

2C13

キラルなアルキルアミド基を導入したピレンの分子集合構造と誘電物性
(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

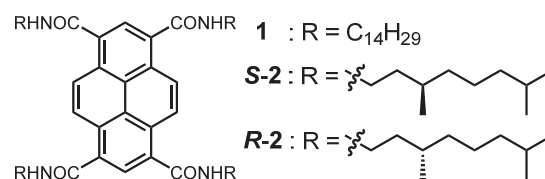
○姉帯 勇人¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Molecular Assembly Structures and Dielectric Properties of Pyrene Derivative bearing Chiral Alkylamide Groups

(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】当研究室では、ピレンにテトラデシルアミド基を導入した多機能性分子 **1** を新規に合成し、それらの物性に関する報告を行っている。^[1] 分子 **1** は、室温付近で



ディスコティックヘキサゴナルカラムナー相(Col_h)と呼ばれる液晶相を発現し、Col_hでの電場一分極(*P-E*)測定で強誘電体に特徴的なヒステリシスループを示す。これは、カラム方向に形成したアミド基間の分子間水素結合が、交流電場に応答して分極反転する結果である。また、分子 **1** は CHCl₃ 溶液中で、無置換のピレンでは観測されない濃度に依存した特異なエキシマー発光を示した。この発光変化は、超分子構造の変化に起因すると考えられるが、その詳細なメカニズムは不明である。

そこで本研究では、キラルな分岐アルキル鎖を有するアルキルアミド基をピレンに導入した分子 **S-2** と **R-2** を新規に合成し、キラリティー由来の分子集合体構造の変化とその誘電物性について分子 **1** との比較検討を行ったので報告する。

【実験】分子 **S-2** と **R-2** 合成は、分子 **1** と同様に行った。分光測定は、分子 **1**、**S-2** および **R-2** を CHCl₃、メチルシクロヘキサン(MCH)、THF またはトルエンに溶解させ、UV-vis および蛍光スペクトルの濃度依存性の測定から比較検討を行った。また、分子 **S-2** と **R-2** の CD スペクトルの濃度依存性の測定から、溶液中における分子集合挙動の変化を評価した。バルク物性に関しては、分子 **S-2** と **R-2** の相転移挙動を調べるために DSC 測定を行った。また、分子 **1** と分子 **S-2** の混晶を作成し、*P-E* 曲線の測定か強誘電物性の発現について検討した。

【結果と考察】分子 **S-2** と **R-2** の収率は、それぞれ 24 と 40 % であり、どちらも黄色固体として単離され、365 nm の UV ランプを照射すると黄緑色に発光した。

溶液状態では、分子 **1**、**S-2** および **R-2** は、同一溶媒の UV-vis および蛍光スペクトルにおいて同じ濃度依存性を示した (Fig. 1a)。しかしながら、溶媒を変化させる

とスペクトルは大きく変化した。 1×10^{-4} M の分子 **R-2** 溶液では、MCH とトルエンではエキシマー発光(500 nm 付近)のみが見えるのに対して、 CHCl_3 では弱いモノマー発光(400 nm 付近)が確認され、THF では強いモノマー発光が出現した(Fig. 1b)。以上の溶媒に依

