

研究課題別評価書

1. 研究課題名

超分子色素モジュールによる高機能光学材料の創製

2. 氏名

矢貝史樹

3. 研究のねらい

高度に組織化された色素集合体は、光合成をはじめとする生体機能の根幹を担うだけでなく、ボトムアップの手法による成型・加工が可能なフレキシブル有機光電材料として注目を集めている。色素の有する光学的・電子的特性は、その集積構造に大きく左右される。例えば光合成集光器官などでは、色素の空間的配置がタンパク質によって固定化され、ユニークな集積構造をとることによって、効率的な光捕集やエネルギー・電子の伝達が行われている。人工的に高度に組織化された色素集積体を創製することができれば、常識を超えた機能や予想をはるかに凌ぐ性能を持った高機能有機材料を創出できると考えられる。本研究課題では、高い指向性を有する多重水素結合素子を用いて色素をナノレベルでグループ化してから組織化するというアプローチ、すなわち、“超分子色素モジュール”を形成させてから組織化することにより、種々の機能性色素を多様な集積構造へと導き、高機能かつユニークな色素材料の創製を目指した。

4. 研究成果

本研究では、メロシアニン、ペリレンビスイミド、 π 共役オリゴマーなどの機能性分子にメラミン、バルビツール酸、シアヌル酸(図1)などの多重水素結合部位を導入し、多重水素結合による自己集積の制御を試みた。以下で、機能性分子ごとに得られた成果を説明する。

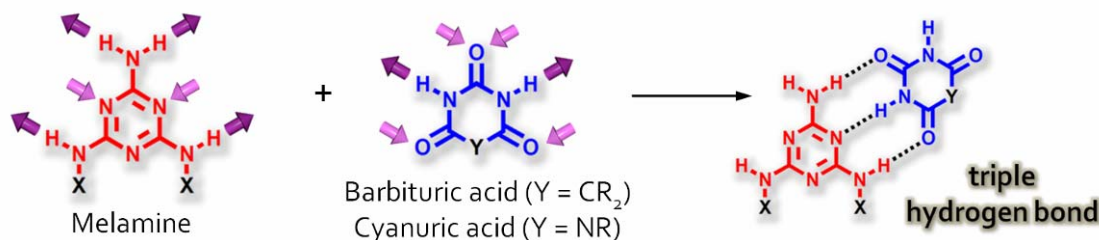


図1. メラミンとバルビツール酸およびシアヌル酸との相補的水素結合様式

1) メロシアニン

非線形光学材料として有用なメロシアニンをターゲットにし、超分子色素モジュール法を用いた材料形態の多様化を試みた。バルビツール酸を水素結合部位として有するメロシアニンの構造は変えず、混合するビスメラミン(BM)水素結合素子の連結鎖長を変化させた。すると、水素結合を介して1+1会合体、伸長した超分子ポリマー、折りたたまれた超分子ポリマーなど、種々の超分子色素モジュールが形成され、これらが階層的に集積することにより、ゲル、液晶、ナノファイバーなどの多様な色素材料が形成された(図2)。さらに、超分子色素モジュールの概念からは外れるが、コレステロールを会合補助基として導入し、溶媒の極性によりメロシアニンの積層構造を変化させ、蛍光色を大きく変化させることにも成功した。

