

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

2025年3月26日(水) 9:00 ~ 11:20 皿 [G]3401(第4学舎 3号館 [4階] 3401)

[[G]3401-1am] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：窪田 裕大、前田 壮志

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[G]3401-1am-01]

ピロールが縮環したBODIPY色素の合成検討

○里口 俊祐¹、犬塚 俊康²、船曳 一正¹、窪田 裕大¹ (1. 岐阜大学、2. 岐阜大学高等研究院)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[G]3401-1am-02]

ノルスクアリリウム色素のホウ素錯体化とその光学特性

○大山 わかな¹、窪田 裕大¹、犬塚 俊康²、船曳 一正¹ (1. 岐阜大学、2. 岐阜大学高等研究院)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[G]3401-1am-03]

各種アニオンを有する10H-ピリド[1,2-a]-5-インドリウム塩の光学特性

○鈴木 悠華¹、窪田 裕大¹、犬塚 俊康²、船曳 一正¹ (1. 岐阜大学、2. 岐阜大学高等研究院)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[G]3401-1am-04]

ペルフルオロフェニル基の1,2-転位反応を利用した芳香環フッ素化3-クマラノン類の合成とその光学特性

○鈴木 雄大¹、窪田 裕大¹、犬塚 俊康²、船曳 一正¹ (1. 岐阜大学、2. 岐阜大学高等研究院)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[G]3401-1am-05]

有機色素の耐光性に与えるクロロゲン酸の効果

○坂上 響¹、奥村 寿子¹ (1. 長岡工業高等専門学校)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[G]3401-1am-06]

カルコゲノフラビリウム骨格からなるクロコニン色素の中間ジラジカル性に及ぼすカルコゲン元素の影響

○小野 皓平¹、前田 壮志¹、酒巻 大輔²、藤原 秀紀²、鈴木 直弥¹、小玉 晋太郎¹、八木 繁幸¹ (1. 阪公大院工、2. 阪公大院理)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[G]3401-1am-07]

長鎖アルキル置換チオピリリウム成分からなるクロコニン色素の中間ジラジカル性と一光子および二光子吸収特性の評価

○古谷 勇樹¹、岡 大志¹、前田 壮志¹、酒巻 大輔²、藤原 秀紀²、鎌田 賢司³、鈴木 直弥¹、小玉 晋太郎¹、八木 繁幸¹ (1. 阪公大院工、2. 阪公大院理、3. 産業技術総合研究所ナノ材料材料研究部門)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[G]3401-1am-08]

キノキサリン骨格を基盤とする新規分子内電荷移動型色素の合成と熱活性遅延蛍光特性

○千原 大明¹、長岡 昌希¹、鈴木 直弥^{1,2}、小玉 晋太郎^{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

10:30 ~ 10:40

[[G]3401-1am-09]

ナフチル骨格を導入したシアノスチルベン系アモルファス分子蛍光体の合成と発光特性

○中野 英之¹、島崎 崎¹、栗田 陸弥¹ (1. 室蘭工業大学)

10:40 ~ 10:50

休憩

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[G]3401-1am-10]

緑色光波長選択型有機太陽電池への応用を指向した縮合多環式アクセプターの開発

○塩野 裕人¹、陣内 青萌^{1,2}、Kai Wang¹、瀬尾 卓司¹、家 裕隆^{1,2} (1. 阪大産研、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[G]3401-1am-11]

π 拡張ジケトピロロピロールを骨格に含む新規p型ポリマーを用いた半透明有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

○山岡 泰喜¹、西山 智貴¹、高橋 直大¹、中嶋 健斗¹、中島 将吾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

11:10 ~ 11:20

[[G]3401-1am-12]

ジベンゾ[g,p]クリセンを基材とする液体エレクトレットの開発

○由良 柊子¹、豎山 瑛人^{2,3}、Guo Zhenfeng^{2,3}、福田 昂大^{2,3}、岩澤 哲郎¹、中西 尚志^{2,3} (1. 龍大院理工、2. 物質・材料研究機構MANA、3. 北大院生命)

ピロールが縮環した BODIPY 色素の合成検討

(岐阜大院自然科技¹・岐阜大工²・岐阜大科基セ³) ○里口 俊祐¹・船曳 一正²・犬塚 俊康³・窪田裕大²

Synthesis of pyrrole-fused BODIPY dyes (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, ²Faculty of Engineering, Gifu University, ³Center for Science Research Infrastructure, Gifu University) ○ Shunsuke Satoguchi,¹ Kazumasa Funabiki,² Toshiyasu Inuzuka,³ Yasuhiro Kubota²

Furo[3,2-*b*]pyrrole, thieno[3,2-*b*]pyrrole and pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole are known as electron-rich heterocycle-fused pyrroles. Furo[3,2-*b*]pyrrole and thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives have attracted much attention as a physiologically active substance and a precursor of BODIPY dyes. Pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole has the most electron-rich structure among the three compounds. Furan-fused BODIPY dyes are known to show excellent NIR fluorescence. Therefore, these dyes are expected as NIR fluorescent probe. In contrast, due to the heavy atom effect of the sulfur atom, thiophene-fused BODIPY dyes have been applied to NIR photosensitizers for PDT. To the best of our knowledge, pyrrole-fused BODIPY dye is not reported so far. In this conference, we will discuss the synthesis and photophysical properties of novel pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole derivatives and pyrrole-fused BODIPY dyes.

