#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 2 年 6 月 1 1 日現在

機関番号: 82723

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2016~2019

課題番号: 16K05762

研究課題名(和文)LB法による水溶性タンパク・単分子膜の調製法開発-無機ナノシートとES法の活用

研究課題名(英文) Novel preparation method for hybrid films of water-soluble proteins and inorganic nanosheets by the LB technique --- application of electrospray

spreading

#### 研究代表者

梅村 泰史(Umemura, Yasushi)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・ 教授

研究者番号:70531771

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.800.000円

研究成果の概要(和文):両親媒性イオンを含む溶液を希薄な無機ナノシート分散液上に滴下すると、液面上で会合して複合単層膜が形成される。これまで溶液の滴下にはマイクロシリンジを用いて手で行っていたが、本研究ではエレクトロスプレー法により溶液を水面上に噴霧した。アルキルアンモニウムイオンの溶液を粘土分散液上に噴霧して形成された複合膜の性質は噴霧速度に大きく依存した。水に対する溶解度が大きいアミノ酸やタン パクの溶液を噴霧しても薄膜は形成されなかったが、リゾチームでは安定な複合膜が形成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義 水に対してやや溶解する両親媒性イオンでも、無機ナノシート水分散液上に展開すると安定な単分子膜が形成さ れることは知られていた。本研究では両親媒性イオン溶液の展開にエレクトロスプレー法を初めて用いた結果、 展開速度を定量的に評価することが可能となり、薄膜の性質が噴霧速度に大きく依存することが示された。マ クロシリンジを使って手で展開すると薄膜の性質に個人差が生じたが、今回の方法では個人差はない。すなわち、将来の産業化において、均一な品質の保持にも対応可能である。

研究成果の概要(英文): When a chloroform solution including an amphiphilic ion is dropped on an aqueous dispersion of an inorganic nanosheet, a hybrid film of the amphiphilic ion and the nanosheet is formed. In a conventional method, the solution is spread by hand using a microsyringe. In this work, the solution is spread as fine mists by an electrospraying method. One of the results is that properties of the hybrid films prepared by spraying an alkylammonium salt solution on a dilute clay dispersion is dependent on the infusion rate. As another result, lysozyme, a water-soluble protein, forms a stable hybrid film with the clay nanosheets. Some proteins and amino acids, however, do not form stable films by this method.

研究分野: 無機物理化学

キーワード: エレクトロスプレー法 噴射速度 リゾチーム 水溶性タンパク LB膜 粘土ナノシート オクタデシルアンモニウムイオン

噴射速度

## 様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

### 1.研究開始当初の背景

ラングミュア - ブロジェット(LB) 法は、分子配向のそろった単分子膜を容易に得られる優れた手法であるが、最大の短所は水に対して全く不溶な両親媒性分子にしか適用できないことである。我々はここ数年、この問題の解決を目指して無機ナノシートとの界面複合法を開発してきた。従来の LB 法では水面上で単分子膜を調製するが、水の代わりに無機ナノシート(粘土ナノシートや酸化チタンナノシートなど)の水分散液を用いると、分散液面上で水に溶解する両親媒性分子でも無機ナノシートと会合して安定に浮遊する単層複合薄膜が形成される。例えば、モンモリロナイトなどの層状粘土鉱物は水中に低濃度で分散させると単層にはく離し、厚さ約1 nm の陰電荷をもったナノシートとして浮遊する。また、層状酸化チタンなども同様に水中ではく離させ、電荷を有する無機ナノシートの分散液を得ることができる。これらの電荷をもった無機ナノシート分散液上に、それとは逆の電荷をもった両親媒性イオンを含む溶液を滴下すると、分散液面上でナノシートと両親媒性イオンとが静電的に会合して有機/無機複合薄膜が形成される。

この複合薄膜について、その形成メカニズムの解明から複合薄膜中での分子配向や反応、さらには材料としての応用についてまで研究を展開してきた。しかし、ナノシートと複合化する方法でも、水に対する溶解度の大きい物質の単分子膜調製は不可能であった。

