

Academic Program [Poster] | 19. Colloid and Interface Chemistry : Poster

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:45 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:45 AM - 8:15 AM UTC 🏢 Poster Site
A(4001, Bldg. 4, Area 4 [B1F])

[[PA]-1vn] 19. Colloid and Interface Chemistry

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-01]

Synthesis of uniquely shaped composite nanoparticles composed of gold and manganese compounds

○Ryusei Otsuka¹, Tetsuro Soejima¹ (1. Kindai University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-02]

Synthesis of anisotropic chiral gold nanoparticles using gold bipyramid as seeds

○Naofumi Wakao¹, Keiko Miyabayashi¹ (1. Shizuoka Univ.)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-03]

Control of Plasmonic Properties of Nanoporous Au Particles via Surface Oxidation/Reduction Reactions

○Itsuki Asada¹, Hiroyasu Nishi¹ (1. University of Toyama)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-04]

Peptide-surface modification and self-assembly of shape-controlled gold nanocrystals

○Tetsushi Mizuhara¹, Tetsuro Soejima¹ (1. Kindai University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-05]

Preparation and catalytic performance of gold nanoflowers supported on cover glass

○Amane Sato¹, Yoshirou Imura¹ (1. Tokyo University of science)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-06]

Preparation of anisotropic gold nanocrystals by seed growth method using CTAB as a capping agent

○Masahiro Miki¹, Yoshiro Imura¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-07]

Preparation of anisotropic gold nanocrystals using HEPES as a capping agent and effect on morphology by adding ascorbic acid

○Yoshiaki Hayashi¹, Yoshiro Imura¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-1vn-08]

Preparation and catalytic properties of gold and platinum nanowires using HEPES as a capping agent

○Sara Yabuki¹, Yoshiro Imura¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ English

[[PA]-1vn-09]

Synthesis of Zn-doped CuGaS₂ nano-disc for photocatalytic hydrogen evolution○YUHAN ZHANG¹ (1. Nagoya University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-10]

The Synthesis and Evaluation of Blue Silicon Quantum Dots Using Hydrogen Silsesquioxane as a Precursor

○Keisuke Toyohara¹, Yuto Wada³, Yuito Oba³, Li Wang³, Kota Sumida³, Ken-ichi Saitow^{2,1} (1. Hiroshima University, 2. Natural Science Center for Basic Research and Development (N-BARD), 3. The Univ. of Hiroshima)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-11]

Silicon particles and silicon quantum dots synthesized from rice husks

○Kaho Uei¹, Honoka Ueda³, Yuito Oba³, Li Wang³, Kota Sumida³, Ken-ichi Saitow^{2,3} (1. Hiroshima University, 2. Natural Science Center for Basic Research and Development(N-BARD), 3. The Univ. of Hiroshima)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-12]

Control of fluorescence using temperature-responsive nanoparticles

○Rei Kakitani¹, Atom Hamasaki², Shin-ichi Yusa¹ (1. Graduate School of Engineering University of Hyogo, 2. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-13]

The Effect of Moisture Content on Polymorphic Formation of Bar Soap

○yuya higuchi¹, shunta shiraishi¹, atsushi yamamoto¹, yuki sato¹, yutaka imanishi¹ (1. COW BRAND SOAP KYOSHINSHA CO., LTD.)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-14]

Exploration of Crown Ether Derivatives for Complex Formation with Polyphenols

○Ken Fujimoto¹, Naoya Takei¹, Akihiko Hatano², Kenichi Niikura¹ (1. Nippon Inst. Tech., 2. Shibaura Inst. Tech)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-15]

Melting and crystallization behavior of tristearin in silica meso-pores of different pore geometries

○Manato Nishimura¹, Atsushi Nagoe¹ (1. Graduate School of Engineering Kokushikan University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-16]

Study on characterization of lipid nanomembranes on planar substrate

○Chikara Inoue¹, Nozomi Watanabe¹, Hiroshi Umakoshi¹, Yukihiro Okamoto¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-17]

Construction of Coaggregation Structure Using a Perovskite Nanocrystal and a Perylene Bisimide Derivative

○Erika Yoshida¹, Naoki Kubo¹, Tetsuo Yamaguchi¹, Sadahiro Masuo¹ (1. Kwansei Gakuin Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-18]

The control of lipid bilayer structure using Lysophospholipids

○Nanami Kiriya¹, Mayuko Miyaniishi¹, Toshihiro Mori^{1,2}, Katsunori Yoshida¹ (1. Kitasato University, School of Pharmacy, 2. Mandom Corporation)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-19]

Phase behavior of binary bilayer membranes of partially fluorinated and non-fluorinated phosphatidylcholines

○Takafumi Shimoaka¹, Daiki Kojima¹, Ai Nakagawara¹, Hiroshi Takahashi¹, Toshiyuki Takagi², Hideki Amii¹, Masashi Sonoyama¹ (1. Gunma Univ., 2. AIST)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-20]

Liquid Crystalline Properties and Gelation Ability of 4-Alkoxycinnamate with a Fluoroalkyl Group

○YUDAI TAHARA¹, Kotaro Kanetada², Yuki Morita³, Hiroaki Okamoto² (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-21]

Synthesis and Gelation Ability of Fluoroalkyl Benzoate with Coumarin Skeleton

○Reia Okabayashi¹, Yoshiki Oku², Kenta Matsumoto², Yuki Morita³, Hiroaki Okamoto² (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-22]

Synthesis, Liquid Crystalline Properties and Gelation Ability of Organogels Formed by Tricyclic Diesters Compounds with Coumarin Skeleton

○Hiromu Haruki¹, Yui Endo², Yuri Hatsuda², Kenta Matsumoto², Yuki Morita³, Hiroaki Okamoto² (1. Faculty of Engineering Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute Yamaguchi University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-23]

Preparation of polymersome using amphiphilic block copolymer with zwitterionic polymer for DDS carrier

○Raisei Inaba¹, Takashi Miyata^{1,2}, Akifumi Kawamura^{1,2} (1. Fac. Chem. Materials, Bioeng., Kansai Univ., 2. ORDIST, Kansai Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-24]

Preparation of aqueous dispersible ZIF-L particle via polyacrylic acid addition

Saki Murata¹, Yumeno Yoshinaga¹, ○Setsuko Yamane¹ (1. NIT(KOSEN), Numazu College)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-25]

Effects on Gelation Properties by Mixing Mesogenic Gelators and Non-Mesogenic Gelators Containing a Fluoroalkyl Chain

○Shintaro Abe¹, Yuta Kaneshige², Kenta Matsumoto², Yuki Morita³, Hiroaki Okamoto² (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-26]

Investigations on Uptake Ability of Substances in Coacervates by Mixing Tannic Acid

○Nanami Inamoto¹, Kenta Kuboshima¹, Kouichi Asakura¹, Taisuke Banno¹ (1. The Univ. of Keio)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-27]

Responsivity of fumaric acid derivative-containing liposomes to pH and metal ion species

○Tomohiro Uno¹, Tomoya Kojima¹, Ayumi Okayama², Toshifumi Shiroya², Kouichi Asakura¹, Taisuke Banno¹ (1. Keio University, 2. Wamiles Holistic Beauty Research Center)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-28]

Foam characteristics in mixed aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and polyethylene glycol

○Yusei Saito¹, Yukishige Kondo¹, Shiho Yada¹ (1. Fac. Eng., Tokyo Univ. of Sci.)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-29]

Constructing One-Dimensional Arrangement of Quantum Dots Using Molecular Assemblies and Evaluation of Energy Transfer in the Arrangement

○Tomonaga Megumi¹, Kubo Naoki¹, Yamaguchi Tetsuo¹, Masuo Sadahiro¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-30]

Photoresponse of one-dimensional arrangement structure of quantum dots by azobenzene assemblies

○Manato Kiriya¹, Naoki Kubo¹, Tetsuo Yamaguchi¹, Sadahiro Masuo¹ (1. Kwansei gakuin university)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-31]

Solubilization Properties of Polyoxyethylene-Type Surfactants with Multi-Branched Chains

○Risa Kawai¹, Yousuke Okuyama², Masashi Ohno³, Toshinari Koda³, Tomokazu Yoshimura¹ (1. Nara Women's University, 2. National Institute of Technology, Suzuka College, 3. Nissan Chemical Corporation)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-32]

Energy dissipation from quartz oscillator to alkane fluid through self-assembled monolayer

○Shunya Shimada¹, Daisuke Yoshida¹, Yukito Tsuchihata¹, Toyooki Hirata¹, Kenji Hisada¹ (1. University of Fukui)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-33]

Thiourea induced phase transition from the lamellar gel to the interdigitated phases of phospholipid bilayers.

○Aoi Miyazaki¹, Mahumi Hishida¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-34]

Preparation and pH monitoring of Giant Unilamellar Vesicles based Multi-compartmentalized Reaction System

○Satoshi Inui¹, Kazunari Matsumura¹, Motoharu Ogata¹, Tatsuru Watanabe¹ (1. The Shibaura Institute of Technology)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-35]

Surface chemical and infrared spectroscopic analysis of two-dimensional aggregation property of partially fluorinated palmitic acids

○Ryuto Watanabe¹, Taizo Mori², Nobutaka Shioya², Takeshi Hasegawa², Sayaka Takahashi¹, Toshiyuki Takagi³, Hideki Amii¹, Masashi Sonoyama^{1,4,5}, Takafumi Shimoaka¹ (1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ., 2. ICR, Kyoto Univ., 3. AIST, 4. GIAR, Gunma Univ., 5. GUCFW, Gunma Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-36]

Electronic State of Water at the Interface of Self-Assembled Monolayers Using *in-situ* Soft X-ray Emission Spectroscopy

○Yusuke Tomiyori^{1,2}, Hisao Kiuchi³, Miho Kitamura⁴, Daisuke Asakura^{5,6}, Eiji Hosono^{5,6}, Yoshihisa Harada^{1,3,6} (1. The Univ. of Tokyo, 2. AGC Inc., 3. ISSP, The University of Tokyo, 4. National Institutes for Quantum Science and Technology, 5. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 6. AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology Open Innovation Laboratory)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-37]

CO₂ Capture and Conversion on Lysine Modified Surfaces

○Momoka Toriumi¹, Hidenori Noguchi^{2,3}, Mikio Ito^{1,2} (1. NIT, Tokyo College, 2. NIMS, 3. Hokkaido Univ.)

◆ English

[[PA]-1vn-38]

Structure Characterization of Alkyl Chains of Self-assembled Monolayers Changing Orientation Depending on the Polarity at Interfaces and Their Application to the Probe of the Polarity

Yuto Tashiro¹, Nanaki Maruyama¹, ○Mikio Ito¹ (1. NIT, Tokyo College)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-39]

Ring inversion dynamics of cyclohexane conformers confined in MCM-41 mesopore

○Masayoshi Takagi¹, Takahiro Ueda¹ (1. Faculty of Science, The Univ. of Osaka)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-40]

Ring inversion dynamics of six-membered alicyclic hydrocarbon conformers in the MCM-41 mesopore

○Sota ISHIGAKI¹, Takahiro Ueda¹ (1. Faculty of science, The Univ. of Osaka)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-41]

Fabrication and Characterization of Polymer Interfaces Carrying Catalysts for Regulating polypeptide folding

○Sara Suzuki¹, Hayato Yokose^{2,3}, Yuya Nishizawa⁴, Kenta Arai⁴, Yosuke Okamura^{1,2,3} (1. Grad. Sch. of Eng., Tokai Univ., 2. Grad. Sch. of Sci. and Tech., Tokai Univ., 3. Micro/Nano Tech. Center, Tokai Univ., 4. Grad. Sch. of Sci., Tokai Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-42]

Study of magnetism of porous silicon electrochemically doped with iron

○Yakuto Ozasa¹, Kanoh Hirofumi² (1. Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Science, Chiba University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-43]

Evaluation of Optical Properties of Phthalocyanine Metal-Organic Structure/Nanogap Plasmon Structure Composite Systems

○Shuta Seto¹, Kosuke Sugawa¹, Joe Otsuki¹ (1. The Univ. of Nihon)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-44]

Characterization of Inorganic Nanoparticles Treated with Silane Coupling Agents by Dry Milling

○Yudai Nakamura¹, Yukiko Takahashi¹ (1. Nagaoka Univ. of Tech)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-45]

Plasmon-Induced Emission Enhancement of Photofunctional Molecules Immobilized on Clay Nanosheets

○Shoma Hatayama¹, Kosuke Sugawa¹, Joe Otsuki¹ (1. The Univ. of Nihon)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-46]

Formation and Characterization of Uniform Spherical Colloidal Clusters via Microfluidic Devices

○Ryosuke Ohnuki¹, Yukikazu Takeoka², Shinya Yoshioka¹ (1. Tokyo University of Science, 2. Nagoya University)

◆ Japanese

[[PA]-1vn-47]

Fluorescence sensing using metal cation probe molecule monolayers prepared by the LB method.

○Koki Oishi¹, Yuta Yamamoto¹, Yukiyasu Kashiwagi², Koji Kubono³, Koichi Mitsudo⁴ (1. Kansai Univ., 2. ORIST, 3. Osaka Kyoiku Univ., 4. Okayama Univ.)

金とマンガン化合物から成る複合ナノ粒子の低温合成

(近畿大理工¹)○大塚 琉生¹、副島 哲朗¹

Synthesis of uniquely shaped composite nanoparticles composed of gold and manganese compounds(¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*)○Ryusei Otsuka¹, Tetsuro Soejima¹

We report on the development of a simple method for the synthesis of composite nanoparticles composed of structure-controlled gold and manganese compounds. The precursor solution was prepared by adjusting the pH to 10 by adding NaOH to an acidic HAuCl₄ solution. Samples were then synthesized by adding PVP, readjusting the pH of the aqueous precursor solution with HCl, and then adding aqueous MnCl₂ solution. TEM and TEM-EDS mapping measurements of the obtained samples revealed that under high pH conditions of aqueous precursor solutions containing Au³⁺, manganese compounds grew over the core of the tree-like gold nanocrystals, and under low pH conditions, asymmetric complexes of irregularly shaped gold nanoparticles in the inner space of manganese compounds the results show that complexes in which asymmetric gold nanoparticles exist in the inner space of the manganese compound are formed. The rapid synthesis of asymmetric particles was confirmed by observing the change over time during the formation of the particles.

Keywords : gold; manganese compound; composite; nanomaterial; inorganic synthesis

高い機能性を持つナノ結晶の一つとして注目される金ナノ結晶と異種物質のナノ複合化は、それぞれの機能を付与したり、増幅することが期待されることから活発に研究されている。しかし、ナノスケールにおける複合体の構造制御は、一般的に困難である。本研究では、構造制御された金とマンガン化合物から成る複合ナノ粒子の簡便合成法を開発したので報告する。

酸性の HAuCl₄ 水溶液に NaOH を加え、pH 10 に調整することで前駆体水溶液を調製した。そこに、PVP を加え、HCl を用いて前駆体水溶液の pH を再調整したのちに、MnCl₂ 水溶液を加えることでサンプルを合成した。得られたサンプルを TEM および TEM-EDS マッピング測定した結果、前駆体

溶液の pH が高い条件では樹木状に成長した Au ナノ結晶のコア部分を覆うようにマンガン化合物が成長していることが分かった(Fig. 1a)。さらに、前駆体溶液の pH を低くすると、マンガン化合物の内部空間において、不定形の Au ナノ粒子が非対称に存在する複合体が生成されることが分かった(Fig. 1b)。また、粒子が生成する際の経時変化を観察することで非対称粒子の迅速な合成を確認できた。

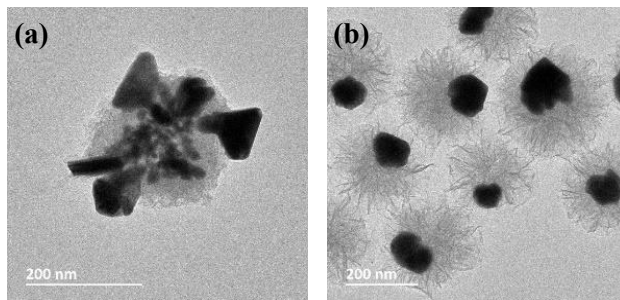


Fig. 1 TEM images of nanocomposite particles of manganese compounds with Au grown in (a) tree-like and (b) asymmetric forms.

双五角錐金ナノ粒子を種核とした異方性キラル金ナノ粒子の合成

(静岡大学大学院¹⁾) ○若尾 直史¹・宮林 恵子¹

Synthesis of anisotropic chiral gold nanoparticles using gold bipyramid as seeds

(¹*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*)

○Naofumi Wakao,¹ Keiko Miyabayashi¹

Chiral nanoparticles attract attention as catalysts and probes for detecting chiral molecules. Cubic and octahedral gold nanoparticles have grown to chiral nanoparticles using amino acids or peptides as chiral inducers.¹⁾ Using pentagonal bipyramids as seeds is challenging to induce chirality because they have growth points derived from (1 1 n) steps on the particle surface. Therefore, their growth results in multiple protrusions on the surface. Here, we tried synthesizing chiral gold nanoparticles using gold bipyramid as seed and L-glutathione (GSH) as a chiral inducer by controlling growth kinetics.

As a result of examining the synthesis conditions, the growth rate of the long axis of the bipyramids is faster than that of the short axis, but the formation of the chiral plane is due to the growth of the short axis. The GSH concentration controlled the chiral plane growth of the particles as well as the aggregation state between particles. Therefore, there was a concentration range suitable for chiral induction. The synthesized particles have a twisted structure along the long axis (Fig. 1).

Keywords : *Chiral Nanoparticles , Circular Dichroism Spectrum, Seed-mediated Growth*

立方体や八面体金ナノ粒子を種核として、アミノ酸やペプチドをキラル誘導剤として、表面にキラル構造を持つ金ナノ粒子(Helicoid)が報告され、¹⁾ 触媒やキラル分子の検出プローブとしての応用が期待されている。双五角錐は、粒子表面に (1 1 n) ステップ由来の成長点を持つため、表面に複数の突起が形成しキラル誘導が困難な種核である。本研究では、双五角錐金ナノ粒子を種核とし、L-グルタチオン(GSH)をキラル誘導剤として用いたキラル金ナノ粒子合成を試みた。

合成条件を検討した結果、双五角錐種核は、長軸の成長速度の方が速いものの、短軸の成長によりキラル面が増加することがわかった。GSH 濃度は粒子のキラル面成長の制御のみならず、粒子間の凝集状態に影響を及ぼし、キラル誘導に適した濃度範囲が存在することを明らかにした。最も高い光学特性を示した粒子は、長軸に沿ってねじれた構造を持ちその SEM 像を Fig. 1 に示す。粒子の形成機構および円二色性から求めた異方性因子についても評価した。

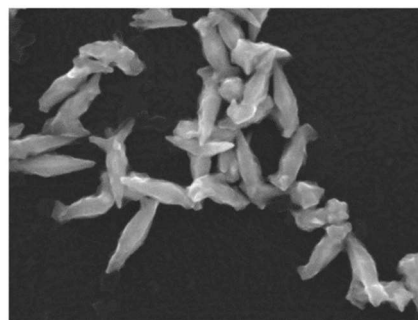


Fig. 1 合成された粒子のSEM像

1. K. T. Nam, et al., "Amino-acid- and peptide-directed synthesis of chiral plasmonic gold nanoparticles", *Nature*, **2018**, 556, 360–365.

表面酸化／還元反応による金ナノポーラス粒子のプラズモン共鳴特性制御

(富山大理) ○朝田 樹・西 弘泰

Control of Plasmonic Properties of Nanoporous Au Particles via Surface Oxidation/Reduction Reactions (*School of Science, University of Toyama*) ○Itsuki Asada, Hiroyasu Nishi

Reversible control of LSPR wavelength by electricity or light is expected to be utilized for chromic materials and on-demand enhancement of optical signals. We reported a reversible shift of the LSPR wavelength of individual Au nanoparticles via simple surface oxidation/reduction in water and enhanced it by using Au nanoparticle agglomerates. In this study, we fabricated nanoporous Au particles with a large specific surface area to further enhance the spectral shift through surface oxidation/reduction.

Nanoporous Au particles were prepared by immersing a Au-Ag alloy nanoparticle-modified transparent electrode into dilute nitric acid containing L-cysteine. A scanning electron microscope (SEM) image of the particles is shown in Figure 1. Photoelectrochemical measurements demonstrated that the LSPR peak shifted significantly and reversibly via surface oxidation/reduction.

