

二つの色素系の結晶構造におけるアルキル置換基の効果に関する研究

神藤拓実^{*,**†}・松本真哉^{*,**}^{*}横浜国立大学高大接続・全学教育推進センター 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-8 (〒240-8501)^{**}横浜国立大学大学院環境情報学府 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7 (〒240-8501)[†] Corresponding Author, E-mail: jindo-takumi-xf@ynu.jp

(2018年4月25日受付, 2018年5月23日受理)

要 旨

ビスアゾメチン色素とキナクリドン色素の二つの色素系について、結晶構造の変化に対するアルキル置換基の効果を体系的に調べた事例を紹介する。各色素系の基本骨格に長さの異なるアルキル基を導入した誘導体の結晶構造を調べ、結晶中の分子形状や分子間の距離と角度を設定した幾何学パラメータをもとに数値で比較した。また、格子エネルギー計算により結晶中の安定化に対するエネルギー寄与の高い低次元の分子配列における置換基の効果を検討した。ビスアゾメチン色素の場合、末端アミノ基に導入したアルキル基が、一次元に積層する分子のスリップ角に大きく影響することがわかった。また、フェニル環上にアルコキシ基を有する場合には、末端のアルキル基は、分子の二次元の配列様式に影響した。キナクリドン色素の場合には、アミノ基に導入されたアルキル基の効果により、格子エネルギーに対するエネルギー寄与が大きい一次元の配列が変化することが確認された。

キーワード：ビスアゾメチン色素, キナクリドン色素, 結晶構造, 低次元分子配列, アルキル置換基

1. 緒 言

顔料に用いられる有機色素や、有機電子材料に用いられる機能性色素の固体物性は、固体状態での分子パッキングに強く依存する¹⁻⁵⁾。このような色素の材料開発においては、固体中の分子の構造や配列を設計し、より優れた固体物性の発現を目指すことが重要である。

たとえば、電子デバイスなどに利用される有機薄膜の材料開発において、色素の基本骨格に鎖長の長いアルキル置換基を導入した誘導体が検討されることが多い⁶⁾。その目的の一つは色素の溶解性向上である。導入されたアルキル基が、色素の π 共役平面同士の密なパッキングを阻害することで、色素の溶解性を高め、さまざまな薄膜製造プロセスに対する受容性を向上させる。また薄膜の物性に着目すると、アルキル基の導入によって生じ

る固体中の分子の構造および配列の変化が、薄膜状態の電子輸送特性や光物性などに影響を与えることが知られている^{7,8)}。

アルキル置換基を導入する際には、色素の基本骨格に対する置換基の位置や長さが検討の対象となる。しかし、分子配座の自由度が高く柔軟なアルキル置換基を含む場合には、実際に得られる固体構造を、分子の化学構造から予測することは容易ではない^{9,10)}。色素を含む有機分子の結晶構造データベースでは、近年、結晶構造の報告件数が指数関数的に増加している¹¹⁻¹³⁾。しかし、色素の基本骨格に対するアルキル置換基の導入位置や長さのわずかな違いが、結晶構造中の分子構造や分子配列の形成にどのような影響を及ぼすかという点については、学術的に明確な知見が示されていない。

そこで著者らは、いくつかの特定の色素系に着目し、基本骨格に対するアルキル置換基の位置や長さ、結晶中の分子配列の特徴との関係を体系的にまとめる研究を行ってきた¹⁴⁻¹⁹⁾。本稿では、ビスアゾメチン色素とキナクリドン色素に関する研究の事例をそれぞれ紹介する。

2. ビスアゾメチン色素の結晶構造における末端のジアルキルアミノ基の効果¹⁸⁾

図-1に示す色素は、ジアミノマレオニトリルとベンズアルデヒド誘導体から合成される色素で、慣用的にビスアゾメチン色素と呼ばれている^{14-18,20-22)}。末端にジエチルアミノ基を有する誘導体DE2 (図-1) は、真空蒸着膜でJ会合体を形成することが見いだされた²¹⁾。また、ジメチルアミノ誘導体DM2、ジプロピルアミノ誘導体DP2、ジブチルアミノ誘導体DB2、ジヘキシルアミノ誘導体DH2は (図-1)、真空蒸着膜でそれぞれ、J会合体 (DM2) およびH会合体 (DP2, DB2, DH2) 様



[氏名] じんどう たくみ
[現職] 横浜国立大学・高大接続全学教育推進センター 助教
[趣味] サッカー, ギター, レゴブロック
[経歴] 2013年横浜国立大学大学院環境情報学府博士前期課程修了, 2016年横浜国立大学大学院環境情報学府博士後期課程修了 (博士 (工学))。2017年4月より現職。2018年4月より東京工業大学物質理工学院研究員兼務。



[氏名] まつもと しんや
[現職] 横浜国立大学大学院環境情報研究院 教授
[趣味] 釣り, 料理
[経歴] 1994年大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程修了, 同年~1997年シャープ株式会社液晶事業本部, 2001年横浜国立大学大学院工学研究科博士課程後期修了 (博士 (工学))。日本学術振興会特別研究員を経て2002年横浜国立大学教育人間科学部講師, 2004年同助教授, 2011年より現職。