アカデミックプログラム [ポスター] | 20. 材料化学—基礎と応用:ポスター

歯 2025年3月28日(金) 15:45 ~ 17:15 **血** ポスター会場B(新関西大学会館北棟 [1階] ホール)

[[PB]-3vn] 20. 材料化学—基礎と応用

▶ 日本語

[[PB]-3vn-01]

蒸着低分子膜の巨大表面電位形成におけるガラス転移点・基板温度・エンタルピー緩和との関係と膜構造

〇辻岡 強 1 、川島 弘之 2 、小池 健仁 2 、松本 直樹 2 、沈 君偉 3 、中村 振一郎 3 (1. 大阪教育大学、2. 東ソー(株)、3. 熊本大学)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-02]

蒸着アモルファス・スピロピラン膜における非一次熱異性化反応

〇中村 振一郎¹、〇辻岡 強²、沈 君偉¹ (1. 熊本大学、2. 大阪教育大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-03]

エテン架橋部位にベンゾフランを有するアザジアリールエテンの合成とフォトクロミック挙動

〇津山 紗江里 1 、北川 大地 2 、小畠 誠也 2 (1. 大阪市立大学、2. 大阪公立大学)

● 英語

[[PB]-3vn-04]

Design and Synthesis of Novel AlEgens for Information Security and Anti-Counterfeiting Applications

OWEI-TING CHIEN¹, Mei-Yu Yeh¹ (1. Chung Yuan Christian University)

● 英語

[[PB]-3vn-05]

Synthesis of Imidazole-Thiophene Derivatives: Solvent Effects and Anion Sensing Applications

OWEI HSING¹, Mei-Yu Yeh¹ (1. Chung Yuan Christian University)

● 英語

[[PB]-3vn-06]

Flexible, Stretchable, and High-Performance Conductive Hydrogels for Human Motion Sensing

OCHIEN-YIN LIN¹, MEI-YU YEH¹ (1. Chung Yuan Christian University)

● 日本語

[[PB]-3vn-07]

電子求引性基で修飾されたキノキサリンを基盤とする分子内電荷移動型色素の熱活性化遅延蛍 光特性

〇長岡 昌希¹、上田 啓斗²、鈴木 直弥^{1,2}、小玉 晋太朗^{1,2}、前田 壮志^{1,2}、八木 繁幸^{1,2} (1. 大阪公立大学、2. 大阪府立大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-08]

有機薄膜太陽電池への応用を指向したPhenothiazine誘導体の合成

〇藤井 翔太 1 、山岡 泰喜 1 、三輪 杏紗 1 、伊藤 杏美 1 、髙橋 直大 1 、鬼頭 宏任 1 、田中 仙君 1 、大久保 貴志 1 (1. 近畿大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-09]

- 2-アミノピリジル基の化学特性を活かした万能型光接着材料の作製
- ○岡田 ひなた¹、古谷 昌大¹ (1. 独立行政法人国立高等専門学校機構福井工業高等専門学校)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-10]

ヒドロキシピリジル基を含有する光接着材料の作製および評価

〇松井 実 \mathfrak{I}^{1} 、古谷 昌大 \mathfrak{I}^{1} (1. 福井工業高等専門学校)

●日本語

[[PB]-3vn-11]

シリコーンと有機ポリマーからなるダブルネットワークハイドロゲルの作製と評価

○大森 紅葉 1 、根来 大基 1 、倉橋 あい 1 、堀毛 悟史 1 、金森 主祥 1 (1. 京大)

● 日本語

[[PB]-3vn-12]

凍結融解法で作成したポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルを基質とする光学ファントムの 開発

○武藏 雄大¹、宮﨑 淳¹ (1. 東京電大)

●日本語

[[PB]-3vn-13]

高保水性を有する硫酸エステル化セルロースパルプの調製とその分子構造の解明

〇森光 さくら 1 、西村 朱十 1 、出口 健三 3 、最上 祐貴 3 、端 健二郎 3 、大木 忍 3 、後藤 敦 3 、山田 和彦 2 (1. 丸住製紙株式会社、2. 高知大学、3. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

▶日本語

[[PB]-3vn-14]

フェナントロイミダゾール誘導体への低分子ゲスト添加によって誘起される超分子液晶

〇矢部 菜月 1 、原 伸行 1 、吉田 純 1 (1. 日本大学大学院)

● 日本語

[[PB]-3vn-15]

キラルな5配位Ir錯体をドーパントとして用いたキラルネマチック液晶のらせん反転

〇西村 結 χ^1 、瀧本 和誉²、原 伸行¹、吉田 純¹ (1. 日本大学、2. 北里大学)

●日本語

[[PB]-3vn-16]

SOFT法による円偏光を示す配向膜作製と評価

 \bigcirc 杉本 大知 1 、廣田 天丸 3 、角田 幸汰 3 、齋藤 健 $-^{3,2}$ (1. 広島大学、2. 自然科学研究支援開発センター、3. 広島大学大学院)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-17]

オリゴジフェニルシロキサンの構造と物性

 \bigcirc 上ノ坊 拓磨 1 、竹内 勝彦 2 、南川 博之 2 、松本 和弘 1,2 (1. 茨城大学、2. 産業技術総合研究所)

● 日本語

[[PB]-3vn-18]

ゴム支承に用いる紫外線防止膜の紫外線およびオゾン耐性の検討

〇辻元 英孝 1 、菱山 知幸 2 、姫野 岳彦 2 (1. 大阪公立大学工業高等専門学校、2. 株式会社川金コアテック)

● 日本語

[[PB]-3vn-19]

有機多孔質材料の室温水素吸蔵特性の評価

〇中山 佳汰 1 、大木 理 2 、Roy Susmita 2 、伊藤 菜緒子 2 、辻 流輝 2 、野口 夏未 3 、伊藤 伸一 2 、引地 美亜 2 、古川 翔一 4 、折茂 慎一 4,5 、近藤 剛弘 2,4,6,7 (1. 筑波大学 理工学群 応用理工学類、2. 筑波大学 数理物質系 物質工学域、3. 筑波大学大学院 数理物質科学研究群、4. 東北大学 材料科学高等研究所、5. 東北大学 金属材料研究所、6. 筑波大学 エネルギー物質科学研究センター、7. 筑波大学 ゼロ CO_2 エミッション機能性材料開発研究センター)

●日本語

[[PB]-3vn-20]

側鎖にメソゲン基を有するアセチレンモノマー類の合成と重合反応性

○石渡 皓基¹、香西 博明¹ (1. 関東学院大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-21]

チオフェン構造を配位子に含む一次元ニッケル錯体の合成と熱電変換特性

〇岸田 京悟¹、矢尾板 朋也¹、 ジョブス デフォンアディティア¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-22]

モノ置換アセチレンの合成および重合

○阿部 大樹¹、香西 博明¹ (1. 関東学院大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-23]

機械学習を用いたキラルドーパントのらせん誘起力予測

〇松本 浩輔¹、中村 蒼¹、堤 治¹ (1. 立命館大学)

●日本語

[[PB]-3vn-24]

エチレンオキシド鎖を導入した棒状金錯体の合成と発光挙動評価

○溝端 萌¹、松本 浩輔¹、堤 治¹ (1. 立命館大学)

●日本語

[[PB]-3vn-25]

キラル部位を導入した環状三核金(I)錯体の液晶性と発光挙動

○北脇 未紗1、松本 浩輔1、堤 治1 (1. 立命館大)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-26]

N-ヘテロ環状カルベン金錯体の凝集誘起発光におけるアセチリド配位子の効果

○森本 陽菜¹、Arushi Rawat¹、松本 浩輔¹、堤 治¹ (1. 立命館大)

● 日本語

[[PB]-3vn-27]

アーク放電を用いたフラーレン合成法の開発

© 2025 公益社団法人日本化学会

○類家 忠大 1 、下栃棚 大河 1 、齊藤 貴之 1 (1. 国立八戸工業高等専門学校)

▶日本語

[[PB]-3vn-28]

気相吸着用活性炭の物理的・化学的特性評価

〇金子 剛大 1 、萩原 正義 1 、山田 丸 1 、齊藤 宏之 1 (1. 独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所)

● 日本語

[[PB]-3vn-29]

【講演取り下げ】ポリスチレンの炭素化を促進する官能の導入

● 英語

[[PB]-3vn-30]

熱的安定性を有する光学活性キラル炭素材料

○沼邊 国太 1 、伊藤 喜光 1,2 (1. 東京大学大学院工学系研究科、2. JST さきがけ)

● 日本語

[[PB]-3vn-31]

液相法による酸化ビスマス量子ドットの合成

〇三島 奈都子¹、會田 雄大¹、水野 隼斗¹、安楽 泰孝¹、生駒 俊之¹ (1. 東京科学大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-32]

直線偏光照射下における硫化鉛の光電気化学的な異方性長

○塚田 尚吾 1 、西 弘泰 1 (1. 富山大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-33]

異種元素ドープ菱面体硫化ホウ素(r-BS)の合成と評価

○上野 凜平 1 、大岩 香凜 3 、李 宇 1 、宮川 仁 2 、谷口 尚 2 、辻 流輝 4 、大木 理 4 、近藤 剛弘 4,5,6,7 (1. 筑 波大学大学院 数理物質科学研究群、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. 筑波大学 理工学群 応用理工学類、4. 筑波大学 数理物質系 物質工学域、5. 東北大学 材料科学高等研究所、6. 筑波大学 エネルギー物質科学研究センター、7. 筑波大学 ゼロ CO_2 エミッション機能性材料開発研究センター)

●日本語

[[PB]-3vn-34]

金属酸化物ナノアレイの簡便合成法の開発とその機能

〇副島 哲朗 1 、芹沢 優大 1 、江頭 圭吾 1 (1. 近畿大学)

● 日本語

[[PB]-3vn-35]

湿式法による磁性元素ドープ酸化インジウムスズ(ITO)薄膜の作製

〇柏木 行康¹、藤元 章²、井原 祐大³、野間 健汰³、榎本 博行³ (1. 大阪技術研、2. 大阪工大、3. 大阪電通大)

●日本語

[[PB]-3vn-36]

マイクロ波加熱水熱合成法によるタングステン酸カルシウム微粒子生成条件の検討

吉田 有里 1 、木戸 晶子 1 、保倉 明子 1 、望月 大 1 、〇宮崎 淳 1 (1. 東京電機大)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-37]

© 2025 公益社団法人日本化学会

ブルーライトに対応したけい素系光吸収材料

〇大須賀 孝史 1 、平塚 紗瑛 1 、田口 三津志 1 、平野 徹治 1 、関谷 光二 1 (1. U B E 株式会社)

▶ 日本語

[[PB]-3vn-38]

シリカ被覆したポリイオンコンプレックス型ベシクル(Si-some)の構築と機能評価

〇山田 里々乃 1 、水野 隼斗 1,2 、竹口 雅樹 3 、Xueying Liu 2 、生駒 俊之 1 、安楽 泰孝 1,2 (1. 東京科学大学、2. 公益財団法人川崎市産業振興財団ナノ医療イノベーションセンター、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

●日本語

[[PB]-3vn-39]

生体内挙動の向上を志向した弾性率変調メソポーラスシリカナノ粒子の調製

〇見世 賢信 1 、水野 隼斗 1 、安楽 泰孝 1 、生駒 俊之 1 (1. 東京科学大学)

●日本語

[[PB]-3vn-40]

フッ素添加DLC膜における抗菌性発現機構の解明

〇松岡 勇都 1 、川口 真史 2 、新谷 一博 3 、滝 真 4 、坂本 宗明 3 、鈴木 保任 3 、大嶋 俊一 3 (1. 金沢工業大学 大学院、2. 金沢医科大学、3. 金沢工業大学、4. (株)オンワード技研)

●日本語

[[PB]-3vn-41]

Ptナノ粒子のポリプレックス内安定化とこれを担持した抗炎症性のインジェクタブル細胞足場 ゲルの開発

〇矢島 大暉 1 、松村 響也 2 、青木 元汰 2 、大塚 英典 1,2 (1. 東京理大理応化、2. 東京理大院理研化学)

●日本語

[[PB]-3vn-42]

サポナイト-PAAmナノコンポジットゲルによるSc. Y. Laの吸着

〇三浦 青 1 、石丸 臣 1 (1. 電大)

●日本語

[[PB]-3vn-43]

ハイドロタルサイト層間への複合化による没食子酸の放出制御

〇岡島 悠真 1 、河野 芳海 1 、小玉 大雄 2 (1. 静岡大学、2. 神谷理研株式会社)

● 日本語

[[PB]-3vn-44]

Al-Mg LDHを用いたCr-Mo混合溶液からのMoの選択的吸着

○シュウ ゼイイン¹、石丸 臣一¹ (1. 東京電機大学)

▶ 英語

[[PB]-3vn-45]

Development of Metal-Organic Framework Nanoparticles Co-Loaded with Naphthazarin and Indocyanine Green for Glutathione Depletion to Enhance Chemodynamic and Photothermal Therapy in Tumor Treatment

OYen Hsuan Chang¹, Wen Hsuan Chiang¹ (1. National Chung Hsing University)

● 英語

[[PB]-3vn-46]

Pore-networked beads based on metal-organic frameworks for pollutant removal in water

○Gaopeng Li^{1,2}, Zaoming Wang², Idaira Pacheco-Fernández², Shuhei Furukawa^{1,2} (1. Grad School of Eng., Kyoto Univ., 2. iCeMS, Kyoto Univ.)

● 日本語

[[PB]-3vn-47]

ヒドロキシアパタイトを沈着させた多孔質PEGスポンジゲルの設計

〇高田 夏歩 1 、石川 昇平 1 、酒井 崇匡 1 (1. 東京大学)

▶日本語

[[PB]-3vn-48]

アルコキシフェニル基を有するジチオレンニッケル錯体を用いた液晶の光配向応答挙動 岡部 藍 χ^1 、Qi WANG 1 、田中 睦 χ^1 、宮下 将 χ^1 、古川 元行 1 、〇木下 基 1 (1. 埼玉工業大学)

●日本語

[[PB]-3vn-49]

ナフチルエチルアミン骨格を有する有機キラル分子の合成と一次元らせんペロブスカイト薄膜 の作製

○廣比 祐貴 1 、深澤 敦 2 、佐藤 来希 1 、中村 大輝 1 、鈴木 ひかり 1 、木下 雄介 1 、田中 慎二 3 、甲村 長利 3 、石井 あゆみ 1 (1. 早大先進理工、2. 帝京科学大院理工、3. 産総研)

▶日本語

[[PB]-3vn-50]

磁性粒子を含有した液体金属の特性評価

○大谷 修¹、薮下 彰啓² (1. オムロン株式会社、2. 愛知工科大学)

●日本語

[[PB]-3vn-51]

ピレン-二硫化モリブデン共有結合連結系の光物性に与えるピレ

ン修飾位置の影響

○藤木 裕真¹ (1. 兵庫県立大学)

蒸着低分子膜の巨大表面電位形成におけるガラス転移点・基板温度・エンタルピー緩和との関係と膜構造

(阪教大¹・東ソー (株)²、熊本大³) ○辻岡 強¹・川島 弘之²・小池 健仁²・松本 直樹²・沈 君偉³・中村振一郎³

Relationship between glass transition temperature, substrate temperature, and enthalpy relaxation in the giant surface potential of vacuum-deposited organic films (¹*Osaka Kyoiku University*), ¹*Tosoh Corp.*, ³*Kumamoto University*) ○ Tsuyoshi Tsujioka,¹ Hiroyuki Kawashima,² Kenji Koike,² Naoki Matsumoto,² Jun-wei Shen,³ Shinichiro Nakamura³

It is well known that giant surface potentials (GSPs) are formed in organic films formed by vacuum deposition. It was unclear whether the film properties and preparation conditions other than the electric dipole moment of the molecules themselves are desirable for the manifestation of GSPs. We have evaporated several materials at different substrate temperatures and found that the surface potential and enthalpy relaxation are maximized at the glass transition temperature $Tg \times 0.8$ to 0.85.

Keywords: Vacuum deposition, Giant surface potential; Polar molecule; Glass transition temperature; Enthalpy relaxation

真空蒸着法によって形成された有機膜において巨大表面電位(GSP)が形成されることはよく知られている。GSP はエレクトレット材料として環境発電デバイスなどへの応用が検討されているほか、我々は GSP 表面で自発的な水滴駆動が可能であることを見出している。GSP 発現には、分子自体の電気双極子モーメント以外の膜物性や最適作成条件は明らかではなかった。我々は数種の材料を、それぞれ基板温度(Tsub)を変えて蒸着した結果、どの材料も Tsub がガラス転移点 $Tg \times 0.8 \sim 0.85$ の温度で表面電位が最大となり、かつエンタルピー緩和も最大となることを見出した(図 1)。この最適温度より低い基板温度では表面が極めて脆くなることから、蒸着分子の急冷により分子配向が抑えられて膜内部に void が形成されること、高い基板温度では最表面に過冷却液体層が生じて分子配向が乱れることが表面電位低下の原因である。

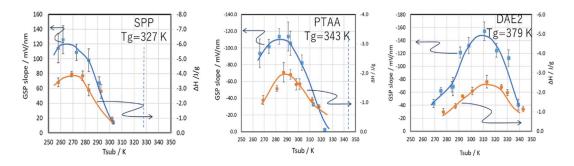


Fig. 1 Tsub dependence of GSP slope and enthalpy relaxation (ΔH) of vacuum-deposited films. SPP: spiropyran, PTAA: perfluorinated adamantane, DAE2: diarylethene

蒸着アモルファス・スピロピラン膜における非一次熱異性化反応

(阪教大¹・熊本大²) ○中村 振一郎2・○辻岡 強¹・沈 君偉2

Non-first order thermal isomerization reactions in vacuum-deposited amorphous spiropyran film (¹*Osaka Kyoiku University*, ²*Kumamoto University*) ○Tsuyoshi Tsujioka,¹ ○Shinichiro Nakamura,² Jun-wei Shen,²

It is well known that spiropyran (SP) molecules undergo solvatochromism, where they thermally decolorize from a colored state even at room temperature in nonpolar solvents, but conversely color in polar solvents. This thermal isomerization exhibits first-order reactivity. We found that when a vacuum-deposited amorphous film of SP is stored at a temperature above its glass transition point, it undergoes a non-first-order coloring reaction. This is because the formation of a merocyanine form with high polarity promotes the thermal isomerization of nearby SP.

Keywords: Spiropyran; Solvatochromism; Vacuum-deposition; Glass transition temperature; Non-first-order coloring reaction

スピロピラン(SP)分子は、無極性溶媒では室温でも着色状態から熱的に消色し、逆に極性溶媒中では着色するソルバトクロミズムを起こすことは良く知られている。この溶媒中での熱異性化は、消色状態からの熱着色プロセスでも、UV 照射して得られた光定常着色状態からの消色プロセスでも、ともに一次の反応性を示す。我々は SPの真空蒸着アモルファス膜を、そのガラス転移点以上の温度で保管した際に、非一次的に熱着色反応することを見出した(図1左)。これは極性が大きなメロシアニン(MC)体の形成で、近傍のスピロピラン(SP)体の MC 体への熱異性化が促進されるためである。一方あらかじめ UV 照射して得られた着色膜からの熱消色反応では、そのような非一次性は観察されなかった(図1右)。UV 照射によって生成する MC 体が、膜中にランダム分布で形成されるため、MC⇒SP に関与する極性場が形成されにくいためであると考えられる。

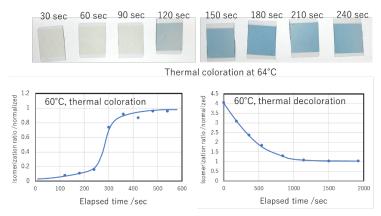


Fig. 1 Thermal coloration and decoloration of SPP films. Normalized to thermal equilibrium state.