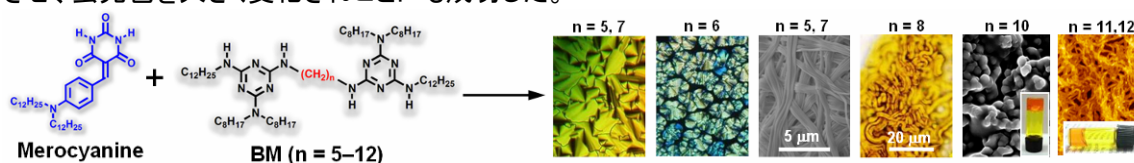


図2. BM を用いたメロシアニン色素の材料形態の多様化

2) ペリレンビスイミド

優れた n 型半導体特性を示すことで活発に研究されているペリレンビスイミドに対しても、超分子色素モジュール法を適用した。分子デザインとして、ペリレンビスイミドのイミド基にアルキル連結鎖を介してメラミン水素結合部位を導入した。シアヌル酸誘導体と混合すると、連結鎖長に応じて超分子色素モジュールが形成され、会合に用いる溶媒や混合比を変えることで、様々なナノ構造を有するゲルやナノファイバーを得ることができた(図3a)。いくつかの材料は、FP-TRMC (flash-photolysis microwave conductivity、同研究領域の関修平研究者との共同研究)測定によって、高い電子輸送特性を有することも明らかになっており、太陽電池などへの応用が期待される。さらに、超分子色素モジュールの安定性を比較するために調製した参照化合物が、シアヌル酸との会合により、ペリレンビスイミドにおいては珍しい J 会合体(色素が head-to-tail 型に積層)を形成することも見出した。この J 会合体は、温度によって H 会合体(色素が face-to-face 型に積層)状態を相互に変換できるという特徴を持つ(図3b)。温度による積層構造の変化は固体状態でも起こり、刺激に応答する色素材料としての展開が期待される。

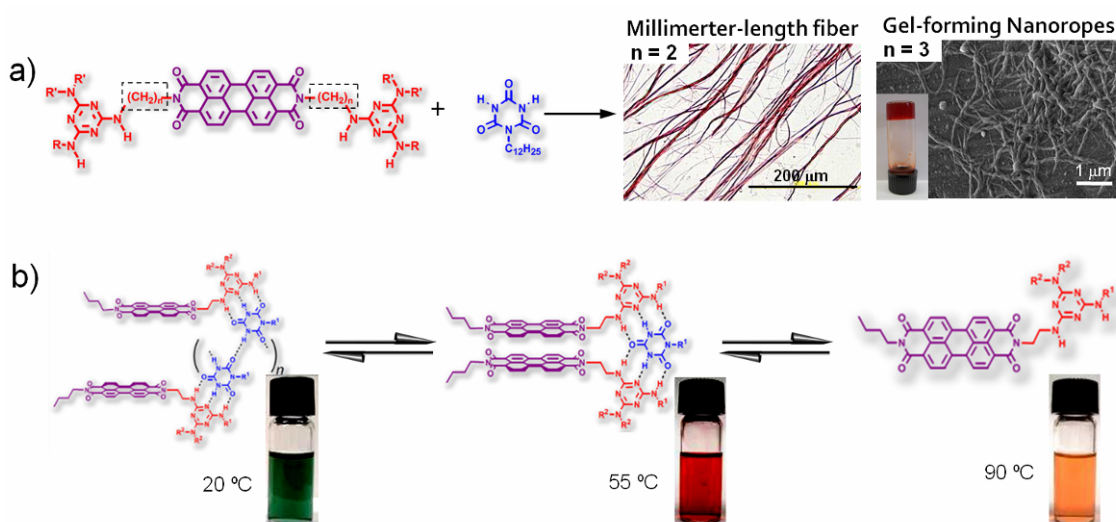


図3. メラミンで修飾されたペリレンビスイミドとシアヌル酸誘導体との会合

3) π 共役オリゴマー

ペリレンビスイミドとは対照的に p 型の半導体特性を示すオリゴ-(p -フェニレンビニレン)(OPV) やオリゴチオフェン(OT) π 共役オリゴマーに対しては、メロシアンと同様、バルビツール酸水素結合部位を導入して BM と混合するという手法を考えた。興味深いことに、バルビツール酸を導入した OPV 分子は、低極性有機溶媒中で自己集合し、溶液濃度に応じてナノリング、ナノテープ、ナノコイルなどの湾曲した平坦なテープ構造に由来するナノ構造を形成した(図4)。これらのナノ構造体は溶液濃度を変化させると、可逆的に相互変換が可能であるという興味深い挙動を示した。また、アルキル側鎖の種類を変化させることにより、ナノ構造の選択的な形成が可能になりつつある。

