しても変化しなかった。これは、アゾベンゼンの光異性化のみではアルキル鎖の乱れが十分に大きくならなかったためと考えた。そこで、予め少量のトルエンを加えて、アルキル鎖にある程度の乱れを導入した系に AZO を添加して同様の操作を行った。その結果、Fig.1a に示すように、水溶液は紫外光照射によってゲル化し、可視光照射によって元に戻った。また、溶液の粘性は、可視光照射によって紫外光照射前と同程度まで減少することも確認できた (Fig.1b)。さらに、紫外光と可視光の照射を数サイクル繰り返しても、可逆的なゲル-ゾル転移を示したことから、ゲル化のスイッチングが構築できたことが明らかとなった。

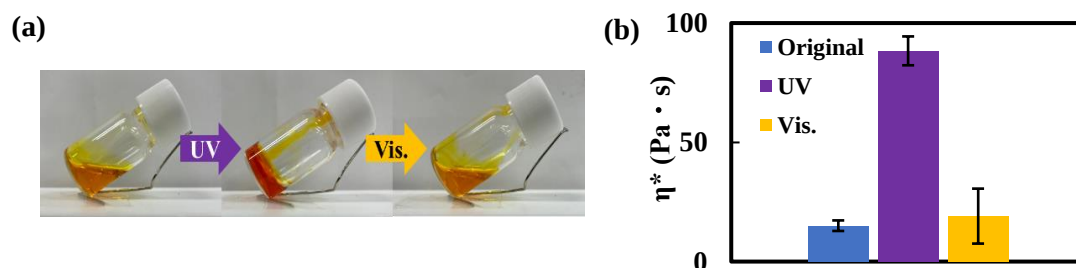


Fig. 1. Changes in C18AA solution induced by UV and visible light irradiation. (a) Apparent change and (b) viscosity.

1) C. Morita, et al., *Langmuir*, 2013, 29, 5450.

温度応答性発色エマルションにおける第四級アンモニウム塩の影響

(東理大工) ○藤原 知洋・河合 武司

Effect of quaternary ammonium salts on thermal-responsive structural coloring emulsions
(Faculty of Engineering, Tokyo University of Science) ○Chihiro Fujiwara, Takeshi Kawai

We have reported that emulsions consisting of water, toluene, long-chain amidoamine derivative (C18AA) and quaternary ammonium salt (TOAB) develop an interference color in a certain temperature range. In this study, we demonstrate that the carbon chain length of quaternary ammonium salts influences the coloring behavior. In addition, the emulsions exhibited thermochromic property at lower concentration of TDAB with longer chain lengths than TOAB. Further, the color tone depended on the carbon chain length, i.e., and the color tone can be tuned according to the type of quaternary ammonium salt.

Keywords : Structural color; emulsion; surfactant; stimuli-responsive; soft material

我々は水、トルエン、長鎖アミドアミン誘導体 (C18AA)、第四級アンモニウム塩 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NBr}]$, TOAB ($n=7$)) の混合系からなるエマルションが特定の温度領域で構造色を呈することを報告してきた。また、電解質を加えることで発色温度領域が2段に分かれ、高温側では色調が変化するサーモクロミック特性を示すことが確認している。本研究では、第四級アンモニウム塩の炭素鎖長が温度応答性発色エマルションの挙動に及ぼす影響について検討した。

発色エマルションは、C18AA を電解質溶液に第四級アンモニウム塩のトルエン溶液を加え、超音波照射することで作製した。この発色エマルションの各温度での目視による色調観察および UV-Vis 反射スペクトルによる格子面間隔(d)の算出を行った。

TOAB より炭素鎖長の短い THAB ($n=5$) を用いたエマルションでは発色は確認できなかった。一方、TOAB より炭素鎖長の長い TDAB ($n=7$) を用いたエマルションは構造色を呈し、TDAB 濃度が低い系でも温度上昇とともに色調がブルーシフトするサーモクロミック特性を示した(Fig.1)。また、C18AA が同じ濃度で色調を比較すると、TDAB 系の方が TOAB 系よりレッドシフトすることもわかった(Fig.2)。

これまでに色調は C18AA 濃度によって制御できることを示してきたが、第四級アンモニウム塩の種類によっても変えられることが明らかとなった。

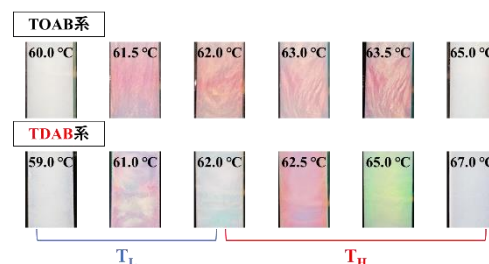


Fig. 1 Color tone of 3 mM TDAB and TOAB systems (C18AA 25 mM).

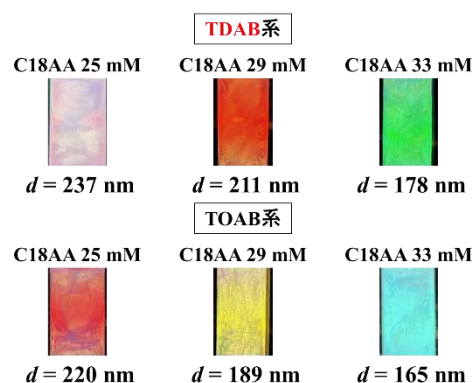


Fig. 2 Color tone and Lattice spacing of TDAB and TOAB systems (C18AA 29 mM).