エテン架橋部位にベンゾフランを有するアザジアリールエテンの 合成とフォトクロミック挙動

(阪市大工¹・阪公大院工²)○津山 紗江里¹・北川 大地¹²・小畠 誠也¹²
Synthesis and photochromic behavior of aza-diarylethene with benzofuran at the ethene bridge moiety (¹Faculty of Engineering, Osaka City University, ²Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Saeri Tsuyama,¹ Daichi Kitagawa,¹² Seiya Kobatake¹²²

In this study, we synthesized a novel aza-diarylethene with benzofuran at the ethene bridge and investigated its photochromic behavior in toluene. Upon irradiation with UV light, the absorbance in the visible region increased at room temperature. When the irradiation was stopped, the absorbance quickly decreased by about half, while the remaining absorbance did not decrease even when left for a long time. In contrast, upon irradiation with visible light, the remaining absorbance disappeared. These results indicate that two isomers are generated due to UV light irradiation. Moreover, we found that prolonged UV light irradiation produced a yellow precipitate in the solution. X-ray crystallography determined the structure of the yellow precipitate, indicating that a zwitterion-forming photoreaction had proceeded.

Keywords: Photochromism; Aza-diarylethene; Benzofuran

本研究では、エテン架橋部位にベンゾフランを有するアザジアリールエテンを新たに合成し、そのフォトクロミック挙動を検討した。室温下、紫外光により可視域の吸光度が上昇し、照射をやめるとその吸光度の半分程度は速やかに減衰する一方で、残りの吸光度は長時間放置しても減衰しないことがわかった。これに可視光を照射する

と、吸収ピークは消失した。すなわ ち、紫外光照射により2つの異性体 が生成されることを発見した(図 1a)。熱的に不安定な異性体の吸光 度減衰の半減期は室温で約100秒で あるのに対し、熱的に安定な異性体 は 70℃に加熱しても吸光度は変化 しなかった。さらに、長時間の紫外 線照射により溶液中に黄色の沈殿 物が生じることを発見した。黄色の 沈殿物の構造は X 線結晶構造解析 によって決定され、双性イオン形成 光反応が進行したことがわかった (図1b)。発表では、NMR、マスス ペクトル、量子化学計算の結果を併 せて、光反応のメカニズムを議論す る。

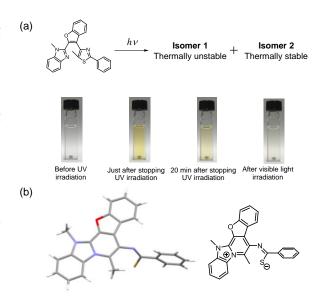


Figure 1. (a) Color change of the solution by UV and visible light irradiation. (b) Molecular structure of a yellow precipitate determined by X-ray crystallographic analysis.

Design and Synthesis of Novel AlEgens for Information Security and Anti-Counterfeiting Applications

(¹Department of Chemistry, Chung Yuan Christian University) ○Wei-Ting Chien,¹ Mei-Yu Yeh,¹,*

Keywords: Aggregation-Induced Emission; Imidazole; Keto-Enol; Fluorescent; Anti-Counterfeiting

The rapid development of information security and anti-counterfeiting technologies holds significant importance for the digitalization and globalization of modern society. In the digital age, it is essential to effectively protect sensitive data, safeguard personal privacy, and prevent tampering and counterfeiting, as these have become urgent challenges that need to be addressed. In our earlier research, we designed imidazole-based fluorophores exhibiting aggregation-induced emission (AIE) properties and integrated them with triphenylphosphine to create a series of novel AIE amphiphiles. Our findings demonstrated the potential of these AIE properties for applications in latent fingerprint visualization. Based on the AIE properties of imidazole derivatives, we further applied them to information security and anti-counterfeiting applications.

Herein, we designed a series of imidazole-pyridine conjugates with AIE properties, using N-methyl-4,5-diphenylimidazole as the electron donor and incorporating pyridines with 1,2-, 1,3-, and 1,4-substituted positions as the electron acceptor. The molecular structure was designed to show keto-enol tautomerism, which enables the creation of materials that can undergo rapid and reversible color changes in response to environmental stimuli. This approach presents promising potential for the development of responsive materials that can undergo obvious color shifts under specific conditions and enables their use in security labels and anti-counterfeiting applications. Through detailed analysis using NMR spectroscopy, absorption, and fluorescence spectroscopy, we demonstrated that the synthesized novel AIEgens can undergo structural switching between keto and enol forms when exposed to various stimuli, resulting in noticeable and detectable color changes. This unique characteristic allows these materials to be applied in advanced fields, offering versatile solutions for dynamic and interactive applications.

1) Y. Li, P. Gao, *Chemosensors*. **2023**, *11*. 2) H.-S. Huang, Y.-H. Chen, W.-T. Chien, M.-Y. Yeh, *Anal. Chim. Acta.* **2024**, *1320*, 343032.

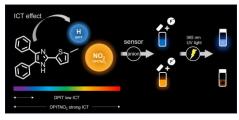
Synthesis of Imidazole-Thiophene Derivatives: Solvent Effects and Anion Sensing Applications

(¹Department of Chemistry, Chung Yuan Christian University) ○Wei Hsing,¹ Mei-Yu Yeh,¹,*

Keywords: Imidazole; Thiophene; Fluorescent; Solvent Effect; Anion Sensing

Fluoride anions (F⁻) are crucial in numerous biological, medical, and chemical processes, including dental care to prevent cavities, osteoporosis treatments to enhance bone density, and water supply management for public health.^{1,2} In addition, fluoride's role extends to industrial applications and even the development of chemical warfare agents. However, fluoride is easily absorbed by the human body but excreted at a slow rate, leading to potential health risks with excessive exposure. Overexposure can cause collagen damage, skeletal fluorosis, and thyroid dysfunction, significantly affecting overall health. Given its dual role as both a beneficial agent and a potential toxin, accurate and efficient detection of fluoride is critical. The development of simple, cost-effective sensors that require minimal instrumentation is essential for monitoring fluoride levels in various environments, such as water sources, medical diagnostics, and industrial settings, ensuring safe and practical applications of this important anion.

In this study, we designed and synthesized two imidazole-thiophene derivatives, DPIT and DPITNO₂, and investigated their absorption, fluorescence spectra, and solid-state properties. Both compounds effectively detect F⁻, but their fluorescence responses differ. DPIT, a low-fluorescence material, exhibits significant fluorescence enhancement upon F⁻ addition, functioning as a turn-on fluorescent sensor. In contrast, DPITNO₂, with high initial fluorescence intensity, shows fluorescence quenching in the presence of F⁻, acting as a turn-off sensor. Nuclear magnetic resonance spectroscopy confirmed the reaction mechanisms between the derivatives and F⁻. Additionally, DPITNO₂ displays strong intramolecular charge transfer properties, causing pronounced solvent effects and a wide fluorescence color range from blue to red in different solvents. The solvent-dependent tunability of DPITNO₂ underscores its potential for applications demanding flexible optical properties. These findings highlight the complementary capabilities of DPIT and DPITNO₂ as efficient F⁻ sensors, suitable for a variety of practical applications.



- 1) M. Cametti, K. Rissanen, Chem. Commun. 2009, 2809.
- 2) X. Zeng, J. Hu, M. Zhang, F. Wang, L. Wu, X. Hou, Anal. Chem. 2020, 92, 2097.

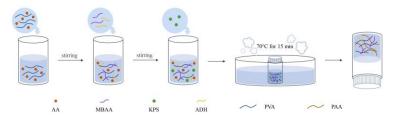
Flexible, Stretchable, and High-Performance Conductive Hydrogels for Human Motion Sensing

(¹Department of Chemistry, Chung Yuan Christian University) ○ Chien-Yin Lin,¹ Mei-Yu Yeh,¹,*

Keywords: Conductive Hydrogel; Flexible Electronic Sensor; healthcare monitoring

Conductive hydrogels are an emerging class of biomaterials recognized for their excellent biocompatibility, high stretchability, strong adhesion, anti-freezing properties, stimulus responsiveness, and remarkable self-healing and self-recovery capabilities. These unique properties make them essential for a variety of biomedical applications, including biosensing, tissue engineering, and wearable medical devices. Their versatility allows them to be used in flexible and implantable bioelectronics, health monitoring systems, artificial skin, and regenerative medicine. Conductive hydrogels hold significant promise for creating more effective, adaptable medical technologies that can interface seamlessly with biological tissues, offering improved patient outcomes and paving the way for new treatments in personalized medicine.^{1,2}

In this study, we chemically modified biocompatible polyvinyl alcohol (PVA) and optimized its formulation by incorporating acrylic acid (AA), adipic acid dihydrazide (ADH), tannic acid (TA), and ionic salts. This combination led to the development of hydrogels with exceptional properties such as high conductivity, stretchability, strong adhesion, and impressive self-healing capabilities. To assess the performance of the hydrogels, we conducted comprehensive analyses using an electrochemical workstation, a tensile tester, Fourier-transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. Our results demonstrated that the fine-tuning of these characteristics not only achieved the desired functionality but also greatly enhanced the hydrogels' resilience under challenging and specialized environmental conditions. The developed hydrogels exhibited significant potential as high-performance candidates for flexible electronic sensors. These advanced materials offer promising solutions for next-generation applications in wearable sensor technology, healthcare monitoring, and soft robotics, paving the way for the integration of flexible and responsive sensors in a wide range of biomedical and industrial uses.



- 1) J. V. Vaghasiya, C. C. Mayorga-Martinez, M. Pumera, npj Flex. Electron 2024, 7.
- 2) J. Heikenfeld, A. Jajack, J. Rogers, P. Gutruf, L. Tian, T. Pan, R. Li, M. Khine, J. Kim, J. Wang, J. Kim, *Lab Chip* **2018**, *18*, 217.

電子求引性基で修飾されたキノキサリンを基盤とする分子内電荷 移動型色素の熱活性化遅延蛍光特性

(阪公大院工1・阪府大工2) ○長岡昌希1・上田啓斗2・鈴木直弥1,2・小玉晋太朗1,2・ 前田壮志 ^{1,2}·八木繁幸 ^{1,2}

Thermally Activated Delayed Fluorescence Properties of Intramolecular Charge Transfer Dyes Based on Quinoxaline Electron Acceptors with Electron-Withdrawing Substituents (1 Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Colledge of Engineering, Osaka Prefecture University) O Masaki Nagaoka, Keito Ueda, Naoya Suzuki, Shintaro Kodama, 1,2 Takeshi Maeda, 1,2 Shigeyuki Yagi 1,2

Intramolecular charge transfer (ICT) dyes with spatially separated distributions of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO, respectively) often exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF) caused by a narrow energy gap between the excited singlet and triplet states (ΔE_{ST}), and thus, such ICT-type TADF luminophores have potential in application to high-efficiency organic light-emitting diodes. In the present study, we demonstrate the synthesis of ICT dyes 1a-1c with quinoxaline-based electron acceptors and investigate the effects of substituents on the quinoxaline skeleton on photoluminescence (PL) properties, especially focusing on the TADF behavior. In poly(methyl methacrylate) films, 1b and 1c showed green emission with PL maxima λ_{PL}s at 516 and 539 nm, respectively, red-shifted in comparison with 1a (λ_{PL} ; 464 nm) due to the stabilization of the LUMO energy levels. Interestingly, 1b and 1c had higher PL quantum yields (Φ_{PLS}) under nitrogen atmosphere than those under aerobic conditions. In addition, these two dyes were found to have relatively narrow ΔE_{ST} values and showed increasing Φ_{PI} s at rising temperature. These results clearly indicated that 1b and 1c show TADF behavior.

Keywords: Thermally activated delayed fluorescence; Donor-Acceptor-type dye; Quinoxaline; Intramolecular charge transfer; Substituent effect

分子内電荷移動 (ICT) 型色素は、構成する電子ドナーと 電子アクセプターの電子状態に依存して多様な発光特性を 示す。中でも、空間的に分離された HOMO-LUMO 分布をも つ分子は、励起一重項-三重項間の小さなエネルギー差 (ΔE_{ST}) に起因する熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示し、有機 発光ダイオードの高効率化に寄与する。本研究ではキノキサ リンを電子アクセプターとする新規 ICT 型色素 1a-c を合成 し(Fig. 1)、TADF 挙動に着目してキノキサリン骨格上の置 換基が発光特性に与える影響を検討した。ポリメタクリル酸 Fig. 1. Chemical structures メチル薄膜中で 1a は 464 nm に青色発光を示すが、1b と 1c

ではキノキサリン骨格上のトリフルオロメチル基やフルオロ基による LUMO の安定 化を受け、発光極大がそれぞれ 516 nm と 539 nm まで長波長化した。興味深いこと に、1bと1cの発光量子収率は大気下に比べて窒素雰囲気下で増大し、また、昇温に よっても増大した。さらには、 $\Delta E_{\rm ST}$ の実験値は 1b と 1c ともに 0.26、0.20 eV と比較 的小さかった。以上の結果から、1bと1cはTADF挙動を示すことが示唆された。

有機薄膜太陽電池への応用を指向した Phenothiazine 誘導体の合成

(近畿大理工¹) ○藤井 翔太¹・山岡 泰喜¹・三輪 杏紗¹・伊藤 杏美¹・髙橋 直大¹・ 鬼頭 宏任¹・田中 仙君¹大久保 貴志¹

(¹ Faculty of Science and Engineering, Kindai Univ.,) OShota Fujii, ¹ Taiki Yamaoka, ¹ Azusa Miwa, ¹ Ami Ito, ¹, Naohiro Takahashi, ¹ Hirotaka Kito-Nishioka, ¹ Senku Tanaka, ¹ Takashi Okubo, ¹

Organic thin-film solar cells have attracted attention as energy conversion devices that can be fabricated at low cost using organic semiconductors. Currently, various organic semiconductor materials are being synthesized with the aim of improving energy conversion efficiency, and in this study, we focus on phenothiazine derivatives. Phenothiazine derivatives are donor units containing a heteroacene skeleton incorporating nitrogen and sulfur, and many applications to organic thin-film solar cells have been reported. In this study, we synthesized BPIC that has an indene derivative as an acceptor unit and is crosslinked with a dialkoxybenzene unit that acts as a steric hindrance to prevent aggregation, and attempted to apply it to organic thin-film solar cell devices. As a result, although the conversion efficiency was low at 1.93%, the VOC was high at 0.92 V. The results of the spectral sensitivity spectrum IPCE measurement also revealed that the BPIC synthesized this time contributes to photoelectric conversion.

On the day, we plan to report in detail on the synthesis and physical property evaluation. *Keywords: Organic thin film solar cells; n-type semiconductor; non-fullerene acceptor*

有機薄膜太陽電池は有機半導体を用いた低コストで作製できるエネルギー変換デバイスとして注目されている。現在、エネルギー変換効率の向上を目指して様々な有機半導体材料が合成されており、本研究ではフェノチアジン誘導体に着目している。フェノチアジン誘導体は窒素と硫黄を組み込んだヘテロアセン骨格を含むドナー性ユニットであり、有機薄膜太陽電池への応用も数多く報告されている。そこで本研究ではインデン誘導体をアクセプターユニットに有し、凝集を防ぐための立体障害となるジアルコキシベンゼンユニットで架橋した BPIC を合成し、有機薄膜太陽電池デバイスへの応用を試みた。その結果、変換効率は 1.93 %と低いながらも、Voc は 0.92Vと高い値を示した。分光感度スペクトル IPCE 測定の結果からも今回合成した BPIC が光電変換に寄与することが明らかとなった。

当日は、合成および物性評価に関して詳細に報告する予定である。

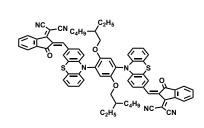


Fig.1 Chemical structure of BPIC

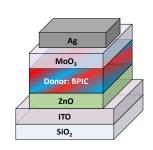


Fig.2 Device structure

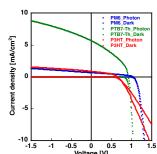


Fig.3 J-V curve of Solar cells

2-アミノピリジル基の化学特性を活かした万能型光接着材料の作製

(福井高専) ○岡田 ひなた・古谷 昌大

Preparation of photo-adhesive materials utilizing chemical property of 2-aminopyridyl group (*National Institute of Technology, Fukui College*) OHinata Okada, Masahiro Furutani

In our group, *ortho*-substituted pyridines, one of catechol-like structures, have been studied and tried to apply for all-purpose photo-adhesive materials that adhere strongly regardless of the type of adherends. We designed and synthesized an adhesive methacryl monomer having a 2-aminopyridyl group, while the functional group was kept in salt states. To release 2-aminopyridyl groups from their acidic components, we introduced organic strong bases or basic side chains into cross-linked polymer networks in the adhesive layer. To 2-hydroxyethyl methacrylate were added 1 mol% of 2-aminopyridyl monomer and basic species. Photo-adhesion was performed with the monomer mixture and a radical photo-initiator. Using an LED lamp, UV irradiation was performed (wavelength: 365 nm, mono-chromatic, 25 mW/cm², 1 J/cm²) to obtain glass-X (several kinds of substrates) photo-adhesion samples. Radical UV curing was monitored by FT-IR spectral measurements. It was indicated that adhesive strength would be improved by adding basic species.

Keywords: 2-Aminopyridyl Group; All-purpose Photo-adhesive Material; Methacryl Monomer; Organic Strong Base; Radical UV Curing

当研究室ではこれまでに、カテコールに類似した構造である2位置換ピリジン類に着目し、被着体の種類に依らず強く接着する万能型光接着材料の開発を行ってきた。カテコール類似構造の一つである2-アミノピリジル基を有する光接着用メタクリルモノマーが設計・合成されたが、塩状態で得られていた。2-アミノピリジル基の塩状態を解除するため、本研究では接着層中の架橋高分子ネットワーク中に有機強塩基や塩基性側鎖を導入した。2-ヒドロキシエチルメタクリラートに対し1 mol%になるように2-アミノピリジルモノマーおよび塩基性物質を添加し、それらと光ラジカル開始剤を混合することで光接着試料を調製した。LEDランプを用いて、波長365 nm(25 mW/cm²)の単色光を1 J/cm² だけ照射し、ガラス基板ともう一つの基板を接着させた。UV 照射に伴うラジカル重合反応、すなわち、ラジカル UV 硬化反応は、FT-IR スペクトル測定により追跡した。塩基性物質を添加することにより、同物質を添加しない場合よりも接着強度の向上が見られた。

ヒドロキシピリジル基を含有する光接着材料の作製および評価

(福井高専) ○松井 実玖・古谷 昌大

Fabrication and characterization of photo-adhesive materials containing hydroxypyridyl groups

(National Institute of Technology, Fukui College) OMiku Matsui, Masahiro Furutani

It is known that hydroxypyridines change their polarity as well as molecular structures through keto-enol tautomerization reactions. In this work, introduction of 6-hydroxypyridyl group into a methacrylic monomer was attempted, and a photo-adhesive material utilizing chemical property of the functional group was fabricated. The photo-adhesive methacrylic monomer was synthesized as a white solid in a 1.3% yield, using 6-hydroxy-2-pyridinecarboxylic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as starting compounds. The synthesized monomer was mixed with HEMA, a radical photo-initiator, and a minimum amount of THF. Polymer, metal and zirconia substrates were used for adherends. Photo-adhesion of these dissimilar materials with glass substrates was performed, based on radical UV curing reactions. In all cases of glass-glass photo-adhesive samples, material failure was observed. Average shear stress of the glass-copper photo-adhesive samples was 5.4 MPa. The XPS spectra of each adhesive layer residue of the sample suggested that 6-hydroxypyridyl group would have different molecular states between the glass- and copper-side residues.