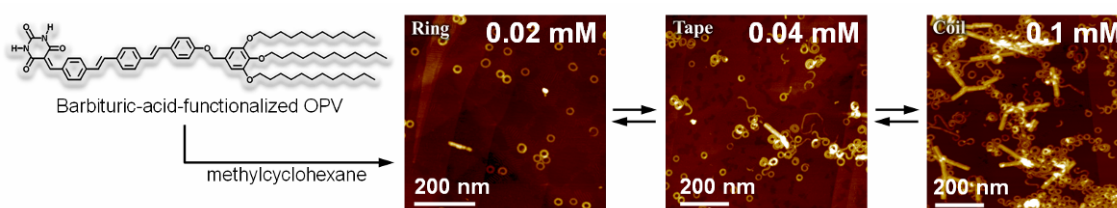


図4. バルビツール酸を有する OPV 分子の形成するナノ構造

一方、 π 共役部位を OT に変えると、湾曲した構造は形成されず、直線的な円筒状ナノ構造のみが得られた(図5)。このナノロッドは高いホール輸送能を有することが FP-TRMC 測定より明らかになり、太陽電池材料などへの応用が期待される。バルビツール酸を有する OPV も OT も共に粉末 X 線回折によって分子がカラム状に集積していることが示されたこと。よって、バルビツール酸部位が水素結合により環状のオリゴマーを形成し、これが階層的にスタッキングすることによって図 4 や図 5 で示したナノ構造を形成すると考えられる。

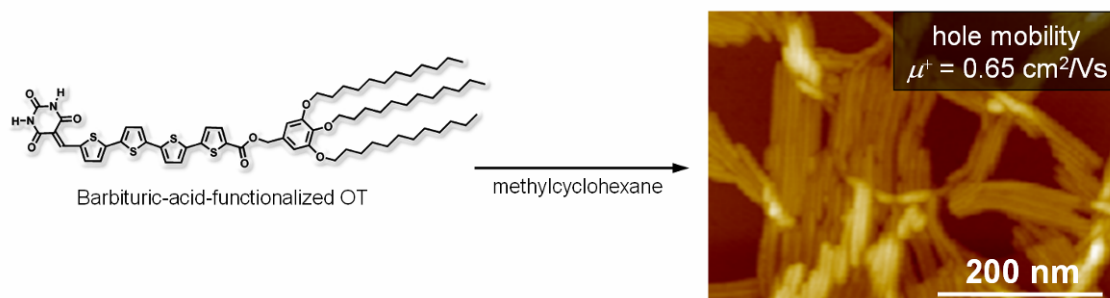


図5. バルビツール酸を有する OT 分子の形成するナノ構造

バルビツール酸を有する OPV や OT 分子をいくつかの BM と会合させると、相補的水素結合の形成によるナノ構造の劇的な変化が観測された。しかしながら、これらの共会合体を溶液中で長期間保存すると、メラミンの塩基性によってバルビツール酸部位が加水分解されてしまうことが明らかになった。これに関しては、すでに対応策が練られている。

また、水素結合部位としてメラミンやウレアを OPV に導入した分子も合成した。メラミンを有する OPV 分子は、相補的水素結合素子であるシアヌル酸の水素結合サイトの数を変化させることにより 1/2/3 量体を作り分けることに成功し、それによって蛍光波長を制御することができた(図6 a)。また、メラミン含有 OPV を二量化した分子では、ゲスト分子の添加や排除によってゲル化能を可逆的に制御することに成功した(図6b)。また、ウレアを有する OPV 分子に対しては、溶媒や濃度を変化させることで、分子レベルから材料レベルに及ぶ階層的な集積構造の制御に成功した。

