

整理番号	2023-J-037	報告者氏名	高井 淳朗
------	------------	-------	-------

研究課題名 近赤外吸収と有機半導体特性を示す π 電子系分子薄膜デバイスの開発

<代表研究者> 機関名：物質・材料研究機構 職名：主任研究員 氏名：高井 淳朗

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、電子受容性 π 共役分子の固液界面での還元反応により、近赤外光を吸収・発光する簡便な有機薄膜材料の作製法の確立に取り組んだ。実験を進める中で、ある種の電子受容性 π 共役分子を固液界面において還元反応を行うと、**cm**スケールのリズム運動性を発現するユニークな現象を偶然、発見した。そこで、有機半導体や可視～近赤外領域で吸収および発光する色素として知られているペリレンジイミド誘導体(PDI)に焦点を当て、固液界面での還元反応によるエネルギー変換材料の創成を目的として研究を行った。

還元剤として知られるナトリウムジサルファイト($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)を含む pH 9.4 \pm 0.2 のバッファー(CHES)水溶液表面に中性のPDI固体ディスクを置くと、PDIが還元され、水溶性で界面活性を示すPDIジアニオン種が形成された。これがディスク近傍に表面張力勾配を誘起し、Marangoni流と呼ばれる対流による自己駆動性を引き起こす。種々の検討の結果、還元剤濃度やPDIのイミド側鎖の構造を変えてPDI²⁻の生成速度やディスク近傍の水溶液の表面張力を調整することにより、**cm**スケールの巨視的な自己駆動性を自在に引き出せることがわかった。さらに、固液界面におけるPDIの分子配向をアニーリング処理によって揃えると、自己駆動性が大きく変化することもわかった。これらの結果は、近赤外光や化学エネルギーを高効率で運動エネルギーや電気エネルギーへと変換する自律駆動型の機能材料が創成可能であることを示唆している。以上の成果を論文にまとめ発表した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202410671, [https://doi.org/ 10.1002/anie.202410671](https://doi.org/10.1002/anie.202410671), Open Access)。

今後は、 π 電子系分子のもつ固有の光・電子機能と自己駆動性を組み合わせた、新たな材料開発を目指す。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

■ 口頭発表

L. R. Holstein; N. J. Suematsu; M. Takeuchi; A. Takai

“Oscillatory Self-Propelled Motion Induced by the Reduction of Perylenediimides”

第 75 回コロイドおよび界面化学討論会（2024 年 9 月：東北大 川内キャンパス）

A. Takai

“Spatiotemporal Dynamics of Supramolecular Polymers Incorporating Click Reactivity”

Catalysis and Sensing 2024（2024 年 4 月：物質・材料研究機構 並木地区）

高井 淳朗

“ π 電子系分子アクティブマターの系統的探索”

第 33 回 非線形反応と協同現象研究会（2023 年 12 月：東京理科大 葛飾キャンパス）

■ ポスター発表

A. Takai; L. R. Holstein; N. J. Suematsu

“マランゴニ流による自己駆動システムの分子化学的設計”

第 34 回 非線形反応と協同現象研究会（2024 年 11 月：神戸大 鶴甲第 2 キャンパス）

L. R. Holstein; N. J. Suematsu; M. Takeuchi; A. Takai

“Molecularly Designed Self-Propelled Motion of Perylenediimide Dianions”

ICMMA 2024（2024 年 9 月：明治大 中野キャンパス）

ポスター賞受賞 (<https://cmma.mims.meiji.ac.jp/eng/events/ICMMA2024/index.html>)

A. Takai; L. R. Holstein

“Design of Marangoni surfers in rhythmic motion based on π -systems”

Gordon Research Conference –Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems–
（2024 年 7 月：Les Diablerets, Switzerland）

■ 学術誌（査読付き）

L. R. Holstein; N. J. Suematsu*; M. Takeuchi; K. Harano; T. Banno; A. Takai*

“Reduction-Induced Self-Propelled Oscillatory Motion of Perylenediimides on Water”

Angew. Chem. Int. Ed. 2024, 63, e202410671 (8 pages).

