

Academic Program [Oral B] | 20. Materials Chemistry -Basic and Application- : Oral B

📅 Tue. Mar 19, 2024 3:55 PM - 5:15 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏢 C442(442, Bldg. 4 [4F])

[C442-2vn] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

Chair: Masafumi Yoshio, Takashi Nakanishi

🇬🇧 English

3:55 PM - 4:15 PM JST | 6:55 AM - 7:15 AM UTC

[C442-2vn-01]

Highly condensed π -gels based on chiral alkyl- π molecular liquids as a medium

○Akito Tateyama^{1,2}, Masamichi Yamanaka³, Takashi Nakanishi^{1,2} (1. Hokkaido Univ., 2. NIMS, 3. Meiji Pharmaceutical Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:35 PM JST | 7:15 AM - 7:35 AM UTC

[C442-2vn-02]

Stimuli-responsive Supramolecular Gels of Fluorenone-Based Donor-Acceptor-Donor Molecules

○Syota Yamada¹, Mao Suzuki¹, Atsushi Seki^{1,2}, Ken'ichi Aoki^{1,2} (1. Grad. Sch. of Science, Tokyo Univ. of Science, 2. Tokyo Univ. of Science)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:55 PM JST | 7:35 AM - 7:55 AM UTC

[C442-2vn-03]

Development of an anisotropic hydrogel by designing its gel-gel interface

○Tomohiro Takahashi¹, Koki Sano^{1,2} (1. Shinshu Univ., 2. JST PRESTO)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:15 PM JST | 7:55 AM - 8:15 AM UTC

[C442-2vn-04]

Preparation of ion-conductive liquid-crystalline gels and their actuator properties

○Masafumi Yoshio^{1,2,3}, Shunichi Suwa^{3,1} (1. NIMS, 2. PREST, 3. Hokkaido University)

Highly condensed π -gels based on chiral alkyl- π molecular liquids as a medium

(¹Graduate School of Life Science, Hokkaido University, ²Research Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, ³Meiji Pharmaceutical University) ○Akito Tateyama,^{1,2} Masamichi Yamanaka,³ Takashi Nakanishi^{1,2}

Keywords: π -Gels; Functional Molecular Liquids; Chirality; Low Molecular Weight Gelator

In recent years, with increasing interest in soft organic materials, fluidic and non-volatile functional liquid materials have attracted attention. By modifying a π -conjugated unit with bulky yet flexible branched alkyl chains, solvent-free functional liquids (alkyl- π liquids) have been developed¹. Since it is necessary to adjust the elastic modulus (G') over a wide range to expand the usefulness of alkyl- π liquids, we have developed new functional gel materials based on alkyl- π liquids by employing low-molecular-weight gelators.² The effect of the chirality on the physicochemical properties of alkyl- π liquids and their gelated materials remains largely unexplored. This study focuses on the effect of chirality for both alkyl- π liquid and low-molecular-weight gelator towards the gelation and optoelectronic properties.

In this presentation, we mainly utilize blue-fluorescent liquid carbazoles possessing a racemic (*rac*-CZL)³ or a (*R*)-isomeric (*R*-CZL) branched alkyl chain (Fig. 1a). These exhibited different phase transition behaviors. As gelators, (*R,R*)- and (*S,S*)-isomer containing amide units for intermolecular hydrogen bonding (*RR*-GA and *SS*-GA)⁴ (Fig. 1b) were employed. By investigating the rheological and optical properties of the gels of *rac*-CZL or *R*-CZL using *RR*-GA or *SS*-GA (Fig. 2), we discuss the effect of chirality on the formation process of gelator's fibrous assemblies and on the viscoelastic and optical properties.

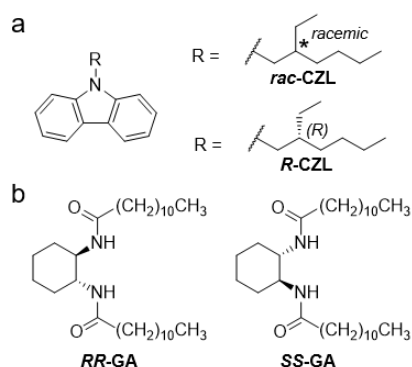


Fig. 1 Molecular structures of (a) liquid carbazoles *rac*-CZL and *R*-CZL, (b) gelators *RR*-GA and *SS*-GA.

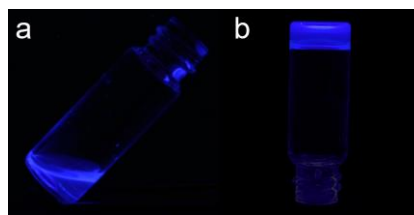


Fig. 2 Images of (a) neat liquid *R*-CZL, and (b) gel *R*-CZL with 1 wt% gelator *RR*-GA, under 365 nm UV irradiation.

