

2D18

アルキルアミド置換ピレン誘導体の光学特性と強誘電性

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

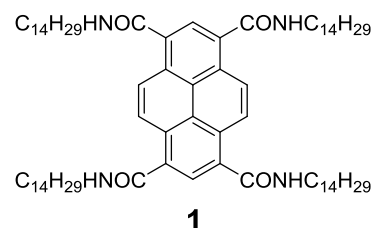
姉帯 勇人¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Ferroelectricity and Optical Properties of Alkylamide-Substituted Pyrene Derivative

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Hayato Anetai,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】ベンゼンの1,3,5位にテトラデシルアミド基を導入したベンゼントリアミド(BTA)は60~209℃の幅広い温度領域でデスクティックヘキサゴナルカラムナー相(Col_h)を形成する。また、TBAがCol_hを形成している時に電場を印加すると、アミド基の分極反転が起こり電場一分極曲線に強誘電体に特徴的なヒステリシスが見られる。^[1] 更に、TBAはゲル化能を有し、キセロゲルでナノファイバーを形成可能である。一方、ベンゼンよりもπ電子が拡張したピレンは、エキシマー発光として知られる濃度に依存した蛍光変化を示す。そこで本研究では、ピレンにテトラデシルアミド基を導入した新規化合物**1**の合成を行い、液晶性・誘電物性・溶液中での会合挙動・光物性・ゲル化能に関する検討を行った。結果、分子**1**の高い分子会合能と多重機能性が明らかとなったので報告する。



【実験】既報の方法に従ってピレンテトラカルボン酸を生成し、^[2] これを酸塩化物とした後にテトラデシルアミンを加えることで分子**1**を作製した。DSC、偏光顕微鏡(POM)観測、XRDで液晶相の同定を行った。誘電率の温度一周波数依存性と電場一分極(P-E)測定は、ITO基板を用いたサンドイッチ型電極構造を用いて測定した。クロロホルム中での会合挙動および光物性については、UV-vis、蛍光、IRスペクトルと蛍光寿命測定を行った。また、ナノファイバーの形成については、分子**1**のヘキサン溶液をマイカ基板にキャストし、AFMを用いて観察した。

【結果・考察】DSCの結果から300 K付近でピークが出現し、またPOM観測およびXRD測定から、これが固相-Col_h相転移である事が確認された。BTAと同様の液晶相が出現したことから、アルキルアミド基間の分子間水素結合によるカラムナー構造の形成が予測される。誘電率の温度一周波数依存の誘電率では、固相-Col_h

相転移付近に大きな変化は見られなかった。一方、 P - E 曲線では 393 K 以上の温度域でヒステリシスが出現し、強誘電性が確認された (Fig. 1)。これは BTA 同様に、アルキルアミド基の分子間水素結合に起因する分極反転により強誘電性が実現したと考えられる。

分子 **1** の光物性を、濃度依存の観点から無置換ピレンと比較した。吸光スペクトルの濃度依存性には変化が見られなかったが、蛍光スペクトルに大きな変化が見られた (Fig. 2)。ピレン同様に、低濃度下におけるモノマー発光 (~400 nm) と高濃度下におけるエキシマー発光 (~500 nm) が観測された。分子 **1** のエキシマー発光は無置換ピレンよりも 1000 倍薄い濃度で生じた。液中 IR スペクトルの測定から、アルキルアミド基間の分子間水素結合による会合体の存在が示された事から、分子 **1** は分子間水素結合による強い会合能を有すると考えられる。また、濃度の増加に伴いエキシマー発光にレッドシフトが確認された (Fig. 3 右プロット)。これは、エキシマー発光の蛍光寿命と対応している事から (Fig. 3 左プロット)、濃度に依存したピレン分子間の π - π 相互作用の変化が示唆される。

分子 **1** は、ヘキサン・シクロヘキサン・ベンゼン・トルエンで、いずれも透明で黄緑色のオルガノゲルを形成した。また、シクロヘキサングルの POM 観測では、リオトロピック液晶の形成が確認できた。マイカ基板上に分子 **1** のヘキサン溶液を用いてスピコート膜を作製し AFM 観察を行ったところ、ナノファイバーの形成が確認された (Fig. 4)。

参考文献

- [1] R. P. Sijbesma, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6892.
 [2] K. Ogino *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, **38**, 473.

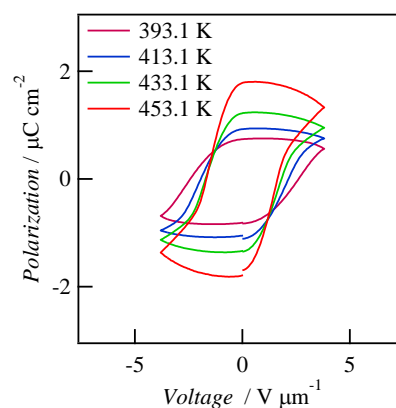


Fig. 1 P - E 曲線 (0.5 Hz)

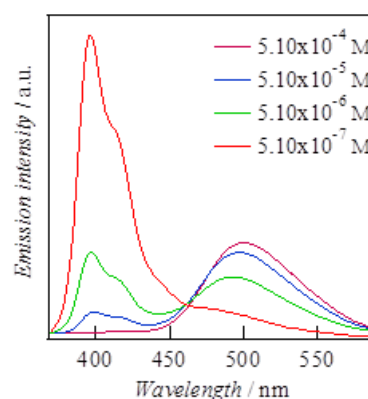


Fig. 2 蛍光スペクトル (in CHCl_3)

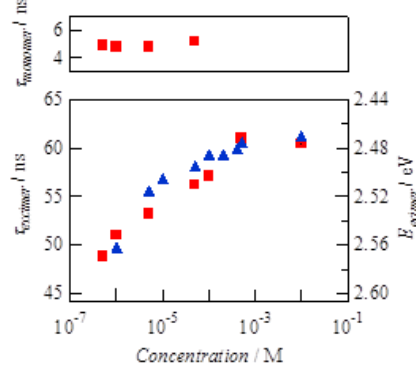


Fig. 3 蛍光寿命 (左プロット) と最大蛍光波長の濃度依存性 (右プロット)

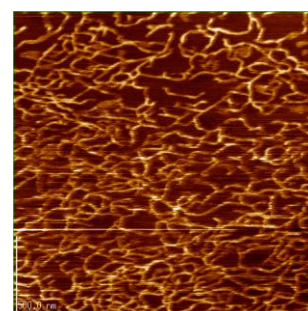


Fig. 4 AFM 画像 (2.0 x 2.0 μm^2)