Keywords: Hydroxypyridyl Group; Tautomerization Reaction; Photo-adhesive Methacrylic Monomer; Radical UV Curing; Dissimilar Material

ヒドロキシピリジンは、ケト-エノール互変異性化反応に伴い分子構造とともにその極性を変化させることが知られている。本研究では、6-ヒドロキシピリジル基のメタクリルモノマーへの導入を試み、同官能基の化学特性を活用した光接着材料の作製を目指した。6-ヒドロキシ-2-ピリジンカルボン酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリラート(HEMA)を主原料とし、目的のモノマーを白色固体として収率 1.3%で合成した。 同モノマーと HEMA、光ラジカル開始剤、必要最少量の THF を用いて光接着材料を調製した。被着体としてポリマー、金属およびジルコニアの各基板を用意し、ラジカル UV 硬化に基づいてガラス基板との異種材光接着を試みた。ガラス-ガラス光接着試料は全て材料破壊となり、ガラス-銅光接着試料での平均剪断応力は 5.4 MPa とやや高強度であった。ガラス-銅光接着試料破断後の接着層残渣の XPS スペクトルを測定したところ、基板ごとに異なる分子状態であることが示唆された。

Monomer for photo-adhesion

シリコーンと有機ポリマーからなるダブルネットワークハイドロゲルの作製と評価

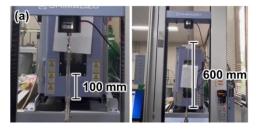
(京大理¹・京大院理²) ○大森 紅葉¹・根来 大基²・倉橋 あい²・堀毛 悟史²・金森 主祥²

Preparation and characterizations of double-network hydrogels composed of silicone and organic polymers (¹Faculty of Science, Kyoto University, ²Graduate School of Science, Kyoto University) OKureha Ohmori, ¹ Masaki Negoro, ² Ai Kurahashi, ² Satoshi Horike, ² Kazuyoshi Kanamori²

Hydrogels are gels comprised of a polymeric network swollen with water. Double network (DN) hydrogels are composed of two interpenetrating networks and exhibit wider controllability in mechanical properties compared to single network hydrogels¹⁾. In this study, DN hydrogels were explored using flexible and biocompatible silicones. Transparent and homogeneous hydrogels were prepared by concurrent polymerizations of dimethyldimethoxysilane and 2-hydroxyethyl acrylate in aqueous solution. Tensile tests revealed that the DN hydrogels reached up to 1000% elongation (Figure 1. (a)). The DN hydrogels underwent compression and spring-back cycles without damage (Figure 1. (b)), showing high mechanical strength and flexibility.

Keywords: Soft Material; Hydrogel; Silicone; Mechanical Property

ハイドロゲルは水で膨潤した高分子ネットワークからなるゲルである。バイオ・医療など様々な用途への応用が検討されているが機械的強度が低いことが問題である。2種類のポリマーで構成されたダブルネットワーク(DN)ハイドロゲルは、1種類のポリマーで構成されたハイドロゲルと比べて強度や柔軟性をより広汎に制御できることが示されているり。本研究では、柔らかく生体適合性の高いシリコーンを用いたDNハイドロゲルの作製方法および得られたゲルの機械的物性について検討した。ジメチルジメトキシシランと 2-ヒドロキシエチルアクリレートをそれぞれ水溶液中において重合させ、透明かつ均質な DNハイドロゲルを作製した。この試料に対し引張試験を行うと、伸び率が最大で1000%に達した(Figure 1.(a))。また、繰り返し圧縮試験を行ってもゲルは巨視的に破壊されることなく(Figure 1.(b))、高い破壊強度と柔軟性を示すことが分かった。



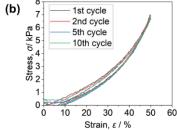


Figure 1. (a) Sample elongation during tensile test and (b) compression stress-strain curves of DN hydrogel.

1) Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. and Osada, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1155-1158.

凍結融解法で作成した PVA ハイドロゲルを基質とする光学ファントムの開発

(東京電大) ○武藏 雄大・宮﨑 淳

Development of an optical phantom using a PVA hydrogel prepared by a freeze-thaw method as a substrate(*Tokyo Denki University*) OYudai Musashi, Jun Miyazaki

For optical characterization of human tissues having complex structures and optimization of medical devices, optical phantoms that mimic human tissues have been developed. A lot of studies have been conducted on phantoms using hydrogels prepared by chemical cross-linking agents as substrates¹⁾, however, the use of chemical cross-linkers raises concerns about their toxicity³⁾. In this study, we focused on PVA hydrogels put on a freeze-thaw cycle method to avoid using cross-linkers and solving the toxicity problem^{2,3)}. Optical phantoms were prepared by freeze-thaw cycling of PVA solutions containing scatter (Intralipos: In), absorbers (bovine hemoglobin: Hb), and 7-dehydrocholesterol (7-DHC), and their suitability as optical phantoms was evaluated by the photochemical reaction of 7-DHC upon UV light irradiation. Using UV-VIS spectra, we confirmed the photochemical products of 7-DHC in PVA films mixed with different contents of In and Hb. Therefore, we revealed that the scattering agent (In) enhanced the photochemical reaction, while the absorbing agent (Hb) suppressed the formation of byproducts.

Keywords: Optical phantom; Poly(vinyl alcohol); freeze-thaw method; photochemistry; 7-dehydrocholesterol

複雑な構造を有するヒト組織での光学特性の評価、および医療機器の校正・最適化のため、ヒト組織を模倣した光学ファントムの開発が行われている。複雑な構造を導入可能なため、化学架橋剤で作成されたハイドロゲルを基質としたファントム研究が多くなされてきたが 1)、化学架橋剤の使用は毒性が懸念 3)されることから、架橋剤を使用せず毒性の問題が解決される 2,3)、凍結融解サイクル法による PVA ハイドロゲルに本研究では着目した。散乱剤(イントラリポス: In)、吸収剤(ウシヘモグロビン: Hb)、7-デヒドロコレステロール(7-DHC)を添加した PVA 溶液に凍結融解サイクルを施して光学ファントムを作成し、紫外光照射による 7-DHC の光化学反応を指標として、光学ファントムの適性を紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルのピーク強度変化で評価した。In と Hb の影響を検討するため、In と Hb の含有量の異なる PVA フィルムを作成し、紫外光照射による UV-Vis スペクトルの変化を比較すると、Hb の濃度が大きい場合には生成物であるプレビタミン 3 0 の吸収が確認されたが、In 濃度の大きい場合には 7-DHC の副生成物の吸収を確認した。異なる混合比でも実験を行い、In は 7-DHC の光反応を促進し、Hb は副生成物の生成を抑えることが明らかとなった。

- 1) L. Zhihui, et.al, Nucl. Sci. Tech., 2, 005 (2005)
- 2) M. Yang, et.al, *Biomed. Optic. Exp.*, **15**, 346-359 (2024)
- 3) Z. Xu, et.al, RSC Advances, 6, 43626 (2016)

高保水性を有する硫酸エステル化セルロースパルプの調製とその 分子構造の解明

(丸住製紙株式会社 ¹・高知大学 ²・国立研究開発法人 物質・材料研究機構 ³) 〇森光 さくら ¹,²、西村 朱十 ¹、出口 健三 ³、最上 祐貴 ³、端 健二郎 ³、大木 忍 ³、 後藤 敦 ³、山田 和彦 ²

Preparation of sulfated cellulose pulp with high water retention capacity and elucidation of molecular structures

(¹Marusumi Paper Co., Ltd., ²Kochi University, ³National Institute for Materials Science) ○ Sakura Morimitsu,¹,² Ayato Nishimura,¹ Kenzo Deguchi,³ Yuuki Mogami,³ Kenjiro Hashi,³ Shinobu Ohki,³ Atsushi Goto,³ Kazuhiko Yamada²

A sulfated cellulose pulp (SCP) with ultra-high water retention properties has been developed, and its water retention mechanisms have been investigated based on molecular structures determined by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR). Cellulose pulp derived from wood is sulfated using a sulfamic acid and urea reaction system with varying concentrations of sulfamic acid and exhibits a high water retention value (WRV) of 16000%. Furthermore, the distribution of sulfate groups in the molecular structure of SCP was investigated by NMR to clarify the molecular structure in detail. In this presentation, a novel SCP with ultra-high water retention properties was synthesized. The relationship between the molecular structure of SCP and WRV was discussed based on the solid-state NMR results.

Keywords: Cellulose pulp; Sulfation; Chemical modification; Solid-state NMR

高い保水性を示す硫酸エステル化セルロースパルプ(SCP)を開発し、固体核磁気共鳴(NMR)による分子構造からその保水メカニズムを解明した。近年、我々の研究グループは、パルプ/スルファミン酸/尿素反応系でセルロースパルプ(CP)から合成した保水性が向上する SCP を開発した 1)。その保水度(WRV)

は最大で約3000%であった。この結果は、カルボキシル基やリン酸エステル基等のアニオン性官能基で修飾した CPの WRV よりも高かった。さらに、先行研究の反応条件を改良し、CPに反応させるスルファミン酸の量を増加させることで、WRV が約16000%に達し、さらに保水性が向上した(Figure 1)。本研究では、新規な高保水性を有するSCPを調製し、固体 NMR を用いた分子構造解明と保水メカニズムを調査した。

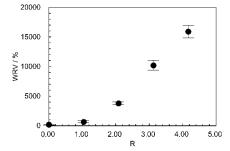


Figure 1 WRV of SCP with different R values. R is the molar of sulfamic acid divided by the molar of CP.

1) Nishimura A, Otsuka S. Sulfated cellulose pulp with high water retention and a swollen fiber structure for the preparation of completely dispersed cellulose nanofibers. *Cellulose*, **2024**, 31:3561-3571.

フェナントロイミダゾール誘導体への低分子ゲスト添加によって 誘起される超分子液晶

(日大院総合基¹) ○矢部 菜月¹・原 伸行¹・吉田 純¹

The induction of supramolecular liquid crystals by the addition of small-molecule guests to phenanthroimidazole derivatives (¹Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University) ONatsuki Yabe¹, Nobuyuki Hara¹, Jun Yoshida¹

The fine-tuning of intermolecular interactions has been a key challenge in the design of liquid crystalline materials. In this study, we investigated the possibility of inducing self-assembly of molecules that are intrinsically amorphous (host) by the addition of small molecules (guest). We investigated two types of hosts, *para*-PI-Cn and *meta*-PI-Cn (n = 2, 4, 6), while carboxylic acids were used as guests. Rectangular columnar (Col_r) and hexagonal columnar (Col_h) phases were observed from the combination of *para*-PI-C6 and *meta*-PI-C6 with 4-Hexylbenzoic acid, respectively.

Keywords: Amorphous; Hydrogen bond; Supramolecular liquid crystals; Columnar liquid crystal;

液晶相の 1 つであるカラムナー液晶(Col)は、分子が一次元に積層することで形成されたカラムが、二次元的に集まった構造をもつ。Col 液晶は有機半導体材料などとして期待される一方で、液晶相の発現には、分子の分子間相互作用の強さなどを細かく制御する必要がある。本研究では、単体では液晶相を発現しないホスト分子(para-PI-Cn, meta-PI-Cn, n=2, 4, 6, Fig. 1. 左)に対して、低分子のゲストを添加することで、Col 液晶相の発現を目指した。

アルキル鎖を変化させた para-PI-Cn, meta-PI-Cn のうち, para-PI-C6, meta-PI-C6 は, それぞれ 190 \mathbb{C} , 140 \mathbb{C} 付近で液体相へと転移する様子が, 偏光顕微鏡において観察された。その後, 室温付近まで降温するとアモルファス状態となった (**Fig. 1.** 中央)。

次に、para 体、meta 体それぞれに、ゲスト分子としてカルボン酸誘導体を添加することで、para 体はレクタンギュラーカラムナー (Col_r) 相、meta 体はヘキサゴナル

カラムナー(Colh)相とカラムナー相の種類が変わることを見出した(Fig. 1. 右)。本発表では、どのようなカルボン酸ゲストが有効か、またゲスト分子の添加によってどのような構造変化が引き起こされたのかについて、議論する。

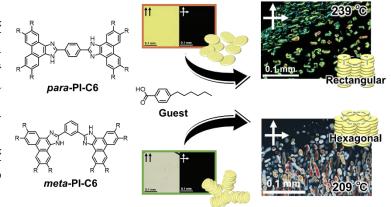


Fig. 1. Comparison of para and meta H-G systems.

キラルな 5 配位 Ir 錯体をドーパントとして用いたキラルネマチック液晶のらせん反転

(日本大学¹・北里大学²) ○西村 結衣¹・瀧本 和誉²・原 伸行¹・吉田 純¹ Helix inversion in chiral nematic liquid crystals by the use of chiral five-coordinate Ir complex as a dopant (¹Nihon Univ, ²Kitasato Univ) ○Yui Nishimura,¹ Kazuyoshi Takimoto,² Nobuyuki Hara,¹ Jun Yoshida¹

A liquid crystal phase is sometimes observed between the crystal and liquid states in compounds with peculiar structures such as calamitic and discotic ones. The calamitic molecules often show a nematic (N) liquid crystal phase, which is easily transformed into a chiral nematic (N*) phase with a helical structure upon the addition of optically active molecules. The N* phase has been utilized for various optical materials, while the control of the helical pitch and direction is still challenging. In this study, a five-coordinated chiral iridium(III) complex was synthesized and used as a dopant to induce N* phases from various N-LCs. The opposite helices were induced depending on the LC molecules used.

Keywords: Chiral Nematic Liquid Crystal; Chiral Dopant; Five-coordinate Ir Complex; Helical structure

液晶とは、結晶と液体の中間状態の相であり、異方的な形状をもった分子においてしばしば発現する。代表的な液晶相の一つに、一次的な配向秩序をもつネマチック (N) 液晶がある。N 液晶に光学活性な物質を添加するとらせん構造をもつキラルネマチック (N^*) 液晶が発現する。 N^* 液晶は、選択反射現象などの光学的性質を示し、光学材料として活用されてきた。一方で N^* 液晶におけるらせん方向の予測は経験則的な面が多く、制御は一般的に難しい。本研究では、配位不飽和で動的な性質が期待される 5 配位キラルイリジウム(III)錯体を用いり、 N^* 液晶のらせん方向の制御を目指し

た(Fig. 1)。その結果、錯体のキラリティーが同じであるにもかかわらず、用いる液晶によってらせん方向の反転が生じた。また、「H NMRスペクトルの調査から、Ir錯体へのシアノ基を有する液晶分子の配位が示唆された。5配位→6配位の構造変化がらせん反転を促した可

能性もあり、現在調査を進めている。

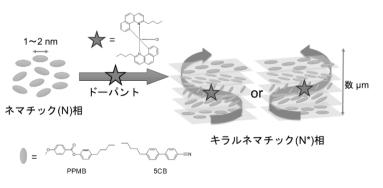


Fig.1. ドーパントによるN*液晶の誘起と用いた液晶分子.

1) K. Takimoto, et al. J. Am. Chem. Soc. 2023. 145. 25160-25169.

SOFT 法による円偏光を示す配向膜作製と評価

(広大理1・広大院先2・広大自然セ3)

○杉本 大知¹・廣田 天丸²・角田 幸汰²・齋藤 健一 1,2,3

Circular polarized light from oriented films of π -conjugated polymer prepared by a SOFT method (¹Department of Chemistry, Hiroshima Univ., ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ., ³N-BARD, Hiroshima Univ.) \bigcirc Daichi Sugimoto¹, Temmaru Hirota², Kota Sumida², Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

Chiral thin films can be prepared from π -conjugated polymer materials, which offer flexible devices via facile solution processes. However, a significant problem, low optical chiral activity, has been recognized. To solve this issue, we extended a previously developed method, "Simple way of Orienting Films using Templating cellulose (SOFT) method^{1), 2)}, to fabricate chiral π -conjugated polymer films. Namely, π -conjugated polymer films with high orientation were prepared by different angles during SOFT procedures, and hence we successfully obtained π -conjugated polymer films with high chirality and dissymmetry factor (G-factor), resulting in circular polarized light. Details of procedures and obtained results will be presented.

Keywords: conjugated polymer; conductive polymer; circular polarization; methylcellulose

有機高分子は、柔軟な薄膜を溶液プロセスで容易に作製できる特長を持つ。 また、円偏光特性を与える薄膜は、 π 共役系の導電性高分子を用いても作製で きる。しかし、低い円偏光特性が課題となっている。

この課題解決のために、当研究室で考案した「SOFT 法」^{1),2)}を用い、円偏光 特性を与える有機高分子薄膜の作製を試みた。なお「SOFT 法」とは、基板上 にメチルセルロース溶液を一軸塗布すると、それがテンプレートとなり、その 上に塗布した高分子の配向膜が得られる手法である。

本研究では、 π 共役系高分子として Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole (F8BT)を用いた(図 1)。作製した薄膜は、円二色性の吸収スペクトル(CD)と発光スペクトル(CPL)により評価し、異方性因子(g 値)が最大となる条件を明らかに

図 1. F8BT のモノマー

1) Cellulose-Templated Stable Foldable Oriented Films with Polarized RGB Luminescence. M. Takamatsu, T. Sakata, D. Kajiya, K. Saitow, *Chem. Mater.* **2022**, 34, 1052–1064.

した。当日は、薄膜作製条件と得られた結果について詳細に報告する。

 Cellulose Templating for π-Conjugated Polymer Orientation: An In Situ Time-Resolved Spectroscopy Exploration. T. Sakata, T. Hirota, K. Saitow, ACS Appl. Polym. Mater. 2022, 4, 8166–8179.