Keywords : BODIPY dye; Fluorescence properties; Pyrrolopyrrole; Near infrared absorption; Boron complexation

1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole は高い π 電子供与性を有する 10 π 電子系芳香族化合物である。1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole は、合成が困難であるため、光学特性に関する研究報告はほとんどなかった。最近、Gryko らのグループにより、1段階で tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole 誘導体を合成する方法が報告された。この簡便な合成法の報告を契機に、tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole 誘導体の合成およびその光学特性についての報告がさかんに行われるようになった。これまでに、tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole 誘導体は、蛍光イメージングや太陽電池などに応用されている。しかしながら、Gryko らの合成法では、1, 2, 4, 5 位にアリール基を有する対称型の 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole 誘導体しか合成できない。このため、非対称構造を有する 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole 誘導体についての報告例は少ない。

一方、BODIPY 色素は有用な機能性色素の一つであり、様々な分野へ応用されている。また、BODIPY 色素への複素環の縮環についても報告されている。フラン縮環 BODIPY 色素は良好な蛍光特性を示し、近赤外蛍光プローブなどへの応用が報告されている。一方、チオフェン縮環 BODIPY 色素は硫黄原子の重原子効果のため PDT 用の近赤外増感剤への応用が期待されている。このように、 π 過剰系複素環を BODIPY 骨格へ縮環することで最大吸収波長の長波長化を引き起こし、また縮環する複素環の種類によって BODIPY 色素の光学特性は変化する。しかしながら、我々の知る限り、ピロール環が縮環した BODIPY 色素の報告例はない。本研究では、非対称型ピロロピロロ誘導体およびピロロ縮環型 BODIPY 色素の合成とその吸収・蛍光特性について報告する。

ノルスクアリリウム色素のホウ素錯体化とその光学特性

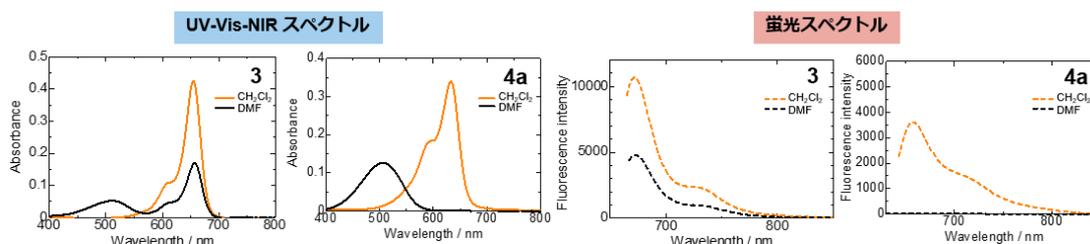
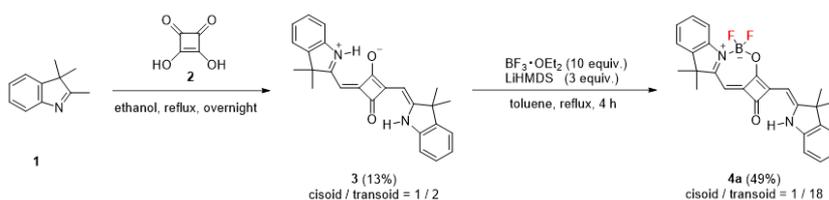
(岐阜大院自然科技¹・岐阜大工²・岐阜大科基セ³) ○大山わかな¹, 窪田裕大², 犬塚俊康³, 船曳一正²

Boron complexation of norsqualirium dyes and its optical properties (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, ²Faculty of Engineering, Gifu University, ³Center for Science Research Infrastructure, Gifu University) ○Wakana Oyama,¹ Yasuhiro Kubota,² Toshiyasu Inuzuka,³ Kazumasa Funabiki²

Our laboratory has reported that boron complexation of squarylium (SQ) dyes with two pyrrole moieties improves the fluorescence quantum yield. In this study, nor-SQ dyes having 2,3,3-trimethylindolenines as donor moieties were synthesized and complexed with boron. UV-Vis-NIR and fluorescence spectra of the obtained nor-SQ dyes in various solvents were measured and compared with those of the nor-SQ dyes before boron complexation. The maximum absorption and fluorescence wavelengths were shortened and the fluorescence intensity was reduced by boron complexation. It also deprotonated in highly polar solvents such as dimethyl sulfoxide and dimethyl formamide, showing a different behavior. Detailed optical properties will be presented based on the obtained spectra.

Keywords : Norsqualirium dyes; Boron complexation; Absorption Properties; Fluorescence Properties

我々の研究室では 2 つのピロール骨格を有するスクアリリウム (SQ) 色素をホウ素錯体化することで蛍光量子収率が向上することを報告している。本研究では 2,3,3-トリメチルインドレニンにドナー部位を持つノル SQ 色素を合成し、そのホウ素錯体化を行った。また、得られたノル SQ 色素について各種溶媒中で UV-Vis-NIR 及び蛍光スペクトルを測定し、ホウ素錯体化前のノル SQ 色素と比較を行った。ホウ素錯体化することで最大吸収波長および最大蛍光波長は短波長化し、蛍光強度も低下した。また、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミドのような高極性溶媒では窒素原子上の脱プロトン化が進行するという異なる挙動を示した。得られたスペクトルをもとに詳細な光学特性や構造変化について発表予定である。



各種アニオンを有する 10*H*-ピリド[1,2-*a*]-5-インドリウム塩の光学特性

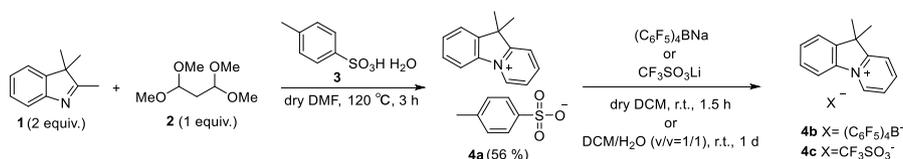
(岐阜大院自然科技¹・岐阜大工²・岐阜大科基セ³) ○鈴木悠華¹, 窪田裕大², 犬塚俊康³, 船曳一正²

Optical properties of 10*H*-pyrido[1,2-*a*]-5-indolium salts with various anions (¹*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*, ²*Faculty of Engineering, Gifu University*, ³*Center for Science Research Infrastructure, Gifu University*) ○Haruka Suzuki,¹ Yasuhiro Kubota,² Toshiyasu Inuzuka,³ Kazumasa Funabiki²

The 10*H*-pyrido[1,2-*a*]-5-indolium salt has a structure consisting of a pyridium ring combined with an indole (Fig. 1). Although 10*H*-pyrido[1,2-*a*]-5-indolium salts with a perchlorate ion have been reported, no synthesis with other anions and detailed optical properties have been reported.