数年前、親水性溶媒に分散しているナノ粒子の単層薄膜を水面上で LB 法により調製するという論文が発表された(J. Am. Chem. Soc. 137, 10683-10688 (2015))。 従来の LB 膜調製法では薄膜とする物質を溶解した溶液をマイクロシリンジの先端から 1 滴ずつ滴下するが、この研究ではエレクトロ・スプレー法(ES 法)を利用して溶液をミクロな霧として水面上へ展開していた。

この研究をヒントとして、無機ナノシート分散液上へ両親媒性分子の溶液を展開するときに ES 法を用いればどうなるのかと考えた。溶液はミクロな霧状粒子として分散液面上へ展開され、上記の研究例と同様に、水に対する親和性の高い、すなわち溶解度の大きな分子でも無機ナノシートと会合するものの割合が増加し、単分子膜を形成させることができるのではないかと期待された。

また、複合薄膜を調製するときに手で滴下すると、1滴の量や滴下する時間間隔が薄膜の性質に大きく影響することが経験的にわかっていた。そこで溶液を展開するのに ES 法を利用すれば、溶液を微細な霧として一定の速度で噴霧することが可能となり、薄膜調製における再現性が向上し、さらに噴霧速度を薄膜調製上の新たなパラメーターとして定義できると考えた。

# 2.研究の目的

本研究では、単分子膜製造のための LB 法を易水溶性分子にまで拡張する新規方法の開発を行い、形成された薄膜の性質を調べることを目的とした。簡便かつ精密な単分子膜製造法として用いられる LB 法には欠点として、(i)水に不溶(または難溶性)の両親媒性物質に限られること、(ii)製造された膜の構造が分子間力で保持されているため脆弱であることなどがある。我々はこれらの欠点を克服すべく、気液界面における無機ナノシート(粘土や酸化チタンなど)との界面複合法を考案・確立して来た。

今回は、エレクトロ・スプレー(ES)法を用いて水に易溶な分子の溶液を無機ナノシートの水分散液上に噴霧し、複合単層膜を水面上に調製する方法の開発を目的とした。そして、調製された薄膜の性質を、手でマイクロシリンジから滴下する従来法で調製された薄膜の性質と比較した。その上で、易水溶性であるアミノ酸や水溶性タンパクなどと無機ナノシートとの複合薄膜調製が可能かどうかについて調べた。もし、そのような薄膜調製が可能となれば、生体機能を応用した機能性超薄膜を創製できる可能性が拓かれると期待された。

#### 3.研究の方法

我々はこれまで、従来法(シリンジから滴下する方法)を用いて水に全く溶解しない、または やや溶解する両親媒性分子と無機ナノシートとの複合薄膜を調製し、その膜構造の解析、機能 膜への展開を行ってきた。この研究成果に基づき、今回は以下のように研究を進めた。

まず、これまで用いてきた両親媒性分子を使って、ES法で溶液を噴霧した場合と従来法で滴下した場合とで形成される複合薄膜にどのような差異が生じるのかを、表面圧 分子面積等温曲線測定、赤外分光法、X線回折法、X線光電子分光法、原子間力顕微鏡観察により評価・検討した。これにより、ES法による薄膜形成過程のメカニズム解明を目指した。

つづいて、やや水に溶解する両親媒性分子、さらに易溶な分子を用いて複合薄膜の調製における最適条件を探索した。最終的にはアミノ酸やタンパク、多糖類などの生体関連分子の複合 薄膜調製を試みた。

また生体関連分子は光学活性であることから、ルテニウム錯体やアミノ酸を用いてエナンチオマーとラセミ体とで薄膜形成に差異が生じるのかも検討した。

#### 4. 研究成果

まず、下層液(水または分散液)で満たされた LB トラフの底に白金電極を置き、マイクロシリンジとの間に 10 kV の電圧をかけて溶液を噴霧した。あちこちで生じる放電、溶液のトラフ外への飛散、下層液の漏出などの対策を工夫し、安定して薄膜調製ができるようになった(図 1)。

