

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810049

研究課題名(和文) 周辺側鎖を駆動力とする 電子積層様式の制御と光電子機能材料の開発

研究課題名(英文) Control of self-assembled structures of pi-electronic systems by tuning peripheral side chains designed for photoconducting soft materials

研究代表者

櫻井 庸明 (Sakurai, Tsuneaki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50632907

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：互いに混じり合いにくい疎水鎖/親水鎖を代表とする周辺側鎖の対によってディスク状 共役系分子骨格を非対称に修飾すると、異なる側鎖同士の接触を嫌うことにより分子がカラム状集積構造へと優先的に自己組織化することを見出した。これらの化合物を、疎水鎖のみで修飾された別のディスク状分子と混合すると、側鎖の親和整/排他性の効果によって、それぞれのカラムが分離したナノ構造を形成することを実証した。

研究成果の概要(英文)：Disc-shaped π -conjugated molecules carrying immiscible side chain pairs such as hydrophobic/hydrophilic chains preferentially self-assemble into columnar structures to avoid the thermodynamically unfavorable contacts between immiscible chains. Moreover, the self-sorting binary columnar structures were realized when these compounds were mixed with usual disc-shaped molecules with hydrophobic chains. The demonstrated side chain molecular design strategy has potentially general for various π -conjugated cores.

研究分野：超分子化学

キーワード：ディスコチック液晶 親疎水性 電子ドナー 電子アクセプター 共役系 自己認識 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

π 共役系分子骨格を基盤とした分子材料は、有機エレクトロニクスを支えるものであり、様々な π 電子系有機化合物が開発されている。中でも、ディスク状 π 共役系分子骨格が長周期で π - π 相互作用によりスタックしたカラム構造は、一次元電荷輸送を実現するために有効なナノ構造である。このようなカラム構造を自発的に形成させる方法論として、「 π 共役系分子の周辺を長鎖アルキル鎖で修飾する」という指針がよく知られており、合成化学的手法によりそれは達成することが可能である。しかしながら、 π 共役系分子骨格と周辺側鎖の体積比が非常に重要であることがこれまで経験的によく知られており、例えば側鎖体積が過剰であると、カラム構造は熱力学的に安定化されず、ミセルキュービク相が発現するケースや、アモルファス固体になってしまうケースが散見されるとの知見が報告されていた。すなわち、それぞれの π 共役系分子骨格に対して最適な側鎖の本数と置換様式を探すことがこれまで必要であった。そこで、本研究課題では、より普遍的にカラム構造を自己組織的に形成させるための分子設計指針を目指し、さらには、得られたカラム構造内でより高速に電荷輸送を実現することを試みた。

2. 研究の目的

1.のような背景を受け、当該研究計画では、「互いに混じり合わない二種類の側鎖を一分子に導入する」というコンセプトの元、側鎖を駆動力とし、「効果的な軌道の重なりを実現する π スタック構造」の熱力学的安定化とそれによる自発的なカラム構造の構築を目指した (図1)。これにより、今までの材料と同様の π 共役系分子を用いながら、それらを超える電荷輸送特性を有する有機電子材料の開発を行う。その先の目標として、p/n 型 2 種類の有機半導体材料を上記の側鎖設計戦略を用い自己分子認識を行わせ、分離積層型ナノ構造を達成することを目指した (図2)。このナノ構造は、p/n 半導体界面が大きく一次元電荷輸送経路が構築できることから、光起電力の観点から魅力的である。