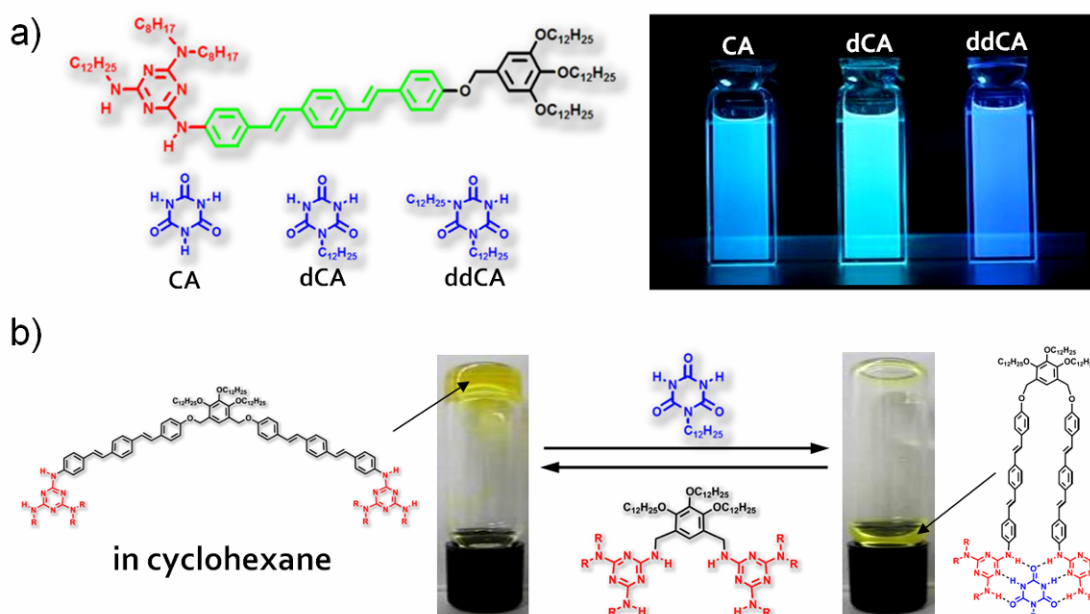


図6. シアヌル酸誘導体によって変化するメラミンを有する OPV 分子の a) 発光挙動と b) ゲル化挙動

5. 自己評価

本研究の目標は、機能性色素を多重水素結合で修飾し、超分子モジュール化することによって、i) 多様な集積構造およびナノ～マイクロスケールの新奇な構造体を作ること、ii) それらの光学的・電子的特性を精査し、ユニークな物性を創出することである。i) に関しては、当初の予想をはるかに凌ぐ多様な集積構造やナノ構造の構築が実現できたと考えている。その主な理由は、多重水素結合素子が示す予想外の会合挙動を見過ごすことなく詳細に検討したことによって、その結果をもとに新たな分子設計や研究方針を打ち立てることができたからと言える。例えば、研究成果の3)で述べたバルビツール酸単独による自己集合がこれにあたる。この発見により、新たに4つの研究テーマが生まれている。ii) に関しては、いくつかの色素については、その色素の新しい局面といえる光学特性を引き出すことができた。例えば、研究成果の2)で述べたペリレンビスイミドからなる刺激応答性 J 会合体がこれにあたる。しかしながら、多く色素集積体に関しては構造に関する調査で多くの時間を要し、その機能特性について未だ検討できていない。今後の研究課題である。

