

# 電荷移動能をコアに有する液晶性化合物及び分子デバイスの合成と特性

## Synthesis and properties of liquid crystal compounds and molecular device having charge transfer in core.

プロジェクト代表者:安武幹雄(理工学研究科 物質科学部門、助手)  
Graduate School of Science & Engineering, Saitama University, Assistant

**1.[緒言]** 液晶の中でもディスコチック液晶は、拡張 $\pi$ 電子系をコア部位に有し、 $\pi$ スタッキング等の分子間の相関で分子の並びを制御しているため、一次元に積み重なった積層構造を形成するのが特徴的である。そのため、相内部での電荷移動を可能とし、これらを用いたn型の有機半導体素子の開発が行われている。しかし、これらの研究に用いられている化合物群は、いずれも分子の対称性が高いため溶媒に対する溶解性が損なわれ薄膜形成がしにくく、さらに中間相に達するまでの相転移温度が高い、などの問題点を抱えている。

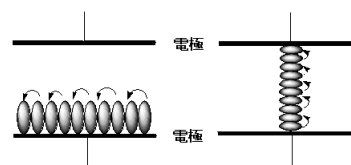
また、これらの一次元の積み重なりを利用し、電子材料へ応用をしようとした時、積み重なりの方向性の制御が必要不可欠となる。つまり、電荷を規則正しく電極間に移動させるには、 $\pi$ 平面を電極面に対し平行に配向させ必要がある(**Figure 1**)。ディスコチック液晶半導体では、積層方向の制御が必要となる。<sup>1)</sup>

分子配向制御法は、種々知られており、中でも液晶現象は、相構造の特徴から分子配向状態が種々報告されているため、顕微鏡観測で容易に分子の配向状態を判断できる。また、他の分子配向制御法としては、水素結合部位を分子に多数導入し、分子の配向を制御することも可能である。現在、高い伝導度等が期待できる系として、キンヒドロロンが知られている。これは初期段階での水素結合ネットワークが存在し、外部刺激によって、電子の輸送、プロトンの輸送が可能な系である(**Figure 2**)。<sup>2,3)</sup> 液晶の組織化の要因にキンヒドロロン系の2次的な相関を加えることができれば、多次元での電荷移動の出来る新規な分子素子が実現できるだろう。そこで本研究では、液晶分子のコア部に拡張 $\pi$ 電子系とキノーン-ヒドロキノン部位を導入した化合物の合成と物性評価を目的とした。

## 2.[結果と考察]

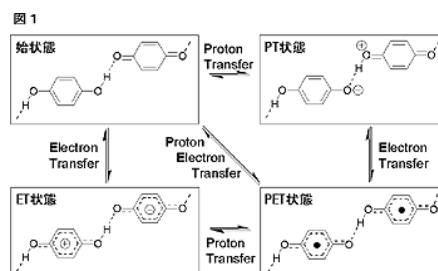
**1**の $K_2CrO_4$ を用いた酸化反応により**2**と**3**(1:1)へと誘導し、<sup>4)</sup> この**2**:**3**(1:1)混合物を種々のアルキルアルコール中、 $FeCl_3$ を用いて反応を行う<sup>5)</sup>ことで、キノン体**4**、**5**をそれぞれ得ることができた。さらに、**4**、**5**の化合物各々を金属亜鉛と濃塩酸を用いた還元反応を行うことで**6**、**7**へと誘導した。