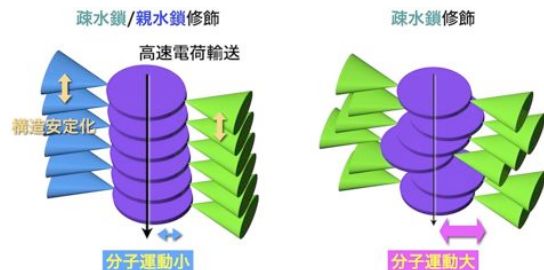


図1 互いに混じり合わない二種類の側鎖を一つの π 共役系分子骨格に導入することによるカラム構造の自発的な構築の概念図。

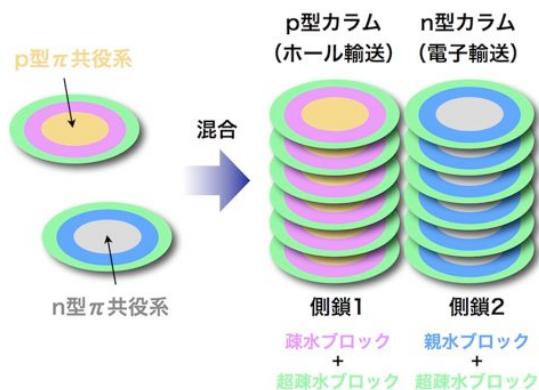


図2 疎水鎖、親水鎖、超疎水鎖の三種の互いに混じり合いにくい性質を有するセグメントを用いた分離積層ナノ構造構築戦略の概念図。

3. 研究の方法

互いに混じり合わない側鎖構造として具体的に、疎水鎖、親水鎖、超疎水鎖であるアルキル鎖、トリエチレングリコール鎖、フルオロアルキル鎖を採用した。 π 電子系分子骨格としては、非対称修飾が比較的容易なペリレンジイミドおよびナフタレンジイミドをまずは採用した。これらの骨格の両イミド末端にそれぞれ同一もしくは異なる側鎖ユニットを、ベンゼン環を挟み三分岐型にして導入する計画を立て、実際に有機合成的手法により目的化合物を合成した。その後、それぞれの化合物が分子集積構造に与える影響を各種分光法、X線構造解析、熱分析等の測定により調べた。

4. 研究成果

(1) カラム状集積構造の優先的自己形成

図3には、疎水鎖/親水鎖の組み合わせを採用した場合について、実際に合成した化合物の構造式を示している。表1には、示差走査熱量測定 (DSC)、X線構造解析 (XRD)、偏光顕微鏡観察 (POM) により帰属した各化合物の相転移挙動を示している。中心骨格と側鎖体積の比を変化させたこれらの化合物の結果を検討したところ、興味深い事実が得られた。疎水鎖のみもしくは親水鎖のみで修飾された化合物は、ある側鎖/中心骨格の体積比をとるときは (\sim $\text{PDI}_{\text{C}0}$) カラムナ相を自己組織的に形成し、 π - π スタック間隔に対応するカラム軸方向の周期性を生じた。しかし、側鎖体積がさらに増加していくと、カラム構造が消失する ($\text{PDI}_{\text{TEG}/\text{TEG G1}}$, $\text{NDI}_{\text{TEG}/\text{TEG G0}}$)、もしくは、存在しても温度範囲が狭くなり、代わりにミセルキュービク相が出現した ($\text{PDI}_{\text{C12}/\text{C12 G1}}$)。また、 $\text{NDI}_{\text{C12}/\text{C12 G0}}$ は結晶化によりカラム構造を形成したものの、 π - π スタック間隔の周期性の観点からは $\text{NDI}_{\text{C12}/\text{TEG G0}}$ のほうがより構造秩序性の高い結果となった。これに対し、いずれの化合物群においても、C12/TEG の側鎖修飾パターンを有する化