Keywords : Nanoporous; Dealloying; Plasmon resonance; Au nanoparticle; Surface oxidation reaction

電気や光によって金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) 波長を可逆的に制御できる系は、クロミック素子やオンデマンドで利用できるプラズモニックチップなどへの応用が期待されている¹⁾。当研究室では、電気化学的な金の表面酸化反応による LSPR 波長の変化を、複数個の金ナノ粒子同士が近接した集合体を用いることで増幅することに成功しており、単純な反応で速い LSPR 特性の制御を実現している²⁾。本研究では、多孔質な金ナノ粒子(金ナノポーラス粒子)の表面酸化反応によって、より大きな LSPR 波長の変化を誘起することを目的とした。

透明電極に担持した金-銀合金ナノ粒子を、L-システインを含む希硝酸で脱合金化することで、図 1 に示す金ナノポーラス粒子を作製した。作製した粒子の分光電気化学測定を行ったところ、表面酸化/還元に伴って LSPR に帰属される吸収ピークの可逆かつ大きな変化が確認できた。

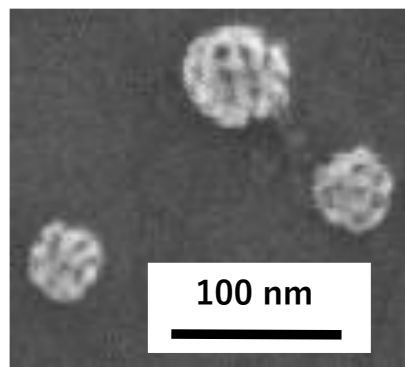


Figure 1 . SEM image of nanoporous Au particles prepared via dealloying of Au-Ag alloy nanoparticles.

1) N. Jiang, X. Zhuo, J. Wang, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 3054.

2) H. Nishi, Y. Higashi, M. Saito, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 7870.

形状制御された金ナノ粒子のペプチドによる表面修飾と自己集合

(近畿大理工¹)・○水原 哲¹・副島 哲朗¹

Peptide-surface modification and self-assembly of shaped-controlled gold nanocrystals (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Tetsushi Mizuhara,¹ Tetsuro Soejima¹)

Self-assembly of Au nanocrystals and its control have been attempted by introducing biomolecules onto the surface of Au nanocrystals via Au-S bonds and utilizing the specific interactions of the biomolecules. In this study, two leucine zipper (Lz) peptides, which complement each other through electrostatic and hydrophobic interactions, were immobilized on the surface of shape-controlled Au nanocrystals and their self-assembly was investigated.

XPS measurements of Au nanoparticles (Au NPs) after peptide adsorption showed the presence of sulfur, confirming that the Lz peptides were adsorbed on the Au nanocubes (Au NCs), absorbed on the Au NPs, and each particle was mixed. The results showed that the surface plasmon resonance-derived absorption of Au NPs and Au NCs on gold nanocrystals was long wavelength shifted after mixing compared to alone, suggesting that the Au NPs and Au NCs form aggregates in the solvent. TEM observation after mixing and drying showed that the Au NPs were assembled around the Au NCs.

Keywords : Gold; Nanocrystals; Peptide; Self-assembly

Au-S 結合を介して金ナノ結晶の表面に生体分子を導入し、生体分子の有する特異的な相互作用を利用する、Au ナノ結晶の自己集合体形成とその制御が試みられてきた。本研究では、静電的相互作用と疎水性相互作用により相補的に相互作用する2つのロイシンジッパー(Lz)ペプチドを形状制御された金ナノ結晶の表面に固定化させ、それらの自己集合について検討した。

ペプチド吸着後の Au ナノ粒子 (Au NPs) について XPS 測定を行ったところ、硫黄の存在を確認することができ、Lz ペプチドが吸着していることが確認できた。Au ナノキューブ (Au NCs) に、Au NPs に吸着させた Lz ペプチドと選択的に相互作用する別の Lz ペプチドを吸着させ、それぞれの粒子を混合した。その結果、Au NPs や Au NCs 単独と比べて、混合後 (Fig. 1a, assemblies) には金ナノ結晶の表面プラズモン共鳴由来の吸収が長波長シフトし、Au NPs や Au NCs が溶媒中で集合体を形成していることが示唆された。混合後を採取して乾燥後の TEM 観察を行ったところ、Au NCs の周囲に Au NPs が集合した状態が確認できた (Fig. 1b)。

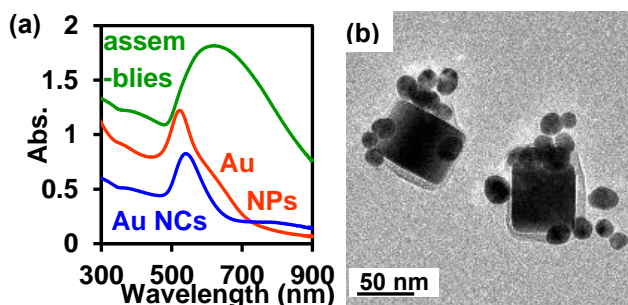


Fig. 1. (a) UV-Vis-NIR absorption spectra and (b) TEM images of peptide adsorbed Au NCs and Au NPs when self-assemblies were examined.

カバーガラス上に担持した金ナノフラワー触媒の調製

(東京理科大学) ○佐藤 雨音・伊村 芳郎

Preparation and catalytic performance of gold nanoflowers supported on cover glass
(Tokyo University of Science) ○Amane Sato, Yoshiro Imura

The catalytic properties of gold nanocrystals vary greatly depending on their morphology and support.¹⁾ Previously, we reported that alumina-supported gold nanoflower powder exhibited higher catalytic performance than supported spherical gold nanoparticle powder.¹⁾ It is expected to easily recover and reuse gold nanoflowers by supporting them on the cover glass. Therefore, in this study, we prepared gold nanoflowers supported on cover glass and evaluated their catalytic properties.

Gold nanoflowers were prepared by adding ascorbic acid to the HAuCl₄ solution containing melamine as a capping agent (Figure 1a). The cover glass was used after dipping it in NaOH solution for 2 days and UVO treatment. Gold nanoflowers supported on the cover glass were prepared by dipping the cover glass in gold nanoflower dispersion (Figure 1b). The catalytic properties were evaluated using the hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. Gold nanoflowers supported on cover glass showed catalytic activity and were easily recovered from the catalytic reaction solution.

Keywords : Gold, Nanoflower, Catalyst, Glass

金ナノ結晶の触媒特性は、形態や担体により大きく変化する¹⁾。これまでに、アルミナ粉体上に担持した金ナノフラワーが、担持球状金ナノ粒子よりも高い触媒性能を示すことを報告した¹⁾。ここで、金ナノフラワーを基板上に担持することで、触媒の容易な回収と再利用が期待できる。そこで本研究では、カバーガラス上に担持した金ナノフラワー触媒を調製し、その触媒特性を評価した。

金ナノフラワーは、メラミン水溶液に塩化金酸水溶液を加えた後、アスコルビン酸を添加して作製した (Figure 1a)。カバーガラスは、水酸化ナトリウム水溶液に2日間静置し、UVO処理による表面洗浄後のものを使用した。金ナノフラワー分散液にカバーガラスを浸漬させると、カバーガラス担持金ナノフラワーが得られた (Figure 1b)。カバーガラス担持金ナノフラワーの触媒特性を *p*-ニトロフェノールの水素化反応を用いて評価を行ったところ、金ナノフラワーは触媒活性を示し、容易に反応溶液と分離できることもわかった。

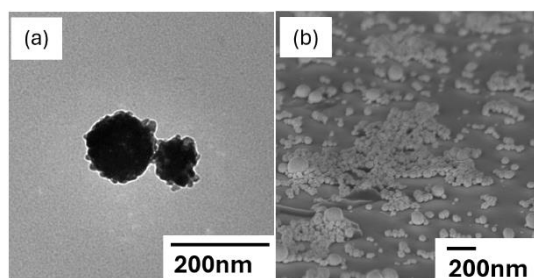


Figure 1. (a) TEM image of Au nanoflowers. (b) SEM image of Au nanoflowers supported on cover glass.

- 1) Y. Imura, M. Tanaka, A. Kasuga, R. Akiyama, D. Ogawa, H. Sugimori, C. Morita-Imura, T. Kawai, *J. Oleo Sci.* **2023**, 72, 1055-1061.

CTAB を保護剤に用いたシード成長法による担持異方性金ナノ結晶の調製

(東京理科大学) ○三木 優大・伊村 芳郎

Preparation of anisotropic gold nanocrystals by seed growth method using CTAB as capping agent (Tokyo University of Science) ○Masahiro Miki, Yoshiro Imura

Supported anisotropic Au nanocrystals are attractive due to their novel optical and catalytic properties.¹⁾ Anisotropic Au nanocrystals are known to be easily prepared by seed growth method using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a capping agent.¹⁾ However, there are few reports to prepare supported anisotropic Au nanocrystals by seed growth method using supported spherical Au nanoparticles as seed. In this study, we prepared supported anisotropic Au nanocrystals by seed growth method using supported spherical Au nanoparticles in CTAB aqueous solution. The supported spherical Au nanoparticles were prepared by reducing Au ions adsorbed on Al₂O₃ in toluene. The supported anisotropic Au nanocrystals were obtained by adding supported spherical Au nanoparticles, AgNO₃, and HAuCl₄ to CTAB and NaSal solution and reducing Au ions by ascorbic acid.

Keywords : Gold; Nanocrystal; Support; Seed growth method

担持異方形態金ナノ結晶は、特異的な光学特性や触媒特性を示すために注目されている¹⁾。異方形態金ナノ結晶は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を保護剤に用いたシード成長法により簡便に合成できる¹⁾。CTAB を用いて合成した異方形態金ナノ結晶をアルミナなどの担体上に担持するためには、担持前に CTAB の除去が必要である¹⁾。ここで、担体上の金ナノ粒子をシードとし成長反応を行うことで、簡便に担持異方形態金ナノ結晶が合成できるものと考えられる。そこで本研究では、CTAB を保護剤として担持球状金ナノ粒子から成長反応を行ったところ、担持異方形態金ナノ結晶が得られたので報告する。

担持球状金ナノ粒子は、アルミナに塩化金酸を吸着させた後、トルエン中で水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元することで得た。この担持球状金ナノ粒子に CTAB とサリチル酸ナトリウム (NaSal)、硝酸銀、塩化金酸を加えた後、アスコルビン酸を用いて還元反応を行った。ここで、CTAB と NaSal のモル比が 10 : 1 のとき異方的な成長は見られなかったが (Figure 1a)、モル比を 1 : 1 にすると、異方形態金ナノ結晶を形成することが分かった (Figure 1b)。

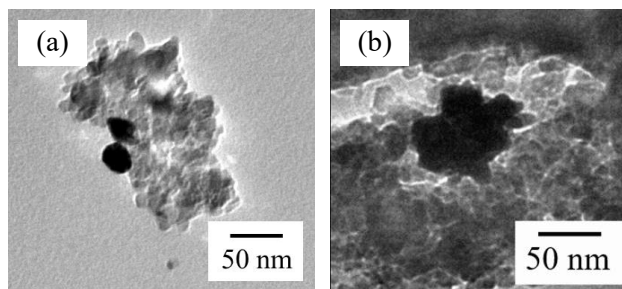


Figure 1. TEM images of supported Au nanocrystals prepared by various CTAB and NaSal molar ratio. (a) CTAB:NaSal =10:1. (b) CTAB:NaSal =1:1 .

- 1) Y. Imura, K. Fukuda, H. Saito, M. Maniwa, Y. Kurihara, C. Morita Imura, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 1685-1689.

HEPES を保護剤とした異方性金ナノ結晶の調製とアスコルビン酸添加による形態への影響

(東京理科大学) ○林 義晃・伊村 芳郎

Preparation of anisotropic gold nanocrystals using HEPES as a capping agent and effect on morphology by adding ascorbic acid (*Tokyo University of Science*) ○Yoshiaki Hayashi, Yoshiro Imura

The catalytic and optical properties of Au nanocrystals depend on their size and shape.¹⁾ Previously, we reported that anisotropic Au nanocrystals were prepared using HEPES as a capping agent.¹⁾ For preparation of anisotropic nanocrystals, it is known to be important to control the reduction rate of metal ions.¹⁾ In this study, we examined the effect on their morphology by changing the concentration of ascorbic acid and HEPES solutions. Optical properties of Au nanocrystals were evaluated by measuring UV-vis absorption spectra and their absorption peaks appeared between 600 and 900 nm. The intensity of absorption peaks was improved and monodisperse Au nanocrystals were obtained by controlling the amount of ascorbic acid. TEM images revealed the formation of anisotropic Au nanocrystals, such as nanoflowers and nanostars (Figure 1).

Keywords : Gold, Nanoparticle, Nanoparticle, Anisotropic nanocrystal

金ナノ結晶の光学特性や触媒特性は、その形態やサイズにより大きく変化する¹⁾。これまでに、4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸(HEPES)を保護剤に用いることで、金ナノフラワーや金ナノワイヤーといった異方形態金ナノ結晶が得られることを報告した¹⁾。異方形態金ナノ結晶の合成には、金属イオンの還元速度が大きな影響をもたらすことが知られている¹⁾。そこで本研究では、還元剤となるアスコルビン酸や HEPES 水溶液の濃度を変化し、金ナノ結晶の形態への影響について検討した。

金ナノ結晶は、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 調整を行った HEPES 溶液に塩化金酸とアスコルビン酸を加え、静置することで分散液として得た。ここで、HEPES と金のモル比(HEPES/Au)を 42 と 700、アスコルビン酸(AA)と金のモル比(AA/Au)を 0~150 とし、金ナノ結晶の合成を行った。得られた金ナノ結晶分散液を紫外可視吸収スペクトル測定により評価したところ、それぞれ約 600~900 nm の範囲で異なる光吸収ピークを示した。さらに、アスコルビン酸の添加量を制御することで、ナノ結晶の単分散性が向上した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行ったところ、金ナノフラワーや金ナノスターといった異方形態金ナノ結晶を形成していることがわかった(Figure 1)。

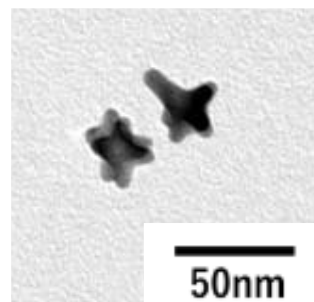


Figure 1. TEM image of anisotropic Au nanocrystals.

1) Y. Imura, M. Maniwa, K. Iida, H. Saito, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ACS Omega*, **2021**, 6, 16043.

HEPES を保護剤として用いた担持金－白金ナノワイヤーの調製と触媒特性

(東京理科大学) ○矢吹 紗良・伊村 芳郎

Preparation and catalytic properties of gold and platinum nanowires using HEPES as capping agent (Tokyo University of Science) ○Sara Yabuki, Yoshiro Imura

The catalytic properties of noble metal nanocrystals are changed by morphology. The nanowires often show high catalytic activity compared with spherical Au particles due to grain boundaries. Previously, we reported that Au nanowires prepared by using 2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid (HEPES) as a capping agent had high catalytic activity for alcohol oxidation reaction compared with spherical Au nanoparticles.¹⁾ Furthermore, bimetallic nanocrystals are known to have excellent catalytic performance. In this study, we prepared Au-Pt nanowires consisting of various Au/Pt ratios by using HEPES and examined catalytic performance for oxidation reaction from 1-phenylethyl alcohol to acetophenone. The acetophenone yield of Au₉₀-Pt₁₀ nanowires was higher than that of Au₉₅-Pt₅ and Au₈₅-Pt₁₅ nanowires.

Keywords : Nanowire, Nanocrystal, Gold, Platinum, Catalysts

貴金属ナノ結晶の触媒特性は形態に大きく依存する。ナノワイヤー状のナノ結晶は、結晶粒界が存在するため球状ナノ粒子よりも高い触媒活性を示すことが報告されている。これまでに当研究室では、4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸(HEPES)を保護剤として得た金ナノワイヤーが、アルコール酸化反応に対して球状金ナノ粒子よりも高い触媒活性を示すことを報告した¹⁾。球状金ナノ粒子は、白金と二元金属化することで触媒活性が向上することが知られている。そこで本研究では、金と白金から成る二元金属ナノワイヤーの合成を行い、アルコール酸化反応に対する触媒特性を評価した。

金－白金ナノワイヤーは、塩基性にした HEPES 水溶液に塩化金酸と塩化白金酸 (Au:Pt = 95:5, 90:10, 85:15) を加えた後、水素化ホウ素ナトリウムを添加して合成した (Figure 1)。合成したナノワイヤーの直径は、ほぼ同程度であった。この金－白金ナノワイヤーをアルミナ上に担持した後、遠心分離を用いた洗浄操作により HEPES の除去を行った。その後、アルミナ担持金－白金ナノワイヤーの触媒特性を 1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノン生成する酸化反応を用いて評価した。その結果、金と白金の比率を 90:10 として合成したナノワイヤーが、最も高いアセトフェノン収率を示すことがわかった。

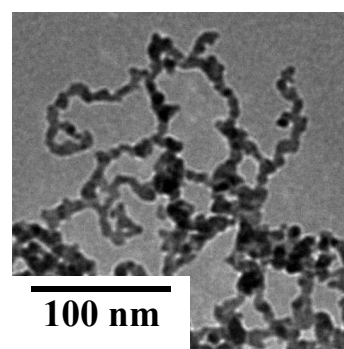


Figure 1. TEM image of Au₉₀-Pt₁₀ nanowires prepared by using HEPES.

1) Y. Imura, M. Maniwa, K. Iida, H. Saito, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ACS Omega*, **2021**, 6, 16043.

Synthesis of Zn-doped CuGaS₂ Nano-discs for Photocatalytic Hydrogen Evolution

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) Zhang Yuhan,¹ Kazutaka Akiyoshi,¹ Tatsuya Kameyama,¹ and Tsukasa Torimoto¹

Keywords: Group I–III–VI semiconductor, Alloy, Photocatalyst, Hydrogen evolution, Nano-discs

Semiconductor nanocrystals have been extensively studied for applications in LEDs, solar cells, and photocatalysis due to their tunable optical properties. Cu-based I–III–VI semiconductor nanocrystals have been reported to exhibit excellent visible-light absorption. It was reported that tuning the morphologies of CuGaS₂ enhanced their photocatalytic activity for hydrogen evolution.¹ This paper reports the preparation of heavy-metal-free Zn-doped CuGaS₂ (Zn-CGS) nanocrystals with a disc shape. The morphology of the obtained Zn-CGS nano-discs (NDs) was modified by changing the Zn fraction in the resulting NDs.

Zn-CGS NDs were synthesized using a heating-up method. The precursors of CuI, Ga(acac)₃, Zn(OAc)₂, and thioacetamide were suspended in oleylamine (OLA)-dodecanethiol (DDT) mixture solution and then heat-treated at 350 °C for 10 min under an N₂ atmosphere. The optical properties of resulting NDs were controlled by varying the precursor ratio, (Cu+Ga)/(Cu+Ga+Zn) (= *x*).

Disk-shaped nanoparticles were formed regardless of the precursor ratio. The NDs prepared with *x* = 0.7 had 16.7 nm in the average diameter with a narrower size distribution, forming a hexagonal-shaped array (Fig. 1a). The absorption onset of Zn-CGS NDs were red-shifted from 470 nm to 550 nm with an increase in the *x* value (Fig. 1a), indicating a decrease in the bandgap from 2.61 eV to 2.25 eV. The electronic energy structure was determined using the photoemission yield spectroscopy in air (PYSA). As shown in Fig. 1b, the conduction band minimum (CBM) was changed from –2.76 eV to –3.07 eV with an increase in the *x* value, while the valence band maximum (VBM) was almost constant at about –5.34 eV. We will further discuss the photocatalytic performance for H₂ evolution and the growth mechanism of NDs.

1) Liu Z, et al. *Nanoscale*, **2019**, 11(1): 158-169.

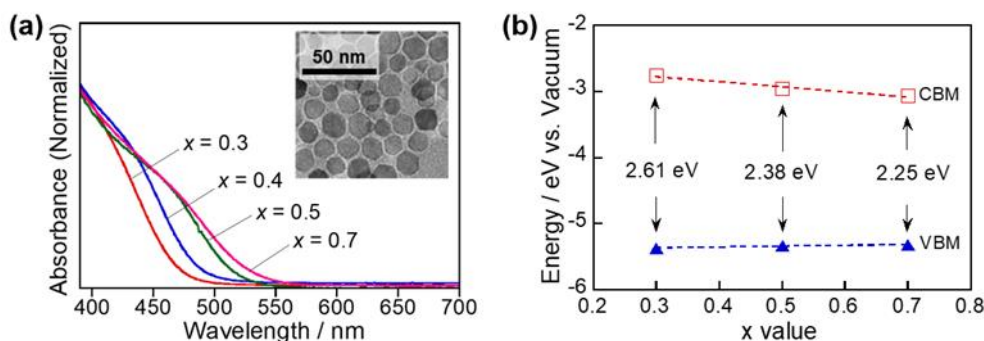


Fig. 1 (a) UV-vis absorption spectra of Zn-CGS NDs prepared with different metal fractions. (Inset) A TEM image of Zn-CGS NDs with *x* = 0.7. (b) Composition-dependent energy levels of Zn-CGS NDs.

