

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H01220

研究課題名(和文) POSS元素ブロックによるデザイナブルハイブリッドの創出

研究課題名(英文) Development of Designable Hybrids Based on POSS Element-Blocks

研究代表者

中條 善樹 (Chujo, Yoshiki)

京都大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：70144128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,900,000円

研究成果の概要(和文)：設計に従い合成された機能性かご型シルセスキオキサン(POSS)を基盤として「デザイナブルハイブリッド」と呼べる様々な機能性有機-無機複合材料の開発を行うことができた。本概念の基づき、熱安定性を有する規則構造形成と機能発現、熱物性との相反関係を両立する分子フィラー開発、光学・磁気的機能を持つ先端材料などの新奇材料を創出することに成功した。以上、「デザイナブルハイブリッド」の設計性の高さや様々な特性を示し、その汎用性の高さから各分野における課題の解決や新奇の材料設計指針を確立することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子設計に基づく「デザイナブルハイブリッド」の概念の確立により、ハイブリッド化によって達成される有機材料と無機材料のそれぞれの機能をより高いレベルで混合可能となるだけでなく、従来手法では得られない新奇物性の発現を見出すことができた。このように、混合系であるハイブリッド材料を目的に応じてデザインする指針を示すことに成功し、学術的意義は極めて大きいと期待する。また、明確な材料設計指針をもとに所望の機能を有する材料を創出可能であることから、社会の喫緊の課題解決にも役立つ。すなわち、偶然性に大きく影響された試行錯誤による複合材料開発を脱却できることから、産業的・社会的意義も大きいと言える。

研究成果の概要(英文)： We have developed various functional organic-inorganic hybrid materials that can be called "designable hybrids" by using polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with preprogrammed characteristics. Based on this concept, we have succeeded in creating novel materials having regular structure formation and functionalities with high thermal stability, development of molecular fillers with compatibility between thermophysical properties and the other conflicting ones, and advanced materials with optical and magnetic functions. The above demonstrated the high designability and various properties of "designable hybrids," and their versatility enabled us to solve problems in various fields and establish guidelines for the design of novel materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：かご型シルセスキオキサン ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

シロキサン構造を有する無機高分子や、高分子とシリカなどの無機成分をナノレベルで均一に混合した有機-無機ハイブリッドは、有機の機能性と無機成分に由来した高い安定性を併せ持つ優れた複合材料である。しかし、これらの材料の一般的な作製法であるゾルゲル反応では、熱的に最安定な構造を形成すること

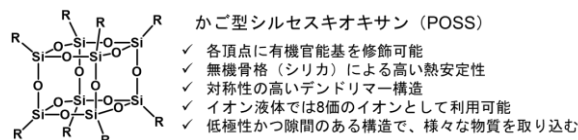


図 1. POSS 元素ブロックの基本構造と機能。

にとどまっておき、精密な分子設計と有機合成的手法による構造制御は未だ困難である。また、近年注目を集めている共役系分子などの光・電子の性質を有する材料や生体関連材料においては、無機材料やハイブリッド化は材料の安定性向上のみの役割が多く、無機成分の多彩な機能との複合的利用には開拓の余地が多分にある。現状の無機高分子・ハイブリッド材料開発の研究分野をさらに発展させるためには、一般性の高い簡便なハイブリッド合成手法の提示、組成比の調節以外の材料の機能設計と制御法の確立、熱物性以外へのハイブリッドの合目的的利用法の提案、ハイブリッド材料の適用が少ない分野への応用が必要であると言える。

