

PET(proton electron transfer)部位が可能な液晶化合物及び分子デバイスの合成と挙動  
 Synthesis and properties of liquid crystal compounds  
 having PET(proton electron transfer) parts

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、積み重なりの方角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。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 1)。<sup>2,3)</sup> 液晶の組織化の要因にキンヒドロロン系の二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を実現できるだろう。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-ヒドロキノンを導入した化合物の合成と物性評価を目的とした。

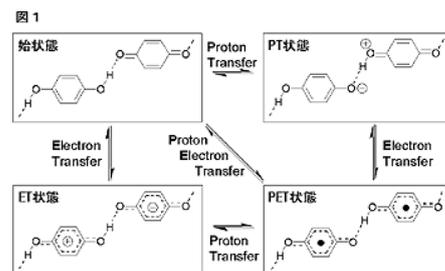


Figure 1 キノン-ヒドロキノン相互作用

**2.[結果と考察]**

Figure 2 に示すキノーン及びヒドロキノンをコア部に有する4つのピレン誘導体 1~4 の合成を行った。

合成した 1~4 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。特にキノーン型の異性体 1 と 2 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、

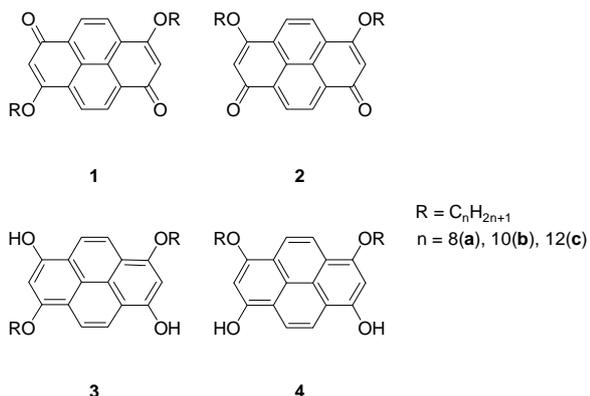


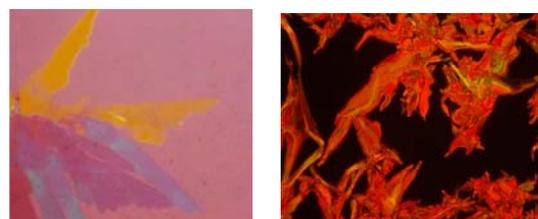
Figure 2 キノン及びヒドロキノンを含むピレン誘導体

**1b** と **2b** 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)。また、これらの中間相の POM 観測より、ラメラ組織を支持する光学組織をそれぞれ観測した (Figure 3)。これは類似した分子の積み重なりのためであろう。

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

| Compound  | Transition                           | Temperature [°C] | $\Delta H$ [kJ/mol] |
|-----------|--------------------------------------|------------------|---------------------|
| <b>1b</b> | Iso $\rightarrow$ Col <sub>DL2</sub> | 208.4            | 8.6                 |
|           | Col <sub>DL2</sub> $\rightarrow$ Cr  | 184.3            | 16.7                |
| <b>2b</b> | Iso $\rightarrow$ Col <sub>DL2</sub> | 148.0            | 15.5                |
|           | Col <sub>DL2</sub> $\rightarrow$ Cr  | 106.0            | 27.0                |
| <b>3b</b> | Iso $\rightarrow$ Col <sub>DL2</sub> | 208.3            | 10.4                |
|           | Col <sub>DL2</sub> $\rightarrow$ Cr  | 173.1            | 22.9                |
| <b>4b</b> | Iso $\rightarrow$ Col <sub>DL2</sub> | 118.0            | 3.2                 |
|           | Col <sub>DL2</sub> $\rightarrow$ Cr  | 108.1            | 8.6                 |

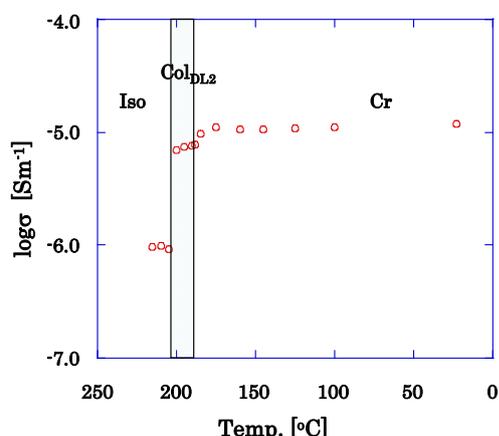
cooling process, cooling rate: 5°C/min.



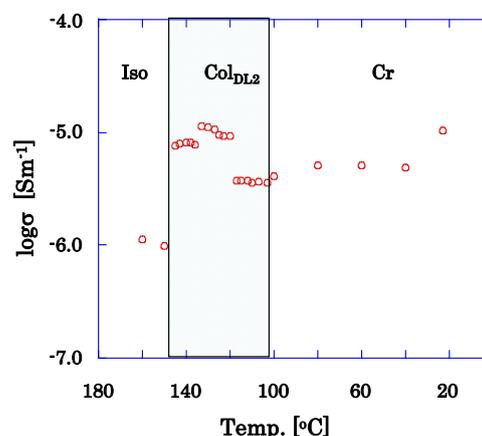
192°Cにおける **1b** の中間相 Col<sub>DL2</sub>      142°Cにおける **2b** の中間相 Col<sub>DL2</sub>

**Figure 3** 各化合物における中間相

これらの分子の並びの違いは、**1** と **2** のモデル化合物を合成し (R = -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、その単結晶 X 構造解析を行うことで確認した。



**Figure 4** 各温度における **1b** の伝導度



**Figure 5** 各温度における **2b** の伝導度

さらに、**1b** 及び **2b** の各温度における電気伝導度測定を行った。**1b** と **2b** は、中間相で半導体的性質を示した。また、**2b** は、中間相において3つの伝導度変化を示した。この変化は POM や DSC での測定では得られておらず、現在詳細に検討を行っている。

### 3. [まとめ]

今回、キノン及びヒドロキノン部位をピレンに導入した液晶性化合物の合成を行った。キノン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、**1**~**4**は、中間相領域でラメラ相に属する光学組織Col<sub>DL2</sub>及びCol<sub>DL1</sub>をそれぞれ示した。また、ピレン誘導体**1b**及び**2b**の伝導度測定を行ったところ中間相で半導体的性質を示した。今後、ヒドロキノン部位を有するピレン誘導体の伝導度測定、キノン-ヒドロキノン部位を有するピレン錯体の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**.