水素シルセスキオキサンを前駆体とした青色シリコン量子ドットの合成と評価

(広大理¹・広大院先²・広大自然セ³)

○豊原 圭佑¹・大場 唯斗²・和田 優人²・王 理²・角田 幸汰²・齋藤 健一^{1,2,3}

Blue-light-emitting silicon quantum dots synthesized from hydrogen silsesquioxane polymer and their characterizations (¹*Department of Chemistry, Hiroshima Univ.*;

²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.*; *N-BARD,*

Hiroshima Univ.) ○Keisuke Toyohara,¹ Yuito Oba,² Yuto Wada,² Li Wang,² Kota

Sumida,² Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

Quantum dots (QDs) are nanometer-sized semiconductor crystals with excellent optical properties, and they have significant potential for developing display and the biomedical materials. However, typical QDs, especially heavy-metal QDs, concern environmental impact. In contrast, silicon quantum dots (SiQDs) are composed of an earth-abundant low-toxicity element. In the present study, hydrogen silsesquioxane (HSQ) polymer was used as a precursor to synthesize hydrogen-terminated SiQDs, followed by a ligand exchange reaction to synthesize blue-emitting SiQDs. In addition, we characterized structures and optical properties of the synthesized SiQDs.

Keywords: heavy metal-free; surface chemistry; nanomaterials; photoluminescence

量子ドット (QD) はナノメートルサイズの半導体結晶であり、高い光学特性を持つ。そのため QD は夢の光学材料とも呼ばれ、ディスプレイや医療分野での利用が期待されている。最近では、カドミウム系並びにペロブスカイト系 QD において高い光学特性が報告されている。一方で QD のコアに重金属を用いていることから環境負荷が問題視されている。

本研究では、毒性が低く、原料が地殻に豊富に存在しているシリコンに注目し、青色発光するシリコン量子ドット (SiQD) の合成を試みた。具体的には、水素シルセスキオキサン (HSQ) ポリマーを電気炉で高温焼成し SiQD/SiO₂ マトリックスを得た。このマトリックスを HF エッチングし、水素末端の SiQD (H-SiQD) を得た。H-SiQD に修飾基を化学修飾することにより最終生成物となる青色に発光する SiQD を合成した。また、青色発光する SiQD の構造と光物性を、フォトルミネッセンス (PL)、PL 量子収率、紫外可視分光測定等により評価した。

もみ殻を原料としたシリコン微粒子とシリコン量子ドットの合成

(広大理¹・広大院先²・広大自然セ³) ○魏 荷芳¹・植田 朋乃可²・大場 唯斗²・王 理²・角田 幸汰²・齋藤 健一^{1,2,3}

Silicon particles and silicon quantum dots synthesized from rice husks (¹*Department of Chemistry, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ³*N-BARD, Hiroshima University*) ○Kaho Uei,¹ Honoka Ueda,² Yuito Oba,² Li Wang,² Kota Sumida,² Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

Quantum Dots (QDs) are luminescent nanocrystals of semiconductor materials. In particular, colloidal QDs with high optical performances have attracted much attention as light sources for optoelectronic devices and biomarkers. Recently, high photoluminescence (PL) quantum yields (e.g., 100%) and narrow PL spectral widths have been achieved in cadmium-based and perovskite QDs. However, heavy-metal-free QDs such as silicon quantum dots (SiQDs) have been significantly desired by considering environmental concerns. In this study, we used rice husks as a raw material for SiQDs. Rice husks involve 20wt% of silica, making their disposal challenging. As a result, Si particles and orange-emitting SiQDs were synthesized from rice husks.

Keywords : Si quantum dots; rice husks; sustainability

量子ドット(QD)は発光する半導体ナノ結晶である。高い光学性能を持つコロイド QD は、光電子デバイスやバイオマーカーの光源として、大きな注目を集めている。最近では、カドミウムベースやペロブスカイト QD で高い発光量子収率(100%)や狭い発光スペクトル幅が達成されている。しかし、環境への懸念より、シリコン量子ドット(SiQD)などの重金属フリーQD が強く求められている。

本研究では、シリコンの原料としてもみ殻に注目し、シリコン微粒子とシリコン量子ドットを合成した。もみ殻は重量で 20%のシリカを含んでいるため、その廃棄にも難航している。具体的には、以下の3つのプロセスでシリコン微粒子と SiQD を合成した。1)もみ殻を燃焼して得たシリカを Mg と酸化還元反応しシリコン微粒子を得た、2)シリコン微粒子を化学エッチングし、表面の酸化膜除去と粒子のナノサイズ化により SiQD を得た、3)得られた SiQD の表面を化学修飾し、発光効率の増加と有機溶媒への分散化を試みた。その結果、オレンジ色発光する SiQD が得られ、また有機溶媒中に安定して分散した。

温度応答ナノ粒子による蛍光の制御

(兵庫県大院工¹・信州大理²) ○柿谷 玲衣¹・浜崎 亜富²・遊佐 真一¹

Control of fluorescence using temperature-responsive nanoparticles (¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, ²Graduate School of Science and Technology, Shinshu University) ○Rei Kakitani,¹ Atom Hamasaki,² Shin-ichi Yusa¹

Thermo-responsive particles were prepared using *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and the crosslinker *N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS) (Figure 1). The thermo-responsive particles swelled in water below the lower critical solution temperature (LCST) with hydrodynamic radius (R_h) = 615 nm and shrank above the LCST with R_h = 143 nm. From percentage transmittance (%*T*) measurements with heating, the temperature at which %*T* began to decrease at 32 °C, indicating that the LCST of the thermo-responsive particles was 32 °C. Perylene was encapsulated in the thermo-responsive particles. Below the LCST, the interior of the particles became hydrophilic, allowing a large amount of water molecules to penetrate inside. As a result, the hydrophobic perylene molecules aggregated, and excimer emission can be observed around 550 nm. Above the LCST, dehydration causes the interior of the particle to become hydrophobic. Consequently, the perylene aggregates dissociated, leading to a decrease in excimer emission intensity and an increase in monomer emission intensity at 444 nm.

Keywords : Nanoparticle; Lower critical solution temperature; Excimer emission

N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) と架橋剤の *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (BIS) を用いて、温度応答性微粒子を作製した (Figure 1)。作製した温度応答性微粒子は、水中で下限臨界溶液温度 (LCST) より低温で、流体力学的半径 (R_h) が 615 nm に膨潤し、LCST より高温で R_h が 143 nm に収縮した。また、温度上昇に対する透過率 (%*T*) の変化から、%*T* が下がり始めた 32 °C を合成した微粒子の LCST と判断した。この温度応答性微粒子に、化学的な修飾をすることなくペリレンを内包した。LCST より低温で、微粒子内部は親水性となり水で膨潤し、微粒子内の疎水性のペリレンは会合し、560 nm にエキシマ発光が観測された。LCST より高温で、微粒子内部が疎水性になり、水を放出するため、疎水性のペリレンの凝集は解離し、エキシマ発光の強度は低下して、444 nm のモノマー発光の強度が相対的に増加した。

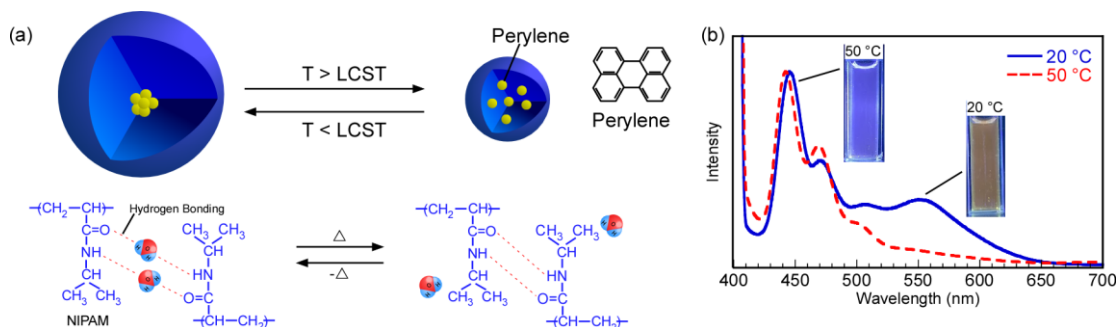


Figure 1. (a) Conceptual illustration of perylene-containing PNIPAM nanoparticles and (b) normalized fluorescence spectra for perylene@PNIPAM nanoparticles in water at 20 °C and 50 °C: Inserts are photographs of the solutions under UV light irradiation.

石鹼の多形形成における含水率の影響

(牛乳石鹼共進社株式会社)○樋口 雄哉・白石 俊太・山本 篤・佐藤 由紀・今西 豊
Yuya Higuchi, Shunta Shiraishi, Atsushi Yamamoto, Yuki Sato, Yutaka Imanishi
COW BRAND SOAP KYOSHINSHA Co., Ltd., Osaka, Japan

Bar soap, primarily composed of fatty acid sodium salts, exhibits various crystal structures depending on the manufacturing process. It has been reported that naturally cooled neat soap contains predominantly the ω -phase. Furthermore, when this ω -phase soap is subjected to shear processing, such as passing through a mesh screen, a crystal transition occurs, resulting in soap predominantly in the β -phase¹⁾. However, under certain conditions, the crystal transition may not progress sufficiently, and the process may halt in a state where domains of both ω and β phases coexist, indicating that shear processing alone is insufficient to achieve a complete crystal transition²⁾. In this study, soap composed of tallow and coconut oil in a ratio of 8:2 was subjected to shear processing with varying water content to investigate the effect of water content on the polymorphic formation of soap. The results revealed that under high water content, shear processing promotes the crystal transition from the ω -phase to the β -phase. Conversely, when the water content is low, the crystal transition does not proceed sufficiently. Furthermore, X-ray diffraction analysis of the soap before shear processing suggested that soap with high water content exists in a gel state, indicating that β -phase crystals are generated as the gel crystallizes under shear conditions.

Keywords: Bar soap, X-ray diffraction, Crystal polymorphs

石鹼は脂肪酸ナトリウム塩を主成分としており、製造方法により様々な結晶構造を示すことが知られている。ニートソープを放冷すると ω 相に富む石鹼が得られる。得られた ω 相の石鹼はメッシュスクリーンなどで剪断処理すると結晶転移が起り、 β 相に富む石鹼が得られると報告されている¹⁾。しかし、条件によっては結晶転移が十分に進まず、 ω 相と β 相のドメインが混在した状態で止まってしまうことがあり、結晶転移の条件が剪断処理だけでは不十分であることがわかっている²⁾。本研究では、牛脂：ヤシ油＝8：2からなる石鹼の含水率を変えて剪断処理を行い、石鹼の多形形成における含水率の影響を調査した。その結果、石鹼の含水率が高い状態では、剪断処理により ω 相から β 相への結晶転移が促進されることがわかった。一方で、含水率が低い場合には結晶転移が十分に進まないことが明らかになった。また、剪断処理前の石鹼をX線回折で確認したところ、含水率が高い石鹼はゲル状態にあると推察され、剪断条件下でゲルが結晶化することで β 型結晶が生成することが示唆された。

- 1) R. H. Ferguson, *et al.*, "THE SOAP PHASES", IND. ENG. CHEM., Vol. 35, No. 9, 1005-1012 (1943).
- 2) Yuya Higuchi, *et al.*, "Investigation of the distribution of crystal polymorphs in milled soap and their effect on the properties using X-ray diffraction and Raman microscopy" Poster presentation at the 34th Congress of the International Federation of Societies of Cosmetic Chemists (IFSCC), Iguazu, Brazil, October 14-17, 2024.

ポリフェノールとの複合体形成を目指したクラウンエーテル誘導体探索

(日工大院工¹・日工大応化²・芝浦工大工³) ○藤本 健¹・武井 直哉²・幡野 明彦³・新倉 謙一^{1,2}

Exploration of Crown Ether Derivatives for Complex Formation with Polyphenols (¹*Graduate School of Environmental Symbiotic System Major, Nippon Institute of Technology*, ²*Department of Applied Chemistry, Faculty of Fundamental Engineering, Nippon Institute of Technology*, ³*Department of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology*) ○Ken Fujimoto,¹ Naoya Takei, Akihiko Hatano,³ Kenichi Niikura^{1,2}

Tannic acid (TA), a type of polyphenol, forms a specific complex with 18-crown 6-ether (18C6) in aqueous solution. This complex is expected to be a candidate for drug delivery carriers, but the efficiency of complex formation between 18C6 and other polyphenols such as epigallocatechin gallate (EGCG) was significantly reduced. EGCG forms a complex with nucleic acids, so it is expected to be a nucleic acid-carrier. Therefore, in this study, we searched for crown ether derivatives that can form complexes with polyphenols other than TA, mainly EGCG. These are also expected to be used as detection molecules for polyphenols. Focusing on 1-aza-18-crown-6-ether (Aza18C6), we investigated the effects of diamines and increased hydrophobicity on complex formation. The interaction with EGCG was confirmed by turbidity in buffer solution. Although Aza18C6 alone did not show any cloudiness, Diaza18C6 and hydrophobized BenzylAza18C6 showed cloudiness when mixed with EGCG. We also present the interactions of other Aza18C6 derivatives with polyphenols.

Keywords : Polyphenol ; Crown ether

ポリフェノールの一種であるタンニン酸 (TA) は、18-クラウン 6-エーテル (18C6) と水溶液中で特異的な複合体を形成する^[1]。この複合体は薬剤輸送キャリアの候補として期待されているが、エピガロカテキンガレート (EGCG) のような他のポリフェノールと 18C6 の複合体形成効率は大きく低下した。EGCG は核酸と複合体を形成することから、核酸輸送体として期待されている^[2]。そこで本研究では EGCG を中心に TA 以外のポリフェノールとの複合体を形成できるクラウンエーテル誘導体の探索を行った。これらの分子はポリフェノールの検出分子としても期待できる。18C6 よりもポリフェノールとの相互作用が強い 1-アザ-18-クラウン 6-エーテル (Aza18C6) に着目し、ジアミン体や疎水化が複合体形成に及ぼす影響を調べた。

EGCG との相互作用の有無は、緩衝溶液中での白濁度を指標として確認した。Aza18C6 単体では白濁は見られなかったが、Aza18C6 にアミノ基を一つ追加した Diaza18C6 や疎水化したベンジル Aza18C6 では、EGCG との混合により白濁が確認された。その他の Aza18C6 の誘導体についても調べたので報告する。

[1] S. Endo, et al., *Chem. Lett.* **2023**, 52, 455

[2] W. Shen, et al., *ACS Cent. Sci.* **2018**, 4, 1330

異なる細孔形状のシリカメソ細孔中のトリステアリンの融解 および結晶化挙動

(国士舘大学大学院工学研究科¹・国士舘大学理工学部²) ○西村 真夏斗¹・名越 篤史¹・仲井優花²

Melting and crystallization behavior of tristearin in silica meso-pores of different pore geometries.

(¹ Graduate School of Engineering, Kokushikan University, ² School of Science and Engineering, Kokushikan University) ○Manato Nishimura,¹ Atsushi Nagoe,¹ Yuka Nakai,²

In general, when liquids are confined in nanometer-sized pores, the pore walls inhibit crystal growth, the melting temperature decreases and the temperature difference between crystallization and melting increases. In this study, we focused on the α -phase of tristearin(TS), in which rod-like molecules are aligned in parallel, and investigated the crystallization and melting behavior in silica pores with different pore geometries by thermal analysis. We used mesoporous silica with one-dimensional cylindrical pores and silica gel with three-dimensional network pores, each with a different pore size.

DSC measurements showed that the melting point of TS in each pore decreased linearly with increasing reciprocal the pore diameter, according to the Gibbs-Thomson equation. To investigate the behavior of crystallization and melting in the pores, precise heat capacity measurements were performed using an adiabatic calorimeter, and it was observed that the heat capacity of the crystals present in the pores was almost the same as that of the α phase of a bulk state, suggesting that ordering of semilattice structure of TS in the α -phase proceeds at low temperature under nano-confinement. While TS confined in silica gel pores showed a large degree of supercooling, TS confined in mesoporous silica showed almost no supercooling, which is understood as a result of the similarity between geometries of the pores and the semi-lattice structure.

Keywords : *Tristearin ; Mesoporous Silica*

一般的にナノメートルサイズのメソ孔に封入された液体の結晶成長は、細孔壁によって抑制され、結晶化と融解温度のヒステリシスが大きくなる。しかし、水の場合、細孔直径が 3nm 以上では他の液体と同様の挙動が見られるが、3nm 以下ではヒステリシスが小さくなることが観察されている。本研究ではトリステアリン (TS) の多形構造に焦点を当て、細孔内の液体を TS に置き換え、形状や細孔径が異なるシリカ細孔に TS を封入した際の熱挙動を調査した。

DSC 測定を行った結果、各細孔中の TS は細孔直径の逆数の増大に直線的に融点が低下し、ギブズ・トムソン式に従った。この細孔内での結晶化および融解の挙動を調べるため、断熱型熱量計を用いて精密な熱容量測定を行ったところ、細孔内に存在する結晶の熱容量がバルクの α 相の熱容量とほぼ同じであり、細孔内でも副格子構造の秩序化が示唆された。シリカゲルでは結晶化・融解ヒステリシスが大きくなり過冷却するようになったが、メソポーラスシリカでは、ほとんど過冷却しないことがわかった。このことは、細孔形状と α 相と副格子構造との親和性から理解される。

平面基板上的脂質ナノ膜の特性解析に関する研究

(阪大院基礎工)○井上 智加良・渡邊 望美・馬越 大・岡本 行広

Study on characterization of lipid nanomembranes on planar substrate (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Chikara Inoue, Nozomi Watanabe, Hiroshi Umakoshi, Yukihiro Okamoto

A Supported Lipid Bilayer (SLB) is an artificial membrane immobilized on a planar substrate. Two-dimensional diffusion realized by the presence of a hydration layer between the lipid membrane and the substrate can reproduce the dynamics of biological membranes. This material can be applied in the study of heterogeneous lipid membranes and their use in sensors. However, there are problems such as the risk of changes in membrane properties due to immobilization on the substrate and the difficulty of analysis due to the small number of molecules.

In this study, we attempted to evaluate the effect of substrate immobilization on lipid membrane properties in comparison with SUV. For this purpose, the viscosity and phase transition temperature of SLB were analyzed using the fluorescence anisotropy of DPH after the spectrofluorometric method for SLB was developed. As a result, the anisotropy of the SLB was higher than that of the SUV in all temperature regions. In addition, the transition temperature of SLB ($T_{m,SLB}$) was approximately 30°C, which was higher than that of the SUV ($T_{m,SUV}=24^{\circ}\text{C}$). These results could be attributed to the higher order inside the membrane due to immobilization on the substrate.

Keywords : supported lipid bilayer, fluorescence, viscosity, phase transition, vesicle fusion

Supported Lipid Bilayer (SLB) は、平面基板上に固定化された人工的な膜であり、脂質分子-基板間の水和層の存在から実現される二次元拡散が、生体膜のダイナミクスを再現可能にする。その応用として、不均一系脂質膜の研究やセンサーへの応用が報告されている¹⁾。しかし、分子数の少なさから解析が容易ではない、基板への固定化により膜物性がベシクルとは異なるおそれがある、という懸念が生じる。

そこで、最初に、SLB 解析のための蛍光分光解析を可能とした。続いて、蛍光分子 DPH を使用した蛍光異方性測定により SLB の粘性や相転移温度を解析し、small unilamellar vesicle (SUV) のそれら特性との比較を行った。その結果、異方性は SUV と比較し、すべての温度領域で高い値を示した (Fig.1)。また、相転移温度 ($T_{m,SLB}$) は 30°C 付近であり、SUV ($T_{m,SUV}=24^{\circ}\text{C}$) と比較し、高い値を示した。これらの結果は基板への固定化により脂質膜が平面化し、秩序性が向上したことに起因すると思われる。

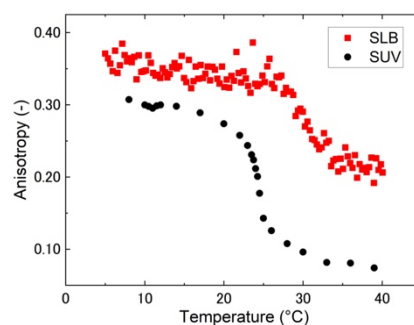


Fig.1 Temperature-dependent changes in fluorescence anisotropy of SLB (Red square plots) and SUV (Black circle plots).