次にこれまで頻繁に扱ってきた系、すなわち塩化オクタデシルアンモニウムのクロロホルム溶液をモンモリロナイトの水分散液上に滴下して形成される複合薄膜について、ES 法を用いて溶液を噴霧するとどうなるのかを調べた。その結果、手で溶液を滴下していたころには制御できなかった滴下速度(噴霧速度)に複合薄膜の性質が大きく依存することが明らかになり、噴霧速度と薄膜の性質(例えば薄膜中における両親媒性分子の密度)を定量的に関係づけることができた。これは本研究の大きな成果の1つである。

明らかとなった薄膜形成メカニズムの概略を以下に説明する。噴霧速度がおそい(1 μL/min 以下)と微細な溶液粒子が下層液に到達する前に両親媒性塩が固体化して薄膜に取り込まれ、一方、はやい(20 μL/min 以上)と液面上の単層膜を乱して多層膜となってしまう。その中間速度領域では粘土ナノシートとオクタデシルアンモニウム陽イオンとの複合単層膜が形成された(図 2)。

同じ両親媒性陽イオンでも、4級アルキルアンモニウムイオンはアミンとの平衡がなく、また水に対する溶解度がやや大きいため水面上では安定な単分子膜を形成しない。4級アルキルアンモニウム塩の溶液を用いて ES 法によりモンモリロナイトとの複合薄膜を調製すると、オクタデシルレモニウムイオンのときと比べ、下層液にを溶液をしまう両親媒性イオンの割合が多ったが、興味深いことに 20 μL/min では多層膜が形成されたが、50 μL/min ではほぼ単層膜になった。4級アンモニウムイオンが粘土粒子と強く静電的に会合なかったと考えられる。

生体関連分子は光学活性体が多い。そこで、キラリティーの影響を調べた。いままでの研究で用いたことのある、トリスフェナントロリンルテニウム(II)錯イオンをはじめとする数種の錯体の溶液を ES 法で粘土分散液上に噴霧した。いずれの錯イオンでも、ラセミ体と光学活性体との間で大きな違いは見られなかった。

アラニン、チロシン、ロイシンやそれらの塩酸塩を水溶液にして、粘土分散液上に ES 法で噴霧して薄膜の調製を試みた。光学活性体、ラセミ体にかかわらず、溶液や分散液の濃度、pH、噴霧速度を様々に変えて試みたが、薄膜を調製することはできなかった。多糖類であるキトサンの水溶液も用いて複合薄膜調製を試みたがうまくいかなかった。

最後に、水溶性タンパクであるパパイン、プロタミン、リゾチームの水溶液をES法で噴霧して複

Spreading by an electrospray method

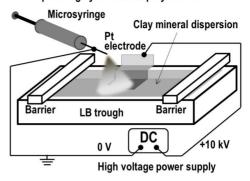
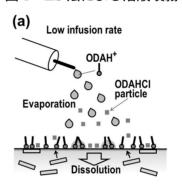
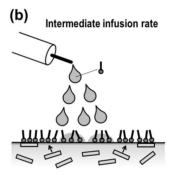


図 1 ES 法による溶液噴霧の模式図





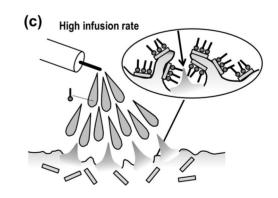


図 2 ES 法による複合薄膜の形成メカニズム。噴霧速度が、(a)おそい、(b)中間的、 (c)速いとき。

合薄膜の調製を試みた。パパインとプロタミンについては先のアミノ酸と同様に条件を変えて 試みたが薄膜の調製はできなかった。それに対してリゾチームでは薄膜が形成された。リゾチ ームの水溶液を手で滴下すると薄膜は形成されないことを確認した。また、ES 法で噴霧すると 水面上でも薄膜が形成されることがわかった。ここ数年でリゾチームのLB 膜に関する報告がい くつかあり、それらから類推して、高電圧下でリゾチームが変性し数分子のクラスターを形成 して薄膜を形成しているものと現在のところは考えている。今後、X 線小角散乱法などで確認を進めていく予定である。