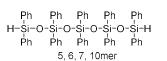
オリゴジフェニルシロキサンの構造と物性

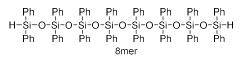
(茨城大学¹・産総研²) ○上ノ坊 拓磨¹・竹内 勝彦²・南川 博之²・松本 和弘¹² Structure and Properties of Oligodiphenylsiloxanes (¹*Ibaraki University*, ²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* ○ Takuma Uenobou,¹ Katsuhiko Takeuchi,² Hiroyuki Minamikawa,² Kazuhiro Matsumoto¹.²

In the synthesis of linear siloxane compounds, control over the degree of polymerization remains a challenging topic. Therefore, few examples of precise evaluation between the physical properties and the degree of polymerization of siloxane compounds have been reported. In this study, oligodiphenylsiloxanes ranging from 4- to 12-mers with a single degree of polymerization were selectively synthesized using a $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed precise synthesis method. The solid structures of 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, and 10-mers are unambiguously determined by X-ray crystallographic analysis. In this presentation, we will report the relationship between the degree of polymerization, crystal structure, and thermophysical properties of these siloxane compounds.

Keywords: Oligomer; Siloxane; Silicone; Silicon; Crystal

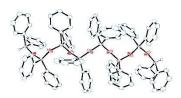
直鎖状のシロキサン化合物の合成において、その重合度を精密に制御して合成することは依然として困難な課題である。そのため、単一の重合度を有するシロキサン化合物と物性との相関を精密に評価した例はほとんど知られていない。本研究では、 $B(C_6F_5)_3$ 触媒を利用したシロキサン化合物の精密合成法 $^{1,2)}$ により、単一の重合度を有する 4 量体から 12 量体までの両末端 Si-H オリゴジフェニルシロキサンを選択的に合成した。このうち、4,5,6,7,8,10 量体については単結晶 X 線構造解析にも成功している。本講演では、これらのシロキサン化合物の重合度と結晶構造、熱物性との関係について調査した結果を報告する。











- K. Matsumoto, Y. Oba, Y. Nakajima, S. Shimada, K. Sato, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 4637–4641.
- 2) T. Kawatsu, J.-C. Choi, K. Sato, K. Matsumoto, Macromol. Rapid. Commun. 2021, 42, 2000593.

ゴム支承に用いる紫外線防止膜の紫外線およびオゾン耐性の検討

(大公大高専¹・川金コアテック(株)²) ○辻元 英孝¹・菱山 知幸²・姫野 岳彦² Investigation of countermeasures against ultraviolet and ozone degradation of Ultraviolet protective film for rubber bearings (¹Department of Technological Systems, Osaka Metropolitan University College of Technology, ²Kawakin Core-Tech Co., Ltd.) ○Hidetaka Tsujimoto,¹ Tomoyuki Hishiyama,² Takahiko Himeno²

Rubber bearings are used in seismic isolation structures to reduce damage to bridges caused by earthquakes. The rubber parts on the surface of these rubber bearings are coated with K-Coat-R, a special coating developed by Kawakin Core-Tech Co, to prevent ozone and UV rays. However, bleaching of K-Coat-R was observed on the surface of rubber bearings installed on bridges, so UV irradiation and ozone degradation tests were conducted to determine the cause. As a result, it was found that UV irradiation for 3 months under natural environment caused unevenness on the surface of K-Coat-R film, which was the cause of the bleaching. However, it was confirmed that the unevenness formed on the surface of the K-Coat-R film decreased after prior irradiation with 254 nm UV light for 10 hours. However, since it has been confirmed that K-Coat-R undergoes temporary shape changes due to UV light, in this study, a UV protective film (2-(3,5-di-tert-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole/PMMA = 20 wt%) was laminated onto the K-Coat-R surface, and worked to control shape changes caused by UV light. The results showed that the UV-protective film lamination was effective in mitigating the unevenness of K-Coat-R caused by UV light.

Keywords: Rubber Bearing; Ultraviolet degradation; Ozone degradation

橋梁の地震被害を軽減するための免震構造にゴム支承が用いられている。これらのゴム支承の表面のゴム部分では、オゾンや紫外線対策として川金コアテック株式会社で開発した特殊コーティング剤 K-Coat-R が塗布されている。しかし橋梁に設置したゴム支承表面では、K-Coat-R の白化が観測された。そこで紫外線照射やオゾン劣化試験を実施し、原因についての検証を行った。その結果、3 ヶ月間にわたり自然環境下で紫外線などに曝されると K-Coat-R 膜表面に凹凸が形成され、形成した凹凸が白化の要因であることが示唆された。しかし、事前に $254\,\mathrm{nm}$ の紫外線を 10 時間照射することで形成した凹凸が減少することが明らかとなった。しかし、K-Coat-R が紫外線により一時的に形状変化をしているため、本研究では K-Coat-R 表面に紫外線防止膜(2-K-Coat-R の凹凸が制に取り組んだ。その結果、紫外線防止膜の積層は紫外線による K-Coat-R の凹凸抑制に効果的であることを明らかとした。

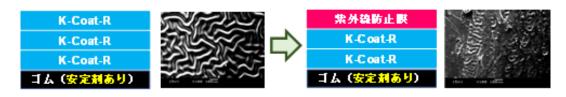


Fig. 1 SEM images of rubber surface after 3 months with and without UV protection film.

有機多孔質材料の室温水素吸蔵特性の評価

(筑波大学¹・東北大学²)〇中山 佳汰¹・大木 理¹・Roy Susmita¹・伊藤 菜緒子¹・辻 流輝¹・野口 夏未¹・伊藤 伸一¹・引地 美亜¹・古川 翔一²・折茂 慎一²・近藤 剛弘¹²

Evaluation of Room Temperature Hydrogen Storage Properties of Organic Porous Materials (\(^1\)University of Tsukuba, \(^2\)Tohoku University) \(\subseteq\) Keita Nakayama\(^1\), Osamu Oki\(^1\), Susmita Roy\(^1\), Naoko Ito\(^1\), Ryuki Tsuji\(^1\), Natsumi Noguchi\(^1\), Shin-ichi Ito\(^1\), Miwa Hikichi\(^1\), Shohichi Furukawa\(^2\), Shin-ichi Orimo\(^2\), Takahiro Kondo\(^{1,2}\)

Covalent Organic Frameworks (COFs) are known as promising hydrogen storage materials due to their high surface area and large pore volume. Nevertheless, H₂ adsorption capacity of COFs at room temperature is insufficient for their practical applications.¹⁾ In this regard, it has been theoretically predicted that lithium metal doping to porous adsorbents improves their H₂ adsorption capacity at room temperature.²⁾ However, this theoretical prediction has never been experimentally demonstrated. In this study, we synthesize COF-5, an adsorbent that can be easily prepared in large quantities, and evaluate the effect of Li addition on its hydrogen storage capability at ambient temperature. COF-5 was successfully synthesized from hexahydroxytriphenylene and 1,4-benzenediboronic acid using a microwave reactor. COF-5 exhibited gravimetric H₂ uptakes of 0.4wt% at 298 K (Fig. 1). The effect of Li doping on its hydrogen storage capability will be discussed.

Keywords: Hydrogen Storage; Porous Materials; Covalent Organic Framework; Lithium Dope

共有結合性有機構造体(COF)は、その高い表面積と大きな細孔体積から、優れた水素貯蔵機能が期待されている¹⁾。しかし、COFが室温で示す水素吸着量は依然として乏しい。一方で、有機多孔体にリチウム(Li)を添加することで、室温における水素吸着量が向上する効果が理論研究により予測されている²⁾。しかし、この効果を実験により実証した報告はこれまでにない。

本研究では、合成が簡易かつ量産可能な COF-5 を合成し、Li 添加が室温水素吸着性能にあたえる影響を評価した。 ヘキサヒドロキシトリフェニレンと 1,4-ベンゼンジボロン酸の混合溶液を調製し、マイクロ波合成装置を用いて COF-5 を合成した。得られた COF-5 は、室温で 0.4wt%程の水素吸着量を示した (Fig. 1)。Li の添加による水素吸着量の変化を議論する。

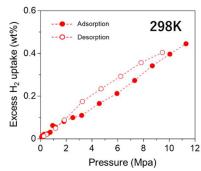


Fig. 1. COF-5 の室温水素吸着特性

- 1) Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. A. P. Cote et al., Science. 2005, 310, 1168.
- 2) Lithium-Doped 3D Covalent Organic Frameworks: High-Capacity Hydrogen Storage Materials. D. Cao, et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48, 4730.

側鎖にメソゲン基を有するアセチレンモノマー類 の合成と重合反応性

(関東学院大院工¹・関東学院大理工²) ○石渡 皓基¹・香西 博明 1.2

Synthesis and Polymerization Reactivity of Acetylene Monomers with Mesogenic Group in Side Chain (¹Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University, ²Department of Applied Chemistry, College of Science and Engineering, Kanto Gakuin University) (C) Koki Ishiwata, Hiroaki Kouzai, ¹²

Polyacetylene, as the simplest conjugated polymer, exhibits high conductivity when doped. However, polyacetylene is insoluble and insoluble due to the rigid conjugated bonds in the main chain and lacks formability, but by introducing substituents to the side chain, thermal stability and solubility are significantly improved. In addition, by introducing functional substituents, various functionalities such as gas permeability and liquid crystallinity are exhibited, and their application as functional polymer materials is anticipated. We have synthesized novel monosubstituted acetylenes with a benzylideneaniline group. Liquid crystalline acetylene monomers were prepared by esterification of alkynoic acids and mesogenic alcohol in the presence of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). The obtained monomers showed nematic phases as observed by polarizing optical microscopy and DSC measurements. The mesogen-containing monomers were polymerized by rhodium-diene complex.

Keywords: Monosubstituted acetylene; Benzylideneaniline; Liquid crystalline; Rhodium complex catalyst; Thermal stability

共役系高分子として知られているポリアセチレンは、ドーピングをすることで導電性を示すことが知られている。しかし、ポリアセチレンは主鎖が剛直な共役結合であるために、不溶・不融であり成形性に欠けるという欠点があるが、側鎖に置換基を導入することによって熱安定性や溶解性が著しく向上する。また導入する置換基を工夫することにより気体透過性、液晶性などと言ったさまざまな機能性を示すとされ、機能性高分子材料としての応用が期待されている。そこで、本研究では、側鎖にベンジリデンアニリン基を有する新規な液晶性置換アセチレンモノマーを合成した。アセチレンモノマーは、1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)の存在下でアルキン酸とメソゲンアルコールをエステル化することにより調製した。

Scheme 1. Synthesis of acetylene monomer.

モノマーは、偏光光学顕微鏡および DSC によって観察を行ったところ、ネマチック 液晶を示した。メソゲン含有モノマーは、ロジウム錯体を用いて重合挙動を検討した。

チオフェン構造を配位子に含む一次元ニッケル錯体の合成と熱電 変換特性

(阪工大工)○岸田 京悟・矢尾板 朋也・ジョブス デフォンアディティア・村田 理尚 Synthesis and Thermoelectric Properties of 1D Nickel Complexes Containing Thiophene Units (Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology) ○Keigo Kishida, Tomoya Yaoita, Devon Aditya Jobs, Michihisa Murata

Nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) is an organometallic coordination complex with a one-dimensional polyanionic π -conjugated system. Although NiETT exhibits n-type electrical conductivity without n-doping and excellent stability against atmospheric oxidation, it is virtually insoluble in all common solvents. Thus, it is of importance to develop new ligands and effective solution processes to create n-type films. In this study, we designed and synthesized a π -conjugated ligands with thiophene units. We will discuss the thermoelectric properties of the newly obtained π -conjugated nickel complexes.

Keywords: Thermoelectric Conversion; Nickel Complex; Organic Semiconductor; π -Conjugated System; n-Type Semiconductor

 π 共役ニッケルジチオレン型錯体は,n 型導電性材料の中でも優れた大気安定性を示し,フレキシブル熱電変換デバイスへの応用が期待されている 14 。我々は先にチエノチオフェン骨格を含む錯体 1 が高い電気伝導性を示すことを明らかにした 3 。本研究では,非縮環型 π 共役構造を導入した一次元ニッケル錯体について検討した。

錯体 1 の合成経路を参考に、市販の化合物から 短段階でニッケル錯体 2-4 を合成することができ た。錯体 1 は溶解性と成膜性に課題があり、ポリ フッ化ビニリデンとの混合膜にする必要があった のに対して、非縮環型錯体 2-4 では成膜性に改善 が見られ、ニッケル錯体のみを含有する分散液か ら簡便に塗布膜を作製することができた。錯体 2-4 の本質的な熱電変換特性を解明する上で有用で ある。得られた熱電変換特性について報告する。

1) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801620. 2) K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 12319. 3) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18744. 4) K. Ueda, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Murata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2022**, *80*, 930.

モノ置換アセチレンの合成および重合

(関東学院大院工¹・関東学院大理工²)○阿部大樹¹・香西博明¹^{,2}
Synthesis and Polymerization of Monosubstituted Acetylenes(¹*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University*, ¹,²*Department of Applied Chemistry, College of Science and Engineering, Kanto Gakuin University*) ○Daiki Abe,¹ Hiroaki Kouzai,¹,²

Polyacetylene, a conjugated polymer, can be broadly classified into substituted and unsubstituted polyacetylene. Unsubstituted polyacetylene has a rigid backbone, making it insoluble and infusible, and it is prone to oxidation in the air, which makes it difficult to use as a polymer material. Therefore, by introducing substituent groups onto the side chains, the polymer acquires interesting properties such as thermal stability, solubility, and luminescence, making it a promising new polymer material. One such substituent, the biphenyl group, is known to exhibit liquid crystalline behavior due to intermolecular interactions and rotational freedom. We have synthesized monosubstituted acetylenes with biphenyl moiety and polymerized it with a Rh complex catalyst, [Rh(nbd)B(C₆H₅)₄]₂. The resulting polymer was a brown powder with yield 28%. TGA measurement showed that the polymer had a high thermally stability with a thermal weight loss initiation temperature from 240°C. The polymer obtained showed thermotropic smectic phases as observed by polarizing optical microscopy. Keywords: Monosubstituted acetylene, Liquid crystalline, Rh complex catalyst, Thermal stability, Solubility

共役性高分子であるポリアセチレンは、置換ポリアセチレンと無置換ポリアセチレンに大別される。無置換ポリアセチレンは主鎖が剛直であるため、不溶・不融であり空気中に酸化されることから高分子材料としての利用が困難である。そこで、側鎖に置換基を導入することで熱安定性・溶解性・発光性といった興味深い性質を帯びるため新規な高分子材料として注目されている。置換基の1つとして用いられるビフェニル基は分子間相互や回転自由度から液晶性を示すことが知られている。本研究では、光学特性を示すアセチレンにビフェニル部位を有する新規なモノ置換アセチレンを合成した。次に、Rh 錯体触媒[Rh(nbd)B(C₀H₅)₄]₂を用いて重合を行ったところ、得られたポリマーは収率 28%の茶色粉末で得られた。TGA 測定ではポリマーの熱重量損失開始温度は240℃で、高い熱安定性を示した。さらに、生成ポリマーを偏光顕微鏡で観察したところ、サーモトロピックなスメクチック相を示した。

DCC : N,N'-Dicyclohexylcabodiimide DMAP : Dimethylaminopyridine TsOH : p-Toluenesulfonic Acid

4-Ethynyl-(S)-2-Methylbutyl-4-triphenyl-4'-4"-dicarboxylate(EMTD)

機械学習を用いたキラルドーパントのらせん誘起力予測

(立命館大¹) ○松本 浩輔¹・中村 蒼¹・堤 治¹

Prediction of Helical Twisting Power of Chiral Dopant by Machine Learning (¹Ritsumeikan University) Okohsuke Matsumoto, ¹ Aoi Nakamura, ¹ Osamu Tsutsumi ¹

Chiral-nematic liquid crystals exhibit unique optical properties such as diffraction and reflection based on their three-dimensional helical structure. The helical structure can be formed by doping chiral molecules into achiral host liquid crystals. Since the helical pitch depends on the "helical twisting power" which is ability of chiral molecules forming the helical structure, it is important to understand helical twisting power of each molecule. In this study, we estimated the helical twisting power by using machine learning. The combination of the machine learning and the large number of previous findings enables us to quantitatively estimate the helical twisting power from their structures. In addition, important factor during the machine learning suggested the existence of a partial structure that determines the helical twisting power of the chiral molecules.

Keywords: Liquid Crystals; Machine Learning; Helical Twisting Power

キラルネマチック液晶 (N*LC) は、自己組織的に形成する 3 次元らせん構造に基づき、回折や反射などの光学特性を示す。一般に N*LC のらせん構造は、アキラルなホスト液晶に少量のキラル分子をドープすることで誘起される。らせん構造の周期はキラル分子がもつらせん誘起力 (HTP) に依存するため、材料設計の際はキラル分子の選定が重要となる。これまでに合成された数多くのキラル分子の実験結果から、キラル分子の HTP は分子骨格に大きく依存することが知られている 1。一方で、不斉の種類や分子の種類ごとにその依存性は少しずつ異なっており、体系的理解は未だなされていない。そこで本研究では、過去に報告されたキラル分子の分子骨格と HTP のデータから、機械学習を用いてキラル分子のらせん誘起力を予測した。予測に使用した特徴量から、キラル分子のらせん誘起メカニズムを考察した。

これまでに報告されているキラル分子 250 個の分子構造と HTP のデータを抽出し、それぞれ説明変数と目的変数とした。分子骨格を特徴量とするため、代表的な分子記述子である Fingerprint を用いて部分構造を記述し、その有無を 0,1 のデータとして読み込んだ。加えて、ベンゼン環の数や分子量などの構造情報を説明変数として追加し、データセットとした。次に、作成したデータセットのうち 7 割を、訓練用データとして機械学習モデルに学習させた。機械学習モデルには、線形・非線形どちらの相関も検出可能なランダムフォレストを採用した。作成した学習済モデルに学習していない残り 3 割の説明変数を与え、HTP の予測を試みた。その結果、キラル分子の分子骨格から HTP のらせん誘起力を予測することに成功した。また、機械学習過程に用いた目的変数の重要度から、キラル分子の HTP を決定する重要因子が示唆された。

1) R. Eelkema, B. L. Feringa, Org. Biomol. Chem. 2006, 4, 3729–3745.

エチレンオキシド鎖を導入した棒状金錯体の合成と発光挙動評価

(立命館大¹) ○溝端 萌¹・松本 浩輔¹・堤 治¹

Synthesis and Luminescence Behavior of Rod-like Gold (I) Complexes with Ethylene Oxide Chains (¹Ritsumeikan University) OMoe Mizobata¹, Kohsuke Matsumoto¹, Osamu Tsutsumi¹

In recent years, aggregation-induced emission (AIE) materials, which exhibit strong luminescence in the solid state, have gained significant attention. Among these, gold complexes are known for their unique AIE behavior, attributed to aurophilic interactions that occur when gold atoms approach each other within a certain distance. Previously, we reported that introducing alkyl side chains of appropriate length into gold complexes induces liquid crystallinity, and that varying the chain length alters the liquid crystalline phases and luminescence behavior. Furthermore, we demonstrated that phase transitions can be utilized to control the emission behavior of gold complexes. In this study, we investigated the influence of flexible side chains on the liquid crystalline and luminescent properties of gold complexes by synthesizing a novel gold complex with ethylene oxide chains. These chains, characterized by oxygen-carbon bonds with lower rotational barrier than carbon-carbon bonds, were introduced to achieve liquid crystalline phases at lower temperature ranges (Figure 1). The luminescence behavior of the synthesized complexes in the aggregated state was evaluated, revealing an emission peak at 428 nm (Figure 2). This study highlights the phase transition behavior of the complexes and its impact on luminescence properties.