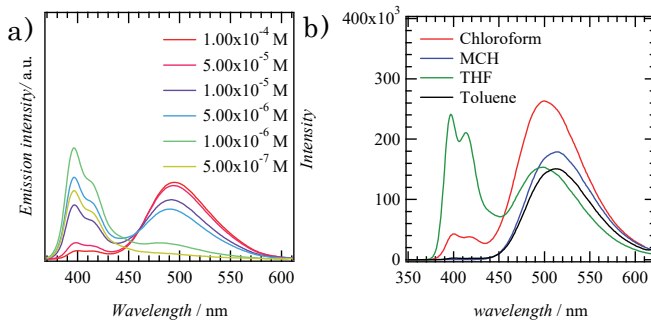


Fig. 1 **S-2** の蛍光スペクトル測定 a) 濃度依存性と b) 溶媒依存性

存した発光変化の起源について調べるため、CD スペクトルの測定を行った。 CHCl_3 中では、分子 **S-2** と **R-2** は対称的なスペクトル形状となった。従って、分子 **S-2** と **R-2** は、それぞれ対称関係にある螺旋会合体を形成することが分かった。また、 CHCl_3 と MCH の **S-2** の CD スペクトルを比較すると、同じ分子であるにも関わらず、逆向きの螺旋会合体を形成し、その強度も 30 倍近く増加していた。この結果より、MCH 中では CHCl_3 で形成される螺旋会合体とは異なる構造秩序の高い逆向きの超分子会合体を形成し、これが発光特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

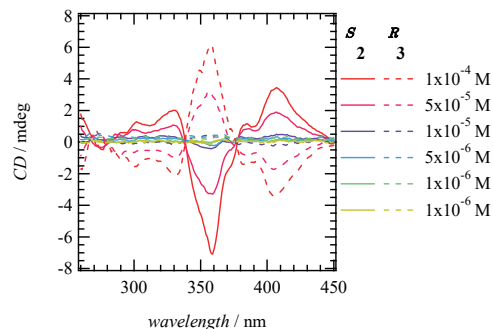


Fig. 2 **S-2** および **R-2** の CD スペクトル(CHCl_3)

バルクでは、分子 **1** が室温付近で固相— Co_h 相転移を示したのに対し、分子 **S-2** と **R-2** はどちらも明確な相転移挙動を示さなかった。次に、強誘電体へのキラリティー導入の観点から、分子 **1** と **S-2** の混晶を作成した。混晶の相転移温度は、分子 **1** の割合の減少に伴い低下し、分子 **1** の割合が 20 % 以下になると、液晶相は消失した。そこで、液晶相を発現する $(\mathbf{1})_{0.9}(\mathbf{S-2})_{0.1}$ 混晶の *P-E* 測定を試みた所、**S-2** のみの場合と同様な常誘電的な結果となった。一方、 $(\mathbf{1})_{0.99}(\mathbf{S-2})_{0.01}$ の場合ではヒステリシスが出現し、強誘電性が確認された。キラル構造は、強誘電性を強く支配していると考えられる。

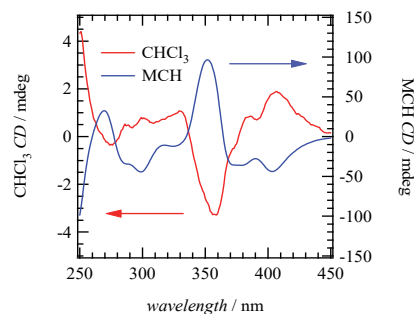


Fig. 3 **S-2** の CD スペクトルの溶媒依存性

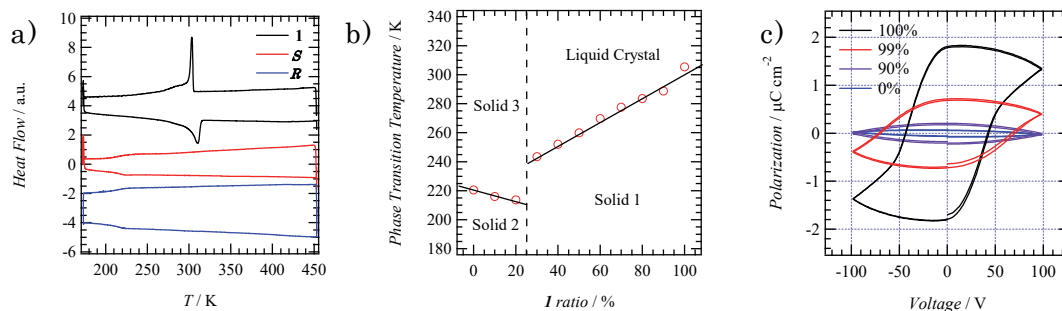


Fig. 4 バルク物性 a) DSC 曲線 b) 分子 **1** と **S-2** の混相の相図 c) *P-E* 測定
参考文献 [1] H. Anetai, T. Takeda, T. Akutagawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813.