無機元素を含む機能の最小ユニットを「元素ブロック」と称し、これらを連結、集積することで「元素ブロック材料」と呼べる高機能性材料創出が可能となる。この考えのもと、我々はかご型シロセスキオキサン(POSS、図 1)をハイブリッド化のための“元素ブロック”とみなし、材料開発を進めてきた^{1,3)}。例えば、イオン液体は、燃料電池の電解質など有用性が高い。構成成分の有機塩の低融点化と分解温度の向上が材料開発の際に重要であるが、これらは相反関係となり易い。我々は POSS と有機塩を連結すると、イオン対同士を孤立させる効果と、運動性抑制効果がそれぞれ異なる温度領域で発現し、結果として低融点化と耐熱性向上が同時に達成できることを見出した^{4,5)}。また、フィラーを用いた高分子の物性制御は簡便かつ有効な手法である。一方、低屈折率材料として有用な高フッ素化ポリマーは、相溶性が極めて低いことからフィラーやハイブリッド化の適用は困難である。そのため、屈折率が低いと予想される物質も、材料特性の乏しさから使用できないものも多い。我々は、POSS に複数種類の置換基を導入し、相溶性向上と屈折率制御、材料特性付与を同時に行う手法を示した⁶⁾。POSS はシリカガラスと同様に、特徴的な電子的性質はない。一方、発光色素や常磁性錯体の機能と POSS の剛直性とが組み合わせることで特異な光・磁氣的性質が発現する。例えば、POSS 核 dendrimer に有機発光色素を吸着させると、それらの分子の励起状態での熱失活を抑制でき、発光効率の向上や異なる発光色がみられた⁷⁾。また、常磁性錯体を吸着させると、錯体の運動性低下に起因して錯体周囲の原子核間との常磁性相互作用が増強された。この効果を利用して、MRI 造影剤の高感度化が可能となった⁸⁾。以上、POSS 自体は特異な光・磁氣的性質は示さないが、複合化により新奇の機能が現れる。

以上の研究より、POSS 元素ブロックによる「デザイナブルハイブリッド」が、様々な分野における課題解決に有効であることや、材料開発においてブレークスルーにつながるような結果を得たことから、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

設計に従い合成された機能性 POSS を基盤として「デザイナブルハイブリッド」と呼べる様々な機能性有機-無機複合材料の開発を行うことを目的とする。熱安定性を有する規則構造形成と機能発現、熱物性との相反関係を両立する分子フィラー開発、光学・磁氣的機能を持つ先端材料への応用を通して学理を追求し、「デザイナブルハイブリッド」の設計性の高さや様々な特性を示し、各分野における課題の解決や新奇の材料設計指針確立につなげる。

3. 研究の方法

POSS を直接結合させることや材料中に添加することで、様々な「デザイナブルハイブリッド」を作製する。耐熱性イオン性液晶、高耐熱性低屈折率材料、機械的刺激にのみ発光色変化を示す耐熱性発光色素、微量物質計測のための¹⁹F MR プローブなど、実用上でも有用性の高い素材開発において、各分野における課題を「デザイナブルハイブリッド」により解決することで、学理追求と本概念の有効性を実証する。

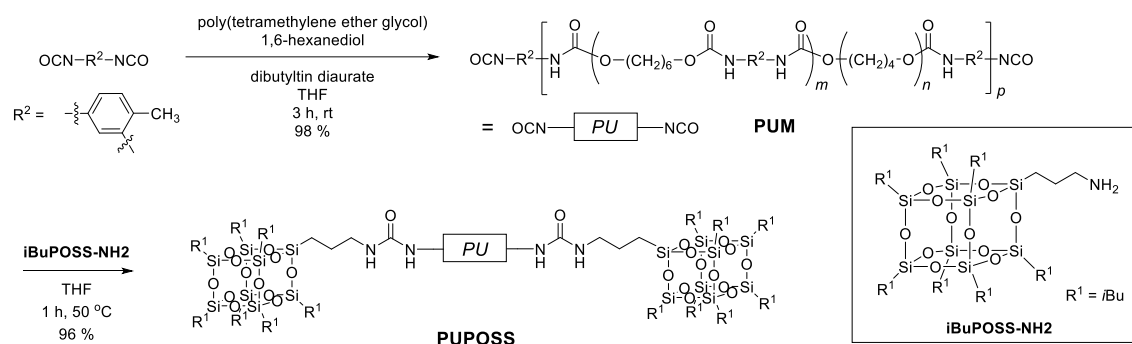
4. 研究成果

<応力を可視化するポリウレタンハイブリッド材料の創出>

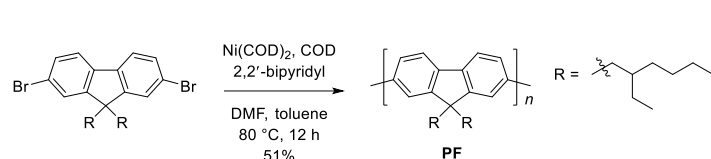
応力を可視化する材料は物質にかかる負荷を検出し、材料の劣化等を早期に発見する手段として有効であり、その材料開発が必要とされている。可視化を行うプローブとして低分子吸収・発光体を高分子に複合化する手法が多く用いられてきたが、単純な混合は材料の欠陥につながり、安定性や相溶性の問題から材料の強度が低下する可能性がある。また、プローブを高分子に直接化学修飾する手法は材料開発が複雑化する可能性がある。そこで、本研究では力学的強度や