# 5 . 主な発表論文等

「雑誌論文 〕 計12件(うち査詩付論文 12件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件)

〔雑誌論文〕 計12件(うち査読付論文 12件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件)	
1.著者名 Hirahara Masanari、Kaida Hiroki、Miyauchi Yoshihiro、Goto Hiroki、Yamagishi Akihiko、Umemura Yasushi	4.巻 580
2.論文標題 Application of electrospray spreading to a modified Langmuir?Blodgett technique for organo-clay hybrid film preparation	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6.最初と最後の頁 123714~123714
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123714	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 Kikuchi Yuhei、Miyauchi Yoshihiro、Takaoka Ryosei、Suzuki Takanori、Tanaka Masatoshi、Ohno Shinya	4.巻 100
2.論文標題 Multiple-peak resonance of optical second harmonic generation arising from band nesting in monolayer transition metal dichalcogenides TX2 on SiO2/Si(001) substrates (T=Mo,W;X=S,Se)	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Physical Review B	6.最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.075301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Sato Hisako、Takimoto Kazuyoshi、Kato Masaru、Nagaoka Shin-ichi、Tamura Kenji、Yamagishi Akihiko	<b>4</b> .巻 93
2.論文標題 Real-Time Monitoring of Low Pressure Oxygen Molecules over Wide Temperature Range: Feasibility of Ultrathin Hybrid Films of Iridium(III) Complexes and Clay Nanosheets	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6 . 最初と最後の頁 194~199
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190277	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1.著者名 M. Hirahara, H. Goto, Rei. Yamamoto, M. Yagi, and Y. Umemura	4.巻 9
2.論文標題 Photoisomerization and thermal isomerization of ruthenium aqua complexes with chlorosubstituted asymmetric bidentate ligands	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 RSC Advances	6.最初と最後の頁 2002-2010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA08943D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著

4 *************************************	
1.著者名 Y.Miyauchi, R. Yukutake, K. Tsuchida, Y. Umemura, A. Tsukamoto, and T. Suzuki	4.巻 517
2.論文標題 Observation by optical second harmonic generation of the mean tilt angle of cyanine dyes durin compression with a phase transition in a Langmuir-Blodgett trough	5.発行年 g 2019年
3.雑誌名 Chemical Physics	6.最初と最後の頁 85-90
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.09.028	査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名	4 . 巻
Kazuyoshi Takimoto, Kenji Tamura, Yutaka Watanabe, Akihiko Yamagishi, Hisako Sato	42
2. 論文標題 Microscopic Chiral Pockets in Tris(chelated) Iridium(III) Complex as Sites for Dynamic Enantioselective Quenching	5.発行年 2018年
3.雑誌名 New Journal of Chemistry	6 . 最初と最後の頁 4818-4823
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7NJ04688J	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Sato Hisako、Sato Fumi、Yamagishi Akihiko	4 . 巻 6
2.論文標題 Chiral Tectonics: VCD and ECD Application for Epimerization of a Star-Burst Tetranuclear Complex with a Labile Central Core	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名 Inorganics	6.最初と最後の頁 70~70
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics6030070	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著
	T . W
1 . 著者名 Sato Hisako、Takimoto Kazuyoshi、Mori Hirotoshi、Yamagishi Akihiko	4 . 巻
2.論文標題 Stereoselective interactions as manifested by vibrational circular dichroism spectra: the interplay between chiral metal complexes co-adsorbed in a montmorillonite clay	5 . 発行年 2018年
3.雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6.最初と最後の頁 25421~25427
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP04753G オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	査読の有無 有 国際共著