Keywords: Gold complex, Luminescence, Aggregation-Induced Luminescence

近年、固体状態で強い発光を示す凝集誘起発光 (AIE) 材料が注目を集めている。なかでも金錯体は、金原子同士が一定距離以内に近づくと親金相互作用と呼ばれる相互作用を発現し、特異的な発光を示すことが知られている。これまでにわれわれは、金錯体に適切な長さのアルキル鎖を導入することで液晶性が発現し、またその鎖長を変化させると発現する液晶相が変化することを報告した。さらに、相転移により金錯体の発光挙動を制御できることも見出した¹⁾。

本研究では、柔軟鎖の構造が金錯体の液晶挙動と発光挙動に与える影響を詳細に調べることを目的とし、エチレンオキシド鎖を導入した新規錯体を合成した。炭素一炭素結合よりも柔軟性が高い酸素—炭素結合を有するエチレンオキシド鎖を導入することでより低温領域での液晶相の発現を期待した(Figure 1)。合成した金錯体の凝集相における発光挙動を評価したところ、428 nm に極大発光波長をもつ発光を示すことがわかった(Figure 2)。この錯体の相転移挙動と相転移に伴う発光挙動変化について報告する。

1) Fujisawa, K; Tsutsumi, O. et al. J. Mater. Chem. C. **2014**, *2*, 3549–3555.

Figure 1. Molecular structure of the synthesized gold complex

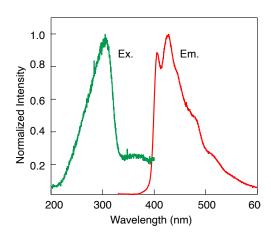


Figure 2. Photoluminescence ($\lambda_{em} = 310$ nm, red), and excitation ($\lambda_{em} = 440$ nm, green) spectra of the gold complex

キラル部位を導入した環状三核金(I)錯体の液晶性と発光挙動

(立命館大1) ○北脇 未紗1・松本 浩輔1・堤 治1

Liquid Crystallinity and Luminescent Properties of Cyclic Trinuclear Gold(I) Complexes with Chiral Moieties (¹Ritsumeikan University) OMisa Kitawaki¹, Kohsuke Matsumoto¹, Osamu Tsutsumi¹

Trinuclear gold(I) complexes exhibit strong luminescence in the solid state, which depends on their aggregation state. The aggregation state can be controlled by their liquid-crystalline properties. Recently, we synthesized liquid-crystalline gold complexes with pyrazole ligands and long alkyl chains, successfully controlling their molecular alignment and luminescent behavior. In this study, we synthesized novel cyclic gold complexes with chiral side chains and investigated the effects of the chiral moieties on the aggregation structure, luminescence behavior, and liquid-crystalline phase of the gold complexes.

Keywords: Gold Complex; Chiral; Liquid Crystal

金錯体は、凝集相において親金相互作用に基づいた強い発光を示す。この発光特性は金錯体の凝集構造に依存するため、凝集構造を制御することで発光挙動の制御を実現できる。これまでにわれわれは、ピラゾール配位子を有する環状三核金錯体にエステルを介してアルキル鎖を導入することで比較的低温領域で液晶性を発現し、相転移に基づいた凝集構造変化が誘起できることを報告した。本研究では、側鎖にキラル部位を導入した環状三核金錯体(Figure 1)を合成し、側鎖のキラル液晶相における発光挙動を検討した。

(S)-乳酸ブチルの水酸基を Appel 反応により 臭素に置換した後, S_N2 反応により 3,5-ジメチル-4-ピラゾールカルボン酸をエステル化することで,乳酸をキラル部位として有するピラゾール配位子を得た。この配位子を用いて金錯体を合成した結果,粘稠な白色の生成物を得た。偏光顕微鏡により生成物を観察したところ,光学異方性を示したことから,合成した金錯体は室温で液晶相を発現することがわかった。また,波長254 nm の UV 光を生成物に照射すると強い赤色発光を示した。このことから,合成した金錯体は親金相互作用に基づく室温りん光を示すことが示唆された。

Figure 1. Molecular structures of gold complexes with chiral moieties.

N-ヘテロ環状カルベン金錯体の凝集誘起発光におけるアセチリド配位子の効果

(立命館大¹) ○森本 陽菜¹・Arushi Rawat¹・松本 浩輔¹・堤 治¹ Effect of Acetylide Ligands on Aggregation-Induced Emission of N-Heterocyclic Carbene Gold Complexes (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Haruna Morimoto,¹ Arushi Rawat,¹ Kohsuke Matsumoto,¹ Osamu Tsutsumi¹

Gold complexes exhibiting aggregation-induced emission (AIE) show unique luminescent properties driven by gold-gold interactions, which depend on the interatomic distance between gold atoms. Previously, we reported that gold acetylide complexes with isocyanide ligands exhibited intriguing photoluminescence behavior in the aggregated phase and that *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands impart high thermal stability to gold complexes. In this study, we synthesized gold acetylide complexes with NHC ligands and investigated the effects of substituents and side chain lengths on the photophysical and thermal properties of the complexes.

Keywords: Gold Complex; Aurophilic Interaction; Aggregation-Induced Emission

金錯体は、金原子間距離に応じて発現する親近相互作用に基づき、特異的な凝集誘起発光を示すことが知られている。分子間相互作用に起因する発光であることから、金錯体の発光は凝集構造に依存し、凝集構造を制御することで発光特性も制御できる。これまでにわれわれは、イソシアニド配位子をもつ金アセチリド錯体が凝集相において、興味深い光物性を示すことを見出した¹⁾。本研究では、高い熱安定性を示す N-へテロ環状カルベン (NHC) 配位子を導入した金アセチリド錯体 (Figure 1) を合成し、置換基や側鎖の長さが錯体の光および熱物性に与える影響を検討した。その結果、今回得た金錯体は、254 nm の励起光照射下で 427 nm と 447 nm に極大波長をもつ既報の青色発光に加え、新たに 365 nm の励起光照射下で 427 nm と 522 nm に極大波長をもつ青緑色の発光が観測された (Figure 2)。

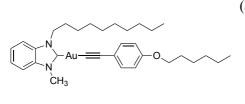
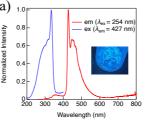


Figure 1. Molecular structure of NHC gold complex with phenyl acetylide unit.



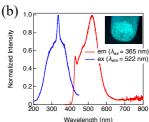


Figure 2. Photoluminescence spectra of NHC gold complex with phenyl acetylide unit at (a) λ_{ex} = 254 nm, (b) λ_{ex} = 365 nm.

1) A. Ando, et al. Aggregate, **2022**, e125, 1–9.

アーク放電を用いたフラーレン合成法の開発

(八戸高専) ○類家忠大、下栃棚 大河、齊藤 貴之

Development of Fullerene Synthesis Using Arc Discharge (*National Institute of Technology, Hachinohe College*) Tadahiro Ruike, Taiga Simototitana, Takayuki Saito

The arc discharge method is the most useful method for synthesizing fullerenes (C_{60} , C_{70}). This method is known to give the highest yield when helium gas is used as the inner gas. However, due to the recent global shortage of helium gas, the development of synthesis methods without using helium gas is desired. In this study, we attempted to produce C_{60} inexpensively under only decompressed atmosphere by using household arc-welder. After that, we separated each kind of fullerenes by HPLC and identified C_{60} and C_{70} by using UV-Vis. When the pressure was reduced to 0.01 MPa and arc discharge was conducted at DC currents of 70-90 A, it was found the relations required arc-energy amount with synthesized C_{60} and C_{70} concentrations (Fig.1). The synthesized C_{60} was crystallized by the reprecipitation method and observed by SEM, and the hexagonal microcrystals characteristic of C_{60}^{1} were observed (Fig.2). *Keywords: Carbon materials; Fullerene; Arc-discharge*

アーク放電法は、フラーレン類(C_{60} , C_{70})のもっとも有用な合成法である。アーク放電法では、雰囲気ガスとしてヘリウムを使用するとフラーレンの収率が最も高くなる。しかし、近年の世界的なヘリウムガスの供給不足により、ヘリウムを使わない合成法の開発が望まれている。本研究では減圧大気下のみで家庭用アーク溶接機によるアーク放電を行い、フラーレンを合成することを試みた。合成後は液体クロマトグラフィーによる各成分の分離を行い、UV-Visを用いて成分の同定を行った。0.01 MPaまで減圧し直流電流 $70~90\,\mathrm{A}$ でアーク放電を行ったところ、アークエネルギー量の増加に伴って合成された煤中の C_{60} 、 C_{70} 濃度も増加した (Fig.1)。アークエネルギーは、放電に要した電力を放電の継続時間で積分した値である。合成した C_{60} 成分を再沈法により結晶化させ SEM で観察したところ、 C_{60} 特有の六方晶 10 が観察できた (Fig.2)。

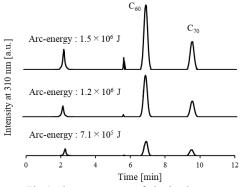


Fig.1 Chromatograms of obtained soot

500 nm

Fig.2 SEM image of synthesized C₆₀

temperature: $40^{\circ}\mathrm{C}$; mobile phase: toluene: acetonitrile = 50:50

flow rate: 1.0 mL/min; UV detection: 310 nm.

1) A.Masuhara, et al., MRS Proc., 2007, 1054, 1054-FF11-09.

気相吸着用活性炭の物理的・化学的特性評価

(独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所)

○金子剛大・萩原正義・山田 丸・齊藤宏之

Physical and chemical characterization of activated carbons for gas-phase adsorption (National Institute of Occupational Safety and Health, Japan,

Japan Organization of Occupational Health and Safety)

OTakehiro Kaneko, Masayoshi Hagiwara, Maromu Yamada, Hiroyuki Saito

Activated carbon (AC) is widely used as an adsorbent in gas masks for occupational health applications. The adsorption capacity of AC is determined by its surface area and porosity. However, studies on the surface properties of AC in practical applications remain limited. In this study, various surface analyses were conducted on AC used in gas masks and for organic solvent recovery. We have previously reported the results of waveform separation for the C1s-XPS spectra using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a surface analysis technique, to identify bonding species and their relative abundances. This presentation focuses on the identification and quantification of bonding species through waveform separation of the O1s-and N1s-XPS spectra, highlighting differences in peak positions and shapes.

Keywords: Activated Carbon; Material Characteristic; Physical and Chemical Analyses

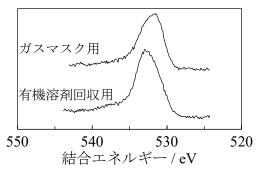


図1 Ols X線光電子分光スペクトル

図2 N1s X線光電子分光スペクトル

謝辞:活性炭をご提供いただきました会社様に感謝申し上げます。

1) 金子剛大、萩原正義、山田 丸、齊藤宏之、有機溶剤蒸気吸着活性炭の種々の性状および 物性の評価、第63回日本労働衛生工学会 抄録集 (K-20)、pp. 56-57、2024。

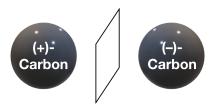
Thermally Stable Chiral Carbon Materials

(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²JST PRESTO)

OKunita Numabe, ¹ Yoshimitsu Itoh^{1, 2}

Keywords: carbon materials, chirality, carbonization, thermosetting polymers, optically active

Carbon materials are composed mainly of sp2 hybridized carbon, which is utilized for adsorbent and electrodes for batteries. They are typically synthesized by heating organic materials at high temperatures over several hundreds of degrees in an inert atmosphere, a process called carbonization. Recently, chiral carbon materials, such as chiral carbon dots have attracted much attention for their use in *e.g.* medical applications¹ and circularly polarized luminescent material.² However, its optical activity is often lost at high temperatures, likely due to the loss of molecular chirality by racemization. Here, we report the synthesis of optically active chiral carbon material with high thermal stability.³ This is realized by the carbonization of optically active chiral crosslinked polymer precursors. We will discuss the detailed protocol and its optical activity in the presentation.



- 1) X. Xing, et al. ACS Biomater. Sci. Eng. 2023, 9, 5548.
- 2) R. Sekiya, et al. Nanoscale 2025, 17, 774.
- 3) Submitted for publication.

液相法による酸化ビスマス量子ドットの合成

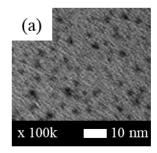
(東京科学大学 材料系¹) ○三島 奈都子¹・會田 雄大¹・水野 ローレンス 隼斗¹・安楽 泰孝¹・生駒俊之¹

Synthesis of Bismuth Oxide Quantum Dots by Liquid Phase Method (¹ Department of Materials Science and Engineering, Science Tokyo) ONatsuko Mishima¹, Yuta Aida¹, Hayato Laurence Mizuno¹, Yasutaka Anraku¹, Toshiyuki Ikoma¹

Quantum dots (QDs) made of semiconductors that exhibit quantum confinement effects have been applied to bioimaging due to their fluorescent properties 1). On the other hand, oxides made of a high atomic number element with low biotoxicity are expected to be used in cancer treatment due to its radiosensitizing effect (generation of reactive oxygen species) 2). In this study, we attempted to synthesize bismuth oxide (Bi₂O₃) QD by liquid-phase method as an oxide with both fluorescent and radiosensitizing properties, which has rarely been. Bismuth nitrate pentahydrate and sodium hydroxide were used as raw materials, with dimethyl sulfoxide and ethanol as solvents. Bi₂O₃ QDs were successfully synthesized by mixing Bi and hydroxide ions at a molar ratio of 1:2 and adding ascorbic acid aqueous solution. From the results of observation using a transmission electron microscope (TEM), crystalline lattice fringes were observed in the synthesized Bi₂O₃ QD, and the size was about 3 nm in diameter (Fig. 1 (a)). They also showed strong fluorescence at 430 nm (λ_{ex} = 370 nm) (Fig. 1 (b)). Furthermore, it was suggested that the size of Bi₂O₃ QD changed by increasing the synthesis temperature.

Keywords: Quantum dot, Bismuth oxide, liquid-phase method

量子閉じ込め効果を示す半導体からなる量子ドット (QD) は、蛍光を有することからバイオイメージングへの応用が期待されている $^{1)}$ 。また、生体毒性の低い高原子番号元素からなる酸化物は放射線増感効果(活性酸素種の生成)によるがん治療への利用が期待されている $^{2)}$ 。本研究では、蛍光特性と放射線増感効果をあわせもつ酸化物として、これまでにほとんど合成例のない酸化ビスマス (Bi_2O_3) QD の合成を液相法により試みた。硝酸ビスマス五水和物と水酸化ナトリウムを原料として、溶媒にジメチルスルホキシドとエタノールを用いた。Bi と 水酸化物イオンのモル比を 1:2 となるよう混合し、アスコルビン酸水溶液を加えることで、 Bi_2O_3 QD の合成に成功した。透過型電子顕微鏡(TEM)の観察結果から、合成した Bi_2O_3 QD には結晶質の格子縞が観測され、その大きさは直径 3 nm 程度であった(Fig.1(a))。また、430 nm に強い蛍光($\lambda_{ex}=370$ nm)を示した(Fig.1(b))。さらに、合成温度を高くすることで、 Bi_2O_3 QD の大きさが変化することが示唆された。



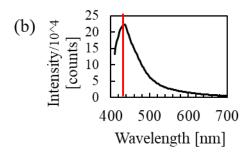


Fig. 1 (a) TEM image and (b) fluorescence spectrum of Bi₂O₃ QD

- 1) Rempel, A. A. et al. Russian Chemical Reviews, 2024, 93, RCR5114.
- 2) Wang, H., et al.., Trends in Pharmacological Sciences, 2018, 39, 24-48.

直線偏光照射下における硫化鉛の光電気化学的な異方性長

(富山大理) ○塚田 尚吾・西 弘泰

Photoelectrochemical Anisotropic Growth of Lead Sulfide under Linearly Polarized Light (School of Science, University of Toyama) OShougo Tsukada, Hiroyasu Nishi

We reported that grating-like PbO₂ periodic nanostructure was formed photoelectrochemically under irradiation of linearly polarized light to a potential-controlled transparent electrode in the presence of Pb²⁺ ions and that the structure grew along the polarization direction. The photoelectrochemical method has advantages over other nanofabrication techniques in terms of facility and scalability. However, the materials that are applicable to the photoelectrochemical method are limited to certain metals and metal oxides. In this study, we aim to fabricate periodic nanostructures of PbS through the photoelectrochemical method.

Linearly polarized light (400-700 nm) was irradiated to a transparent electrode in an aqueous solution containing Pb(NO₃)₂ and Na₂S₂O₃ at -0.40 V vs. Ag|AgCl (sat. KCl). Deposits were observed only at the irradiation area, indicating that the PbS deposition took place photoelectrochemically. SEM images of the electrode surface suggest that the deposits grew along the polarization direction (Figure 1).

Keywords: Linearly Polarized Light, Lead Sulfide, Anisotropic Growth, Photoelectrochemistry

我々は、鉛イオン存在下で透明電極に電位を印加しながら直線偏光を照射すると、酸化鉛の周期構造が偏光方向に沿って形成されることを明らかにしているり。このような光電気化学的な手法は、他のナノ加工法と比べて簡便かつ大面積の加工が可能であることが利点として挙げられる。しかしながら、光電気化学的なナノ加工法が適用できる材料は、現状では一部の金属や金属酸化物に限られている。そこで本研究では、光電気化学的に硫化鉛の周期構造を作製することを目的とした。

硝酸鉛とチオ硫酸ナトリウムを含む電解液中で、透明電極に銀塩化銀電極(飽和 KCI) に対して-0.40 V の電位を印加しながら直線偏光(400-700 nm)を照射した。光照射部でのみ析出物見られたことから、光電気化学的に硫化鉛が析出したと考えられる。偏光

方向を液面に対して水平 および垂直として得られ た析出物を走査型電子顕 微鏡 (SEM) で観察したと ころ、図1に示すように偏 光方向に沿って成長して いる様子が確認できた。発 表では、実験条件の検討や 成長機構について述べる 予定である。

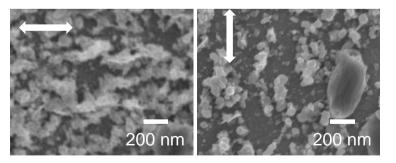


Figure 1. SEM images of the electrode surface after irradiation of linearly polarized light in the presence of Pb^{2+} and $S_2O_3^{2-}$ at -0.40 V. The white arrows represent the polarization direction.

1) H. Nishi, H. Tojo, A. Kawai, T. Tatsuma, ACS Appl, Nano Mater. 2024, 7, 5426.