耐熱性に優れた共役系高分子をプローブとして用い、柔軟性や弾性に優れたポリウレタンとのハイブリッド化により応力を可視化する材料の開発を行った。ここで、低極性である共役系高分子と高極性であるポリウレタンの相溶性の向上のため、ポリウレタンの両末端をシリカの立方体構造を有する POSS で修飾する手法を新たにデザインした。また、応力による発光性の変化を観測するため、二重発光性を有するポリフルオレンを共役系高分子として用いてハイブリッド材料を作製し、物性を評価した⁹⁾。

ポリウレタンの両末端を POSS で修飾した **PUPOSS** ($M_n = 2.3 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.9$) と、末端が未修飾の **PUM** ($M_n = 1.3 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.6$) をそれぞれ合成した (式 1)。共役系高分子であるポリフルオレン (**PF**, $M_n = 1.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 8.1$) はカップリング重合により合成した (式 2)。**PUPOSS** または **PUM** を **PF** とともに溶媒 (THF) に溶解後、テフロンシャーレ上にキャストし、12 時間ドラフト中で放置することで **PF** を 0.5 wt% 含むハイブリッドフィルム **PF/PUPOSS**、**PF/PUM** をそれぞれ作製した。比較として、同様の手法で **PF** を含まない **PUPOSS**、**PUM** の単独フィルムおよび **PUPOSS** の代わりに **iBuPOSS** (図 2) と **PUM** を重量換算で同量含むハイブリッドフィルム **PF/iBuPOSS/PUM** も作製した。



式 1. POSS 修飾ポリウレタン (**PUPOSS**) とポリウレタン (**PUM**) の合成。



式 2. ポリフルオレン (**PF**) の合成。

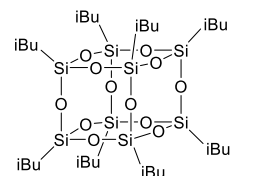


図 2. **iBuPOSS** の構造。

図 3 に得られたハイブリッドフィルムの走査電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を示す。**PF/PUPOSS** の方が **PF/PUM** に比べてより均一に **PF** を分散している様子が観測された。これは **POSS** の共役系高分子に対する高い親和性によるものだと考えられる。また、**PF/iBuPOSS/PUM** では凝集体が観測され、**iBuPOSS** の高い結晶性によるし、うまくハイブリッド化が進行しなかった。以後の測定では、均一ハイブリッド化が進行した 0.5 wt% **PF** を含むハイブリッドフィルムを用いた。

ハイブリッドフィルムの柔軟性を確かめるため、引張試験を行った (図 4A)。その結果、**PF/PUPOSS** および **PF/PUM** において **PUPOSS** および **PUM** と同等の柔軟性を有することが分かった。また、**PF/iBuPOSS/PUM** では **iBuPOSS** の結晶化が原因となり柔軟性が失われることが分かった。続いて、得られたフィルムの絶対発光量子収率を測定したところ、**PF** 単独フィルムが 48%、**PF/PUM** が 51%、**PF/iBuPOSS/PUM** が 43%であったのに対し、**PF/PUPOSS** では 56%と上昇することが分かった。これは **PUM** に結合した **POSS** と **PF** の相溶性向上による均一ハイブリッド化の効果であると考えられる。

最も良い物性値が得られた **PF/PUPOSS** において、フィルムの伸長による発光特性の変化を観察した。その結果を図 4 に示す。ハイブリッドフィルムは **PF** 由来のモノマー発光 (青色) とエキシマー発光 (黄緑色) の二重発光性を示すことが分かった (図 4B)。

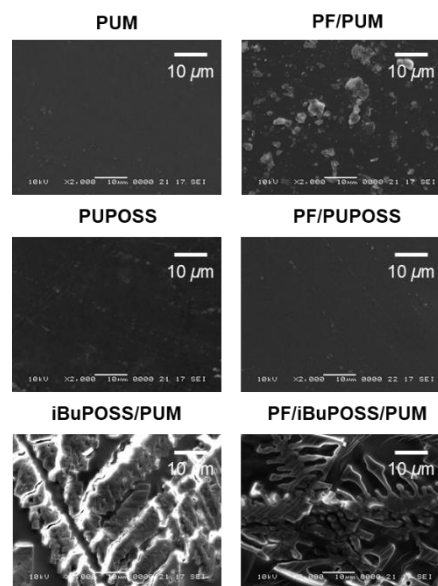


図 3. ハイブリッドフィルムの SEM 観察の結果。

さらにフィルムの伸張前後でモノマー発光とエキシマー発光の割合が変化する刺激応答性が観察された (図 4C)。これは力学的負荷によりポリウレタン鎖が引き伸ばされたことで PF の凝集が解離し、エキシマーに由来する発光の割合が相対的に減少したためだと考えられる。

