

# ペリレンビスイミドからなる半導体性ナノファイバーの分子配列の X線構造解析

## X-ray Structural Analysis of Packing Structure in Semiconductive Nanofibers Consisting of Perylene Bisimides

矢貝史樹、村山美乃、関朋宏

Shiki Yagai, Tomohiro Seki, Haruno Murayama

千葉大学大学院工学研究科、中央大学理工学部

Graduate School of Engineering, Chiba University and Faculty of Science and Engineering, Chuo University

n型半導体であるペリレンビスイミドに多重水素結合部を修飾した分子が形成する超分子ナノファイバーおよび超分子フィルム中におけるペリレンビスイミド色素分子の充填構造を、X線回折により検討した。これらの材料は、時間分解マイクロ波伝導度測定により、高い電子輸送特性を有することがすでに明らかになっており、内部構造（ペリレンビスイミド分子の配列様式）を解明することによって、高い電子輸送能を示すペリレンビスイミドの積層様式を提示することができる。

Molecular packing structures in supramolecular nanofibers and films self-organized from n-type semiconductive perylene bisimides possessing multiple hydrogen-bonding sites were investigated by using X-ray diffraction techniques. These materials have been shown to have high electron mobilities by flash-photolysis time-resolved microwave conductivity measurements and the elucidation of their packing structures may provide useful insight into the structure-function relationship for the organic softmaterials.

キーワード : Perylene bisimide, Nanofibers, Supramolecular Chemistry, Organic semiconductor, Self-Assembly

**背景と目的 :** ペリレンビスイミド (PBI) は、n型の半導体特性を示す機能性色素であり、ポルフィリンと並んで活発に研究が繰り返られている色素の一つである。<sup>1</sup> 近年では自己組織化の観点から PBI ベースの新しい材料を作ろうとする研究が盛んになりつつある。本研究グループでは、様々な機能性色素の分子配向を多重水素結合により制御し、種々のソフトマテリアルへと展開する研究を推進している。<sup>2</sup> 最近、PBI にメラミン多重水素結合部を修飾した分子とシアヌル酸誘導体との共会合により、高度に秩序だった分子配向を持つ超分子ナノファイバー<sup>3</sup> および超分子フィルムが得られることをみいだした。これらのソフトマテリアルは、時

間分解マイクロ波伝導度測定により、高い電子輸送特性を有することがすでに明らかになっている。ゆえにこれらのソフトマテリアルは、ナノテクノロジーの中でも分子の自己組織化を利用したボトムアップ法により、極めて高機能な材料の創製が可能であることを示しており、その内部で分子がどのように配列をしているかに興味を持たれる。そこで本研究では、これら材料の内部構造（ペリレンビスイミド分子の配列様式）を解明することを目的とした。

**実験 :** ビームライン BL13XU にて、PBI 超分子ナノファイバーおよび超分子フィルムをガラス基板上にのせ、斜入射 X 線回折測定を行っ

た。

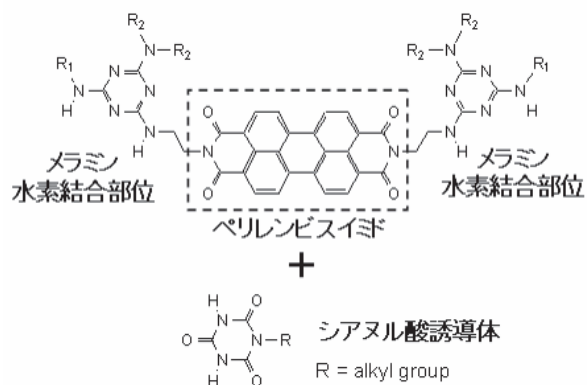


Fig. 1. Structures of melamine-appended perylene bisimide and cyanurate derivative.

**結果と考察：** 超分子ナノファイバーにおいては、サンプルの異方測定を主な目的とするため、ファイバーの束（バンドル）が揃った部分にX線を照射する必要があった。そのため、照射位置が非常に限られ、照射点の割り出しに多くの時間を要した。仰角を $0^\circ$ としてX線を照射し、X線強度が半減する点をモニターすることによって照射位置の特定を行った。しかしながら、ナノファイバーのサイズが微小なため（長さ： $100\mu\text{m}$ 、幅 $20\mu\text{m}$ ）、照射点を割り出すことはできず、マシンタイム内に有用なデータを得ることができなかった。

一方、超分子フィルムに関しては、サンプルをガラス基板全体に塗布することができるため、照射位置の割り出しに時間を割く必要がなかった。このサンプルに関しては、従来の粉末X線装置では、おそらくX線強度が弱いために全く回折が観測されていなかった。しかしながら、今回の測定により、明瞭な回折を観測することができた。偏光顕微鏡観察においてフィルムはカラム構造に特徴的なファン状のテクスチャーを示すことがすでに明らかになっている。したがって今回得られた結果より、ペリレ

ンビスイミド分子がカラム間隔 $30.3\text{\AA}$ の二次元カラム状構造をとっていることが明らかになった。

**期待させることおよび今後の課題：** ナノファイバーに関しては、細いナノファイバーの配向をそろえたまま、いかにバンドル化させるかが今後の研究課題である。一方フィルムに関しては、充填構造はカラムナー構造であることが分かったため、今後電界効果トランジスターなどへと展開していく予定である。

参考文献：

1. F. Würthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564.
2. a) S. Yagai, T. Kinoshita, M. Higashi, K. Kishikawa, T. Nakanishi, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13277; b) S. Yagai, S. Mahesh, Y. Kikkawa, K. Unoike, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4691; c) S. Yagai, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3367; d) S. Yagai, S. Kubota, H. Saito, K. Unoike, T. Karatsua, A. Kitamura, A. Ajayaghosh, M. Kaneshato, Y. Kikkawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5408; e) S. Yagai, T. Kinoshita, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Honsho, S. Seki, *Chem. Eur. J.* **2009**.
3. S. Yagai, T. Seki, H. Murayama, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Honsho, S. Seki, *submitted*.