1) The application of SLBs to biosensors has been reported. A. Görner, A. K. Marel, Biosensors. **2024**, 14(6), 270.

ペロブスカイトナノ結晶とペリレンビスイミド誘導体からなる共集合構造の構築

(関西学院大生命環境) ○吉田 英莉花・久保 直輝・山口 哲生・増尾 貞弘
Construction of Coaggregation Structure Using a Perovskite Nanocrystal and a Perylene Bisimide Derivative (*Sch. of Bio. and Environ. Sci. Kwansei Gakuin Univ.*) ○Erika Yoshida, Naoki Kubo, Tetsuo Yamaguchi, Sadahiro Masuo

Semiconductor nanocrystals (NC) exhibit outstanding photoluminescence (PL) properties such as high PL quantum yield. Coaggregation structures combining the NC and photo functional organic dyes are expected to develop new functions through the interaction between the NC and dye ¹⁾. However, it is difficult to construct an ordered coaggregation structure because mixing NC with organic dyes easily induces phase separation. In this work, we attempted to construct an ordered coaggregation structure composed of the CsPbBr₃ perovskite nanocrystals (NC, Fig. 1a) and a perylene bisimide derivative having pyridyl groups as adsorption moieties to the NC (**PBI_{py}**, Fig. 1b) by using **PBI_{py}** aggregate as a template. Transmission electron microscopic observation confirmed the formation of **PBI_{py}** aggregates in low-polarity solvents. Upon mixing the **PBI_{py}** aggregates and the NC, a coaggregation structure which having adsorbed NC along the **PBI_{py}** aggregates was constructed.

Keywords : Perovskite Nanocrystals; Perylene Bisimide; Molecular Assembly; Quantum Dot; Self-Assembly

優れた発光特性を示す半導体ナノ結晶 (NC) と光機能性有機色素を組み合わせた共集合構造では、両者の相互作用による新たな機能の発現が期待される ¹⁾。しかし、両者を混合すると相分離を起こすため、秩序だった共集合構造の構築は困難である。本研究では、CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶 (NC, Fig. 1a) への吸着基となるピリジル基を導入したペリレンビスイミド誘導体 (**PBI_{py}**, Fig. 1b) を合成し、この集合体を鋳型として用いることで、NC との秩序だった共集合構造の構築を試みた。透過型電子顕微鏡観察より、低極性溶媒中における **PBI_{py}** 集合体の形成を確認した。さらに、**PBI_{py}** 集合体と NC の混合により、**PBI_{py}** 集合体に沿って NC が吸着した共集合構造が形成されたので、その詳細について報告する。

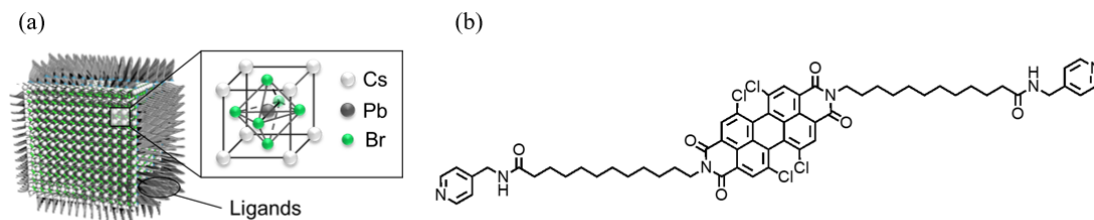


Fig. 1 Chemical structures of NC (a) and **PBI_{py}** (b).

- 1) M. Yamauchi, S. Yamamoto, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 6473-6479.

リゾリン脂質を用いた脂質二重膜構造(バイセル)制御に関する研究

(北里大学 薬学部¹、株式会社 マンダム²) ○桐山 七美¹、宮西 真由子¹、森 俊裕^{1,2}、吉田 克典¹

The control of lipid bilayer structure ‘Bicelles’ using Lysophospholipids

(¹ Kitasato University, School of Pharmacy, ² Mandom Corporation) ○Nanami Kiriyama¹, Mayuko Miyanishi¹, Toshihiro Mori^{1,2}, Katsunori Yoshida¹

Bicelles, nanodisc structures formed from phospholipids, possess lipid bilayer structures and are gaining attention as a novel drug delivery system technology with potential applications in pharmaceuticals and cosmetics. This study aims to obtain bicelles which can control the transdermal permeability of drugs. Phospholipids (PC) with two saturated acyl chains and lysophospholipids (LPC) with a single acyl chain were used as lipid components to examine the structural control of the molecular assemblies. The physical properties of samples prepared at various ratios were summarized in a phase diagram to predict the regions for stable structure formation. Morphological observations were conducted using transmission electron microscopy (TEM). Additionally, the structural characteristics were evaluated using dynamic light scattering (DLS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. As a result, characteristic morphological changes were observed when varying the amount of LPC added to 1 wt% PC. In particular, the addition of 2.5 wt% LPC resulted in the formation of stable bicelles (Fig.1). Furthermore, ³¹P NMR measurements revealed unique peak shapes corresponding to the molecular assemblies formed (Fig.2). These findings suggest that LPC, which forms micelles independently, promotes the formation of disk-shaped bicelles when coexisting with PC at specific ratios.

Keywords: Molecular Assembly, Lipid Bilayer Membrane, Bicelle

リン脂質から形成されるナノディスク構造体である「バイセル」は、脂質二重膜構造を有し、医薬品や化粧品への応用が期待される新たな DDS 技術として注目されている。本研究では、薬剤の経皮浸透性の制御を可能とするバイセル分子集合体獲得を目的とし、脂質成分として 2 本の飽和アシル基を持つリン脂質(PC)と 1 本のアシル基を持つリゾリン脂質(LPC)を用い、分子集合体の構造制御を検討した。種々の比率で調製したサンプルの性状を相図にまとめ、安定な構造体の生成領域を予測し、透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察を実施した。また、動的光散乱(DLS)、核磁気共鳴(NMR)等の手法を用い、それらの構造特性を確認した。その結果、PC 1wt%に対して LPC の添加量を変化させた際に特徴的な形態変化が確認され、特に LPC 2.5wt%添加系では、安定なバイセルの形成が確認された (Fig. 1)。また、³¹P NMR 測定結果から、形成する分子集合体に対応した特有のピーク形状を示すことが確認された (Fig. 2)。今回の検討結果から、単体でミセルを形成する LPC は特定の比率で PC と共存することで、ディスク状のバイセル形成を促すことが示唆された。

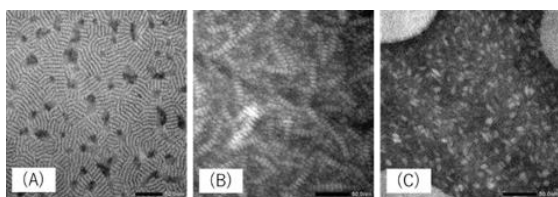


Fig.1 PC 1wt%+LPC の TEM 画像
(A)LPC 1wt% (B)LPC 2.5wt% (C)LPC 5wt%

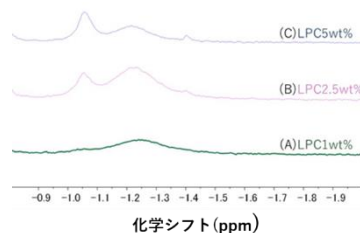


Fig.2 PC 1wt%+LPC の ³¹P NMR 測定

部分フッ素化および非フッ素化リン脂質の二成分混合二分子膜に見られた興味深い相挙動

(群馬大院理工¹・産総研²・群馬大未来先端³・群馬大食健康セ⁴) ○下赤 卓史¹・小島 大幹¹・中川原 亜依¹・高橋 浩¹・高木 俊之²・網井 秀樹¹・園山 正史^{1,3,4}
Phase Behavior of Binary Bilayer Membranes of Partially Fluorinated and Non-fluorinated Phosphatidylcholines (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²AIST, ³Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR), Gunma University Center for Food Science and Wellness (GUCFW)) ○Takafumi Shimoaka,¹ Daiki Kojima,¹ Ai Nakagawara,¹ Hiroshi Takahashi,¹ Toshiyuki Takagi,² Hideki Amii,¹ Masashi Sonoyama^{1,3,4}

In recent years, a variety of phosphatidylcholines (PCs) with partially fluorinated hydrophobic chains have been developed, and as a result of comprehensive studies of the membrane properties, the relationship between the properties and their chemical structure is becoming clear. In the present study, calorimetric measurements revealed that one of the developed PCs exhibits interesting phase behavior by mixing with a non-fluorinated PC with the same length of hydrophobic chains, and the molecular mechanism was discussed in terms of two-dimensional aggregation structural information of the perfluoroalkyl and alkyl chains revealed by X-ray diffraction technique.

Keywords : PFAS; Perfluoroalkyl chain; Vesicle / Liposome; differential scanning calorimetry (DSC); X-ray diffraction (XRD)

我々はこれまで、疎水鎖末端を部分フッ素化した新規リン脂質の開発に取り組み、疎水鎖の全長や導入するパーフルオロアルキル (R_F , C_nF_{2n+1}) 鎖の長さを変えた様々な脂質群の合成、およびこれらの二分子膜の膜物性評価を行ってきた¹⁾。この他、非フッ素系の脂質との混合二分子膜も対象としており、熱測定によって得た相図と X 線回折実験によって得た分子集合構造の情報をあわせることで、脂質の混和性、さらには混和性と大きく関わる脂質分子間の相互作用を読み解く研究も行っている²⁾。本研究では、自発的集合性を有する長さの R_F 鎖³⁾をもつ部分フッ素化リン脂質と、その脂質と疎水鎖の全長が同じである非フッ素化リン脂質 ($n=0$) の二成分系について混合二分子膜の相挙動を調べた。

二種類の脂質の混合比を変えて作製した懸濁液の示差走査熱量測定を行った結果、フッ素化リン脂質のモル分率 X_F が 0.125~0.750 という幅広い濃度領域で、混合していない脂質 ($X_F=0$ および 1) には現れない新たな相転移が観測された。広角 X 線回折実験を行った結果、常温では二種類の脂質が比較的混合しているが、新しく現れた相転移点を超えると R_F 鎖の自発的な集合が駆動力となって二種の脂質が分離することがわかった。講演では、こういった興味深い相挙動が起こるメカニズムを脂質分子間の相互作用に注目して議論する。

1) 例えば K. Morita et al., *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1105.

2) H. Takahashi et al., *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 559, 107.

3) T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, 17, 903.

Liquid Crystalline Properties and Gelation Ability of 4-Alkoxycinnamate with a Fluoroalkyl Group

(¹Faculty of Engineering, Yamaguchi University, ²Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ³Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

○Yudai Tahara¹, Kotaro Kanetada², Yuki Morita³, Hiroaki Okamoto²

Keywords: Synthesis; Fluoroalkyl Group; Cinnamate Derivative; Thermotropic Liquid Crystal; Low Molecular Gelators

In our previous works¹, it was found that some low molecular weight compounds having fluoroalkyl groups can gelate various organic solvents. However, the effect of molecular structures on liquid crystalline and gelation properties is not elucidated.

In this work, 4-alkoxycinnamate with a fluoroalkyl group were synthesized and their liquid crystalline properties and gelation properties were evaluated.

Figure 2 shows an image of compound **1-8** in a bulk state under polarized microscopy. It formed a typical focal conic fan texture at 110 °C on a cooling process, so the liquid crystal phase can assign to be a smectic A phase.

Critical gel concentrations of compounds **1-n**, which is the results of gelation tests, are shown in Table 1. When its value is smaller, it can be said that it behaves better gelator since it can gelate the solvents with smaller addition. Compounds **1-10** were able to gelate some polar solvents such as ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate at additions of 5% or less whereas compounds **1-8** and **1-9** did not form gels. It is suggested that the gelation with compounds **1-n** may need a large hydrophobic interaction.

In this presentation, the effect of elongation of the terminal alkyl chain of compounds **1-n** on the liquid crystalline properties and thermodynamic behavior of gelation in organic solvents will be reported.

1) T. Yoshida *et al*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, 647, 299.

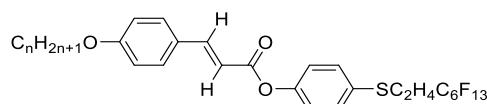


Figure 1. Chemical structures of compounds **1-n** (n=8, 9, 10).

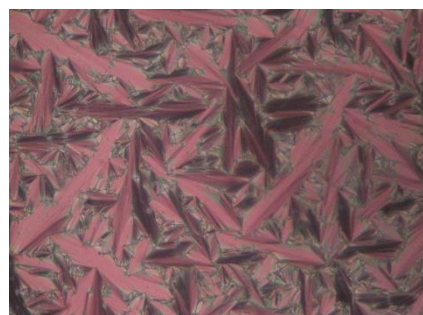


Figure 2. A image of compound **1-8** at 110 °C under polarized microscopy.

Table 1. Critical gel concentration in each solvent.

Solvent	Concentration(wt%)		
	1-8	1-9	1-10
PC	P(5.0)	S(5.0)	G(5.0)
GBL	P(5.0)	S(5.0)	G(5.0)
Acetonitrile	P(5.0)	S(5.0)	G(4.0)
DMSO	P(5.0)	S(5.0)	G(4.0)
Ethanol	P(5.0)	S(5.0)	G(3.0)
1-Octanol	P(5.0)	S(5.0)	G(2.0)
Toluene	S(5.0)	P(5.0)	S(5.0)
n-Octane	P(5.0)	P(5.0)	P(5.0)

G, S and P are gel, sol, precipitate states respectively.

Synthesis and Gelation Ability of Fluoroalkyl Benzoate with Coumarin Skeleton

(¹*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, ²*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, ³*Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)

○Reira Okabayashi,¹ Yoshiki Oku,² Kenta Matsumoto,² Yuki Morita,³ Hiroaki Okamoto²

Keywords: Synthesis; Coumarin Derivative; Fluoroalkyl Groups; Low Molecular Weight Gelators; Physical Gel

In our previous work¹⁾, it has been found that some fluorine and/or coumarin-containing benzoates can gelate several organic solvents by heating and dissolving then cooling. While correlation between the molecular structures and gelation ability is not elucidated.

In this work, a semi-perfluoroalkyl benzoate and a 4-(semi-perfluoroalkylthio)phenyl carboxylate (Figure 1, compounds **1** and **2**) containing coumarin skeleton were synthesized and their mesomorphic and gelation properties were evaluated.

The image of compound **1** in bulk state under a polarized optical microscope (POM) observation is shown in Figure 2. It formed a typical focal conic fan texture under a homogeneous alignment and a schlieren texture under a homeotropic alignment on a cooling process. The mesophase can assign to be a monotropic smectic C (SmC) phase. On the other hand, compound **2** is non-mesogenic¹⁾.

Critical gel concentration of compounds **1** and **2**, which is one of the results of gelation tests, are shown in Table 1. compound **1** was able to gelate 1-octanol in added amount of 4wt% whereas compound **2** was able to gelate propylene carbonate (PC), and γ -butyrolactone (GBL) in added amount of 4wt%.

In this presentation, effect of the different functional group which is connected between phenylene and semi-perfluoroalkyl groups on the mesomorphic and gelation properties will be discussed.

1) B-P. Cao *et al*, *Liquid Crystals* **2023**, 50, 1162

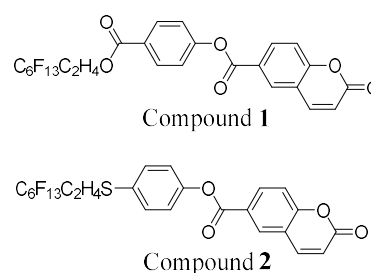


Figure 1. Chemical structure of compounds **1** and **2**.

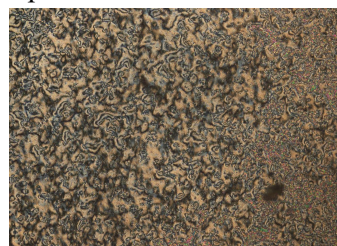


Figure 2. POM images of compound **1** at 126°C.

Table 1. Critical gel concentration.

Solvents	Compounds (Concentration, wt%)	
	1	2
1-Octanol	G (4.0)	P (5.0)
PC	S (5.0)	G (4.0)
GBL	S (5.0)	G (4.0)

G = Gel, S = Sol, P = Precipitate

PC = Propylene carbonate,

GBL = γ -Butyrolactone

Synthesis, Liquid Crystalline Properties and Gelation Ability of Organogels Formed by Tricyclic Diesters Compounds with Coumarin Skeleton

(¹*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, ²*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, ³*Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)

○ Hiromu Haruki,¹ Yui Endo,² Yuri Hatsuda,² Kenta Matsumoto,² Yuki Morita,³ Hiroaki Okamoto²

Keywords: Low Molecular Weight Gelators; Coumarin Derivatives; Thermotropic Liquid Crystal; Synthesis; Physical Gels

In our previous work, it has been found that some thermotropic liquid crystal compounds with coumarin skeleton at a terminal position can form physical gel with several organic solvents. However, correlation between molecular structures and gelation properties is not elucidated.

In this work, tricyclic diesters compounds with coumarin skeleton with different lengths of the terminal alkyl chain (Figure 1, Compounds **1-n**) were synthesized and their mesomorphic properties and gelation ability were evaluated.

Figure 2 shows the images of compound **1-6** in a bulk state under polarized microscopy. It formed a Schlieren texture at 241 °C on a cooling process, so it can assign to be a nematic (N) phase. On the other hand, compound **1-12** formed a fan texture at 227 °C on a cooling process, so it can assign to be a smectic A (SmA) phase. Figure 3 shows $T_{\text{gel-sol}}$ of propylene carbonate (PC) gels. The $T_{\text{gel-sol}}$ increased with the elongation of the terminal alkyl chain. It is thought that large hydrophobic interaction improves thermal stability of the gel.

In this presentation, effects of elongation of the terminal alkyl chain on liquid crystalline properties and gelation ability will be reported.

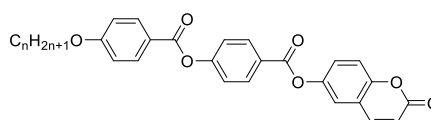


Figure 1. Chemical structures of compounds **1-n** ($n = 6, 8, 10, 12$)

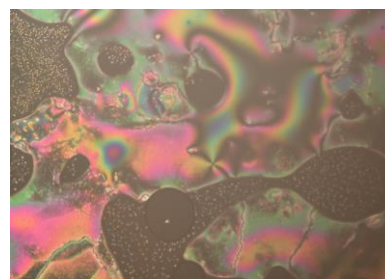


Figure 2. A POM image of compound **1-6** at 241 °C.

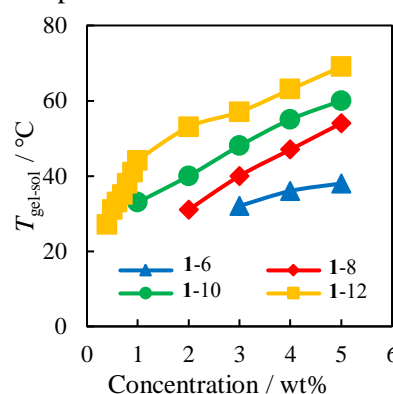


Figure 3. Gel-sol transition temperatures of PC gels.

1) Y. Endo, *et al.*, *Chem. Lett.* **2024**, 52, 337.

双性イオン構造を有する両親媒性ブロックコポリマーを用いたポリマーソームの調製と DDS キャリアへの展開

(¹関西大化学生命工, ²関西大 ORDIST) ○稲葉 頼世¹, 宮田 隆志^{1,2}, 河村 暁文^{1,2}

Preparation of polymersome using amphiphilic block copolymer with zwitterionic polymer for DDS carrier

(¹Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, and ²ORDIST, Kansai University, akifumi@kansai-u.ac.jp) ○Raisei Inaba¹, Takashi Miyata^{1,2}, Akifumi Kawamura^{1,2*}

Polymersomes were prepared by a hydration method using amphiphilic poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)-*b*-poly(butyl methacrylate) (PMPC-*b*-PBMA) as the surfactant. The resulting PMPC-*b*-PBMA polymersomes were colloiddally stable and had a diameter of approximately 120 nm. PMPC-*b*-PBMA polymersomes were also prepared using the inverted emulsion method as follows: a water-in-oil (W/O) emulsion was formed in a water-toluene two-phase system in the presence of PMPC-*b*-PBMA. The W/O emulsion was added to a water-toluene two-phase system containing PMPC-*b*-PBMA, followed by centrifugation to obtain polymersomes. The resulting polymersomes were colloiddally stable and had a diameter of approximately 130 nm. The polymersome-like structure was confirmed by transmission electron microscopy (TEM). The encapsulation efficiency of fluorescein-conjugated dextran into polymersomes prepared using the inverted emulsion method was 57 times higher than that of polymersomes prepared using the hydration method.

