

有機ポリマーマトリックス内でのシクロフォスファゼンイオン液体の発光挙動

(宮崎大工・(株)ブリヂストン) ○廣瀬祥伍・白上 努・松本 仁・大月正珠*・保田昌秀

Emission Behaviors of Ionic Liquid Having Cyclophosphazene Moiety in Organic Polymer Matrix (Univ. of Miyazaki, Bridgestone Corporation) **HIROSE, Shogo; SHIRAGAMI, Tsutomu; MATSUMOTO, Jin; OTSUKI, Masashi; YASUDA, Masahide**

【序】我々は、ペンタフルオロシクロトリホスファゼン骨格を持つアンモニウムカチオンとビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン(TFSI)から構成されるイオン対化合物(1)がイオン液体になることを見いだしている(図1)[1]。また1は発光性を示し、その発光挙動が1の会合状態と密接に関連していると推測している。本研究では、有機ポリマーと1との複合体を調製し、ポリマーマトリックス内に1を閉じこめることが1の発光挙動に対して、どのような影響を及ぼすかについて検討した。

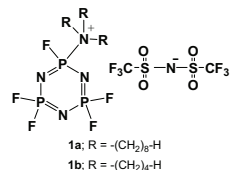


Fig. 1 Chemical structure of 1

【実験】1とPMMA(poly methyl methacrylate)との複合体の調製は以下の方法で行った。1(0.25g~0.5g)とPMMA(0.5g)を含むクロロホルム溶液(3.6mL)を24時間振とうし、その混合溶液をガラス基板上に均一に塗布した後、減圧乾燥することでフィルム状の複合体(1/PMMA)を得た。1/PMMAのガラス転移温度(T_g)はDSCにて、発光スペクトルは共焦点レーザー顕微鏡にてそれぞれ測定を行った。【結果と考察】調製した1a/PMMA(1aの含有率50%)の写真を図2に示す。1aの含有率が高いにもかかわらず、複合体の透明度は完全に保持されることがわかった。1a/PMMAの T_g を測定したところ、1aの含有量の増加(0~50%)に伴い、 T_g 値が107°Cから75°Cまで一様に減少した。さらに、1b/PMMAについては、48°Cまで T_g が低下した。このことは、1とPMMAとの相溶性(可塑性)が大きく向上していることを示している。次に、1a/PMMAに365nmの紫外線を照射すると、青色発光が観測された。その時の発光スペクトルを図3に示す。ニードで測定したスペクトルと比較すると、複合体のスペクトルでは全体的に短波長側へシフトしていることがわかった。1bでも同様の結果が得られた。このことは、1がPMMAマトリックス内に閉じこめられることによって、1の会合状態が変化したことを示唆している。

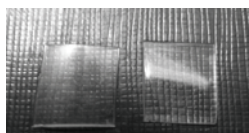


Fig. 2 Photos of 1a/PMMA and PMMA

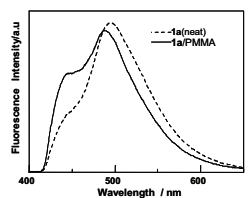


Fig. 3 Emission spectra of 1a/PMMA and neat 1a.

[1] T. Shiragami, Y. Nakamura, J. Matsumoto, M. Otsuki, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1006.

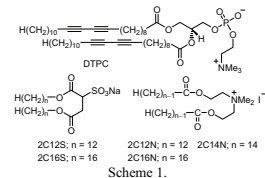
光重合性ジアセチレン脂質と非重合性脂質からなる相分離混合ベシクルの調製

(宮崎大工) ○松本 仁・白上 努・保田昌秀

Preparation and characterization of phase-segregated mixed vesicles consisting of polymerizable diacetylene and non-polymerizable amphiphiles (Univ. Miyazaki) **MATSUMOTO, Jin; SHIRAGAMI, Tsutomu; YASUDA, Masahide**

【序】二分子膜構造を有するベシクルは、生体膜のモデルとして広く研究されている。二分子膜内での脂質分子の相分離状態を制御することは、生体機能解析の上で重要である。本研究では、光重合性ジアセチレン基を有するホスファチジルコリン(DTPC)に、アニオン性脂質(2C16S)あるいはカチオン性脂質(2CnN)の混合ベシクルを調製し、形態観察と二成分の混合状態の確認を行った[1]。

【実験】ベシクル溶液の調製は、以下の薄膜水相(TFH)法を用いて行った。2CnSまたは2CnNをDTPCにモル比2:100で混合した CHCl_3 -MeOH溶液(0.1 mM)をフラスコに採り、溶媒を留去した。これにHEPES緩衝溶液を加え、80°Cにて超音波照射し、22.5°Cで3日間静置し、脂質濃度が0.1 mMのベシクル溶液を得た。次に、4°Cで1h冷却し、254 nmの紫外線照射で重合させたベシクルの自家蛍光を、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)で観察した。解析結果をTable 1に示す。