Open Access (<https://doi.org/10.1002/anie.202410671>)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的 近赤外光を吸収・発光する有機材料を用いた光電変換は、高い生体親和性やニーズに応じた材料特性の最適化が期待できるため、既存の電子情報材料に革新的な高機能を付与できる可能性を秘めている。これまで近赤外光を吸収・発光する有機材料として様々な π 共役分子が開発されてきたが、機能性置換基を π 骨格に修飾するための合成・精製プロセスの煩雑さや、薄膜上における π 共役分子の密度・配向制御の困難さが材料開発を進める上での大きなボトルネックとなっている。従って、もし副生成物のない簡便かつ高効率な化学反応を用いて、近赤外光を吸収・発光する π 共役分子や薄膜デバイスを簡便に作製する手法を開発できれば、Society 5.0やSDGsに資する有機エレクトロニクス材料を創出するためのブレークスルー技術となり得る。そこで本研究では、電子受容性 π 共役分子の固液界面での還元反応により、近赤外光を吸収・発光する簡便な有機薄膜材料の作製法を確立することを目的として研究を開始した。

実験を進める中で、ある種の電子受容性 π 共役分子を固液界面において還元反応を行うと、cmスケールのリズム運動性を発現することを偶然、発見した。そこで本研究では、なぜこのようなリズム運動性が発現し、どのような分子設計や分子配向によってリズム運動性を制御できるかについて解明することも目的とした。

結果と考察 有機半導体や可視～近赤外領域で吸収および発光する色素として知られているペリレンジイミド誘導体(PDI 1-5)に狙いを定めて、合成および固液界面での還元反応を行った(図1)。

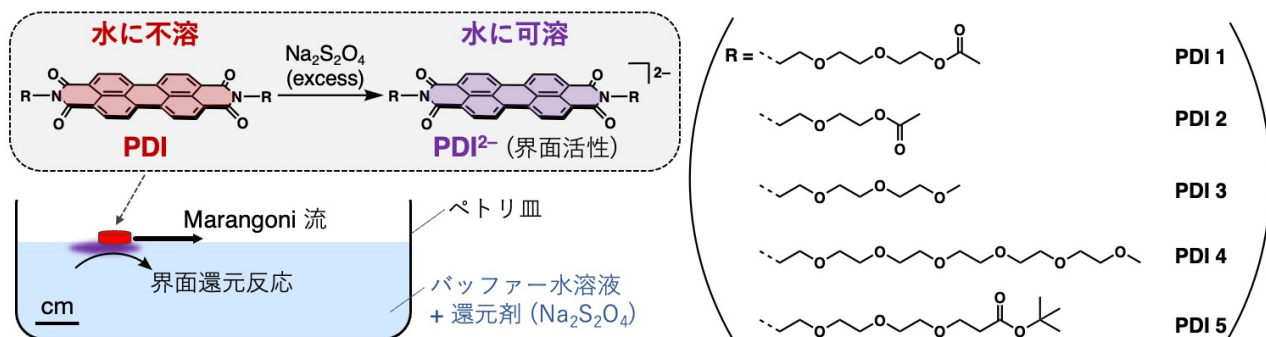


図1 Marangoni流を引き起こすPDIの界面還元反応とPDI 1-5の構造

PDI 1-5は、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物とオリゴエチレングリコール鎖を有するアミンとの縮合反応により合成した。得られたPDI 1-3は、水にほとんど溶けないが、還元剤として知られるヒドロサルファイト($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)を含むpH9.4 \pm 0.2のバッファー(CHES)水溶液に溶け、赤紫色の溶液を生成した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の有無にかかわらず、PDI4は水に溶解し、逆にPDI5はほとんど溶解しなかった。UV/Vis吸収スペクトルの結果から、過剰の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 存在下において、PDI 1-4は水溶性のジアニオン種(PDI^{2-})を生成し、水溶液中で数時間は安定に存在することがわかった。

次に、PDI 1-5をポリスチレンエラストマーと混合して均一なPDIディスク(直径2mm、厚さ0.5mm)を作製し、還元剤を含むCHESバッファー水溶液表面での自己駆動性を観察した。PDI1ディスクは、最大速度2mm/s、振動周波数0.14s⁻¹の振動運動を300s以上を示した。この自己駆動性は、還元剤の濃度に大きく依存し、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度が低い場合ほとんど運動せず、10mMを超えるとわずか