化合物は、カラムナー相を発現し、 π - π スタック周期に対応する回折ピークを XRD で与えた。

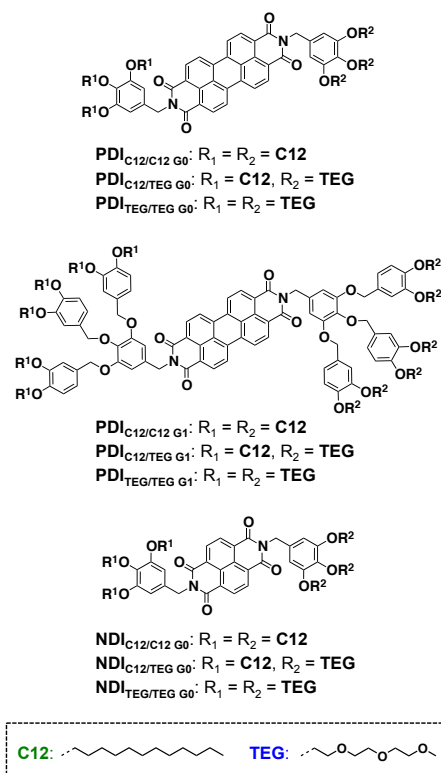


図3 本研究で用いた代表的な化合物の構造式。

表1 各化合物の相転移挙動の概要。G, Cr, Col_h, Col_r, Iso, Cub, X はそれぞれ液晶ガラス相、結晶相、ヘキサゴナルカラムナー相、レクタングュラーカラムナー相、等方性液体相、ミセルキュービク相、構造未知の中間相、をそれぞれ示す。*は π スタック周期構造がXRD測定で確認されたものを示す。

Entry	Phase	$T_i / ^\circ\text{C}$ ($\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$)	Phase
$\text{PDI}_{\text{C12/C12 G0}}$	G^*	$\xrightarrow{-25 (18.1)}$	Col_h^*
	Col_h^*	$\xrightarrow{-30 (-16.3)}$	Iso
$\text{PDI}_{\text{C12/TEG G0}}$	Cr^*	$\xrightarrow{23 (24.6)}$	Col_r^{**}
	Col_r^{**}	$\xrightarrow{113 (0.8)}$	Col_h^*
$\text{PDI}_{\text{TEG/TEG G0}}$	Cr^*	$\xrightarrow{59 (2.3)}$	Col_h^*
	Col_h^*	$\xrightarrow{171 (5.4)}$	Iso
$\text{PDI}_{\text{C12/C12 G1}}$	G^*	$\xrightarrow{2 (54.5)}$	Col_h^*
	Col_h^*	$\xrightarrow{135 (20.6)}$	Cub
$\text{PDI}_{\text{C12/TEG G1}}$	Cr^*	$\xrightarrow{0 (17.7)}$	Col_r^{**}
	Col_r^{**}	$\xrightarrow{150 (15.1)}$	X
$\text{PDI}_{\text{TEG/TEG G1}}$	Cr^*	$\xrightarrow{100 (14.0)}$	Iso
	Iso	$\xrightarrow{89 (-12.6)}$	
$\text{NDI}_{\text{C12/C12 G0}}$	Cr_1	$\xrightarrow{69 (60.9)}$	Cr_2
	Cr_2	$\xrightarrow{78 (8.1)}$	Col_r^b
$\text{NDI}_{\text{C12/TEG G0}}$	Cr_1^*	$\xrightarrow{40 (9.3)}$	Cr_2^*
	Cr_2^*	$\xrightarrow{68 (6.3)}$	Col_r^{**}
$\text{NDI}_{\text{TEG/TEG G0}}$	Cr_1^*	$\xrightarrow{34 (-7.9)}$	Cr_2^*
	Cr_2^*	$\xrightarrow{57 (-7.7)}$	Col_r^{**}
$\text{NDI}_{\text{TEG/TEG G0}}$	Iso		

これらの知見を統一的に解釈した結論は以

下ようになる。固い π 共役系分子骨格に柔軟な側鎖を連結したディスク状分子は様々な秩序構造を自己組織的に形成し得る(図4, 図5)。これらのどの集合構造が実際に形成されるかは、コアと側鎖の体積比が重要であり、合成する前に知ることは困難である。しかし、互いに混じり合わない側鎖を一分子内に非対称に導入する戦略を適用すると、それらの側鎖が接触する構造は不安定化し、最も接触を避けることができるカラムナー相が熱力学的安定相となる。この事実を定量的な形でどこまで一般化できるかについてはまだ定かではないが、しかし定性的にはある程度一般化することが可能であり、カラムナー相を優先的に発現するための新しい側鎖の分子設計戦略として確立された。