異種元素ドープ菱面体硫化ホウ素 (r-BS) の合成と評価

(筑波大学 1 ・物質・材料研究機構 2) 〇上野 凜平 1 ・大岩 香凜 1 ・李 进宇 1 ・宮川 仁 2 ・谷口 尚 2 ・辻 流輝 1 ・大木 理 1 ・近藤 剛弘 1

Synthesis and Characterization of Heteroatom-Doped Rhombohedral Boron monosulfide (r-BS) (¹*University of Tsukuba*, ²*National Institute for Materials Science*) ○Rimpei Ueno¹, Karin Oiwa¹, Jinyu Li¹, Masashi Miyakawa², Takashi Taniguchi², Ryuki Tsuji¹, Osamu Oki¹, Takahiro Kondo¹

Rhombohedral boron monosulfide (r-BS) is a layered material composed of boron and sulfur¹⁾, reported as an efficient catalyst for the oxygen evolution reaction (OER)²⁾. Theoretically, carbon doping at sulfur sites in r-BS is predicted to enhance its OER performance^{1),3)}. This study aims to synthesize carbon-doped r-BS by physically mixing boron, sulfur, and carbon in a B:(S+C) ratio of 1:1 with carbon ratios of 0–5%, followed by heating at 5.5 GPa and 1873 K. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed peak shifts indicating lattice contraction along the z-axis (Fig. 1), while Raman spectroscopy detected shifts in vibration modes (Fig. 2), suggesting successful carbon doping.

Keywords: Rhombohedral boron monosulfide, oxygen evolution reaction

菱面体硫化ホウ素(r-BS)は、典型元素である硫黄とホウ素からなる層状物質であり¹⁾、酸素生成反応 (OER) 電極触媒において高い活性を示すことが報告されている²⁾。 さらに、理論的には r-BS 内への炭素のドーピングが触媒活性性能を向上させると予測されている ^{1),3)}。本研究では、r-BS への炭素ドープを目的とし、B: (S+C)=1:1、C のモル比率 0-5%で原料を物理混合し、5.5 GPa,1873 K で加熱・加圧後、急冷して試料を作製した。XRD 解析では特定の結晶面でピークシフトが観測され、r 軸方向の格子収縮が示唆された (Fig. 1)。また、ラマン分光では振動モードのラマンシフトが確認され、炭素が結晶構造にドープされている可能性が示唆された (Fig. 2)。

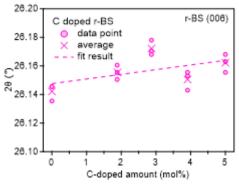


Fig. 1 Crystal diffraction angle changes of the (006) plane by C-doping to r-BS.

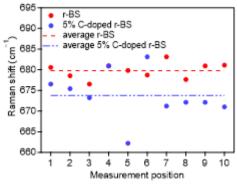


Fig. 2 Raman shift changes for the E(4) vibrational mode⁴⁾ by C-doping to r-BS

- 1) H. Kusaka, R. Ishibiki, T. Kondo, et al., J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 24631.
- 2) L. Li, N. Watanabe, T. Kondo, et al., Chem. Eng. J. 2023, 471, 144489.
- 3) S. Hagiwara, F. Kuroda, T. Kondo, M. Otani, ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 50174.
- 4) N. Watanabe, K. Takeyasu, T. Kondo et al., Molecules 2023, 28, 1896.

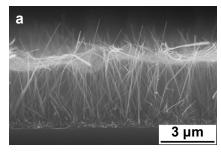
金属酸化物ナノアレイの簡便合成法の開発とその機能

(近畿大理工¹・近畿大院総理工²)○副島 哲朗¹・芹沢 優大²・江頭 圭吾² Development of Simple Synthetic Routes for Metal Oxide Nanoarrays and Their Functions (¹Faculty of Science and Engineering, Kindai University, ²Graduate School of Science and Engineering, Kindai University) ○Tetsuro Soejima,¹ Yudai Serizawa,² Keigo Egashira²

Nanoarrays are defined as nanomaterials densely grown from a substrate. They show various properties derived from their characteristic structures and have attracted much attention as novel key structures in nanoscience^{-1,2} Most of the reported synthetic methods of nanoarrays require specific equipment and synthesis conditions. We have developed novel routes for synthesizing nanoarrays, in which metal oxide nanoarrays are easily grown on a substrate surface at less than 100 °C and subsequently calcined if necessary.³⁻⁶ For example, single-crystalline γ-MnOOH nanowire arrays are grown on the substrate by heating (85 °C) a thin film in an aqueous solution containing manganese salts, hydrogen peroxide, and hexamine (Fig. 1a).⁶ The same approach was used to obtain polycrystalline Co₃O₄ nanosheet arrays (Fig. 1b). *Keywords: nanoarray, manganese oxide, cobalt oxide, photothermal catalyst*

ナノ材料が基板から高密度に成長した材料をナノアレイとよび, たとえばナノワイヤーが成長した薄膜についてはナノワイヤーアレイという。ナノアレイは, その特徴

的な構造に由来する種々の特性を示し, ナノサイ エンスの新規基幹構造として大きな注目を集めて いる。1,2 しかしながら、ナノアレイの既報の合成 法の多くは、特殊な機器や合成条件を必要とする。 そこでわれわれは、100 ℃ 以下で簡便に金属酸化 物ナノアレイを基板表面に成長させ、必要に応じ てその後に空気中で焼成する簡便合成法を開発し てきた。³⁻⁶ マンガン酸化物では、マンガン塩の水 溶液に過酸化水素とヘキサミンを加え、この溶液 に薄膜を浸漬させて85°Cで加熱することで, 基板 に γ-MnOOH の単結晶ナノワイヤーアレイが成長 する (Fig. 1a)。 ⁶ また, コバルト酸化物では, コバ ルト塩、フッ化アンモニウムと尿素を含む水溶液 に、同様に薄膜を浸漬させて 100 ℃ 以下で反応さ せることでナノシートアレイが成長し,これを焼 成することによって Co₃O₄ のナノシートアレイが 得られた (Fig. 1b)。



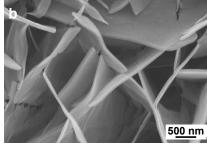


Fig. 1. SEM images of (a) γ -MnOOH nanowire array and (b) Co_3O_4 nanosheet array.

1) D. Guo, L. Lai, A. Cao, H. Liu, S. Dou, J. Ma, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 55856. 2) C. Li, J. Yang, W. He, M. Xiong, X. Niu, X. Li, D.-G. Yu, *Adv. Mater. Interfaces* **2023**, *10*, 2202160. 3) T. Soejima et al., *RSC Adv.* **2011**, *1*, 187. 4) T. Soejima et al., *Langmuir* **2012**, *28*, 2637. 5) T. Soejima et al., *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 277, 192. 6) T. Soejima et al., *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1449.

湿式法による磁性元素ドープ酸化インジウムスズ(ITO)薄膜の作製

(大阪技術研¹・大阪工大²・大阪電通大³) ○柏木 行康¹・藤元 章²・井原 祐大³・ 野間 健汰³・榎本 博行³

Fabrication of Magnetic Element-Doped Indium Tin Oxide Thin Films by Wet Process (¹Osaka Research Institute of Industrial Science and Research, ²Osaka Institute of Technology, ³Osaka Electro-Communication University) ○ Yukiyasu Kashiwagi,¹ Akira Fujimoto,² Yudai Ihara,³ Kenta Noma,³ Hiroyuki Enomoto³

Indium tin oxide (ITO) is well-known transparent oxide semiconductor with a high carrier concentration. In this work, we focus on ITO as the base material, and choose Fe(III) or Cr(III) as the magnetic element for the diluted magnetic semiconductor. The wet fabrication of the magnetic element-doped ITO thin films was performed from homogeneous isopropanol solution containing In(III) complex, Sn(II) complex (4-10 mol%), and complex of magnetic elements (0-3 mol%) by spin coating and heat treatment. The resistivities of magnetic element-doped ITO thin films were measured using the van der Pauw method. As a result, resistivities of Fe-doped ITO thin films decreased with increasing Sn concentrations, and increased with increasing Fe concentrations. On the other hand, resistivities of Cr-doped ITO thin films decreased with both increasing Sn and Cr concentrations.

Keywords: Spintronics; Carrier Induced Ferromagnetism; Transparent Conductive Films; Oxide Semiconductors

磁性半導体は、強磁性をあわせ持つ半導体であり、スピントロニクス材料として注目されている。我々はこれまで、非真空でエネルギー効率や資源効率が高い湿式法に着目し、透明導電膜である酸化インジウムスズ(ITO)の湿式製膜について報告してきたり。今回は、高いキャリア濃度を有するITOをベース材料とした、磁性元素ドープによる希薄磁性半導体の作製を検討した。

磁性元素としては、Fe(III)および Cr(III)を選択した。湿式製膜は、In(III)錯体、Sn(II) 錯体、各磁性元素の錯体を均一なイソプロパノール溶液とし、エチルセルロースを用いて粘度調整したのち、スピンコート、乾燥、 500° Cの熱処理によって行った。キャリア濃度に直接影響する Sn 濃度については $4\sim10$ mol%の範囲、電磁気特性に影響する磁性元素濃度については $0\sim3$ mol%の範囲で検討を行った。得られた基板に、 Ag° - Ag° Ag°

1) Negative Magnetoresistance of Indium Tin Oxide Nanoparticle Thin Films Grown by Chemical Thermolysis, A. Fujimoto, K. Yoshida, T. Higaki, Y. Kimura, M. Nakamoto, Y. Kashiwagi, M. Yamamoto, M. Saitoh, T. Ohno, S. Furuta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, *82*, 024710.

マイクロ波加熱水熱合成法によるタングステン酸カルシウム微粒子生成条件の検討

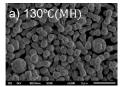
(東京電大¹)吉田 有里¹・木戸 晶子¹・保倉 明子¹・望月 大¹・○宮崎 淳¹ Synthesis and characterization of CaWO₄ particles prepared by microwave-assisted hydrothermal conditions (¹Tokyo Denki University) Yuri Yoshida, Akiko Kido, Akiko Hokura, Dai Mochizuki, ○Jun Miyazaki

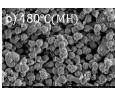
Calcium tungstate, CaWO₄, has been investigated as a base material for phosphor because of its low toxicity and low cost, as well as its blue luminescence upon UV irradiation. In this study, we synthesized CaWO₄ particles by the microwave-assisted hydrothermal-method (MH), and characterized them by SEM, EDS, XRD, and fluorescent spectroscopy. The crystal structure of particles was assigned to scheelite-type tetragonal structure by XRD. Comparing the particle sizes of CaWO₄ synthesized by co-precipitation, conventional hydrothermal synthesis and MH, the particle size of CaWO₄ particles produced by MH is smaller than those produced by other methods. The results of CaWO₄:Eu³⁺ particles are also presented.

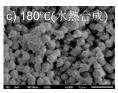
Keywords: calcium tungstate, microwave-assisted hydrothermal synthesis, conventional hydrothermal synthesis, scanning electron microscopy, fluorescent spectroscopy

タングステン酸カルシウム $CaWO_4$ は、毒性が小さく低コストなだけでなく、紫外線照射により青色発光を示すことから、発光体などの母材として研究が行われている。発光微粒子では、完全な球形で粒径分布が狭い微粒子が非凝集状態となることが理想的とされており、高効率かつ狭い発光特性を示す粒子形態やサイズ、粒径分布を制御する合成条件を見出すことが重要である。マイクロ波加熱水熱合成法 (MH) は、短い保持時間で均一な粒子を高効率で調製可能なことから、本研究では、MH を用いて $CaWO_4$ 微粒子を作成し、SEM、EDS、XRD および蛍光分光法により生成条件を検討した。タングステン酸ナトリウム二水和物と酢酸カルシウム一水和物を 25 mL のイオン交換水にそれぞれ溶解して混合し、マイクロ波加熱を 130℃または 180℃で 30 分間行い、得られた沈殿物を乾燥して本実験の試料とした。

得られた $CaWO_4$ 微粒子の SEM 像から(図 1), 水熱合成法(図 1c)や共沈法(図 1d) で作成した微粒子より、MH で作成した微粒子の形状は球形により近く、粒径も小さくなることが明らかとなった(図 1a,b)。他の分析法の結果や Eu^{3+} 担持体の結果と比較して、生成条件について考察した。







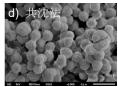


図 1 CaWO₄ 微粒子の SEM 像 (×5000)

ブルーライトに対応したけい素系光吸収材料

(UBE) ○大須賀 孝史・平塚 紗瑛・田口 三津志・平野 徹治・関谷 光二 Light-absorbing silicon-based materials targeted to the blue light (UBE Corporation) ○ Takafumi Osuga, Sae Hiratsuka, Mitsushi Taguchi, Tetsuji Hirano, Kouji Sekiya

UV and short-wavelength visible lights cause degradation of materials. We searched for inorganic light absorbing materials with excellent durability for the lights in this wavelength region. Silicon oxynitride based powder prepared by calcination of silica and silicon powder mixed in a dried ball mill showed an absorption peak at around 400 nm. XRD analysis revealed that this composite contained about 3% metallic silicon. In contrast, no metallic silicon was detected, and no clear absorption was observed in a case that the raw materials were mixed with solvents.

Keywords: Spherical particles, Chemical synthesis, Heat treatment

紫外線や短波長の可視光は、材料の劣化に繋がる。各種光源の波長に対応した吸収 材は、有機系の材料が多く活用されているが、それ自身が紫外線によって経年劣化す る。そのため、一般に耐久性に優れる、無機系の光吸収材を探索した。

シリカ粉末と金属けい素粉末をボールミルで乾式混合し、窒素雰囲気下、1425 °C で 3 時間焼成した。得られた塊を乳鉢で粉砕した後、淡灰色粉末の拡散反射スペクトルを測定すると 400 nm 付近に吸収ピークが認められた(図 1a)。この粉末の XRD を測定した結果、酸窒化けい素を主成分とする組成物で、金属けい素を 3%程度含有することが分かった。一方、原料を湿式混合した場合は明確な吸収は認められず(図 1b)、金属けい素は検出されなかった。組成物に含まれる金属けい素は、焼成した際に中間体として生じる一酸化けい素が不均化することで生成したものと考えている[1]。

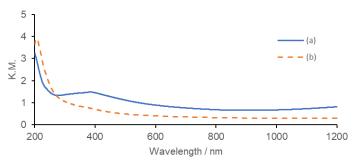


Figure 1. UV-vis spectra of silicon composite prepared by (a) dry and (b) wet mixing.

[1] Adv. Optical Mater. 2020, 8, 2000033.

シリカ被覆したポリイオンコンプレックス型ベシクル(Si-some) の構築と機能評価

(東京科学大 材料系 1 ・ナノ医療イノベーションセンター 2 ・国立研究開発法人物質・材料研究機構 3) 〇山田 里々乃 1 ・水野 ローレンス 隼斗 1,2 ・竹口 雅樹 3 ・Xueying Liu 2 ・生駒 俊之 1 ・安楽 泰孝 1,2

Development and characterization of silica-coated polyion complex vesicles (Si-some) (¹Department of Materials Science and Engineering, Science Tokyo, ²Innovation center of NanoMedicine, ³National Institute for Materials Science) © Ririno Yamada, ¹ Hayato L Mizuno, ¹ Masaki Takeguchi, ¹ Xueying Liu², Toshiyuki Ikoma¹, Yasutaka Anraku^{1,2}

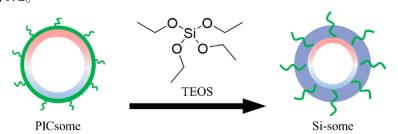
Polyion complex vesicles (PICsomes), formed through electrostatic interaction between oppositely charged polymers, are membrane-permeable, self-assembled hollow vesicles. PICsome can retain substances within the inner phase, making them suitable for use in drug delivery systems (DDS) to deliver drugs to the site of disease¹. However, because these vesicles employ electrostatic interaction as the driving force for their formation, they are not sufficiently stable in physiological environments. In this study, we successfully developed novel silicacoated PICsomes (Si-somes) with a uniform particle size of approximately 100 nm with monodisperse distribution.

Si-somes were prepared by adding tetraethyl orthosilicate (TEOS) to PICsome solution and accelerating hydrolysis reaction. Si-somes were demonstrated to maintain their particle size and monodispersity in 150 mM NaCl. Si-Somes also showed extended circulation in blood stream compared to PICsomes, suggesting its usefulness as a DDS carrier.

Keywords: Drug delivery system; PICsomes; Silica; Si-somes

反対電荷を有する荷電性高分子同士の静電相互作用を形成駆動力として形成されるポリイオンコンプレックス型ベシクル(PICsome)は、膜透過性のある自己組織化中空粒子である。PICsome は内水相に物質を保持できることから、疾患部位に薬剤を送達する薬物送達システム(DDS)への応用が期待されている「。一方で、静電相互作用を形成駆動力とするために、生理環境塩濃度における安定性が十分ではない。本研究では、PICsome を非晶質シリカで被覆した直径 100 nm 程度で単分散性の高い Si-some を新規に開発することに成功した。

Si-some の調製は、溶液中で PICsome にテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し加水 分解反応を促進することで得られ、 $150\,\mathrm{mM\,NaCl}$ 中でも粒径、分散性を維持した。また Si-some は PICsome よりも優れた血中循環性を示し、DDS キャリアとしての有用性が示唆された。



1)Y.Anraku et al., J. Am. Chem. Soc. (2010), 132, [5] 1631-1636

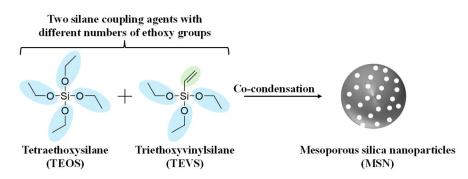
生体内挙動の向上を志向した弾性率変調メソポーラスシリカナノ 粒子の調製

(東京科学大 材料系¹) ○見世 賢信¹・水野 ローレンス 隼斗¹・安楽 泰孝¹・生駒 俊之¹

Preparation of Elastic Modulus Modulated Mesoporous Silica Nanoparticles for Enhanced In Vivo Behavior (¹Department of Materials Science and Engineering, Science Tokyo) C Kenshin Mise¹, Hayato L Mizuno¹, Yasutaka Anraku¹, Toshiyuki Ikoma¹

Mesoporous silica nanoparticles (MSN) are among the most promising drug delivery system (DDS) carriers due to their high specific surface area and biocompatibility. The elastic modulus of DDS carriers is a critical factor influencing *in vivo* behavior, including cellular uptake efficiency and blood retention¹⁾. However, the effects of the elastic modulus of MSNs on cell behavior has not been thoroughyl investigated. In this study, elastic modulus-modulated MSN were prepared by controlling the density of siloxane bonds in the amorphous silica network. Siloxane bond density-controlled MSN were obtained by co-condensation of two silane coupling agents with different numbers of ethoxy groups at adjusted molar ratios. As a result, MSN with elastic moduli varying from several hundred MPa to several GPa were successfully prepared, and the effect of elastic modulus on cellular uptake efficiency was systematically investigated, providing insights into the design of MSN for enhanced DDS performance. *Keywords : Mesoporous silica nanoparticles; Elastic modulus; Drug delivery carrier*

メソポーラスシリカナノ粒子 (MSN) は、高い比表面積や生体適合性から、薬物送達システム (DDS) 担体の一つとしての利用が期待されている。DDS 担体の弾性率は、担体の細胞取り込み効率や血中滞留性などの生体内挙動に影響を及ぼすことが知られているが ¹⁾、MSN の弾性率に関する調査はほとんど行われていない。本研究では、非晶質シリカネットワークのシロキサン結合密度を制御することで弾性率を変調させた MSN を調製した。エトキシ基の数の異なる 2 種類のシランカップリング剤を様々な量比で共縮合することにより、シロキサン結合密度の異なる MSN を得た。結果として、数百 MPa から数 GPa オーダーで弾性率の変調させた MSN の調製に成功し、細胞取り込み効率への弾性率の影響を調査した。



1)Aaron C. A. et al., ACS Nano (2015), 9[3] 3169-3177.