に自己駆動、23~46mM の領域では振動運動、それ以上の濃度では高速で自己駆動した後にすぐ停止することがわかった。

異なるイミド側鎖を有する PDI 1-5 の自己駆動性も比較した。PDI 1 と PDI 3 は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度 23 mM のバッファー (CHES) 水溶液上において、リズム運動性を示した (図 2a, c)。PDI 4 は、 PDI^{4-} の生成による顕著な溶液色の変化と共に、1 mm/s 以下のゆっくりとした自己駆動性を示した (図 2d)。一方、PDI 2 および PDI 5 はほとんど自己駆動性を示さなかった (図 2b, e)。PDI ディスクからの PDI^{2-} の生成速度やディスク近傍の水溶液の表面張力にも PDI 1-5 の間で有意な差が見られた。

これらの結果から、PDI ディスクの自己駆動性は、以下のようなメカニズムで説明することができる。 PDI^{2-} の供給速度が遅い場合 (ケース 1 : 図 3a)、ディスク近傍にはたらく表面張力は小さく、自己駆動性を引き起こす力は生じない。PDI 2 および PDI 5 が自己駆動性を示さなかったのは、ケース 1 に相当すると考えられる。 PDI^{2-} の供給速度が中等度の場合 (ケース 2)、ディスク近傍で表面張力勾配が形成され、Marangoni 流と呼ばれる対流が発生し、ディスクが自己駆動力を得る。 PDI^{2-} の供給速度が速い場合 (ケース 3)、ディスク近傍が PDI^{2-} で飽和するため十分な表面張力勾配が形成されず、再び自己駆動性が低下する。 PDI^{4-} の高い水溶性は、ケース 3 に相当し、低い表面張力値を示すにも関わらず、わずかな自己駆動のみが観察されたと考えられる。 PDI 1 と PDI 3 ディスクのリズム運動性は、自己駆動によりディスク前方と後方で PDI^{2-} の供給速度および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度がゆらぎ、ケース 1 とケース 2 の間を行き来しながら自己駆動と停止を繰り返すためであると考えられる (図 3b)。このように、イミド置換基や還元剤濃度を調整することにより、巨視的な自己駆動性を分子化学的に制御可能であることがわかった。