Keywords: *Polymersome; Inverted emulsion method; W/O emulsion; Amphiphilic block copolymer; Zwitterionic polymer*

形状安定性や内封物の保持安定性に優れた刺激応答性ポリマーソームは、多岐にわたる応用展開が期待されている。一般に、ポリマーソームは水和法によって調製されるが、薬物封入率が低いことが課題である。そこで本研究では、PMPC と PBMA とからなる両親媒性ブロックコポリマーを合成し、これを用いて物質封入率の高い W/O エマルションを経由したベシクル調製法である *inverted emulsion* 法によるポリマーソームの調製を試みた。

Inverted emulsion 法によって調製されたポリマーソームは凝集せず水中で安定に分散した。動的光散乱測定によりポリマーソームの粒径は約 130 nm であることがわかった。Fig. 1 には、*inverted emulsion* 法によって調製されたポリマーソームの透過型電子顕微鏡画像を示した。図より、粒径が約 110 nm のベシクル様構造体が多数形成していることがわかった。フルオレセイン修飾デキストランをポリマーソームへ封入したところ、*inverted emulsion* 法によるポリマーソームへのモデル薬物封入率は水和法のそれと比較して 57 倍であることがわかった。

本手法により調製されたポリマーソームは高い薬物封入率を実現することが期待できる。

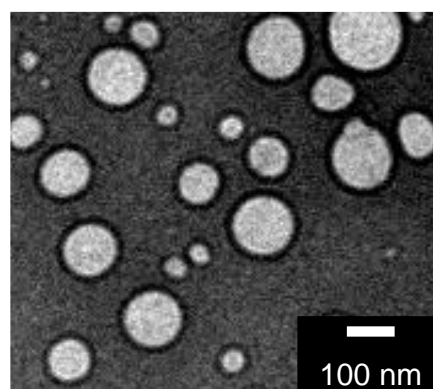


Fig. 1. TEM image of PMPC-*b*-PBMA polymersomes prepared by the inverted emulsion method.

ポリアクリル酸添加による水中での分散性を有する ZIF-L 粒子の調製

(沼津高専¹⁾ 村田 早紀¹・吉永 夢乃¹・○山根 説子¹

Preparation of aqueous dispersible ZIF-L particle via polyacrylic acid addition (¹*National Institute of Technology (KOSEN), Numazu College*) Saki Murata,¹ Yumeno Yoshinaga,¹ ○Setsuko Yamane¹

Zeolite imidazolate framework-L (ZIF-L) is one of the metal-organic frameworks and is expected to be a drug carrier for biomedical applications. To use ZIF-L as a drug carrier, it is important to prepare ZIF-L in nano to submicron sizes with aqueous colloidal dispersibility. In this study, we succeeded in preparing aqueous colloidal dispersive ZIF-L in nano to submicron sizes by hybrid formation of ZIF-L with polyacrylic acid (PAA). By stirring an aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2-methylimidazole as organic ligand, and PAA at 25°C for 24 hours, followed by removal of impurities, freeze-drying, and redispersion in water, relatively monodisperse particles with sizes ranging from 80 to 120 nm were confirmed. The formation of ZIF-L was verified by powder X-ray diffraction. In contrast, without the addition of PAA, ZIF-L precipitates were observed. The addition of PAA enabled the preparation of ZIF-L with colloidal dispersibility in the nano-to-submicron size range.

Keywords : ZIF-L; ZIF; PCP; MOF; polyacrylic acid

ゼオライト様イミダゾレート構造体-L (ZIF-L)は亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾール(MIm)の有機配位子から形成される平板状の金属-有機構造体であり、 $9.4 \times 7.0 \times 5.3 \text{ \AA}$ の大きさの空隙を有し¹⁾ 酸性条件下で溶解するため、pH 応答性の薬物輸送担体への応用が期待されている。そのためには、ナノ～サブミクロンサイズの ZIF-L の調製と水中でのコロイド分散性付与が必要である。そこで本研究では ZIF-L を生成させる際にポリアクリル酸ナトリウム(PAANA)を添加し、水中でのコロイド分散性を示すナノ～サブミクロンサイズの ZIF-L 粒子を調製した。モル比 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{MIm} : \text{PAANA}$ (PAA ユニット換算) = 1 : 8 : 100 で水中で 25°C 下で 24 時間攪拌し、限外ろ過し不純物を除去し、凍結乾燥して再度に水に分散したところ、粒径 80～120 nm、多分散指数 0.11～0.25 の比較的単分散な粒子を動的光散乱法より確認した。粉末 X 線回折から ZIF-L であることを確認した。一方、上記の条件で PAANA を添加しない場合には ZIF-L の沈殿物が生じた。以上より、PAANA 添加によりナノ～サブミクロンサイズのコロイド分散性を有する ZIF-L を調製することができた。

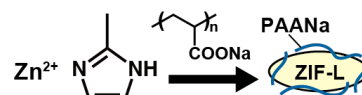


Figure 1 Schematic diagram of preparation of ZIF-L / PAANA.

1) A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO_2 adsorption. R. Chen, J. Yao, Q. Gu, S. Smeets, C. Baerlocher, H. Gu, D. Zhu, W. Morris, O. M. Yaghi and H. Wang, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9500.

Effects on Gelation Properties by Mixing Mesogenic Gelators and Non-Mesogenic Glators Containing a Fluoroalkyl Chain

(¹Faculty of Engineering, Yamaguchi University, ²Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ³Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

○Shintaro Abe¹, Yuta Kaneshige², Kenta Matsumoto², Yuki Morita³, Hiroaki Okamoto²

Keywords: Fluoroalkyl Group; Thermotropic Liquid Crystal; Low-molecular Weight Gelator; Gelation Properties; Thermal Properties

In our previous works¹, it was found that some low molecular weight compounds having fluoroalkyl groups at terminal position can gelate several organic solvents and some of them have mesogenic. While the correlation between mesogenic and gelation properties is not elucidated.

In this work, compound **1**, which shows mesogenic, and compound **2** (Figure. 1), which does not show mesogenic were mixed at arbitrary molar ratios and the properties of the gels were evaluated. Compound **1** shows enantiotropic smectic A (S_{mA}) phase, where the S_{mA} -Isotropic phase transition temperature is 95°C. On the other hand, the melting point of compound **2** is 112-113°C.

Figure 2 shows phase transition temperatures of the mixture for compounds **1** and **2** at several concentration and gel-sol transition temperatures ($T_{gel-sol}$) of 5wt% propylene carbonate (PC) gels. Mixtures for compounds **1** and **2** were non-mesogenic due to a high melting point. Melting points is decreased with increasing concentration of compound **1** whereas $T_{gel-sol}$ of 5wt% PC gels were approximately same.

In this presentation, effect of molar ratio on rheological properties of 5wt% PC gel will be reported.

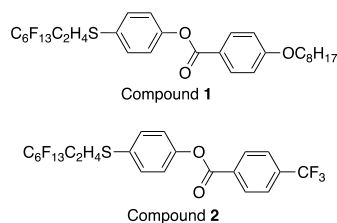


Figure 1. Chemical structures of compounds **1** and **2**.

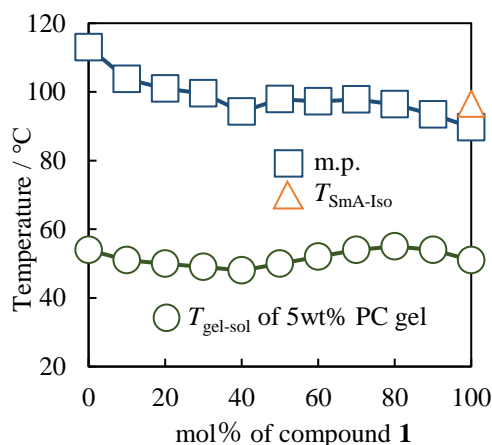


Figure 2. Binary phase diagram in the mixture for compound **1** and **2** in a bulk state and 5wt% propylene carbonate (PC) gel.

1) T. Yoshida *et al*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, 647, 299.

タンニン酸配合によるコアセルベートの物質取り込み能評価

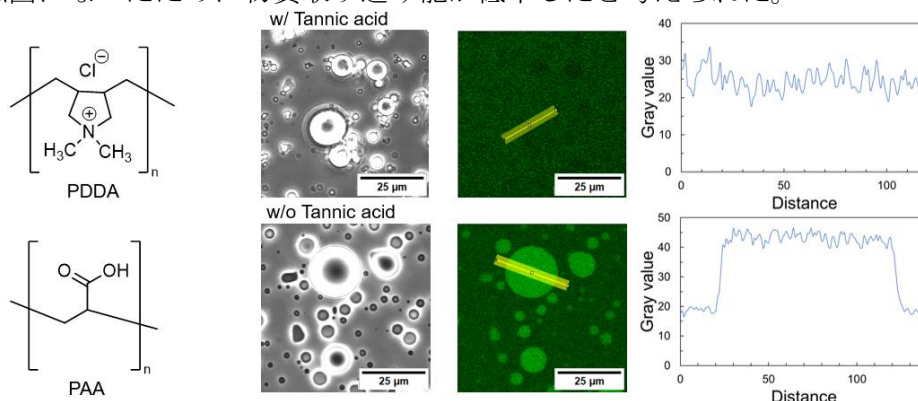
(慶大理工¹) ○稲本 菜奈美¹・久保島 健太¹・朝倉 浩一¹・伴野 太祐¹

Investigations on Uptake Ability of Substances in Coacervates by Mixing Tannic Acid
(¹*Fuculty of Science and Technology, Keio University*) ○ Nanami Inamoto,¹ Kenta Kuboshima,¹ Kouichi Asakura,¹ Taisuke Banno¹

Coacervates formed by liquid-liquid phase separation in aqueous solutions have attracted attention as functional materials in the industrial fields of cosmetics and toiletry due to their ability to efficiently uptake and release various compounds. Here, the incorporation of tannic acid, a natural product, into coacervates composed of poly(diallyl dimethylammonium chloride) (PDDA) and poly(acrylic acid) (PAA) was investigated to control the uptake ability of substances. Coacervates were reproducibly formed under basic conditions with excess PDDA. When tannic acid was added, calcein was hardly incorporated into the coacervates. On the other hand, calcein was readily taken up into the coacervates in the absence of tannic acid. No significant difference in zeta potential was observed by the presence and absence of tannic acid. We therefore deduced that tannic acid was incorporated into the coacervates, resulting in a more rigid network structure between the polymer chains and thereby reducing the substance uptake ability.

Keywords : Coacervates; Tannic Acid; Poly(Diallyl Dimethylammonium Chloride); Poly(Acrylic Acid); Intermolecular Interaction

水溶液中での液液相分離により生じるコアセルベートは、種々の化合物を容易に取り込み、放出可能であるために化粧品やトイレタリー分野における機能性材料として注目されている。しかし、コアセルベートは一般に構造安定性に課題があり、また、化合物の取り込みおよび放出挙動の制御の点でも改善が求められている。本研究では、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド) (PDDA) およびポリアクリル酸 (PAA) からなるコアセルベートに天然物であるタンニン酸を配合することで物質取り込み能の制御を図った。塩基性水溶液中で PDDA/PAA の仕込み比を変えたところ、PDDA が過剰な条件でコアセルベートは再現性良く形成した。そこにタンニン酸を添加すると、コアセルベートにカルセインが取り込まれにくくなった一方、非存在下では容易に取り込まれた。タンニン酸の有無によるゼータ電位に顕著な違いは認められなかったことから、タンニン酸はコアセルベート内に取り込まれて、高分子鎖間の網目構造がより強固になったために物質取り込み能が低下したと考えられた。



フマル酸誘導体を含むリポソームの pH および金属イオン種 応答性

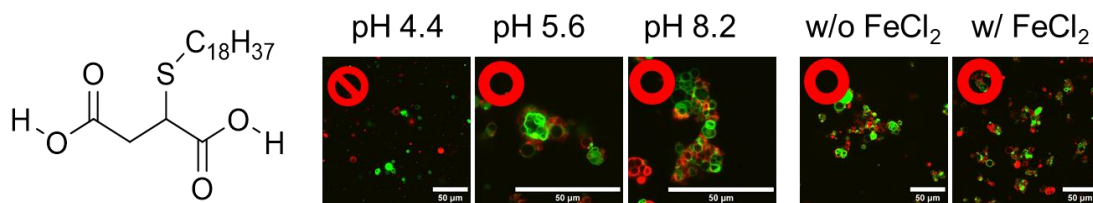
(慶大理工¹・ワミレスホリスティックビューティー研究所²) ○宇野 智博¹・
小島 知也¹・岡山 杏由美²・白谷 俊史²・朝倉 浩一¹・伴野 太祐¹

Responsivity of fumaric acid derivative-containing liposomes to pH and metal ion species
(¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Wamiles Holistic Beauty Research Center) ○Tomohiro Uno,¹ Tomoya Kojima,¹ Ayumi Okayama,² Toshifumi Shiroya,² Kouichi Asakura,¹ Taisuke Banno¹

The technology that creates artificial tissues by assembling many artificial cells triggered by slight environmental changes is expected to contribute to the development of injectable materials and regenerative medical materials. We have previously reported that liposome-type artificial tissues were formed by salt bridges consisting of ionic and hydrogen bonds under specific conditions when fatty acids or aliphatic amines were added to liposomes. Here, the effect of divalent carboxylic acid derivatives with a thioalkyl group on the formation of artificial tissues was investigated depending on pH and metal ion species. We observed that the tissues formed under a pH range from 5.6 to 8.2. It was also found that the liposome-type artificial tissue at pH 8.2 was stable to metal ion species, Ca^{2+} , Mg^{2+} or Fe^{2+} , with no destruction.

Keywords : Liposome; Prototissue; pH; Metal Ion; Intermolecular Interaction

環境のわずかな変化により人工細胞が多数寄せ集まった人工組織を形成する技術は、インジェクタブル材料や再生医療用材料の開発に貢献できると期待される。我々はこれまでに、脂肪酸あるいは脂肪族アミンを含むリポソーム分散液を混合すると、特定の条件でイオン結合と水素結合を合わせた塩橋によりリポソーム型人工組織が形成することを報告した¹⁾。本研究では、フマル酸にチオアルキル基を導入した二価カルボン酸 (SF) とヘキサデシルアミン (HA) を POPC からなるリポソームに配合し、pH および金属イオン種による人工組織の形成について検討を行った。その結果、5.6~8.2 の pH 条件で組織が形成することを見出した。いずれの pH 条件でも SF を含むベシクルのゼータ電位は負、HA を含むものは正であったことから、両者の間に働く塩橋による組織の形成が示唆された。また、pH 8.2 におけるリポソーム型人工組織は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} もしくは Fe^{2+} を添加しても崩壊することはなく、金属イオン種に対して安定であることが観察された。



1) T. Kojima, Y. Noguchi, K. Terasaka, K. Asakura, T. Banno, *Small* **2024**, 20, 2311255.

ドデシル硫酸ナトリウム / ポリエチレングリコール混合系における泡沫特性

(東理大工) ○斎藤 雄星・近藤 行成・矢田 詩歩

Foam Characteristics in Mixed Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Polyethylene Glycol (*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Yusei Saito, Yukishige Kondo, Shiho Yada

Foam in surfactants and polymer mixtures is used in personal care products such as facial cleansers and shampoos. Foam properties, formed by sodium dodecyl sulfate and polyethylene glycol mixtures, were investigated. In examining foam characteristics, the effects of average molecular weight of PEG and PEG concentration were evaluated. Foam stability was investigated by evaluating foam height in mixtures of SDS and PEG using a dynamic foam analyzer. Foam stability was higher in the mixture of PEG 600, 4000, and 20000 than in the SDS alone system. On the other hand, when PEG200000 was mixed in the system, the foam stability was lower than that of SDS alone.

Keywords : Sodium Dodecyl Sulfate; Polyethylene Glycol; Mixture System; Surface Tension; Foam Characteristics

界面活性剤と高分子の混合系は化粧品や食品の分野で応用されており、特にこれらの混合系が形成する泡は洗顔料やシャンプーなどのパーソナルケア製品に使用されている。界面活性剤と高分子は相互作用して複合体を形成することが知られており^{1,2)}、これらの混合系は単独系と比べて異なる泡沫特性を示す。しかし、泡沫特性と混合比や高分子の分子量、分子構造との関係はいまだ不明な点が多い。そこで本研究では、代表的なアニオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) とポリエチレングリコール (PEG) の混合系における泡沫特性を PEG の平均分子量や濃度を変えて調べた。

動的フォームアナライザ測定より、SDS (10 mmol dm^{-3}) / PEG (1.0, 0.10, 0.010 w/v%) 混合系における泡沫の高さの経時変化を求めた。PEG の平均分子量 M_w は 600, 4000, 20000, 2000000 g mol^{-1} とした。SDS / PEG (10 mmol dm^{-3} / 0.010 w/v%) 混合系における泡沫の高さと時間の関係を Fig. 1 に示す。SDS / PEG ($M_w = 600, 4000, 20000$) 混合系の泡沫安定性は、SDS 単独系に比べて向上した。一方、SDS / PEG ($M_w = 2000000$) 混合系の泡沫安定性は単独系と比べて低下した。また、SDS / PEG ($M_w = 600$) 混合系を除き、PEG 濃度の増加に伴い泡沫安定性は低下した。以上より、SDS / PEG ($M_w = 600$) 混合系は混合比に関係なく優れた泡沫安定性を示すことが明らかとなった。当日は、これらのメカニズムについて、表面張力や粘度などの結果と合わせて議論する。

- 1) J. Dey *et al.*, *RSC Adv.* **2015**, 5, 747441–74752.,
- 2) P. Dutta *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 15–21.

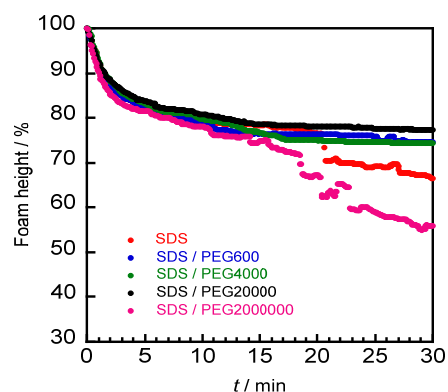


Fig.1 Relationship between foam height and time for SDS / PEG mixture.

分子集合体を利用した量子ドットの一次元配列構造の構築とエネルギー移動の評価

(関西学院大院理工¹・関西学院大生命環境²) ○友永 愛¹・久保 直輝¹・山口 哲生²・増尾 貞弘²

Constructing One-Dimensional Arrangement of Quantum Dots Using Molecular Assemblies and Evaluation of Energy Transfer in the Arrangement (¹*Grad. Sch. of Sci. and Technol.*, ²*Sch. of Bio. and Environ. Sci., Kwansei Gakuin Univ.*) ○Megumi Tomonaga¹, Naoki Kubo¹, Tetsuo Yamaguchi², Sadahiro Masuo²

Quantum dot (QD) aggregates can show novel photophysical properties derived from the aggregated structures, such as long-range exciton diffusion. Previously, our research group succeeded in observing energy transfer between QDs in one-dimensional (1D) arrangement of QDs (Chol-QD) formed by using 1D aggregates of a cholesterol derivative (Chol, Fig. 1a)¹⁾. However, the energy transfer was evaluated in solution, in which their photoluminescence (PL) behavior was averaged. In this work, we evaluated the PL behavior of isolated Chol-QD using the single molecule spectroscopy technique. Transmission electron microscopic observation revealed that the QDs arranged along the 1D aggregates of Chol (Fig. 1b). Furthermore, PL decay curves revealed that isolated Chol-QD showed a shorter PL lifetime than that of dispersed QDs, suggesting the energy transfer between QDs (Fig. 1c).