In this study, three 10*H*-pyrido[1,2-*a*]-5-indolium salts with tosylate, tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and triflate as anions were synthesized. The optical properties of the 10*H*-pyrido[1,2-*a*]-5-indolium salts with different anions were further investigated by measuring UV-Vis and fluorescence spectra. The optical properties of the synthesized compounds were compared in solution and in powder form, and it was confirmed that the powder form exhibited stronger fluorescence than those in solutions and AIE properties. **Keywords** : *organic dye; aggregation-induced emission*

10*H*-ピリド[1,2-*a*]-5-インドリウム塩 **4** は、ピリジウム環とインドールが合わさった構造をもつ。これまで過塩素酸イオンを有する 10*H*-ピリド[1,2-*a*]-5-インドリウム塩が報告されているが、他のアニオンを有する分子の合成例や、詳しい光学特性については報告されていない。



Scheme 1. Synthesis of compound **4a**, **4b**, **4c**.

本研究では、トシラート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフラートをアニオンとして有する 3 つの 10*H*-ピリド[1,2-*a*]-5-インドリウム塩を合成した。さらに、UV-Vis スペクトル及び蛍光スペクトルを測定することによって、異なるアニオンを有する 10*H*-ピリド[1,2-*a*]-5-インドリウム塩の光学特性について調べた。その結果、合成した化合物の光学特性を溶液状態と粉末状態で比較すると、粉末状態の方が強い蛍光を示し、AIE 特性を有することが確認された。

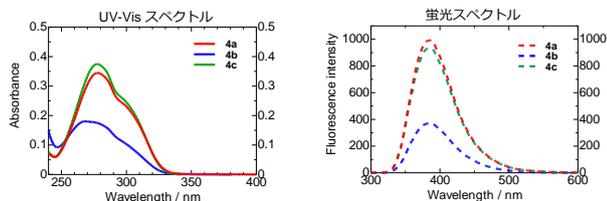


Fig 1. UV-Vis and fluorescence spectra of compounds **4a**, **4b**, and **4c** in CH₃CN (3 × 10⁻⁵ M).

ペルフルオロフェニル基の 1,2-転位反応を利用した芳香環フッ素化 3-クマラノン類の合成とその光学特性

(岐阜大院自然科学¹・岐阜大工²・岐阜大科基セ³) ○鈴木雄大¹, 窪田裕大², 犬塚俊康³, 船曳一正²

Synthesis and Optical Properties of Aromatic Ring-Fluorinated 3-Coumaranones via 1,2-Rearrangement Reaction of Perfluorophenyl Group (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, ²Faculty of Engineering, Gifu University, ³Center for Science Research Infrastructure, Gifu University) ○Yudai Suzuki,¹ Yasuhiro Kubota,² Toshiyasu Inuzuka,³ Kazumasa Funabiki²

3-Coumaranones have a carbonyl group attached to the 3-position of the benzofuran ring and have been used as anti-inflammatory and antibacterial agents. However, there are few examples of synthesis of aromatic ring-fluorinated 3-coumaranones and their use as fluorescent dyes.

In this study, we found a novel method for the synthesis of aromatic ring-fluorinated 3-coumaranones using the 1,2-rearrangement reaction of perfluorophenyl group and intramolecular aromatic nucleophilic substitution reactions. Furthermore, we have synthesized new donor-acceptor fluorescent dyes by introducing electron-donating substituents into these aromatic fluorinated 3-coumaranones. The fluorinated D-A fluorochromes with carbazolyl groups showed fluorescence both in solution and in powder forms. In this presentation, we report a novel synthesis method of aromatic ring-fluorinated 3-coumaranones and the detailed optical properties of the obtained aromatic fluorinated fluorophores.

Keywords : 3-coumaranon; 1,2-Rearrangement reaction; Donor-acceptor fluorochromes

3-クマラノン類は、ベンゾフラン環の3位にカルボニル基が付いた構造を持ち、抗炎症剤や抗菌剤として古くから利用されている。しかし、芳香環フッ素化 3-クマラノン類の合成例、また蛍光色素としての利用例はほとんどない。¹

本研究ではペルフルオロフェニル基の 1,2-転位反応および分子内芳香族置換反応を利用した、芳香環フッ素化 3-クマラノン類の新規合成法を見出した。さらに、この芳香環フッ素化 3-クマラノン類に電子供与性置換基を導入し、ドナー-アクセプター型新規蛍光色素も合成した。その結果、カルバゾリル基をもつ含フッ素 D-A 蛍光色素は溶液中でも粉末でも強い蛍光を示すことが明らかになった。本発表では芳香環フッ素化 3-クマラノン類の新規合成法と得られた芳香環フッ素化蛍光色素の光学特性の詳細について報告する。

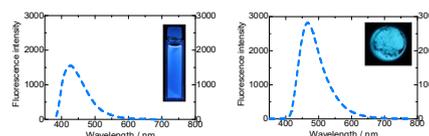
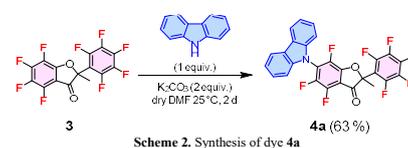
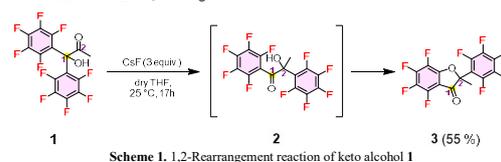


Figure 1. Fluorescence spectra in hexane and in powder state

1) G. M. Brooke, B. S. Furniss, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc. C.*, **1967**, 9, 869-873.