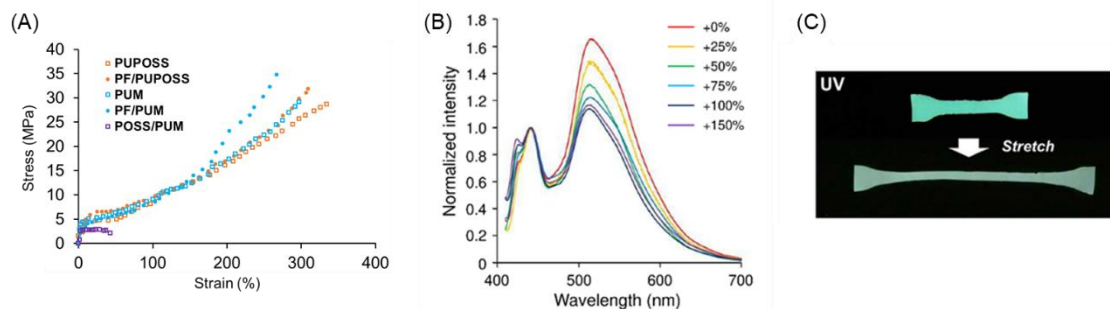


図 4. (A)得られたハイブリッド膜に対する応力ひずみ曲線。(B) PF/PUPOSS に対し、ひずみを加えたときの発光スペクトル変化。(C) 0%から 100%のひずみを加えた際の PF/PUPOSS の発光色変化。

以上、ポリウレタンの伸縮性を維持しつつも POSS によって共役系高分子との相溶性を向上させることに成功した。また、本研究成果以外にも、同種の POSS 末端修飾ポリウレタンを用いたポリチオフェンとの伸縮性導電性高分子ハイブリッド膜の作製にも成功している¹⁰⁾。本手法により、POSS を介したポリウレタンと機能性材料のハイブリッド化による新奇材料の創出が可能になったと言える。

<塗布による耐熱性白色発光ハイブリッド材料の創出>

有機発光材料はフルカラー有機 EL 材料への応用をはじめとした、樹脂への複合化、化学センサーなど、目的やニーズに応じた研究開発が盛んに行われている。特に、共役系高分子は素子作成において塗布プロセスが可能であり、低分子における蒸着法や多層構造を必要としないため、コストの大幅な削減が期待されている。一方、実際に素子に用いられる薄膜状態では、共役系の強力な分子間相互作用により発光効率が大幅に低下してしまう問題が存在する (図 5)。このため、実用化が困難であり、有機発光素子の解決すべき重大な課題となっている。

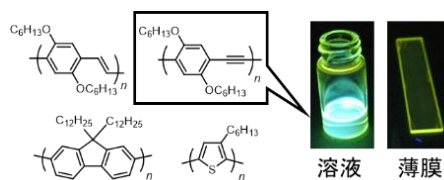


図 5. 一般的な共役系高分子の構造と発光挙動。

濃度消光を防ぐため、従来、共役系高分子に立体的にかさ高い置換基を修飾し、分子間相互作用を軽減する戦略が用いられてきた (図 6 左)。しかし、この化学的な分子修飾法は煩雑なモノマー合成を必要とし、適用は限定的である。化学修飾ではなく、添加剤により共役系高分子を均一分散し、消光を抑えることができれば、従来、利用が検討されてきた共役系高分子のさらなる高輝度化が可能のため、より汎用的な手法となりえると期待できる (図 6 右)。