1 1 至老夕	
1 . 著者名	4.巻
Hirahara Masanari, Umemura Yasushi	642
ე <u>\$</u> \$\$\\ \$\phi\$\$   ##	F 翌年
2.論文標題	5 . 発行年
Hybrid film formation of a water-insoluble quaternary alkylammonium cation with clay-mineral-	2017年
layers 3.雑誌名	■ 6.最初と最後の頁
5 . 株成の石   Thin Solid Films	377~383
Inin Solid Films	377 ~ 383
	<u> </u>
https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.058	有
11ttps://doi.org/10.1010/j.ts1.2017.03.000	į į
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
3 22 3 23 23 23 24 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	
1.著者名	4 . 巻
Hirahara Masanari, Nagai Sho, Takahashi Kosuke, Watabe Shunsuke, Sato Taisei, Saito Kenji, Yui	56
Tatsuto, Umemura Yasushi, Yagi Masayuki	
2.論文標題	5.発行年
Mechanistic Insight into Reversible Core Structural Changes of Dinuclear μ-	2017年
Hydroxoruthenium(II) Complexes with a 2,8-Di-2-pyridyl-1,9,10-anthyridine Backbone Prior to	2017-
Water Oxidation Catalysis	
nator univation varatyoro	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Inorganic Chemistry	10235 ~ 10246
morganio diomitriy	10200 10210
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.inorgchem.7b00978	有
0 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	13
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
	1 7 . 2
Sato Hisako, Tamura Kenji, Yamaqishi Akihiko	5
Sato Hisako、Tamura Kenji、Yamagishi Akihiko	_
Sato Hisako、Tamura Kenji、Yamagishi Akihiko 2.論文標題	_
2 . 論文標題	5
	5 5.発行年 2017年
2. 論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic	5 . 発行年
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer	5 5.発行年 2017年
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名	5 5.発行年 2017年 6.最初と最後の頁
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors	5 5.発行年 2017年 6.最初と最後の頁 27~27
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer 3.雑誌名	5 5.発行年 2017年 6.最初と最後の頁
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors	5 5.発行年 2017年 6.最初と最後の頁 27~27
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著
2. 論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3. 雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著
2. 論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3. 雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2. 論文標題	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年
2. 論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3. 雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20
2. 論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3. 雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2. 論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3.雑誌名	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3.雑誌名	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3.雑誌名	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3.雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3141~3147
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3.雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3141~3147
2.論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3.雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1.著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2.論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3.雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3141~3147
2. 論文標題 Oxygen Sensing by the Hybrid Langmuir-Blodgett Films of Iridium(III) Complexes and Synthetic Saponite on the Basis of Energy Transfer  3. 雑誌名 Chemosensors  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3390/chemosensors5040027  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Sato Hisako、Tamura Kenji、Takimoto Kazuyoshi、Yamagishi Akihiko  2. 論文標題 Solid state vibrational circular dichroism towards molecular recognition: chiral metal complexes intercalated in a clay mineral  3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1039/C7CPO5114J	5 5 . 発行年 2017年 6 . 最初と最後の頁 27~27 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 20 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3141~3147

〔学会発表〕 計25件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)
1 . 発表者名 Yasushi Umemura, Masanari Hirahara, Yoshihiro Miyauchi, Hiroki Goto
2. 発表標題
Application of electrospray spreading to organo-clay hybrid film preparation by a modified Langmuir-Blodgett technique
3 . 学会等名 Euroclay 2019(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Y. Miyauchi, K. Nakamura, Y. Umemura, A, Tsukamoto, and T. Suzuki
2 . 発表標題 In-situ SHG measurements in the monolayer during the compression process with a phase transition in a Langmuir-Blodgett trough
3 . 学会等名 ALC '19 (国際学会 )
4.発表年 2019年
1.発表者名 梅村泰史,平原将也
2 . 発表標題 アルキル鎖長の異なる4級アルキルアンモニウムイオンと粘土ナノシートとのエレクトロ・スプレー法による複合薄膜調製
3.学会等名 第63 回粘土科学討論会
4.発表年 2019年
1.発表者名 後藤寛紀,平原将也,梅村泰史