また、得られた化合物**4c**および**5c**について、それぞれ電子スペクトルを測定したところ、興味ある結果が得られた(**Figure 1**)。

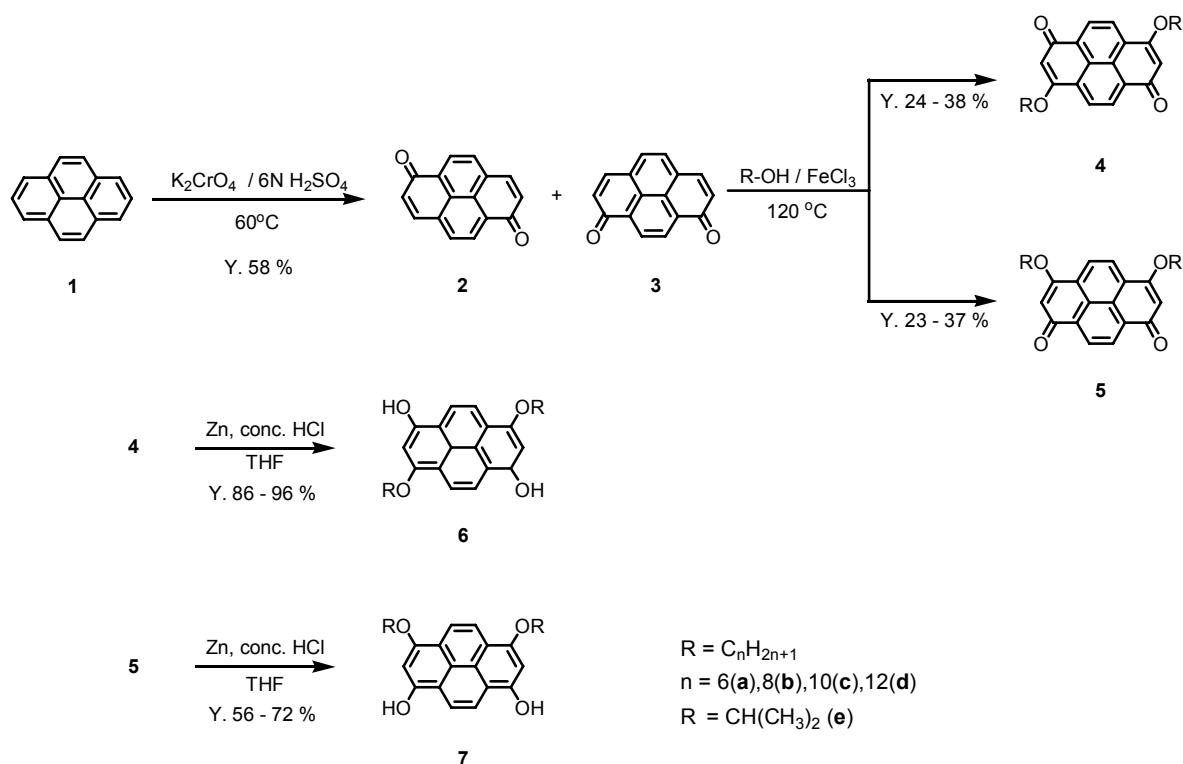


**Figure 1** 電極間の電荷移動  
(液晶性半導体素子)

↷ : 電荷のホッピング  
● : ディスコチック素子



**Figure 2** キノン-ヒドロキノン相互作用



Scheme 1

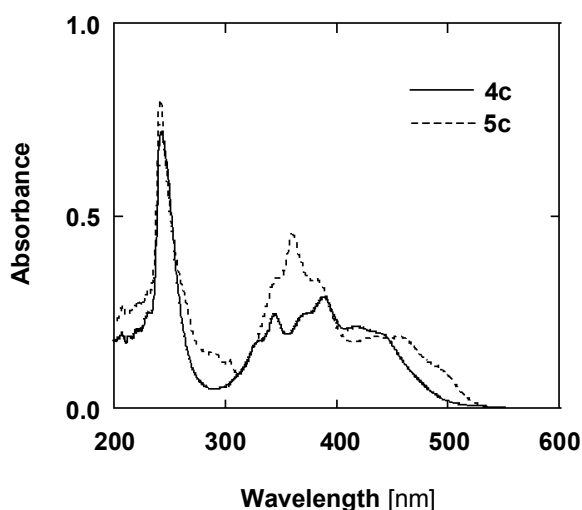
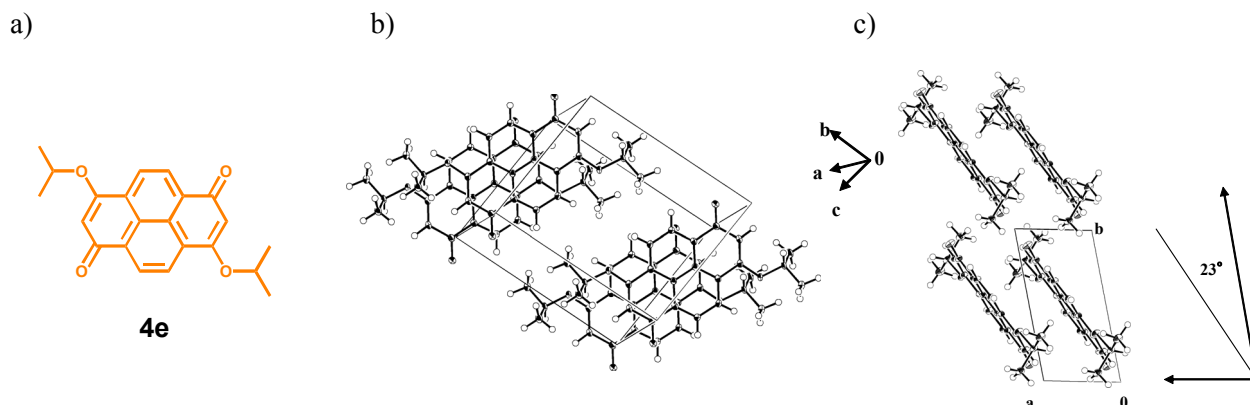