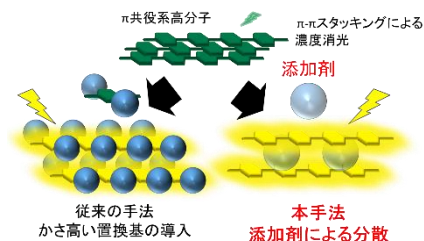
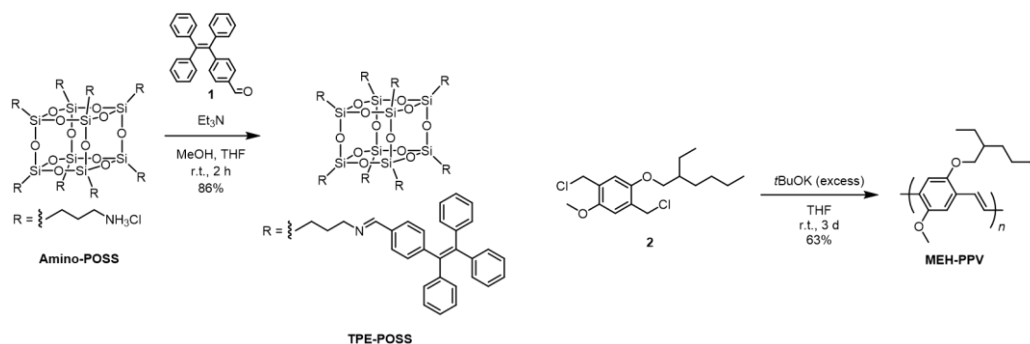


図 6. 共役系高分子薄膜の高輝度化戦略。

本研究では、発光性共役系高分子の高機能化の一環として、耐熱性白色発光塗料の開発を行った。白色発光の実現のためには、例えば、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の同時発光といった複数成分を内包する必要がある、特に耐熱性の実現には発光のカラーバランスが温度変化に対して一定である必要がある。このため、複数成分の混合による白色発光の実現は極めて困難であり、報告例は我々の知る限り皆無であった。水色の発光団を集積させた POSS 誘導体と橙色に発光する共役系高分子の均一ハイブリッドを作製することで、耐熱性白色発光の実現を狙った¹¹⁾。

式 3 に色素集積 POSS と共役系高分子の合成手法を示す。Tetraphenylethene aldehyde (1) と Amino-POSS の縮合反応によって TPE-POSS を 86% という高収率で合成することができた。通常、8 置換体を高収率で得ることは難しいが、温和で副反応の少ないイミン形成反応を用いた結果であると言える。共役系高分子である poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) は既報¹²⁾に従って合成し、数平均分子量 $M_n = 1.1 \times 10^5$ 、重量平均分子量 $M_w = 4.2 \times 10^5$ 、多分散度 $M_w/M_n = 3.7$ (ポリスチレンを標準物質とした換算分子量) の高分子量体を得た。TPE-POSS と MEH-PPV を単純混合してクロロホルムに溶かした後、スピコート法によって石英基板上に塗布し、ハイブリッドフィルムを作製した。



式 3. 色素集積 POSS (TPE-POSS) の合成と共役系高分子 (MEH-PPV) の合成。

TPE-POSS を 90 wt% 含むハイブリッドフィルム (TPE-POSS-90) について、白色発光が観測された。これは、TPE-POSS の水色発光と MEH-PPV の橙色発光の混合によるものであると考えられ、二重発光による白色発光の実現に成功した。得られたフィルムは、絶対蛍光量子収率が約 13% と MEH-PPV 単独フィルムの 7% に対し、2 倍の発光性能の改善が見られた。続いて、耐熱性を確認するため、より白色発光性の高い TPE-POSS を 95 wt% 含むハイブリッドフィルム (TPE-POSS-95) に関して温度可変発光スペクトル測定を行った (図 7)。すると、温度上昇に伴い発光強度の減少はみられるものの、300~425 K までカラーバランスを維持していること、すなわち白色発光性を保持していることが分かった。発光強度の減少は光励起による色素で普遍的にみられる熱失活によるものであり、温度を下げると発光強度が回復することを確認した。以上により、耐熱性発光塗料として利用可能であることを確認した。

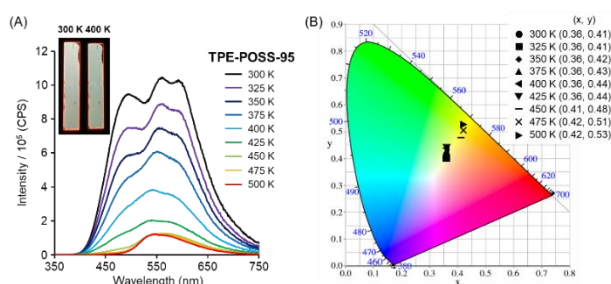
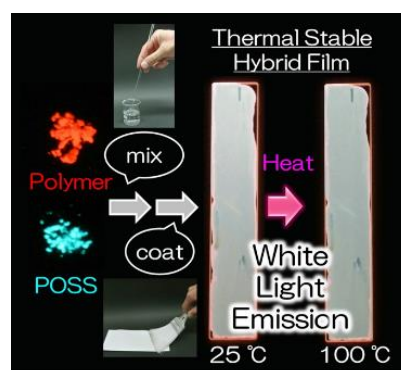