2 . 発表標題

3 . 学会等名

4 . 発表年 2019年

第9回CSJ化学フェスタ2019

外部刺激応答性を示すルテニウムアクア錯体単分子膜の性質

1.発表者名
Yasushi UMEMURA, Masanari HIRAHARA
2 . 発表標題 Characterization of LB monolayers composed of quaternary ammonium cations and clay nanosheets prepared by electro-spray
spreading
3.学会等名
日本化学会第100春季年会
4.発表年
2020年
1.発表者名
- 1 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3 - 3
2.発表標題
エレクトロ・スプレー法を用いた両親媒性4級アンモニウムイオンと粘土ナノシートとの複合薄膜調製
3.学会等名
第62回粘土科学討論会
4.発表年
2018年
1.発表者名 梅村泰史,平原将也,後藤寛紀,宮内良広
1911 A.C., IMMUC, EDIKA
2.発表標題
エレクトロ・スプレー法を用いた有機/粘土複合LB膜の調製
2 MVWW
3.学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名
後藤寛紀,平原将也,梅村泰史
2.発表標題
可視光により異性化するルテニウムアクア錯体を用いて調製された単分子膜の性質
3.学会等名
第 8 回CSJ化学フェスタ2018
4 . 発表年
2018年

1.発表者名 後藤寛紀,平原将也,梅村泰史
2 . 発表標題 外部刺激応答性を示すルテニウムアクア錯体単分子膜の性質
3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Yasushi Umemura, Masanari Hirahara
2 . 発表標題 Fabrication of 3-Layer-Component Organo-Clay Hybrid Films with Reverse Deposition Orders by a Modified Langmuir-Schaefer Technique and their Pyroelectric Currents Measured by a Non-Contact Method
3 . 学会等名 XVI International Clay Conference (国際学会)
4 . 発表年 2017年
1. 発表者名 平原 将也, 辻本 真喜子, 石橋 和英, 今泉 仁志, 梅村 泰史
2 . 発表標題 光異性化するRu( )錯体の粘土鉱物層間へのインターカレーション
3 . 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4.発表年 2017年
1.発表者名 梅村泰史,平原将也
2 . 発表標題 エレクトロ・スプレー法を利用して調製された有機/粘土複合LB膜の解析
3 . 学会等名 第61回粘土科学討論会
4.発表年 2017年

1.発表者名 2.Y. Miyauchi, R. Yukutake, K. Tsuchida, Y. Umemura and T. Suzuki
2 . 発表標題 In-situ SHG measurements in the LB monolayer during the compression process
Crta Crta side industria in the LD menerager during the compression process
2 24 4 27
3.学会等名 8th International Symposium on Surface Science(国際学会)
4.発表年
2017年
1.発表者名
在藤久子,田村堅志,山岸晧彦
在滕人丁,山竹主心,山芹阳乡
2.発表標題
Application of Vibrational Circular Dichroism to Chiral Iridium and Ruthenium Complexes
Approaction of Vibrational Official Etomorosis to office in the National Compressor
3.学会等名
第67回錯体化学討論会
4.発表年
2047年
2017年
1.発表者名
山岸晧彦 ・瀧本和誉 ・田村堅志 ・渡邉裕 ・佐藤久子
9 75 ± 1# 0#
2 . 発表標題
粘土鉱物へのイリジウム錯体吸着による発光キラルセンシグ
W. I. I.
3.学会等名
第61回粘土科学討論会
4.発表年
2017年
1.発表者名
瀧本和誉・渡邉裕・山岸晧彦・佐藤久子
2.発表標題
合成サポナイトに吸着したキラルイリジウム錯体の発光挙動
3.学会等名
日本化学会第98春季年会(2018)
4.発表年
2018年