有機色素の耐光性に与えるクロロゲン酸の効果

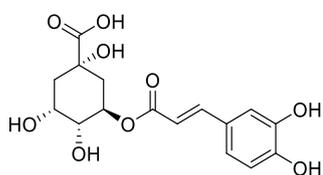
(長岡高専¹⁾ ○坂上 響¹・奥村 寿子¹

Effect of chlorogenic acid on lightfastness of organic dyes (¹National Institute of Technology (KOSEN), Nagaoka College) ○Hibiki Sakaue,¹ Hisako Okumura¹

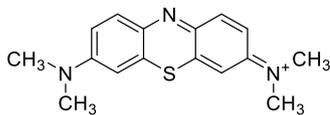
Chlorogenic acid (5-caffeoylquinic acid, 5-CQA), a polyphenol, is less bioactive than other polyphenols, and is not many used despite being abundant in nature. On the other hand, photosensitizing dyes generate singlet oxygen (¹O₂) when irradiated with light, and this ¹O₂ attacks the dye molecules, causing the dye to decompose and fade. In order to solve the above problems, in this study, we focused on the ¹O₂ scavenging ability of chlorogenic acid and thought that it might be possible to use it as a fading inhibitor for photosensitizing dyes. In our previous study, we reported that the coexistence of 5-CQA in solution could suppress the fading of dyes¹⁾. Therefore, this time, we investigated whether the fading inhibition effect of 5-CQA can be obtained on solid surfaces such as films and powders. The results revealed that the dye residue after light irradiation was improved in all samples by the addition of 5-CQA, and the color difference decreased, making it indicate that 5-CQA can inhibit fading on a variety of solid surfaces.

Keywords : Organic dyes; Photosensitizing dyes; Caffeoylquinic acid; Photobleaching suppression

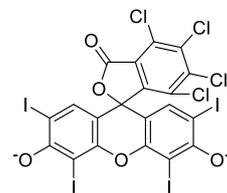
ポリフェノールでのひとつあるクロロゲン酸(5-caffeoylquinic acid, 5-CQA)は、他のポリフェノールと比較して生理活性が低いことから、自然界に豊富に存在するにもかかわらず、利用されている例は少ない。一方、光増感色素は光照射により一重項酸素(¹O₂)を生成し、この¹O₂が色素分子を攻撃することで、色素の分解が進行し、退色の要因となる。上記の問題を解決するため、本研究ではクロロゲン酸の¹O₂消去能に着目し、光増感色素に対する退色抑制物質としての利用が可能なのではないかと考えた。過去の我々の研究では、溶液中において 5-CQA を共存させることで色素の退色抑制が可能であると報告している¹⁾。そこで今回は、膜や粉末などの固体表面上においても 5-CQA による退色抑制効果が得られるのかについて調査した。その結果、光照射後の色素残存率はいずれのサンプルも 5-CQA の添加により向上し、色差の低下も確認できたことから、様々な固体表面上において 5-CQA による退色抑制効果が得られることが明らかとなった。



5- caffeoylquinic acid



Methylene blue



Rose Bengal

- 1) Chlorogenic acids protect organic dyes against self-catalyzed photobleaching. K. Tsuchida *et. al.*, *J. Photochem. Photobiol. A.* **2022**, 433, 114163.

カルコゲノフラビリウム骨格からなるクロコナイン色素の中間ジラジカル性に及ぼすカルコゲン元素の影響

(阪公大院工¹・阪公大院理²) ○小野 皓平¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・藤原 秀紀²・鈴木 直弥¹・小玉 晋太郎¹・八木 繁幸¹

Influence of chalcogen elements on the intermediate diradical character of croconaine dyes with chalcogenoflavylum skeletons (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Kohei Ono,¹ Takeshi Maeda,¹ Daisuke Sakamaki,² Hideki Fujiwara,² Naoya Suzuki,¹ Shintaro Kodama,¹ Shigeyuki Yagi¹

Croconaine dyes obtained by condensation of electron-rich heterocycles with croconic acid have gained attention for their excellent near-infrared (NIR) absorption properties. We previously demonstrated that croconaine dyes with chalcogenoflavylum moieties exhibit intermediate diradical character and strong absorption in the region above 900 nm¹⁾. However, the impact of chalcogenoflavylum components on their physical properties remains unclear. In this study, we investigated the effect of chalcogen atoms on the intermediate diradical character and electronic absorption properties of croconaine dyes featuring flavylum (CRF12) and thioflavylum (CRTF12) skeletons (Figure). The analyses using variable-temperature ¹H NMR, ESR spectroscopy, and electronic absorption spectroscopy showed that the sulfur atom increases the contribution of the diradical form to lower the electronic transition energy.

