

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

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:20 会 C443(4号館 [4階] 443)

[C443-1pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：芹澤 武、大背戸 豊

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[C443-1pm-01]

ポリエーテルとボロキシンからなる超分子電解質の合成と評価 (VI) —ピリジン基を有するポリエーテル誘導体の諸特性評価—

○郭 蒙恩¹ (1. 上智大理工)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[C443-1pm-02]

ポリチオインドレニン骨格を有するシアニン色素の合成とその光学特性

○萩山 悠人¹、窪田 裕大¹、犬塚 俊康¹、船曳 一正¹ (1. 岐阜大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[C443-1pm-03]

自己修復性超分子架橋コーティング膜の防曇特性と光二量化反応による表面硬さ制御

○井田 匠海¹、村岡 雅弘²、静間 基博³、川野 真太郎³ (1. 阪工大院工、2. 阪工大工、3. 阪技術研)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[C443-1pm-04]

分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体の液晶性と発光挙動

○大谷 鍊三郎¹、松本 浩輔¹、堤 治¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[C443-1pm-05]

新規ラダー型縮環を有する非フラーレンアクセプターの合成と物性

○上田 理紗¹、三木江 翼¹、斎藤 慎彦¹、尾坂 格¹ (1. 広大院先進理工)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[C443-1pm-06]

ナノシート状セルロース集合体からなる高熱伝導性フィルムの構築

○丸山 寛斗¹、秦 裕樹¹、澤田 敏樹¹、原 光生²、芹澤 武¹ (1. 東工大物質理工、2. 名大院工)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[C443-1pm-07]

セロオリゴ糖の中和誘起自己集合化の変調とゲル力学物性の向上

○田代 真優¹、秦 裕樹¹、澤田 敏樹¹、川村 出²、芹澤 武¹ (1. 東工大物質理工、2. 横国大院理工)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[C443-1pm-08]

スクアリリウムアルキルアミド系ゲル化剤の混合による分子性ゲルの物性向上

○大背戸 豊¹ (1. 奈良女子大学研究院工学系)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[C443-1pm-09]

水分散性WO₃微粒子の合成とヒドロゲルとの混合による電極材料への応用○新田 千枝¹、大背戸 豊² (1. 奈良女大院生活工学、2. 奈良女大院工)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[C443-1pm-10]

ゲル-ゲル界面のデザインによるハイブリッドゲルの作製

○唐沢 直弥¹、佐野 航季^{1,2} (1. 信州大、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[C443-1pm-11]

光誘起電子移動を利用したturn-off型蛍光性アミンセンサーの開発と高分子材料への展開

○田尾 和喜¹、今任 景一¹、石田 美織²、秋山 誠治²、大山 陽介¹ (1. 広大院先進理工、2. 三菱ケミカル)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[C443-1pm-12]

アモルファス分子材料を用いる三重項-三重項消滅アップコンバージョン発光

苗村 俊吾¹、松井 諒真¹、浅沼 宏紀¹、松本 育¹、○中野 英之¹ (1. 室蘭工業大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[C443-1pm-13]

2-フェニルキノキサリンを配位子とするイリジウム(III)錯体の近赤外りん光に及ぼすメトキシ置換基の影響

○米田 啓馬¹、志倉 瑠太¹、鈴木 直弥¹、小玉 晋太郎¹、前田 壮志¹、八木 繁幸¹、藤原 秀紀²、秋山 誠治³ (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪公立大学大学院理学研究科、3. 三菱ケミカル)

ポリエーテルとボロキシンからなる超分子電解質の合成と評価 (VI) —ピリジン基を有するポリエーテル誘導体の諸特性評価—

(上智大理工) ○郭 蒙恩・竹岡 裕子・陸川 政弘・藤田 正博

Synthesis and Characterization of Supramolecular Electrolytes Composed of Polyether and Boroxine (VI) -Evaluation of Various Properties of Polyether Derivative with Pyridine Group- (Department of Materials and Life Sciences, Sophia University) ○Mengen Guo, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita

Polyethylene oxide (PEO) is an ion-conducting polymer that has both high polarity to dissociate salts and high mobility to transport generated ions. On the other hand, porous covalent organic frameworks (COF) with boroxine as a crosslinking point are known. Boron in boroxine has an empty *p*-orbital, so it is electron-accepting. We have prepared supramolecular electrolytes composed of a PEO derivative with an amino group on the chain end and COFs and investigated their various properties. However, the electrochemical stability of the electrolytes was low due to the reductive degradation of the amino group. In this study, a supramolecular electrolyte (BDP) consisting of a PEO derivative with a pyridine group on the chain end was prepared and complexed with Li salt, and its thermal and electrochemical properties were evaluated.

Keywords : Boroxine; Covalent organic framework; Polyether

ポリエチレンオキシド(PEO)は、塩を解離する高い極性と生成したイオンを運搬できる高い運動性を兼ね備えたイオン伝導性高分子である。一方、ボロキシンを架橋点とする多孔性共有結合性有機構造体(COF)が知られている。ボロキシンのホウ素は空の *p* 軌道を有するため、電子受容性がある。これまで、片末端にアミノ基を有する PEO 誘導体と COF からなる超分子電解質を作製し、諸特性を調査してきた。しかし、アミノ基の還元分解により、電解質の電気化学的安定性は低かった。本研究では、片末端にピリジン基を有する PEO 誘導体と COF からなる超分子電解質 BDP を作製し、Li 塩を複合化し、熱的、電気化学的特性を評価した。

図 1 に COF、PBP、Li 塩の化学構造を示す。COF 中のボロキシン環と PBP の物質質量比が 5:1 となるように混合した。各化合物の DSC 測定結果を図 2 に示す。PBP の融点は 34°C であった。BDP では、PBP の融点消失したものの、測定温度範囲内において明瞭な相転移は観測されなかった。BDP に LiTFSA (EO/Li = 6:1) を添加後、 T_g が -40°C に観測され、BDP/LiTFSA 複合体がアモルファス化したことがわかった。

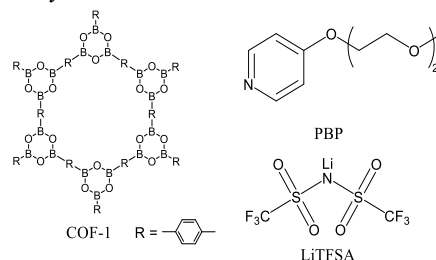


Figure 1. Chemical structure of COF, PBP, and LiTFSA.

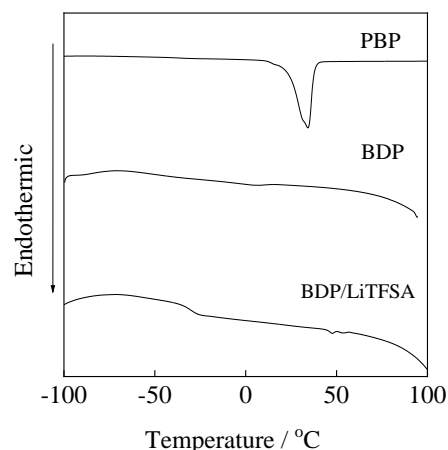


Figure 2. DSC curves of PBP, BDP and BDP/LiTFSA at 2nd cycle.

ポリチオインドレニン骨格を有するシアニン色素の合成とその光学特性

(岐阜大院自然科技¹、岐阜大工²、岐阜大科基セ³) ○萩山 悠人¹、窪田 裕大²、犬塚 俊康³、船曳 一正²

Synthesis and Optical Properties of Cyanine Dyes Containing Polythioindolenine Skeleton

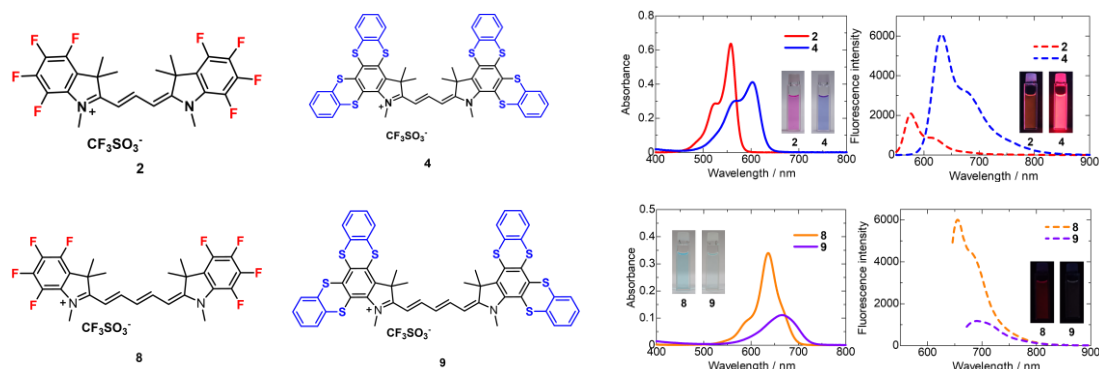
(¹Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, ²Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, ³Division of Instrumental Analysis, Life Science Research Center, Gifu University) ○Yuto Hagiya¹, Yasuhiro Kubota², Toshiyasu Inuzuka³, Kazumasa Funabiki²

Polymethine cyanine dyes are a group of dyes with a structure consisting of two heterocyclic rings containing a nitrogen atom joined by an odd number of methine chains, and the maximum absorption wavelength can be easily changed by changing the number of methine chains. We have synthesized polymethine cyanine dyes with multiple fluorine atoms on the heterocyclic ring and characterized their properties. In this study, we synthesized new polymethine cyanine dyes with multiple sulfur atoms by utilizing the high reactivity of fluorine atoms on the heterocyclic ring and the high nucleophilicity of 1,2-benzenedithiol. UV-Vis and fluorescence spectra of the synthesized dyes in toluene solution were measured and their optical properties were evaluated. The maximum absorption and fluorescence wavelengths were lengthened by changing the fluorine atom to sulfur atom on the heterocyclic ring.

Keywords : Polymethine Cyanine Dyes; Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions; Fluorescence Properties

ポリメチンシアニン色素は窒素原子を含む 2 つの複素環同士を奇数個のメチン鎖で結合した構造をもつ色素群であり、メチン鎖の数を変えることにより最大吸収波長を容易に変化させることができる。我々は、これまでに複素環上に複数のフッ素原子を有するポリメチンシアニン色素を合成し、その特性を評価してきた。本研究では複素環上のフッ素原子の高い反応性と 1,2-ベンゼンジチオールの高い求核性を利用し、複数の硫黄原子を有する新規のポリメチンシアニン色素の合成に成功した。

合成した色素についてトルエン溶液中での UV-Vis 及び蛍光スペクトルを測定し、その光学特性を評価した。複素環上をフッ素原子から硫黄原子に変えることで最大吸収波長および最大蛍光波長が長波長化した。光学特性の詳細も発表予定である。



自己修復性超分子架橋コーティング膜の防曇特性と光二量化反応による表面硬さ制御

(阪工大院工¹・阪工大工²・阪技術研³) ○井田 匠海¹・村岡 雅弘²・静間 基博³・川野 真太郎³

Self-Healing and Antifogging Property of Supramolecular Cross-linked Coating and Control of Surface Hardness by Photo-Dimerization Reaction (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ²*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ³*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Takumi Ida,¹ Masahiro Muraoka,² Motohiro Shizuma,³ Shintaro Kawano³

Most of self-healing materials based on host-guest supramolecular cross-links have been reported in hydrogel systems including water. Therefore, investigating self-healing behavior in solid coating systems based on host-guest supramolecular cross-links is an attractive challenge. In this work, we designed polymer networks cross-linked through the host-guest complex between photo-functional coumarin-modified guest polymers and cyclodextrin host-modified polymers based on (meth)acrylate backbone in water, and the solid coating was successfully fabricated on the glass slide after the drying process, exhibiting self-healing and antifogging properties. Furthermore, it was found that the surface wettability and hardness can be controlled by chemical cross-linking through a photo-dimerization reaction between excess coumarin moieties in the system.

Keywords : Polymer Coating; Self-healing; Antifogging; Supramolecular Crosslinks; Photo-dimerization

ホスト-ゲスト超分子架橋に基づいた自己修復材料は、水を含むハイドロゲルでの報告が殆どであり^{1, 2)}、固体膜（塗膜）への利用は限定的であった。本研究では、(メタ)アクリレートを主鎖骨格とする光機能性クマリン修飾ゲストポリマー及びシクロデキストリンホスト修飾ポリマーの水中コンプレックス形成 (**Fig. 1A**) と乾燥プロセスにより、ホスト-ゲスト超分子架橋コーティング膜を作製することで、自己修復能 (**Fig. 1B**) および防曇特性の発現に成功した。さらに、系内に過剰に含まれるクマリン同士の光二量化反応を利用した化学架橋により表面ぬれ性や硬さを制御できることが明らかになった。

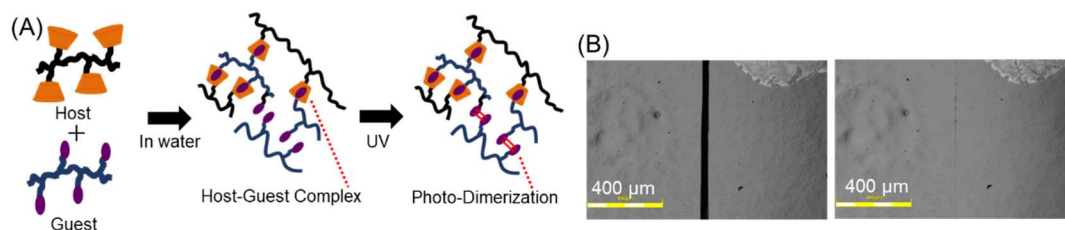


Fig. 1 (A) Schematic representation of host-guest complexed polymer and chemically crosslinked polymer via photo-dimerization. (B) Laser microscopy images of complex polymer before (left) and after (right) healing.

1) G. Sinawang *et al.*, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 4381.; 2) S. Kawano *et al.*, *Polym. Chem.*, **2022**, 13, 5820.

分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体の液晶性と発光挙動

(立命館大生命) ○大谷 鍊三郎・松本 浩輔・堤 治

Liquid Crystal and Luminescence Behavior of Rod-like Gold(I) Complex with Branched Alkyl Side Chains (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Renzaburo Otani, Kohsuke Matsumoto, Osamu Tsutsumi

Luminescent materials with aggregation-induced emission (AIE) properties have garnered significant interest for their potential applications in luminescent technologies. Our focus lies in exploring gold complexes as AIE materials, as they are known to exhibit robust luminescence in aggregated phases, driven by aurophilic interactions between gold atoms. Our recent investigations revealed that the manipulation of the aggregated structure of rod-like gold complexes can be achieved by introducing liquid crystallinity, thereby influencing their luminescence behavior. In this study, we present the synthesis of a novel rod-like gold complex featuring branched alkyl side chains. Our investigation delves into elucidating the liquid crystalline properties of the gold complex and comprehensively characterizing its luminescence behavior. The results obtained contribute to a deeper understanding of the interplay between liquid crystal morphology and luminescence in gold complexes, paving the way for potential advancements in the design and application of AIE materials.

Keywords : Gold Complex, Aurophilic Interaction, Liquid Crystal

凝集状態で発光強度が増強する材料は発光デバイスなどへの応用が期待できる。われわれはこのような材料として金錯体に着目した。金錯体は金原子間に発現する親金相互作用に基づき、凝集状態で高効率な発光を示す。また、その発光挙動は錯体の凝集構造に依存して変化する。これまでにわれわれは、イソシアニドを配位子とする棒状金錯体に液晶性を付与することで凝集構造を変化させ、発光挙動を制御することに成功している¹⁾。本研究では、分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体を新たに合成した (Figure 1)。得られた金錯体における液晶性や発光挙動について検討したので報告する。

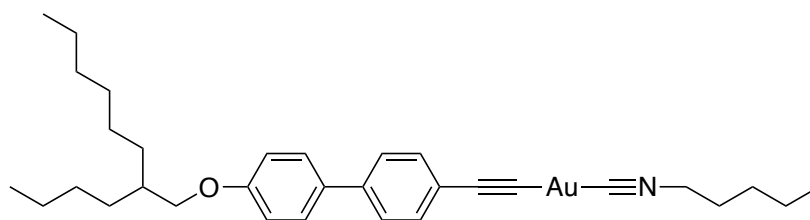


Figure 1. Molecular structure of gold complex used in this study.

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

新規ラダー型縮環骨格を有する非フラーレンアクセプターの合成と物性

(広大院先進理工) ○上田 理紗・三木江 翼・斎藤 慎彦・尾坂 格

Synthesis and properties of nonfullerene acceptors based on a novel π -extended ladder-type fused ring (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)
 ○Risa Ueda, Tsubasa Mikie, Masahiko Saito, Itaru Osaka

Recently, nonfullerene acceptors (NFAs) has been used for high-efficiency organic photovoltaics and photocatalysts. A benchmark NFA, Y6, consists of a ladder-type π -conjugated building unit has twisted structure due to the intramolecular steric hindrance between the alkyl groups (Figure 1a). Herein, we designed and synthesized an NFA, named **RU-4F**, based on a novel planar ladder-type structure in which the steric hindrance can be suppressed (Figure 1b). **RU-4F** showed an absorption onset of 780 nm and 860 nm in solution and film, respectively. Interestingly, the Stokes shift of **RU-4F** was found to be 0.096 eV, which was smaller than that of typical NFAs. This suggests that **RU-4F** has a highly rigid backbone compared to other NFAs.

Keywords : Nonfullerene acceptor; Ladder-type structure; Organic semiconductors; π -Conjugated material; Organic photovoltaics

非フラーレンアクセプター (NFA) と称される高い電子欠損性を有する π 共役系低分子化合物は、高効率な有機薄膜太陽電池や光触媒の材料として用いられる [1,2]。代表的な NFA である Y6 は、ラダー型縮環骨格を母骨格とするが、そのピロール部位に置換したアルキル基同士の立体障害に起因

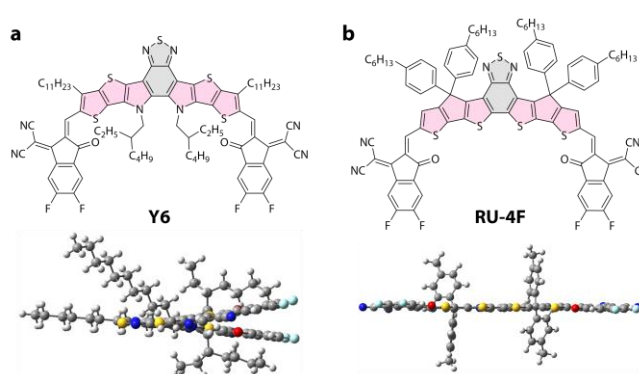


Figure 1. Chemical structure and optimized geometry of (a) Y6 and (b) **RU-4F**.

して、構造が歪んでいる (Figure 1a)。そこで本研究では、分子内立体障害の解消による NFA の平面性向上を期待して、 sp^3 炭素架橋した新規ラダー型骨格を設計し、それを有する **RU-4F** (Figure 1b) を合成した。UV-vis-NIR 吸収スペクトル測定により、**RU-4F** は溶液では 780 nm、薄膜では 860 nm まで吸収帯を有することが分かった。さらに、吸収・発光スペクトルからストークスシフトを算出したところ、**RU-4F** は 0.096 eV と一般的な NFA よりも小さな値を示し、高い剛直性を有することが示唆された。

[1] J. Yuan *et al.* *Joule*. **2019**, 3, 114. [2] Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 12747.

ナノシート状セルロース集合体からなる高熱伝導性フィルムの構築

(東工大物質理工¹・名大院工²) ○丸山 寛斗¹・秦 裕樹¹・澤田 敏樹¹・原 光生²・芹澤 武¹

Construction of Thermal Conductive Film Composed of Nanosheet-Shaped Cellulose Assemblies (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Hiroto MARUYAMA,¹ Yuuki HATA,¹ Toshiki SAWADA,¹ Mitsuo HARA,² Takeshi SERIZAWA¹

Polymers are flexible and thus useful as thermal interface materials to prevent heat accumulation in devices; however, their thermal conductivities are generally low. In this study, we prepared film from nanosheet-shaped crystals of cellulose oligomers (Figure 1) and measured its thermal diffusivity to evaluate their usefulness as thermally conductive materials. Aqueous dispersions of the cellulose oligomer nanosheets were dried on substrates to prepare film. The thermal diffusivity of the film in the thickness direction was found to be approximately three orders of magnitude higher than that of common polymers and comparable to that of metals. This result indicates that film of cellulose oligomers has the potential as thermally conductive materials. Furthermore, analyses suggested that intermolecular interactions such as hydrogen bonding were responsible for the heat transport. This is in contrast to the conventional strategy based on heat transport along covalent bonds in polymeric materials.

Keywords : Cellulose, Enzymatic Synthesis, Thermal Diffusivity, Film

デバイス内での熱の蓄積を回避するための熱界面材料として、柔軟性に優れる高分子が有用であるが、その熱伝導性は一般に低い点が課題となっている。本研究では、セルロースオリゴマーのナノシート状結晶 (Figure 1) を素材としてフィルムを調製し、その熱拡散率を測定することで熱伝導性素材としての有用性を評価した。

ナノシートの水分散液を基板上で乾燥させることでフィルムを調製した。フィルムの厚さ方向の熱拡散率を測定した結果、一般的な高分子よりも3オーダー近く高く、金属に匹敵するほどの値であることがわかり、セルロースオリゴマーナノシートが熱伝導性材料として高い潜在性をもつことが示された。さらに種々解析の結果、水素結合をはじめとする分子間相互作用が熱輸送を担っていることが示唆された。これは高分子材料における共有結合に沿った熱輸送を基盤とする従来の高熱伝導化戦略と対照的である。

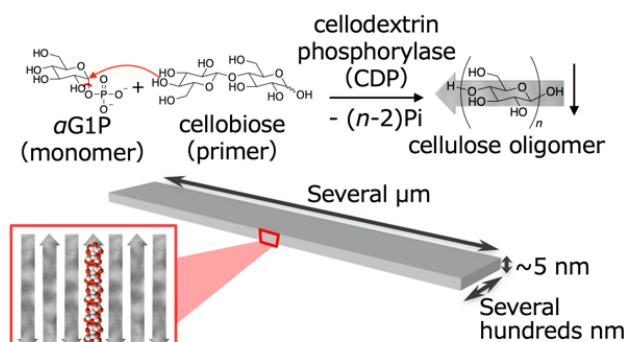


Figure 1. Nanosheet-shaped crystals of cellulose oligomers.

セロオリゴ糖の中和誘起自己集合化の変調とゲル力学物性の向上

(東工大物質理工¹・横国大院理工²) ○田代 真優¹・秦 裕樹¹・澤田 敏樹¹・川村 出²・芹澤 武¹

Modulating Neutralization-Induced Self-Assembly of Cello-oligosaccharides to Form Gels with Improved Mechanical properties (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*) ○Mahiro Tashiro,¹ Yuuki Hata,¹ Toshiki Sawada,¹ Izuru Kawamura,² Takeshi Serizawa¹

Cello-oligosaccharides are an attractive biomolecule that forms assemblies with high stability and robustness. Nevertheless, it is difficult to construct a fine structure of cello-oligosaccharide assemblies because of their tendency to irregularly aggregate. We previously reported the neutralization-induced self-assembly, where the oligosaccharides are dissolved in alkaline solution and then started to self-assemble upon the addition of acids. As a result, the solutions are typically transformed into gels with relatively low stiffness. In this study, we demonstrated that water-miscible organic solvents, dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, and isopropyl alcohol modulated the self-assembly of cello-oligosaccharides to form gels with stiffnesses approximately 10 times higher than that of the gel formed without organic solvents (Fig. 1). Analyses suggested that gels formed with organic solvents had relatively homogeneous structure at the micrometer or larger scale.

Keywords : Cellulose; Self-Assembly; Gels; Organic Solvents; Nanostructure

セロオリゴ糖は物理化学的な安定性に優れる集合体を形成する、魅力的な生体分子素材であるが、不規則に凝集しやすく、集合構造を自在に制御することが困難である。我々はこれまで、セロオリゴ糖の自己集合化の制御に関する研究を展開しており¹⁾、集合化プロセスの一つとして、中和によって誘起される自己集合化(中和誘起自己集合化)を報告した²⁾。この手法では、セロオリゴ糖をアルカリ溶液に溶解し、それを酸によって中和することでセロオリゴ糖の集合化を誘起する。結果として、通常は力学的に弱いゲルが得られる。

本研究では、中和誘起自己集合化の際に、水混和性の有機溶媒であるジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールを加えることで、形成するゲルの剛性が10倍程度向上することを見出した(Fig. 1)。解析の結果、有機溶媒添加により、マイクロメートルあるいはそれ以上のスケールにおけるゲルの均一性が向上していることがわかった。

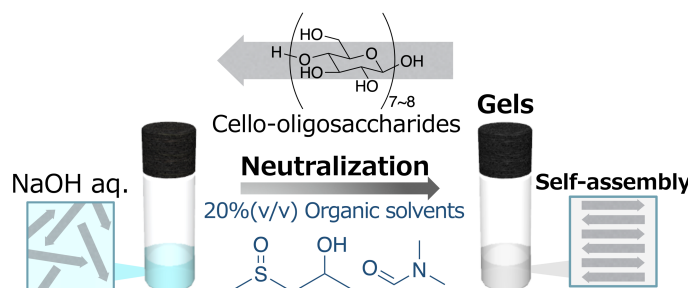


Figure 1. Schematic illustration of the neutralization-induced self-assembly of cello-oligosaccharides in the presence of water-miscible organic solvents.

1) Y. Hata, T. Serizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2279.

2) T. Serizawa, T. Maeda, T. Sawada, *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 301.

スクアリリウムアルキルアミド系ゲル化剤の混合による分子性ゲルの物性向上

(奈良女大院工) ○大背戸豊

Improvement of gel properties of molecular gels by mixing squarylium alkylamide gelators
(Faculty of Engineering, Nara Women's University) ○Yutaka Ohsedo

In creating new molecular gel materials, the author found that squarylium alkylamides function as new low-molecule gelators and that the gel properties of the resulting molecular gels, such as gel-forming ability and mechanical properties, especially in thixotropic properties, are improved by mixing squarylium alkylamide homologs with different alkyl chain lengths compared to single gel systems.

Keywords : Low-molecular-weight gelators; Molecular gels; Gel materials; Thixotropic properties; Squarylium alkylamides

分子性ゲルは、低分子ゲル化剤由来の自己組織化ファイバーが形成する網目構造と溶媒により生成するゲル状態であり、新たなソフトマテリアルとして興味を持たれている [1]。これまで講演者は、分子性ゲルの機能向上法として、異なる鎖長のアルキル基を有する水素結合性の低分子化合物同族体の混合に関する研究を行ってきた [2]。本研究では、新しい分子性ゲル材料を創製することを目的として、アルキル鎖長の異なるスクアリリウムアルキルアミド (Scheme 1) [3]の混合系オルガノゲルにおけるゲル化挙動および得られた分子性ゲルの力学物性、特にチキソトロピー性（シア速度に依存する可逆的な展延性）の挙動を評価した。

得られた混合系オルガノゲルの評価の結果、ゲル形成能や力学物性などのゲル物性、特にゾル状態からゲル状態への形状回復に重要であるチキソトロピー性が、アルキル鎖長の異なるスクアリリウムアルキルアミド同族体を混合することにより、単独系ゲルと比較して改善することを見出した。本研究により、異なるアルキル鎖長と水素結合部位を有する低分子ゲル化剤の同族体を適切に混合することによる分子性ゲルの機能向上法が、スクアリリウムアルキルアミドにおいても有効であることが分かった。

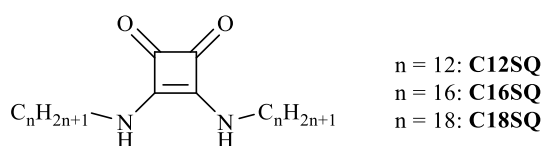


Figure 1 Chemical structures of squarylium alkylamides.

- Recent reviews for molecular gels; (a) P. R. A. Chivers, D. K. Smith, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 463; (b) S. Panja, D. J. Adams, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 5165.
- (a) Y. Ohsedo, H. Watanabe, M. Oono, A. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 363; (b) Y. Ohsedo, *Gels*, **2023**, *9*, 717.
- Y. Ohsedo, M. Miyamoto, A. Tanaka, H. Watanabe, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 2874.

水分散性 WO₃ 微粒子の合成とヒドロゲルとの混合による電極材料への応用

(奈良女大院生活工学¹・奈良女大院工²) ○新田 千枝¹・大背戸 豊²

Synthesis of water-dispersible WO₃ microparticles and their application to spreadable electrode materials by mixing with hydrogel (¹Graduate School of Human Centered Engineering, Nara Women's University, ²Faculty of Engineering, Nara Women's University) ○Chie Nitta¹, Yutaka Ohseido²

We aimed to create a novel hydrogel material by mixing a polymer hydrogelator, NaPPDT, with thixotropic properties (the ability to transition from a gel state to a sol state under external force and recover to a gel state) and an electrically active semiconductor material, newly synthesized tungsten oxide (WO₃) microparticles with water dispersibility. The composite hydrogel maintained the thixotropic properties of NaPPDT while incorporating the electrochemical properties derived from WO₃ and has shown a potential candidate as a new spreadable electrode material.

Keywords : Tungsten Oxide; Composite hydrogels; Thixotropic properties; Semiconductor microparticles; Molecular gels

ヒドロゲルはひも状分子により形成された網目構造中に水を含む材料であり、ソフトエレクトロニクス分野への応用が期待されている。これまでに化学架橋高分子ゲルや加熱溶解後の物理架橋により得られる高分子ゲルにおいて、フレキシブルエレクトロニクス用電極材料の基材となる可能性が見いだされてきたが、既存の簡便な塗布プロセスによって、その応用を示したものは少ない。本研究では、室温で塗り広げ電極材料として使用できるゲル材料の創製を目指し、チキソトロピー性（ゲル状物質への外力印加に伴うゾル状態への変化後にゲル状態へ再回復する性質）を有する高分子ヒドロゲル化剤である poly(3-sodium sulfo-*p*-phenylene-terephthalamide) (NaPPDT)¹⁾と、既報水熱法²⁾の改良により得られた水分散性に優れる酸化タングステン(WO₃)微粒子粉末を混合することにより複合ヒドロゲル材料を検討してきた。今回は、WO₃の混合濃度を高めた複合ヒドロゲルにおいて、NaPPDT由来のチキソトロピー性 (Fig.1) および WO₃由来の電気化学的性質が得られたことから、本複合ヒドロゲルが塗り広げて使用できる電極材料となる可能性が示されたのでこれを報告する。

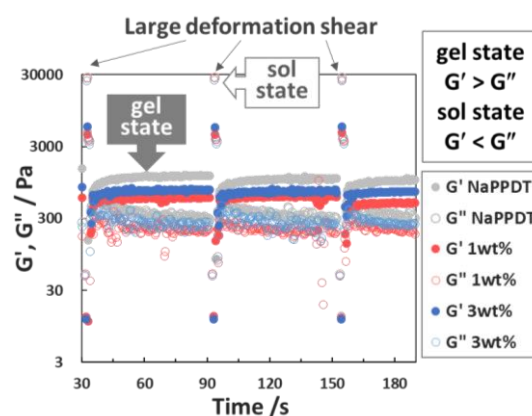


Fig. 1 Rheometric results of NaPPDT gel and composite gels: periodic step-shear test.

- 1) (a) Y. Ohseido et al., *RSC Advances*, **2015**, 5, 82772; (b) Y. Ohseido et al., *Royal Society Open Science*, **2017**, 4, 171117; (c) Y. Ohseido, M. Sasaki., *New Journal of Chemistry*, **2023**, 47, 17817.
- 2) Z. Sun et al., *Nature Communications*, **2014**, 5, 3813.

ゲル-ゲル界面のデザインによるハイブリッドゲルの作製

(信州大繊維¹・JST さきがけ²)

○唐沢 直弥¹・佐野 航季^{1,2}

Development of a hybrid gel by designing its gel-gel interface

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

○Naoya Karasawa,¹ Koki Sano^{1,2}

Gels are soft materials consisting of three-dimensional polymer networks swollen by a solvent, exhibiting unique properties due to their intermediate state between solid and liquid. To enhance their functionality, it is a powerful strategy to attach multiple functional gels, such as hydrogels, organogels, and ionogels. However, it remains a challenge to establish a general method to achieve strong adhesion at the interface between different types of gels. In this work, we aimed to develop a hybrid gel with strong adhesion of various kinds of gels by designing the gel-gel interfaces.

Keywords : *Hybrid gel, Hydrogel, Gel-gel interface, Adhesion*

ゲルは三次元的なポリマーネットワークが溶媒によって膨潤したソフトマテリアルであり、固体と液体の間のようなユニークな性質を示すことから、様々な分野において注目されている^[1]。ゲルが内包する溶媒の種類に応じて分類することができ、溶媒が水の場合はハイドロゲル、有機溶媒の場合はオルガノゲル、イオン液体の場合はイオノゲルのように呼ばれる。それぞれのゲルが異なる機能を有することから、これらのゲルを接着したハイブリッドゲルを作製することで機能の向上が期待される。しかしながら、非相溶性の溶媒を内包する異種ゲルを強固に接着させて一体化することは一般に困難である。そこで我々は、接着プロセスにおけるゲル-ゲル界面の形成プロセスを精査することで、様々な種類のゲルを強固に接着するための一般的手法の確立および異種ゲルを接着したハイブリッドゲルの作製を目指した。

本研究では、フリーラジカル重合によって二段階のゲル化を行うことでハイブリッドゲルの作製を行った。ここで、ゲル化に利用するモノマーの種類およびゲル同士の接着プロセスを制御したところ、通常は接着しない異種ゲルの界面を強固に接着させ、ハイブリッドゲルを作製できることを見出した。例えば、本手法を利用することで、ハイドロゲル・オルガノゲル・イオノゲルを任意に組み合わせたハイブリッドゲルを作製することができる。本手法は、任意の異種ゲルを強固に接着するための一般的手法だと考えられ、従来行われてきたハイブリッド化の手法を簡略化するだけでなく、ハイブリッド材料の設計戦略を拡大することが期待される。本発表では、得られたゲルの構造や物性についての詳細も議論する予定である。

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

光誘起電子移動を利用した turn-off 型蛍光性アミンセンサーの開発と高分子材料への展開

(広大院先進理工¹・三菱ケミカル²) ○田尾 和喜¹・今任 景一¹・石田 美織²・秋山 誠治²・大山 陽介¹

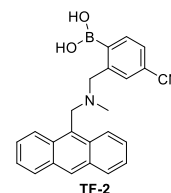
Development of turn-off type fluorescent sensor for amines based on photo-induced electron transfer (PET) and prepare of sensor-modified polymer film (¹*Grad School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ²*Mitsubishi Chemical Corporation*)○Kazuki Tao,¹ Keiichi Imato,¹ Mio Ishida,² Seiji Akiyama,² Yousuke Ooyama¹

The detection of amines is crucial for monitoring environmental pollution, ensuring food quality, and preventing health hazards. Various methods have been developed for the detection of amines. While these methods has advantages of a wide measurement range and high precision, it has disadvantages of time-consuming and labor-intensive measurement and of not being materializable. Hence, we have designed and developed high sensitive and quick response fluorescent sensors for visualization, detection, and quantification of trace amount of amines. Actually, the **TF-2** solution caused the decrease in the fluorescence intensity upon the addition of amines. In this presentation, we discusses the amine sensing mechanism of **TF-2** and report the preparation of **TF-2**-modified polymer film for detection of amine vapor.

Keywords : Photo-induced electron transfer (PET); Fluorescent sensor; Amine; Fluorescence quenching; polymer film

アミン類は、腐敗した高たんぱく食品や、産業排水に含まれている。また、摂取や吸引、皮膚吸収により容易に体内に入り込み、様々な健康被害を引き起こすため、アミン類の検出は、食品の品質管理や環境汚染の監視、健康被害の防止の観点で重要である。これまでのアミン検出法として分光法やクロマトグラフィー法、電気化学法などの方法が開発されている。これらは高感度であるものの、バッチ方式であることやアミンの可視化ができない。一方で、有機材料を用いた蛍光性センサーは、高感度であることに加え、リアルタイム測定や可視化が可能となる。これまでに様々な有機蛍光アミンセンサーが開発されているが、それらは感度が低いという課題があったため、アミンを高感度かつ可視化する簡便な蛍光プローブの開発が求められている。

本研究では、PET を利用した蛍光消光型のアミンセンサー**TF-2**を創製した (Fig. 1)。実際に、**TF-2** 溶液にアミンを添加すると蛍光強度が減少した (Fig. 2)。本発表では、**TF-2** のアミン検出メカニズムを考察するとともに、ポリマーに **TF-2** を固定化したフィルム材料を作製し、アミン蒸気に対する光学センシング特性を評価した結果について報告する。



TF-2

Fig. 1 Chemical structure of **TF-2**

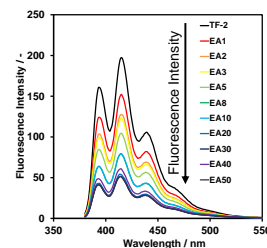


Fig. 2 Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) of **TF-2** in acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (v/v) containing ethyl amine (0-50 eq)

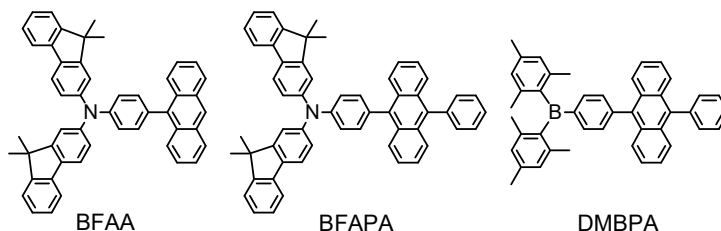
アモルファス分子材料を用いる三重項－三重項消滅アップコンバージョン発光

(室蘭工大) 苗村 俊吾・松井 諒真・浅沼 宏紀・松本 育・○中野 英之
 Triplet–Triplet Annihilation Upconversion Emission Using Amorphous Molecular Materials
 (*Muroran Institute of Technology*) Shungo Naemura, Ryoma Matsui, Hiroki Asanuma, Ikumi Matsumoto, ○Hideyuki Nakano

We have been studying the creation of photo- and electro-functional amorphous molecular materials. In the present study, we have designed and synthesized novel amorphous molecular materials containing diphenylanthracene moieties and investigated triplet–triplet annihilation upconversion using these materials as triplet-energy acceptors.