Keywords : *Quantum Dot; Self-Assembly; Molecular Assembly; Energy Transfer*

集合した量子ドット(QD)は、励起子の長距離拡散など集合構造に由来した新たな光機能の発現が期待される。当研究室では、コレステロール誘導体(Chol, Fig. 1a)の一次元集合体を利用し、QD 一次元配列構造(Chol-QD)の構築、および QD 間エネルギー移動の観測に成功した¹⁾。しかし、これらは溶液中で平均化された発光挙動を評価したものである。そこで本研究では、顕微分光測定を用い、Chol-QD の一本鎖レベルでの発光挙動について評価した。透過型電子顕微鏡観察により、QD の一次元配列構造の形成を確認した(Fig. 1b)。さらに、単一 Chol-QD の発光減衰曲線により、QD 間エネルギー移動に起因した QD の発光寿命の短寿命化が観測された(Fig. 1c)ので、その詳細を報告する。

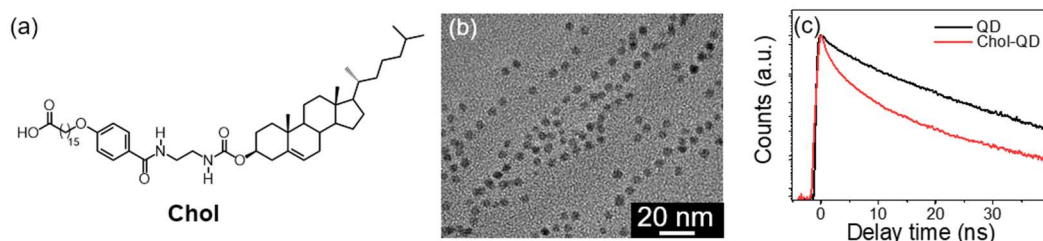


Fig. 1 (a) Molecular structure of Chol. (b) TEM image of Chol-QD. (c) PL decay curves of QD (black line) and Chol-QD (red line).

1) M. Yamauchi, K. Nakatsukasa, N. Kubo, H. Yamada, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202314329.

アゾベンゼン集合体を鋳型とした量子ドット一次元配列構造の光応答性評価

(関西学院大院理工¹・関西学院大生命環境²) ○桐山 真翔¹・久保 直輝¹・山口 哲生²・増尾 貞弘²

Photoresponse of One-Dimensional Arrangement Structure of Quantum Dots by Azobenzene Assemblies (¹*Grad. Sch. of Sci. and Technol.*, ²*Sch. of Bio. and Environ. Sci., Kwansei Gakuin Univ.*) ○Manato Kiriyama¹, Naoki Kubo¹, Tetsuo Yamaguchi², Sadahiro Masuo²

Quantum dots (QD) aggregates can show novel photophysical properties such as long-range exciton diffusion which are not observed in sole QD. Previously, our research group reported the construction of one-dimensional (1D) arrangement of QDs using template of self-assembled organic molecules and the energy transfer among the arranged QDs¹⁾. However, introduction of stimuli-responsive properties to the 1D QD arrangement structure has not been demonstrated. In this study, an azobenzene derivative (Azo, Fig. 1a) with an adsorption site on QDs and hydrogen bonding sites was synthesized as a template to achieve the stimuli-responsivity. Transmission electron microscopy (TEM) images showed that the Azo formed 1D assemblies in an apolar solvent (Fig. 1b). In addition, by mixing QD with the Azo assemblies (Azo-QD), a 1D QD arrangement structure was successfully constructed (Fig. 1c). Furthermore, structural changes in the 1D QD arrangement structure by photoisomerization of Azo was investigated.

Keywords : *Quantum Dot, Molecular Assembly, Photoresponsivity, Azobenzene*

集合した量子ドット(QD)は、励起子の長距離拡散など QD 単体では示さない光機能の発現が期待できる。当研究室では、有機分子集合体を利用し、QD 一次元配列構造の構築、および QD 間エネルギー移動の観測に成功した¹⁾。しかしながら、有機分子特有の刺激応答性を示す QD 一次元配列構造は、構築されていない。本研究では、QD への吸着部位を有するアゾベンゼン誘導体(Azo, Fig. 1a)の一次元集合体を鋳型とし、光応答性を示す QD 一次元配列構造の構築を試みた。低極性溶媒中で形成させた Azo 集合体(Fig. 1b)と QD の混合により、QD 一次元配列構造(Azo-QD, Fig. 1c)の構築に成功したので、その詳細、および構造の光応答性について報告する。

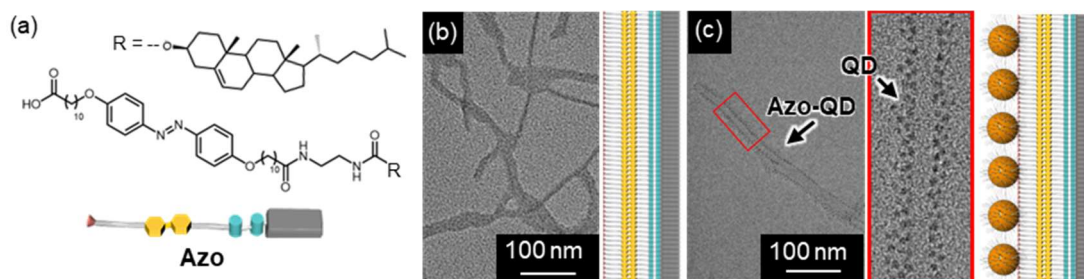


Fig. 1 (a) Molecular structure of Azo. (b,c) TEM images of Azo assemblies (b) and Azo-QD (c).

1) M. Yamauchi, K. Nakatsukasa, N. Kubo, H. Yamada, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202314329.

多分岐鎖を有するポリオキシエチレン系界面活性剤の可溶化特性

(奈良女大¹・鈴鹿高専²・日産化学(株)³) ○河合 里紗¹・奥山 陽介²・大野 正司³・好田 年成³・吉村 倫一¹

Solubilization Properties of Polyoxyethylene-Type Surfactant with Multi-Branched Chains (¹Nara Women's University, ²National Institute of Technology, Suzuka College, ³Nissan Chemical Corporation) ○Risa Kawai,¹ Yousuke Okuyama,² Masashi Ohno,³ Toshinari Koda,³ Tomokazu Yoshimura¹

The solubilization behavior of polyoxyethylene (EO)-type surfactant with multi-branched chains ($bC_7bC_9EO_{15.8}$) using oleic acid, limonene, and *trans*-anethole as solubilize was investigated by using UV-vis, dynamic light scattering, small-angle X-ray scattering, and NOESY. EO-type surfactants with two linear alkyl chains and one linear alkyl chain ($C_8C_8EO_{16.2}$, $C_{16.8}EO_{15.5}$) were also used as a comparison. The effects of the structure of hydrophobic group of nonionic surfactants and the structure of the solubilizes on the solubilization properties were investigated. $bC_7bC_9EO_{15.8}$ solubilized limonene in the micelle core more efficiently than $C_8C_8EO_{16.2}$ and $C_{16.8}EO_{15.5}$. The micelles of the $bC_7bC_9EO_{15.8}$ swelled by the addition of solubilize, and became larger than those of surfactant without solubilize. **Keywords** : Nonionic Surfactant; Polyoxyethylene; Multi-Branched Chain; Solubilization; Small-Angle X-ray Scattering

多分岐鎖型高級アルコール（ファインオキシコール®）は、熱安定性や耐酸化性に優れ、化粧品や潤滑油などに用いられている。我々はこれまでに、多分岐鎖型高級アルコールにポリオキシエチレン（EO）鎖を導入した多分岐鎖型 EO 系非イオン界面活性剤（ $bC_7bC_9EO_{15.8}$ ）の水溶液物性、会合体特性、泡沫特性および濡れ性について明らかにした。本研究では、 $bC_7bC_9EO_{15.8}$ と比較の直鎖 2 鎖型および単鎖型界面活性剤（それぞれ $C_8C_8EO_{16.2}$ 、 $C_{16.8}EO_{15.5}$ ）の可溶化特性について、オレイン酸、リモネン、*trans*-アネトールを被可溶化剤に用いて検討した。可溶化能は紫外可視分光、可溶化ミセルの構造は動的光散乱（DLS）、X 線小角散乱（SAXS）、NOESY により評価した。

リモネンに対する可溶化能は、 $C_8C_8EO_{16.2} < C_{16.8}EO_{15.5} < bC_7bC_9EO_{15.8}$ の順に増大し、多分岐鎖を有する $bC_7bC_9EO_{15.8}$ は疎水的なリモネンを効率的に可溶化できることがわかった。 $bC_7bC_9EO_{15.8}$ 、 $C_8C_8EO_{16.2}$ 、 $C_{16.8}EO_{15.5}$ （10 mmol dm⁻³）のミセルにリモネンを可溶化させたときの DLS から求めた見かけの流体力学的半径（ R_H ）をリモネンの濃度に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。可溶化ミセルの R_H は、いずれもリモネンの濃度の増加とともに増大し、 $bC_7bC_9EO_{15.8} < C_{16.8}EO_{15.5} < C_8C_8EO_{16.2}$ の順に大きくなった。 R_H は可溶化能との間に関係は見られなかった。NOESY より、リモネンは $bC_7bC_9EO_{15.8}$ の多分岐メチル基と相関が認められた。これより、 $bC_7bC_9EO_{15.8}$ はリモネンの添加によって可溶化ミセルが大きく膨潤せずに、リモネンをミセルのコア部分に効率よく可溶化できることが明らかとなった。

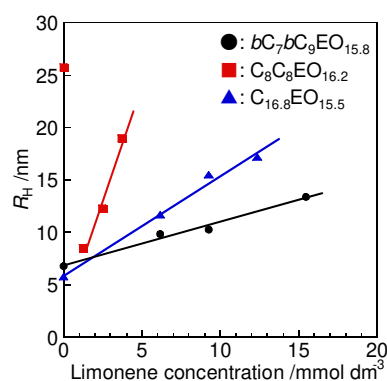


Fig. 1 Variation in R_H by solubilization of micelles of nonionic surfactants (10 mmol dm⁻³) with limonene concentration at 25 °C.

自己組織化単分子膜を介した水晶振動子からアルカン流体へのエネルギー散逸

(福井大工) ○嶋田 隼也, 吉田 大祐, 土畑 友紀翔, 平田 豊章, 久田 研次

Energy dissipation from quartz oscillator to alkane fluid through self-assembled monolayer (School of Engineering, University of Fukui) ○Shunya Shimada, Daisuke Yoshida, Yukito Tsuchihata, Toyooki Hirata, Kenji Hisada

The molecular layer formed by additives in lubricating oil on metal surfaces improves tribological properties. This study aims to elucidate the relationship between molecular layer structure and interfacial slip at the interface between the molecular layer and the fluid, based on the amount of kinetic energy dissipation from the solid to the liquid phase via the adsorbed molecular layer. The frequency spectra of the complex admittance of quartz oscillators modified with alkanethiol self-assembled monolayers (SAMs) were measured in *n*-hexadecane (C16), and the dissipation of the kinetic energy of the quartz oscillators were evaluated. The dissipation factor (D) exceeded the critical value for cases without energy dissipation (2×10^{-6})¹⁾. This suggests that the kinetic energy of the quartz oscillator dissipated into the C16 phase through interactions between the constituent molecules of the SAM and the fluid molecules. In the case of hexadecanethiol (C16SH), energy dissipation was suppressed as the formation of the SAM progressed. It was inferred that interfacial slippage becomes more likely when the SAM was in a highly ordered condensed phase.

Keywords: Self-assembled Monolayer; Energy Dissipation; Quartz Oscillator; Complex Admittance; Interfacial Slip

潤滑油中の添加剤が金属表面に形成する分子層はトライボロジー特性を向上する。本研究では、吸着分子層を経由した固体から液相への運動エネルギーの散逸量から、分子層構造と分子層と流体間の界面滑りとの関係を明らかにすることを目的とした。電極表面をアルカンチオール自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾した水晶振動子の複素アドミッタンスの周波数スペクトルを *n*-ヘキサデカン (C16) 中で測定し、水晶振動子の運動エネルギーの散逸を評価した。Fig. 1 に示すように、本系の散逸因子 (D) はエネルギー散逸を伴わない場合の臨界値 (2×10^{-6})¹⁾ より大きかった。このことから、SAM の構成分子と流体分子の相互作用を経由して、水晶振動子の運動エネルギーが C16 相へ散逸したことが示された。ただし、ヘキサデカンチオール (C16SH) の場合には、SAM 形成の進行とともにエネルギー散逸が抑制されたため、SAM が高秩序の凝集相であるときに界面滑りが生じやすくなると考察した。

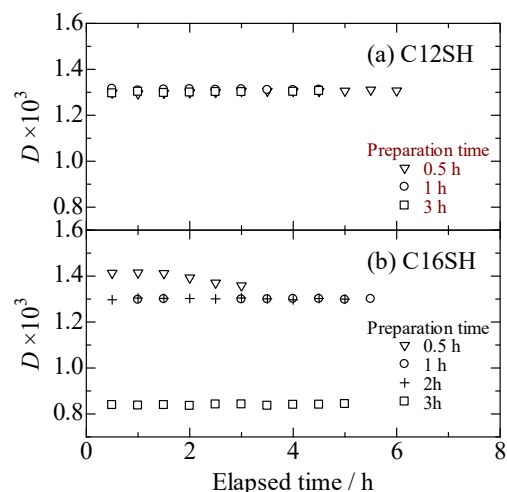


Fig. 1. The dissipation factors in C16 for quartz oscillators modified with alkanethiol SAMs: (a) C12SH and (b) C16SH.

1) B.D. Vogt, E.K. Lin, W.I. Wu, C.C. White, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 12685-12690.

チオ尿素添加によるリン脂質二重膜のラメラゲル相から指組相への相転移

(東理大院理)・○宮崎蒼生・菱田真史

Thiourea-induced phase transition from the lamellar gel to the interdigitated phases of phospholipid bilayers. (Tokyo University of Science) ○Aoi Miyazaki, Mafumi Hishida

Effects of thiourea, which is an analogue of urea, on phospholipid bilayers (DPPC) was investigated. The lamellar repeat distance was decreased, and the phase transition temperature was decreased by addition of thiourea, suggesting the exhibition of the phase transition from the lamellar gel to the interdigitated gel phases.

Keywords: Phospholipid bilayers, Thiourea, interdigitated bilayer

尿素は保湿剤としてよく知られるため、生体膜の主成分であるリン脂質膜に対する影響が詳しく調べられている¹。一方で、尿素的酸素原子を硫黄原子に置換した構造を持つチオ尿素の脂質二重膜への添加効果はほとんど調べられていない。そこで今回は、リン脂質に DPPC を用いて秩序相であるゲル相における添加効果を調べた。小角 X 線回折で DPPC 膜同士の面間隔を調べると、約 0.75 M 以上のチオ尿素を添加すると 6.4 nm から 4.8 nm に減少することがわかった (Fig.1)。これはエタノール添加による構造変化と類似しており、アルキル鎖が互いに貫入した指組相への転移が示唆される。また、CH₂ 対称伸縮振動の振動数は約チオ尿素を 0.75 M 以上添加で、1 cm⁻¹ 程度高波数側にシフトした。一般に DPPC のアルキル鎖がゲル相から完全に融解すると、3 cm⁻¹ 高波数シフトすることが知られているため、指組膜ではある程度アルキル鎖が融解していると考えられる。ゲル相と無秩序相である液晶相の間の相転移温度は 0.75 M 以上の添加によって約 2.4 °C 低下した。ゲル相ですでにある程度アルキル鎖が融解していることで、相転移が起こりやすくなったと考えられる。チオ尿素/H₂O/D₂O 混合溶媒中で DPPC が均一に分散するときの H₂O/D₂O 比率から DPPC 膜の密度を求めたところ²、0.75 M 以上のチオ尿素添加で膜の密度が上がった。これは広角 X 線回折で膜面内でのアルキル鎖の格子間隔の減少が見られたこととも整合する。アルキル鎖が少し融解したにも関わらず密度や分子充填度合いが上昇するのは興味深い結果である。指組相に転移したことでリン脂質の親水基同士の結合が切れた結果、疎水領域の分子充填が密になった可能性が考えられる。

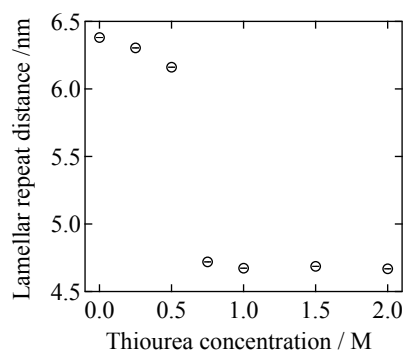


Fig.1: Lamellar repeat distance of DPPC in respective thiourea solutions.

- 1) Shakhman, Y.; Shumilin, I.; Harries, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, 629, 165–172.
- 2) Okayama, A.; Hoshino, T.; Wada, K.; Takahashi, H. *Chem. Phys. Lipids* **2024**, 259, 105376

巨大単層膜リポソームによる複数区画化反応系の構築と区画内の pH 追跡

(芝浦工大院) 松村 一成・○乾 知史・尾形元春・渡邊建

Preparation and pH monitoring of Giant Unilamellar Vesicles based Multi-compartmentalized Reaction System (¹Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology) Kazunari Matsumura, ○Satoshi Inui, Motoharu Ogata, Tatsuru Watanabe

Liposomes have been used as model systems as ‘synthetic cell’ to achieve biological functions. The preparation of artificial multicellular systems by using liposomes is an attractive challenge but has not ever been achieved. The reason is because liposome membrane is so fusogenic and fragile that it is difficult to prepare liposome aggregates that mimic intercellular adhesion.

In this study, giant unilamellar vesicles (GUVs) were prepared by the emulsion phase transfer method and they were assembled into PDMS microcells or honeycomb porous polymer films by sedimentation. The microscopic study indicates the pH change in each compartment of the aggregates corresponds to the ion permeability of membrane caused by the ionophore. In the presentation, we will also discuss preparation and monitoring of a pH self-oscillation system driven by enzymatic hydrolysis of peptides.

Keywords : *Liposome; Self Assembly; Lipid Membrane; Multi-compartment; Multi-cellular*

リポソームを人工のモデル細胞とみなし、生体機能を構築する研究が現在活発に行われているがその反応系を多細胞的に発展させた例は殆どない。リポソームは膜融合や崩壊が起きやすく細胞間接着を模したようなリポソームの集積体を安定的に作製することが困難なためである。本研究では孔径 75 μm のシリコンゴム微小セルや孔径約 10 μm の高分子ハニカム状多孔質フィルムをリポソームの支持体として用い、リポソームを固定化するとともに、リポソーム同士が近接した安定的な集積体を構築した。

リポソームの調整法として界面通過法を用い、沈降させることで微小孔内に巨大単層膜リポソーム(GUV)を導入した。また、グラミシジンやメリチンを用いて GUV の構成膜にイオン透過性を持たせたところ、集積体の各 GUV 内の pH 変化が透過性の有無に対応していることが蛍光顕微鏡観察から確認された。GUV 内酵素反応に伴う pH 変化を追跡した実験系についても報告する予定である。

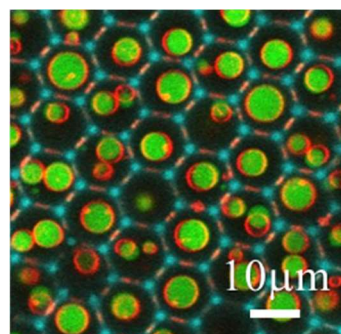


fig. Confocal fluorescence microscopy image of GUVs in honeycomb-porous film. The GUV membrane was stained with DOPE-rhodamine (red) and encapsulated calcein (green).

界面化学的手法および赤外分光法による疎水鎖末端を部分フッ素化したパルミチン酸単分子膜の二次元集合性解析

(群馬大院理工¹・京大化研²・産総研³・群馬大未来先端⁴・群馬大食健康セ⁵) ○渡邊 龍斗¹・森 泰蔵²・塩谷 暢貴²・長谷川 健²・高橋 彩香¹・高木 俊之³・網井 秀樹¹・園山 正史^{1,4,5}・下赤 卓史¹

Surface chemical and infrared spectroscopic analysis of two-dimensional aggregation property of partially fluorinated palmitic acids (¹Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ., ²ICR, Kyoto Univ., ³AIST, ⁴GIAR, Gunma Univ., ⁵GUCFW, Gunma Univ.) ○Ryuto Watanabe¹, Taizo Mori², Nobutaka Shioya², Takeshi Hasegawa², Sayaka Takahashi¹, Toshiyuki Takagi³, Hideki Amii¹, Masashi Sonoyama^{1,4,5}, Takafumi Shimoaka¹

Two-dimensional (2D) aggregation property of partially fluorinated palmitic acids (Fn-PAs) having perfluoroalkyl chains (C_nF_{2n+1} ; $n = 4, 6, 8, 10$) were investigated by surface chemical methods and infrared spectroscopy. Fn-PAs with $n = 8$ and 10 were spontaneously aggregated in a 2D manner with a standing molecular orientation, which is similar to fluorinated myristic acids (Fn-MAs), whose number of methylene groups is two fewer than PAs. On the other hand, $n = 4$ and 6 were found to be aggregated to form a closer packing than those of Fn-MAs.