1) A. Tateyama, T. Nakanishi, *Responsive Mater.* **2023**, *1*, e20230001. 2) A. Tateyama, M. Yamanaka, T. Nakanishi, *The 103rd CSJ Annual Meeting*, Noda, 2023.3.23, K206-2am-06. 3) Hendrickx E., et. al., *Chem. Phys.*, **1999**, *245*, 407. 4) K. Hanabusa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1949.

フルオレノン系ドナー・アクセプター・ドナー分子からなる刺激応答性超分子ゲル

(東理大院¹・東理大²) ○山田 翔太¹・鈴木 真緒¹・関 淳志^{1,2}・青木 健一^{1,2}
 Stimuli-responsive Supramolecular Gels of Fluorenone-Based Donor-Acceptor-Donor Molecules (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science, ²Tokyo University of Science) ○Syota Yamada,¹ Mao Suzuki,¹ Atsushi Seki,^{1,2} Ken'ichi Aoki^{1,2}

Electron donor-acceptor-donor (D-A-D) type molecules exhibit characteristic visible light absorption and emission properties based on intramolecular charge transfer. The electronic transitions in D-A-D type molecules are sensitive to the ambient environment, which is the basis of chromic behavior. Since supramolecular gels show reversible sol-gel transitions upon external stimuli, they can work as a platform for stimuli-responsive materials. In this study, we investigated the gelation and chemo-responsive behaviors of fluorenone-based D-A-D type molecules modified with urethane groups via linker units. The fluorenone derivatives formed supramolecular organogels, which supported by the intermolecular hydrogen bond. The organogels exhibit the chemo-responsive behaviors toward an acid or alkali metal cations.

Keywords : Supramolecular Gels, Fluorenone, Stimuli-Responsive Materials, Intramolecular Charge Transfer

電子アクセプター (A) に電子ドナー (D) を修飾した D-A-D 型分子は、分子内電荷移動に基づく特徴的な可視光吸収および発光特性を示す。D-A-D 型分子における電子遷移は分子の周囲環境に鋭敏であり、クロミズムの基盤となる。非共有結合性分子

間相互作用を駆動力として形成される超分子ゲルは、熱などの外部刺激によって可逆的なゾル-ゲル転移を示し、刺激応答性材料のプラットフォームとして機能する。本研究では、新たな化学刺激応答性超分子ゲルの創出を目的として、フルオレノンを中心とする D-A-D 型コアにリンカー部位を介して水素結合性のウレタン基を導入した分子 (Figure 1) を数種類合成し、ゲル化挙動と化学刺激応答性について検討した。

FO-1, FO-2, FO-3, FO-4 は、ドデシルベンゼン (DB) および低分子量ポリエチレングリコール (LMW-PEG) 中でオルガノゲルを形成した。それらのオルガノゲルについて FT-IR スペクトル測定を行ったところ、水素結合性の C=O 伸縮振動に帰属される吸収が認められ、ウレタン基を架橋点とする分子間水素結合により、超分子ゲルを形成していることがわかった。**FO-1, FO-2** の DB ゲルはトリフルオロ酢酸の添加により、凝集挙動の変化と吸収色の変化、蛍光の消光が生じた。また、**FO-3, FO-4** の LMW-PEG ゲルでは、アルカリ金属カチオンの添加により、吸収色、発光色の変化が見られた。詳細については、当日報告する。

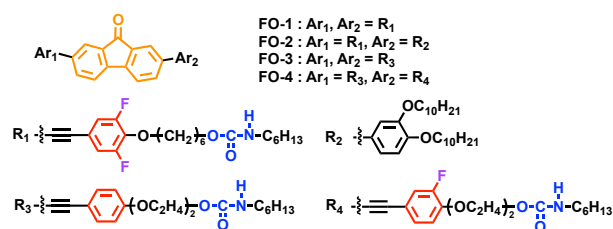


Figure 1. Chemical structures of fluorenone derivatives **FO-1, FO-2, FO-3, and FO-4**.

ゲル-ゲル界面のデザインによる新奇異方性ハイドロゲルの開発

(信州大繊維¹・JST さきがけ²)

○高橋 知大¹・佐野 航季^{1,2}

Development of an anisotropic hydrogel by designing its gel-gel interface

(¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, ²*JST PRESTO*)

○Tomohiro Takahashi,¹ Koki Sano^{1,2}

Anisotropic hydrogels exhibit various unique functions, and therefore, are regarded as promising soft materials for biomedical and soft-robotic applications. They are typically synthesized by embedding anisotropic structures throughout the entire interior (bulk) of the hydrogel. In this study, we aimed to synthesize a new type of anisotropic hydrogel by introducing an interface, a complementary region to the bulk, in the hydrogel.

