



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Functional Gels Based on Alkyl- π Molecular Liquids [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	豎山, 瑛人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16295号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95462
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Akito_Tateyama_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（ソフトマター科学） 氏 名 堅 山 瑛 人

審査担当者	主査	客員教授	中 西 尚 志
	副査	教 授	龔 劍 萍
	副査	准教授	野 々 山 貴 行
	副査	客員准教授	上 木 岳 士

学 位 論 文 題 名

Development of Functional Gels Based on Alkyl- π Molecular Liquids
(アルキル- π 分子液体を媒体とする機能性ゲルの創成)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

近年、医療応用やロボティクス分野で活用が期待されるソフト（バイオ）エレクトロニクス技術の発展が目覚ましい。ソフト（バイオ）エレクトロニクス技術の開発において最も重要なのが、同技術・テクノロジーを支える機能性ソフト材料の創製にある。同ソフト材料を用い、人体へ貼り付けて作動するウェアラブルセンサや環境発電素子の開発が盛んに実施されている。我々の研究室では、 π 共役部位に嵩高く且つ柔軟な分岐アルキル鎖を導入する分子構造を持つアルキル- π 液体の創成を行っている。アルキル- π 液体は、流動性、自由な変形性、溶媒なしで取り扱い可能な環境低負荷、他の分子やナノ材料を溶解する溶媒機能など、独自の特性から注目を集めています。特に、アルキル- π 液体の光電子物性と流動性は、柔軟性素子に適用した場合の形状適応性の利点となります。しかしながら、液体材料の柔軟性素子からの液漏れやにじみが懸念、課題として認識されています。

本博士学位論文では、上記問題点の改善・解決策として、アルキル- π 液体の特性は維持したまま弾性率（ G' ）を増加させるゲル化戦略を提案している。人体のほとんどの臓器の G' は $10^1 \sim 10^5$ Pa であるため、アルキル- π 液体の G' を同領域で簡便に調整できれば、医療や介護におけるアルキル- π 液体の用途は大幅に拡大します。そのため、本研究では低分子量ゲル化剤を用いてアルキル- π 液体を媒体としたゲル、すなわちアルキル- π ゲルを開発し、 G' の増加を達成しています。

第 2 章では、 π 共役ユニットの構造と分岐アルキル鎖の長さの異なる複数のアルキル- π 液体の低分子ゲル化剤によるゲル化について検討し、何れの系も 5 桁～7 桁に及ぶ G' の増加を達成した（ $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa から $10^3 \sim 10^5$ Pa に G' 増加）。また、ゲル化に伴い π 共役部位由来の蛍光色（青、緑、水色）、光物性に変化が生じないことを確認できている。用いたゲル化剤は、自己組織化繊維構造のネットワーク構造を与え、アルキル- π ゲルの形成に貢献している。 ^1H NMR 刺激エコー法でアルキル- π 液体分子の並進運動をゲル化の前後で比較した結果、ゲル化後も液体状態の 80% 以上の分子運動性を保持していることが分かった。このことは、ゲル状態でアルキル- π 液体特有の流動性に基づく機能を発揮するのに有利に働くことが期待できる。ヘルスケア素子への応用に関しては、伸縮可能な振動発電エレクトレット素子に着目した。アルキル- π 液体は、絶縁性アルキル鎖で包まれた電気活性 π 部分を持っているため、液体内に静電気を安定保持し、液体エレクトレットとして機能するのに適しています。本研究では、アルキル-ピレン液体を基材としたエレクトレットの電荷密度がゲル化後、24% 増加し、16.7 Hz の振動印加に対し開放電圧が $83 \pm 4\%$ 増加することを明らかにしている。重要な点として、ゲルエレクトレット素子からの液漏れは観察されなかった。このように、アルキル- π ゲル化は、ソフトエレクトロニクス用途に適した変形

性を維持しながら G' を調整できる優れた方法であることが確認されました。

第3章では、アルキル- π 液体と低分子ゲル化剤のキラル活性中心に着目し、アルキル- π 液体の物理的性質に対するキラリティーの影響について検討している。これまで、アルキル- π 液体中のゲルベ型分岐アルキル鎖のキラリティーが物理的性質に与える影響は検討されてなかったもので、キラルなアルキル- π 液体化合物の基本特性を最初に検討しています。具体的には、2-エチルヘキシル鎖を持つアルキル化カルバゾール誘導体のラセミ体 (rac - C_2C_6CZL) または (R)-異性体 (R - C_2C_6CZL) を使用した。 R - C_2C_6CZL を $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるガラス状態から $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温すると、冷結晶化後に室温よりも高い温度で融解のピークを示したのに対し、 rac - C_2C_6CZL では冷結晶化現象は生じなかった。したがって、得られた R - C_2C_6CZL は室温で過冷却液体であるのに対し、 rac - C_2C_6CZL は安定 (実験時間スケール内) な液体であった。興味深いことに、 R - C_2C_6CZL は低温処理に応じて $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ または $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ で異なる融点を示す2つの結晶状態 (結晶多形) を与えた。これらのアルキルカルバゾール液体をゲル化する際に (R,R) または (S,S) 立体配置をとるゲル化剤を用いて、ゲル形成時における媒体とゲル化剤のキラリティーの組み合わせ、効果を検討した。(R,R) または (S,S) ゲル化剤を用いた場合、何れも常温で6ヶ月以上安定な過冷却ゲルを与えた。DSC および温度依存 X 線回折によりゲルの相転移挙動を確認したところ、 R - C_2C_6CZL/SS ゲルは $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときに、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点を示す結晶構造のみ形成されたのに対し、 R - C_2C_6CZL/RR ゲルは、同じ温度処理で $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で異なる結晶構造への固相-固相転移を示し、転移後の結晶は $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点を示した。これらの結果は、過冷却 R - C_2C_6CZL の相転移挙動がゲル化剤のキラリティーによって制御できることを示唆している。これらの発見に基づいて、過冷却液体の相転移挙動を制御するためのさらなる研究が、新しい刺激応答性材料の開発につながると期待される。

これを要するに、著者は、低分子ゲル化剤によるアルキル- π 液体のゲル化が、流動性と固有の光電子機能性を保持しながら、粘弾性、静電荷保持能力、相転移挙動などの特性を調整するための優れた方法であることを見出した。アルキル- π 液体と低分子ゲル化剤は自由に分子設計可能であるため、より高度な機能性ソフト材料の創成、特にヘルスケア、センシング、ソフトロボティクスに応用できる新規機能性ゲルの開発に繋がると期待できる。

よって著者は、北海道大学博士 (ソフトマター科学) の学位を授与される資格あるものと認める。