Keywords : Langmuir monolayer, Langmuir-Blodgett monolayer, Surface pressure-surface area isotherm measurement, Infrared reflection absorption spectroscopy, Stratified Dipole-Arrays (SDA) model

我々はこれまで、ジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) の疎水鎖末端にパーフルオロアルキル (R_f , C_nF_{2n+1}) 基を導入したリン脂質群を開発し、それらの二分子膜の膜物性を調べてきた¹⁾。最近、 R_f 鎖長だけでなく疎水鎖全体の長さも膜の性質を変える重要な因子であることが分かってきた²⁾。この性質の違いは疎水鎖部分の二次元集合性の違いに起因すると予想し、本研究では過去に報告した部分フッ素化ミリスチン酸 (Fn-MA)³⁾ に比べ、メチレン基が2つ多いパルミチン酸 (Fn-PA) の水面上単分子膜について、界面化学的手法および赤外分光法により分析し、二次元集合性の違いを議論した。

F8-PA と F10-PA の表面圧-表面積等温曲線は Fn-MA と類似の形状を示し³⁾、強い二次元集合性を示すことがわかった。一方、 R_f 鎖間の凝集力が弱い F4-PA および F6-PA は³⁾、はじめは Fn-MA と同様、水面上に横たわった膨張膜であったが、Fn-MA には見られない膜の相転移が起こり、分子密度の高い膜へと変化した。メチレン基が2つ多いことで Fn-PA は分子集合性が向上していることが示唆された。F4-PA と F6-PA の相転移前後の単分子膜を Langmuir-Blodgett 法で金基板に転写し、赤外反射吸収法で測定したスペクトルから、相転移による R_f 鎖の二次元的な分子パッキングの向上が裏付けられ、特に F6-PA は R_f 鎖が膜面に対して立ち上がる描像も得られた。二次元集合性の向上は Fn-PA のアルキル基部分の柔軟性も一因と考えている。

1) K. Morita *et al.*, *Chem. Lett.*, **2019**, 48, 1105–1108, 2) T. Yanagi *et al.*, *Biophys. Rev.*, **2019**, 11, 395–398, 3) T. Hasegawa, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 903–917

In-situ 放射光軟 X 線分光を用いた単分子膜界面における水の電子状態分析

(東大院新領域¹・AGC(株)²・東大物性研³・量研⁴・産総研⁵・産総研・東大オペランド OIL⁶)

○富依勇佑^{1,2}・木内久雄^{1,3}・北村未歩⁴・朝倉大輔^{5,6}・細野英司^{5,6}・原田慈久^{1,3,6}

Electronic State of Water at the Interface of Self-Assembled Monolayers Using *in-situ* Soft X-ray Spectroscopy (¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, ²Innovative Technology Laboratories, AGC Inc., ³Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ⁴National Institutes for Quantum Science and Technology, ⁵National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁶AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology Open Innovation Laboratory) ○Yusuke Tomiyori,^{1,2} Hisao Kiuchi,^{1,3} Miho Kitamura,⁴ Daisuke Asakura,^{5,6} Eiji Hosono,^{5,6} Yoshihisa Harada^{1,3,6}

Self-assembled monolayers (SAMs) are nanostructured soft materials that can easily impart various functions by bonding to a substrate. In this study, we employed soft X-ray spectroscopy to acquire a deeper understanding of water adsorption behavior on SAMs with different water repellency and chain structures. We conducted soft X-ray emission spectroscopy on those SAMs by using a setup developed by our research group that enables *in-situ* soft X-ray measurements under precise humidity control (Fig. 1). Based on the results of soft X-ray emission spectroscopy and molecular dynamics simulations, we discuss in detail the behavior of water adsorption on molecular chains with different water repellency.

Keywords: Self-Assembled Monolayers, Water Repellency, Organic Fluorine Membrane, Soft X-ray Emission Spectroscopy, Molecular Dynamics Simulation

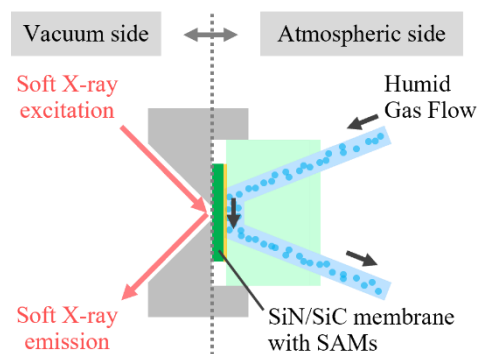


Fig. 1. Schematic of experimental setup for *in-situ* soft X-ray emission spectroscopy.

基材に対して自発的に配列・結合して有機単層膜を形成する自己組織化単分子膜 (SAMs) は、多様な機能を付与できるソフトマテリアルとして知られている。本研究では、当研究グループが開発した *in-situ* の軟 X 線分光分析を可能とする独自のセットアップ (Fig. 1) を利用して、撥水性の異なる分子鎖を有する分子により形成された SAMs 膜界面に対して、湿度が制御された雰囲気下での酸素 O 1s 内殻励起の軟 X 線発光分光分析を行い、材料界面における水の電子状態を解析した。本発表では、前述の結果に分子動力学シミュレーションより得られた考察を加えて、分子鎖に対する水の吸着挙動の詳細を報告する。

- 1) Love, J. C. *et al.*, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1103–1170.
- 2) Sidharam, P. P. *et al.*, *Langmuir*, **2012**, *28*, 17690–17700.
- 3) Yamazoe, K. *et al.*, *Langmuir*, **2017**, *33*, 3954–3959.

リシン修飾表面上での CO₂ 変換および回収

(東京高専¹・物材機構²・北大³) ○鳥海 百花¹・野口 秀典^{2,3}・伊藤 未希雄^{1,2}
 CO₂ Capture and Conversion on Lysine Modified Surfaces (¹*National Institute of Technology, Tokyo College*, ²*National Institute for Materials Science*, ³*Hokkaido University*) ○Momoka Toriumi,¹ Hidenori Noguchi,^{2,3} Mikio Ito^{1,2}

Molecular modification of solid surfaces with self-assembled monolayers (SAM) has been provided functional surfaces whose structure can be controlled at the molecular level. Recently, CO₂ capture technology using natural basic amino acids has attracted attention because of its superiority over a common amine-based CO₂ capture technology.¹⁾ In this study, L-lysine (Lys), a basic amino acid, is adsorbed on Au substrate surfaces via SAMs, and its CO₂ capture and conversion functions is examined.

Mixed SAMs composed of two thiol molecules, 11-amino-1-undecanethiol (AUDT) as a linker for Lys and 1-octanethiol as a spacer, were prepared on the Au surfaces. Lys was introduced onto the Au surfaces by forming a chemical bond between the amino group of AUDT and the carboxy group of Lys by applying the peptide solid-phase synthesis method. The reaction products at the Lys / CO₂ solution interface were observed *in situ* by attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (ATR-SEIRAS).

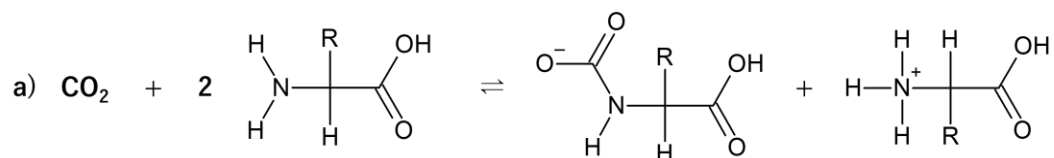
The SEIRAS spectra showed an absorption peak at 1690 cm⁻¹, indicating that CO₂ reacted with Lys on the Au surface and was trapped as carbamate according to a). The carbamate formation reaction reached equilibrium in 15 min, with an apparent formation rate constant of 2.5 × 10⁻³ s.

Keywords : Self-Assembled Monolayers, surface modification, CO₂ Capture, L-Lysine, Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy

自己組織化単分子膜(SAM)を用いた固体表面の分子修飾技術は、分子レベルで構造制御可能な機能性表面が得られる。近年、天然の塩基性アミノ酸による CO₂ 回収技術が、一般的なアミン系分子による CO₂ 回収技術よりも優れていることから注目されている¹⁾。本研究では、SAM を介して塩基性アミノ酸である L-リシン(Lys)を Au 基板表面に修飾し、Au 表面上での CO₂ 回収および変換機能の評価を試みた。

Au 基板上に Lys のリンカーとなる 11-アミノ-1-ウンデカンチオール(AUDT)とスぺーサー用の 1-オクタンチオール の 2 種類を用いて混合 SAM を作製した。ペプチド固相合成法により、AUDT のアミノ基と Lys のカルボキシ基を結合させ Au 表面上に Lys を導入した。Lys 修飾 Au / CO₂ 水溶液界面の反応生成物を全反射表面増強赤外吸収分光法(ATR-SEIRAS)により *in situ* 測定した。

CO₂ は Au 表面上の Lys と反応し、a)によりカルバメートを生成して捕捉されたことが SEIRAS スペクトルの 1690 cm⁻¹ の C=O 伸縮振動により明らかとなった。カルバメートの生成は 15 分で平衡に達し、見かけの反応速度定数は 2.5 × 10⁻³ s であった。



1) G. Hu, *et al. Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, 26, 2229.

Structure Characterization of Alkyl Chains of Self-assembled Monolayers Changing Orientation Depending on the Polarity at Interfaces and Their Application to the Probe of the Polarity

(¹National Institute of Technology, Tokyo College) Yuto Tashiro,¹ Nanaki Maruyama,¹ ○Mikio Ito¹

Keywords: Self-assembled Monolayers, Molecular Structure, Polarity, Raman Spectroscopy

Self-assembled monolayers (SAMs) are two-dimensionally ordered structures made of organic molecules with functional groups that bind specifically to solid surface atoms. The structure of SAMs is affected by environment such as the polarity of the surrounding medium and surface charge. Therefore, information on the structure of SAMs gives us information on the environment around the SAMs. In our previous studies, *n*-alkanethiol SAMs adsorbed on silver substrates were investigated by surface-enhanced Raman scattering (SERS) in various solvents¹⁾ and solvent vapors.²⁾ These studies revealed that the ratio of two isomers in the C-C bond next to the S atom is correlated with the polarity of the surrounding medium. This result indicates that SAM structure can be a probe of the polarity of the medium. Based on the above findings, this study investigates whether the structure of SAMs change with the moisture content of the solids in contact with them and whether SAMs can be used as non-destructive sensors of the moisture content of solids.

A silver thin film was prepared on glass slides by magnetron sputtering. The silver substrate was immersed in an ethanol solution of 1 mM 2-phenylethylmercaptan (PEM) for 2 h to prepare PEM SAM on the silver substrate. A 20 % Nafion (DE2020) dispersion solution (FUJIFILM Wako Pure Chemical) was dropped onto the PEM SAM and dried in air to form a 7.8 nm of Nafion film on the PEM SAM. SERS measurements of the PEM SAM were performed in the Kretschmann Configuration under conditions of 0 to 100 % relative humidity (RH).

In the Raman spectra of Nafion coated PEM SAM, a Raman signal assigned to the C-S stretching vibration in the *trans*-configuration (ν_{CS-t}) was observed at 700 cm^{-1} . Figure shows the intensity of the ν_{CS-t} mode versus RH, showing that the intensity increases with increasing RH. This result implies that the higher the RH, the more hydrophilic Nafion becomes with more water molecules, thereby the more the alkyl chains in the PEM SAM become structured by hydrophobic interactions. This result indicates that the SAM's structure can be a probe of the polarity of the medium in contact with them.

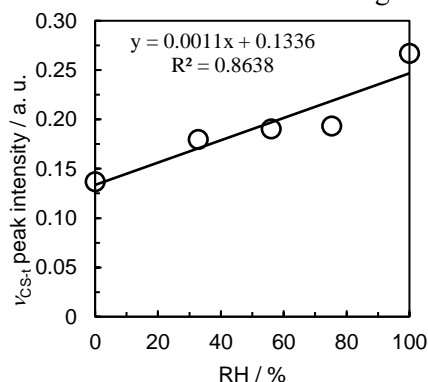


Figure Relationship between the ν_{CS-t} peak intensity of the PEM SAM and relative humidity.

- 1) S. Otake *et al.*, SCEJ 84th Annual Meeting, PC212, 2019.
- 2) N. Maruyama *et al.*, Japan Research Institute of Material Technology Annual Meeting, 1B-14, 2023.

MCM-41 メソ孔内におけるシクロヘキサン配座異性体の環ダイナミクス

(阪大理) ○高木 正義、上田 貴洋

Ring inversion dynamics of cyclohexane conformers confined in MCM-41 mesopore

(Faculty of Science, Department of Chemistry, The University of Osaka)○Masayoshi Takagi,

Takahiro Ueda

Ring inversion of cyclohexane is one of the important fundamental processes controlling the structural isomers. Controlling of the processes provide new approach separating certain structural isomers. Some studies have been directed at controlling the ring inversion, such as pressure dependence and restriction of the molecular orientation using liquid crystals and so on. On the other hand, spatial restriction in the nanometer-sized space are expected to result in physical properties different from those in the bulk. In the present study, cyclohexane was adsorbed on MCM-41, a kind of mesoporous material, to investigate the influence of the confinement effect in mesopores on the ring inversion of cyclohexane. For an acetone-d₆ solution of cyclohexane saturated in the mesopores, the rate of ring inversion were determined from the temperature dependence of the ¹H-magic angle sample spinning (MAS) NMR spectra. As a result, it was found that the ring inversion became slower than for the bulk solution and also gave a larger activation enthalpy and entropy. These results suggest that the confinement effect of mesopores suppresses the ring inversion of cyclohexane.

Key words: Confinement effect; Physisorption; Structural isomer; Ring inversion; MCM-41

シクロヘキサンの環反転を制御することで、特定の構造異性体を分離する手段となりうる。これまでに圧力変化や液晶中での配向制御など、その反応制御を指向した研究が行われている。一方、ナノメートルオーダーでの空間制約により、バルクとは異なる物性の発現が期待される。そこで本研究では、シクロヘキサンをメソポーラス材料の一種である MCM-41 に吸着させることによって、メソ孔における閉じ込め効果がシクロヘキサンの環反転に与える影響について検討した。メソ孔に飽和吸着させたシクロヘキサンの重アセトン溶液について、¹H-MAS NMR スペクトルの温度依存性から求めた環反転速度はバルク溶液よりも遅くなり、また大きな活性化エンタルピーとエントロピーを与えた。この結果から、メソ孔による閉じ込め効果がシクロヘキサンの環反転を抑制していることが明らかとなった。

MCM-41 細孔内における 6 員環脂環式炭化水素類の配座異性体の環反転ダイナミクス

(阪大理) ○石垣 颯太¹・上田 貴洋¹

Ring inversion dynamics of six-membered alicyclic hydrocarbon conformers in the MCM-41 mesopore. (*1. Faculty of science, Department of Chemistry, The University of Osaka*)

○ Sota Ishigaki¹, Takahiro Ueda¹

Ring inversion of six-membered alicyclic hydrocarbons is one of the fundamental processes governing stereoisomer selectivity, for example in the E2 reaction, and its control is important in the chemistry of structural isomers. In the past, attempts to control the ring inversion reaction have included the application of pressure and changes in the viscosity of solvents. On the other hand, the effect of confinement by nanometer-sized spaces leads to pseudo pressure and pseudo-cooling effects, and is expected to produce unique structures and properties different from those in the bulk. In this study, we attempted to control the ring inversion dynamics by the confinement effect in mesopores by adsorbing six-membered alicyclic hydrocarbons on MCM-41, a kind of mesoporous material. Variable temperature ¹H-NMR spectra of methylcyclohexane (**1**), *cis*-1,2-dimethylcyclohexane (**2**) and cyclohexene (**3**) in liquid state (**1** and **2** in neat, **3** in acetone-*d*₆ solution) and samples saturated with MCM-41. For the liquid, the spectrum of compound **1** was varied above 60°C, whereas no clear temperature change was observed in the same temperature range when adsorbed on MCM-41. This suggests that the confinement effect on MCM-41 delayed the ring inversion of compound **1**.

Keywords : Ring inversion ; MCM-41 ; Physisorption ; NMR ; Confinement effect

6 員環脂環式炭化水素類の環反転は、例えば E2 反応における立体異性体の選択性を支配する素過程の一つであり、その反応制御は構造異性体の化学において重要である。環反転反応を制御する試みは、これまでに圧力印加や溶媒の粘性率変化が検討されている。一方、ナノメートルサイズの微小空間による閉じ込め効果は、擬高圧・擬低温効果をもたらし、バルクとは異なる特異な構造や物性の発現が期待される。そこで、本研究ではメソポーラス材料の一種である MCM-41 に 6 員環脂環式炭化水素類を吸着させ、メソ孔への閉じ込め効果による環反転ダイナミクスの制御を試みた。

メチルシクロヘキサン (**1**)、*cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサン (**2**)、シクロヘキセン (**3**) について、液体状態 (**1** と **2** は neat、**3** はアセトン-*d*₆ 溶液) と MCM-41 (平均細孔径:3.0 nm) に飽和吸着させた試料について、温度可変 ¹H-NMR スペクトル測定を行った。その結果、メチルシクロヘキサンにおいて、バルク液体と MCM-41 に飽和吸着されたスペクトルの温度変化の仕方に差異が観測された。液体では 60°C からスペクトルの温度変化が見られたのに対し、MCM-41 に吸着された場合には、同じ温度領域で明確な温度変化は観測されなかった。これは、MCM-41 への閉じ込め効果が、メチルシクロヘキサンの環反転を遅延させたことを示唆している。

ポリペプチドフォールディングを制御する触媒担持ポリマー界面の創製と物性評価

(東海大院工¹・東海大院総理工²・東海大マイクロ・ナノ研³・東海大院理⁴)

○鈴木 爽来¹・横瀬 颯人^{2,3}・西沢 優也⁴・荒井 堅太⁴・岡村 陽介^{1,3}

Fabrication and Characterization of Polymer Interfaces Carrying Catalysts for Regulating polypeptide folding (¹ Graduate School of Engineering, Tokai University, ² Graduate School of Science and Technology, Tokai University, ³ Micro/Nano Technology Center, Tokai University, ⁴ Graduate School of Science, Tokai University) ○Sara Suzuki,¹ Hayato Yokose,^{2,3} Yuya Nishizawa⁴, Kenta Arai,⁴ Yosuke Okamura,^{1,3}

Selenide compounds act as catalysts for regulating disulfide cross-linking (folding) of polypeptides¹⁾. Currently, the catalyst is conjugated on the surface of the resin. If the catalyst can be conjugated to the inner surface of a plastic tube or microplate, it could be used as a polypeptide folding kit. We have developed the fragmented nanosheets, which can be simply coated to the various interfaces by dropping the dispersion²⁾. In this study, we propose the fragmented nanosheets composed of copolymers containing carboxy groups and evaluate their function as catalyst carriers that can be easily used to coat the inner surface of the tubes etc.

Copolymers composed of styrene and methacrylic acid were synthesized by solution polymerization. The copolymer solution was spin-coated and obtained in freestanding nanosheet with a film thickness of 76.9 ± 6.8 nm. When a fluorescent dye with an amino group as a model catalyst was added to the nanosheet in the presence of the condensation agents, the dye was indeed conjugated via the carboxy groups on the surface of the nanosheet. The detailed results of fragmentation of the nanosheets and coating of inner surface will be released on the 105th CSJ Annual Meeting.

Keywords: Polymer interface; Catalyst bonding; Surface modification

セレニド化合物はポリペプチドのジスルフィド架橋 (フォールディング) を制御する触媒として機能することが見出されている¹⁾。現在、触媒を樹脂に担持しているが、プラスチックチューブやマイクロプレートの内面にこれを結合することができれば、より簡便なフォールディング制御キットへの活用が期待できる。我々は新たな触媒担持の足場材料として、分散液を滴下するだけで表面改質が可能である裁断化ナノシートに着目した²⁾。本研究では、スチレンとメタクリル酸の共重合体からなる裁断化ナノ薄膜の調製方法を確立するとともに、簡便に容器壁面をコーティング可能な触媒担体としての機能評価を行う。

溶液重合によって、スチレンとメタクリル酸の共重合体を合成した。これをスピンコートした結果、膜厚 76.9 ± 6.8 nm のナノ薄膜をフリースタANDINGの状態に回収することに成功した。得られたナノ薄膜上に触媒のモデルとしてアミノ基を有する蛍光試薬を縮合剤とともに加えたところ、蛍光試薬はカルボキシ基を介して確実に結合した。現在、ナノ薄膜の裁断化と容器表面へのコーティングを検討中であり、詳細は当日報告する。

1) Nishizawa Y. *et al. New J. Chem.* **2023**, 47, 18537-18546. 2) Okamura Y. *et al. Adv. Mater.* **2013**, 25, 545-551.