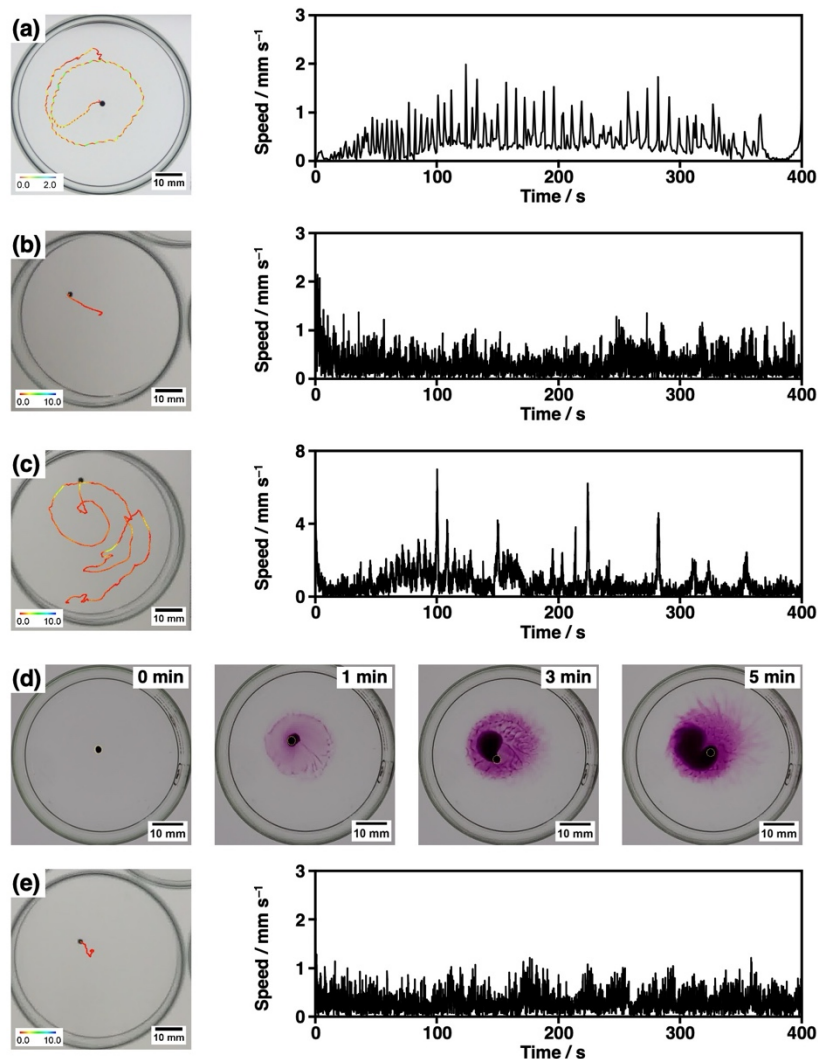


図 2 PDI 1-5 ディスクの自己駆動性の解析

性を示さなかったのは、ケース 1 に相当すると考えられる。 PDI^{2-} の供給速度が中等度の場合 (ケース 2)、ディスク近傍で表面張力勾配が形成され、Marangoni 流と呼ばれる対流が発生し、ディスクが自己駆動力を得る。 PDI^{2-} の供給速度が速い場合 (ケース 3)、ディスク近傍が PDI^{2-} で飽和するため十分な表面張力勾配が形成されず、再び自己駆動性が低下する。 PDI^{4-} の高い水溶性は、ケース 3 に相当し、低い表面張力値を示すにも関わらず、わずかな自己駆動のみが観察されたと考えられる。 PDI 1 と PDI 3 ディスクのリズム運動性は、自己駆動によりディスク前方と後方で PDI^{2-} の供給速度および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度がゆらぎ、ケース 1 とケース 2 の間を行き来しながら自己駆動と停止を繰り返すためであると考えられる (図 3b)。このように、イミド置換基や還元剤濃度を調整することにより、巨視的な自己駆動性を分子化学的に制御可能であることがわかった。

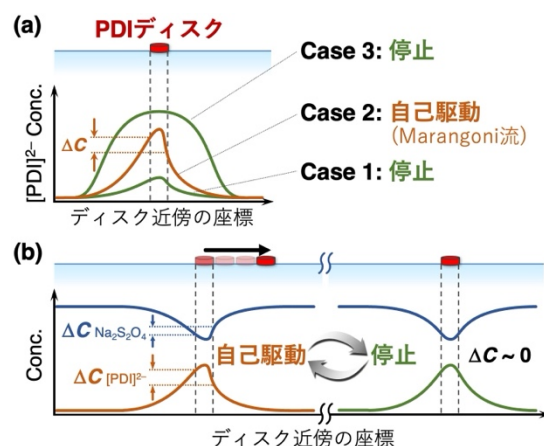


図 3 PDI ディスクの (a) 自己駆動性、および (b) リズム運動性のメカニズム

最後に、PDI の分子配向が自己駆動挙動にどのように影響するかを検討した。3 mm 径 (0.2 mm 厚) のポリイミドディスク上にクロロホルム溶液をドロップキャストして PDI 1 の薄膜を作製した後、有機半導体層の成膜プロセスでよく行われるアニール処理を行った。X 線構造解析および偏光顕微鏡の結果から、アニール処理された PDI 1 薄膜は、ポリイミド上にラメラ積層した結晶性ドメインを形成していることがわかった (図 4a-c)。次にアニール処理によって部分的に PDI が配向したディスクとランダム配向のディスクを用いて自己駆動性の比較を行った。その結果、アニール処理していないディスクは平均 22 s の待機時間・44 mm/s の速度で自己駆動したのに対し、アニール処理したディスクは平均 34 s の待機時間・33 mm/s の速度で自己駆動し、有意な差が得られた (図 4d, e)。UV/Vis 吸収スペクトルの結果から、この自己駆動性の差はディスク表面の PDI 分子配向の違いによって、 PDI^{2-} の供給速度が変化したためであると示唆される (図 4f)。