図 7. ハイブリッドフィルムの耐熱性の確認。

以上、イミン形成反応を用いることにより剛直な発光性置換基を修飾した POSS 誘導体を高収率で合成することができた。また、今回合成した TPE-POSS は π 共役系高分子と任意の割合で均一ハイブリッドフィルムを形成することが可能であった。得られたハイブリッドフィルムは耐熱性白色発光性を有するなど、安定な二重発光性を示すことが分かった。いずれも、8 頂点に発光団を集積可能かつ耐熱性を有する POSS 骨格の機能であるといえる。本研究の成果は、世界で初めて 2 成分混合による耐熱性白色発光材料を創出したことに加え、簡便に共役系高分子を高機能化できる汎用的手法になりうると期待している。



<参考文献>

- 1) Chujo Y.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2015**, *88*, 633–643.
- 2) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo Y. *Polym. J.* **2018**, *50*, 109–126.
- 3) Tanaka, K.; Chujo Y. *Polym. J.* **2020**, *52*, 555–566.
- 4) Tanaka, K.; Ishiguro, F.; Jeon, J.-H.; Hiraoka, T.; Chujo, Y. *NPG Asia Mater.* **2015**, *7*, e174.
- 5) Tanaka, K.; Ishiguro, F.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17649–17651.
- 6) Jeon, J.-H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3583–3589.
- 7) Tanaka, K.; Inafuku, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3489–349
- 8) Tanaka, K.; Kitamura, N.; Naka, K.; Morita, M.; Inubushi, T.; Chujo, M.; Nagao, M.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2009**, *41*, 287–292.
- 9) Gon, M.; Kato, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1174–1180.
- 10) Kato, K.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polymers* **2019**, *11*, 1195.
- 11) Gon, M.; Saotome, S.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 12483–12490.
- 12) Lin, K.-F.; Fan, Y.-L.; Chow, H.-L. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 938–944.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計34件（うち査読付論文 34件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Ueda Kazunari, Kakuta Takahiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 12
2. 論文標題 High Refractive-Index Hybrids Consisting of Water-Soluble Matrices with Bipyridine-Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Lanthanoid Cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1560 ~ 1560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12071560	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saotome Satoru, Suenaga Kazumasa, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 4
2. 論文標題 Design for multi-step mechanochromic luminescence property by enhancement of environmental sensitivity in a solid-state emissive boron complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 1781 ~ 1788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9QM00719A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suenaga Kazumasa, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 37
2. 論文標題 Positive Luminescent Sensor for Aerobic Conditions Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Networks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Research in Chinese Universities	6. 最初と最後の頁 162 ~ 165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40242-021-0398-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Gon Masayuki, Saotome Satoru, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 13
2. 論文標題 Paintable Hybrids with Thermally Stable Dual Emission Composed of Tetraphenylethene-Integrated POSS and MEH-PPV for Heat-Resistant White-Light Luminophores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 12483 ~ 12490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.0c22298	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Ryota, Narikiyo Hayato, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 3
2. 論文標題 An optical sensor for discriminating the chemical compositions and sizes of plastic particles in water based on water-soluble networks consisting of polyhedral oligomeric silsesquioxane presenting dual-color luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 2690 ~ 2695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9QM00510B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 8
2. 論文標題 Tuning of Sensitivity in Thermochromic Luminescence by Regulating Molecular Rotation Based on Triphenylamine Substituted o-Carboranes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2228 ~ 2232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900537	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Keigo, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 11
2. 論文標題 Stretchable Conductive Hybrid Films Consisting of Cubic Silsesquioxane-capped Polyurethane and Poly(3-hexylthiophene)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1195 ~ 1195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11071195	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Ryota, Narikiyo Hayato, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 11
2. 論文標題 Oxygen-Resistant Electrochemiluminescence System with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1170 ~ 1170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11071170	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ochi Junki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2019
2. 論文標題 Improvement of Solid-State Excimer Emission of the Aryl-Ethynyl-o-Carborane Skeleton by Acridine Introduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2984 ~ 2988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201900212	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gon Masayuki, Sato Keita, Kato Keigo, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 3
2. 論文標題 Preparation of bright-emissive hybrid materials based on light-harvesting POSS having radially integrated luminophores and commercial -conjugated polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 314 ~ 320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8qm00518d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Kazunari, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 52
2. 論文標題 Molecular fillers for increasing the refractive index of polystyrene hybrids by chain assembly at polyhedral oligomeric silsesquioxane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 523 ~ 528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0302-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Yasuchika, Miura Yui, Kitagawa Yuichi, Wada Satoshi, Nakanishi Takayuki, Fushimi Koji, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Iwasa Takeshi, Taketsugu Tetsuya, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki, Hattori Shingo, Karasawa Masanobu, Ishii Kazuyuki	4. 巻 54
2. 論文標題 Spiral Eu(III) coordination polymers with circularly polarized luminescence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10695 ~ 10697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC05147J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda Kazunari, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 10
2. 論文標題 Fluoroalkyl POSS with Dual Functional Groups as a Molecular Filler for Lowering Refractive Indices and Improving Thermomechanical Properties of PMMA	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1332 ~ 1332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/POLYM10121332	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wada Satoshi, Kitagawa Yuichi, Nakanishi Takayuki, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Fushimi Koji, Chujo Yoshiki, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 8
2. 論文標題 Electronic chirality inversion of lanthanide complex induced by achiral molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41598-018-34790-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Hashimoto Kazushi, Tanaka Kazuo, Morisaki Yasuhiro, Chujo Yoshiki	4. 巻 61
2. 論文標題 Comparison of luminescent properties of helicene-like bibenzothiophenes with o-carborane and 5,6-dicarba-nido-decaborane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science China Chemistry	6. 最初と最後の頁 940 ~ 946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/S11426-018-9258-Y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Recent progress in the development of advanced element-block materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 109 ~ 126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/PJ.2017.56	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Takuya, Ito Shunichiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis, properties and structure of boraf luorene-based conjugated polymers with kinetically and thermodynamically stabilized tetracoordinated boron atoms	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 197 ~ 202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41428-017-0002-X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Narikiyo Hayato, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2
2. 論文標題 Control of intramolecular excimer emission in luminophore-integrated ionic POSSs possessing flexible side-chains	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 1449 ~ 1455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8QM00181B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Hiroki, Nishino Kenta, Wada Keisuke, Morisaki Yasuhiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2
2. 論文標題 Modulation of luminescence chromic behaviors and environment-responsive intensity changes by substituents in bis-o-carborane-substituted conjugated molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 573 ~ 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7QM00486A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Honami, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis of a near-infrared light-absorbing polymer based on thiophene-substituted Aza-BODIPY	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 271 ~ 275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41428-017-0014-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Uemura Kyoya, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 42
2. 論文標題 Dual emission via remote control of molecular rotation of o-carborane in the excited state by the distant substituents in tolane-modified dyads	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4210 ~ 4214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7NJ04283C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Kenta, Uemura Kyoya, Tanaka Kazuo, Morisaki Yasuhiro, Chujo Yoshiki	4. 巻 2018
2. 論文標題 Modulation of the cis- and trans-Conformations in Bis-o-carborane Substituted Benzodithiophenes and Emission Enhancement Effect on Luminescent Efficiency by Solidification	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1507 ~ 1512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/EJOC.201701641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Madoka, Ito Shunichiro, Hirose Amane, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Luminescent color tuning with polymer films composed of boron diiminate conjugated copolymers by changing the connection points to comonomers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1942 ~ 1946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PY00283E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Madoka, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 142
2. 論文標題 Control of solution and solid-state emission with conjugated polymers based on the boron pyridinoiminate structure by ring fusion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 127 ~ 131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/J.POLYMER.2018.03.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naito Hirofumi, Uemura Kyoya, Morisaki Yasuhiro, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 2018
2. 論文標題 Enhancement of Luminescence Efficiencies by Thermal Rearrangement from ortho- to meta-Carborane in Bis-Carborane-Substituted Acenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1885 ~ 1890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/EJOC.201800151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Madoka, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 13