6. 研究総括の見解

高度に組織化された色素集合体は、有機光・電子機能材料として着目されてはいたが、集合体形成の手法の体系化が未成熟であり、高純度の試料の大量調製が困難であるなどの未解決課題が累積していて、実践的な材料とはなり難いというのが実状であった。矢貝研究者は多重水素結合を用いて色素をナノレベルでグループ化して組織化するという超分子モジュール化の手法を提案し、これによりメロシアン、ペリレンビスイミド、 π 共役オリゴマー等の汎用性の高い光・電子機能ユニットを用いて高度に組織化された分子集合体を形成させる手法を開発した。そして研究開始時の予想を遙かに凌ぐ多様な階層性を持つ新規の分子集合体の形成に成功した。更に、組織化のメカニズムを分子レベルで理解することを通して、光・電子機能材料として必要な分子組織体を創製するための基本戦略の構築へと近づきつつあることは大きな成果である。

今後、これまでに創出した多様な分子組織体を用いて、実際に光電変換デバイスや発光デバイス等を作製し、その光・電子機能材料としての機能の評価を通して多重水素結合を用いた超分子モジュール化の分子設計戦略の有用性が検証されることを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. Interconvertible Oligothiophene Nanorods and Nanotapes with High Charge Carrier Mobilities
Shiki Yagai, Tetsuro Kinoshita, Yoshihiro Kikkawa, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihito Honsho, Shu Seki, *Chem. Eur. J.* **15**, 9320–9324 (2009).
2. Reversible Transformation between Rings and Coils in a Dynamic Hydrogen-Bonded Self-assembly
Shiki Yagai, Shun Kubota, Hikaru Saito, Kanako Unoike, Takashi Karatsua, Akihide Kitamura, A. Ajayaghosh, M. Kanesato, Yoshihiro Kikkawa, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5408–5410 (2009).
3. Transformation from H- to J-aggregated Perylene Bisimide Dyes by Complexation with Cyanurates
Shiki Yagai, Tomohiro Seki, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Frank Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3367–3371 (2008).
4. Diversification of Self-Organized Architectures in Supramolecular Dye Assemblies
Shiki Yagai, Tetsuro Kinoshita, Masatsugu Higashi, Keiki Kishikawa, Takashi Nakanishi, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13277–13287 (2007).

5. Gelation-Assisted Control over Excitonic Interaction in Merocyanine Supramolecular Assemblies
Shiki Yagai, Manabu Ishii, Takashi Karatsu, Akihito Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8005–8009 (2007).

②特許

研究期間累積件数: 1件

発明者: 矢貝史樹、関朋宏

発明の名称: 有機色素及び有機半導体エレクトロニクス素子

出願人: 国立大学法人 千葉大学

出願日: 平成 20 年 2 月 6 日

③受賞

1. 関 朋宏、2008 年光化学討論会 最優秀学生発表賞、「水素結合性ペリレンビスイミド色素の多様な超分子集合形態と制御された色素配向」、1P12
2. 田澤 強、第 3 回関東支部大会(2009) 優秀ポスター賞、「シアヌル酸誘導体によるオリゴフェニレンビニレン二量体の会合制御」、P3-035
3. 斎藤 光、日本化学会 第 3 回関東支部大会(2009) 優秀ポスター賞、「 π 共役分子によるナノリングとナノコイルの形成」、P3-038
4. 矢貝史樹、2009 年度光化学協会 奨励賞、「多重水素結合によって制御された超分子色素集合体の光機能」

④著書

1. 水素結合によるペリレンビスイミド色素集積体の光学特性とナノ構造の制御
矢貝史樹、光化学、39、27–31 (2008).
2. 非共有結合によるポリマー化を利用した機能性色素の自己組織化
矢貝史樹、関朋宏、表面、46、457–468 (2008).
3. 水素結合によって形成される超分子ポリマー
矢貝史樹、オレオサイエンス、9、3–11 (2008).
4. 相補的多重水素結合型超分子ポリマー
矢貝史樹、超分子サイエンス & テクノロジー (監: 国武豊喜修)、エヌ・ティー・エス、262–272 (2009).
5. 多重水素結合によって制御された機能性色素の自己集合
矢貝史樹、有機合成化学協会誌、67、1231–1239 (2009).