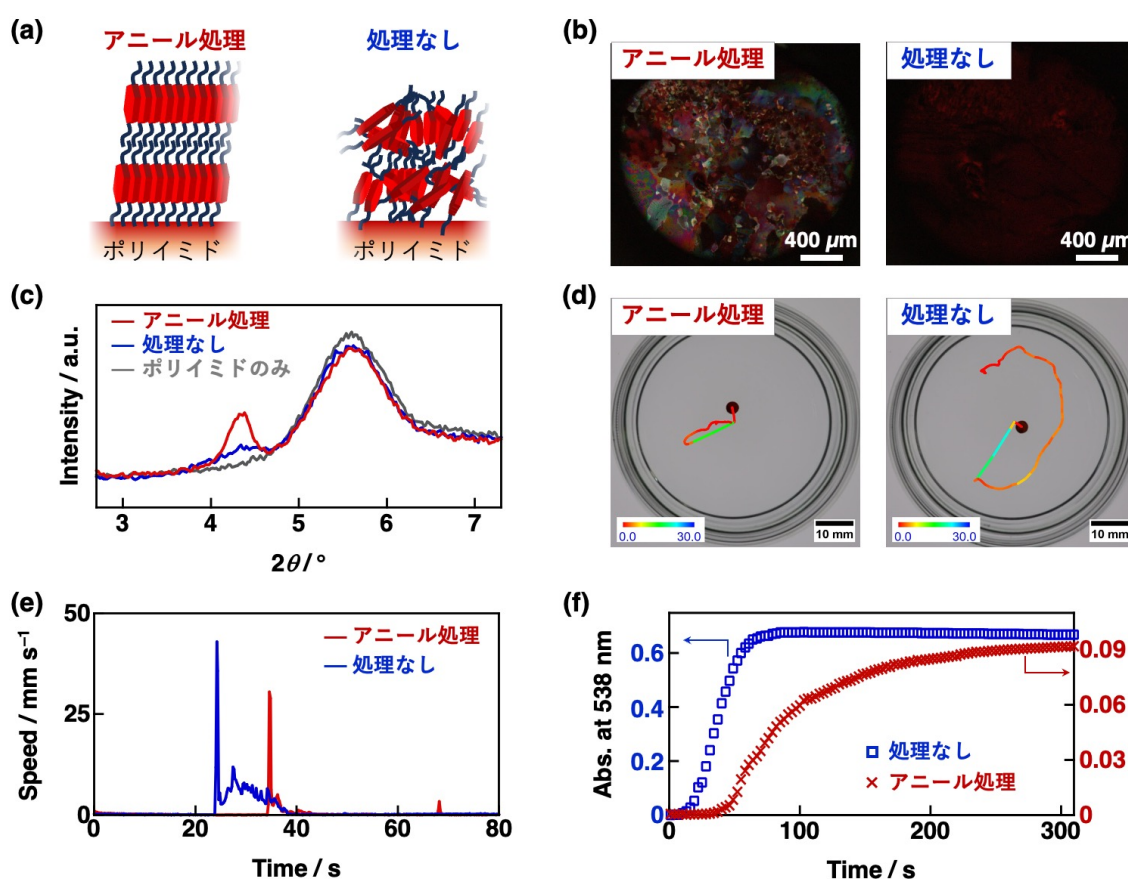


図4 PDI 1 のアニール処理による分子配向膜の作製と自己駆動性への効果

研究の結言 以上のように、本研究では有機半導体や色素として知られているペリレンジイミドの固液界面における還元反応により、cm スケールの自律的な振動運動性を発現するという現象を発見した。PDI のイミド側鎖や分子配向性の違いにより、界面活性種である PDI^{2-} の生成速度を制御し、巨視的な運動性を変えられることを示した。今後は、ここで提示した分子設計を元に、近赤外光や化学エネルギーを高効率で運動エネルギーや電気エネルギーへと変換する自律駆動型の機能材料の創成を目指して研究を継続する。