2. 論文標題 Design of Conjugated Molecules Presenting Short-Wavelength Luminescence by Utilizing Heavier Atoms of the Same Element Group	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1342 ~ 1347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ASIA.201800264	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toohara Souta, Tanaka Yasuaki, Sakurai Shinichi, Ikeda Tsuyoshi, Tanaka Kazuo, Gon Masayuki, Chujo Yoshiki, Kuroiwa Keita	4. 巻 47
2. 論文標題 Self-assembly of [Au(CN) ₂] - Complexes with Tomato (Solanum lycopersicum) Steroidal Alkaloid Glycosides to Form Sheet or Tubular Structures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1010 ~ 1013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/CL.180320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Honami, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Pure-color and dual-color emission from BODIPY homopolymers containing the cardo boron structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3917 ~ 3921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8PY00619A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki	4. 巻 57
2. 論文標題 A Highly Efficient Near-Infrared-Emissive Copolymer with a N=N Double-Bond -Conjugated System Based on a Fused Azobenzene-Boron Complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6546 ~ 6551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ANIE.201803013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suenaga, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 23
2. 論文標題 Heat-Resistant Mechanoluminescent Chromism of the Hybrid Molecule Based on Boron Ketoiminate Modified Octa-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1409-1414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201604662	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Narikiyo, H.; Kakuta, T.; Matsuyama, H.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 25
2. 論文標題 Development of the Optical Sensor for Discriminating Isomers of Fatty Acids Based on Emissive Network Polymers Composed of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bioorg. Med. Chem.	6. 最初と最後の頁 3431-3436
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bmc.2017.04.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka, K.; Kozuka, H.; Ueda, K.; Jeon, J.-H.; Chujo, Y.	4. 巻 203
2. 論文標題 POSS-Based Molecular Fillers for Simultaneously Enhancing Thermal and Viscoelasticity of Poly(methyl methacrylate) Films	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Mater. Lett.	6. 最初と最後の頁 62-67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2017.05.127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakuta, T.; Jeon, J.-H.; Narikiyo, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 25
2. 論文標題 Development of Highly-Sensitive Detection System in 19F NMR for Bioactive Compounds Based on the Assembly of Paramagnetic Complexes with Fluorinated Cubic Silsesquioxanes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bioorg. Med. Chem.	6. 最初と最後の頁 1389-1393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bmc.2016.12.044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueda, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y.	4. 巻 90
2. 論文標題 Synthesis of POSS Derivatives Having Dual Types of Alkyl Substituents and Their Application as a Molecular Filler for Low-Refractive and Highly Durable Materials	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 205-209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20160338	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 3件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Gon Masayuki, Saotome Satoru, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki
2. 発表標題 Preparation of Paintable Hybrid Polymers Showing Thermally-Stable White-Light Emission Based on POSS
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 権 正行、佐藤啓太、田中一生、中條善樹
2. 発表標題 POSS誘導体と共役系高分子を用いた高輝度発光性ハイブリッド薄膜の作製
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 権 正行、加藤圭悟、田中一生、中條善樹
2. 発表標題 応力を可視化する二重発光伸縮性ハイブリッド材料の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 権 正行、加藤圭悟、田中一生、中條善樹
2. 発表標題 応力を可視化する二重発光伸縮性ハイブリッド材料の作製
3. 学会等名 第38回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Gon Masayuki, Sato Keita, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki
2. 発表標題 Preparation of Bright-emissive Conjugated Polymer Hybrid Materials Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka; Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Luminescent Chromic Sensors Based on Excitation-Driven Boron Complexes
3. 学会等名 US-Japan Organic/Inorganic Hybrid Materials Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka; Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Functional Solid-State Luminescent Materials Based on Flexible “Element-Blocks” with Group 13 Elements
3. 学会等名 the Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuo Tanaka; Yoshiki Chujo
2. 発表標題 Development of group 13 element-containing polymers presenting stimuli-responsive luminescent chromism
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 微粒子検出材料および該材料を使用した微粒子検出方法	発明者 中村亮太; 中條善樹; 田中一生; 權正行; 成 清颯斗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、18P00169JP01	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電気化学発光材料および該材料が固定化されたITO電極	発明者 中村亮太; 中條善樹; 田中一生; 權正行; 成 清颯斗	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、19P00006JP01	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	田中 一生 (Tanaka Kazuo) (90435660)	京都大学・地球環境学堂・教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	権 正行 (Gon Masayuki) (90776618)	京都大学・地球環境学堂・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関