鉄を電気化学的にドーピングしたポラスシリコンの磁性の検討

(千葉大院理工¹・千葉大院理²) ○小笹 躍登¹・加納 博文²

Study of magnetism of porous silicon electrochemically doped with iron

(¹Graduate School of Science and Engineering, Chiba University; ²Graduate School of Science, Chiba University) ○Yakuto Ozasa¹, Hirofumi Kanoh²

Porous silicon (P-Si) has a peculiar magnetic property derived from its fine pore structure and dangling bonds on the surface, which is different from that of bulk silicon. In this study, in order to investigate the effect of iron deposited on P-Si on the magnetism, samples were prepared by varying the time of electrodeposition. The magnetization curves of the samples show that P-Si(e) is ferromagnetic and that the magnetic susceptibility consistently increases with the increase of the electrodeposition time, especially the rate of increase accelerates with time. This behavior may be attributed to the fact that the interaction between P-Si and iron is dominant when the electrodeposition time is short, whereas the interaction between iron and P-Si is dominant when the electrodeposition time is long.

Keywords : Porous silicon; Magnetism; Iron; Solid Surfaces & Interfaces; Nanoparticle

ポラスシリコン(P-Si)は微細な細孔構造と表面のダングリングボンドに由来する特異な磁性を持ち、バルクシリコンとは異なる性質を示す。当研究室では、非磁性セラミックスやステンレスパチュラで P-Si を削り取った際に、それぞれ常磁性および強磁性が発現することを報告している¹⁾。本研究では、P-Si に電析した鉄が磁性に与える影響を調べるため、電析時間を X 秒として変化させた試料 P-Si(e) (X) を作製した。

Fig.1 に 5 K での磁化曲線を示す。P-Si(e)はいずれも強磁性を示し、磁化率は電析時間の増加に伴い一貫して増加し、特に時間が経過するほどその増加率が加速する挙動を示した。このような挙動は、電析時間が短い場合には P-Si と鉄の相互作用が支配的であるのに対し、電析時間が長くなると鉄同士の相互作用が優勢となることに起因すると考えられる。

当日はこれらに加え、XRD、XPS 測定等の結果を示し、詳細な結果を発表する。

1) H. Sebata, H. Kanoh, 74th Divisional Meeting of Division of Colloid and Surface Chemistry, 1H15

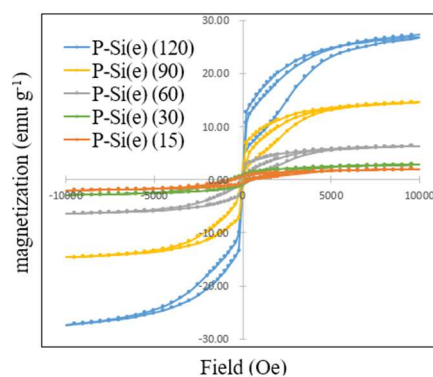


Fig. 1 5 K での磁化曲線

フタロシアニン金属有機構造体／ナノギャッププラズモン構造複合系の光学特性評価

(日大理工) ○瀬戸 秀太・須川 晃資・大月 穰

Evaluation of optical properties of phthalocyanine metal-organic structure/nanogap plasmon structure composite systems (College of Science and Technology, Nihon University) ○Shuta Seto, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Recently, metal/insulator/metal (MIM) structures, in which two metal layers are stacked via an insulator layer, have attracted considerable attention. It has been reported that the optical properties of molecules incorporated in the insulator layer are significantly changed due to the generation of significant strong electric fields in the nanogap space between the two metal layers.¹ In this study, the metal-organic frameworks (MOFs) of phthalocyanine (SiPc) were incorporated as photofunctional molecules into the insulator layer of the MIM structure using the Layer-by-layer (LbL) method, and their optical properties were evaluated using some spectroscopic measurements. It was confirmed that the fluorescence intensity was enhanced by a factor of 38 and 142 for the MOFs prepared by spin-coating times of 3 and 10, respectively.
Keywords :Metal-organic frameworks; Localized surface plasmon resonance; Metal-insulator-metal structure; Phthalocyanine

近年、絶縁体層を介してプラズモニック金属ナノキューブ、金属ミラーが積層された金属／絶縁層／金属 (MIM) 構造が大きく注目を集めている。2つの金属層のナノギャップ空間内に著しい強電磁場が生成し、絶縁体層に組み込まれた光機能性分子の光学特性が大きく変異する可能性が報告されている¹⁾。本研究では、MIM 構造の絶縁体層に Layer-by-layer 法を利用して、光機能性分子としてフタロシアニン (SiPc) の金属有機構造体 (MOFs) を組み込み、その光学特性を各種分光測定で評価した。

MOFs は、酢酸亜鉛溶液、エタノール、SiPc 溶液を逐次的にスピコートすることに作製され、これに銀ナノキューブを静電的に吸着させることによって MIM 構造とした。蛍光スペクトル (Fig. 1) より、スピコート 10 回時では MIM 構造によって蛍光強度が 38 倍に、3 回時では 142 倍にも増強されることが確認された。これは、MOFs のエキシトンと LSP 共鳴間の相互作用によるものであり、3 回スピコートサンプルが 10 回よりも高い蛍光増強度を示したのは、MOFs 膜厚の薄層化に伴うナノギャップ空間の狭帯化による相互作用の強化に由来し得る。

【参考文献】 1) R. Haldar et al., *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 7972.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 (挑戦的研究 (萌芽), 23K17961) の助成を受けたものです。

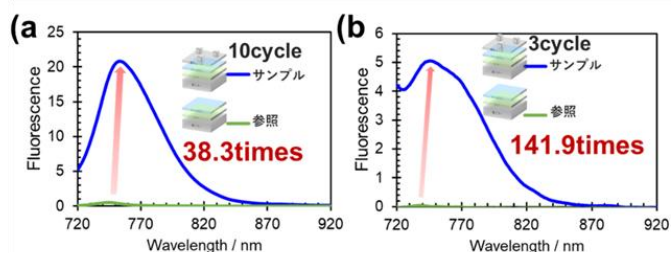


Fig. 1. Fluorescence spectra of MOFs/MIM prepared with spin-coating of (a) 10 and (b) 3 cycles.

乾式ミリングによりシラン処理された無機ナノ粒子の作製と評価

(長岡技科大院) ○中村 雄大・高橋 由紀子

Characterization of Inorganic Nanoparticles Treated with Silane Coupling Agents by Dry Milling (Nagaoka University of Technology) ○Yudai Nakamura, Yukiko Takahashi

Silane modification of inorganic nanoparticles was reported to be achieved by dry milling for 5 minutes. In this study, inorganic nanoparticles (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) were treated with silanes (DTMS, DTES, GPTMS, APTES, TAPMS) having different functional groups by dry milling. The weight loss rates on milling time by TGA show that the modification rates depend on the functional groups. Silane modification was confirmed by alkyl chain peak by FT-IR. The contact angles of DTMS-modified SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles were 87.54° and 153° , respectively, and these values were related to the surface hydroxyl densities and silane modification ratios. Adding P_2O_5 during dry milling significantly increased the weight loss in TGA compared to no addition. TEM and MALDITOF-MS showed the presence of polymers, suggesting multilayer adsorption of silanes.

Keywords : Silane Coupling Agent; Dry Milling; Nanoparticle

Amrute らは、無溶媒かつ 5 分間のミリングのみで無機ナノ粒子をシラン処理することが可能な乾式ミリングを報告した¹⁾。本研究では、シリカ、アルミナ、酸化チタンのナノ粒子を有機官能基の異なるシラン ($\text{R-Si}(\text{OCH}_3 \text{ or } \text{OC}_2\text{H}_5)_3$) にて処理し、TGA から各シランの反応性、FT-IR、TEM、接触角測定、MALDI TOF-MS から表面処理効果について評価した。また乾式ミリング時に P_2O_5 粉体の添加を試みた。

シリカ (20 nm , $178 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、アルミナ (32.9 nm , $45.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、酸化チタン (41.2 nm , $39.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) を用いた。シランとして Dodecyltrimethoxysilane (DTMS)、Dodecyltriethoxysilane (DTES)、3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)、3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)、Trimethyl[3-trimethoxysilyl]propyl]ammonium chloride (TAPMS) を用いた。ジルコニア製容器およびボールを用い、遊星ボールミルを使用した。シラン修飾粒子は水およびアセトンにより洗浄した。

Fig.1 は DTMS、GPTMS、APTES 修飾シリカの TGA における、化学吸着シランに由来する 400°C 以上の重量減少率のミリング時間依存性を示している。DTMS、GPTMS ではミリング時間の経過に伴い重量減少率は増加し、5 分間でシラン処理が達成された。溶液でのシラン処理と同様にエトキシ基の加水分解性の低さから、シラン処理飽和時の DTMS の重量減少率 8.5% と比べ DTES では 6.7% と低下した。APTES は加水分解が進みやすくオリゴマーを形成したため²⁾、反応性が低下したと考えた。FT-IR から全てのシラン修飾ナノ粒子でアルキル鎖によるピークが観測された。DTMS 修飾シリカの接触角は 87.54° となり、Fig. 1 中の TEM 像のようにトルエン中で 1 次粒子まで分散した。DTMS 修飾アルミナでは 153.25° を示した。シリカとアルミナによる接触角の違いは TGA から求めた DTMS 分子密度約 1 および約 3 nm^{-2} に基づき、分子密度は水酸基密度 $1\text{-}5^3$ および 12.5^4 OH nm^{-2} に依存していると考ええる。DTMS を用いた P_2O_5 の添加では重量減少率が 26.4% と増加し、TEM および MALDI TOF-MS から多分子層の生成と吸着を確認した。 P_2O_5 はシラン分子間および粒子表面への縮合を促進したと考える。

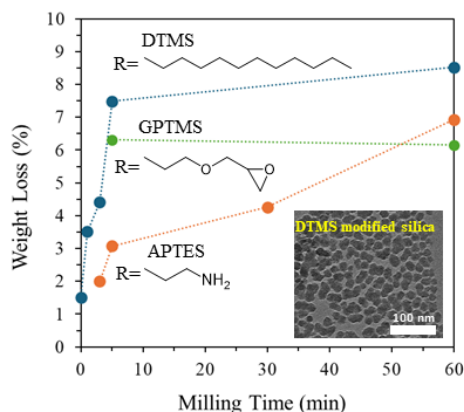


Fig.1 Dependence of weight loss on milling time and TEM image of DTMS modified silica

1) A. Amrute, et al, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 4699; 2) M. Brochier Salon, et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2008**, 312, 83; 3) S. Ito. Aluminum finishing society of Kinki. **1982**, 97, 8.; 4). H. Tamura. *Resource Process.* **1991**, 45, 4, 635.

粘土ナノシート状に固定された光機能性分子のプラズモン誘起発光増強

(日大理工¹) ○畑山 奨馬¹・須川 晃資¹・大月 穰¹

Plasmon-Induced Emission Enhancement of Photofunctional Molecules Immobilized on Clay Nanosheets (¹*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Shoma Hatayama,¹ Kosuke Sugawa,¹ Joe Otsuki¹

Thermally-activated delayed fluorescence (TADF) molecules have attracted for light-emitting diode applications due to their high luminescence yield. However, their development has traditionally focused on molecular structure studies. In this study, we propose a novel approach to enhance the reverse intersystem crossing (RISC) yield of TADF molecules using localized heat generated through the plasmo-thermal effect of localized surface plasmon resonance (LSPR). Simultaneously, the nonradiative deactivation rate suppressed by immobilizing TADF molecules on clay nanosheets. We prepared substrates with PdTMPyP/AgPRs or PdTMPyP/SSA/AgPRs and measured their photoluminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm). As the excitation power increased, the fluorescence/phosphorescence ratio of PdTMPyP/AgPRs decreased, whereas that of PdTMPyP/SSA/AgPRs increased. For samples immobilized on SSA, it is suggested that localized heat generated by AgPRs under higher excitation power enhanced RISC.

Keywords : *Thermally-activated delayed fluorescence; Localized Surface Plasmon Resonance; Plasmo-thermal Effect; Clay Nanosheets; Palladium porphyrin*

熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す分子は、その高い発光収率から発光ダイオードへの応用が模索されている。一方、これまでの TADF 分子の開発戦略は通常、分子構造検討によるものである。本研究では、TADF 特性を制御する新たな試みとして、金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) によるプラズモサーマル効果が生成する局所熱が TADF 分子の逆項間交差収率を高めると共に、弊害として誘起され得る無放射失活速度の高速化を、粘土ナノシート (SSA) への分子の物理的固定によって抑制することを試みた。¹⁾

Pd ポルフィリン誘導体 (PdTMPyP)、もしくは予め SSA に PdTMPyP を固定した複合体 (PdTMPyP/SSA) を含むポリマー薄膜を、LSPR 源となる銀ナノプリズム (AgPRs) が固定された基板上に塗布した。発光測定 (励起波長: 532 nm) では、PdTMPyP のりん光、蛍光がいずれも確認された。さらに、励起光出力の増大に伴い、PdTMPyP では蛍光/りん光比が減少傾向にあったものの、PdTMPyP/SSA では増加傾向にあった。SSA に固定された場合では、励起出力の増大に伴う AgPRs の局所熱によって、逆項間交差が増大した可能性が高い。

【参考文献】1) M. Fedoruk et al., *ACS Nano*, **2013**, 7, 7648.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 (挑戦的研究 (萌芽), 23K17961) の助成を受けたものです。

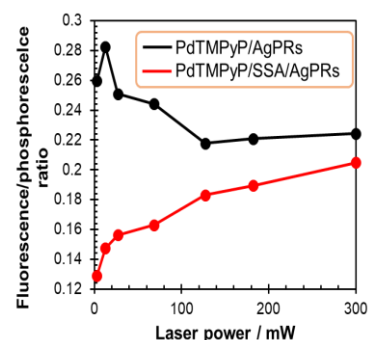


Fig. 1. Excitation power dependence of fluorescence/phosphorescence intensity ratios.

マイクロ流体デバイスを用いた均一なサイズの球状コロイドクラスターの作製と構造評価

(東理大理工¹・名大工²) ○大貫 良輔¹・竹岡 敬和²・吉岡 伸也¹

Formation and Characterization of Uniform Spherical Colloidal Clusters via Microfluidic Devices (¹Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Ryosuke Ohnuki,¹ Yukikazu Takeoka,² Yoshioka Shinya¹

Spherical colloidal clusters (Fig. (a)) can be easily fabricated by evaporating water-in-oil (W/O) emulsions, where colloidal particles are dispersed within droplets. It has been reported that spherical colloidal clusters form an icosahedral structure when the evaporation rate is slow and the number of constituent particles is fewer than 10,000 [1-2]. However, among the clusters we prepared, we discovered large icosahedral structures with more than 100,000 particles (Fig. (b)) [3-4].

In this study, we utilized a microfluidic device to produce spherical colloidal clusters with uniform sizes. We then evaluated the structural distribution of clusters containing more than 10,000 particles relative to the number of constituent particles. The findings of this research are expected to provide insights into the formation mechanisms of spherical colloidal clusters.

Keywords : Colloidal Cluster; Structural Color; Colloidal Crystal; Photonic Ball; Icosahedron

形が球状であるコロイドクラスター(図(a))は、コロイド粒子が液滴内部に分散した W/O エマルジョンを蒸発させることで簡便に作製できる。球状コロイドクラスターは、蒸発速度が遅く、構成粒子数が 1 万個未満の場合に、正二十面体構造を形成することが知られている[1-2]。しかし、我々が作製したクラスターの中に、構成粒子数が 10 万個を超える巨大な正二十面体構造が発見された(図(b))[3-4]。

そこで本研究では、マイクロ流体デバイスを用いて均一なサイズの球状コロイドクラスターを作製し、構成粒子数が 1 万個以上のクラスターを対象に、構成粒子数ごとの構造割合を評価する。本研究の成果は球状コロイドクラスターの形成メカニズムの手がかりとなることが期待される。

1) J. Wang *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907730, (2020).

2) J. Wang *et al.*, *Nat. Commun.*, **9**, 5259, (2018).

3) R. Ohnuki *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **6**, 13137–13147, (2023).

4) R. Ohnuki *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **39**, 2100257, (2022).

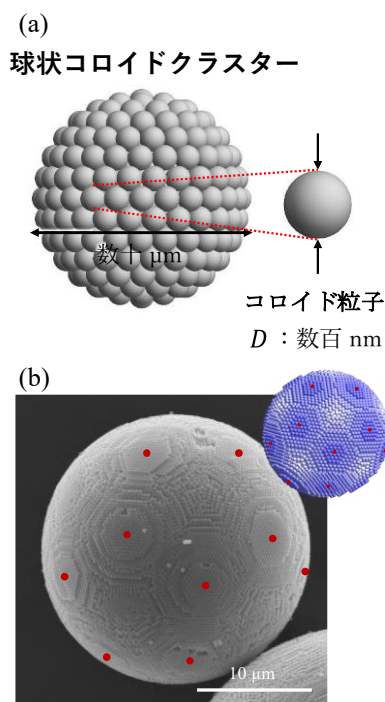


図: (a) 球状コロイドクラスターの模式図。(b) 構成粒子数が 10 万個以上の正二十面体構造を持つクラスターの SEM 像。

LB 法で作製した金属カチオンセンサプローブ単分子膜による蛍光センシング

(関西大院理工¹・大阪技術研²・阪教大³・岡山大院自然⁴) ○大石康喜¹・山本悠太¹・柏木行康²・久保埜公二³・光藤耕一⁴・矢野将文¹

Fluorescence sensing using metal cation probe molecule monolayers prepared by the LB method (¹Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ³Osaka Kyoiku University, ⁴Graduate School of Natural Science and Engineering, Okayama University) ○Koki Oishi,¹ Yuta Yamamoto,¹ Yukiyasu Kashiwagi,² Koji Kubono,³ Koichi Mitsudo,⁴ Masafumi Yano,¹

In general, fluorescent probes responsive to metal ions are used in trace analyses. In this study, the fluorescence sensing of metal ions at the solid-liquid interface was investigated. 2,2':6',2''-terpyridine or 2,6-bis(2-pyrazinyl)pyridine linked alkynylated triphenylamine derivatives were designed and synthesized as fluorescent probes **1** or **2** for formation of the monolayers (Fig. 1). The monolayers of **1** or **2** were successfully formed and transferred to a glass substrate using the LB method. Then, a droplet of water containing metal ions was placed on the monolayers and dried, irradiated with a UV lamp (365 nm). As a result, the colors of emission from monolayers was changed or quenched depending on the types of metal ions (Fig. 2).

Keywords : Langmuir-Blodgett film; Fluorescence probe; Triphenylamine; Terpyridine

近年、金属イオンに応答する蛍光プローブが微量分析などに利用されている。我々は、蛍光プローブを固定化した基板を用いて固液界面で金属イオンを検出することを目的とし、単分子膜形成能を付与した蛍光プローブの Langmuir-Blodgett (LB) 膜の作製を検討した。金属イオン捕捉部位が 2,2':6',2''-terpyridine である **1** と、2,6-bis(2-pyrazinyl)pyridine である **2** を設計、合成した(Fig. 1)。LB 膜作製装置を用いて **1** および **2** の π (表面圧) -A (面積) 曲線測定を行ったところ、**1, 2** ともに単分子膜を作製できることが明らかとなった。作製した単分子膜をガラス基板上に転写し、金属イオンを含む水滴を乗せ、乾燥させたのち、UV ランプ (365 nm) を照射したところ、金属イオンの種類に応じて発光色の変化や消光が確認できた。**1** において、 Cd^{2+} イオンのみ特徴的な緑色発光を示した。 Ca^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} イオンに注目すると、**1** では同様に黄色発光だったが、**2** では Ca^{2+} イオンは黄色、 Zn^{2+} イオンはオレンジ色、 In^{3+} イオンでは強青白色の発光を示し、**1** と **2** で作製した単分子膜を併用することで、単独よりも多くの金属イオンの同定を実現できた。

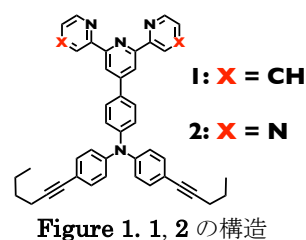


Figure 1. 1, 2, 3

(a)					
	I	II	III	IV	V
A	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺
B	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pd ²⁺
C	Ag ⁺	Cd ²⁺	Sn ⁴⁺	In ³⁺	

(b)						化合物2					
化合物1						I	II	III	IV	V	
A											
B											
C											

Figure 2. (a): センシング実験に用いた金属イオン, (b): 化合物 1(左) と 2(右) で作製した単分子膜を用いた紫外光照射下での発光による金属イオンセンシングの結果