

4P043

強誘電性アルキルアミド置換ピレン誘導体における アルキル鎖の影響

(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}

Influence of Alkyl Chain on Ferroelectric Alkylamide-Substituted Pyrene Derivative
(Graduate School of Engineering, Tohoku University¹ and IMRAM, Tohoku University²)

○Hayato Anetai¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】ベンゼン環にアルキルアミド基を3つ導入したベンゼントリアミドは、ベンゼン環の π - π 相互作用、アミド基の分子間水素結合、アルキル鎖の疎水性相互作用を駆動力として自己組織化し、ナノファイバーやゲル化能、ディスコティックヘキサゴナルカラムナー液晶相(Col_h)を示すことが知られている。¹ またこの分子は、液晶状態で交流電圧を印加すると電圧に応答してカラム方向の水素結合性のアミド基が回転し分極反転が生じ、電場一分極(*P-E*)曲線にヒステリシスを有する強誘電体となる。² また、当研究室では、強誘電性の発現と分子構造の相関を明らかにしている。³ 一方、アルキルアミド基にキラリティーを導入した分子は、溶液中で螺旋構造に由来したCDスペクトルを示し、⁴ 興味深い分子集合状態を形成する。

本研究では上記の知見を元に、 π 電子骨格をベンゼンからピレンに拡張させ、かつ非隣接アルキルアミド基を有する分子**1**と**2**を新規に合成した。⁵ 分子**1**と**2**は、バルクおよび溶液中で、ピレン由来の発光特性を示すが、熱物性および電気特性に大きな相違を示した。また、**1**と**2**からなる混晶の熱物性と電気物性も合わせて報告する。

【実験】分子**1**と**2**は、既法に従って合成した。⁵ UV-vis および蛍光スペクトルの濃度依存性は、CHCl₃ 中に行った。また、DSC および偏光顕微鏡(POM)観測による相転移挙動と液晶セルを用いた *P-E* 測定からバルク物性を評価した。

【結果と考察】分子**1**と**2**は黄色固体として得られ、固体状態で黄緑色の蛍光を示した。両化合物共に、UV-vis スペクトルでは濃度依存性が出現しなかったのに対して、蛍光スペクトルでは濃度依存性が見られた。

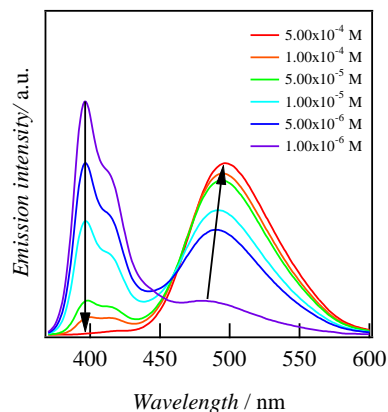
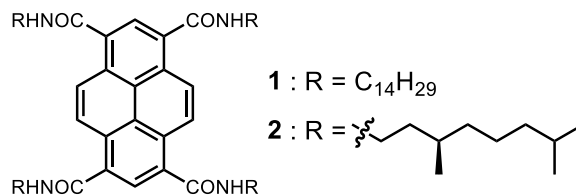


Fig. 1. 分子**2**の蛍光スペクトルの濃度依存性

Fig. 1 に示したように、濃度の上昇に伴い 400 nm 付近のピーク強度が減少し、500 nm 付近のピークが成長し濃度の上昇に伴ってレッドシフトを示した。これは高濃度で π オリゴマーが成長し、電子移動距離が増加したためと考えられる。また、分子 1 と 2 のオリゴマー発光のエネルギー極大値を濃度に対してプロットすると、分子 2 では分子 1 縦軸または横軸方向に平行移動させた関係になっていた (Fig. 2)。

分子 1 と 2 の吸収スペクトルが同じであることから、HOMO-LUMO ギャップに変化は無いと考えられ、溶液中における分子集合体のパッキング様式の変化に伴う、ピレン同士の重なり様式の変化に起因する現象と考えられる。

バルク物性についての検討では、DSC および POM 観測から、分子 1 は室温付近で固相-液晶相転移を示すのに対し、分子 2 では 220 K 付近で固相-固相転移を示し室温付近での液晶相 (Col_h) への転移が観測されなかった。また、*P-E* 測定では、分子 1 が強誘電体に特徴的なヒステリシスループを示すのに対し、分子 2 ではヒステリシスは観測されず、常誘電体的な挙動を示した (Fig. 3)。分子 1 の強誘電状態にアルキル鎖のキラリティーの効果を付与する為に、分子 1 と 2 の混晶の作製に関する検討を実施した。Fig. 4 は、1 と 2 の混晶の相転移挙動を相図としてまとめた。分子 1 の混合割合が 30 % 以上の場合で Col_h が出現するが、1 の混合割合が 90 % の混晶を用いた *P-E* 測定では強誘電性は確認されず、分子 2 の結果に近いものとなった (Fig. 3)。以上の結果から、混晶は物性的には 2 が支配的であり、Sergeants-Soldiers 則⁶ がバルク状態で生じていると考えられる。当日は、CD スペクトル測定による液中および薄膜での分子 1 と 2 の混合状態の解析結果についても報告予定である。

参考文献

- [1] E. W. Meijer *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2071.
- [2] R. P. Sijbesma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6892.
- [3] H. Anetai *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21204.
- [4] E. W. Meijer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 620.
- [5] H. Anetai *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813.
- [6] E. W. Meijer *et al.*, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 509.

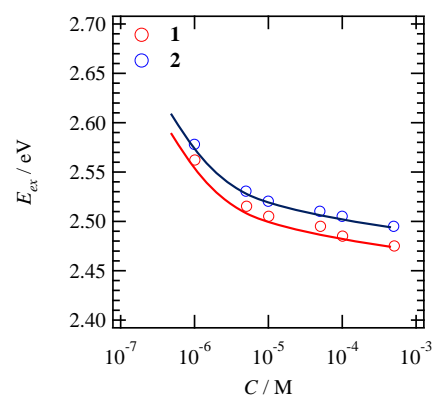


Fig. 2. 分子 1 と 2 の発光エネルギー極大値の濃度依存性

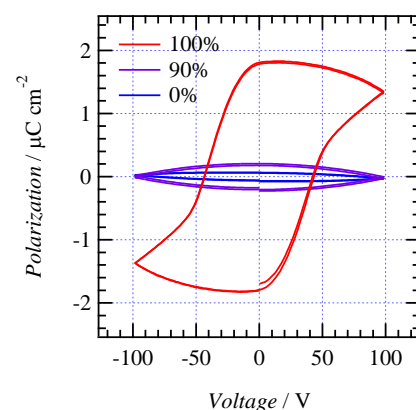


Fig. 3. 分子 2 に対する 1 の混合割合と *P-E* 曲線

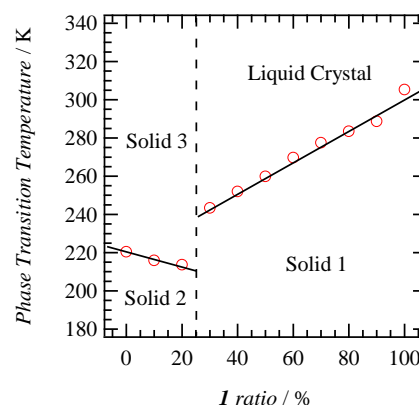


Fig. 4. 分子 1 と 2 の混晶の相図