Figure 3 UV-vis spectra of **4c** and **5c** in a solution of  $CHCl_3$

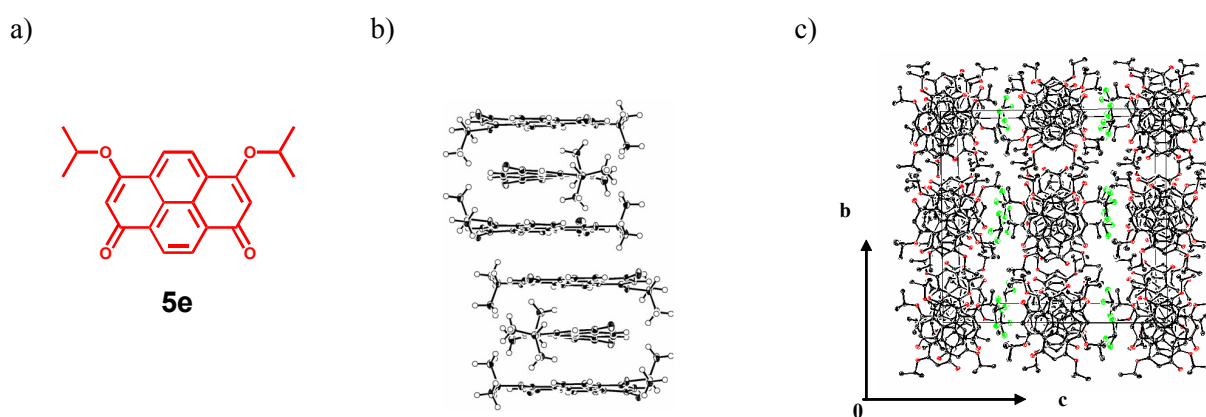
**4c** は、側鎖及びカルボニルの位置が相対する構造(anti 構造)であり、幅広い共役構造をとるため、**5c** より長波長シフトすると予想したが、**5c** の構造体(syn 構造)の方がより長波長へとシフトしている。その詳細については現在、分子軌道計算等を用いて検討中であるが、**4c** や **5c** の中心にあるナフタレン構造との共役の違いによるシフト変化だと考えている。

これらの **5** と **4** の分子の並びの違いを詳細に検討するためにモデル化合物である **4e** と **5e** についてそれぞれ単結晶 X 構造解析を行った。

**4e** は、 $\pi$ - $\pi$ 間の弱い相互作用と O 原子による弱い双極子-双極子相互作用に基づく一次元のカラムナー構造をとっており、カラムナー内の分子間距離は約 3.25 Å であることから強いスタッキングで分子が積み重なっていることが予想される。また、このカラムナー構造は、分子同士のスタッキングのずれに伴い(Figure 4)、歪んだカラムナー構造を有している。**5e** についても **4e** 同様、 $\pi$ - $\pi$ の相互作用に基づく一次元のカラムナー形成が見られる。また、これらカラム内での  $\pi$ 平面間の距離は、約 3.52 Å であった。面白いことに **5e** のパッキング構造を見てみると、カラム内で **5e** 同士が  $120^\circ$  ずれてカラムを形成しており、らせん構造を有している。これはカラム内での双極子の打ち消しに伴うものだろうと今のところ予想している。



**Figure 4** Ortep drawing and crystal packing of **4e**



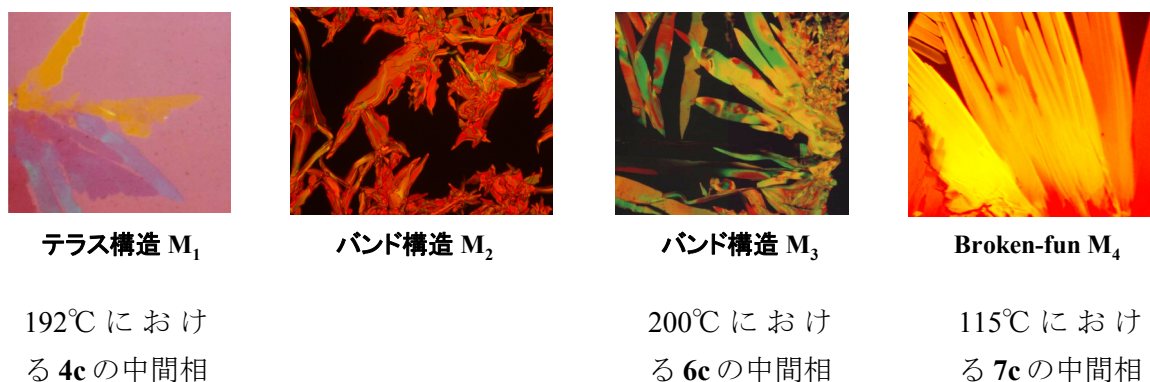
**Figure 5** Ortep drawing and crystal packing of **5e**

合成した **4**~**7** についてそれぞれ DSC 測定と POM 観測を行った。これらの化合物は全て降温過程で中間相を示した。特に安定した中間相を示す **4c**~**7c** の相転移挙動を Table 1 に示す。ここでキノン型の異性体 **4c** と **5c** は、対称性の違いにより異なった相転移温度をもつ。例えば、**4c** と **5c** は構造の違いにより 208°C と 148°C の相転移温度をそれぞれ示している (Table 1)。

**Table 1** Phase transition temperature [°C] and enthalpy [kJ/mol]

Compound	Transition	Transition temperature [°C]	$\Delta H$ [kJ/mol]
<b>4c</b>	Iso $\rightarrow$ M <sub>1</sub>	208.4	8.6
	M <sub>1</sub> $\rightarrow$ Cr	184.3	16.7
<b>5c</b>	Iso $\rightarrow$ M <sub>2</sub>	148.0	15.5
	M <sub>2</sub> $\rightarrow$ Cr	106.0	27.0
<b>6c</b>	Iso $\rightarrow$ M <sub>3</sub>	208.3	10.4
	M <sub>3</sub> $\rightarrow$ Cr	173.1	22.9
<b>7c</b>	Iso $\rightarrow$ M <sub>4</sub>	118.0	3.2
	M <sub>4</sub> $\rightarrow$ Cr	108.1	8.6

また、これらの中間相を POM 観測したところ、ラメラ組織を支持する光学組織がそれぞれ見られた(**Figure 6**)。これは **Figure 4-5** で示した固体中でのカラムナー構造がそれぞれの中間相 M でも安定しているためであろう。



**Figure 6** 各化合物の中間相 M

### 3.[まとめ]

今回、ピレン環に長鎖アルキル基の導入、キノン及びヒドロキノン部位の導入に成功した。また、モデル化合物である**4e**と**5e**の単結晶X線構造解析を行うことで**4**と**5**の分子の並びの違いについて検討した。さらにキノン誘導体及びヒドロキノン誘導体についてDSC及びPOM観測を行ったところ、単体**4**~**7**でそれぞれ中間相Mを発現した。これらのPOM観測についてモデル化合物の**4e**と**5e**X線構造解析から、相構造を推測した。今後、当初の目的であるキノヒドロンの調整とその中間相における電気化学的特性(伝導度測定)を行っていく予定である。

### 4.[参考文献]

- 1) M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, **15**, 1135-1144, **2003**.
- 2) T. Akutagawa, G. Saitou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1753-1773, **1995**.
- 3) K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1862-1864, **1991**.
- 4) A. J. Fatiadi, *J. Chromatography*, **20**, 319-324, **1965**.
- 5) V. S. Chesnovskii and V. A. Shigalevskii, *Zh. Org. Kim.*, **22**, 1159-1163, **1986**.