1.発表者名 版材表中,双原格也
梅村泰史、平原将也
ᇰᇰᆇᄺᄧ
2 . 発表標題 水面上に浮遊する粘土ナノシート上での長鎖アルキルアンモニウム塩の自己集積
小面上に方とうの相上シック・「上での民族・バイバックでニッコース・風の自己不根
3.学会等名
第60回粘土科学討論会
4 . 発表年 2016年
2016年
1.発表者名
山岸晧彦
2.発表標題
粘土カラムを用いた光学異性体の分離技術:きっかけ、発展そして現状
3 . 学会等名
第60回粘土科学討論会(招待講演)
4.発表年
2016年
「1.発表者名」 佐藤久子、田村堅志、渡辺裕、山岸晧彦
性膝入于、田杓至心、板足裕、山岸临彦
- 2 - 光衣信題 - 合成サポナイトとハイブリッド化したイリジウム錯体膜による酸素センシング
3.学会等名
第60回粘土科学討論会
4 . 発表年 2016年
2010 <del>" </del>
1.発表者名
梅村泰史、平原将也
2.発表標題
キラルなルテニウム錯体と酸化チタンナノシートとの複合薄膜における光電流挙動
3.学会等名 
錯体化学会第 6 6 回討論会 
4 . 発表年
2016年

1.発表者名 山岸晧彦、佐藤久子,北澤孝史、佐藤二美
2 . 発表標題 発光性イリジウム(III)錯体とアミノ酸との相互作用
3.学会等名 錯体化学会第66回討論会
4 . 発表年 2016年
1 . 発表者名 佐藤久子、瀧本和誉、渡辺裕、山岸晧彦
2 . 発表標題 イリジウム錯体LB膜のエネルギー移動を利用した酸素センシング
3 . 学会等名 錯体化学会第 6 6 回討論会
4 . 発表年 2016年
1 . 発表者名 Masanari Hirahara, Akira Tsukamoto, Hiroki Goto, Shigeru Tada, Masayuki Yagi, Yasushi Umemura
2 . 発表標題 Visible-Light Induced Morphological Changes of Giant Vesicles by a Photoresponsive Ruthenium Aqua Complex
3.学会等名 錯体化学会第66回討論会
4 . 発表年 2016年
1 . 発表者名 Yasushi Umemura, Hiroki Kaida, Masasnari Hirahara
2 . 発表標題 Preparation of Alkylammonium Cation and Clay Nanosheet Ultrathin Hybrid Films by an Electrospray Method
3 . 学会等名 日本化学会第 9 7 春季年会
4 . 発表年 2017年

1.発表者名 山岸晧彦、矢島知子、田村堅志、佐藤久子	
2 . 発表標題 パーフルオロ基をもつゲル化剤の単分子膜の性質	
3.学会等名 日本化学会第97春季年会	
4 . 発表年 2017年	
〔図書〕 計3件	
1 . 著者名 Y. Umemura	4 . 発行年 2018年
2.出版社 Elsevier	5.総ページ数 20
3.書名 "Preparation and application of clay mineral films" in "Developments in Clay Science", Vol. 9, Chap. 12	
1 . 著者名 Robert Schoonheydt, Yasushi Umemura	4 . 発行年 2017年
2.出版社 Springer	5.総ページ数 21
3.書名 Inorganic Nanosheets and Related Materilas: Fumdamentals and Applications of Two-Dimensional Systems; (Chapter 2) Clay Minerals as Natural Nanosheets	
1 . 著者名	4.発行年
Hisako Sato and Akihiko Yamagishi	2017年
2.出版社 Springer	5.総ページ数 18
3.書名 Inorganic Nanosheets and Related Materilas: Fumdamentals and Applications of Two-Dimensional Systems; (Chapter 20) Chirality and its application	

# 〔産業財産権〕

〔その他〕

\_

#### 6.研究組織

. 6	. 研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	山岸 晧彦	東邦大学・医学部・非常勤研究生	
研究分担者	(Yamagishi Akihiko)		
	(70001865)	(32661)	
研究分担者	宮内 良広 (Miyauchi Yoshihiro)	防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群) - 応用科学群・准教授	
	(70467124)	(82723)	
研究分担者	平原 将也 (Hirahara Masanari)	防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・応用科学群・講師	
	(90609835)	(82723)	