Keywords : Singlet Diradical, Short-Wavelength Infrared, Near-Infrared, Croconaine, Flavylum

電子豊富な複素環とクロコン酸との縮合により得られるクロコナイン色素は、優れた近赤外光 (NIR) 吸収能をもつことから注目されている。これまでに、我々はカルコゲノフラビリウム骨格を持つクロコナイン色素が、中間ジラジカル性を示すとともに、900 nm 以上の長波長領域に強い吸収を示すことを明らかにしたり。しかし、カルコゲン原子が諸物性に及ぼす効果は示されていない。そこで、本研究では、フラビリウム骨格 (CRF12) およびチオフラビリウム骨格 (CRTF12) をもつクロコナイン色素の温度可変 ¹H NMR、ESR スペクトルおよび電子吸収スペクトルから、カルコゲン元素が色素の中間ジラジカル性や電子吸収特性に及ぼす影響を評価した (Figure)。その結果、硫黄原子はジラジカル構造の寄与を増大させ、電子遷移エネルギーの低下に寄与することが明らかとなった。

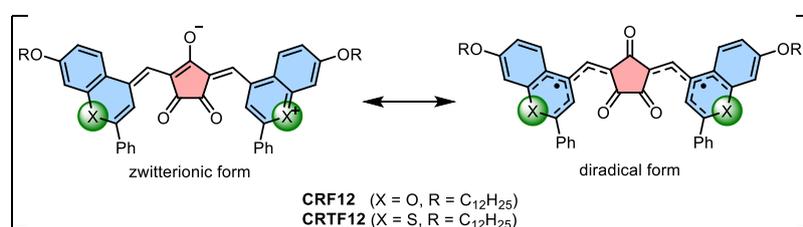


Figure. A resonance structure of present croconaine dyes with intermediate diradical character.

1) 小野皓平ら, 日本化学会第 104 回春季年会 (2024), 公演番号 C442-1am-10.

長鎖アルキル置換チオピリリウム成分からなるクロコナイン色素の中間ジラジカル性と一光子および二光子吸収特性の評価

(阪公大院工¹・阪公大院理²・産総研ナノ材³) ○古谷 勇樹¹・岡 大志¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・藤原 秀紀²・鎌田 賢司³・鈴木 直弥¹・小玉 晋太郎¹・八木 繁幸¹
Intermediate diradical character and one- and two-photon absorption properties of croconaine dyes consisting of thiopyrylium with long alkyl substituents (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan Univ., ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan Univ., ³Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) ○Yuki Furutani,¹ Taishi Oka,¹ Takeshi Maeda,¹ Daisuke Sakamaki,² Hideki Fujiwara,² Kenji Kamada,³ Naoya Suzuki,¹ Shintaro Kodama,¹ Shigeyuki Yagi¹

Molecules with intermediate diradical character are known for their excellent two-photon absorption (TPA) properties due to the contribution of diradical form.¹⁾ Croconaine dye (**CR2b**) with thiopyrylium components exhibits intermediate diradical character and shows strong one-photon absorption (OPA) and TPA in short-wavelength infrared region. However, its low solubility limits its practical use. Thus, we synthesized croconaine dye (**D-CR2b**) with dodecyl groups to improve solubility (Figure). **D-CR2b** is highly soluble in various solvents. ¹H NMR and ESR spectra of **D-CR2b** showed temperature-dependent behavior similar to those of **CR2b**, confirming its intermediate diradical character. **D-CR2b** displayed intense OPA at 1060 nm and TPA at 1395 nm with TPA cross-section of 1100 GM.

Keywords: Croconaine; Diradical; Short-wavelength infrared; One-photon absorption; Two-photon absorption

中間ジラジカル性をもつ分子は、開殻構造の寄与によって優れた二光子吸収 (TPA) 特性を示すため、TPA 材料として有用である¹⁾。我々は、チオピリリウム部位を有するクロコナイン色素 (**CR2b**) が中間ジラジカル性を有し、非常に強い TPA を短波赤外領域に示すことを明らかにした (Figure)。この色素は溶解性が著しく低く、その改善が応用に向けた課題であった。本研究では、溶解性の向上を目指して、ドデシル基を有するクロコナイン色素 (**D-CR2b**) を合成し、その中間ジラジカル性と一光子吸収 (OPA) および TPA 特性を評価した。**D-CR2b** は各種溶媒に対して高い溶解性を示した。**D-CR2b** の¹H NMR と ESR スペクトルでは、**CR2b** と同様の温度依存性が確認され、**D-CR2b** も中間ジラジカル性を有することが示唆された。**D-CR2b** は 1060 nm を極大とした強い OPA を示すとともに、1395 nm を極大とした強い TPA を示し、その吸収断面積は 1100 GM に達した。

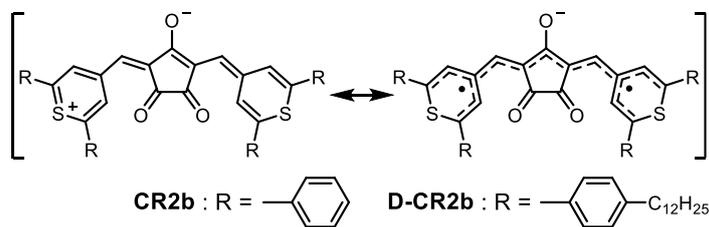


Figure. Resonance structure of **D-CR2b** and **CR2b**.

1) K. Kamada, S. Fuku-en, S. Minamide, K. Ohta, R. Kishi, M. Nakano, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Higashikawa, K. Inoue, S. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 232.