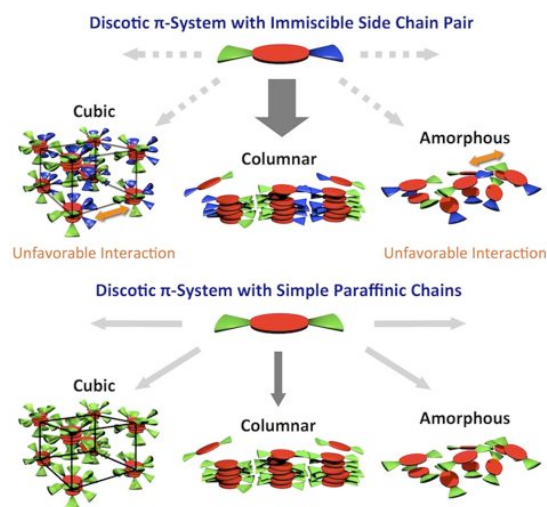


図4 混じり合わない側鎖の導入によってカラムナー相が優先的に形成されることを示した概念図(1)。

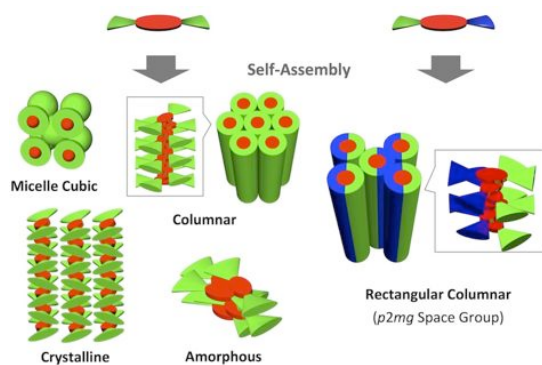


図5 混じり合わない側鎖の導入によってカラムナー相が優先的に形成されることを示した概念図(2)。

(2) カラム状および層状集積構造の構築

互いに混じり合わない側鎖としてドデシル鎖とセミフルオロアルキル鎖、もしくはトリエチレングリコール鎖とセミフルオロアルキル鎖を採用し、前項目の PDI_{G0} の分子設計を適用した化合物二種類についても同様の検討を行った。表2にはそれらの化合物の

相転移挙動を $\text{PDI}_{\text{C12/C12 G0}}$ と比較する形で記載してある。この結果、ドデシル鎖とセミフルオロアルキル鎖を3本ずつ導入したペリレンジイミド化合物である $\text{PDI}_{\text{F/C12}}$ は同様にレクタングュラーカラムナーを形成した。フルオロアルキル鎖部位の強い相互作用により、本化合物のカラムナー相は温度上昇に対して 240°C まで保持されることがわかり、非常に安定である。一方、トリエチレングリコール鎖とセミフルオロアルキル鎖を3本ずつ導入したペリレンジイミド化合物である $\text{PDI}_{\text{F/TEG}}$ は π スタック周期構造を有しているものの、そのベースとなる二次元構造はラメラ状であることがわかった (図6)。この原因として、親水鎖と疎水鎖の組み合わせである本化合物が最も側鎖同士の混和によるエンタルピー的な不安定化が大きいと、両側鎖が接近しない構造を形成した、ということが考えられる (図6b)。このように、互いに混和しにくい二種類の側鎖を導入するという概念は、分子集合体の構造を制御する上で興味深い設計であることが示された。