フッ素添加 DLC 膜における抗菌性発現機構の解明

(金沢工業大学大学院 ¹・金沢医科大学 ²・金沢工業大学 ³・(株) オンワード技研 ⁴) 〇松岡 勇都 ¹・川口 真史 ²・新谷 一博 ³・滝 真 ⁴・坂本 宗明 ³・鈴木 保任 ³・大嶋 俊一 ³

Elucidation of expression mechanism of antibacterial property on fluorinated-DLC (¹Graduate school of engineering, Kanazawa Institute of Technology, ²Kanazawa Medical University, ³Kanazawa Institute of Technology, ⁴ONWARD GIKEN Co., Ltd.) ○ Hayato Matsuoka¹, Masahito Kawaguchi², Kazuhiro Shintani³, Makoto Taki⁴, Muneaki Sakamoto³, Yasutada Suzuki³, Syunichi Oshima³

Artificial scaffold materials used for bone repair are required high osteoconductivity depending on the site, and antibacterial property is also required to reduce the risk of infection. From the previous results that Diamond-Like Carbon (DLC) has high osteoconductivity, we focused on fluorinated-DLC (F-DLC). Although it was confirmed that F-DLC has antibacterial property, the expression mechanism of antibacterial property has not yet been revealed. In this study, we elucidated the elution behavior of fluorine from F-DLC and the bonding state of fluorine in F-DLC, and investigated its antibacterial property. F-DLC coated samples were immersed in a saline solution for one week, and it was confirmed that fluoride ions from F-DLC were eluted. From the XPS measurement, it was suggested that the bonding states of carbon in F-DLC has changed before and after the immersion. In addition, it was found that F-DLC has sufficient antibacterial property even after the immersion, and it was suggested that the antibacterial property was related to the elution of fluoride ions.

Keywords: Fluorinated-DLC, Fluorine, Antibacterial property, XPS,

事故や疾患に起因する骨格修復に用いられる人工足場材料には、部位により高い骨伝導能が求められる場合や、感染症リスク低減の観点から抗菌能も求められている。そこで、高骨伝導能を有する Diamond-Like Carbon にフッ素を添加した F-DLC に着目した ¹⁾。F-DLC は抗菌性を有しているが、その発現機構が不明である ²⁾。そこで、F-

DLC からのフッ素の溶出挙動および F-DLC におけるフッ素の存在状態を解明すると共に、その抗菌性を検討した。本研究では、F-DLC を被膜した試料を体内環境を模した条件下で、生理食塩水に1週間浸漬させると、F-が溶出することを確認した。また、XPS 測定から F-DLC の炭素の結合状態が浸漬前後で変化することが示された。浸漬後でも十分な抗菌性が示され、F-の溶出により抗菌性が発現したことが示唆された。

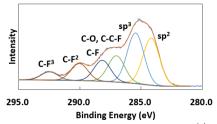


Figure 1 XPS による F-DLC 被膜の C1s スペクトル

- 1) 新谷一博, 小林卓也, 中井遥, 川口真史, 米澤克隆, 川原範夫, 臨床バイオメカニクス, 37, 35-38 (2016).
- 2) 石原正統, 小坂知己, 渡辺俊哉, 小梅文夫, 古賀義紀, 表面技術, 57, 13-17 (2007).

本研究の一部は澁谷学術文化スポーツ振興財団、髙橋産業経済研究財団、大澤科学技術振興財団からの研究助成により行ったものである。

Pt ナノ粒子のポリプレックス内安定化とこれを担持した抗炎症性 のインジェクタブル細胞足場ゲルの開発

(東京理大理応化 ¹・東京理大院理研化学 2) ○矢島 大暉 ¹・松村 響也 2・青木 元太 2 • 大塚 英典 1,2

Development of anti-inflammatory and injectable hydrogel as cell scaffold by loading the Pt nanoparticles stabilized in polyplex into the scaffold (1Dept. of Appl. Chem., Facul. of Sci., Tokyo Univ. of Sci., ²Dept. of Chem., Grad. Sch. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.) ODaiki Yajima, ¹ Kyoya Matsumura,² Genta Aoki,² Hidenori Otsuka^{1,2}

Regenerative medicine using mesenchymal stem cells has shown promise as a treatment for various diseases throughout the body, but many technological breakthroughs are still needed to realize it. Specifically, in the current cell transplantation therapy, cells are generally suspended in saline solution and injected into the site of tissue regeneration. However, due to cell leakage, anoikis induced by loss of cell adhesion scaffold, potential immune rejection, and oxidative inflammation leading to apoptosis, the realization of regenerative medicine has not been achieved. In particular, since reactive oxygen species (ROS) generated in vivo are present at the site of inflammation, it is important to suppress inflammation by eliminating excess ROS. To overcome this problem, in this study, polyplexes formed from DNA and block copolymers consisting of hydrophilic polyethylene glycol (PEG) and polymeric platinum complexes (polyDPAPt) are used as templates to stabilize Pt nanoparticle-loaded polyplexes after reduction treatment, which are incorporated in interpenetrating polymer network (IPN) gel as cell scaffold (Fig. 1). In fact, the comparison of particle size of polyplexes before and after reduction treatment (Fig. 2 and 3) and the radical scavenging test using DPPH suggest that Pt nanoparticles are stably loaded in the polyplexes. In addition, we will discuss the encapsulation of the obtained polyplexes in IPN gels and their anti-inflammatory effects on cells.

**Keywords: Hydrogel as cell scaffold: anti-inflammatory: polyplex: Pt nanoparticles

Keywords: Hydrogel as cell scaffold; anti-inflammatory; polyplex; Pt nanoparticles

全身の様々な疾患に対して間葉系幹細胞を用いる再生医療に期待が集まっているが、その実現には多くの技術的ブレイクスルーが未だ必要である。具体的には、現在の細胞移植治療では、細胞を生理食塩水などに懸濁して組織再生させたい部位に注射投与することが一般的であるが、移植細胞の流出、細胞の接着足場の喪失により誘導されるアノイキス、潜在的な免疫拒絶反応、アポトーシスにつながる酸化的炎症などが原因となり、再生医療の実現に至っていない。特に、炎症部位には生体内で生成した活性酸素種(ROS)が存在するため、過剰な ROS の消去により炎症を抑えることは重要である。

この課題克服のため、本研究では親水性のポリエチレングリコール(PEG)と高分子型白金錯体(polyDPAPt)からなるブロック共重合体と DNA によるポリプレックスを鋳型とし、還元処理によってポリプレックス内に Pt ナノ粒子を安定化させた Pt ナノ粒子担持ポリプレックスを作製し、これを導入した細胞足場としてインジェクタブルな相互侵入高分子網目ゲルの開発を目指した(Fig. 1)。実際にポリプレックスの還元処理前後の粒径比較(Fig. 2 and 3)と DPPH を用いたラジカル消去試験からポリプレックス内

に Pt ナノ粒子が にPtファベース 安定に担持されていることが示唆された。さらに、得ら れた。さらに、得ら れたポリプレックス の IPN ゲルへの 内包と細胞に対す る抗炎症効果につ いて議論する。

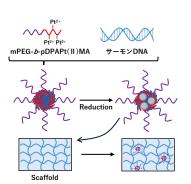


Fig. 1 Schematic representation of IPN gel investigated

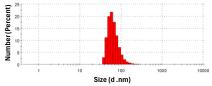


Fig. 2 DLS result of polyplex before reduction Number (Percent)

Fig. 3 DLS result of polyplex after reduction

Size (d.nm)

サポナイト-PAAm ナノコンポジットゲルによる Sc, Y, La の吸着

(電機大院工) ○三浦 青斗・石丸 臣一

Adsorption of Sc, Y, La ions by saponite-PAAm nanocomposite gel (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*) Oseito Miura, Shin'ichi Ishimaru

Rare earths are used for a wide variety of applications, but Japan relies almost entirely on imports, and recycling from waste is required for a stable supply. In this study, we aim to recover rare earth ions from solutions using a composite material of synthetic saponite and polyacrylamide (PAAm), a type of clay mineral with high environmental compatibility, as an adsorbent. In this report, the adsorption behavior was investigated by absorbance photometry by adding powdered saponite-PAAm to an aqueous solution containing Sc, Y and La ions.

Saponite-PAAm was synthesized by mixing saponite, a reference clay from the Clay Science Society of Japan, with an aqueous solution of acrylamide monomer and photopolymerizing. The saponite content in the synthesized saponite-PAAm was determined by TG-DTA of the Analytical Center of the University. When saponite-PAAm was added to a 20 ppm scandium nitrate solution prepared at pH 5.0 using buffer solution, the adsorption equilibrium was reached within 2 hours and the adsorption rate was about 90% of the cation exchange capacity of the contained clay minerals. At pH 4.0, the adsorption rate was about 60%. The adsorption isotherm of Sc³⁺ at pH 5.0 with initial concentrations of 5~40 ppm Sc³⁺ was well reproduced by the Langmuir adsorption isotherm. The adsorption behaviors of Y³⁺ and La³⁺ were also measured and analyzed in the same way.

Keywords: Nanocomposite; Clay minerals; Rare earths; Adsorption; Resource recover

希土類は様々な用途に用いられているが、日本ではそのほぼ全量を輸入に頼っており、安定供給には廃棄物からのリサイクルが求められる。本研究では環境調和性の高い粘土鉱物の一種である合成サポナイトとポリアクリルアミド(PAAm)の複合材料を吸着剤に用い、溶液からの希土類イオンの回収を目指している。本報告では、粉末状にした saponite-PAAm を Sc, Y 及び La イオンを含む水溶液に加え吸光光度法によって吸着挙動を調査した。

日本粘土学会参考粘土試料のサポナイトと、アクリルアミドモノマー水溶液を混合し、光重合することで saponite-PAAm を合成した。得られた試料中の saponite 含有量は本学分析センターの TG-DTA により決定した。緩衝液を用いて pH5.0 に調製した 20 ppm 硝酸スカンジウム水溶液に saponite-PAAm を加えたところ、2 時間以内で吸着平衡に至り、含まれている粘土鉱物の陽イオン交換容量に対して約 90 %の吸着率を示した。一方、pH4.0 では吸着率は 60 %程度であった。pH5.0 に於いて、初期濃度 5 ~ 40 ppm の Sc^{3+} 溶液を用いて吸着等温線を作成したところ、saponite-PAAm による Sc^{3+} 吸着は Langmuir 吸着等温式でよく再現することができた。 Y^{3+} , La^{3+} についても同様な測定を行い、解析を行った。

ハイドロタルサイト層間への複合化による没食子酸の放出制御

(静岡大学¹・神谷理研株式会社²) ○岡島 悠真¹・河野 芳海¹・小玉 大雄² Controlled release of gallic acid by intercalation into the hydrotalcite interlayer (¹ Shizuoka University, ² Kamiya Riken Co.) ○Yuma Okajima,¹ Yoshiumi Kohno,¹ Daiyu Kodama²

Gallic acid (GA) is used as a safe antioxidant. However, GA is easily degraded by oxidation, and consumed in large quantities in a short time. Therefore, it is difficult to sustain its effect for a long period because of unnecessary wastage. In this study, we attempted to develop an antioxidant that can be used for a long time, based on the sustained release ability by intercalating GA into the interlayer of anion-exchangeable hydrotalcite.

The composite (GA/HT) was prepared by the reconstruction method; namely, layered structure of HT was firstly destroyed by calcination at 500°C, and the calcined HT was added to an aqueous solution of GA, where calcined HT regenerates the layered structure along with the intercalation of GA as anions. GA/HT was stirred in water for 72 h to evaluate the sustained release ability of GA. GA released into the eluate was quantified by HPLC to calculate release rate of GA.

The release behavior of GA is shown in Fig. 1. Continuous release of GA was observed even after 72 h. We speculated that GA was intercalated between the layers as anions, and retained between the layers by electrostatic interaction. Thus, the sustained release ability of GA was realized because GA was not all released in a short time.

Keywords: Gallic acid, hydrotalcite, antioxidant, controlled release, intercalation

没食子酸(GA)は、安全な酸化防止剤として利用されている。しかし、GA は容易に酸化劣化するため、短時間で大量に消費される。そのため、無駄な消耗が避けられず、効果の長期持続が難しい。本研究では、アニオン交換性を有するハイドロタルサイト(HT)の層間へGA を複合化することで、GA に徐放性能を付与し、長時間利用できる酸化防止剤の開発を試みた。

複合体(GA/HT)は、GA 水溶液に 500℃で焼成し層構造を破壊した HT を入れることで、焼成 HT が水中で層構造を再生する際に GA をアニオンとして層間に複合化する再構築法で調製した。得られた GA/HT を水中で 72 h 撹拌することで、GA の徐放性能を評価した。溶出液に放出された GA をHPLC で定量し、GA の放出率を算出した。

各経過時間での GA の放出率を Fig. 1 に示す。72h 経過後も GA の放出継続が確認された。層間に GA がアニオンとして複合化されており,静電相互作用によって層間で GA が保持されるため,短時間ですべて放出されず,徐放性が得られたと考えた。

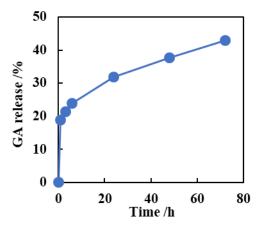


Fig. 1 Time course of GA released from GA/HT.

Al-Mg LDH を用いた Cr-Mo 混合溶液からの Mo の選択的吸着

(電機大院工¹) ○シュウ ゼイイン¹・石丸 臣一¹

Selective adsorption of MoO₄²⁻ from Cr-Mo mixed solution using Al-Mg LDH (¹Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University) ORuiying Zhou¹, Shin'ichi Ishimaru¹

Layered double hydroxide (LDH), an anion-exchangeable clay mineral, occurs naturally as hydrotalcite and is easily obtained in the laboratory by basifying a solution containing magnesium and aluminum salts. However, LDH has a high affinity for carbonate ions, and when synthesized in an open system, it absorbs carbon dioxide from the atmosphere and is difficult to exchange for most ions. We found that LDH can be exchanged with molybdate ions, which are close in size to carbonate ions, even in an open system. Therefore, we believed that selective recovery of molybdenum by LDH is possible and aimed to investigate the anion adsorption behavior of chromate-molybdate ion mixtures using Al-Mg based LDH. LDH was obtained as a precipitate by dropping a mixed aqueous solution containing MgCl₂ and AlCl₃ in stoichiometric ratio into an aqueous Na₂CO₃ solution maintained at pH 10. The samples obtained were dried and identified using a powder XRD. The synthesized LDH was added to a mixed aqueous solution containing chromate and molybdate, and the Cr and Mo concentrations before and after the addition of LDH at various mixing ratios and pH conditions were determined using an AA and ICP-OES. The results showed that there was almost no change in the Cr concentration under all conditions, but the Mo concentration was greatly reduced by the addition of LDH. Mo desorption from LDH after adsorption operation was also investigated. Keywords: Molybdate Ion; Selective Adsorption; Layered Double Hydroxide;

陰イオン交換性粘土鉱物である層状複水酸化物(LDH)は、天然にはハイドロタルサイトとして存在しているが、実験室ではマグネシウム塩とアルミニウム塩を含む水溶液を塩基性にすることで容易に得られる。しかしながら LDH は炭酸イオンとの親和性が高く、開放系で合成を行うと大気中の二酸化炭素を吸収してほとんどのイオンに対して交換が困難である。我々は、炭酸イオンとイオンサイズが近いモリブデン酸イオンに対して、開放系であっても LDH によるイオン交換が可能であることを見出した。このことから、LDH によるモリブデンの選択的回収が可能であると考え、Al-Mg 系 LDH を用いてクロム酸イオン-モリブデン酸イオン混合溶液からの陰イオン吸着挙動を調査することを目的とした。

LDH は Na_2CO_3 水溶液を pH 10 に保ちながら、 $MgCl_2$ 及び AlCl $_3$ を化学量論比で含む混合水溶液を滴下することで沈殿として得た。得られた試料は乾燥後、本学分析センターの粉末 XRD 装置を用いて同定した。合成した LDH をクロム酸カリウム及びモリブデン酸ナトリウムを溶かした混合水溶液に加え、種々の混合比、pH 条件にてLDH 添加前後の Cr, Mo 濃度を原子吸光分析装置及び本学分析センターの ICP-OES を用いて決定した。この結果、Cr はどの条件に於いてもほぼ濃度変化が見られなかったが、Cr とない、Cr はどの条件に於いてもほぼ濃度変化が見られなかったが、Cr はどの条件に於いてもほぼ濃度変化が見られなかったが、Cr はどの条件に於いても調査を行った。

Development of Metal-Organic Framework Nanoparticles Co-Loaded with Naphthazarin and Indocyanine Green for Glutathione Depletion to Enhance Chemodynamic and Photothermal Therapy in Tumor Treatment

(Department of Chemical Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 402, Taiwan) o Yen-Hsuan Chang, Wen-Hsuan Chiang

Keywords: Metal-organic framework, Fenton/Fenton-like reaction, Naphthazarin, GSH depletion, Chemodynamic/photothermal combination therapy

Chemodynamic therapy (CDT) has emerged as an innovative modality for cancer treatment. Its primary anticancer mechanism involves utilizing excess metal ions in the tumor microenvironment to catalyze the Fenton/Fenton-like reaction, which decomposes hydrogen peroxide (H₂O₂) into harmful hydroxyl radicals (·OH). These reactive oxygen species induce lipid peroxidation, protein denaturation, and mitochondrial damage of cancer cells, ultimately leading to apoptosis and ferroptosis. However, the anticancer efficacy of CDT is largely restricted by the high expression of the intracellular antioxidant glutathione (GSH) (up to 2-10 mM) and the limited amount of H₂O₂ (commonly 100 μM) in tumor tissues. Combining CDT with photothermal therapy (PTT) and a GSH-depleting approach provides a promising strategy to conquer these limitations. To this end, we fabricated the iron-based metal-organic framework (MOF) MIL-88B(Fe) nanoparticles as carriers for co-delivery of naphthazarin (Nap) and indocyanine green (ICG). Through electrostatic interaction, the hydrophilic hyaluronic acid (HA) segments were decorated on the surfaces of the Nap/ICG-loaded nanoparticles to obtain Nap/ICG@HA-MIL-88B (NIHM) nanoparticles. The results showed that NIHM nanoparticles exhibited a spindle-like shape and prominent colloidal stability and loading contents (Nap: 15.5 wt%, ICG: 14.1 wt%). The NIHM nanoparticles effectively depleted GSH by combining Fe³⁺mediated oxidation and Nap-based Michael addition reactions, thereby sufficiently converting H₂O₂ into toxic ·OH upon the Fenton/Fenton-like reaction in the presence of GSH. Notably, the NIHM nanoparticles exposed to irradiation of an 808 nm near-infrared (NIR) laser generated the photothermal effect to promote ·OH production and produced singlet oxygen (¹O₂). Also, the NIHM nanoparticles were largely disintegrated in a GSH-rich acidic environment due to the declined coordination interaction between BDC-NH₂ and Fe³⁺/Fe²⁺, thus accelerating payload release. The cellular uptake studies demonstrated that the internalization of NIHM nanoparticles by 4T1 cells was efficiently increased by CD44 receptor-mediated endocytosis. With laser irradiation, the NIHM nanoparticles showed superior CDT/PTT-based anticancer effects compared to single CDT or PTT, indicating their great potential to realize effective tumor treatment.