キノキサリン骨格を基盤とする新規分子内電荷移動型色素の合成と熱活性遅延蛍光特性

(阪公大院工¹・阪府大院工²) ○千原 大明¹・長岡 昌希¹・鈴木 直弥^{1,2}・小玉 晋太郎^{1,2}・前田 壮志^{1,2}・八木 繁幸^{1,2}

Synthesis and Thermally Activated Delayed Fluorescence Properties of Novel Quinoxaline-Based Intramolecular Charge Transfer Dyes (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University) ○Hiroaki Chihara,¹ Masaki Nagaoka,¹ Naoya Suzuki,^{1,2} Shintaro Kodama,^{1,2} Takeshi Maeda,^{1,2} Shigeyuki Yagi,^{1,2}

Donor-acceptor (D-A)-type fluorescent dyes with spatially separated highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO, respectively) often exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF) which contributes to improvement of device efficiencies in organic light-emitting diodes (OLEDs). While electron acceptors with strong electron-withdrawing resonance effects, such as cyano and sulfonyl functional groups, have been frequently employed for TADF emitters, relatively limited reports are found for molecular frameworks with inductive electron-withdrawing groups as the acceptors. In this work, we synthesized quinoxaline-based D-A-type molecules with 3,6-di-*tert*-butylcarbazol-9-yl and trifluoromethyl-functionalized phenyl groups as the donor and the acceptor, respectively (Fig. 1, **1p** and **1m**) and investigated their TADF behavior. Both compounds showed high photoluminescence (PL) quantum yields in toluene and poly(methyl methacrylate) film under nitrogen atmosphere, compared to those under aerobic conditions, and the PL decay showed the presence of both prompt and delayed emission components. Furthermore, in both of **1p** and **1m**, the contribution of the delayed emission components increased with an increase in temperature. These results indicated the present D-A-type molecules exhibit TADF-based PL.

Keywords : Thermally activated delayed fluorescence; Donor-acceptor dye; Trifluoromethyl group; Intramolecular charge transfer; Quinoxaline

HOMO と LUMO が空間的に分離された電子ドナー-アクセプター (D-A) 型蛍光色素はしばしば、熱活性遅延蛍光 (TADF) を示す。TADF を利用した OLED は電流励起で生成した励起子を最大 100% 利用できるため、TADF を示す発光材料は近年注目を集めている。一般に、D-A 型 TADF 材料ではシアノ基のような共鳴効果に基づく電子求引性基がアクセプター基として用いられており、誘起効果に基づく電子求引性基を導入した骨格の報告例は限られる。本研究ではキノキサリンを基盤骨格とし、トリフルオロメチル基で修飾したフェニル基をアクセプター部位とする **1p** と **1m** (Fig. 1) を合成し、それらの TADF 特性について検討した。

1p と **1m** はともに、トルエン溶液ならびにポリメタクリル酸メチル薄膜中において、大気下に比べて窒素雰囲気下で高い発光量子収率を示した。また、発光寿命測定では即時蛍光成分と遅延蛍光成分がともに観測され、昇温に伴い遅延蛍光成分の寄与が増大した。以上の結果から、**1p** と **1m** はともに TADF を示すことが示唆された。

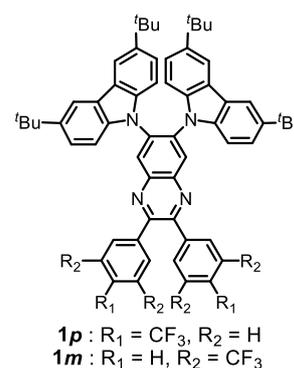


Fig. 1. Chemical structures of **1p** and **1m**.

ナフチル骨格を導入したシアノスチルベン系アモルファス分子蛍光体の合成と発光特性

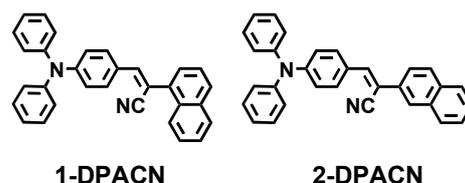
(室蘭工大) ○中野 英之・島崎 唯人・栗田 陸弥

Synthesis and Emission Properties of Cyanostilbene-based Amorphous Molecular Fluorophores Possessing Naphthyl Moiety (*Muroran Institute of Technology*) ○Hideyuki Nakano, Yuito Shimazaki, Rikuya Kurita

Cyanostilbene-based molecular materials have been attracting attentions as fluorophores that change their emitting behaviors in response to the surrounding environment. In the present study, we have designed and synthesized novel amorphous molecular fluorophores, 1-DPACN and 2-DPACN, and investigated their fluorescence properties both in solution and in the solid states. It was found that 2-DPACN exhibited polymorphism and that the fluorescence quantum yield and lifetime varied drastically depending on the crystal structure.

Keywords : Amorphous Molecular Fluorophore; Cyanostilbene; Polymorphism; Fluorescence Quantum Yield

シアノスチルベン系分子材料は、周囲の環境に敏感に応答して発光挙動を変化させることから注目されている。われわれも最近、シアノスチルベン骨格を有する新たな材料の開発と、それらの発光挙動の検討を行っている。本研究では、ナフチル骨格を導入した新規シアノスチルベン系アモルファス分子蛍光体 1- および 2-DPACN を設計・合成し、これらの溶液中ならびに固相状態における発光挙動を検討した。



1-および 2-DPACN は、いずれも融液の放冷により容易にアモルファスガラスを形成し、それらのガラス転移温度はそれぞれ 48 °C および 46 °C であった。

1-および 2-DPACN のトルエン溶液中の電子吸収スペクトルには、いずれも 400 nm 付近に大きな吸収帯がみとめられ、溶媒の種類を変えてもスペクトルはほとんど変化しなかった。これに対し、これらの発光スペクトルは溶媒極性に依存したソルバトクロミック発光を示した。

1-および 2-DPACN は固相状態（結晶ならびにアモルファス薄膜）でも蛍光発光した。とくに 2-DPACN は、再結晶溶媒に依存して二種類の結晶が得られ (G-Crystal, Y-Crystal)、いずれの結晶もほぼ類似した発光スペクトルを与えた (Fig. 1a,b)。興味深いことに、これらの蛍光量子収率および蛍光寿命が両者で大きく異なることが明らかになった。

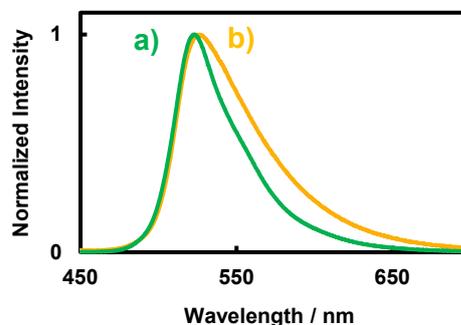


Fig. 1. Fluorescence spectra of 2-DPACN crystalline samples. a) G-Crystal, b) Y-Crystal. λ_{ex} : 400 nm.