表2 各化合物の相転移挙動の概要。G, Cr, Col_h , IL, Col_r , Col_x はそれぞれ液晶ガラス相、結晶相、ヘキサゴナルカラムナー相、等方性液体相、レクタングュラーカラムナー相、ミセルキュービック相、構造不確定のカラムナー相、をそれぞれ示す。

Entry	Phase	$T_i / ^\circ\text{C}$ ($\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$)	Phase
$\text{PDI}_{\text{C12/C12}}$	G	$\xrightarrow{-26 (18.1)}$	Col_h
	Col_h	$\xleftarrow{223 (13.7)}$	IL
$\text{PDI}_{\text{F/F}}$	Cr_1	$\xrightarrow{243 (4.2)}$	Cr_2
	Cr_2	$\xleftarrow{242 (-3.3)}$	
$\text{PDI}_{\text{F/C12}}$	G	$\xrightarrow{18 (6.2)}$	Col_{11}
	Col_{11}	$\xleftarrow{92 (13.4)}$	Col_{12}
	Col_{12}	$\xleftarrow{114 (3.3)}$	IL
	G	$\xrightarrow{10 (-8.2)}$	Col_x
$\text{PDI}_{\text{F/TEG}}$	G	$\xrightarrow{56}$	Col_x
	Col_x	$\xleftarrow{211 (4.4)}$	IL
		$\xleftarrow{206 (-4.1)}$	

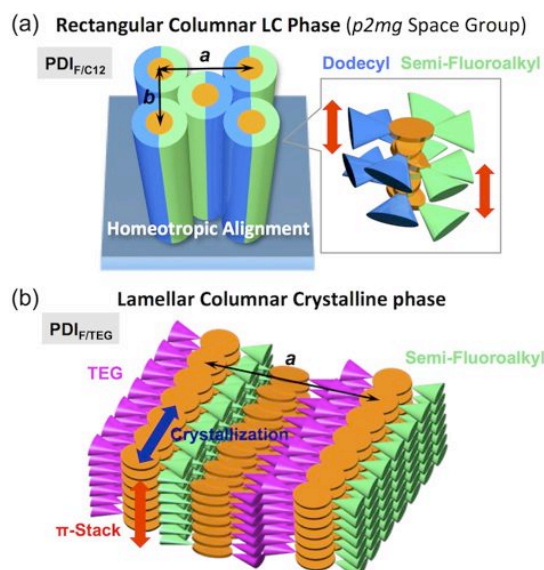


図6 混じり合わない側鎖の導入によってカ

ラムナー相が形成される $\text{PDI}_{\text{F/C12}}$ およびラメラ相が形成される $\text{PDI}_{\text{F/TEG}}$ の分子集合状態の概念図。

(3) 二種類のディスク状化合物の分離積層構造の構築

これまでの知見をさらに発展させる形として、二成分混合系への展開も行った。このような π 電子系ディスク状分子においては、二種類以上の化合物を混合したときに秩序構造の制御が極めて困難であるという弱点があった。高分子材料のマイクロ相分離構造は共有結合の効果により精密にナノ構造を制御することができているが、低分子系ではよりエントロピーに支配されたランダム性の高い複数種の分子骨格が混じり合ったカラム構造を形成することが多い。特に、AとBという分子骨格を有する二成分系材料においてAのカラムとBのカラムを共存させるような”分離積層型”ナノ構造の報告は稀であり、実現するための分子設計指針は未開拓であった。具体的には、(1)で用いた $\text{PDI}_{\text{C12/TEG G0}}$ を、分岐した疎水鎖で4個所が修飾されたフリーベースフタロシアニン (H_2Pc) と混合した。PDIとPcの組み合わせは電子アクセプターとドナーであり、これにより分離積層型カラム構造を構築することは、広いp/n型半導体界面と電荷輸送経路を有する光電変換材料への応用の観点から興味深い。

