

## 4C01

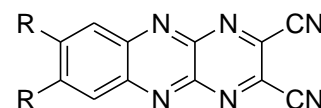
長鎖アルコキシ置換ジシアノピラジノキノキサリンが形成する多彩な分子集合体

(東北大・多元研) 武田 貴志, 星野 哲久, 芥川 智行

Diverse molecular-assemblies of dialkoxylated dicyanopyrazinoquinoxalines

(IMRAM, Tohoku Univ.) Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, and Tomoyuki Akutagawa

【序】フレキシブル有機エレクトロニクス観点から研究が行われている有機電界トランジスタは、BTBT やオリゴチオフェン誘導体などの高い移動度を示す優れた p 型有機半導体材料の開発により研究が推進している。ウェットプロセスが適用可能な p 型半導体材料の研究の進展に対して、n 型半導体材料の開発は十分に行われていない。高移動度



- 1a: R = H
- 1b: R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>
- 1c: R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>
- 1d: R = OC<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

の実現には、分子配列様式の制御と均一な結晶性薄膜の作成を可能とする分子設計が必須である。以上の観点から、液晶性物質に着目した薄膜構造の制御に関する研究が、移動度の向上に対する新規なアプローチの一つとして注目を集めている。<sup>1</sup> p 型の半導体特性を示す液晶化合物は多く報告されているのに対して、n 型の液晶半導体はペリレンビスイミド<sup>2</sup> やフラーレン誘導体<sup>3</sup> の報告に限定されている。ジシアノピラジノキノキサリン(1a)およびそのメトキシ置換体が n 型半導体特性を示すことが山下らにより報告されている<sup>4</sup>。本研究では、液晶性の発現の観点から、1a の長軸末端に長鎖アルコキシ基を導入した化合物 1b-1d を設計・合成し、その構造-物性相関に関する検討を行った。化合物 1b-1d の合成、液晶性および表面・界面で形成するミクロな分子集合体の形成に関する検討を行ったので報告する。

【実験】化合物 1b-1d は、対応するジアルコキシ-*o*-フェニレンジアミンとジクロロジシアノピラジンとの縮合反応と DDQ による酸化により合成した。新規化合物の液晶性は、DSC 測定、温度可変 XRD 測定および偏光顕微鏡観察により確認した。基板表面での分子集合体ナノ構造の形成は、親水性及び疎水性シリコン基板、HOPG およびマイカ基板上に化合物 1b-1d のクロロホルム溶液をスピコート法で塗布し、表面構造の AFM 観察を行った。

【結果・考察】化合物 1b-1d では、ニトリル基の双極子相互作用とアルコキシ鎖の van der Waals 相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用を駆動力とした集合体形成が期待できる。

図 1 に化合物 **1b** の DSC 測定結果を示す。昇温過程で、固相から等方性液体への転移に対応する吸熱ピークのみが観測された。一方、降温過程では、等方性液体—液晶—固相の転移に対応する 2 つの発熱ピークが出現した。偏光顕微鏡を用いたテクスチャー観察と温度可変 XRD 測定より、この液晶相が SmA 相である事が確認された。反射ピークから求めたレイヤー間の距離をモデリングすると、液晶状態では芳香環、アルコキシ鎖がそれぞれ重なった構造を有していることが示唆された(図 2)。アルコキシ鎖長がより長い化合物 **1b** および **1c** の液晶性から、アルコキシ鎖の伸長による液晶転移温度の低下および新たに SmC 相の出現が観測された。アルコキシ鎖が液晶相の安定化に寄与していることが示唆された。

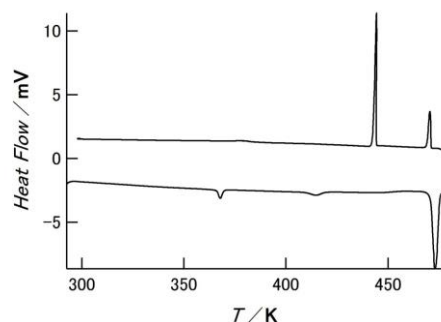


図 1. **1b**のDSCカーブ

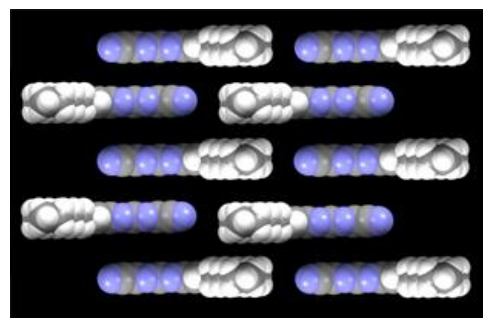


図 2. **1b**の液晶状態での集合モデル

次に、各種基板上での分子集合体ナノ構造の形成を検討した。図 3 は、親水性シリコン基板上にスピコートした化合物 **1d** の AFM 画像を示す。均一なサイズ (~15 nm) の球状ナノ

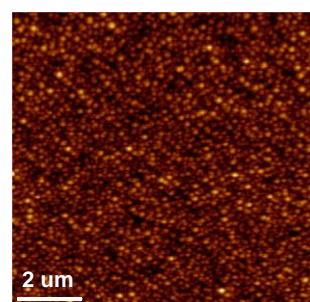


図 3. 親水性シリコン基板上での**1d**のAFM画像

構造の形成が確認された。マイカ基板上でも同様な構造の形成が見られたが、アルコキシ鎖長の短い化合物 **1c** を用いた場合や疎水性表面の HOPG や疎水化シリコン基板上では観測されなかった。動的光散乱測定では、化合物 **1d** の溶液中における特異な分子集合体構造の形成は確認されなかった。基板上で形成する球状分子集合体ナノ構造の形成と分子構造の相関についても考察する。

#### 【参考文献】

1. J. Hanna, *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13*, 259.
2. M. Funahashi et al. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25190.
3. T. Nakanishi et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9236.
4. Y. Yamashita et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2007.