

# 2009A 萌芽的研究支援利用研究課題 研究報告書

課題番号: 2009A 1651

利用ビームライン: BL02B2

課題名: パイ共役分子からなる自己組織化ファイバーおよび液晶材料における集積構造の  
解明と外部電場による配向制御

櫻井庸明 (東京大学大学院工学系研究科博士課程1年)

## 研究概要

### (i) 完全縮環ポルフィリン液晶の構造解析

主たる担当者: 櫻井庸明 (東京大学大学院工学系研究科博士課程1年)

#### 【目的】

超疎水性側鎖を導入した完全縮環ポルフィリンにおける液晶挙動の解明

#### 【背景・意義・期待される成果】

申請者はこれまでに、従来の分子デザインでは組織化が困難であった完全縮環ポルフィリンに対し、親水・疎水性側鎖を左右非対称に導入することで (Fig.1: 化合物 1)、室温でカラムナー液晶相を発現させることに成功している (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13812-13813.)。マイクロ波過渡電導測定から、この物質は液晶状態において  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にもおよぶ高い電子移動度を有することを明らかとしている。

今回、側鎖の相分離を利用した分子設計がカラムナー液晶発現に有効であることを確立する目的で、親水鎖とも疎水鎖とも混じりあわないフッ素化アルキル鎖を導入した完全縮環ポルフィリンを新たに合成した (Fig.1: 化合物 2, 3)。この材料も室温で液晶を形成することを偏光顕微鏡観察および示差走査熱測定により既に明らかにしており、本研究課題において対応する液晶相の構造解析と温度変化による構造変化についての検討を行なう。

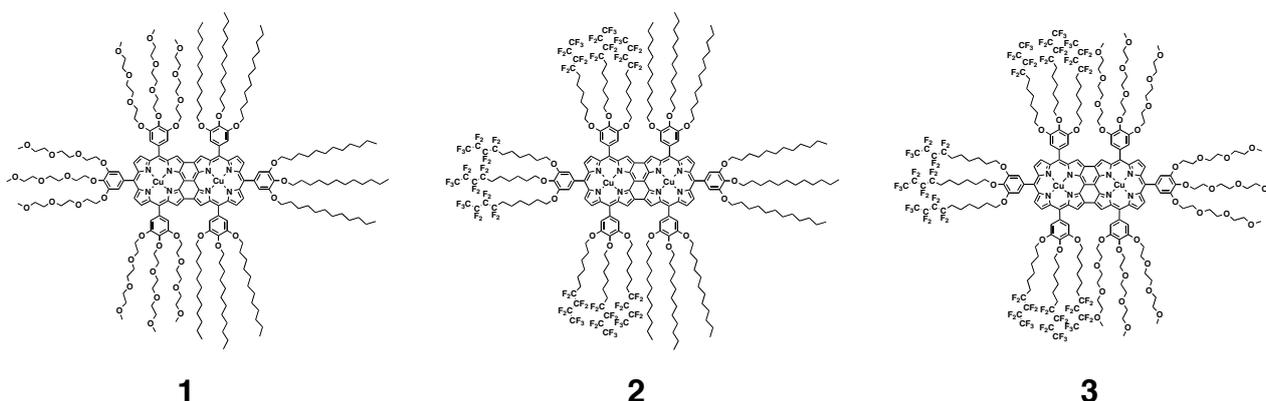


Fig. 1: Chemical Structure of Liquid Crystalline Fused Porphyrins used in this study

## 【実験・解析方法】

波長 1.08215 Å の X 線を用い、測定サンプルはガラス製キャピラリー（内径 0.5 mm）内に毛細管現象にて導入する。透過法により測定を行い、得られた回折像は大型デバイスカメラとイメージングプレートで記録する。イメージリーダーにより読み出しを行い、X 線の入射角度 vs 回折強度の 1 次元プロットを作成する。特徴的なピークを抽出し、格子構造の解析を行い、相構造の同定を行う。なお、温度設定は高温窒素吹き付け装置を用いる。

## 【結果および考察】

アルキル鎖およびフッ素化アルキル鎖を導入した化合物 **2** の室温における典型的な一次元プロット例が **Fig. 2** である。得られたピーク群より格子構造の帰属を行うと、レクタンギュラー相であることがわかり、過去の化合物 **1** と同一のパターンであることがわかった。すなわち、混ざり合わない 2 種類の側鎖を用いることで側鎖のナノ相分離が起こり、レクタンギュラーカラムナー相が発現するというメカニズムをより一般化させることができた。