(1)で示した PDI_{G0} 群の化合物三種と H_2Pc とをそれぞれモル比 1:1 で混合したところ、まず $\text{PDI}_{\text{TEG/TEG G0/H}_2\text{Pc}}$ では光学顕微鏡観察のスケールで巨視的な相分離が観察された。これは、いわば水と油が混じり合わないことに対応した例である。一方、残りの二つの組み合わせについては混和性を示した。しかしこの両者の中には、決定的な違いが見出された。 $\text{PDI}_{\text{C12/C12 G0/H}_2\text{Pc}}$ ではXRD結果において、単一成分とは異なる位置にピークを与え、新しい Col_h 相が形成していることを示した。また、フィルム状態での吸収スペクトルでは、 H_2Pc が単一成分のときに見られるQ帯のブルーシフトが解離する方向にシフトしていた。一方、 $\text{PDI}_{\text{C12/TEG G0/H}_2\text{Pc}}$ では、 80°C 以下では単一成分同士のXRDパターンを重ね合わせとなるパターンを与え、吸収スペクトルでは、 H_2Pc のQ帯のブルーシフトが観測されたままであった。このことはすなわち、互いに混和しにくい二種類の側鎖の導入を施した化合物を用いた二成分系 ($\text{PDI}_{\text{C12/TEG G0/H}_2\text{Pc}$) では、自己認識型のカラム構造構築がなされていることを示唆している。このことも、疎水鎖と親水鎖が混和しないよう秩序構造を形成した結果であると解釈ができる (図7)。今後さらなる理解を深める上では、 $\text{PDI}_{\text{C12/TEG G0}}$ と H_2Pc の両液晶ドメインのサイズがどのくらいであるか、またその制御が可能であるか、といったことが課題になるものの、側鎖の自由な設計によって二成分系とい

うエントロピー的に制御の困難なものに対する構造制御のための新しいアプローチとして、本研究課題で実演された設計戦略が有効であることが示されたことは明らかである。

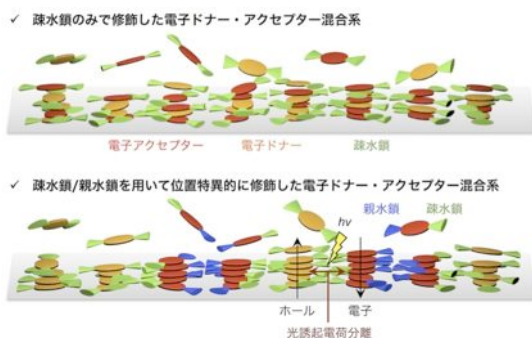


図7 疎水鎖/親水鎖を導入した化合物と疎水鎖のみを導入した化合物が自己認識的にカラム構造を形成することを示した概念図。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- (1) Tsuneaki Sakurai, Yusuke Tsutsui, Kenichi Kato, Masaki Takata, Shu Seki
“Preferential Formation of Columnar Mesophases via Peripheral Modification of Discotic π -Systems with Immiscible Side Chain Pairs”
Journal of Materials Chemistry C, **2016**, 4, 1490–1996.
DOI: 10.1039/C6TC00021E
- (2) Ryohei Yamakado, Tsuneaki Sakurai, Wakana Matsuda, Shu Seki, Nobuhiro Yasuda, Shigehisa Akine, Hiromitsu Maeda
“ π -Electronic Systems That Form Planar and Interlocked Anion Complexes and Their Ion-Pairing Assemblies”
Chemistry – A European Journal, **2016**, 22, 626–638.
- (3) Tsuneaki Sakurai, Yusuke Tsutsui, Wookjin Choi, Shu Seki
“Intrinsic Charge Carrier Mobilities at Insulator–Semiconductor Interfaces Probed by Microwave-Based Techniques: Studies with Liquid Crystalline Organic Semiconductors”
Chemistry Letters, **2015**, 44, 1401–1403.
DOI: 10.1246/cl.150593
- (4) Yusuke Tsutsui, Tsuneaki Sakurai, Kenichi Kato, Masaki Takata, Shu Seki
“Side Chain-Directed Assembly of Large Discotic π -Conjugated Molecules: Toward Tuning and Stabilization of Mesophases”
Journal of Photopolymer Science and

Technology, **2015**, 28, 583–587.