Keywords : *Hydrogel; Gel-gel interface; Anisotropy; Orientation control*

ハイドロゲルは三次元のゲルネットワークが水を豊富に含んだソフトマテリアルである。特に、異方性ハイドロゲルは生体に近い組成や構造を有しており、その異方的構造に由来するユニークな機能を示すことから、医用材料やソフトロボティクスなどへの応用が期待されている^[1-3]。今までに多くの異方性ハイドロゲルが合成されてきたが、その設計戦略は主に「バルク（物質内部）」全体に渡って巨視的な配向構造を埋め込むという方法に頼っている^[1,2]。このような従来の方法に対して、我々は「バルク」と相補的な領域である「界面」をハイドロゲルに導入することで、新しいタイプの異方性ハイドロゲルの作製を目指した。

本研究では、一般的なアクリル系モノマー、架橋剤、重合開始剤を混合した水溶液を利用したフリーラジカル重合によってハイドロゲルを作製した。意図的にゲル作製のプロセスを二段階に分けることで、ゲル-ゲル界面を内包したハイドロゲルを得ることに成功した。ゲル内部の構造解析を行ったところ、驚くべきことに、ゲル-ゲル界面近傍において、高分子ネットワークが自発的に局所配向構造を形成していることを見出した。さらに、多段階の光開始重合を利用することで、任意の形状に配向した高分子ネットワークを導入した新しいタイプの異方性ハイドロゲルの作製にも成功した。本発表では、ゲル内部の詳細な構造解析や配向構造の形成メカニズムなどについても議論する予定である。

[1] K. Sano *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2532–2543 (2018).

[2] K. Sano *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12508–12513 (2018).

[3] K. Sano *et al. Nat. Commun.* **11**, 6026 (2020).

イオン伝導液晶ゲルの作製とアクチュエータ機能

(物材機構¹・JST さきがけ²・北大院総合化学³) ○吉尾 正史^{1,2,3}・諏訪 俊一^{1,3}

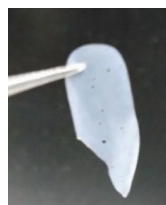
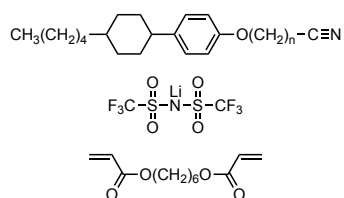
Preparation of Ion-Conductive Liquid-Crystalline Gels and Their Actuator Properties
(¹National Institute for Materials Science, ²JST PREST, ³Graduate School of Chem. Sci. & Eng., Hokkaido Univ.) ○Masafumi Yoshio,^{1,2,3} Shunichi Suwa^{1,3}

Developing high-frequency response and high-force generating electroactive polymer actuators is essential for advancing haptic human interface devices and soft robotics. In this work, we introduce novel ionic electroactive soft actuators composed of ion-conductive liquid-crystalline polymer gel electrolytes. These actuators incorporate room-temperature smectic liquid crystals containing nitrile-terminated alkyl chains groups complexed with lithium salts, which were mixed with vinyl monomers. Through in-situ photopolymerization, we successfully fabricated free-standing films showcasing microphase-separated structures comprising liquid crystals and polymers. The resulting electrolytes were integrated between layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS). Our trilayer device demonstrated significant bending actuation under an AC voltage of 2 V, attributed to its high ionic conductivity of up to 10^{-4} S cm⁻¹ under ambient conditions.

Keywords : Actuator; Liquid Crystal; Lithium Ion; Electric Field; Haptics

ウェアラブル触覚デバイスやソフトロボットの構築において、高速応答および高出力を示す電気活性高分子アクチュエータの開発が重要である。これまでに、我々は光架橋イオン伝導性液晶高分子膜を活用した高出力アクチュエータの開発を進めてきた¹⁾。本研究では、高速振動アクチュエータの構築を目指して、新たにリチウムイオン伝導性液晶ゲル電解質の開発を行った。

アルキル鎖末端にニトリル基を有する棒状分子を合成し、リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド塩と混合することで、層状構造を有する室温スメクチック液晶が得られることを見出した。この液晶と様々なビニルモノマーを複合化し、その場光重合することにより、液晶と光架橋高分子からなるマイクロ相分離構造を有する自立性膜を得ることに成功した。この電解質膜と PEDOT:PSS 導電性高分子電極からなる三層構造の素子を作製し、2 V の交流電場を印加することで、素子が大きな屈曲変形を示すことを明らかにした。



1) Example of ionic electroactive actuators based on photocured ionic liquid crystals: Yoshio et al., *ACS Mater. Lett.*, **2022**, *4*, 153–158; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*, 4495–4504; *Mater. Chem. Front.*, **2023**, *7*, 2828–2838; *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 10154–10162; *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, in press.