

メチルエステル置換した非中心対称性アヌレンによる 結晶性ナノファイバーの構築

Construction of Crystalline Nanofibers Based on Noncentrosymmetric Annulenes Possessing Methyl Ester Groups

阪大院工 °久木 一郎, 重光 孟, 藤内 謙光, 宮田 幹二

Osaka Univ., °Ichiro Hisaki, Hajime Shigemitsu, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata

E-mail: hisaki@mls.eng.osaka-u.ac.jp

一次元状に π 共役分子が積層した分子集合体は、凝集誘起発光、光捕集、電荷輸送などの機能を発現する可能性があり、分子構造、超分子構造、およびモルフォロジーの設計・制御について活発な研究が行われている。

一次元状の超分子集合体の電荷移動度は分子集合の結晶性にも依存することが知られている。しかし、従来の一般的な超分子ナノファイバーは、長鎖アルキル基などの柔軟な置換基を導入した π 共役分子の層分離を利用して構築されており、結晶性が低いものがほとんどであった。一方、本研究では、我々が提案している分子設計—メチルエステル置換による π 共役分子の非中心対称化—に基づいて、ベンゼンをアセチレンで拡張した共役環状分子 **D12**、**T14**、**T12** を合成し、それらの高結晶性の超分子ナノファイバーを構築した。本発表では、超分子構造体のモルフォロジー、結晶性、および電荷輸送能等の物性について報告する。

D12、**T14**、**T12** を 1, 2-ジクロロエタン中で加熱し、完全に溶解させた後、室温もしくは -19°C で冷却することによってゲル状の物質を得た。得られたゲル状の物質を乾燥させたものを走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。その結果、すべての系において数十～数百 nm の幅をもつ高いアスペクト比のナノファイバーが形成しているこ

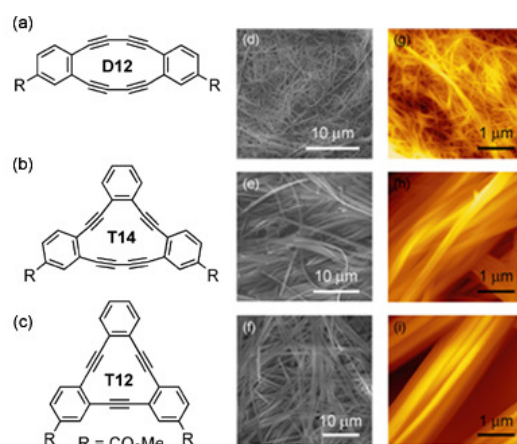


Figure 1. Pi-conjugated cyclic systems **D12**(a), **T14**(b) and **T12**(c) and SEM (d, e, f) and AFM (g, h, i) images of the corresponding air-dry gels.

とが明らかとなった (Fig. 1d-i)。また、それらの粉末 X 線回折(PXRD)は明確で鋭いピークパターンを与え、高い結晶性のナノファイバーであることが分かった。**T14** ファイバーの結晶構造は単結晶 X 線構造解析によって決定した。**D12** と **T12** においては、計算化学的手法により発生させた仮想の結晶構造との PXRD パターンの類似性からその結晶構造を推定した。いずれの場合も、分子が同方向に積層した一次元積層構造をモチーフにもつことが明らかとなった。さらに、それぞれのファイバーの電荷輸送挙動を調べるために TRMC 測定を行ったところ、**D12** ファイバーが特異的に高い電荷輸送能 ($\Sigma\mu = 0.61 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) を示すことを見出した。