DOI: 10.2494/photopolymer.28.583

- (5) Hiromitsu Maeda, Kengo Chigusa, Ryohei Yamakado, Tsuneaki Sakurai, Shu Seki
“Carboxylate-Driven Supramolecular Assemblies of Protonated meso-Aryl-Substituted Dipyrrolylpyrazoles”
Chemistry – A European Journal, **2015**, 21, 9520–9527.
- (6) Satoru Yoneda, Tsuneaki Sakurai, Toru Nakayama, Kenichi Kato, Masaki Takata, Shu Seki
“Systematic Studies on Side-Chain Structures of Phthalocyaninato-Polysiloxanes: Polymerization and Self-Assembling Behaviors”
Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **2015**, 19, 160–170.
- (7) Ryo Sekiya, Yusuke Tsutsui, Wookjin Choi, Tsuneaki Sakurai, Shu Seki, Yuya Bando, Hiromitsu Maeda
“Ion-Based Assemblies of Planar Anion Complexes and Cationic Pt(II) Complexes”
Chemical Communications, **2014**, 50, 10615–10618.

[学会発表] (計8件)

- ① 筒井 祐介, 櫻井 庸明, 関 修平
“非混和性を駆動力とする π 電子系ディスコチック液晶の設計と機能”
第63回高分子討論会
2014年9月24日
長崎大学文教キャンパス
(口頭発表)
- ② 櫻井 庸明
“巨大 π 共役系分子の集積構造制御とその局所電荷輸送特性の計測”
 π 造形科学若手研究会
2014年11月22日
熱海紀州鉄道ホテル
(口頭発表, 招待講演)
- ③ 櫻井 庸明, 米田 聡, 筒井 祐介, 関 修平
“電子ドナー・アクセプター π 共役分子二成分系における分離積層ナノ構造の構築”
日本化学会第95春季年会
2015年3月29日
日本大学船橋キャンパス
(口頭発表)
- ④ Tsuneaki Sakurai, Yusuke Tsutsui, Kenichi Kato, Masaki Takata, Shu Seki
“Side Chain-Directed Assembly of Disc-Shaped Large π -Conjugated Molecules for Organic Semiconductors”
32th International Conference on Photopolymer Science and Technology
2015年6月26日
幕張メッセ
(口頭発表)

- ⑤ 櫻井 庸明, 米田 聡, 筒井 祐介, 関 修平
“電子ドナー・アクセプター分離積層構造を実現するディスコチック液晶材料の分子設計戦略”
2015年日本液晶学会討論会
2015年9月7日
東京工業大学すずかけ台キャンパス
(口頭発表)
- ⑥ 櫻井 庸明
“有機半導体のバルク・界面における非接触電荷輸送特性評価”
パイスター分子制御による未来型物質変換研究拠点 第一回若手シンポジウム
2016年12月12日
関西学院大学神戸三田キャンパス
(口頭発表, 招待講演)
- ⑦ Tsuneaki Sakurai, Yusuke Tsutsui, Satoru Yoneda, Shu Seki
“Nanosegregated assembly of electron donor-acceptor binary discotic mesogens for organic electronics”
Pacifichem 2015
2015年12月19日
ハワイコンベンションセンター
(口頭発表)
- ⑧ Tsuneaki Sakurai, Shu Seki
“Noncontact Evaluation of Carrier Transport Property for Designed π -Electronic Molecular Assembly”
The 9th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures
2016年2月25日
分子科学研究所 岡崎コンファレンスセンター
(口頭発表, 招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 庸明 (SAKURAI TSUNEAKI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50632907

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし