

ピレン骨格を有する伝導性ディスコチック液晶化合物の合成

Synthesis and properties of discotic liquid crystal compounds having pyrene units

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、助教)

Graduate School of Science & Engineering, Saitama University, Assistant

1.1.[緒言] 液晶の中でもディスコチック液晶は、拡張 π 電子系をコア部位に有し、 π 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、これらを用いた有機半導体素子の開発が行われてきている。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、 π 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。¹⁾

分子配向制御法は、ラングミュラー法をはじめとして数多く知られている。また、最近、液晶の秩序性を利用し、分子配向制御がおこなわれている。液晶は、相構造の特徴から分子秩序性や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それらの状態を判断できる。さらに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知られている。現在、高い秩序性や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。²⁾ 液晶の組織化の要因にキンヒドロロン系の2次元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、以前より合成を進めていたピレンを液晶のコアとしたディスコチック液晶分子にキノノー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。

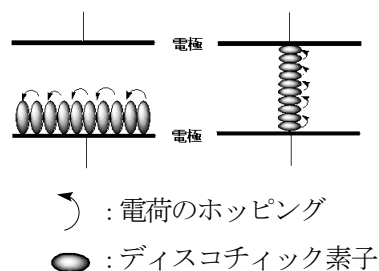
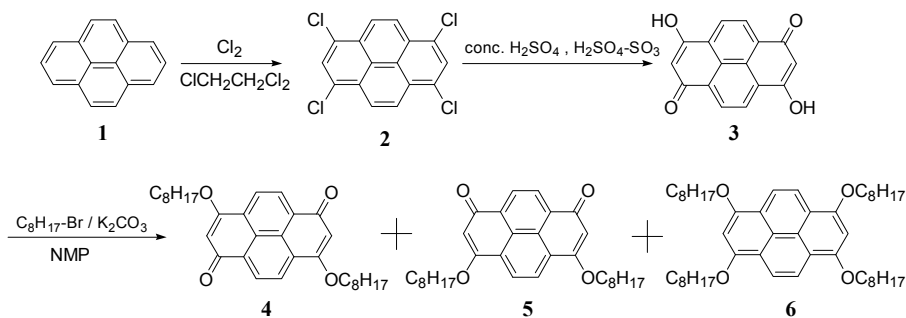


Figure 1 電極間の電荷移動

2.[結果と考察]

3を出発原料とし、ピレン誘導体にアルキル長鎖の導入を試みた。

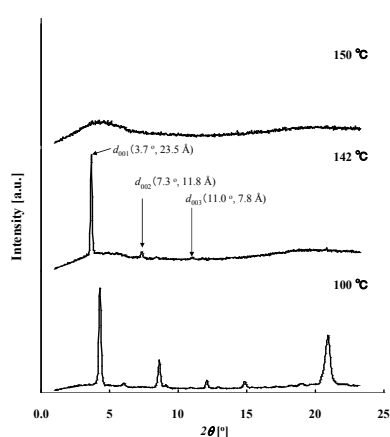
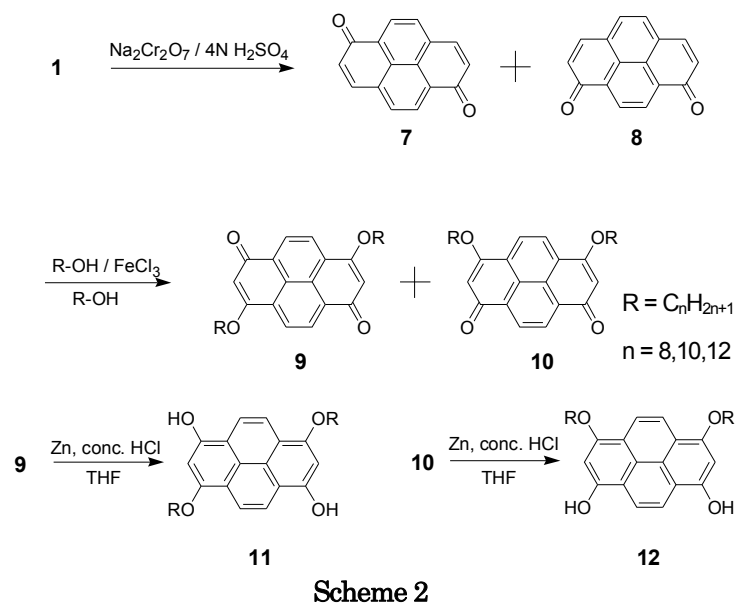
しかし、この反応は、**3**の溶解性等の要因から収率が非常に低い(5-10%)。さらに、目



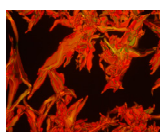
Scheme 1

的とする化合物 **4**、**5** 以外にも、その還元機構-エーテル化から得られる **6** も同時に得られる (Scheme

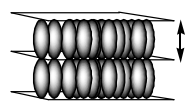
1)。目的化合物の収率向上をめざし、別法を用いて合成を行った。**1** より誘導できる **7** 及び **8** に対し FeCl_3 を用いアルキルアルコール中で反応を行ったところ、目的とする **9**、**10** を収率よく (total 40%) 得ることができた (Scheme 2)。合成した **9**~**12** についてそれぞれ DSC 測定と POM 観測を行った。これらの化合物は全て降温過程で中間相を示し、POM 観測より、ラメラ組織を支持する光学組織をそれぞれ観測した (Figure 2)。さらに詳細に相構造を検討するため $10_{n=10}$ の X 線回折をおこなった (Figure 2)。光学組織から予想される相構造が X 線回折からも観測された。また、相間隔が 23.5 Å であった。



a) $10_{n=10}$ の X 線回折



b) $10_{n=10}$ の光学組織



c) 予想される相構造

Figure 2 $10_{n=10}$ の中間相の構造

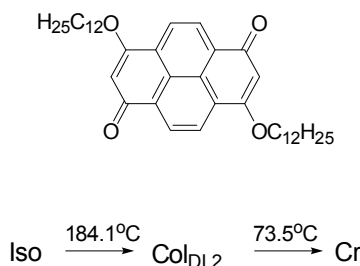
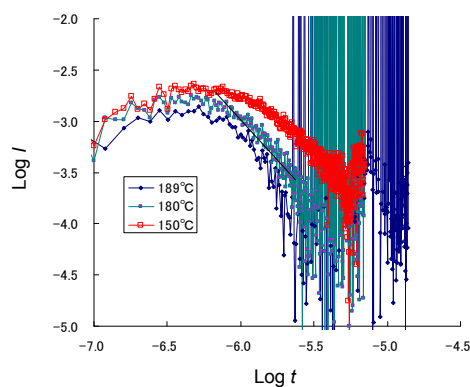


Figure 3 $9_{n=12}$ の光電流と時間との関係

これらを基に $9_{n=12}$ の Time of flight 法 (TOF 法) におけるキャリア移動度の測定を試みた (Figure 3)。 $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーのかなり速い移動度が観測されたものの、電流の応答が悪いので、今後装置を含めた改善を行なう必要がある。

3. [まとめ]

合成し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、**9**~**12** は、中間相領域でラメラ相に属する光学組織 $\text{Col}_{\text{DL}2}$ 及び $\text{Col}_{\text{DL}1}$ を示した。また、ピレン誘導体 $9_{n=12}$ の TOF 測定を行ったところ中間相で半導体的性質を示したものの、電流応答が非常に悪いので TOF 装置を含めた改善を行な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) 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**.