【結果と考察】DTPCをTFH法で処理し、紫外線を照射したところ、直径が5.5 μm のジャイアントベシクル(GV, 1)が得られた。次に、2C16SをDTPCに混合したものを同様に処理してベシクル(2)を調製した。2の断面蛍光像をCLSM解析したところ、直径3.8 μm のリング上に、1 μm の暗部を有する構造体が得られた。オクタデシルローダミンBを2に混合すると、暗部からも蛍光が得られたので、2C16SのDTPCからの相分離が確認された。同様に、2C16NをDTPCに混合すると直径3.7 μm のGVが得られた(4)、1 μm の暗部が観察された。一方、2C12S、2C12N、または2C14NをDTPCに混合した場合、内部の詰まった会合体(3, 5, 6)へと構造が変化した。重合状態を評価するため、1-6の吸収スペクトルを測定し、ポリジアセチレン主鎖骨格上の有効共役長が長い成分と短い成分と由来する吸収波長での吸光度(A_{600} , A_{885})の比 $F = 100 \times A_{600}/A_{885}$ を算出した。2, 4のF値は26%および25%となり、1のF値(24%)とほぼ一致したことから、2C16Sおよび2C16Nは、DTPCと相分離したものと考えられる。一方、3, 5, 6のF値は20%以下となり、1のF値よりも減少した。非重合性脂質がDTPCと混合することで、共役長の長いジアセチレンの重合が妨げられたものと考えられる。

以上のことから、混合する非重合性脂質のアルキル鎖長を変化させることで、重合体DTPCベシクルの相分離状態および形態を制御できたものと考えられる。

【結果と考察】DTPCをTFH法で処理し、紫外線を照射したところ、直径が5.5 μm のジャイアントベシクル(GV, 1)が得られた。次に、2C16SをDTPCに混合したものを同様に処理してベシクル(2)を調製した。2の断面蛍光像をCLSM解析したところ、直径3.8 μm のリング上に、1 μm の暗部を有する構造体が得られた。オクタデシルローダミンBを2に混合すると、暗部からも蛍光が得られたので、2C16SのDTPCからの相分離が確認された。同様に、2C16NをDTPCに混合すると直径3.7 μm のGVが得られた(4)、1 μm の暗部が観察された。一方、2C12S、2C12N、または2C14NをDTPCに混合した場合、内部の詰まった会合体(3, 5, 6)へと構造が変化した。重合状態を評価するため、1-6の吸収スペクトルを測定し、ポリジアセチレン主鎖骨格上の有効共役長が長い成分と短い成分と由来する吸収波長での吸光度(A_{600} , A_{885})の比 $F = 100 \times A_{600}/A_{885}$ を算出した。2, 4のF値は26%および25%となり、1のF値(24%)とほぼ一致したことから、2C16Sおよび2C16Nは、DTPCと相分離したものと考えられる。一方、3, 5, 6のF値は20%以下となり、1のF値よりも減少した。非重合性脂質がDTPCと混合することで、共役長の長いジアセチレンの重合が妨げられたものと考えられる。

【1】Matsumoto, K. Yoneda, J. Tasaka, T. Shiragami, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1551.

	Additional amphiphile	Diameter (μm)	F (%)
1	-	4.5	24
2	2C16S	3.8	26
3	2C12S	4.0	17
4	2C16N	3.7	25
5	2C14N	7.5	13
6	2C12N	9.0	16

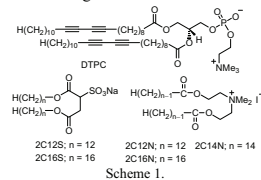
Preparation and characterization of phase-segregated mixed vesicles consisting of polymerizable diacetylene and non-polymerizable amphiphiles

(Univ. Miyazaki) MATSUMOTO, Jin; SHIRAGAMI, Tsutomu; YASUDA, Masahide

【Introduction】 For the modification of functionalized vesicles, the phase segregation of vesicles has received much attention in order to elucidate the functions of signal transduction and membrane transport of the vesicles. Here, we prepared binary component GVs containing a phosphatidyl choline with photopolymerizable diacetylene groups (PCDA) and a double-chain anionic amphiphile (2CnS, $n = 12, 16$) or a cationic amphiphile (2CnN, $n = 12, 14, 16$) without polymerizable group.

【Experimental】 Vesicle solutions were prepared by modified thin-film hydration method. A confocal laser scanning fluorescence microscope analysis was performed with an Olympus FV-300 (confocal aperture = 150 μm , Japan) equipped with an objective lens ($\times 100$ oil, numerical aperture = 1.3). A vesicle solution was placed in the hole of a silicon spacer (1 cm \times 1 cm, 50- μm thickness) on a slide glass and was enclosed with a cover glass.

【Results and Discussion】 A mixture of sodium 1,2-di(hexadecyloxyethyl)ethanesulfonate (2C16S) with photopolymerizable 1,2-di(10,12-tricosadiynyl)-sn-glycerol 3-phosphocholine (DTPC) in a 2:100 ratio was treated by modified thin-film hydration to give an aggregate which became polymerized giant vesicles (GVs) under irradiation at 254 nm. The autofluorescence of the GV was analyzed with a confocal laser scanning microscope at the cross section, revealing a 3.8- μm diameter ring shape and the presence of a dark part of ca. 1 μm in the ring (Table 1). When octadecylrhodamine B (RhB) as an amphiphilic fluorescence probe was added to the GV, the fluorescence of RhB was emitted from the whole ring. Therefore, phase segregation of 2C16S



	Additional amphiphile	Diameter (μm)	F (%)
1	-	4.5	24
2	2C16S	3.8	26
3	2C12S	4.0	17
4	2C16N	3.7	25
5	2C14N	7.5	13
6	2C12N	9.0	16

from DTPC was confirmed. Similarly, mixed vesicles of *N,N*-di(2-hexadecanoyloxyethyl)-dimethylammonium iodide with DTPC were found to be 3.7- μm diameter phase-segregated vesicles with a dark portion of ca. 1 μm on the ring in the cross sectional image. On the other hand, DTPC vesicles mixed with 1,2-di(dodecyloxyethyl)ethanesulfonate, *N,N*-di(2-dodecanoyloxyethyl)dimethylammonium iodide, and *N,N*-di(2-tetradecanoyloxyethyl)dimethylammonium iodide formed sphere structures filling the inside of the vesicles. The segregation mechanism was explained by the difference in the main phase transition temperature of each amphiphile.

[1] Matsumoto, K. Yoneda, J. Tasaka, T. Shiragami, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1551.

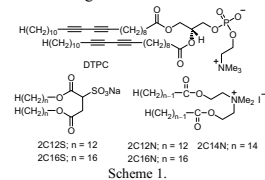
Preparation and characterization of phase-segregated mixed vesicles consisting of polymerizable diacetylene and non-polymerizable amphiphiles

(Univ. Miyazaki) MATSUMOTO, Jin; SHIRAGAMI, Tsutomu; YASUDA, Masahide

【Introduction】 For the modification of functionalized vesicles, the phase segregation of vesicles has received much attention in order to elucidate the functions of signal transduction and membrane transport of the vesicles. Here, we prepared binary component GVs containing a phosphatidyl choline with photopolymerizable diacetylene groups (PCDA) and a double-chain anionic amphiphile (2CnS, $n = 12, 16$) or a cationic amphiphile (2CnN, $n = 12, 14, 16$) without polymerizable group.

【Experimental】 Vesicle solutions were prepared by modified thin-film hydration method. A confocal laser scanning fluorescence microscope analysis was performed with an Olympus FV-300 (confocal aperture = 150 μm , Japan) equipped with an objective lens ($\times 100$ oil, numerical aperture = 1.3). A vesicle solution was placed in the hole of a silicon spacer (1 cm \times 1 cm, 50- μm thickness) on a slide glass and was enclosed with a cover glass.

【Results and Discussion】 A mixture of sodium 1,2-di(hexadecyloxyethyl)ethanesulfonate (2C16S) with photopolymerizable 1,2-di(10,12-tricosadiynyl)-sn-glycerol 3-phosphocholine (DTPC) in a 2:100 ratio was treated by modified thin-film hydration to give an aggregate which became polymerized giant vesicles (GVs) under irradiation at 254 nm. The autofluorescence of the GV was analyzed with a confocal laser scanning microscope at the cross section, revealing a 3.8- μm diameter ring shape and the presence of a dark part of ca. 1 μm in the ring (Table 1). When octadecylrhodamine B (RhB) as an amphiphilic fluorescence probe was added to the GV, the fluorescence of RhB was emitted from the whole ring. Therefore, phase segregation of 2C16S



	Additional amphiphile	Diameter (μm)	F (%)
1	-	4.5	24
2	2C16S	3.8	26
3	2C12S	4.0	17
4	2C16N	3.7	25
5	2C14N	7.5	13
6	2C12N	9.0	16

from DTPC was confirmed. Similarly, mixed vesicles of *N,N*-di(2-hexadecanoyloxyethyl)-dimethylammonium iodide with DTPC were found to be 3.7- μm diameter phase-segregated vesicles with a dark portion of ca. 1 μm on the ring in the cross sectional image. On the other hand, DTPC vesicles mixed with 1,2-di(dodecyloxyethyl)ethanesulfonate, *N,N*-di(2-dodecanoyloxyethyl)dimethylammonium iodide, and *N,N*-di(2-tetradecanoyloxyethyl)dimethylammonium iodide formed sphere structures filling the inside of the vesicles. The segregation mechanism was explained by the difference in the main phase transition temperature of each amphiphile.

[1] Matsumoto, K. Yoneda, J. Tasaka, T. Shiragami, M. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1551.