Pore-networked beads based on metal-organic frameworks for pollutant removal in water

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University) Gaopeng Li, ^{1,2} Zaoming Wang, ² Idaira Pacheco-Fernández, ² Heng-Yu Chi, ² Shuhei Furukawa^{1,2}

Keywords: Porous composite; Pore interconnection; Metal-Organic Frameworks; Pollutant removal

Porous composite materials have been extensively studied for decades in the applications of molecular capture and separation. These materials are made by integrating crystalline porous fillers possessing tunable pore structures such as metal-organic frameworks (MOFs) for target molecule capture with polymers as the matrix to provide superior processability and mechanical stability. However, an inevitable limitation in the configuration of such a composite system is the isolated distribution of MOF fillers, which are further blocked by the surrounding dense polymer phase to afford inefficient mass transfer, restricting their practical separation performances. To address these shortcomings, developing a novel configuration for compositional materials is crucial.

In this study, we developed pore-networked composites in the form of beads, in which porous fillers were interconnected to form the pore networks. Such porous network was formed by inducing the in-situ gelation of MOF as fillers throughout the polymer solution. Stepwise dropping of the MOF/polymer mixtures into the poor solvent allows the occurrence of the phase inversion of polymer, yielding the composite beads with a hierarchical porous morphology. An interconnected gel network of MOF fillers was constructed to provide a continuous porous channel for molecular capture, while the phase inversion process allows the conversion of polymer matrix from dense phase into hierarchically porous morphology. Both the porous MOF network and polymer matrix served as highway for the efficient mass transfer of molecules in the resulting pore-networked beads (PNBs), benefiting their use in molecular capture and separation. As a proof-of-concept, the performance of PNBs in removing organic pollutants from water was evaluated across a series of dyes with various molecule sizes. Compared to conventional composite beads consisting of isolated dispersed MOF fillers within dense polymer matrix, PNBs exhibited significantly higher adsorption capacity and faster adsorption kinetics no matter the size of dye molecules, showcasing their potential for enhanced water purification applications.

1) *Tan, X.*, Robijns, S. et al., *Science* 378, 1189–1194 (2022); 2) *Wang, Z.*, Pacheco-Fernández, I. et al., *Commun Mater* 5, 161 (2024)

ヒドロキシアパタイトを沈着させた多孔質 PEG スポンジゲルの 設計

(東大工¹) 高田 夏歩¹・石川 昇平¹・酒井 崇匡¹

Design of porous PEG sponge hydrogels with deposited hydroxyapatite (¹Faculty of Engineering, the University of Tokyo) OKaho Takada, ¹ Shohei Ishikawa¹, Takamasa Sakai¹

Hydrogels, consisting of polymeric networks and high water content, closely mimic the properties of biological soft tissue. Although composite hydrogels incorporating hydroxyapatite (HAp), the primary inorganic component of bone tissue, have been extensively studied, the formation of bone tissue within hydrogels is fundamentally impeded due to their small pore size, which restricts cell migration. To address the limitation, the µm-scale porous sponge hydrogel inspired by the gel-gel phase separation in poly(ethylene glycol) (PEG) hydrogel was utilized in this study. Utilizing its enhanced mass diffusion properties, HAp was deposited within this hydrogel via a solution immersion method. Cross-sectional analysis revealed an expanded HAp deposition area, extending from the outer edge to the center of the hydrogel. This HAp-gel composite offers the potential to induce bone tissue entirely within the fully synthetic hydrogel, overcoming challenges associated with bone-forming proteins, such as ectopic ossification and high costs, which are prevalent in conventional approaches.

Keywords: biomineralization, gel-gel phase separation, gel sponge, hydroxyapatite

高分子網目と水からなるハイドロゲルは、生体軟組織に匹敵する高い保水率を持ち、組織誘導材として広く利用されている。近年、骨欠損部位の補填材料として、骨の無機主成分であるヒドロキシアパタイト (HAp) を沈着させたゲルの開発が進められている[1]。しかし、従来のハイドロゲルは網目サイズが小さく、骨芽細胞のゲル内部への遊走が阻害されるため、ゲル中心部での骨形成は困難であった。そこで本研究では、poly(ethylene glycol)(PEG)のみで構成されるゲルの、ゲル-ゲル相分離現象[2]を基に作製された、μm オーダーの多孔質構造を有する PEG スポンジゲルを活用した。このPEG スポンジは、多孔質構造により物質拡散性が向上するため、溶液浸漬法を用いることで HAp がゲルの深部まで沈着することが期待される。断面図観察では、外縁から中心部に至るまで広範囲に HAp が分布していることが確認された。本研究は、従来法で広く利用されてきた骨形成因子の添加に伴う異所性骨化のリスクや高いコスト等の問題[3,4]を克服し、完全合成ゲルによる材料内部への骨組織誘導が期待される。

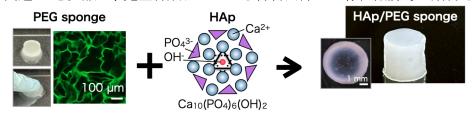


Fig. 1 Overview of the Hydroxyapatite-PEG sponge composite

[1] Nonoyama T et al., Adv. Mater., 2016, [2] Ishikawa S, et al., Nat. Mater., 2023, [3] Harwood P J, & Giannoudis P V, Expert opin. drug safety., 2005, [4] Hashimoto K., et al., Sci. rep., 2020

アルコキシフェニル基を有するジチオレンニッケル錯体を用いた 液晶の光配向応答挙動

(埼工大工¹) 岡部 藍衣¹・WANG Qi¹・田中 睦生¹・宮下 将大¹・古川 元行¹・ ○木下 基¹

Photoresponse Behavior of Dithiolene Ni Complexes with Alkoxyphenyl Groups doped LCs (¹Saitama Institute of Technology) Ai Okabe, ¹ Qi Wang, ¹ Mutsuo TANAKA, ¹ Masahiro Miyashita, ¹ Motoyuki Furukawa, ¹ OMotoi Kinoshita ¹

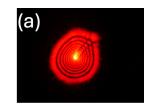
Control of molecular alignment is a crucial key for enhancing the functionality and performance of organic photoelectronic devices. Dye-doped liquid crystals (LCs) are known to enhance the photoalignment behavior, however, the materials were colored with the dyes. Thus, it is desirable to develop a photoalignment system with a colorless dye for use in a wide range of optical applications. In this study, we explored the photoalignment behavior of LCs with near infrared dye as dithiolene nickel complexes with different alkoxy chain lengths.

Keywords: Ni Dithiolene Complex; Liquid Crystal; Photoalignment

分子配向制御は有機光電素子の高機能化・高性能化 において重要な鍵である。これまでに色素を含む液晶 が光配向特性に優れることが報告されているが、色素 による着色が避けられないため、広範な光学部材への 応用には材料の無色化が望まれる。最近、照射エネル ギーが比較的低い近赤外線を用いた液晶の光配向に 関する研究を行っており、ジチオレンニッケル錯体が 光配向可能なことを明らかにしている。本研究では、 優れた配向特性を持つジチオレンニッケル錯体を開 発することを目的として、アルキル鎖長の異なる種々 の錯体を用いて液晶中における光応答配向挙動を検 討した。ネマチック液晶 E7 に各種濃度でジチオレン ニッケル錯体を含む試料を調製し、その試料を垂直配 向させたサンプルに波長 940 nm のレーザー光を照射 したところ、ある閾値強度を超えると、いずれの錯体 を含むサンプルにおいても、透過光が形成する回折像 に変化がみられた。図 1(a)に示すように明確な干渉縞 が見られたのは BDMeODTBNi であり、その他のジチ オレン錯体については、図 2(b)に示すような、乱れた 模様となった。現在、照射強度、照射角度、照射温度 などの照射条件について検討中であり、また、異なる 励起波長における光配向挙動についても併せて、当日 発表予定である。

BDMeODTBNi

BMeODTBNi: $R = OCH_3$ BHexODTBNi: $R = OC_6H_{13}$ BUDecODTBNi: $R = OC_{12}H_{25}$



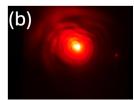


図1 典型的な回折像写真

ナフチルエチルアミン骨格を有する有機キラル分子の合成と 一次元らせんペロブスカイト薄膜の作製

(早大先進理工¹・帝京科学大院理工²・産総研³) ○廣比祐貴¹・深澤 敦²・佐藤来希¹・中村大輝¹・鈴木ひかり¹・木下雄介¹・田中慎二³・甲村長利³・石井あゆみ¹

Synthesis of naphthyl ethylamine based organic chiral molecules for control of onedimensional helical arrangements of perovskite thin films

(¹School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ³AIST)

○Yuuki Hirohi,¹ Atsushi Fukasawa,² Raiki Sato,¹ Daiki Nakamura,¹ Hikari Suzuki,¹ Yusuke Kinoshita,¹ Shinji Tanaka,³ Nagatoshi Koumura,³Ayumi Ishii¹

The chirality of lead halide-based perovskite materials can be induced by organic chiral molecules with a naphthylethylamine skeleton. We have successfully developed one-dimensional (1D) helical thin films or crystals incorporating organic chiral molecules, which exhibit specific photomagnetic properties, such as circularly polarized light detection and bulk photovoltaic effect. In this study, we report the synthesis of new naphthylethylamine derivatives designed to control the 1D helical arrangement of perovskite thin films.

Keywords: One-dimensional helical structure; Organic chiral molecule; Lead halide perovskite; Circular dichroism; Substitution effect

ハロゲン化鉛からなるペロブスカイト系化合物は、ナフチルエチルアミンなどの有機キラル分子を作用させることで、結晶構造全体に空間反転対称性の破れ(キラリティや極性)が誘起される。これまでに本研究では、一次元らせん構造を有する薄膜および結晶の作製に成功し、円偏光検出やバルク光起電力効果など特異的な光電磁物性を促すことに成功している 1,2 。例えば、 1,2 とに成功している 1,2 。例えば、 1,2 とに成功している 1,2 とに成功している 1,2 0。例えば、 1,2 0 および 1,2 0 のえば、 1,2 0 と 1,2 0 のえば、 1,2 0 と 1,2 0 に 1,2 0 のえば、 1,2 0 に 1,2 1 に 1,2 1 に 1,2 1 に 1,2 2 に 1,2 3 に 1,2 3 に 1,2 3 に 1,2 4 に 1,2 5 に 1,2 5 に 1,2 6 に 1,2 7 に 1,2 9 に 1,2 9

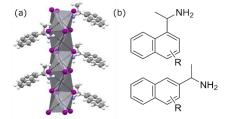


Fig. 1 (a) Single crystal structure of (S-1-NEA)PbI₃ and (b) organic chiral molecules

NEA⁺)とのヨウ素を介した水素結合により、 $[PbI_6]^+$ からなる八面体構造が面を共有し連結した一次元らせん構造($(R(S)-1-NEA)PbI_3$)を形成する(Fig. 1a)。空間群は反転対称性の破れたキラルな $P2_12_12_1$ であり、R と S でらせん軸の回転方向に対応した円偏光検出特性を示す。本研究では、有機キラル分子による一次元らせん結晶の空間反転対称性の制御を目指し、新規有機キラル分子の合成と薄膜化による評価を行った。ここでは、種々の置換基を導入した NEA 骨格を有する有機キラル分子が一次元らせん結晶の構造と電子状態に及ぼす影響について議論する。

有機キラル分子(1- or 2-NEA⁺)のナフタレン骨格に電子供与性置換基を導入したラセミ体を合成した。その後、優先晶出法による光学分割により、エナンチオマー比が 99.7:0.3 と光学的にほぼ純粋な R および S 体の光学活性アミンが得られた。合成した有機キラル分子と PbI_2 をジメチルホルムアミドに溶解させ前駆体溶液とし、スピンコート法により結晶薄膜を作製した。XRD および円偏光二色性吸収スペクトル測定の結果、置換基を導入しても一次元らせん構造は保持される。一方で、有機キラル分子を介した一次元らせんの配列と空間反転対称性の破れによる光電気物性が大きく変化することが明らかとなった。

1) A. Ishii, T. Miyasaka, Science Adv. 2020, 6, eabd3274. 2) A. Ishii, H. Suzuki. D. Nakamura, et al, accepted.

磁性粒子を含有した液体金属の特性評価

(オムロン1・愛工科大2) ○大谷 修1・薮下 彰啓2

Characterization of liquid metals containing magnetic particles

(10mron Corporation, 2Aichi university of technology) Osamu Ohtani, 1 Akihiro Yabushita²

Liquid metals based on gallium have garnered significant attention in recent years due to their unique characteristics, including fluidity at room temperature, low viscosity, and non-toxicity. Additionally, these metals exhibit high thermal and electrical conductivity, making them extremely promising materials with excellent environmental properties. In this study, magnetic functionalities were imparted to liquid metals by incorporating magnetic particles as fillers, and their properties were subsequently evaluated.

Keywords: Liquid metals, magnetic particles

近年、室温で流動性を示し、低粘度であり、かつ毒性がない特徴を有するガリウムをベースとする液体金属が注目を集めている。この液体金属は、金属としての高い熱伝導性および電気伝導性を有し、生体適合性も備えているため、極めて有望な材料とされている。このような特性の組み合わせにより、エレクトロニクス分野やウェアラブルデバイス、ソフトロボティクス、放熱材料、化学触媒、さらには生物医学的ヘルスケアに至るまで、幅広い応用可能性が報告されている[1-2]。

本研究では、フィラーとして磁性粒子を添加することで、液体金属に新たな機能を付与することを試みた。そして、作製したサンプルの特性について評価を行った。まず、室温でガリウム(Ga)、インジウム(In)およびスズ(Sn)を一定の重量比で混合し、液体金属(GaInSn)を作製した。次に、フィラーとして磁性粒子を分散させ、液体金属サンプル(Magnet@GaInSn)を得た。得られたサンプルに磁石を近づけると、GaInSn と磁性粒子が分離することなく付着した。さらに、数ヶ月以上経過しても分離や磁性の喪失は観察されなかった。磁場に応じて液体金属の位置や形状を制御できるため、応用可能性が拡がることが示唆された。

得られた磁性液体金属の特性について評価した。まず GaInSn 中での磁性粒子の分散状態を調べた。SEM-EDS による内部状態の観察により、GaInSn 中に磁性粒子が凝集することなく一様に分散していることが確認された。続いて、4 端子法を用いて抵抗率の測定を行ったところ、GaInSn および Magnet@GaInSn の抵抗率はともに $10^{-6}\Omega$ 以下であり、導電性材料として利用可能であることが確認された。さらに、GaInSn および Magnet@GaInSn のぬれ性などの流体特性や、Magnet@GaInSn の磁束についても評価測定を行った。これらの結果については、発表において詳細に報告する予定である。

- 1) Geratherm Group HP, (参照日: 2024年7月23日, https://www.geratherm.com/)
- 2) 根津 禎, "PS5 に覚悟の「液体金属」採用、真の狙いはコスト削減," 日経 XTech, (参照日: 2024年7月23日, https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/00001/04707/)

ピレン-二硫化モリブデン共有結合連結系の光物性に与えるピレン 修飾位置の影響

(兵庫県大院工) ○藤木 裕真・鈴木 航・梅山 有和

Effects of Pyrene Substitution Position on Photophysical Properties of Pyrene-Molybdenum Disulfide Covalently Linked Systems (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)

OYuma Fujiki, Wataru Suzuki, Tomokazu Umeyama

Recently, our group successfully synthesized 1Py-Bn-MoS₂, in which 1-pyrenyl groups are covalently attached to MoS₂ nanosheets via an *N*-benzylsuccinimide linker. This was achieved through a solid-state reaction between MoS₂ nanosheets and *N*-benzylmaleimide using ball mill, followed by a solution-based Suzuki coupling reaction. In this study, to investigate the substitution position effect on photophysical properties, we prepared 2Py-Bn-MoS₂, which features 2-pyrenyl groups on MoS₂ nanosheets via the same *N*-benzylsuccinimide linker, using the same method. In the photoluminescence (PL) spectrum of 2Py-Bn-MoS₂ in DMF excited at the pyrene moiety, the pyrene-monomer emission was notably quenched, and a broad, red-shifted intense emission appeared at 479 nm. However, unlike 1Py-Bn-MoS₂, the PL of 2Py-Bn-MoS₂ showed no clear dependence of the maximum wavelength on solvent polarity. This result suggests that the emission of 2Py-Bn-MoS₂ originates from a pyrene excimer, whereas that of 1Py-Bn-MoS₂ arises from charge-transfer excited state between the pyrene moiety and MoS₂.

Keywords: Transition Metal Dichalcogenides; Molybdenum Disulfide; Pyrene; Ball Mill; Substitution Position

当研究室では最近、ボールミルを用いた固相反応と溶液中での Suzuki カップリング 反応により、N-ベンジルスクシンイミドを介して 1-ピレニル基が共有結合で MoS_2 ナノシートに連結した 1Py-Bn- MoS_2 (Fig. 1a) の合成に成功した 1)。本研究では、ピレン修飾位置がピレン- MoS_2 共有結合連結系の光物性に与える影響を調べるため、2-ピレニル基が N-ベンジルスクシンイミドを介して MoS_2 ナノシートに共有結合連結した 2Py-Bn- MoS_2 (Fig. 1a) を同様な手法で合成した。2Py-Bn- MoS_2 の DMF 溶液をピレン吸収帯で励起したところ、ピレンモノマー由来の発光は効率よく消光し、479 nm に極大を有するブロードな発光が観察された。しかし、1Py-Bn- MoS_2 とは対照的に、2Py-Bn- MoS_2 の発光極大波長は明確な溶媒極性依存性を示さなかった(Fig. 1b)。この結果から、1Py-Bn- MoS_2 はピレン部位と MoS_2 で形成された電荷移動励起状態からの発光を示すのに対し、2Py-Bn- MoS_2 はピレンエキシマーからの発光を示すと考えられる。

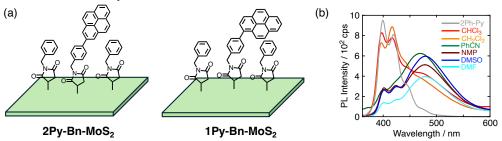


Fig. 1 (a) Structures of 2Py-Bn-MoS₂ and 1Py-Bn-MoS₂. (b) PL spectra of 2-phenylpyrene (2Ph-Py) in DMF and 2Py-Bn-MoS₂ in various solvents excited at the pyrene absorption band.

1) T. Umeyama, A. Yamakata, M. Higashi, H. Imahori et al. Chem. Sci. 2023, 14, 11914–11923.