また、化合物 **3** の室温における典型的な一次元プロット例が **Fig. 3** である。こちらはブロードなピークが存在し、完全な解釈は現段階で困難だが、(100)(200)(300)の回折ピークが確認でき、ラメラ構造の存在が判明した。いずれにせよ、混ざり合わない側鎖の導入という手法が構造制御に極めて有用であることが明らかとなった。

さらに、興味深いことに中心金属を Cu でなく Zn とした化合物 **2** の類似体 **2-Zn** は、Cu とは異なる回折パターンを示した (**Fig. 4**)。このパターンはオブリーク相と呼ばれる相である可能性が高く、金属錯体液晶において金属種が相構造に影響を与えるということがわかった。Zn 錯体のほうが Cu 錯体よりも有機半導体としての性能が高い（電荷移動度が高い）ことがその後の物性測定によって明らかになり、現在、相構造の違いに由来するものであるのか他の金属も含めて調査中であり、新たな研究テーマを開拓する重要な知見を今回の測定で得ることができた。

現在、上記の内容を含む研究結果は論文投稿準備中である (T. Sakurai *et al.* in preparation.)。

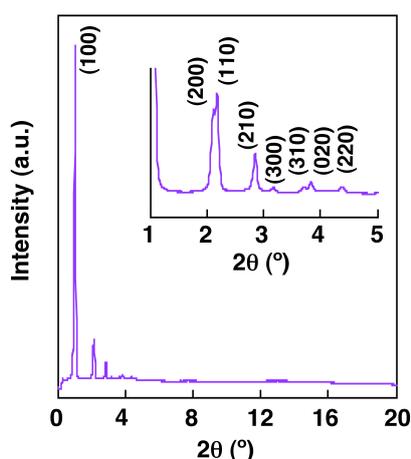


Fig. 2: XRD Profile of **2**.

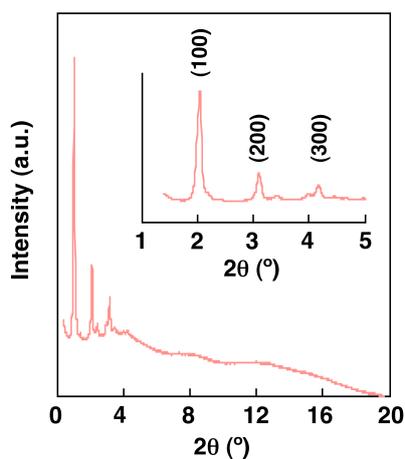


Fig. 3: XRD Profile of **3**.

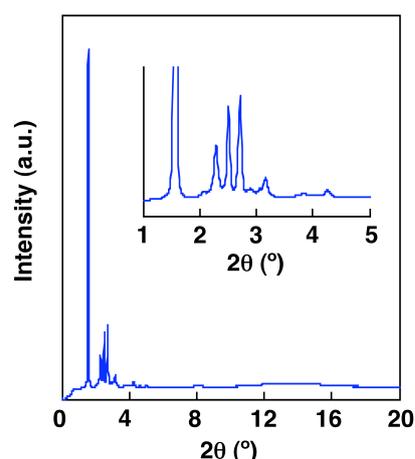


Fig. 4: XRD Profile of **2-Zn**.

## (ii) ディスコティック液晶の外場による配向制御

主たる担当者: 宮島大吾 (共同研究者, 東京大学大学院工学系研究科修士課程 2 年)

### 【目的】

ディスコティック液晶の外部電場による配向変化の追跡

### 【背景・意義・期待される成果】

申請者らは、これまで困難とされてきたディスコティックカラムナー液晶の外部電場による配向制御に成功している (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 44-45.)。カラムナー液晶は一般に固く、外場によって配向制御するのは容易ではない。特に分子間の $\pi-\pi$ 相互作用が大きなディスク状分子では、これまで電場によって配向制御に成功した例は無かった。申請者らは双極子モーメントが大きく、外部電場に応答しやすいアミド基をお椀型分子であるコラニュレンのコア周辺に導入することにより、交流電場によるカラムナー液晶の配向制御に初めて成功した。興味深いことに、同様の分子デザインを施すことで、平板状分子であるトリフェニレン誘導体も電場によって配向制御できることを見出した。この電場による分子のダイナミクスをより詳細に解明することにより、ディスコティック液晶を電場で配向させる一般的な方法論を提案できる可能性がある。本研究課題では、これまで行ってきた偏光顕微鏡による配向状態の観察に加え、X線回折法を用いることにより外部電場によるディスコティック液晶の配向変化を詳細に追跡する。

### 【実験解析方法】

・レイアウト:

BL02B2 に常設されている大型デバイセラーカメラに窒素吹き付け型低温装置を組み合わせた、標準的なセットアップで使用した。

・測定法:

液晶試料もしくは粉末試料をガラス製のキャピラリーに封入して、透過法により測定した。液晶試料をセルにはさみ、電場を印加して透過法により測定した。

・検出器:

BL02B2 常設である、2次元検出器イメージングプレートとオフライン式リーダーを使用した。

セルを用いたサンプルはイメージングプレートを用いて2次元回折像を得た。

・試料:

種々のディスコティックカラムナー液晶

(1) キャピラリーに毛管現象を利用して導入したもの。

(2) ITO を蒸着した厚さ 80  $\mu\text{m}$  程のガラスからなるセル厚 25  $\mu\text{m}$  程のセルに毛管現象を利用して注入した。そこに電場を印加し、配向が制御されたことを確認した後に測定を行った。

### 【結果】

これまでトリフェニレン、コラニュレンといった $\pi$ 共役系ディスコティック分子に、アミド基を有した特別な側鎖を導入することによって、ディスコティックカラムナー液晶の電場による配向制御に初めて成功している (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 44-45.)。今回

その分子デザインの一般性を確かめるべく、新たにテトラチアフルバレン、オリゴチオフェン、ヘキサフェニルベンゼンといった $\pi$ 共役系ディスコティックカラムナー液晶に対して、同様の側鎖を導入することによって電場による配向制御を試みたところ、期待通り成功した。今回の SPring8 における測定まで、これらの液晶がどのような構造を取っているか明らかになっていなかったが、今回の測定によってそれらが全てヘキサゴナルカラムナー構造を形成していることが明らかとなった。電場に配向制御におけるカラム構造の配向制御において、ヘキサゴナル構造が重要であるという知見が得られた。また上記の化合物に対して、側鎖の構造をマイナーチェンジした化合物を種々合成し、その電場印加時における効果を確認した所、電場によって配向する液晶は、全てヘキサゴナルカラムナー構造を取っており、改めてヘキサゴナル構造の重要性を確認した。

また電場印加による配向制御後の試料に対して、カラム軸に垂直方向から X 線を入射して得た 2 次元回折像では、2 次元的な秩序は確認されなかった。このことは、電場による配向制御は大きなドメインが配向している訳ではなく、小さなドメインが配向していることを示唆している。

### 【考察】

今回の SPring8 における測定をもって、 $\pi$  共役系ディスコティックカラムナー液晶を電場によって配向制御するためには、アミドのような電場に応答する官能基を側鎖に導入すること、またヘキサゴナルカラムナー構造を形成させることが重要であることが分かった。

上記の内容は論文投稿準備中である (D. Miyajima *et al.* in preparation)。

### (iii) ポルフィリン-フラレンダイアッドからなる自己集積ファイバーの構造解析

主たる担当者: 樋爪友美 (共同研究者, 東京大学大学院工学系研究科修士課程2年)

#### **【目的】**

ポイントキラリティーを導入した光導電性ナノファイバーにおける分子集積構造の解明

#### **【背景・意義・期待される成果】**

申請者らは、ポルフィリン-フラレン連結分子からなる光導電性ナノファイバーにおいて、連結部位のキラリティーを制御することで、異なる集合体を選択的に形成させることに成功している。特筆すべきは、片方の光学異性体から自己組織化させたナノファイバーにおいては、電子供与体であるポルフィリンと電子受容体であるフラレンが分離積層構造をとる点であり、その結果  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  オーダーという高い電子移動度を示すことが飛行時間 (TOF) 法による測定から明らかとなっている。このような分子レベルのキラリティー制御が、分子の集積構造の違いを生み、光電子機能にとって重要な電子供与体と受容体の分離積層構造を形成できる点は、超分子を用いた物性応用の観点から非常に興味深い。本研究課題においては、作製した光電導性ファイバーにおける詳細な分子配列構造を解明する目的で、高輝度X線による回折実験を行う。

#### **【実験・解析方法】**

光学活性体とラセミ体の両測定サンプル (粉末状) とともに、ガラス製キャピラリー (内径 0.7 mm) 内に導入する。その他の操作は研究題目(i)に準ずる。

#### **【結果および考察】**

得られた一次元回折パターンは光学活性体とラセミ体で顕著な差は得られなかった。このことは、集合化後のサンプルが極めてソフトな材料であるため強い反射が得られなかったことと相関があると考えている。

サンプルの集合化等のプロセスに改善点はあるかもしれないが、今回は特にそれを追跡する時間がなかった。

なお、三項目全てに関して、考察内容はオンライン利用報告書に記述されていないものも含むが、その理由としては、その後の解析や比較対照実験の結果新たな知見が得られ、さらなる解釈が加わったためである。