緑色光波長選択型有機太陽電池への応用を指向した縮合多環式アクセプターの開発

(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○塩野 裕人¹・陣内 青萌^{1,2}・家 裕隆^{1,2}

Development of Fused-Ring Acceptors for Green-Light Wavelength-Selective Organic Solar Cells (¹SANKEN, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Yuto Shiono,¹ Seihou Jinnai,^{1,2} Yutaka Ie^{1,2}

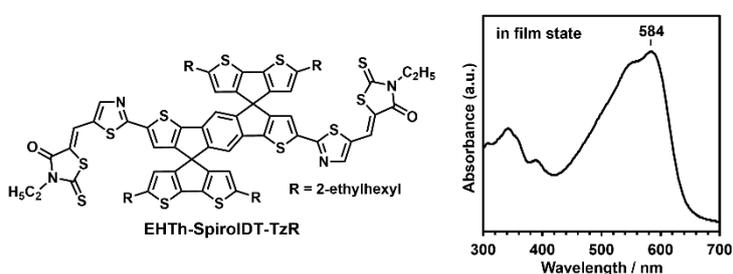
We have developed green-light wavelength-selective organic solar cells (OSCs) that are compatible with crop growth and electric power generation. In this study, we designed and synthesized a spiro-structured acceptor material (**EHTh-SpiroIDT-TzR**) with absorption band in the green-light wavelength region and suitable electron acceptability for combination with poly(3-hexylthiophene) (P3HT). The thin films of **EHTh-SpiroIDT-TzR** exhibited an absorption band between 500~600 nm. OSCs fabricated using **EHTh-SpiroIDT-TzR** in combination with P3HT showed typical photovoltaic characteristics.

Keywords : Organic Solar Cells; Nonfullerene Acceptors; Organic Semiconductors; Green-light Wavelength Selectivity; Agrivoltaics

当グループでは農作物の生育と発電を両立する緑色光波長選択型の有機太陽電池 (OSC) の開発に取り組んでいる¹⁾。OSC の発電層はドナー材料とアクセプター材料の混合薄膜で構成され、本用途のドナーとしては、波長 500~600 nm の緑色波長領域に吸収を有する poly(3-hexylthiophene) (P3HT) が低コスト、スケールアップの容易さから有望である。一方で、緑色波長領域に吸収バンドを有し、かつ、P3HT との組み合わせに適したエネルギー準位を有するアクセプターは、その候補材料の系統的な探索が必要な状況である。当グループではスピロ構造を有する縮合多環式π共役骨格を取り入れたアクセプター材料が低バンドギャップドナーポリマーとの組み合わせにおいて良好な発電効率 (PCE) を示すことを報告した²⁾。そこで緑色光波長選択型 OSC への応用を目指し、スピロ構造を導入したアクセプター (**EHTh-SpiroIDT-TzR**) を合成した (図左)。

EHTh-SpiroIDT-TzR 薄膜の吸収スペクトルを測定したところ緑色波長領域である 500~600 nm に吸収バンドを有していた (図右)。

EHTh-SpiroIDT-TzR を P3HT と組み合わせて OSC 素子を作製し、その特性を調べたところ典型的な太陽電池特性を示した。



- 1) S. Jinnai, A. Oi, T. Seo, T. Moriyama, M. Terashima, M. Suzuki, K. Nakayama, Y. Watanabe, Y. Ie, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 1548.
- 2) K. Wang, S. Jinnai, T. Urakami, H. Sato, M. Higashi, S. Tsujimura, Y. Kobori, R. Adachi, A. Yamakata, Y. Ie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202412691.

π 拡張ジケトピロロピロールを骨格に含む新規 p 型ポリマーを用いた半透明有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

(近畿大学¹), ○山岡 泰喜¹・西山 智貴¹・高橋 直大¹・中嶋 健斗¹・中島 将吾¹・鬼頭 宏任¹・田中 仙君¹・大久保 貴志¹

Fabrication and characterization of semi-transparent organic thin-film solar cells using novel p-type polymers containing π -extended diketopyrrolopyrrole (¹Kindai Univ.) ○ Taiki Yamaoka¹, Tomoki Nishiyama¹, Naohiro Takahashi¹, Kento Nakajima¹, Shogo Nakajima¹, Hiroataka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹

Organic thin-film solar cells, with their light weight and excellent flexibility, have been attracting attention in recent years as one of the next-generation solar cells. Semi-transparent solar cells with high transmittance and high efficiency have a wide range of applications, and semiconductor materials have been developed for them. Diketopyrrolopyrrole (DPP) is a highly planar dye, and it is also possible to synthesize dyes with extended π -conjugation. In this study, we synthesized P1-P4 with different donor units as dye-containing polymers using π -extended DPP derivatives, and organic thin-film solar cells with high average transmittance were successfully fabricated using P1-P4 and PCBM. Among them, the organic thin-film solar cell fabricated with P4 showed a conversion efficiency of over 2.0%.

Keywords : Semi-transparent solar cells; Diketopyrrolopyrrole; p-type polymer

軽量で優れた柔軟性を持つ有機薄膜太陽電池は次世代太陽電池の一つとして近年注目されている。透過率が高く高効率な半透明太陽電池は応用範囲が広く、そのための半導体材料の開発も行われている。ジケトピロロピロール(DPP)は平面性の高い色素であり、さらに π 共役を拡張した色素の合成も可能である。本研究では π 拡張 DPP 誘導体を用いた色素含有ポリマーとしてドナーユニットの異なる P1-P4 を合成した。P1-P4 と PCBM を用いた有機薄膜太陽電池では平均透過率の高い有機薄膜太陽電池の作製に成功した。その中でも P4 を用いて作製した有機薄膜太陽電池は変換効率 2.0%を超える値を示した。

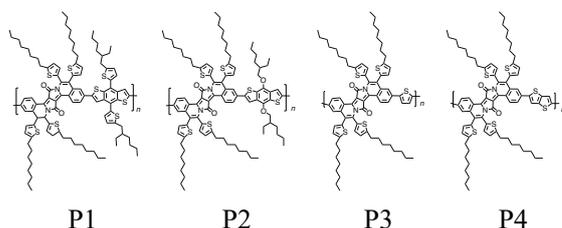


Figure1. novel p-type polymers containing π -extended diketopyrrolopyrrole backbone

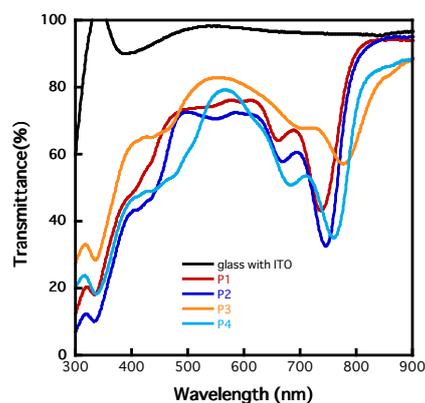


Figure2. Transmittance in blend film of P1-P4 and PCBM

ジベンゾ[g,p]クリセンを基材とする液体エレクトレットの開発

(龍大院理工¹・物質・材料研究機構 MANA²・北大院生命³) ○由良 柊子¹・堅山 瑛人^{2,3}・Guo Zhenfeng^{2,3}・福田 昂大^{2,3}・岩澤 哲郎¹・中西 尚志^{2,3}

Liquid electrets based on dibenzo[g,p]chrysene (¹Ryukoku Univ., ²NIMS, ³Hokkaido Univ.)
○Toko Yura,¹ Akito Tateyama^{2,3}, Guo Zhenfeng^{2,3}, Kota Fukuda^{2,3}, Tetsuo Iwasawa¹, Takashi Nakanishi^{2,3}

Dibenzo[g,p]chrysene (DBC, C₂₆H₁₆) has attracted much attention due to its twisted π -conjugated structure of a polycyclic aromatic hydrocarbon. It is expected to be applied to photo-responsive and electronic materials. In this presentation, we have synthesized two kinds of DBC liquid compounds functionalized with bulky yet flexible branched alkyl chains at the 2,7,10,15-positions (**1**) and 3,6,11,14-positions (**2**) (Fig. 1a). We have investigated the liquid physical properties utilizing rheology, DSC, density, positron annihilation lifetime spectroscopy, and various optical spectroscopies. We have also explored the electret properties of the DBC liquids for vibration sensor applications (Fig. 1b).

Keywords: dibenzo[g,p]chrysene, polycyclic aromatic hydrocarbons, functional molecular liquids, electrets, vibration sensor

ジベンゾ[g,p]クリセン (DBC) は芳香環がねじれて非平面性を強く帯びており、光応答材料や電子材料として材料化学の分野で注目を集めている。本研究では、水酸基を位置特異的に導入した DBC¹⁾を柔軟かつ嵩高い分岐アルキル鎖で修飾・保護することで常温液状の2種類の DBC 誘導体 (**1**, **2**, Fig. 1a) を得た。液体物性の評価は、レオロジー、DSC、密度、陽電子消滅寿命ならびに各種分光解析にて行った。また、DBC 液体をエレクトレット化²⁾し、自由変形性振動センサ機能 (Fig. 1b) の評価を行った。

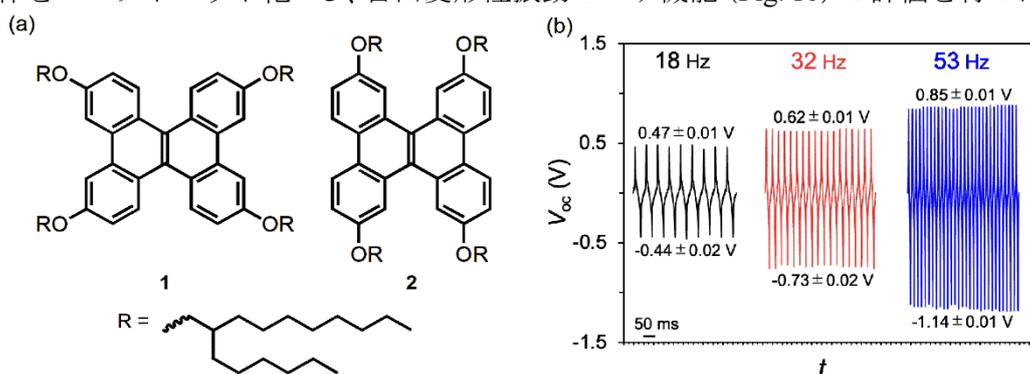


Fig. 1. (a) Molecular structure of alkylated dibenzo[g,p]chrysene liquid derivatives (**1**, **2**); (b) Open circuit voltage (V_{oc}) characteristics of fabricated mechano-electric generators of the electretized **2** under continuous vibration at different frequencies (18, 32, and 53 Hz).

- 1) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152033.
- 2) A. Ghosh, T. Nakanishi, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4210.