Keywords : *Amorphous Molecular Material; Diphenylanthracene; Triplet–triplet Annihilation Upconversion; Triplet-energy Acceptor*

われわれは、低分子系有機化合物でありながら室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成する光・電子機能性アモルファス分子材料の創製研究の一端を担ってきた。アモルファス分子材料は、薄膜状態で発光機能や電荷輸送機能などの光・電子機能を示すだけでなく、他の機能材料のマトリックスとしても機能することから、三重項－三重項消滅アップコンバージョン (TTA-UC) 発光用材料として有望である。本研究では、アモルファス分子材料を用いる TTA-UC システムの開拓を目指して、新規アモルファス分子材料 BFAA、BFAPA および DMBPA を設計・合成し、それらをアクセプターに用いた TTA-UC を検討した。



ドナーとして platinum(II) octaethylporphyrin (PtOEP)、アクセプターとして BFAA、BFAPA あるいは DMBPA を含む脱気したトルエン溶液に 532 nm 光を照射すると、650 nm 付近の PtOEP に由来する燐光に加えて、445～470 nm 付近に TTA-UC に基づくアクセプターの蛍光がみとめられ (Fig. 1)、創製したアモルファス分子材料が PtOEP と組み合わせる TTA-UC 用アクセプターとして機能することが明らかとなった。さらに、PtOEP を含む BFAPA の THF 溶液からのキャスト膜や、PtOEP を含む DMBPA の摩擦膜に 532 nm のレーザー光を照射した場合にも、TTA-UC に基づく BFAPA および DMBPA の蛍光がみとめられた。

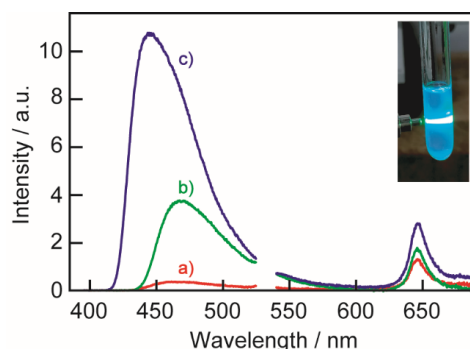


Fig. 1. Emission spectra of (a) BFAA–PtOEP, (b) BFAPA–PtOEP, and (c) DMBPA–PtOEP in toluene. λ_{ex} : 532 nm.

2-フェニルキノキサリンを配位子とするイリジウム(III)錯体の近赤外りん光に及ぼすメトキシ置換基の影響

(阪公大院工¹・阪公大院理²・三菱ケミカル³) ○米田 啓馬¹・志倉 瑠太¹・鈴木 直弥¹・小玉 晋太郎¹・前田 壮志¹・八木 繁幸¹・藤原 秀紀²・秋山 誠治³

Impacts of Methoxy Substituents on Luminescence Properties of Near Infrared Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing 2-Phenylquinoxaline-Based Cyclometalated Ligands (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ³Mitsubishi Chemical Corporation) ○ Keima Yoneda,¹ Ryuta Shikura,¹ Naoya Suzuki,¹ Shintaro Kodama,¹ Takeshi Maeda,¹ Shigeyuki Yagi,¹ Hideki Fujiwara,² Seiji Akiyama³

Near infrared (NIR) light has unique features such as invisibility to the naked eye and penetration through biological tissues, and thus, NIR light-emitting devices are expected as light sources for security and medical applications. An organic light-emitting diode (OLED) is a good candidate for such purposes, and phosphorescent materials are more suitable emitters than traditional fluorescent ones in terms of exciton generation efficiency. However, there are not so many reports on highly efficient NIR phosphorescent materials. Recently, we developed bis-cyclometalated iridium(III) complexes based on a 2-phenylquinoxaline cyclometalated ligand, which exhibit room temperature NIR phosphorescence. We also reported the impact of methyl group(s) introduced to the phenyl ring of the ligand on the luminescence properties (e.g., **3,5-Me** in Fig. 1). In this study, we discuss the luminescence properties of the methoxy analogues (e.g., **3,5-OMe** in Fig. 1), especially focusing on the red shift of the emission maximum (λ_{PL}). Interestingly, **3,5-OMe** exhibits NIR emission over 800 nm ($\lambda_{\text{PL}} = 888$ nm), showing a more than 100 nm red shift in comparison with the methyl analogue **3,5-Me** ($\lambda_{\text{PL}} = 771$ nm).

Keywords : Iridium Complex; Quinoxaline; Near Infrared Photoluminescence; Phosphorescence; Organic Light Emitting Diode

近赤外 (NIR) 光は不可視性や生体透過性という特異な性質をもち、セキュリティ技術分野や医学分野での応用が期待されている。その NIR 光源として、有機 EL 素子が注目されており、励起子生成効率に優れたりん光材料の開発が進められているが、NIR 領域に発光極大 (λ_{PL}) を有する強発光性りん光材料の報告例は少ない。我々はこれまでに、2-フェニルキノキサリン系シクロメタル化配位子を用いて、NIR 領域に室温りん光を示すビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を創出した¹⁾。また、当該配位子のフェニル基上に導入したメチル基が発光特性に及ぼす影響を明らかにした²⁾。本研究では、導入する置換基をメトキシ基に変更し、発光波長のさらなる長波長化について検討した。メチル基の導入により NIR 発光を実現した **3,5-Me** (Fig. 1, $\lambda_{\text{PL}} = 771$ nm) に対して、メトキシ基を導入した **3,5-OMe** (Fig. 1, $\lambda_{\text{PL}} = 888$ nm) ではさらに大きく λ_{PL} が赤色シフトすることが確認された。発表では、メトキシ基の導入位置が発光特性に及ぼす効果について詳細に議論する。

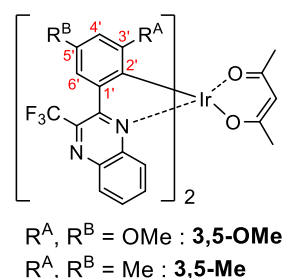


Fig. 1. Structures of **3,5-OMe** and **3,5-Me**.

- 1) 志倉, 八木, 秋山ら, 日本化学会第 102 春季年会, 2022, C205-2am-05.
- 2) 米田, 八木, 秋山ら, 日本化学会第 103 春季年会, 2023, K206-1pm-06.