

水素結合性および電子受容性部位を有する ピラジノキノキサリン誘導体の合成と物性

東北大多元研

○武田貴志, 芥川智行

Preparation and properties of pyrazinoquinoxaline derivatives with hydrogen bonding and electron accepting units

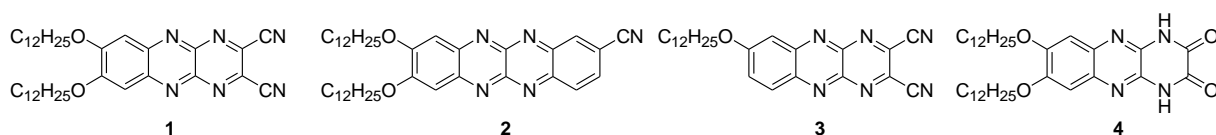
○Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】 A series of electron-accepting azaacene-type materials **1-4** with different kinds and degrees of intermolecular interactions were synthesized. The degree of the weak intermolecular interactions determined the emergence of a liquid crystalline (LC) phase for each compound. Dipole-dipole interaction, π - π interaction and van der Waals interaction all contributed to stabilize the LC phase of **1** and **2**. The introduction of strong hydrogen bonding interaction enabled the formation of a highly ordered LC phase in **4**. Simple modification of the terminal substituents also modulated the photophysical and electrochemical properties of the derivatives significantly. Charge-transport properties of **1**, **2** and **4** were also investigated.

【序】 有機半導体は、フレキシブル有機エレクトロニクスの開発の観点から活発に研究が行われている。高移動度の実現には、分子配列制御と均一な薄膜の作製が必須であり、その実現の観点から電子活性な芳香環を含む液晶性分子が注目を集めている。p 型の半導体特性を有する液晶性材料は多く報告されている一方で、電子受容性の n 型半導体特性を示す液晶性材料の報告例は限られている。

アザアセンはその高い電子受容性とアセンの優れた電荷輸送特性から n 型半導体材料として注目を集めている。これまでに我々^[1]および磯田ら^[2]が液晶性アザアセンの創製を報告している。これらの結果よりわずかな置換様式およびそれに由来する弱い分子間相互作用がその液晶性に強く影響を与えることが示唆されている。本研究ではカラミチック液晶性を示すジアルコキシジシアノピラジノキノキサリン(DPQ)**1**^[1]の分子間相互作用に着目した。**1**の液晶性は比較的弱い分子間相互作用によって安定化されており、相互作用の度合いの変化やより強い分子間相互作用の導入は分子集合や液晶性に影響を与えると考えられる。本研究では末端置換基の数が異なる **2, 3** および水素結合性相互作用が可能な **4** を合成し、その液晶性および電子特性を調査した^[3]。



【実験】 図 1 に **1-4** の合成スキームを示す。**1** の合成は既報^[1]に従って行った。**2, 3** の合成は **1** と同様に対応する *o*-フェニレンジアミンとジクロロピラジン/ジクロロキノキサリンを縮合し、DDQ によって酸化することで得た。**4** は **1** を塩基条件下で加水分解することで得た。それぞれの液晶性を示唆操作熱量分析(DSC), 偏光顕微鏡観察(POM), 温度可変 XRD 測定から評価した。光学および電子特性を UV-Vis スペクトル

およびサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した。

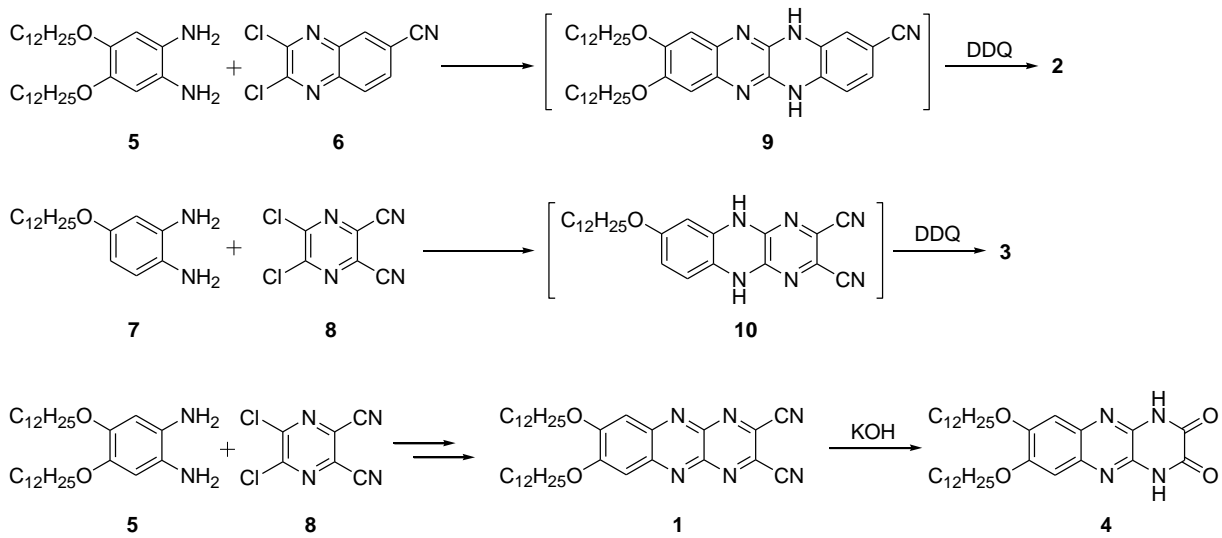


図 1.1-4 の合成

【結果・考察】

図 2 に 1-3 の DSC チャートを示す。1 および 2 はほぼ同様の熱挙動を示した。443-428 K(1)および 472-459 Kにおいて SmA 相(図 3)が過冷却状態として観測された。一方で、3 は 1,2 と異なり液晶性を示さなかった。この結果より液晶状態でのアルキル鎖の融解およびアルキル鎖間での分子間相互作用が 1,2 の液晶性の発現に重要な役割を果たしていることが確かめられる。一方で、シアノ基の数が異なっても 1,2 で類似の熱挙動を示したことから、双極子相互作用の大きさは DPQ 誘導体の液晶性に大きく影響を与えないことが示唆される。

水素結合性ユニットを導入した 4 は 1-3 とは異なる挙動を示した。4 は熱的に安定な 2 つの固相および 2 つの液晶相を有することが確かめられた。POM 観察, XRD および IR 測定からこの 2 つの液晶相は分子間相互作用で形成されるバイレイヤーを基本周期とする SmB 相および SmC 相と帰属された。

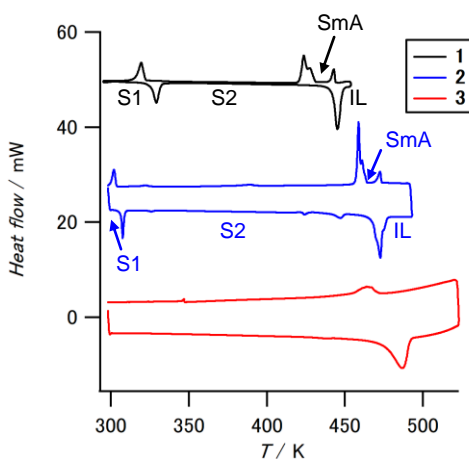


図 2. 1-3 の DSC チャート

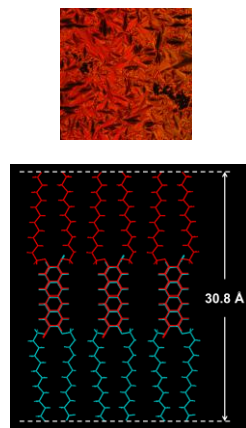


図 3. 2 の SmA 相の POM 像と分子配列様式

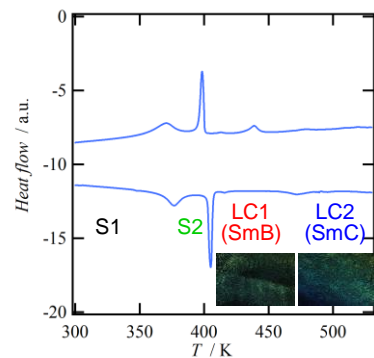


図 4. 4 の DSC チャートと LC 相の POM 像

【参考文献】

- [1] T. Takeda *et al.* *J. Mater. Chem. C* **3**, 3016 (2018).
- [2] K. Isoda *et al.* *Chem. Asian J.* **8**, 2951 (2013); *Chem. Eur. J.* **20**, 7232 (2014).
- [3] T. Takeda, T. Ikemoto *et al.* *submitted*.